

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENTS SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE FRERES MENTOURI- CONSTANTINE 1**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:94/DS/2022  
Série:07/phy/2022

**Thèse**

Présentée Pour Obtenir le Diplôme de  
**Doctorat en Sciences en Physique**  
Spécialité: **Sciences des Matériaux**

*Thème :*

---

**Elaboration et caractérisation structurale et optique**  
**de films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et**  
**ZnSe/PVC.**

---

Par Monsieur :

**BENYAHIA El Hachemi**

Soutenue le : **12 / 11 / 2022**

*Devant le jury:*

President :	O. HALIMI	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentour. Constantine 1
Rapporteurs :	Z. OUILI	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri. Constantine 1
Co-Rapporteur	M. SEBAIS	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri. Constantine 1
Examineurs:	L. BOUHDJER	<i>MCA</i>	Univ- Akli Mohand Oulhadj. Bouira
	N. TOUKA	<i>MCA</i>	Univ- Akli Mohand Oulhadj. Bouira
	S. ADDALA	<i>MCA</i>	Univ- Akli Mohand Oulhadj. Bouira
Invité :	B. BOUDINE	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentour. Constantine 1

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à mes deux êtres les  
plus chers et précieux au monde,*

*mon père et ma mère,*

*à ma femme et mes enfants*

*Mes chers frères et sœurs*

*Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de*

*ce travail*

*pour leurs encouragements*

*ainsi que leur soutien moral.*

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour mener à bien ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université Frères Mentouri - Constantine 1, sous la direction de Messieurs **Miloud SEBAIS** et **Zeineddine OUILI** professeurs à l'université Frères Mentouri Constantine 1. Je les remercie pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de Cristallographie et pour m'avoir confié la réalisation du présent travail. Je les remercie pour l'aide scientifique qu'ils m'ont prodiguée et je leur exprime toute ma reconnaissance pour leurs qualités humaines.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **O. HALIMI**, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **L. BOUHDJER**, MCA à l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, pour avoir accepté de juger mon travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **N. TOUKA**, MCA à l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à Madame **S. ADDALA**, MCA à l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, pour accepter de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **B. BOUDINE**, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'assister à la soutenance de cette thèse et de discuter les résultats obtenus.*

*Je n'oublie pas mes collègues du Laboratoire de Cristallographie et de travail avec qui j'ai partagé de bons moments, mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en avais besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour mener à bien ce travail.*

# **TABLE DES MATIERES**

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE	
I.1 COMPOSITES	3
I.1.1 Introduction	3
I.1.2 Définition	3
I.1.3 Nanocomposites à matrice polymère	4
I.1.3.1 Contexte de l'étude	4
I.1.3.2 Nanocomposites à matrice polymère	6
I.1.3.3 Matrices Hôtes : les Polymères	7
I.1.3.3.1 Polymérisation	7
I.1.3.3.2 Structure des polymères	8
I.2 NANOCOMPOSITES HYBRIDES: MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS/POLYMERES	10
I. 2.1 Matériaux nanocomposites	10
I.2.1.1 Nano-objets incorporés dans un polymère	10
I.2.1.2 Génération d'une grande surface d'interaction polymère/nanoparticules	10
I.2.2 Propriétés de la matrice polymère étudiée	11
I.2.2.1 Propriétés physico-chimiques du PVC	11
I.2.2.2 Propriétés mécaniques du PVC	11
I.2.2.3 Propriétés électriques du PVC	12
I.2.2.4 Propriétés thermiques du PVC	14
I.2.3 Applications du PVC	14
I.2.4 Les différents types de nano composites polymères	14
I.2.4.1 Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques	14
I.2.4.2 Nanocomposites polymères à base de matériaux métalliques	15
I.2.4.3 Nanocomposites polymères à base de carbone	16
I.2.4.4 Nanocomposites polymères à base de matériaux semi-conducteurs	16
I.3 CHARGES A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI	17
I.3.1 Propriétés du tellure de zinc (ZnTe)	17
I.3.1.1 Introduction	17
I.3.1.2 Propriétés structurales du semi-conducteur ZnTe	17
I.3.1.3 Propriétés électroniques	18
I.3.1.4 Propriétés optiques de ZnTe	19
I.3.2 Propriétés du sélénure de Zinc (ZnSe)	20
I.3.2.1 Propriétés cristallographiques	20
I.3.2.2 Propriétés électriques et optiques de ZnSe	21
I.4 PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES: MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS/POLYMERES	21
I.4.1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux	21
I.4.1.1 Propriétés électroniques	22
I.4.1.1.1 Méthodes de calcul des structures électroniques	24
I.4.1.1.2 Effet de taille sur la structure électronique	24
I.4.1.1.3 Régimes de confinement quantique	25
I.4.1.2 Propriétés optiques	26
I.4.1.2.1 Absorption optique	26
I.4.1.2.2 Photoluminescence	26
I.5 APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES	28
I.6 CONCLUSION	28
CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE	

# TABLE DES MATIERES

CARACTERISATION		
II.1	INTRODUCTION	29
II.2	SYNTHESE HYDROTHERMALE	29
II.2.1	Définition de la synthèse hydrothermale	29
II.2.2	Principe de la synthèse hydrothermale	31
II.2.3	Avantages de la synthèse hydrothermale	32
II.3	SYNTHESE HYDROTHERMALE DES NANOPARTICULES DE ZnTe et de ZnSe	32
II.3.1	Matériaux et matériel utilisés	32
II.3.2	Protocole expérimental pour la synthèse de ZnTe	33
II.3.3	Protocole expérimental pour la synthèse de ZnSe	33
II.4	SYNTHESE DE NANOCOMPOSITES HYBRIDES	34
II.4.1	Influence du procédé d'élaboration	34
II.4.2	Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite	35
II.4.2.1	Mélange direct	36
II.4.2.2	Mélange en solution	36
II.4.2.3	Mise en œuvre dans le fondu	36
II.4.2.4	Polymérisation in situ	37
II.4.2.5	Traitement Sol-Gel	38
II.5	ELABORATION DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC ET ZnSe/PVC	39
II.5.1	Polymère utilisé : Chlorure de polyvinyle (PVC)	39
II.5.2	Substrat de dépôt des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC	40
II.5.3	Solutions de dépôt des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC	41
II.5.4	Technique utilisée pour le dépôt des films minces des nanocomposites de ZnTe/PVC et de ZnSe/PVC	42
II.5.4.1	Etapas du dépôt des films minces par la technique Dip-Coating	42
II.5.4.2	Dépôt des couches	43
II.5.4.3	Traitement thermique des couches	43
II.6	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ELABORES	43
II.6.1	Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.6.2	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)	45
II.6.3	Micro-Spectrométrie Raman	46
II.6.4	Microscopie à Force Atomique (AFM)	47
II.6.5	Mesure de la résistivité électrique	48
II.6.6	Spectrophotométrie UV-Visible- Infrarouge	49
II.6.7	Spectroscopie de photoluminescence (PL)	50
II.7	CONCLUSION	51
CHAPITRE III: CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOPARTICULES DE ZNTE ET ZNSE ET DES NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC et ZnSe/PVC		
III.1	INTRODUCTION	52
III.2	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	52
III.2.1	Introduction	52
III.2.2	Analyse par diffraction des rayons x des charges utilisées	52
III.2.2.1	Analyse par la DRX des nanoparticules de ZnTe	52
III.2.2.2	Analyse par la DRX des nanoparticules de ZnSe	54
III.2.3	Analyse par diffraction des rayons x des nanocomposites étudiés	55

## TABLE DES MATIERES

---

III.2.3.1	Analyse par la DRX des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	55	
III.2.3.2	Analyse par la DRX des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC	56	
III.3	ANALYSE PAR FT-IR DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIES	59	
III.3.1	Analyse par FT-IR des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	59	
III.3.2	Analyse par FT-IR des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC	60	
III.4	ANALYSE PAR $\mu$ -RAMAN DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIES	62	
III.4.1	Analyse par $\mu$ -raman des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	62	
III.4.2	Analyse par $\mu$ -Raman des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC	63	
III.5	ANALYSE PAR AFM DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIES	65	
III.5.1	Analyse par AFM des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	65	
III.5.2	Analyse par AFM des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC	66	
III.6	CONCLUSION	68	
CHAPITRE IV: CARACTERISATION OPTIQUE ET ELECTRIQUE DES NANOPARTICULES DE ZNTE ET ZNSE ET DES NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC et ZnSe/PVC			
IV.1	INTRODUCTION	69	
IV.2	CARACTERISATION OPTIQUE DES NANOCOMPOSITES ETUDIES	69	
IV.2.1	Caractérisation optique des nanocomposites ZnTe/PVC	69	
IV.2.1.1	Transmittance UV-Visible des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	69	
IV.2.1.2	Absorbance UV-Visible des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	70	
IV.2.1.3	Photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC	73	
IV.2.2	Caractérisation optique des nanocomposites ZnSe/PVC	76	
IV.2.2.1	Transmittance UV-Visible des nanocomposites ZnSe/PVC	76	
IV.2.2.2	Absorbance UV-Visible des nanocomposites ZnSe/PVC	77	
IV.2.2.3	Photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnSe /PVC	80	
IV.3	CARACTERISATION ELECTRIQUE	82	
IV.4	CONCLUSION	83	
CONCLUSION GENERALE			84
REFERENCES			86
RESUMES			94

## ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'utilisation intensive des matériaux polymères est attribuée à leur extraordinaire combinaison de plusieurs propriétés, à leur poids assez léger, à leur faible coût et à leur facilité de traitement. Toutefois, pour l'amélioration de certaines propriétés telles que la stabilité thermique et mécanique, un grand nombre d'additifs ont été ajoutés à la matrice polymère hôte pour élaborer des composites hybrides (organiques/inorganiques) [1].

Un composite hybride à matrice polymère est un matériau consistant en une matrice de polymère combinée avec une ou plusieurs autres phases dispersées. Ces phases peuvent avoir des propriétés physiques et ou chimiques significativement différentes. Grâce à la combinaison contrôlée des composants, de nouveaux matériaux sont obtenus avec des propriétés distinctes des composants individuels [2].

Si au moins un des composants a des dimensions nanométriques, ces matériaux sont appelés nanocomposites. Par rapport à des composites de taille micrométrique et en raison des dimensions des particules de la phase nanométrique, les nanocomposites présentent des propriétés nouvelles et améliorées telles que par exemple l'homogénéité de dispersion, la stabilité thermique et la résistance à la flamme, des propriétés mécaniques plus performantes, des propriétés électriques et optiques plus intéressantes [3-5]. Cette diversité des propriétés attire de plus en plus l'attention des chercheurs et des industriels. Actuellement le champ d'application des nanocomposites ne cesse de s'élargir [6].

L'incorporation de nanoparticules inorganiques dans des matrices polymères appropriées peut conférer aux nanocomposites résultants des propriétés optiques, mécaniques, magnétiques et optoélectroniques améliorées. Par conséquent, ces nanocomposites ont été largement utilisés dans différents domaines tels que les équipements militaires, la sécurité, les vêtements de protection, l'automobile, l'aérospatiale, l'électronique et les dispositifs optiques. Cependant, ces domaines d'application exigent continuellement des propriétés plus performantes et des fonctions supplémentaires telles que des propriétés mécaniques élevées, un retard de flamme, une résistance chimique, une résistance aux UV, une conductivité électrique élevée, une stabilité environnementale, une hydrofugation, une résistance au champ magnétique, une absorption radar... Donc des efforts considérables sont nécessaires pour répondre à cette exigence.

Le travail à réaliser consiste dans une première étape à synthétiser des nanoparticules des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe et à élaborer des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC. La deuxième étape sera consacrée à leur caractérisation structurale, optique et électrique.

Le travail réalisé comprend les étapes suivantes :

- La synthèse des nanoparticules des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe par la méthode hydrothermale.
- La caractérisation structurale et optique des nanoparticules obtenues par la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman, FT-IR, UV-Visible et photoluminescence.
- Le dépôt des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC par la technique du Dip-Coating.
- La caractérisation structurale des films des nanocomposites élaborés par la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman, FT-IR.

## Introduction générale

---

- L'étude morphologique des films nanocomposites élaborés par la microscopie AFM.
- La caractérisation optique des nanocomposites élaborés par les spectroscopies UV-Visible et photoluminescence.
- La caractérisation électrique des nanocomposites élaborés par la mesure de la résistivité électrique.

Les résultats du travail sont rapportés dans le présent manuscrit qui comprend une introduction, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente la synthèse d'une recherche bibliographique sur les nanocomposites de manière générale et plus particulièrement sur les nanocomposites hybrides à base de nanomatériaux semi-conducteurs et des matrices de polymères et sur les méthodes de leur élaboration tout en mettant en évidence leurs propriétés physiques et leurs applications pratiques.

Dans le deuxième chapitre, ont été développées la méthode de synthèse des nanomatériaux semi-conducteurs du type II-VI (ZnTe et ZnSe) et les techniques expérimentales utilisées pour la préparation de nos échantillons (films minces de ZnTe/PVC et de ZnSe/PVC) telles que la synthèse hydrothermale et le dépôt par la technique du dip-coating. Egalement les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation structurale, optique et électrique ont été décrites.

Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, la microscopie AFM, des nanoparticules ZnTe et ZnSe et des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC.

Le quatrième chapitre expose les résultats de la caractérisation optique par l'absorption UV-Visible et la photoluminescence des nanoparticules ZnTe et ZnSe et des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC ainsi que la mesure de la résistivité électrique des nanocomposites ZnTe/PVC.

Enfin le manuscrit est terminé par une conclusion générale dans laquelle est établi un bilan des travaux réalisés.

# ***CHAPITRE I***

***APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES***

***NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE***

## I.1 COMPOSITES

### I.1.1 Introduction

Depuis plusieurs années un grand nombre de matériaux composites ont été développés dans l'industrie, notamment dans le domaine des polymères. Ceux-ci présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que quelques autres propriétés spécifiques (isolant, optique, hydrophile, hydrophobe, etc.). De plus, l'ajout de charges (matériaux additifs) dans la matrice polymère a élargi leur application. Cet ajout peut avoir différents objectifs : conférer au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires (magnétiques, électriques, optiques, colorimétriques....), modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques (module d'Young, résistance aux chocs, à l'usure, à la déchirure ...). Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, on peut citer les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine...), les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice....), les fibres (verre, carbone, ...), particules organiques (noir de carbone, graphite, ...) et les matériaux semi-conducteurs.

### I.1.2 Définition

Un composite est défini comme une combinaison de deux matériaux ou plus avec des propriétés physiques et chimiques différentes et une interface distincte. Les matériaux composites ont une très large gamme d'applications. Dans la plupart des matériaux composites, une phase est généralement continue et appelée matrice, tandis que l'autre phase est appelée phase dispersée. En fonction de la nature des matrices, les composites peuvent être classés en quatre grandes catégories :

1. Composites à matrice polymère ;
2. Composites à matrice métallique ;
3. Composites à matrice céramique ;
4. Composites à matrice carbone [7].

#### Remarque (1)

Les composites à matrice polymère peuvent être traités à une température beaucoup plus basse que les autres composites. Selon le type de matrice polymère, les composites à matrice polymère sont divisés en composites thermodurcissables et composites thermoplastiques [7].

#### Remarque (2)

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux: une partie inorganique et une partie organique. L'association de ces différents matériaux

confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés thermiques et propriétés hydrophobes).

### **I.1.3 Nano-composites à matrice polymère**

Pour améliorer les propriétés des matériaux composites, les scientifiques ont eu recours à des composites contenant de faibles charges avec des tailles de grains plus petites, conduisant au développement de micro-composites et la tendance récente de la recherche sur les composites est dominée par les nano-composites. Les nano-composites sont des composites dont une phase a une morphologie nanométrique comme les nanoparticules, les nanotubes ou les nanostructures lamellaires [8]. L'amélioration des propriétés par l'ajout de particules peut être obtenue par une bonne interaction entre les nanoparticules et la matrice et une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice. Dans les nano-composites, des liaisons covalentes, des liaisons ioniques, des forces de Vander Waal, des liaisons hydrogène peuvent exister entre la matrice et les composants de la charge [7].

#### **I.1.3.1 Contexte de l'étude**

La recherche académique en science des polymères constitue un intérêt certain pour la société actuelle. Bien qu'une industrie des polymères ait déjà été présente au XIXe siècle, l'étude des polymères n'est devenue véritablement une science qu'après 1920 lorsque Staudinger défendit la théorie macromoléculaire alors en opposition avec le concept d'agrégats moléculaires. Avec l'essor industriel observé depuis cette époque, toutes les technologies que nous connaissons actuellement depuis l'avion supersonique jusqu'aux batteries de téléphones mobiles en passant par les tissus synthétiques utilisés quotidiennement sont le fruit de l'élaboration d'un grand nombre de matériaux qui possèdent chacun des propriétés spécifiques, mais surtout adaptées aux conditions d'utilisation visées. Beaucoup d'opportunités technologiques pour les matériaux polymères ont en effet émergé ces dernières années dans plusieurs domaines: énergie, environnement, santé, transport, ce qui fait de la science des polymères une science omniprésente.

Ainsi l'étude des polymères est indispensable puisque sans elle, de nouvelles technologies ne peuvent être imaginées et encore moins développées. Des domaines d'investigation ont été mis en avant comme la cristallinité, la microstructure, les transitions thermiques, la relaxation moléculaire, les interactions polymère-polymère et polymère charge, la viscoélasticité, les processus de transformation des polymères. Le développement de l'utilisation des polymères dans un futur très proche est ainsi tout d'abord conditionné par la connaissance fondamentale du comportement de leur structure. Il est également nécessaire de

comprendre dans un deuxième temps les propriétés intrinsèques de chaque polymère (résistance mécanique, thermique, isolation, imperméabilité aux gaz...). En outre, la disponibilité des matières premières joue un rôle essentiel, de même que leur facilité de transformation en matériau final, leur coût de production et leur consommation en énergie. L'accent est notamment porté sur l'exploitation de ressources alternatives au pétrole afin de répondre à l'engagement de durabilité. La maîtrise de la science des polymères a déjà fait ses preuves. Le respect de l'environnement s'appuie sur les polymères biodégradables comme l'acide poly lactique, l'amidon ou la cellulose. Le domaine de la santé trouve un soutien avec les biomatériaux qui permettent la régénération des tissus du corps humain. Ce procédé met en jeu des cultures cellulaires in-vitro réalisées sur des supports polymériques poreux et biodégradables. Ces supports polymériques s'ajoutent à une gamme de biomatériaux servant au positionnement d'implants dans le corps humain. De plus, la nanostructuration des polymères a pour vocation la fabrication de nano capteurs capables de répondre à différents stimuli. Enfin, le dynamisme du secteur du transport et du secteur de l'énergie conduit à une augmentation de la demande en matériaux polymères. La science des polymères ouvre également de multiples perspectives d'avenir et dans la prochaine décennie, où elle devra faire face à de nombreux défis. La maîtrise de la chimie des interfaces, la structuration d'une architecture ordonnée à l'échelle nanométrique, l'influence du confinement sur les propriétés finales du matériau ainsi que la compréhension de la dynamique moléculaire sont autant de concepts qui suscitent une attention particulière. La science des polymères se présente alors comme une science pluridisciplinaire. La chimie apparaît comme la discipline de base, responsable de l'élaboration et de la synthèse des monomères et polymères. Le choix de la matière première ainsi que du procédé de formation va induire des propriétés spécifiques à la macromolécule. Cependant, dès lors que la macromolécule est créée la compréhension et la maîtrise de ses propriétés sont directement liées aux réactions qu'elle entretient avec son environnement et avec les entités qui la composent. C'est à ce stade, qu'au-delà de la chimie, les autres disciplines telles que la physico-chimie, la physique ou la biologie deviennent prépondérantes. Ainsi, dans le but d'atteindre ces objectifs, un grand secteur industriel est consacré aux matériaux ainsi que des programmes de recherches transversaux mais ciblés dans le domaine de la science des matériaux et de la technologie (Figure I-1).

Les polymères utilisés pour les divers besoins de notre travail sont également sujets à de nombreuses modifications. L'insertion de charge dans la matrice polymère constitue un enjeu fondamental et industriel primordial. En effet, La présence d'une charge au sein d'un matériau modifie sensiblement ses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques,

optiques...) ou contribue simplement à la réduction du coût de revient du matériau transformé. Les charges peuvent être d'origine végétale ou minérale et leur structure chimique peut être différente ou proche de la structure de la matrice dans laquelle elles sont insérées. Le matériau chargé est alors qualifié de « composite » si la résultante des propriétés de l'ensemble "matrice-charge" est supérieure à la somme des deux pris individuellement.

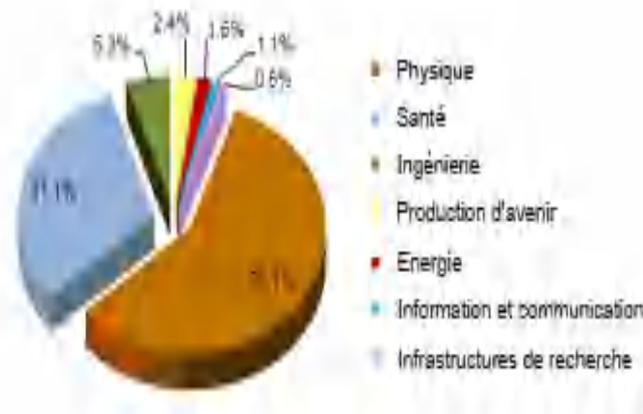


Figure I.1 : Proportion des investissements dans les matériaux polymères pour les différents domaines d'application, selon EPSRC (Engineering and Physical Science Research Council) [9]

### I.1.3.2 Nano-composites à matrice polymère

Lorsque la charge présente au moins une dimension de taille nanométrique, le matériau chargé est alors qualifié de « nano composite ». Dans ce type de matériau hybride appelé aussi nano-composite hybride organique inorganique, c'est précisément la réduction de la taille de la charge qui conduit à de nouvelles propriétés physico-chimiques. Ainsi, l'utilisation de nano charges dans l'industrie est très répandue. Les nanoparticules de silicates et de nickel employées par exemple dans les peintures entraînent une résistance plus élevée à l'abrasion et induisent un effet antistatique en surface. D'autre part l'insertion de nanoparticules de silice dans la gomme des pneus permet d'augmenter leur résistance à l'usure. Les nano-charges sont également utilisées dans le domaine médical (résistance au développement bactérien), la décoration (pigments colorés), et l'automobile (surface nano-structurée et hydrophobe).

Le contrôle de l'effet de la nano-charge sur la matrice réalisé en synergie avec la recherche et le développement des nouveaux polymères constituent alors le point clé de l'élaboration de matériaux hybrides d'avenir. De ce fait, les enjeux au niveau des matériaux nano-composites se situent principalement sur trois aspects :

- le contrôle de la dispersion de la nano-charge dans la matrice. Ce contrôle dépend à la fois de la modification chimique de la nano-charge et de la technique de dispersion employée pendant la polymérisation ou pendant la mise en forme.

- la compréhension des variations induites par l'insertion de la nano charge sur les transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation, transition solide-solide) de la matrice. En effet, ces variations sont à l'origine de la modification du comportement thermomécanique du matériau nano composite.

- l'attention est également portée sur l'utilisation de nano charges et de matrices plus respectueuses de l'environnement.

### **I.1.3.3 Matrices Hôtes : les Polymères**

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unité de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère.

#### ***I.1.3.3.1 Polymérisation***

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

- ***Polycondensation*** : Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [10]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est à dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [11].

- ***Polymérisation en chaîne*** : Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le poly tétra-fluoro-éthylène (téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes: l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère); la propagation (croissance des chaînes de polymères par adition successives); la terminaison (destruction du centre actif

et interruption de la croissance des chaînes). La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active. Dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif, il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe. En 1983, a été découverte une nouvelle méthode de polymérisation par addition: la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation [12]. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes.

La polymérisation est utilisée par exemple pour synthétiser les plastiques acryliques. Il existe quatre techniques principales de mise en œuvre des réactions de polymérisation: les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion. Les polymères organiques, formés de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes, ont été les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser [13]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs. Le choix de la matrice hôte est motivé aussi par le fait qu'elle soit optiquement transparente dans le domaine du visible, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à grand gap, et aussi conditionné par le fait qu'elle ne doit pas réagir chimiquement avec les nano cristaux semi-conducteurs de dopage. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrice et qui continuent à être le plus souvent employés. Le but de notre travail est d'étudier la luminescence des nano cristaux semi-conducteurs, il faut donc éviter que les photons émis par le nano cristal soit réabsorbé par le polymère; pour cela, le gap du polymère utilisé doit être supérieur à celui des nano cristaux semi-conducteurs de dopage.[Le polymère utilisé dans cette étude est le chlorure de polyvinyle (PVC)].

### ***1.1.3.3.2 Structure des polymères***

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

#### ***-Polymères amorphes***

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement (Fig. I.2); ils n'ont pas de point de fusion précis mais se ramollissent progressivement 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 [14]. 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 température). 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... [15].

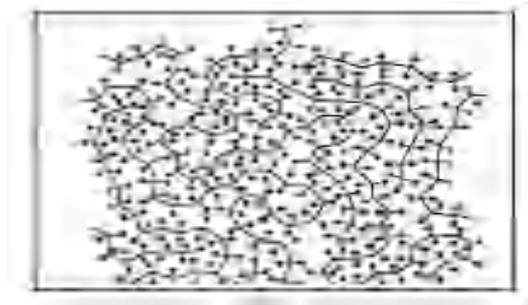


Figure I.2: structure d'un polymère amorphe.

#### **- 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) 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 [16]. 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. I.3); les dimensions des cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres.

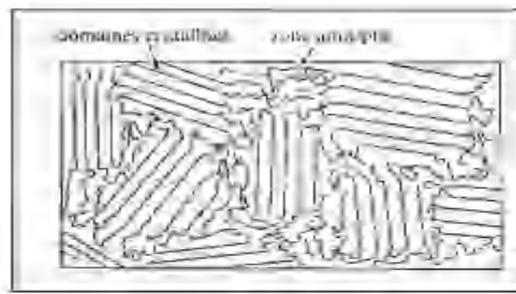


Figure I.3: structure d'un polymère semi cristallin

## I.2 NANOCOMPOSITES HYBRIDES : MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS/POLYMERES

### I. 2.1 Matériaux nano-composites

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nano composite, un système hétéro-phase composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nano composite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "méso composite" soit plus approprié.

De nombreux nano-composites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanoparticules au sein de matériaux polymères permet de modifier profondément leurs propriétés entre autre les propriétés optiques, mécaniques [17-19], thermiques [20,21], électriques [22-24] ou magnétiques [25,26], et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

#### I.2.1.1 Nano-objets incorporés dans un polymère

Les propriétés intrinsèques d'un objet micrométrique ou nanométrique peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que magnétiques ou électriques et/ou de modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou optiques.

Mais pourquoi introduire un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet micrométrique? Pour cela, deux raisons sont essentielles:

- ✓ L'interface polymère/nanoparticules est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique.
- ✓ Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

#### I.2.1.2 Génération d'une grande surface d'interaction polymère/ nanoparticules

À fraction volumique égale, la surface développée par une particule de dimension nanométrique est très nettement supérieure à celle d'un objet micrométrique. À titre d'illustration, la surface spécifique d'une silice pyrogène est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g tandis que celle d'une particule de silice naturelle de 1 µm est de l'ordre de 2 m<sup>2</sup>/g [27]. Accroître la surface spécifique d'une particule permet de privilégier les interactions à l'interface polymère/nanoparticules ce qui présente l'intérêt d'influer sur des processus chimiques ou physico-chimiques: Une nanoparticule peut influencer sur la polymérisation via des

interactions chimiques ou physiques avec le milieu réactionnel. D'une part, une nanoparticule peut être porteuse de fonctions polymérisables et réagir avec les monomères environnants. Par exemple, Yang et al. ont réalisé des copolymères par voie radicalaire du méthacrylate de méthyle avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements méthacrylate [28]. Ces liaisons covalentes assurent une forte cohésion entre le polymère et la nanoparticule, et limitent le phénomène de floculation des particules de silice.

D'autre part, la surface d'une nanoparticule peut catalyser ou initier la polymérisation, soit grâce à la nature intrinsèque de sa surface, soit par l'adsorption d'un catalyseur ou d'un initiateur. Par exemple, la fixation d'un peroxyde à la surface de nanoparticules de silice a permis à Kassehet al. d'initier la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et de l'acrylate de butyle. Ils ont ainsi obtenu des matériaux nano composites polystyrène/silice et polyacrylate de butyle/silice en faisant croître les macromolécules depuis la surface de la nanoparticule [28].

### **I. 2.2 Propriétés de la matrice polymère étudiée**

#### **I. 2.2.1 Propriétés physico-chimiques du PVC**

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm<sup>3</sup> à la température ambiante [29].
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne un dégagement de gaz corrosifs et de fumées toxiques [29].
- Thermiquement, il se comporte bien à l'action prolongée de la chaleur. Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures [29].
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques et au dichloroéthylène [30].

La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75°C et 80°C, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C [30].

#### **I. 2.2.2 Propriétés mécaniques du PVC**

Pour mettre en évidence une partie surprenante de la nouvelle technologie émergente qui semble se développer en relation avec les propriétés mécaniques du PVC, plus précisément, le rôle de la masse moléculaire, des plastifiants et des effets de recuit au-dessus et au-dessous de la température vitreuse a été étudié [31]. La relation générale qui lie les propriétés physiques à la masse moléculaire peut être représentée comme le montre la figure I.4. Comme le poids moléculaire augmente, les propriétés mécaniques augmentent aussi. L'effet est généralement plus prononcé pour un faible poids moléculaire où les propriétés

telles que la résistance à la traction, module d'élasticité et la résistance au choc sont toutes faibles [31], ou voir même essentiellement inexistantes.

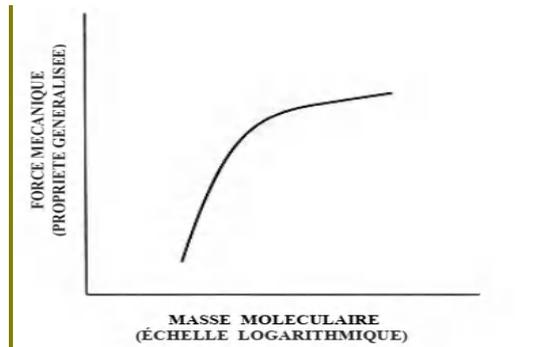


Figure I.4. Courbe schématique montrant l'effet du poids moléculaire sur la plupart des propriétés mécaniques du PVC. La nature exacte de la courbe dépendra de la propriété mécanique sélectionnée [31]

Les propriétés mécaniques du PVC les plus étudiées sont présentées ci-après :

- Le PVC offre une excellente rigidité mécanique.
- Le PVC est fragile aux chocs à basse température ( $< -10^{\circ}\text{C}$ )
- Le PVC offre une excellente résistance à l'abrasion [32].
- L'addition de plastifiants permet d'avoir un PVC souple à la température ambiante ( $T_g$  étant inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$ ) (Figure I.5) [32]

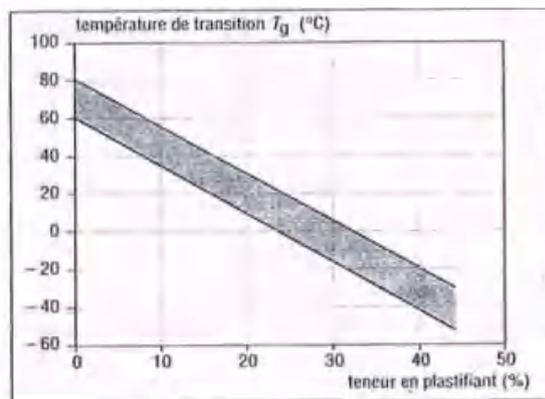


Figure I.5. Plage de température de transition vitreuse du PVC souple en fonction de la teneur en plastifiant (doc. Hoechst-Wacker) [32].

### I. 2.2.3 Propriétés électriques du PVC

La figure I.6 montre l'évolution de la résistivité transversale en fonction de la température après 1000 heures de vieillissement à  $100^{\circ}\text{C}$ . L'augmentation rapide de la chute

de la résistivité transversale se produit à 140°C avec des variations plus faibles à des températures plus basses.

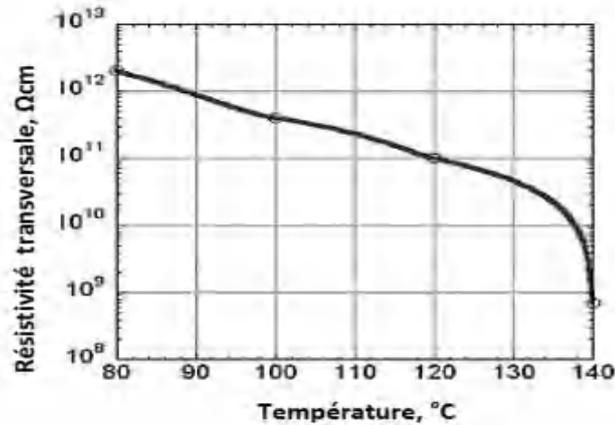


Figure I.6. Variation de la résistivité transversale du PVC plastifié en fonction de la température [33]

La figure I.7 montre l'évolution du facteur de pertes diélectriques à deux températures : à 120°C, il n'y a pas de changement au cours de 1000 heures d'exposition, mais à 140°C, il y a une augmentation rapide du facteur de pertes diélectriques. La dégradation du PVC se produit en deux étapes [33] :

- Les molécules des plastifiants diffusent vers la surface puis s'évaporent rapidement.
- Lors de la deuxième étape de dégradation, le matériau change de couleur et commence à émettre du gaz chlorhydrique.

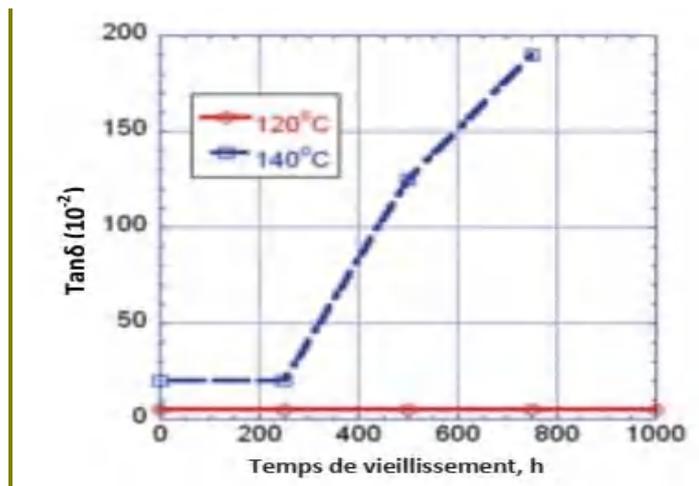


Figure I.7. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement à 120°C et 140°C [33]

### **I. 2.2.4 Propriétés thermiques du PVC**

- Tenue au feu : le PVC se décompose en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible [32].
- La conductivité thermique est d'environ  $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- La capacité thermique massique est d'environ  $1046 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [34].
- Le coefficient de dilatation linéique est d'environ  $5.10^{-5}.\text{K}^{-1}$  pour les PVC non plastifiés.
- Le pouvoir calorifique est d'environ  $17 \text{ K/kg}$  pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- La température de ramollissement se situe entre  $65$  et  $85^\circ\text{C}$  pour les PVC non plastifiés, elle atteint des valeurs supérieures à  $100^\circ\text{C}$  pour les mélanges de PVC et PVC chloré.
- La température de fléchissement sous charge ne s'applique qu'au PVC non plastifié, elle varie entre  $55$  et  $70^\circ\text{C}$  selon les formulations; pour celles contenant du PVC chloré, elle peut atteindre  $90^\circ\text{C}$  [34].

### **I. 2.3 Applications du PVC**

Le PVC est utilisé comme isolant et gaine de protection dans les câbles électriques :

- Dans les locaux où on peut avoir un risque d'explosion.
- Dans les installations électriques nécessitant une protection élevée contre les risques d'incendie (centrales thermiques et nucléaires par exemple), contre les hydrocarbures aliphatiques et les agents chimiques.
- Dans les équipements électriques de navires et de voitures, pour l'alimentation d'appareils électroménagers et de moteurs de moyenne tension.

### **I.2.4 Les différents types de nano composites polymères**

De nombreux nano composites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel des nanoparticules ont été dispersées. En effet, l'incorporation de nano-charges au sein de matériaux polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques [35], thermiques [36], [37], électriques [38] ou magnétiques [39] et ainsi d'élargir leur champ d'application.

#### **I.2.4.1 Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques**

Les composites polymères constitués de nanoparticules inorganiques et de polymères organiques représentent une nouvelle classe de matériaux qui ont des propriétés plus performantes comparées à celles de leurs homologues constitués de microparticules [40]. Les particules inorganiques assurent une stabilité mécanique et thermique et procurent de nouvelles fonctionnalités qui dépendent de la nature chimique, de la structure, de la taille et de la cristallinité des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nano cellules, phosphates métalliques, halogénures métalliques et nano métalliques). Les

particules inorganiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques, électroniques et optiques [41]. Divers procédés sont utilisés pour la préparation de nano composites inorganiques à base de polymères. Les plus importants sont:

- (i) Intercalation de nanoparticules dans le polymère à partir d'une solution.
- (ii) Polymérisation intercalaire in-situ.
- (iii) Intercalation en fusion.
- (iv) Mélange direct de polymères et de particules.
- (v) Synthèse chimique.
- (vi) Polymérisation in situ.
- (vii) Procédé sol-gel.

### **I.2.4.2 Nano composites polymères à base de matériaux métalliques**

Les matériaux nano composites métal/polymère combinent les propriétés de plusieurs composants. De nos jours, ils sont considérés comme des systèmes prometteurs pour les applications fonctionnelles avancées [42]. De ce fait, l'incorporation de nanoparticules métalliques dans les polymères a ouvert la voie à une nouvelle génération de matériaux présentant des propriétés électriques, optiques ou mécaniques uniques qui les rendent attrayants pour des applications dans des domaines comme l'optique [43], la photo-imagerie et la modélisation [44], la conception de capteurs [45], la catalyse [46] et les revêtements antimicrobiens [47]. La recherche de nouvelles méthodes de préparation des matériaux nano composites métalliques a été fortement stimulée en raison de leurs propriétés séduisantes et de leurs applications prometteuses. L'un des principaux intérêts des nanoparticules métalliques tient à leurs propriétés physiques uniques qui peuvent être adaptées par le contrôle chimique de leur forme et de leur taille [48]. Parmi celles-ci, l'or et l'argent de taille nanométrique jouent un rôle primordial parce que ces nanoparticules présentent une bande d'absorption très intense dans la région visible en raison de leur résonance plasmidique de surface. Les nano composites métal/polymère peuvent être préparés par deux approches :

i) La première implique une dispersion de nanoparticules métalliques dans une formulation polymérisable, ou dans une matrice polymère. Dans ce cas, la réduction des ions métalliques et la polymérisation se produisent successivement, d'où l'agrégation des nanoparticules qui rend cette procédure de synthèse souvent problématique.

ii) Dans la deuxième approche, les nanoparticules sont générées in situ pendant la polymérisation pour éviter l'agglomération. La réaction de polymérisation et la synthèse des nanoparticules qui se font simultanément ont fait l'objet d'études approfondies. Une autre

technique consiste à polymériser la matrice autour d'un nano-coré métallique en utilisant des ligands chimiquement compatibles [49] ou des structures polymères [50].

### **I.2.4.3 Nano composites polymères à base de carbone**

Les nano charges de carbones tels que les nanotubes et le graphène présentent d'excellentes propriétés en raison de leur grande résistance mécanique et de leur rapport d'aspect élevé. Le graphène et ses dérivés nano composites polymères ont démontré d'immenses applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de l'aérospatial, de l'automobile, des industries de défense et de l'énergie verte grâce à leur renforcement exceptionnel dans les composites. Pour tirer pleinement profit de ses propriétés l'intégration du graphène individuel dans les matrices polymères est primordiale. Par rapport aux nanotubes de carbone, le graphène a un rapport surface/volume plus élevé ce qui le rend potentiellement plus favorable pour améliorer les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, de perméabilité aux gaz et d'absorption des micro-ondes [51]. Les nanotubes de carbone (CNT) sont considérés comme des éléments uniques favorisant le développement de différents composites polymères en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que la conductivité électrique élevée (~10<sup>6</sup> m/s), la résistance à la traction améliorée (50 GPa) et la faible densité. Ces caractéristiques les rendent utiles dans une large gamme d'applications industrielles [52].

Il existe trois principaux mécanismes d'interaction de la matrice polymère avec le carbone :

- (a) Interconnexion micromécanique.
- (b) Liaison chimique entre les nanotubes et la matrice.
- (c) Faible adhérence de van der Waal entre la charge et la matrice.

### **I.2.4.4 Nano composites polymères à base de matériaux semi-conducteurs**

Une approche récente est développée pour la fabrication de matériaux conducteurs polymères organiques synthétisés à partir de nano composites associant des nanoparticules de semi-conducteurs et des polymères organiques. Le procédé met en jeu une polymérisation des monomères du polymère organique en présence de nanoparticules semi-conductrices utilisant une polymérisation in situ. Le matériau nano composite résultant peut être obtenu sous forme de poudre ou de film déposé sur un substrat et présente des propriétés conductrices électriques équivalentes de matériaux semi-conducteurs. Les matériaux nano composites hybrides à base de nanoparticules semi-conductrices peuvent posséder une flexibilité significative, une résistance mécanique plus grande et/ou une dureté plus importante en raison des nanoparticules semi-conductrices qui agissent comme charge de renforcement. En fonction des conditions de préparation (Polymère, semi-conducteur, solvant, température...), les

conductivités électriques des matériaux nano composites hybrides peuvent augmentées considérablement pour obtenir des matériaux de nature semi-conductrice. Ces propriétés électriques et mécaniques très intéressantes rendent ces matériaux appropriés pour une utilisation dans de nombreux secteurs industriels, tels que des batteries, des dispositifs électroniques, des capteurs électriques, des revêtements antistatiques ainsi que des revêtements anticorrosifs.

### I.3 CHARGES A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI

#### I.3.1 Propriétés du tellurure de zinc (ZnTe)

##### I.3.1.1 Introduction

Le tellurure de zinc (ZnTe) est un matériau semi-conducteur avec une bande interdite optique directe de 2,2 à 2,3 eV à température ambiante et un rayon d'exciton de Bohr de 6,2 nm. Il a des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques et thermoélectriques tels que la première unité dans une cellule solaire en tandem, comme couche tampon pour un détecteur infrarouge. Les rapports sur les nanostructures de ZnTe sont relativement peu abondants [53]. Jusqu'à présent, les nanostructures de ZnTe ont été préparées par différentes techniques, telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation RF, l'épitaxie par faisceau moléculaire, le procédé solvothémique et l'électrodéposition [54]. La plupart des structures sont composées de nano films, tandis que peu de rapports de préparation de tellures métalliques nanocristallins unidimensionnels (1D) sont disponibles. Les approches en phase solution ont fourni une technique plus prometteuse pour préparer une variété de matériaux nano cristaux différents en termes de coût et de leur potentiel pour une production à grande échelle [55–58]. Les nanomatériaux 1D, tels que les nanorods, les nanofils, les nanorubans etc., ont attiré une attention considérable en tant que composants fonctionnels de l'électronique et de l'optoélectronique à l'échelle nanométrique [59], en particulier pour les semi-conducteurs II–VI composés de zinc [54, 60]. Il est bien connu que la propriété est déterminée par la structure [61]; il est donc important de synthétiser diverses nanostructures et comprendre leur mécanisme de croissance pour contrôler leurs propriétés.

##### I.3.1.2 Propriétés structurales du semi-conducteur ZnTe

Dans un premier temps, un semi-conducteur peut se définir comme n'étant ni un conducteur, ni un isolant mais un matériau "intermédiaire". En effet, il est isolant à basse température mais il conduit le courant à plus forte température. La distinction relativement rigoureuse que l'on peut opérer entre conducteurs, isolants et semi-conducteurs se base sur la structure de bande des solides dont on parlera plus loin, c'est à dire sur la répartition des

électrons sur les différents états d'énergie du matériau. Dans les semi-conducteurs, à la base de toute l'électronique et l'optoélectronique moderne, on peut distinguer plusieurs catégories : ceux du groupe IV-IV composés uniquement d'éléments chimiques de la colonne IV dans la classification périodique de Mendeleïev. Ceux du groupe III-V composés d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V- comme l'Arséniure de Gallium GaAs ou d'Aluminium, ceux du groupe II-VI et même les IV-II...

La structure cristalline du tellure de zinc (ZnTe) est une structure zinc-blende (Figure I.8). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. Le premier sous-réseau est occupé par les cations de la colonne II tandis que l'autre est occupé par les anions de la colonne VI. Le tableau I.1 mentionne le paramètre de maille et les propriétés structurales du matériau.

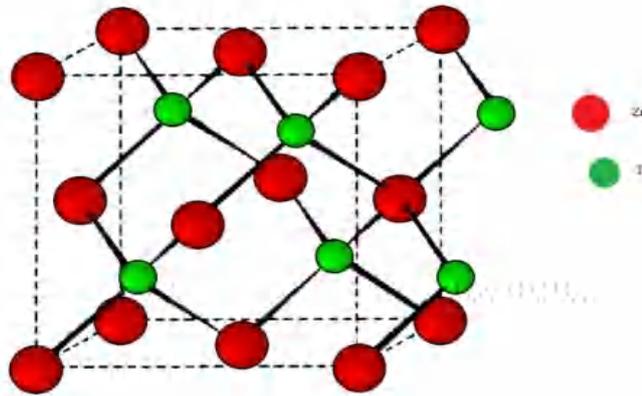


Figure I.8 : Structure zinc-blende ZnTe

Tableau I.1 : paramètre de maille et propriétés structurales du matériau [62].

Type	Groupe d'espace	Paramètre de maille	Positions
ZnTe	221	$a=6.101\text{Å}$	Zn (0, 0,0) Te (1/4 ,1/4,1/4)

### I.3.1.3 Propriétés électroniques

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [63]: c'est la théorie des bandes. Dans un solide, les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément la levée de la dégénérescence. Étant donné le très grand nombre d'atomes en

présence, on obtient une structure énergétique où les états quantiques couplés du système sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant très proches les uns des autres. C'est ce continuum d'états de Bloch que l'on nomme une bande. On obtient autant de bandes que l'atome de départ a d'orbitales atomiques. Les semi-conducteurs que nous étudions dans ce manuscrit sont à bande interdite directe, c'est à dire que les bandes de conduction et de valence présentent respectivement un minimum et un maximum d'énergie au centre de zone de Brillouin en  $k = 0$ . Cette propriété nous permet de coupler les photons à ces matériaux et donc faire de l'optique. Toujours parce que les transitions optiques se font verticalement au centre de la zone. Le ZnTe a un gap direct suivant le vecteur  $\Gamma$  (Fig.I.9) de valeur  $E_g=2.57$  eV [64] que l'on note  $E_0$  c'est le premier point critique; et  $E_1$  parmi les autres points critiques qui représentent des transitions directs suivant les directions L, X ....

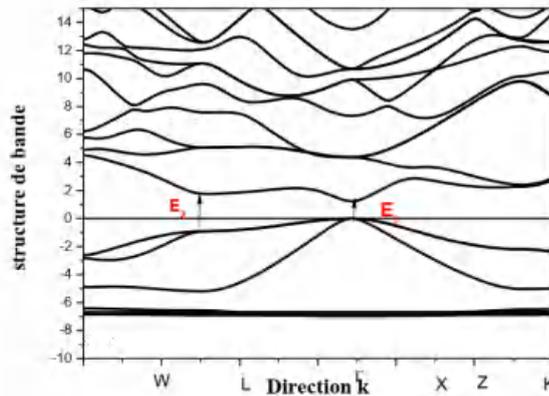


Figure I.9 : Structure de bandes d'énergie du ZnTe avec une représentation des points critiques [64]

### I.3.1.4 Propriétés optiques de ZnTe

Dans cette section, nous allons présenter les propriétés optiques du ZnTe à savoir l'absorption et la transmission. Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière- matière est contenu dans la fonction diélectrique notée  $\epsilon(\omega)$ , qui contient deux composantes :

- la partie imaginaire reliée à l'absorption optique.
- la partie réelle reliée à la dissipation.

La partie imaginaire en relation avec le spectre d'absorption représenté sur la figure I.10 avec les principaux pics [nommés les points critiques : [  $E_0=1.67$  eV et  $E_1=2.83$  eV]. Le premier pic correspond au gap optique qui est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. Les trois premiers pics sont dus aux transitions directes suivant les directions

$\Gamma$ , L et X de la bande de valence vers la bande de conduction. La polarisation de la lumière suivant l'axe (OX) et l'axe (OY) nous donne deux types de spectres, ce type de polarisation nous renseigne sur la propriété iso-tropique du milieu étudié.

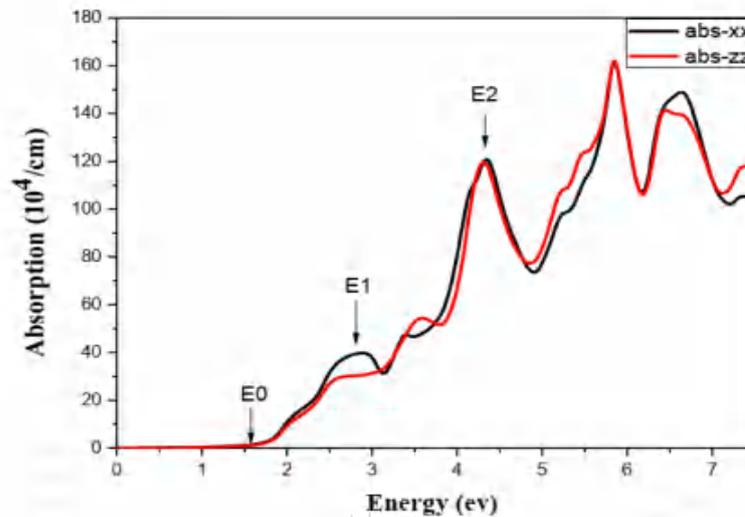


Figure I.10: Spectre d'Absorption du ZnTe en fonction de l'énergie du photon [64]

### I.3.2 Propriétés du sélénure de Zinc (ZnSe)

Le deuxième semi-conducteur de type II-VI étudié dans notre travail est le Sélénure de zinc (ZnSe). L'intérêt du ZnSe est sa complète intégration avec la technologie basée sur les composants III-V. Les hétéro-structures à base de ZnSe sont récemment devenues de grandes candidates pour le commerce viable des lasers bleu solides. L'étude des états électroniques responsables de l'émission dans ces matériaux et la relaxation thermique des excitons chauds dans ces matériaux est particulièrement nécessaire pour aboutir à une haute efficacité des dispositifs électro-optiques [65]. De plus il est connu depuis longtemps que lorsque des couches métalliques du Fe, du Ni, du Pd ou du Pt sont déposées sur semi-conducteur, les inter-diffusions interviennent à plus haute température pour le ZnSe que pour le GaAs. Enfin, ces semi-conducteurs permettent l'utilisation de températures plus élevées pour la croissance de l'alliage Fer-Palladium (FePd) par rapport aux composés à base de Te.

#### I.3.2.1-Propriétés cristallographiques

##### - Structure Zinc Blende

Le ZnSe cristallise dans la structure blende de zinc cela veut dire que la structure (ZnSe) est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de Se en structure diamant de telle sorte que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins, elle peut être vue comme deux structures CFC décalées de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , l'une par rapport à l'autre, le long de la diagonale principale du cube. Son paramètre de maille est  $a_{\text{ZnSe}}=5.66 \text{ \AA}$  [66] possède la

symétrie du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . La figure (I.11) présente la structure cubique du zinc Blende [67].

$$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{S} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$$

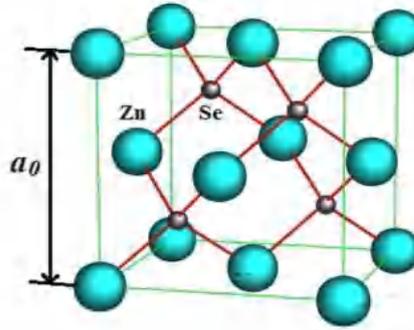


Figure I.11 Structure zinc blende [67].

### I.3.2.2 Propriétés électriques et optiques de ZnSe

Le ZnSe possède un gap direct, qui lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et donc d'avoir des transitions radiatives. Cette propriété est la cause principale de l'application du ZnSe dans le domaine de l'optoélectronique. Son gap d'énergie est égal à 2.72 eV à 100 °K [68] et 2.70 eV à 300 °K [69]. Concernant l'absorption optique, V. Leppert et al. ont trouvé que les nanocristaux de ZnSe de forme sphérique et de taille de 1.9 nm présentent une bande d'absorption au voisinage de 400 nm [70].

## I.4 PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES : MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS/POLYMERES

### I.4.1 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

La physique du solide décrit habituellement les matériaux en considérant qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions. Ainsi on arrive à comprendre les matériaux cristallins et à prédire leurs propriétés physico-chimiques qui sont généralement associées à des grandeurs caractéristiques, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, telles que le libre parcours moyen pour le mouvement électronique, la longueur d'onde de Debye  $\lambda_D$  pour les modes de vibrations ou de Fermi  $\lambda_F$  pour les états électroniques.

Dans un matériau massif, les atomes des régions intérieures font l'objet, de la part des autres atomes, d'une attraction égale (en moyenne) dans toutes les directions. Par contre, les

atomes qui se trouvent à la surface présentent une coordinence incomplète par rapport à ceux se trouvant dans le volume. Il vient donc que les atomes superficiels d'un corps sont dans une "phase" différente de celle du reste de la substance; ils vont donc conférer à la surface des propriétés spécifiques. Dans les matériaux massifs, les atomes de surface sont en proportion négligeables et par conséquent les phénomènes spécifiques à la surface ne sont pas assez intenses pour être détectés car ils sont masqués par les propriétés volumiques du matériau.

Lorsque la taille du matériau diminue, la proportion d'atomes de surface n'est plus du tout négligeable. L'énergie de surface devient progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale du matériau. D'autre part, les conditions aux limites, imposées par la surface interviennent car les effets de bord deviennent fondamentaux et ses propriétés sont modifiées par rapport à celles du milieu massif. Les propriétés dépendent alors des caractéristiques propres du nanocristal : (Sa taille, sa forme, ...), de son environnement (matrice, autres nano-objets, ...) et de son couplage avec son environnement (transferts d'énergie et de charge à l'interface par exemple). Ces nouveaux effets apparaissent dans le domaine nanométrique. Il existe donc un domaine de taille, intermédiaire entre celui des molécules et celui des matériaux massifs, dans lequel peut apparaître de nouvelles propriétés physiques qui pourraient être mises à profit dans les applications technologiques. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse, cela permet de balayer une propriété physique dans une certaine gamme et de l'adapter aux besoins.

### **I.4.1.1 Propriétés électroniques**

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde  $k$  de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin. Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [71]:

$$k = N\pi/R \text{ avec } N = 1, 2, 3, \dots \quad 1-4$$

Où  $R$  est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [72].

La figure 1.12 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionnalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur. Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé

suivant l'axe de croissance (noté  $z$ ) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan  $(x,y)$ . Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction  $x$  et il y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités. Dans les nano cristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome. Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

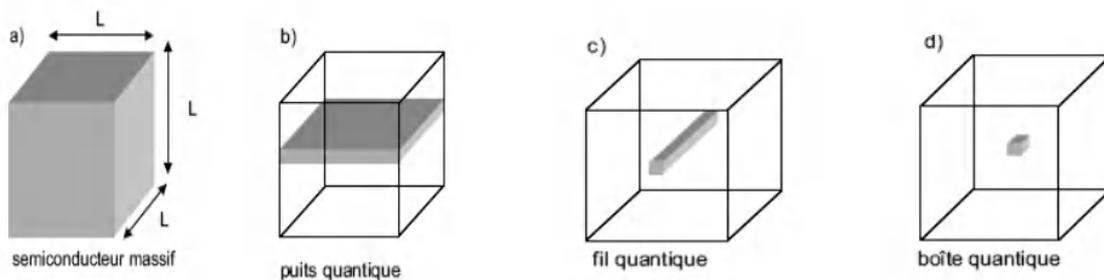


Figure I.12 : Effet de la réduction de dimensionnalité sur la densité d'états électroniques [71].

Les propriétés électroniques et optiques de la matière vont être complètement modifiées si on quantifie le mouvement des électrons et des trous d'un cristal en restreignant leur déplacement sur une distance proche à la longueur d'onde de De Broglie, définie par:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{eff}.E}} \quad 1-5$$

Où  $h$  est la constante de Planck et  $E$  l'énergie du porteur de charge de masse effective  $m_{eff}$ .

Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie  $E$  soit supérieure à  $K_B.T$  [73]. Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Une paire électron-trou est créée chaque fois qu'on excite un électron de la bande de valence pour l'amener dans la bande de conduction, en lui fournissant un quantum d'énergie supérieur à la bande interdite  $E_g$ . On laisse alors dans la bande de valence une quasi-particule de charge positive : le trou. Si l'électron et le trou produit n'interagissent pas, ils sont alors libres et peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal. Il se trouve que dans les semi-conducteurs, par analogie avec l'électron et le proton qui forment dans le vide l'atome d'hydrogène, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent s'apparier par interaction coulombienne

pour former un état lié. Dans ce cas l'électron et le trou ne peuvent indépendamment l'un de l'autre se déplacer dans le cristal; ils sont assimilés à une particule unique, électriquement neutre, appelée "exciton". Un exciton peut se déplacer à travers le cristal en transportant son énergie de formation; il peut céder cette énergie en se recombinant et provoquer l'émission de photons ou de phonons. L'exciton est caractérisé par :

- Sa masse réduite:

$$\mu = \frac{m_0}{\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}} \quad (1.6)$$

Où:  $m_0$  est la masse de l'électron libre,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives de l'électron et du trou.

- Son rayon de Bohr  $a_B$  qui mesure sa taille: c'est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou.

#### ***1.4.1.1 Méthodes de calcul des structures électroniques***

Il y a plusieurs méthodes de calcul pour décrire les structures électroniques des nano cristaux semi-conducteurs. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nano cristaux. 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 [74 - 77]. Ce modèle est régi par l'équation 1-7

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (1.7)$$

Où:  $E_g$  est le gap du cristal massif;  $m_0$  est la masse de l'électron; le terme en  $1/R^2$  représente l'énergie de confinement quantique et le terme en  $1/R$  décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

#### ***1.4.1.2 Effet de taille sur la structure électronique***

De l'équation 1-7, il ressort que le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque R diminue d'autant plus marquée que R est faible. Ainsi les propriétés électroniques particulières que présentent les nanocristaux de semi-conducteurs lorsque leur taille atteint quelques nanomètres sont décrits par l'effet quantique de taille ou confinement quantique qui peut être vu sous deux aspects différents :

- Soit par une discrétisation des niveaux électroniques [78]
- Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par un rayon de Bohr qui dépend du

matériau.

Le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  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 nanocristal [79] :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.8)$$

On peut ainsi réécrire l'équation 1-7 en fonction de  $a_B$ :

$$E(R) = E_g + \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left( \frac{\pi^2}{3.6} \cdot \frac{a_B}{R} - 1 \right) \quad (1.9)$$

Il est alors possible d'évaluer le gap  $E_g(R)$  de nano cristaux semi-conducteurs de rayon  $R$  à partir des paramètres du solide massif. Le tableau 1.2 donne des paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V

Tableau 1.2: Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI et III-V [79].

Matériau	Structure	Type	$E_g^{solide}$ (eV)	$m_e^*$	$m_h^*$	$\epsilon_r$	$a_B$ (nm)
ZnO	Wurtzite	II-IV	3,2	0,28	0,54	8,2	2,4
ZnSe	Cubique	II-IV	2,69	0,157	0,935	8,7	3,4
CdS	Wurtzite	II-IV	2,49	0,2	1,3	8,8	2,7
CdSe	Wurtzite	II-IV	1,74	0,13	0,74	9,5	4,6
CdTe	Cubique	II-IV	1,43	0,1	0,48	7,2	4,6
GaAs	Cubique	III-IV	1,43	0,067	0,49	12,9	11,6

#### 1.4.1.1.3 Régimes de confinement quantique

La réduction des dimensions d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ses propriétés optiques lorsque le rayon du nano cristal ( $R$ ) et le rayon de Bohr ( $a_B$ ) de l'exciton, considéré comme longueur de référence, deviennent comparables. Dans ce cas les effets excitoniques sont importants puisque la proximité de la paire électron-trou est "forcée" par la géométrie du matériau

Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  du nano cristal et du rayon de Bohr  $a_B$ :

- Le régime de faible confinement apparaît pour  $R > a_B$ ;
- Le régime de confinement intermédiaire se présente lorsque  $R \sim a_B$ ;
- Le régime de fort confinement apparaît lorsque  $R < a_B$ .

### **I.4.1.2 Propriétés optiques**

#### ***I.4.1.2.1 Absorption optique***

Le confinement quantique conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies. Ce déplacement devient de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue. Cela permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [80]. Une transition exciton est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [81]. Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

#### ***I.4.1.2.2 Photoluminescence***

La luminescence est définie comme une émission de lumière visible ou proche du visible par un corps, après absorption d'énergie. La source d'énergie excitatrice peut être un rayonnement électromagnétique, un bombardement par particules, une déformation mécanique, une réaction chimique ou la chaleur. Dans les solides luminescents et plus particulièrement dans les matériaux que l'on appelle luminophores, la luminescence est généralement due à une recombinaison de porteurs piégés par des défauts (lacunes, interstices, ions dopants, ...) présents dans le cristal en faible proportion. Ces défauts ont des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Du fait de l'existence de défauts liés aux cristallites et à la matrice (impuretés, lacunes, dislocations ...), on peut considérer de façon raisonnable que certains sont à la base de l'apparition de niveaux d'énergie (localisés dans l'espace) situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Selon la nature des imperfections, ces niveaux localisés peuvent être près du bord de la BC ( $E_1$  centre donneur) ou près de la BV ( $E_2$ , centre accepteur) et d'autres au milieu du gap ( $E_t$ , piège profond) (Fig. 1.13) [82]. Les nano cristaux sont caractérisés par un rapport, atomes en surface/atomes dans le volume, élevé; par conséquent, les états de surface donnent lieu à un nombre important d'états dans la bande interdite (Fig. I.13). Ces niveaux localisés, situés dans la bande interdite, appelés « centres de génération-recombinaison » peuvent jouer un rôle de relais dans les excitations du semi-conducteur. En effet, comme ils sont situés dans la bande interdite, ils mettent en jeu des énergies plus faibles que celles correspondant à une transition de bande à

bande. Lorsqu'à la suite de l'absorption de l'énergie d'un photon, un électron est excité d'un niveau de la bande de valence vers un niveau de la bande de conduction (et un trou crée dans la bande de valence), le premier processus qui a lieu à une échelle de temps très courte (de l'ordre de  $10^{-13}$  s) est la relaxation des porteurs.

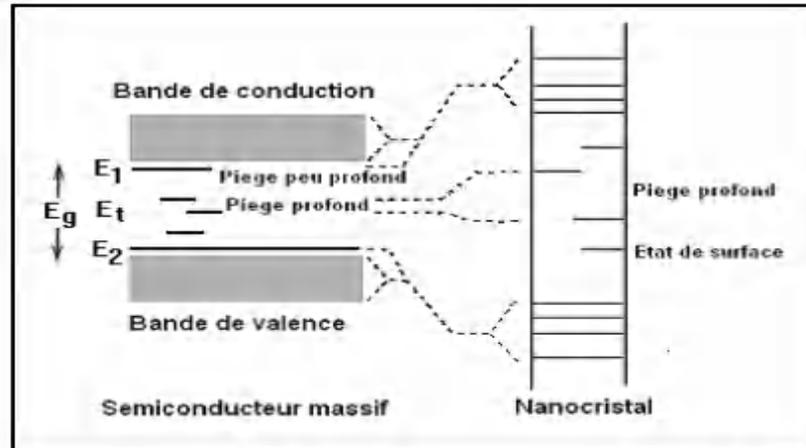


Figure 1.13 : Diagrammes des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et d'un semi-conducteur nanocristallin

À ce niveau, cet électron va redescendre vers le bord de la bande de conduction en vue de minimiser son énergie; de même, le trou créé au sein de la bande de valence va être comblé par les électrons des niveaux occupés supérieurs de sorte que le trou va progressivement migrer vers le bord de la bande de valence; c'est un processus de relaxation intra-bande qui s'effectue par émission de phonons ou par collision avec d'autres électrons. Dans cet état relaxé, l'électron demeure dans un état métastable et tend à regagner plus de stabilité en perdant de l'énergie pour retomber à l'état fondamental selon un des processus suivants :

- Les processus radiatifs : l'un des mécanismes qui permet à l'électron de retourner à l'état fondamental, et qui nous intéresse tout particulièrement, consiste à libérer

l'énergie excédentaire sous forme d'un rayonnement lumineux : c'est la photoluminescence.

- Les processus non radiatifs : Certaines paires électron-trou se recombinent par des processus d'interaction multi-particule et cèdent leur énergie sans émission de photon mais avec émission de phonons qui se traduit par un échauffement local du réseau cristallin. Les processus non radiatifs ont lieu dans le volume par recombinaison sur des niveaux de milieu de gap appelés défauts Shockley Read Hall (SRH) ou en surface sur des liaisons pendantes [83].

Le processus Auger est un autre canal pour la recombinaison électron-trou dans les nanocristaux. Dans ce processus, la paire électron-trou se recombine en transférant son énergie à un autre porteur (électron ou trou) par interaction coulombienne [84].

La photoluminescence est d'autant plus probable que la température est faible et que le semi-conducteur contient peu de défauts de structure.

### I.5 APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES

Les nanocomposites semi-conducteurs/polymères ont une large gamme d'applications dans divers domaines, notamment l'environnement, les capteurs, les cellules solaires et les applications biomédicales. Certaines applications potentielles des nano composites semi-conducteurs-polymères sont répertoriées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3: Applications potentielles des nanocomposites semi-conducteurs/polymères

Nano composites	Applications	Réf
Polyéthylène haute densité/TiO <sub>2</sub>	Réparation osseuse	[85]
Poly (amide-imide)/TiO <sub>2</sub>	Membranes composites pour la séparation des gaz	[86]
Polyéthylène basse densité/ZnO/Ag	Emballage de jus d'orange	[87]
<b>Poly aniline</b> /ZnO	Détection de vapeur chimique	[88]
Polyéthylène/TiO <sub>2</sub>	Antimicrobien	[89]
Nano cristal polymère/CdSe	Détection sélective de vapeur	[90]
Poly méthacrylate de méthyle/CdSe	Nano capteurs de gaz	[91]
Poly thiophène/SnO <sub>2</sub>	Détection de gaz	[92]
Point quantique CdSe/PMMA	Capteur d'hydrocarbure	[93]
Polymère/ZnO	Livraison de médicaments anticancéreux	[94]
Polymère hybride/TiO <sub>2</sub>	Cellules solaires	[95]

### I.6 CONCLUSION

Les hybrides semi-conducteur-polymère constituent une classe importante de matériaux en raison de leurs propriétés combinées de polymères et de nanoparticules semi-conductrices. Un certain nombre de méthodes sont disponibles pour la synthèse d'hybrides semi-conducteurs-polymères à partir de nanoparticules semi-conductrices, telles que le mélange à l'état fondu et in situ polymérisation. Les hybrides semi-conducteur-polymère trouvent des applications dans les domaines de l'environnement, de l'optoélectronique, du biomédical et de divers autres domaines.

## ***CHAPITRE II***

### ***PROCEDURE EXPERIMENTALE***

### ***ET TECHNIQUES DE CHARACTERISATION***

## II.1 INTRODUCTION

Les propriétés des matériaux sont directement liées à leur nature chimique, à leur structure et à leur morphologie. Pour les nanomatériaux, dont le rapport surface/volume est très important, la taille des particules joue un rôle dominant dans la mise en place des propriétés de ces matériaux. Le développement technologique global a permis de mettre au point des techniques nouvelles (physiques ou chimiques) pour l'élaboration de matériaux avec une grande variété de caractéristiques (composition chimique, morphologie et taille des particules) qui dépendent du protocole de leur fabrication. Cette diversité a mis en évidence plusieurs nouvelles propriétés et a conduit à de nombreuses applications. Les matériaux semi-conducteurs sont les matériaux de base de plusieurs secteurs industriels, d'où l'intérêt accordé aux méthodes de leur fabrication.

Les semi-conducteurs du type II–VI connus pour leurs larges bandes interdites directes et pour leurs propriétés optiques et électriques intéressantes sont parmi les matériaux les plus étudiés. Les semi-conducteurs ZnTe et ZnSe sont deux composés du type II-VI qui manifestent des propriétés spécifiques et particulièrement dans le domaine de l'optique. Ils ont été préparés par diverses méthodes dont la précipitation en solution, la synthèse hydrothermale, l'évaporation thermique, la pulvérisation, la croissance épitaxiale, la combinaison directe de Zn et Te (Se) dans une ampoule de quartz et le dépôt chimique en phase vapeur. L'évaporation thermique est considérée comme un standard et reproductible méthode pour la plupart des matériaux sous forme de couches minces. Alors que la synthèse hydrothermale est mieux adaptée à la fabrication des semi-conducteurs sous forme de nanoparticules.

## II.2 SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

### II.2.1 Définition de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale à température modérée et sous pression autogène est utilisée depuis longtemps, pour la précipitation ou la cristallisation de poudres alors que son emploi pour le dépôt de films n'est apparu que depuis une dizaine d'années. La synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. La synthèse hydrothermale peut être appliquée à toute synthèse mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne dans un réacteur sous pression appelé autoclave à téflon (Fig. II.1). L'autoclave se compose

principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

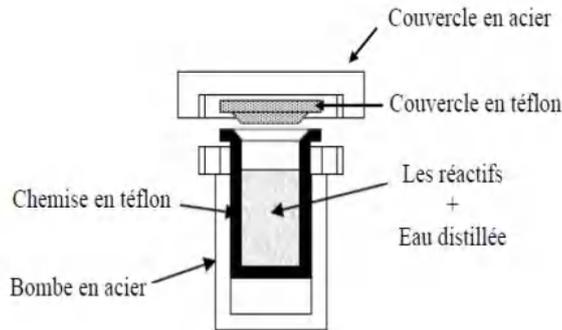


Figure II.1 : schéma simplifié d'un autoclave [96].

D'une manière générale, c'est une technologie directe pour la cristallisation de matériaux à partir d'une solution aqueuse et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques, telles que la température, la pression et la composition chimique [96]. La température est en générale entre environ 90 et 500°C et le plus souvent entre 100 et 374°C (température critique de l'eau). Dans ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bars jusqu'à 250 bars (figure II.2). Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation :

$$P = P_0 \cdot (T_0/T)^4 \quad \text{II.1}$$

Où P, P<sub>0</sub>, T et T<sub>0</sub> sont :

P<sub>0</sub> et T<sub>0</sub> pression et température initiales (quelques bar ; vers 100°C)

P et T pression et température finales (environ 250 bar ; vers 374°C)

Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.

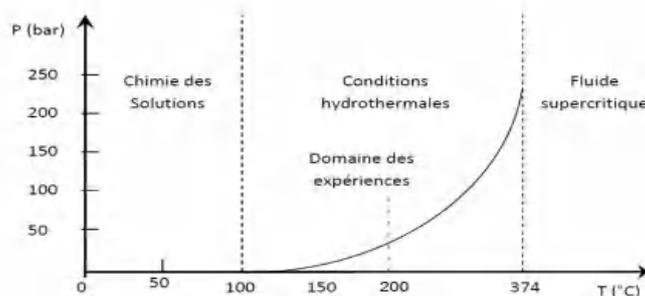


Figure II.2 : Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale [96].

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre.

Le procédé solvothermal est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal ou non aqueux = solvothermal) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante.

### II.2.3 Principe de la synthèse hydrothermale

Plusieurs paramètres interviennent dans une synthèse hydrothermale, et on peut les résumer dans le tableau suivant:

Tableau II.1: Paramètres intervenant dans la synthèse hydrothermale [96]

Paramètres thermodynamiques	La température La pression
Paramètres physico-chimiques	La nature et le volume des solvants La nature du précurseur La nature des adjuvants au solvant Le PH du milieu réactionnel La solubilité du soluté dans le solvant La stœchiométrie et le rapport molaire de la réaction
Paramètres cinétiques	La durée de la synthèse La cinétique de solution La cinétique de recristallisation

En fonction de la valeur des paramètres pression et température, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques du fluide afin notamment de modifier la réactivité et les phénomènes de dissolution/re-précipitation.

- Rôle de la pression P:

Accroître et gouverner la solubilité du précurseur « composé mère ».

-Rôle de la température  $\Delta T$ :

Induire une différence de solubilité permettant le transport de matière.

La conjugaison des effets de tous ces paramètres définit les caractéristiques et par conséquent les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus par la synthèse hydrothermale.

### II.2.4 Avantages de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des nanopoudres présente beaucoup d'avantages et en particulier:

- Réactions chimiques rapides d'où temps de synthèse réduit :
  - Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante
  - Sursaturation qui abaisse la solubilité des produits ;
- Un produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline;
- Permet un choix de la morphologie et de la taille des particules ;
- Faible dispersion de taille des particules ;
- Cristallinité – possibilité d'obtenir des monocristaux ;
- Facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)

**Remarque** : Les inconvénients de la méthode comprennent la nécessité d'autoclaves coûteux et l'impossibilité d'observer le cristal au fur et à mesure de sa croissance si un tube en acier est utilisé. L'**inconvénient** majeur du milieu **hydrothermal** dit classique est la durée du processus de **synthèse**

## II.3 SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES NANOPARTICULES DE ZnTe ET DE ZnSe

Dans cette section, nous présentons en détails les étapes de la synthèse des nanoparticules de ZnTe et de ZnSe par la voie hydrothermale utilisée dans notre travail.

### II.3.1 Matériaux et matériel utilisés

Les précurseurs chimiques pour le ZnTe sont :

- La poudre de zinc (pureté 90%)
- La poudre de tellure (pureté 99,999%)
- L'hydroxyde de sodium NaOH (pureté 96%)
- L'eau distillée

Les précurseurs chimiques pour le ZnSe sont :

- La poudre de zinc (pureté 90%)
- La poudre de sélénium (pureté 99,999%)
- L'hydroxyde de sodium NaOH (pureté 96%)
- L'eau distillée

Le matériel utilisé pour la synthèse de ZnTe et ZnSe est :

- Un autoclave
- Un Four à température contrôlée

- Une centrifugeuse
- Une balance de précision

### II.3.2 Protocole expérimental pour la synthèse de ZnTe

Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent des résultats sur la synthèse de nanoparticules du semi-conducteur ZnTe, réalisée selon différents procédés physiques ou chimiques [97–101]. La synthèse des nanoparticules semi-conductrices de ZnTe à basse température par la méthode hydrothermale a été particulièrement rapportée dans les travaux suivants [102–106]. Les nanoparticules étudiées de ZnTe ont été synthétisées par la méthode hydrothermale selon le protocole rapporté dans la littérature [102].

Dans une synthèse typique, 0,67 g de la poudre de zinc (90%), 1,32 g de la poudre de tellure (99,999%) et 6,41 g de NaOH (96%) ont été mélangés dans 40 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu a été placé dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de Téflon dont la capacité est de 50 ml. L'autoclave sellé a été chauffé dans un four avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et maintenu à 120°C pendant 4 h. Ensuite, l'autoclave a été refroidi naturellement jusqu'à température ambiante.

La poudre ainsi obtenue a été lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois puis elle a été récupérée par sédimentation à l'aide d'une centrifugeuse. Enfin, le produit obtenu a été séché à 70°C pendant 8 h pour obtenir une poudre violette.

La figure II.3 représente les étapes expérimentales pour la synthèse des nanoparticules du tellurure de zinc.



Figure II.3 : Autoclave utilisé pour la synthèse des nanoparticules de ZnTe et de ZnSe

### II.3.3 Protocole expérimental pour la synthèse de ZnSe

Le ZnSe est un matériau semi-conducteur du type II-VI très important à cause des propriétés optoélectroniques qu'il possède. Il a une bande interdite à la température ambiante

de 2,67 eV [107]. Il présente de bonnes performances de transmission optique avec une large plage (visible - infrarouge) de longueurs d'onde comprises entre  $0,5 \sim 22 \mu\text{m}$ , c'est un matériau idéal pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Ces caractéristiques ont stimulé la recherche sur la synthèse et la caractérisation du semi-conducteur ZnSe. Il est parmi les semi-conducteurs binaires qui attirent le plus l'attention des scientifiques et des industriels, à cause de leurs propriétés physico-chimiques très séduisantes.

Parmi les semi-conducteurs binaires les plus utilisés on trouve en plus des oxydes métalliques tels que ZnO, CdO, CuO et  $\text{TiO}_2$  ..., les sulfures tels que ZnS,  $\text{CuS}_2$ , CdS et PbS....., les tellures tels que CdTe, ZnTe et les séléniures CdSe, CuSe, PbSe ainsi que le ZnSe dont les propriétés sont proches de celles de ZnTe [108-115].

Les nanoparticules de ZnSe ont été préparées à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium par méthode hydrothermale selon les étapes décrites dans la littérature [107]. Les précurseurs utilisés sont 0,8 g de poudre de zinc (90%), 1,09 g de poudre de sélénium (99,95%) et 6,4 g de poudre d'hydroxyde de sodium (96%). Ils ont été mélangés dans environ 40 ml d'eau déminéralisée dans un autoclave revêtu de téflon et d'une capacité de 50 ml. Après que l'autoclave a été scellé, ce dernier a été chauffé à une vitesse de chauffage de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  dans un four pendant 4 h à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Après le refroidissement naturel de l'autoclave à température ambiante, les produits obtenus ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et de l'éthanol puis après collectés à l'aide d'une centrifugeuse. Enfin, les produits sous forme de poudre jaune clair ont été séchés à  $60^\circ\text{C}$  pendant 6 h.

## II.4 SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES HYBRIDES

### II.4.1 Influence du procédé d'élaboration

L'état de dispersion et les morphologies des particules sont étroitement liés au procédé d'élaboration et aux conditions de mises en œuvre. Le choix du mode d'élaboration est guidé par la nature du polymère, la nature de la nanoparticule, l'affinité polymère/nanoparticule et les applications finales du matériau composite. Les méthodes les plus souvent employées sont les suivantes :

✓ La voie en fondu: Les nanoparticules sont mélangées au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. La dispersion est assurée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats, et par la diffusion des macromolécules à l'état fondu. Toutefois, le recours à cette méthode nécessite une bonne affinité polymère/nanoparticule ou un traitement

préalable de la surface de la nanoparticule de façon à éviter que de gros agrégats subsistent dans le matériau.

✓ La voie solvant: L'utilisation d'un solvant permet d'améliorer la compatibilité polymère/nanoparticule et de briser les agrégats. Pour cela, il est nécessaire que le solvant utilisé soit un solvant du polymère et qu'il développe des interactions favorables avec la nanoparticule. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nanoparticules de s'agréger à nouveau.

### **II.4.2 Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite**

Pour doter les nanocomposites à base de polymères de nouvelles propriétés, des méthodes de synthèse ayant un effet sur le contrôle de la distribution granulométrique, de la dispersion et des interactions inter-faciales sont requises. Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est d'éviter l'agrégation de ces nanoparticules au sein de la matrice.

En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogénés, Van der Waal, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser.

Les techniques de synthèse des nanocomposites sont différentes de celles des composites conventionnels. Le développement de nanocomposites polymères est difficile en raison des différences physico-chimiques entre les systèmes. Chaque système polymère peut nécessiter un ensemble de conditions de traitement et différentes techniques de synthèse qui donnent généralement des résultats non équivalents. Des recherches considérables ont été menées pour développer des techniques de synthèse appropriées pour fabriquer de bons nanocomposites polymères [116].

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent cependant par le type de phase organique [117] et par le traitement ultérieur à effectuer: traitement thermique, élimination de tout solvant.

Les nano poudres concernent principalement les métaux, les semi-conducteurs ou les oxydes métalliques. Cette section étudie principalement comment former des nanocomposites avec des semi-conducteurs et des polymères.

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration de ces nanocomposites à matrice polymère. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules semi-conductrices en solution (aqueuse ou solvant) soit sous forme de phases discrètes (appelé melt-mixing) soit en solution (solution-mixing).
- le mélange dans le polymère fondu (un procédé sol-gel qui commence par l'association de précurseurs moléculaires à température ambiante, puis la formation d'un semi-conducteur par hydrolyse et condensation.)
- la polymérisation in situ en présence de nanoparticules (polymérisation de monomères en présence de nanoparticules de semi-conducteurs)

### **II.4.2.1 Mélange direct**

Le mélange direct est la méthode la plus simple de préparation de nano composites polymère/semi-conducteurs. Cette méthode ex-situ est populaire car elle ne limite pas la nature des nanoparticules et des polymères hôtes utilisés. Selon les conditions, le mélange peut normalement être divisé en mélange en fusion et mélange en solution. La principale difficulté dans le processus de mélange direct est toujours la dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice polymère car ces dernières ont tendance à s'agglomérer.

### **II.4.2.2 Mélange en solution**

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le polymère est soluble.

- Les nanoparticules sont mélangées à un solvant adéquat.
- Le polymère est lui aussi dissout dans le même solvant.
- Le mélange des deux solutions permet donc au polymère de venir s'absorber et s'intercaler entre les nanoparticules.
- Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation du solvant.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Par contre, l'inconvénient est qu'elle reste très peu applicable en milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

### **II.4.2.3 Mise en œuvre dans le fondu**

Le principe est de mélanger le polymère à l'état fondu (thermoplastique) et les nanoparticules. Le cisaillement effectué lors du mélange (en extrusion par exemple) influe sur la dispersion des nanoparticules. Dans ces conditions, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des nanoparticules est bonne, la mobilité des chaînes de polymère est

suffisante pour pénétrer dans l'espace inter foliaire et former un nano composite intercalé ou ex folié.

Cependant le mélange simple de certain polymère comme le polypropylène avec des nanoparticules n'est parfois pas suffisant. En effet la polarité de la matrice polymère conduit à une mauvaise interaction avec la nanoparticule et ne permet pas une bonne intercalation. Pour ce type de polymère, il est alors nécessaire soit de prétraiter aussi le polymère par greffage chimique (anhydride maléique : substituant polaire) soit d'utiliser des copolymères.

Cette méthode a la préférence des industriels de par sa simplicité et sa rentabilité. En effet, l'intérêt qu'elle présente, en dehors de s'affranchir de l'utilisation de solvant, est qu'elle permet l'utilisation des techniques classiques de mise en œuvre des polymères.

#### II.4.2.4 Polymérisation in situ

Cette technique de préparation de nanocomposites consiste à polymériser le ou les monomères en présence de nanoparticules. La chimie du procédé sol-gel est une autre méthode in-situ de préparation des nanocomposites, elle implique les réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs de type  $MX_n$  où M est un ion métallique (ex : Si, Ti, Zr, Sn, Al, ...) et X est un groupement sensible à l'hydrolyse. Typiquement, X est un alkoxyde (-OMe, -OEt) ou un halogénure (-Cl).

La figure II.4 représente schématiquement le mécanisme d'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde métallique.

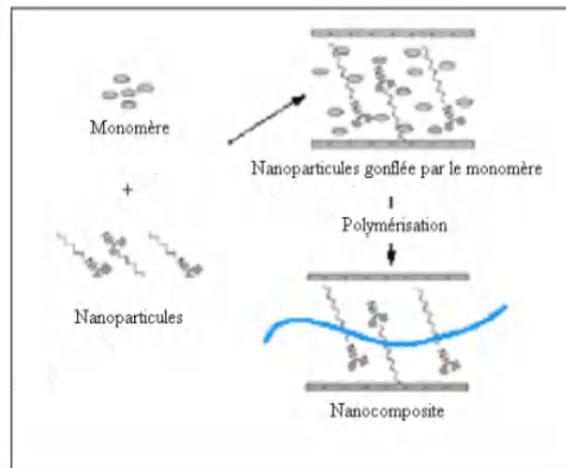


Figure II- 4: Principe de la polymérisation in situ

Le procédé sol-gel (chimie douce) est une voie très largement utilisée pour la préparation de matériaux composites étant données les conditions expérimentales douces dans lesquelles s'opère la préparation du matériau [118-123].

Typiquement, l'étape d'hydrolyse-condensation du précurseur s'effectue en solution dans un solvant organique en présence d'eau et d'un catalyseur et à température ambiante.

La structure finale du réseau inorganique est gérée par la nature du solvant et du catalyseur et les concentrations relatives par rapport à celle du précurseur en eau et en catalyseur.

Après l'étape de synthèse, le solvant est extrait puis le matériau est soumis à divers traitements thermiques adaptés à la résistance thermique de la composante organique. A partir du procédé sol-gel, différentes stratégies ont été développées pour générer un réseau inorganique en milieu organique (polymère) [124].

Dans la littérature, un certain nombre de chercheurs ont utilisé la méthode de polymérisation in situ pour la synthèse d'une variété de nanocomposites semi-conducteurs-polymères [125-131].

### **II.4.2.5 Traitement Sol-Gel**

Plusieurs approches ont été développées pour améliorer la compatibilité entre les composants organiques et inorganiques. Parmi les nombreuses méthodes en cours de développement, la voie sol-gel a été largement appliquée en raison de sa capacité à contrôler la miscibilité entre les composants organiques et inorganiques au niveau moléculaire.

Le terme sol-gel est associé à deux étapes réactionnelles: sol et gel. Un sol est une suspension colloïdale de particules solides en phase liquide et un gel est le réseau interconnecté formé entre les phases.

Les nanocomposites organo-inorganiques sont normalement préparés par le procédé sol-gel dans le solvant contenant des précurseurs et des polymères organiques. La voie la plus directe consiste à hydrolyser et à condenser les précurseurs en présence d'un polymère dans un système de solvant.

Les matériaux préparés par traitement sol-gel ont une uniformité, une pureté élevée et des températures de frittage faibles par rapport à celles de ceux préparés par des réactions classiques à l'état solide. Les matériaux sol-gel sont classés par le mode de formation et les types de liaisons entre les composants : organiques, organométalliques et inorganiques.

Le problème le plus important associé au procédé sol-gel est que le processus de gélification conduit à une diminution considérable de la contrainte interne, ce qui peut entraîner une contraction des matériaux fragiles due à l'évaporation de solvants, de petites molécules et de l'eau. De plus, les précurseurs sont coûteux et parfois toxiques, empêchant une amélioration et une application supplémentaires.

## II.5 ELABORATION DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC ET ZnSe/PVC

### II.5.1 Polymère utilisé : Chlorure de polyvinyle (PVC)

Le poly (chlorure de vinyle), connu sous le sigle PVC (sigle de l'appellation anglaise *polyvinyl chloride*), est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, il est le principal représentant de la famille des chloropolymères.

Il est préparé à partir de deux matières premières : 57% de sel de mer (NaCl) et 43% de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale [132].

Ces derniers temps, le chlorure de PVC a reçu beaucoup d'attention et est exploité comme polymère hôte. Il est l'un des polymères les plus polyvalents et le plus utilisé. De plus, il s'agit d'un polymère peu coûteux, chimiquement stable, biocompatible et stérilisable.

C'est la deuxième plus grande résine manufacturée en volume dans le monde [133]. Le PVC est l'un des polymères commerciaux les plus importants qui ont de nombreuses applications [134].

Le PVC est un polymère transparent qui constitue une matrice appropriée pour des nanoparticules semi-conductrices ayant une activité optique dans la plage visible. L'incorporation des nanoparticules dans des polymères polaires peut induire des changements significatifs dans les propriétés finales des polymères et améliorer leurs propriétés.

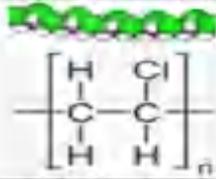
Récemment, les scientifiques ont été capables de modifier le PVC par l'introduction de fractions aromatiques et hétérocycliques par réaction de déplacement d'halogène. Le PVC ainsi modifié, présente des propriétés optiques globales améliorées [135].

La poudre de PVC pur utilisée dans ce travail est représentée sur la figure II.5 et ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau II.2.



Figure II.5 : Poudre des particules du polymère PVC

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du polymère PVC

polymers	polyvinylechloride
Structure	
Nom UICPA	poly(1-chloroéthylène)
Formule brute	$C_2H_3Cl)_n$ $n = 700$ à $1\ 500$
température de fusion	80 °C
Paramètre de solubilité $\delta$	19,8 MPa <sup>1/2</sup> 21,3 J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>
Masse volumique	1,38 g·cm <sup>-3</sup>
Constante diélectrique	3,39 (1 kHz, 25 °C) 2,9 (1 MHz, 25 °C) 2,8 (1 GHz, 25 °C)
Indice de réfraction	1,52–1,55
Code d'identification de la résine	

### II.5.2 Substrat de dépôt des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC

Les films des nanocomposites étudiés sont déposés sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le PVC, de manière à minimiser les contraintes à l'interface film-substrat et pour sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante pour éliminer toute trace d'impureté fixée à sa surface et aussi il faut vérifier que la surface ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour arriver à un dépôt de films minces de bonne qualité, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques des films sont très sensibles à l'état de surface et par conséquent à la technique de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit:

- Les substrats sont en verre (épaisseur 1.2 mm) découpés en rectangles de dimensions 3.5 x 1.2 cm<sup>2</sup> pour le dépôt par la technique du dip-coating.

- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason de type ULTRASONIC CLEANER 3561 (figure II.6) pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface des substrats ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.



Figure II.6 : Dispositif à ultrason de type ULTRASONIC CLEANER 3561

### II.5.3 Solutions de dépôt des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC

Les nanoparticules de ZnTe et de ZnSe synthétisées préalablement ont été utilisées comme charge et ont été incorporées dans la matrice polymère du PVC pour fabriquer les nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC respectivement. Les films minces des nanocomposites ont été préparés selon le mode opératoire suivant : Le PVC est insoluble dans l'eau mais soluble dans des solvants organiques comme le tétra-hydro-furane appelé plus communément le THF. La solution de PVC a été préparée en dissolvant 1g de PVC dans 20 ml de THF par une agitation magnétique pendant 2 heures jusqu'à la dissolution complète du polymère et l'homogénéisation de la solution obtenue. Cette dernière solution peut être utilisée pour la préparation de films minces du PVC pur qui vont servir comme référence de comparaison.

Pour les films minces des nanocomposites hybrides ZnTe/PVC et ZnSe/PVC, les solutions de PVC contenant (10%, 15%, 20% et 25% en poids(en masse)) de ZnTe (ou ZnSe) ont été obtenues en ajoutant la quantité requise de nanoparticules de ZnTe (ou ZnSe) à la solution du PVC-THF. La mixture est soumise à une agitation magnétique pendant 2 heures pour améliorer la dispersion des nanoparticules.

Les films minces des matériaux hybrides étudiés ont été déposés sur les substrats en verre par la technique du trempage-tirage (dip-coating) dans les solutions. A la fin du dépôt, les échantillons ont été séchés à l'air libre et à température ambiante.

### **II.5.4 Technique utilisée pour le dépôt des films minces des nanocomposites de ZnTe/PVC et de ZnSe/PVC**

De nos jours il existe une large variété de méthodes (techniques) utilisées pour l'élaboration des films (couches) minces. Elles sont basées sur des principes physiques ou chimiques.

Parmi les techniques les plus faciles à mettre en œuvre on trouve celle du trempage-tirage (dip-coating) dont le principe consiste à introduire et à retirer selon des conditions bien établies un substrat dans une solution de composition chimique bien définie.

#### **II.5.4.1 Etapes du dépôt des films minces par la technique Dip-Coating**

L'enduction par trempage (*dip-coating*) est une technique pratique de mise en forme de films minces de nature chimique différente et d'épaisseur variable. Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer avec une vitesse constante et contrôlée.

Le processus de dip-coating se fait généralement en trois étapes :

- L'immersion : le substrat est immergé dans la solution, contenant le matériau à mettre en forme, à une vitesse constante et préférablement avec un mouvement sans vibrations.
- Le temps de séjour : le substrat est laissé immergé et immobile pour permettre aux matériaux de bien s'y appliquer et l'enrober.
- L'extraction : le substrat est extrait avec une vitesse constante et sans vibrations. La vitesse d'extraction influe sur l'épaisseur de la couche : l'épaisseur de la couche est d'autant plus fine que la vitesse d'extraction du substrat est grande, mais elle dépend aussi des concentrations du soluté et du solvant.

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des films épais en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique postérieur.

La figure II.7 représente le dispositif de dépôt par dip-coating utilisé dans ce travail: L'échantillon est suspendu au-dessus de la solution à l'aide d'une pince fixée à une tige reliée elle-même à un moteur. La tige est animée d'un mouvement de translation et peut ainsi tromper et tirer le substrat de la solution à une vitesse préalablement réglée.



Figure II.7 : Photographie du montage expérimental du dip-coating

#### **II.5.4.2 Dépôt des couches**

Le substrat en verre, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température et humidité de la salle de préparation. Après quelques secondes (15s) de trempage on le remonte à vitesse constante ( $v = 4,6 \text{ mm.s}^{-1}$ ). On maintient immobile, hors de la solution de dépôt, le substrat recouvert d'une couche mince pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Après chaque trempage le substrat imprégné est séché à une température de  $T_s = 40 \text{ °C}$  pendant 10mn. Le même travail est répété jusqu'à obtention de films minces avec les épaisseurs désirées.

#### **II.5.4.3 Traitement thermique des couches**

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent. Il s'effectue en deux étapes, à savoir le séchage et le recuit. Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. En effet le dépôt brut contient encore du solvant quand il est soumis à une température d'une centaine de degrés pour le purger.

### **II.6 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS**

#### **ELABORES**

Les nanocomposites préparés ont été caractérisés par différentes techniques complémentaires. Pour la caractérisation structurale des échantillons étudiés les techniques utilisées sont : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge (FT-IR). La morphologie de surface des films élaborés a été analysée à l'aide d'un

microscope à force atomique (AFM). La caractérisation optique de nos échantillons a été réalisée en utilisant la spectrophotométrie dans le domaine Ultraviolet/Visible (UV-VIS) et la mesure de la photoluminescence (PL). La mesure de la résistivité électrique a été effectuée à l'aide de la technique des quatre pointes.

### II.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la symétrie de leur structure cristalline. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions des cristallites. Pour notre travail on a utilisé un diffractomètre du type X'pert PRO PANalytical (Fig. II.8). Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés dans le domaine de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $110^\circ$ , ils ont été obtenus à une vitesse de balayage de  $2^\circ/\text{min}$  avec une source de  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $0,154059 \text{ nm}$ . La tension du générateur de rayons X a été fixée à  $40 \text{ kV}$  et l'intensité du courant à  $40 \text{ mA}$ .



Figure II. 8 Photographie du diffractomètre X'pert PRO PANalytical (Université Frères Mentouri, Constantine 1, Algérie).

Tous les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à température ambiante et dans des conditions de fonctionnement constantes. A partir des positions des pics (angles de diffraction) de la diffraction des rayons X, ainsi que leurs intensités relatives, la phase cristalline de l'échantillon peut être identifiée. L'identification des phases cristallisées est effectuée par comparaison avec un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

La relation de Scherrer permet par ailleurs une estimation de la taille (diamètre)  $D$  des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur propres à chaque pic de diffraction. Ces largeurs ont été ajustées sur les raies de diffraction par une fonction gaussienne et après correction de

la largeur instrumentale. Il est à noter que cette estimation de taille est d'autant plus précise que la taille des cristallites diffractantes est petite. La taille est donnée par:

$$D = 0,9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad \text{II.2}$$

Avec : D la taille moyenne des nanoparticules

$\lambda$  : la longueur d'onde de la radiation X ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ )

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic (en radians)

$\theta$  : angle de diffraction

### II.6.2 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences de vibration de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Elle utilise un rayonnement

infrarouge. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné

La spectroscopie FT-IR est surtout utile pour l'identification des produits chimiques qui peuvent être organiques ou inorganiques. Elle peut être utilisée pour quantifier certains composants d'un mélange inconnu. Elle peut être appliquée à l'analyse des solides, des liquides et des gaz. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO FT-IR 6300 spectrophotomètre (Fig. II.9), dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$ .



Figure II.9 : Photographie du spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier

### II.6.3 Micro-Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est connue pour être une méthode de caractérisation non destructive pour déterminer les propriétés vibratoires des cristaux de nanoparticules et des films minces pourvu que l'énergie du laser excitant l'échantillon soit maintenue suffisamment basse pour éviter un échauffement local thermique, qui peut avoir un impact sur les fréquences Raman.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues et de natures différentes : identification des phases ou des composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire et l'étude des systèmes amorphes et cristallins. Ses performances

sont particulièrement remarquables. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une bonne résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation des composés ou des phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégale. Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyse des couches très minces pour lesquelles les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser). Cette technique va donc être un complément des analyses de diffraction par les rayons X qui ne peuvent détecter que des phases cristallines.

Cette caractérisation Raman a été réalisée par un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' utilisant une longueur d'onde d'excitation de 473 nm et une puissance de 10 mW (Fig.II.10).



Figure II.10: Photographie du Spectromètre BRUKER Senterra micro-Raman

### II.6.4 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) « Atomic Force Microscopy » donne des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique ou proche de la résolution atomique, en étant capables de quantifier la rugosité de la surface des échantillons jusqu'à l'échelle de l'angström. En plus de présenter une image des surfaces, l'AFM peut aussi donner des mesures quantitatives de la taille des éléments, comme les hauteurs des marches, et d'autres dimensions. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure des forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tous les types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées, échantillons sous forme massive, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Le microscope à force atomique (AFM) fournit une haute résolution spatiale, des informations topographiques tridimensionnelles sur les surfaces de l'échantillon dans l'air et dans l'environnement aqueux, et est donc un outil puissant pour l'imagerie, la caractérisation et la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique.

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type A100-AFM (Asylum research (MFP-3DSPM)) avec système de contrôle SPM version 6.4.3 (Fig. II.11), les données ont été traitées par le logiciel Gwyddion-2.39.Win32.exe



Figure II.11 : Photographie du microscope à force atomique A100-AFM avec système de contrôle SPM version 6.4.3. (Université d'Oum El Bouaghi)

### II.6.5 Mesure de la résistivité électrique

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée par la méthode de van der Pauw, dite aussi technique des quatre pointes en utilisant une sonde multipositions JANDEL. Elle s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact. La forme de l'échantillon importe peu, il suffit que son épaisseur  $d$  soit petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon, comme représenté sur la figure II.12

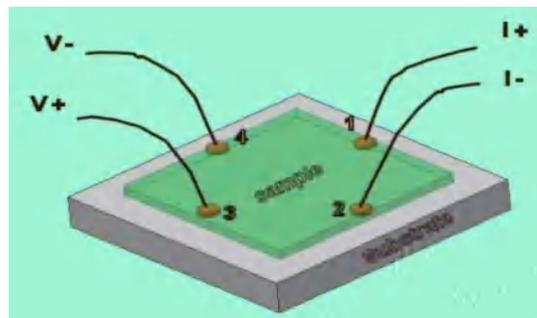


Figure II.12 : Schéma de mesure par la méthode de Van der Pauw.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs ( $I+1$ ,  $I-2$ ) et en mesurant la tension entre les deux autres points ( $V+3$ ,  $V-4$ ) on obtient une résistance  $RI = V_{34}/I_{12}$ .

Nous utilisons un multimètre de type *Keithly 2000 multimètre* afin d'obtenir une valeur précise de  $R$ . Les mesures sont effectuées dans l'obscurité.

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes  $L$ , la section de la couche conductrice  $S = l'$  épaisseur  $d$  x la largeur), la résistance de l'échantillon est donnée par :

$$R = \rho L / S \quad \text{II.3}$$

$$\rho (\Omega\text{m}) = 4.592 \times d(\text{cm}) \times R_{\text{sq}} \quad \text{II.4}$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche mince.

### II.6.6- Spectrophotométrie UV-Visible- Infrarouge

La spectrophotométrie UV-Visible-Infrarouge est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'intensité de la lumière ayant traversé un échantillon ( $I$ ) et à la comparer à l'intensité de la lumière avant qu'elle ne traverse l'échantillon ( $I_0$ ). La transmittance ( $T$ ) est définie comme le rapport entre  $I$  et  $I_0$  et elle est généralement exprimée en pourcentage :  $T\% = (I/I_0) \times 100$ . L'absorbance  $A$  est reliée à la transmittance par :

$$A = -\log(T) = \log(I_0/I) \quad \text{II.5}$$

Les spectres de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre du type : UV-VIS-NIR, Shimadzu UV-3100PC Spectrophotomètre (Fig. II.13), il permet de mesurer des spectres d'absorbance ( $A$ ) et de transmission ( $T$ ) sur une large gamme spectrale de 190 à 3200 nm.



Figure II.13 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible-Infrarouge utilisé dans ce travail (Université Frères Mentouri Constantine 1)

L'absorption fondamentale, qui correspond à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. La théorie développée pour les transitions optiques

dans les semi-conducteurs, le coefficient d'absorption ( $\alpha = 2.3026 A/d$ ) est une fonction de l'énergie des photons incidents  $h\nu$  et de la bande interdite  $E_g$  donnée par la loi Tauc :

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad \text{II.6}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est exprimé par  $c/\lambda$ ,  $C$  est une constante indépendante de l'énergie et  $n$  est égal à 2 pour un semi-conducteur à transition directe et 1/2 pour un semi-conducteur à transition indirecte. Pour déterminer  $E_g$ , il faut donc tracer  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe détermine la valeur de l'énergie de gap  $E_g$ .

### II.6.7 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi-conducteurs et isolants. Elle est utilisée pour caractériser différentes propriétés d'un matériau telles que la pureté, la qualité cristalline et la durée de vie des porteurs de charges minoritaires des semi-conducteurs. Un spectre PL donne des informations sur la nature de la surface, l'interface, le niveau d'impureté du matériau et fournit également des connaissances sur une estimation du désordre d'interface et de la rugosité de l'échantillon car la reconnaissance des niveaux d'énergie des impuretés et des défauts des matériaux est liée à leur activité optique. La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet aussi d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nano-composite. La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. Les outils nécessaires à la mesure de la PL sont une source lumineuse optique et un spectrophotomètre.

La PL est l'émission lumineuse de tout matériau après absorption de photons (OEM). Les matériaux peuvent émettre une émission excitonique qui présente un profil aigu et qui se situe non loin du bord d'absorption optique du matériau et une émission par des pièges (défauts) qui peut être considérée comme due à des transitions radiatives entre des sites de pièges se trouvant sur des niveaux d'énergie plus ou moins profonds internes à la bande de conduction pour les électrons et internes à la bande de valence pour les trous. Ces états d'énergie sont activés lors de l'excitation par des énergies au-dessus du seuil d'absorption et donnent des émissions avec un profil plus élargi et un large décalage de Stokes [136].

Dans ce travail, la mesure de la photoluminescence des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence Horiba Yvon Fluoro Max 4P fluorometer (Fig. II.14) sous une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc} = 415$  nm et une

ouverture de 3 nm pour la source d'excitation et le détecteur d'émission. L'expérience s'est déroulée à température ambiante.



Figure II.14 : Spectromètre de luminescence Horiba Yvon Fluoro Max 4P fluorometer utilisé dans ce travail (Université Biskra)

### II.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons exposé les étapes de la synthèse des poudres nanocristallines de ZnTe et ZnSe faite par la voie hydrothermale et de l'élaboration des films minces des nano-composites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC, obtenus à partir d'une solution colloïdale et déposés sur des substrats en verre par la technique de dip-coating. Nous avons aussi exposé les méthodes de caractérisation utilisées pour obtenir un maximum d'informations sur les échantillons préparés afin de cerner leurs propriétés physiques et prédire leurs domaines d'applications. Pour la caractérisation structurale les techniques utilisées sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie  $\mu$ -Raman, la spectroscopie Infrarouge et la microscopie AFM ; alors que la caractérisation optique a été faite par la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible et la mesure de la photoluminescence. Aussi des mesures de courant-tension ont été réalisées afin d'obtenir des renseignements sur les propriétés électriques des films des nanocomposites élaborés ZnTe/PVC et ZnSe/PVC.

## ***CHAPITRE III***

### ***CARACTERISATION STRUCTURALE DES***

### ***NANOPARTICULES DE ZnTe ET ZnSe ET DES***

### ***NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC ET ZnSe/PVC***

### III.1 INTRODUCTION

Avant de passer à la préparation des nanocomposites de ZnTe/PVC et de ZnSe/PVC, il est nécessaire d'étudier les propriétés des poudres de ZnTe et de ZnSe synthétisées par la méthode hydrothermale et qui vont servir de charges dans les nanocomposites à élaborer. La caractérisation structurale permet de confirmer la formation de la phase cristalline des matériaux semi-conducteurs (ZnTe et ZnSe) et d'évaluer la taille des cristallites de ces deux matériaux. Ces caractéristiques peuvent être obtenues par l'analyse des spectres de la diffraction des rayons X. L'analyse des poudres synthétisées par les spectroscopies FT-IR et Raman peut jouer le rôle de témoin concernant la formation et la symétrie des cristallites de ZnTe et ZnSe en présentant des modes vibrationnels propres à la structure cubique de ZnTe et ZnSe.

### III.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

#### III.2.1 Introduction

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, polycristalline, couches minces).

#### III.2.2 analyse par diffraction des rayons x des charges étudiées

##### III.2.2.1 Analyse par la DRX des nanoparticules de ZnTe

La DRX est une méthode efficace pour déterminer les phases et la taille des cristallites des produits synthétisés. La figure III.1 montre le diagramme de diffraction des rayons X, à température ambiante, des nanoparticules synthétisées de ZnTe. Le spectre représente une structure polycristalline et l'analyse des positions angulaires et des intensités des pics de diffraction (tableau 1) montre que tous les pics correspondent selon le fichier JCPDS 15-0746 à la phase cubique du ZnTe dont le groupe d'espace est  $F\bar{4}3m$  et les paramètres du réseau sont :  $a=b=c=6.1020\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Le profil bien résolu des pics de diffraction témoigne de la bonne cristallinité des particules de ZnTe. De plus, les tailles des nanoparticules (cristallites) de ZnTe sont estimées à l'aide de la formule de Scherrer (1) [137].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{III-1}$$

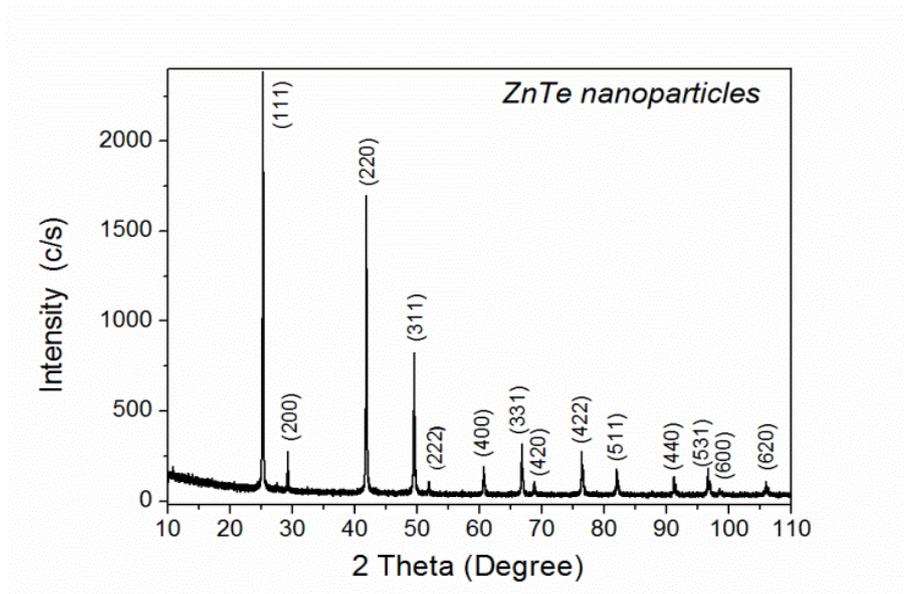


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de ZnTe.

Tableau III.1 : Estimation de la taille des cristallites de ZnTe

2θ (°)		Plan (hkl)	FWHM (°)	Taille (nm)
Observés	JCPDS 15-0746			
25,33	25.27	(111)	0,17	47,70
29,32	29.25	(200)	0,18	44,56
41,93	41.80	(220)	0,21	40,53
49,59	49.49	(311)	0,26	35,63
51,95	51.84	(222)	0,23	38,65
60,76	60.63	(400)	0,31	30,24
66,86	66.74	(331)	0,31	30,31
68,84	68.73	(420)	0,33	28,95
76,51	76.36	(422)	0,39	26,09
82,10	81.96	(511)	0,43	24,34
91,19	91.11	(440)	0,19	57,19
96,76	96.62	(531)	0,54	22,09
98,59	98.45	(600)	0,45	27,14
106,08	105.94	(620)	0,63	20,83

Les valeurs moyennes des tailles des cristallites correspondant aux plans de diffraction sont rapportées dans le tableau III.1, on peut voir que les tailles sont d'ordre nanométrique, elles sont comprises entre 57.19 et 20.31 nm.

Les pics de diffraction sont relativement larges indiquant que les cristallites ont une faible taille (nanométrique).

La méthode hydrothermale a donc permis la synthèse des nanocristaux du tellure de zinc avec une bonne qualité cristalline, des tailles nanométriques et une stabilité à l'ambiante.

### III.2.2.2 Analyse par la DRX des nanoparticules de ZnSe

La figure III.2 représente le diagramme de diffraction des RX des nanoparticules de ZnSe, synthétisées pour être incorporées dans la matrice polymère PVC. En comparant les positions et les intensités des pics observés (Tab.III.2) avec les données de la fiche JCPDS37-1463 on a pu conclure que les cristallites du semi-conducteur ZnSe possèdent une structure cubique à faces centrées (type sphalérite) avec un groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  et des paramètres de maille  $a=b=c=5.6680\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

L'intensité et le profil des pics de diffraction révèlent une bonne cristallinité des particules de ZnSe.

L'élargissement relativement important des pics de diffraction indique que les cristallites ont des tailles d'une échelle nanométrique; elles varient dans le domaine 18.57-30.76 nm (Tab.III.2).

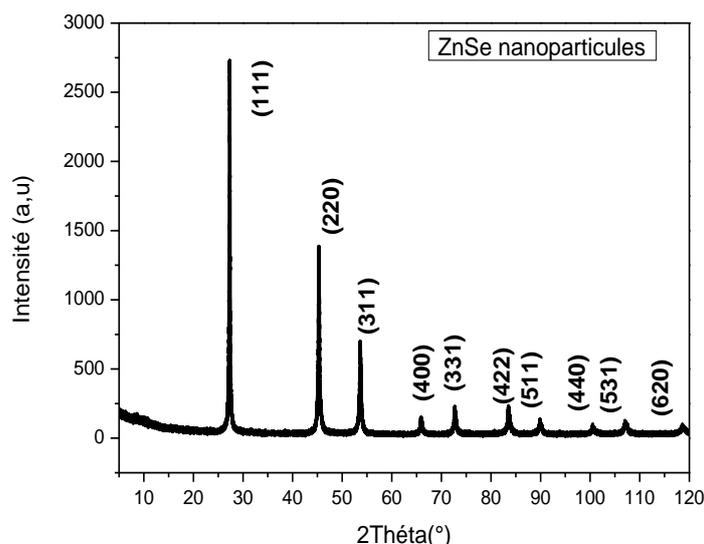


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des RX des nanoparticules de ZnSe

Tableau III.2 : Estimation de la taille des cristallites de ZnSe

No	2Theta (°)		Plans (hkl)	FWHM (°)	Size (nm)
	Observés	JCPDS 37-1463			
1	27.26	27.29	1 1 1	0.266	30.76
2	45.28	45.30	2 2 0	0.368	23.41
3	53.64	53.66	3 1 1	0.433	20.54
4	67.75	65.95	4 0 0	0.396	24.17
5	72.70	72.75	3 3 1	0.464	21.25
6	83.55	83.59	4 2 2	0.573	18.57
7	89.83	89.95	5 1 1	0.533	21.05
8	100.49	100.59	4 4 0	0.435	28.54
9	107.04	107.15	5 3 1	0.664	20.11
10	118.56	118.67	6 2 0	0.698	22.27

Les différentes tailles des cristallites de ZnSe ont été déterminées en utilisant la formule de Scherrer (III.1) [137,138].

La valeur moyenne trouvée est de 23.067 nm et elle confirme la taille nanométrique des cristallites de ZnSe.

### III.2.3 Analyse par diffraction des rayons x des nanocomposites étudiés

#### III.2.3.1 Analyse par la DRX des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

Dans la Figure III.3, sont présentés les diagrammes du PVC pur et des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC contenant des charges en poids de ZnTe de 10, 15, 20, et 25%.

Le spectre du PVC pur ne montre qu'un pic large et de faible intensité au tour de  $2\theta = 24,36^\circ$ , qui est caractéristique du polymère PVC [139].

Cette observation indique que la matrice PVC a un très faible degré de cristallinité. Dans le cas des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC, l'intensité de ce pic diminue quand la concentration en nanoparticules de ZnTe augmente, indiquant une diminution de la cristallinité du PVC et donc conduit à plus d'amorphicité de la matrice PVC [140].

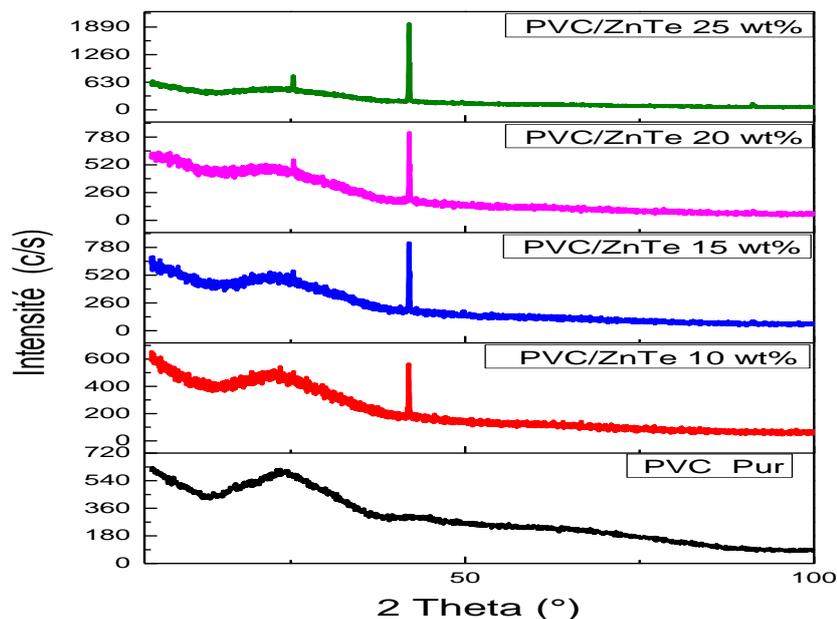


Figure III.3 Comparaison des diagrammes de diffraction des RX du PVC pur avec ceux des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC de différentes concentrations en poids).

Les spectres, correspondant aux films minces des nanocomposites ZnTe/PVC, présentent un pic de diffraction intense à la position angulaire  $2\theta = 41,93^\circ$  et un pic de faible intensité à  $2\theta = 91,19^\circ$  qui correspondent respectivement au plan (220) et à son harmonique (440) de la structure cubique du ZnTe (Tableau III.1). De plus, un très petit pic correspondant au plan (111) est observé à  $2\theta = 25,33^\circ$ . Ce résultat signifie que les nanoparticules de ZnTe présentent une certaine texture et ont une orientation privilégiée le long de l'axe cristallographique [220] perpendiculaire à la surface du substrat. Par contre l'absence de pics supplémentaires indique qu'il n'y a pas eu de réaction chimique dans la solution lors de la fabrication des nanocomposites ZnTe/PVC et donc pas de formation d'une nouvelle phase. Ainsi, la méthode utilisée pour la préparation de nos échantillons permet la fabrication de films minces de nanocomposites hybrides avec des nanoparticules texturées dispersées dans une matrice polymère. Cette texture est un avantage notamment dans le cas des propriétés physiques anisotropes telles que les propriétés optiques

### III.2.3.2 Analyse par la DRX des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

Les spectres de diffraction des rayons X des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC contenant des charges en poids de ZnSe de 10, 15, 20, et 25%. sont représentés sur la Figure III.4. Le spectre du PVC pur ne montre qu'un large et

faible pic au tour de  $2\theta = 24,36^\circ$  qui est caractéristique du polymère PVC [139], cette observation indique que la matrice PVC a un très faible degré de cristallinité (voir chapitre précédent). Dans le cas des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC, l'intensité de ce pic diminue quand la concentration des nanoparticules de ZnSe augmente indiquant une dégradation de la cristallinité de la matrice PVC [140]. Les spectres, correspondant aux films minces des nanocomposites ZnSe/PVC, présentent clairement un pic de diffraction intense à la position angulaire  $2\theta = 45,28^\circ$  correspondant au plan (220) de la structure de ZnSe. Un deuxième pic moins intense correspondant au plan (111) est observé à  $2\theta = 27,25^\circ$ . Aussi un troisième pic de très faible intensité est observé à  $2\theta = 53,84^\circ$  et il correspond au plan de diffraction (311) Fig.III.4. Ce résultat signifie que les nanoparticules de ZnSe présentent une certaine texture et ont une orientation privilégiée le long de l'axe cristallographique [220] perpendiculaire à la surface du substrat. Par ailleurs l'absence de pics supplémentaires indique qu'il n'y a pas eu de réaction chimique dans la solution lors de la fabrication des nanocomposites ZnSe/PVC et donc pas de formation d'une nouvelle phase. Ainsi, la méthode utilisée pour la préparation de nos échantillons permet la fabrication de films minces nanocomposites hybrides avec des nanoparticules texturées et dispersées dans la matrice polymère PVC. Cette texture est un avantage notamment dans le cas de propriétés physiques anisotropes telles que les propriétés optiques.

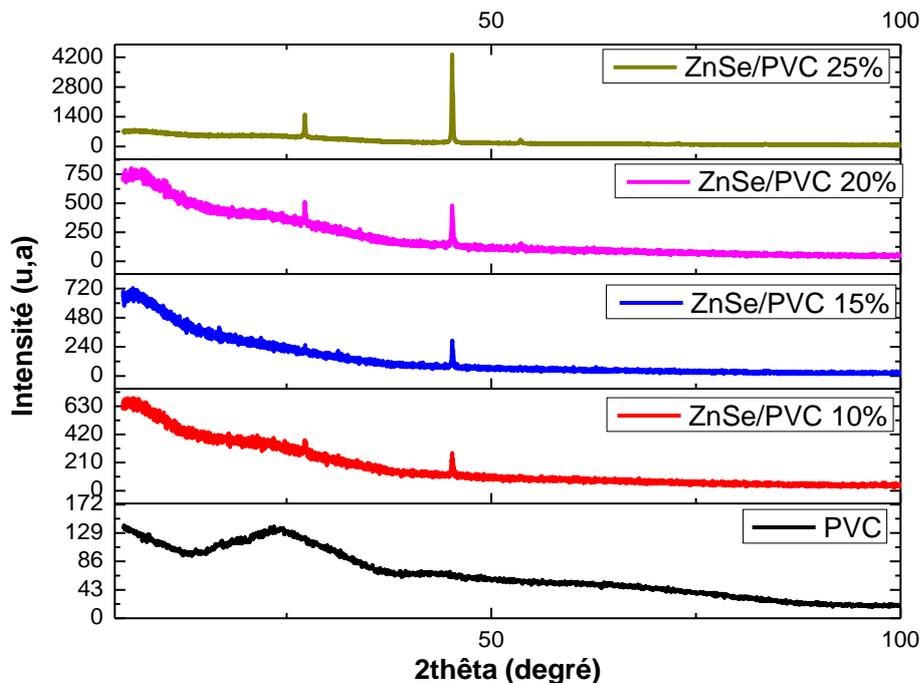


Figure III.4 : Diagrammes de diffraction des RX du PVC pur et des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

Le tableau III.3 regroupe les paramètres de diffraction X des nanocomposites ZnSe/PVC et les valeurs des tailles des cristallites de ZnSe (calculées en utilisant la formule de Scherrer). Les valeurs trouvées (Tableau III.3) confirment la taille nanométrique des cristallites de ZnSe.

Tableau III.3 paramètres de diffraction X des nanocomposites ZnSe/PVC et les valeurs des tailles des cristallites de ZnSe

Nanocomposite	Angle de Diffraction 2 Theta (°)	Plan de Diffraction (hkl)	FWHM (°)	Taille (nm)
ZnSe/PVC 10%	27.216	(111)	0.614	13.9
	45.250	(220)	0.205	48.9
ZnSe/PVC 15%	27.288	(111)	0.205	45.9
	45.224	(220)	0.047	43.0
ZnSe/PVC 20%	27.231	(111)	0.153	53.3
	45.214	(220)	0.921	45.6
ZnSe/PVC 25%	27.225	(111)	0.203	40.3
	45.233	(220)	0.216	39.8

### Remarques

On note un léger décalage dans la position des pics correspondant aux cristallites des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe. Ce décalage provient du fait que les cristallites de ZnTe et ZnSe sont de très faible taille et que le rapport surface/volume est très grand et que la contribution à la diffraction par les atomes de surface est plus importante. Or, on observe souvent une certaine relaxation au niveau de la surface qui modifie les distances inter-plans (deviennent petites) et par conséquent on obtient des pics de diffraction à des positions légèrement décalées par rapport à celles du cristal massif [141].

De plus, les défauts de surface ou en volume, dont ne sont pas exemptes les cristallites malgré leur faible taille contribuent à rompre la continuité des plans et ainsi perturbent la diffraction. La contraction des distances inter-plans atomiques n'est pas la même pour toutes les cristallites. Donc les rayons X ne diffractent plus dans la même direction ce qui conduit à un élargissement des pics dus aux très petites tailles. Dans les différents nanocomposites (ZnTe/PVC et ZnSe/PVC) élaborés et analysés par la diffraction des rayons X, le décalage observé pour les pics de diffraction relatifs aux cristallites de ZnTe et ZnSe peut être expliqué

par la contraction des paramètres de maille due à la faible taille des cristallites de ZnTe ou de ZnSe dont les tailles calculées sont d'ordre nanométrique [142]. Les tailles calculées par la relation de Scherrer représentent des valeurs moyennes suivant une direction donnée.

### III.3 ANALYSE PAR FT-IR DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIÉS

#### III.3.1 Analyse par FT-IR des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

La figure III.5 montre les spectres de transmission infrarouge ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnTe/PVC contenant des charges de 10, 15, 20 et 25% en poids de nanoparticules de ZnTe. Les principales fréquences de vibration caractéristiques du PVC sont observées à  $1332$ ,  $1005$  et  $760\text{ cm}^{-1}$  et sont respectivement associées à la flexion C-H du basculement  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  [143] et à l'étirement C-Cl [144]. D'autres bandes sont observées à  $1739\text{ cm}^{-1}$  et  $1566\text{ cm}^{-1}$ , elles ont été attribuées à l'étirement C=C dans le dichloré alcènes et à l'étirement C=C dans les alcènes monochlorés [145]. La bande à  $1424\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration ciseaux de  $\text{CH}_2$  [146] et celle à  $1252\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de  $\text{CH}_2$  [147].

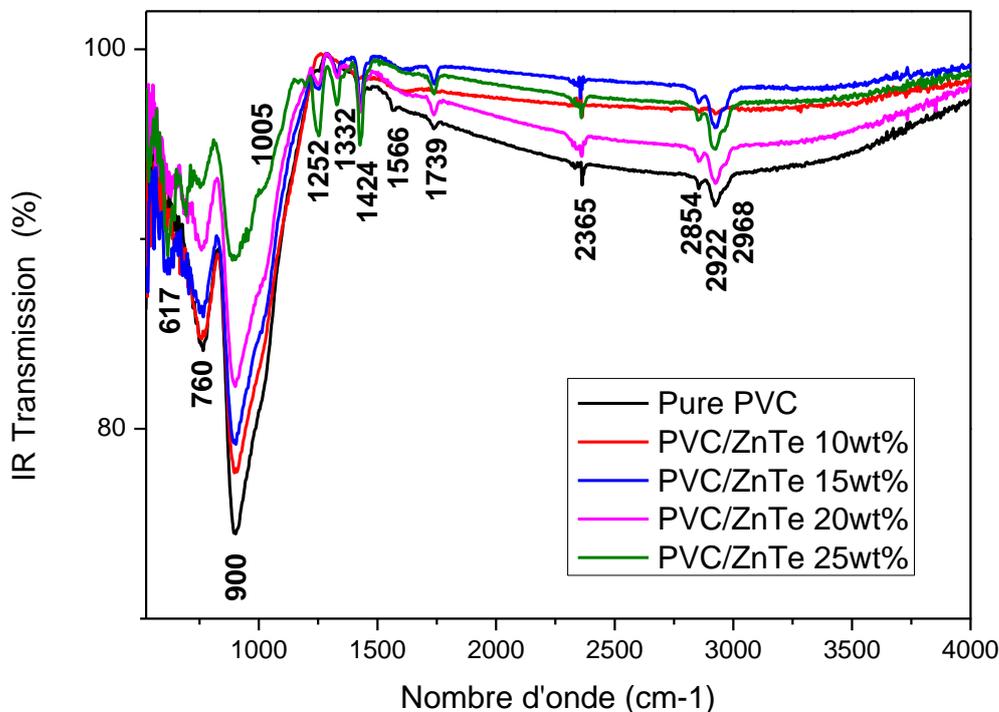


Figure III.5 : Spectres de transmission FT-IR des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnTe/PVC

On note qu'il existe des écarts dans les fréquences des bandes infrarouges du PVC, qui peuvent être liés au degré de cristallisation, à la longueur des chaînes polymériques et à leur interpénétration. On peut aussi voir que l'intensité des bandes est significativement influencée par le taux de charge de ZnTe, elle diminue avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules de ZnTe. L'effet du niveau du taux de charge en ZnTe sur l'intensité relative des bandes peut aider à estimer la déformation structurale des chaînes du PVC [148]. Les autres bandes observées dans la gamme 2000–3000  $\text{cm}^{-1}$  sont situées à 2365, 2854, 2922 et 2968  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux dernières bandes sont respectivement associées à l'étirement asymétrique et symétrique de  $\text{CH}_2$  et la bande à 2854  $\text{cm}^{-1}$  a été corrélée à la vibration d'étirement de la liaison C–H [149]. La bande à 900  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la structure syndiotactique et est attribuée aux groupes vibratoires basculants [150]. La bande à 617  $\text{cm}^{-1}$  est affectée à la flexion OH hors plan [150]. Enfin les bandes faibles apparaissant vers 2365  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à l'attraction du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère [151].

Les spectres FTIR des nanocomposites ZnTe/PVC ne présentent aucun décalage dans les bandes par rapport à celui du PVC pur, suggérant une très faible interaction en terme de liaison chimique entre le PVC et les nanoparticules de ZnTe [152]

### III.3.2 Analyse par FT-IR des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

La Figure III.6 montre les spectres de transmission infrarouge (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC avec des charges de 15, 20 et 25 % en poids de ZnSe. Les principales fréquences de vibration caractéristiques du PVC sont observées à 1326, 996, 756 et  $\text{cm}^{-1}$  et sont respectivement associées à la flexion C-H du basculement  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  [143] et à l'étirement de la liaison C–Cl [144]. D'autres bandes sont observées à 1741  $\text{cm}^{-1}$  et 1541  $\text{cm}^{-1}$ , elles ont été attribuées à l'étirement C=C dans les alcènes dichlorés et à l'étirement C=C dans les alcènes monochlorés [145]. La bande à 1424  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration ciseau des  $\text{CH}_2$  [25] et celle à 1256  $\text{cm}^{-1}$  est due aux oscillations de  $\text{CH}_2$  [147].

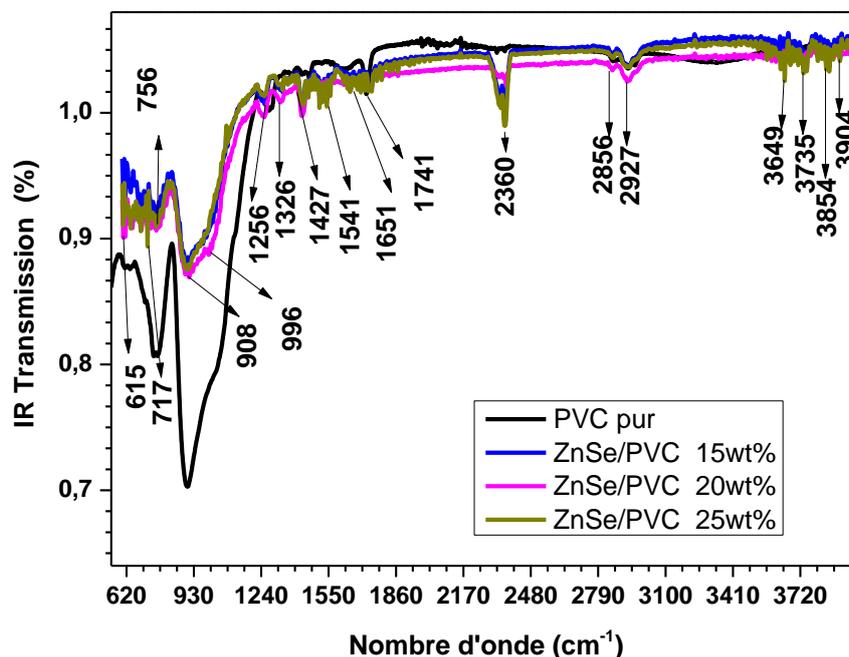


Figure III.6 : Spectres de transmission infrarouge du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC

On note qu'il existe des écarts dans les fréquences des bandes infrarouges du PVC, qui peuvent être liés au degré de cristallisation, à la longueur des chaînes polymériques du PVC et à leur interpénétration. On peut aussi voir que l'intensité des bandes est significativement influencée par l'incorporation de ZnSe et elle diminue avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de ZnSe. L'effet du niveau de la concentration en ZnSe sur l'intensité relative des bandes peut aider à estimer la déformation structurale des chaînes du PVC [148].

Les autres bandes observées dans la gamme ( $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) sont situées à 2360, 2856 et  $2927\text{ cm}^{-1}$ . Les deux dernières bandes sont respectivement associées à l'étirement asymétrique et symétrique de  $\text{CH}_2$  et la bande à  $2856\text{ cm}^{-1}$  a été corrélée à la vibration d'étirement de la liaison C-H [149]. La bande à  $908\text{ cm}^{-1}$  a été liée à la structure syndiotactique et est attribuée aux groupes vibratoires basculants [150]. La bande à  $615\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la flexion OH hors plan [150]. Enfin les bandes faibles apparaissant vers  $2360\text{ cm}^{-1}$  sont dues à l'attraction du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère [151].

Les spectres FTIR des nanocomposites ZnSe/PVC ne présentent aucun décalage dans les bandes par rapport à celui du PVC pur, suggérant une très faible interaction en terme de liaison chimique entre le PVC et les nanoparticules de ZnSe [152].

## III.4 ANALYSE PAR $\mu$ -RAMAN DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIÉS

### III.4.1 Analyse par $\mu$ -raman des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

La spectroscopie Raman, qui est une sonde sensible aux arrangements atomiques et aux vibrations des liaisons dans les matériaux, est également largement utilisée pour étudier la nature microstructurale des nanomatériaux. Les spectres Raman enregistrés des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC sont présentés dans la Figure III.7. La puissance et la longueur d'onde du laser utilisé sont respectivement de 15 mW et 473 nm.

A partir des spectres, nous pouvons observer des modes de vibration avec des fréquences comprises entre 40 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes de basses fréquences à 42, 75, 120, 357 et 447  $\text{cm}^{-1}$  sont propres aux nanoparticules de ZnTe comme rapporté dans des travaux de recherche [153, 154]. Les fréquences des modes de vibration à 566, 614, 631 et 694  $\text{cm}^{-1}$  sont en accord avec celles précédemment établies par de nombreux auteurs pour la liaison C–Cl dans le polymère PVC à phase non cristalline [155]. Les bandes observées aux fréquences 792, 996, 1095 et 1165  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la présence de molécules résiduelles du solvant THF utilisé dans la préparation des films [156, 157]. Les autres modes de vibration associés au polymère PVC sont localisés à 1316, 1425 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , ils sont liés aux vibrations de la liaison C–H [148, 158, 159].

De plus on peut noter l'augmentation de l'intensité des pics lorsque la concentration des nanoparticules de ZnTe augmente. Pour les pics correspondant au ZnTe, on sait que l'intensité Raman est proportionnelle à la concentration de ZnTe dans le matériau, tandis que pour les pics correspondant à la liaison C–Cl du PVC l'intensité augmente car le degré de cristallinité de la matrice PVC diminue [155] lorsque la concentration des nanoparticules de ZnTe augmente comme cela a été observé sur les diagrammes de DRX (Figure III.4).

L'intensité des pics liés au solvant THF augmente probablement en raison de l'augmentation des molécules de THF piégées entre les chaînes du polymère PVC et les nanoparticules de ZnTe.

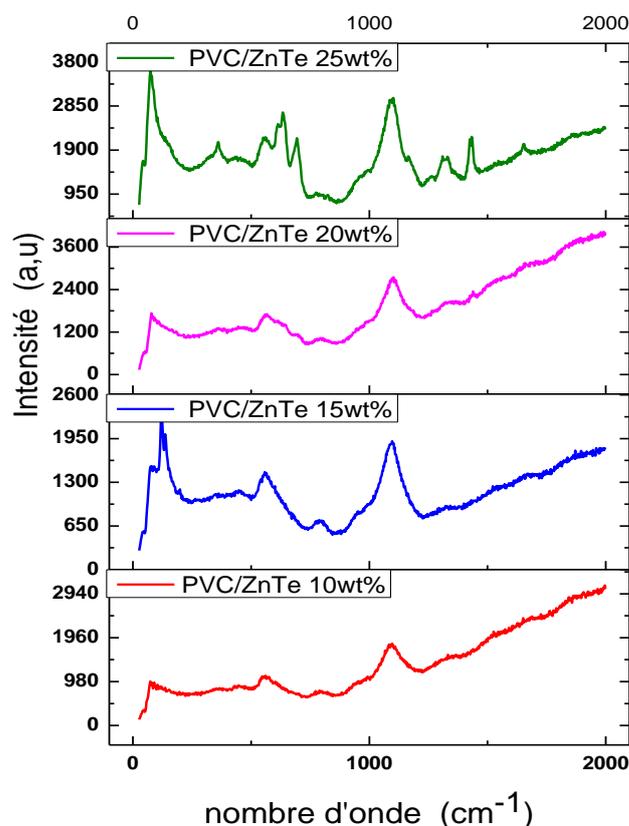


Figure III.7 : Spectres Raman des films minces des nanocomposites PVC/ZnTe

#### III.4.2 Analyse par $\mu$ -Raman des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle caractéristique du composé étudié et elle permet de façon rapide son identification au niveau moléculaire et parfois donne des informations sur sa symétrie cristalline.

La Figure III.8 (a,b) présente les spectres Raman du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC préparés avec des charges en ZnSe de 10, 15, 20 et 25% en poids. On peut observer des pics qui sont situés à 199, 241, 490, 736, 982, 1345, 1591 et 1837 $\text{cm}^{-1}$ . Les pics situés à environ 199, 241 et 490  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux modes phononiques TO, LO et 2LO du ZnSe [160–164]. Les pics et les bandes à 736, 982, 1345, 1591 et 1837 $\text{cm}^{-1}$  sont présents dans l'ensemble des spectres (PVC pur et nanocomposites ZnSe/PVC), on peut donc déduire qu'ils sont caractéristiques du PVC. Ils ont été déjà mis en évidence par plusieurs auteurs [165-168]. Le pic situé à 199  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux phonons optiques transversaux (TO) et celui à 250  $\text{cm}^{-1}$  est aussi attribué aux phonons optiques longitudinaux (LO) de ZnSe (structure cubique) [169-171].

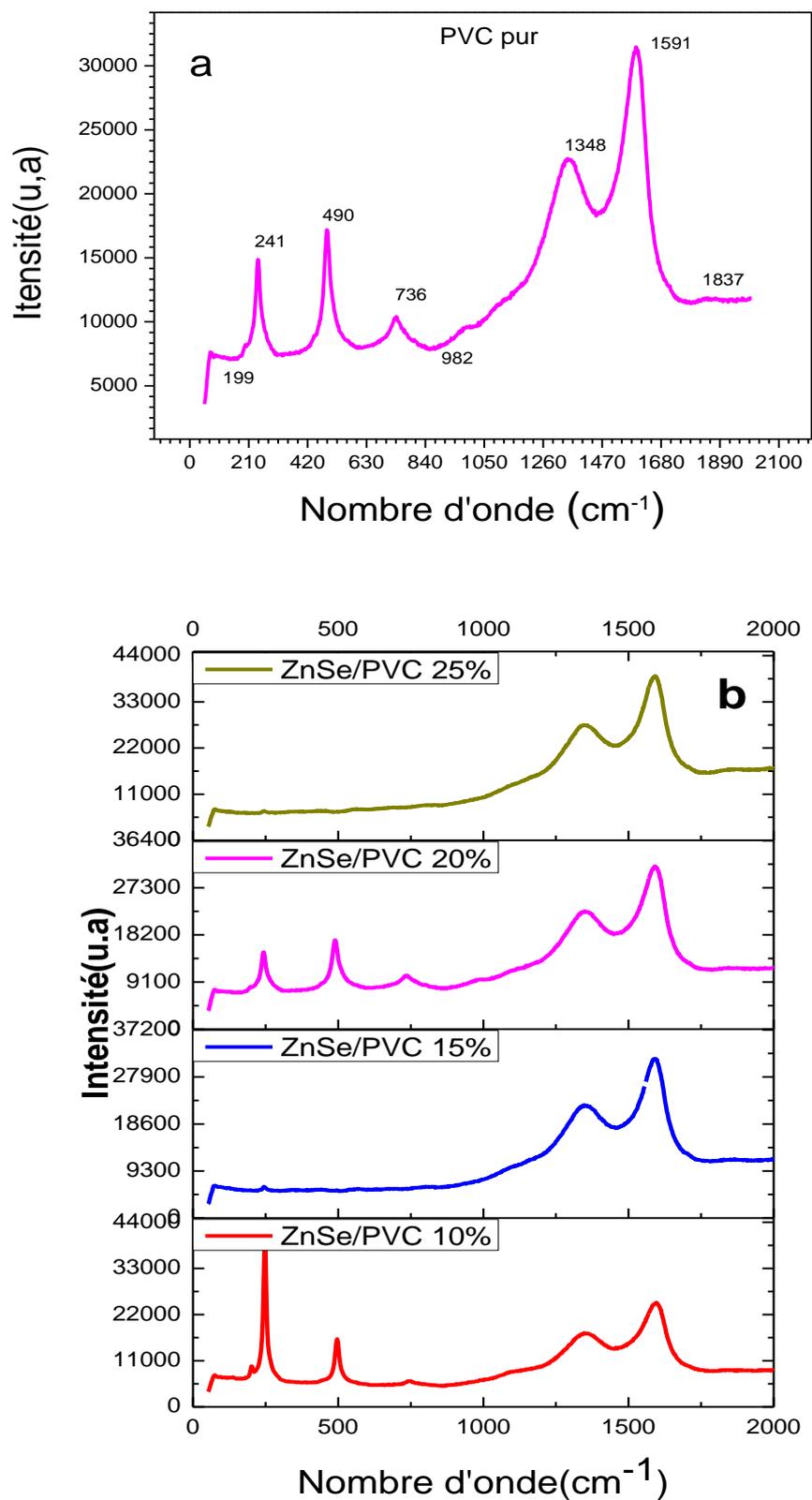


Figure III.8 : Spectres Raman du PVC pur (a) et des nanocomposites ZnSe/PVC préparés avec des charges en ZnSe de 10, 15, 20 et 25% en poids(b)

Ces modes de vibration sont observés dans le cas de ZnSe massif aux fréquences 210 et 255  $\text{cm}^{-1}$  [172,173]. Le décalage observé dans le cas de nos échantillons est dû à l'effet de confinement induit par la très faible taille (Tabl. III.3) des cristallites de ZnSe.

Le pic correspondant au semi-conducteur ZnSe est de faible intensité ce qui renseigne sur la faible concentration des cristallites de ZnSe dans la matrice PVC.

### III.5 ANALYSE PAR AFM DES FILMS MINCES DES NANOCOMPOSITES ETUDIÉS

#### III.5.1 Analyse par AFM des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

Des informations supplémentaires sur les propriétés structurales des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC peuvent être déduites de l'analyse par microscopie AFM. La topographie de leur surface et la distribution des particules de ZnTe ont été étudiées à l'aide des figures III.9 a et b qui montrent respectivement des images topographiques tridimensionnelles (3D) et bidimensionnelles (2D) de la surface des films. Des agrégats formés par coalescence des cristallites (particules) de ZnTe sont bien visibles à la surface des films. La formation d'agrégats est favorisée par la petite taille (nanométrique) des cristallites de ZnTe qui conduit à minimiser l'énergie de surface des particules [174]. Ces agrégats sont dispersés de manière aléatoire et sont de tailles différentes pouvant atteindre plus de 5  $\mu\text{m}$ .

Les tailles des agrégats sont plusieurs fois plus grandes que celles calculées à partir des données de DRX par l'équation de Scherrer qui exprime uniquement le diamètre moyen  $D$  des plans de diffraction des cristallites de ZnTe supposées de forme sphérique.

Aussi, on peut observer à partir de la figure III.9b que les agrégats de ZnTe ont une forme aplatie avec des faces latérales orientées selon la direction de tirage des films. Cette remarque confirme le résultat de l'analyse DRX concernant l'orientation préférée des cristallites de ZnTe le long de l'axe cristallographique [220].

Sur la base de ce résultat, on peut affirmer que la méthode d'élaboration utilisée pour la préparation des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC étudiés permet d'avoir une orientation commune pour toutes les cristallites de ZnTe incorporées dans la matrice polymère PVC. Cette caractéristique peut être considérée comme un avantage dans des applications spécifiques.

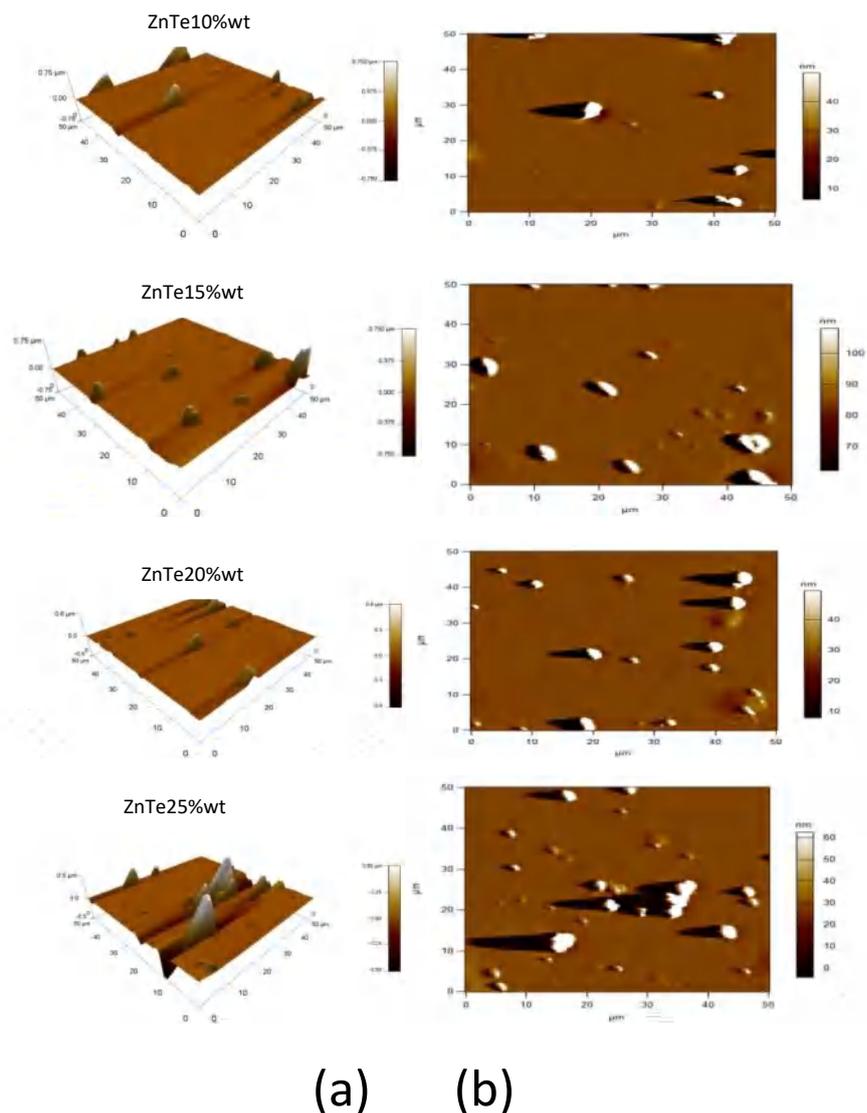


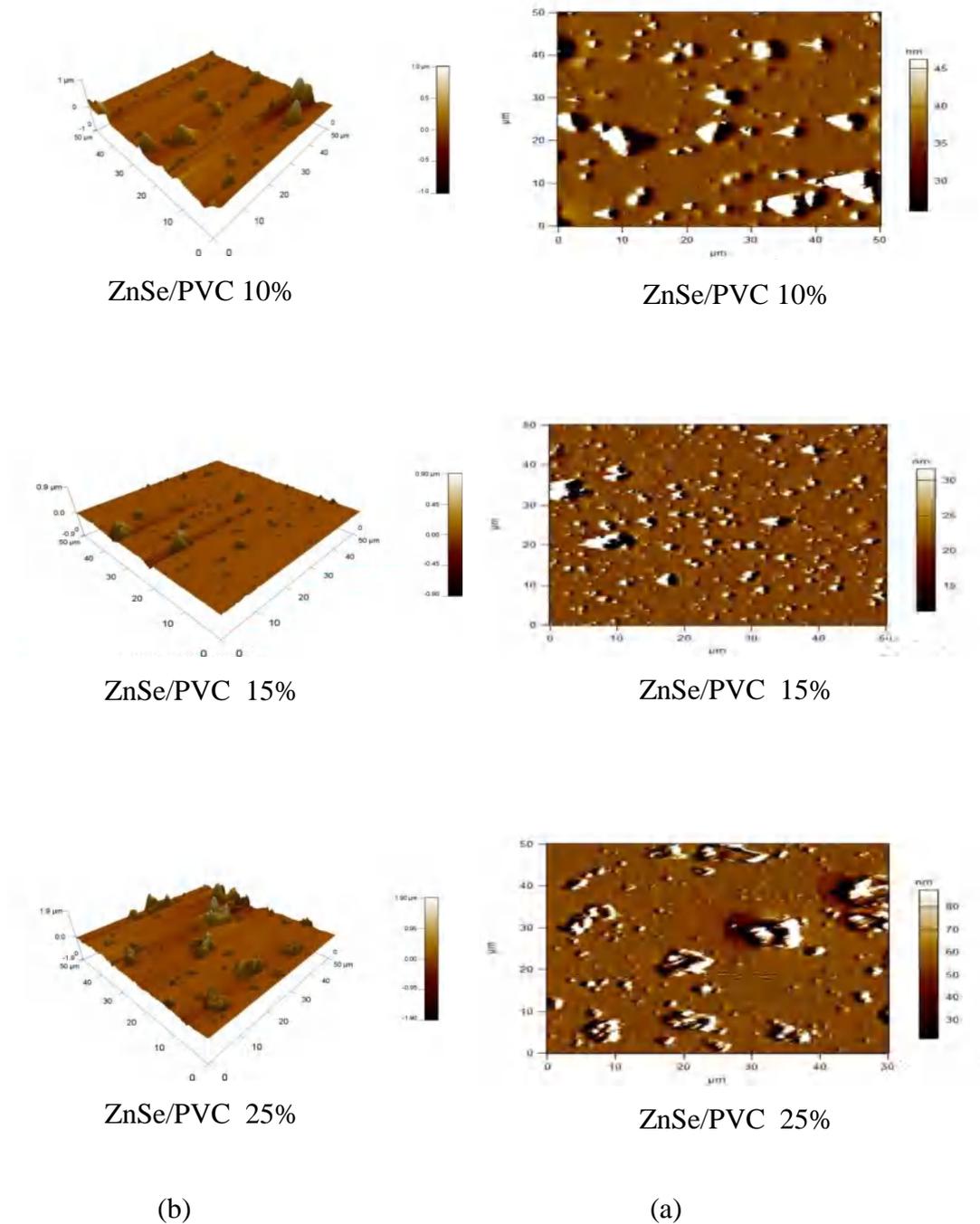
Figure III.9 : Images Topographiques de la surface des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC ; (a) à 3D et (b) à 2D

### III.5.2 Analyse par AFM des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

A l'échelle nanométrique, les forces interatomiques (forces électrostatiques, de Van der Waals, etc....) ne sont plus négligeables et elles doivent être prises en compte dans les mesures pour caractériser les états de surface de certains matériaux.

La figure III.10 (a) montre les images 2D topographiques des surfaces des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC. Elles permettent d'observer l'incorporation des nanocristallites (en clair) de ZnSe dans la matrice hôte PVC. Ces cristallites présentent une répartition relativement homogène et leur concentration augmente avec la quantité des nanoparticules de ZnSe introduite initialement.

La Figure III.10 (b) présente les images 3D des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC. On constate une faible fluctuation de la surface qui est de l'ordre de quelques nanomètres.



Figures III.10: (a) les images topographiques des surfaces des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC et (b) la rugosité de la surface des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC.

### III.6 CONCLUSION

Les travaux réalisés sont axés sur la synthèse des nanoparticules semi-conductrices de ZnTe et de ZnSe par la méthode hydrothermale et la fabrication de films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC déposés par la technique du Dip-Coating. Dans les différents nanocomposites (ZnTe /PVC et ZnSe/PVC) élaborés et analysés par la diffraction des rayons X, le décalage observé pour les pics de diffraction relatifs aux cristallites de ZnTe et ZnSe peut être expliqué par la contraction des paramètres de maille due à la faible taille des cristallites de ZnTe ou de ZnSe dont les tailles calculées sont d'ordre nanométrique. Les cristallites de ZnTe ou de ZnSe dans les nanocomposites présentent une certaine texture par rapport à la surface du substrat en verre.

Les résultats obtenus par DRX, FT-IR et analyse Raman des films démontrent l'influence mutuelle des deux composants (matrice PVC et nanoparticules de ZnTe ou ZnSe) sur les propriétés structurales des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC.

***CHAPITRE IV***

***CARACTERISATION OPTIQUE ET ELECTRIQUE***

***DES NANOPARTICULES DE ZnTe ET ZnSe ET  
DES***

***NANOCOMPOSITES ZnTe/PVC ET ZnSe/PVC***

## IV.1 INTRODUCTION

Les propriétés optiques des solides à structure du type zinc blende ou wurtzite dans la région d'absorption électronique inter-bandes (bande de valence et bande de conduction) ont fait l'objet d'un intérêt considérable [1]. Parmi eux, les phases sélénure et tellure de zinc (ZnSe, ZnTe) sont des candidats principaux pour la technologie des dispositifs optiques tels que les écrans visuels, les mémoires optiques à haute densité, les conducteurs transparents, les dispositifs lasers à solide, les photodétecteurs et les cellules solaires [2, 3]. Le ZnSe et le ZnTe sont des semi-conducteurs de la famille II-VI, avec des bandes interdites directes de 2,8 eV pour le premier et 2.26 eV pour le deuxième, à température ambiante. Ils ont été largement étudiés au cours des dernières années en raison des propriétés très intéressantes qu'ils ont révélées. Les deux matériaux ZnTe et ZnSe sont très similaires dans la plupart de leurs propriétés mais ils se comportent différemment lors d'un dopage pour la fabrication d'un semi-conducteur du type n ou type p. Le ZnSe peut être facilement dopé en semi-conducteur du type n alors que le ZnTe en semi-conducteur du type p. Dans une perspective de comparaison, nous avons fabriqué les nanocomposites ZnSe/PVC dans le but de mettre en évidence leur comportement optique et le comparer avec celui des nanocomposites ZnTe/PVC.

## IV.2 CARACTÉRISATION OPTIQUE DES NANOCOMPOSITES ETUDIÉS

### IV.2.1 Caractérisation optique des nanocomposites ZnTe/PVC

#### IV.2.1.1 Transmittance UV-Visible des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

La figure IV.1 montre les spectres de transmittance optique, dans le domaine UV-Visible, pour des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnTe/PVC. Dans le domaine visible, la transmittance du PVC pur est d'environ 90 % et elle diminue pour atteindre 80 % pour les films minces des nanocomposites ZnTe/PVC lorsque la concentration des nanoparticules de ZnTe augmente jusqu'à 25 % en poids. Cette réduction de la transmittance est causée par la diffusion de la lumière visible à l'interface entre la matrice de PVC et les nanoparticules de ZnTe.

Aux longueurs d'onde supérieures à 500 nm, les spectres affichent une transmittance approximativement constante, tandis qu'aux courtes longueurs d'onde un bord d'absorption abrupt est observé autour de 325 nm mais avec un léger décalage vers le rouge lorsque la concentration des nanoparticules de ZnTe augmente. Des résultats similaires ont été observés pour les nanocomposites PVC/CuO [178], PVC/ZnO [179], PVC/SnO<sub>2</sub> [157], PVC/CdO [180] et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVC [181].

Le décalage vers le rouge est dû aux changements de la longueur et de l'empilement des chaînes du PVC qui sont causés par l'incorporation des nanoparticules de ZnTe qui a été confirmée par l'amorphicité des films du PVC révélée par l'analyse aux rayons X (Fig. III.2).

D'autre part, l'évolution des spectres FT-IR et Raman en fonction de la concentration des nanoparticules de ZnTe (Fig.III.5 et 7) indique un changement des modes de vibration des molécules du système ZnTe/PVC et conduit par conséquent à un comportement optique différent.

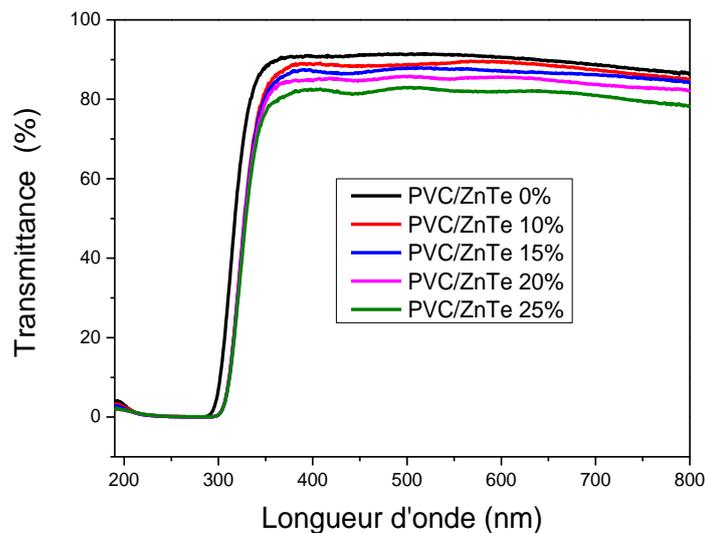


Figure IV.1 : Spectres de transmission optique des films minces du PVC pur et des nanocomposites PVC/ZnTe

#### IV.2.1.2 Absorbance UV-Visible des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

L'absorption fondamentale est liée à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction et permet de connaître la nature et la valeur de la bande interdite optique. La valeur du gap des polymères et particulièrement du PVC dépend de certains paramètres tels que le degré de pureté, la température, le degré de cristallinité, la nature du solvant utilisé ainsi que les défauts et déformations du matériau. Ils conduisent généralement à une diminution du gap. Par conséquent, l'incorporation d'additifs, comme les nanoparticules de ZnTe, dans le polymère PVC peut modifier considérablement ses propriétés optiques.

La plupart des polymères absorbent la lumière dans la région UV, cette absorption est due aux transitions entre les niveaux d'énergie électronique des liaisons au sein de ces matériaux. Pour le polymère PVC, généralement, deux bandes de transitions électroniques apparaissent dans la région des longueurs d'onde UV à environ 286 et 197 nm [157, 182], qui

sont respectivement attribuées à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  associée à la liaison non-saturée C=O qui a été observée dans les spectres FT-IR à environ  $1739\text{ cm}^{-1}$  et à la liaison C-Cl observée à  $760\text{ cm}^{-1}$  [144, 152, 183]. L'intensité et la position de ces bandes d'absorbance sont souvent influencées par l'état structurel du polymère [184].

Les spectres d'absorption optique, dans la gamme UV-Visible, des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC sont montrés dans la Figure IV.2. La bande à 197 nm est décalée vers 249 nm en raison du faible degré de cristallinité des films du PVC (Fig. III.3) qui conduit à la formation d'états localisés [102] et par conséquent on observe une bande d'absorbance étendue entre environ 200 et 300 nm [184-186].

Le léger décalage observé vers le rouge du bord d'absorption à environ 325 nm pour les films ZnTe/PVC par rapport à celui du film du PVC pur peut être attribué à l'interaction due à la liaison hydrogène entre les ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface des nanoparticules de ZnTe et le groupe -OH adjacent du PVC [150].

Le faible décalage du bord d'absorption permet de déduire une faible interaction entre la matrice PVC et les nanoparticules de ZnTe. On peut également voir que globalement l'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de ZnTe. De plus dans le domaine visible apparaît une bande d'absorption à 445 nm qui est principalement due aux transitions électroniques inter-bandes dans les nanoparticules du semi-conducteur ZnTe (Figure IV.2).

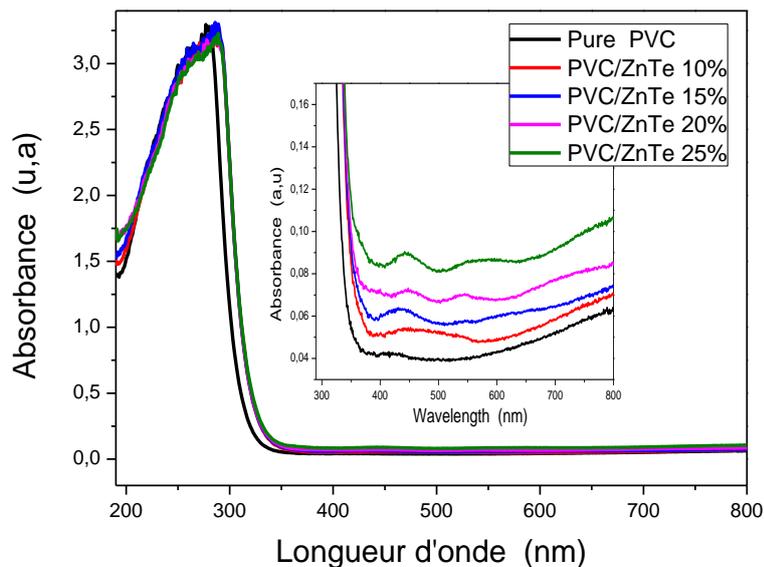


Figure IV.2: Spectres d'absorbance des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnTe/PVC

La valeur de l'énergie de gap pour le cristal de ZnTe massif a été rapportée comme étant 2,25 eV (~550 nm) [187], ce léger décalage vers le bleu est dû à l'effet de confinement quantique bien connu causé par la taille nanométrique des cristallites de ZnTe (Tableau III.1).

Comme on le sait, à une taille de particule ( $D = 2R$ ) similaire ou inférieure au rayon excitonique de Bohr  $R_B$ , ( $R_B = 6,76,8$  nm pour le matériau massif ZnTe [188, 189]), le confinement peut avoir lieu [190]. Kayanuma [191] a également montré que le confinement individuel des particules apparaît lorsque  $R/R_B \leq 2$ , le confinement des excitons lorsque  $R/R_B \geq 4$  et le confinement intermédiaire lorsque  $2 \leq R/R_B \leq 4$ . Ainsi on en déduit que les nanoparticules de ZnTe incorporées dans les films PVC ont plutôt un confinement intermédiaire dont l'influence sur l'énergie du gap et des bandes d'émission PL est relativement faible [190].

De plus, les spectres des nanocomposites ZnTe/PVC avec des concentrations plus élevées de 20 et 25 % en poids des nanoparticules de ZnTe montrent une bande d'absorption supplémentaire de faible intensité à environ 570 nm, elle est attribuée à des défauts dans les nanoparticules de ZnTe comme un excès d'atomes d'oxygène qui peut se produire pendant le processus de synthèse [192]. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite des échantillons des nanocomposites ZnTe/PVC, la relation de Tauc (2) a été utilisée [193].

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (épaisseur des couches est  $d \approx 800$  nm),  $A$  est une constante indépendante de l'énergie et  $n$  est égal à 2 pour une transition électronique directe.

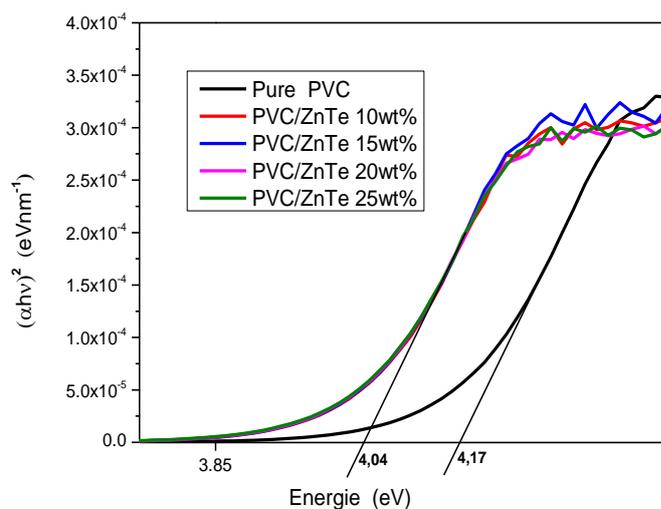


Figure IV.3: Gap optique du PVC pur et des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

L'équation (2) donne l'énergie de la bande interdite directe ( $E_g$ ), lorsque la partie droite de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  est extrapolée au point  $\alpha=0$ . La valeur estimée de l'énergie de la bande interdite (Fig. IV.3) pour le film du PVC pur est de 4,17 eV, elle est en accord avec la valeur rapportée dans les travaux antérieurs [140, 194]. Pour les films des nanocomposites ZnTe/PVC les valeurs sont proches de 4,04 eV.

La petite différence  $\Delta E_g = (4.17 - 4.04) \text{ eV} = 0,13 \text{ eV}$  du gap est liée à la faible interaction entre la matrice PVC et les nanoparticules de ZnTe, car pour les concentrations de dopage utilisées (10 à 25 % en poids) la formation d'agrégats de nanoparticules de ZnTe est probable et tend à limiter la surface d'interaction avec le polymère PVC.

L'incorporation des nanoparticules de ZnTe dans le polymère PVC a induit un nouveau comportement optique des nanocomposites ZnTe/PVC qui se caractérise par un gap optique intermédiaire ( $E_g(\text{PVC}) > E_g(\text{Composite}) > E_g(\text{ZnTe})$ ) et une transmittance optique comprise entre 90 et 80 % dans le domaine visible.

#### IV.2.1.3 Photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

Les spectres de photoluminescence des deux poudres du PVC et de ZnTe utilisées dans la fabrication des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC sont illustrés sur les Figures IV.4 et 5 respectivement.

On peut noter, sur la figure IV.4 que la poudre du PVC pur présente une intense bande d'émission bleue avec un maximum d'intensité à 467 nm (2,65 eV). Cette émission bleue est caractéristique du polymère PVC [187, 195] et est due à la fluorescence excimère du PVC correspondant à la transition  $\pi^*-\pi$  [196]. Cette bande présente des épaulements, à 480 et 492 nm, qui peuvent être dus aux niveaux d'énergie piégés créés par les impuretés dans le PVC.

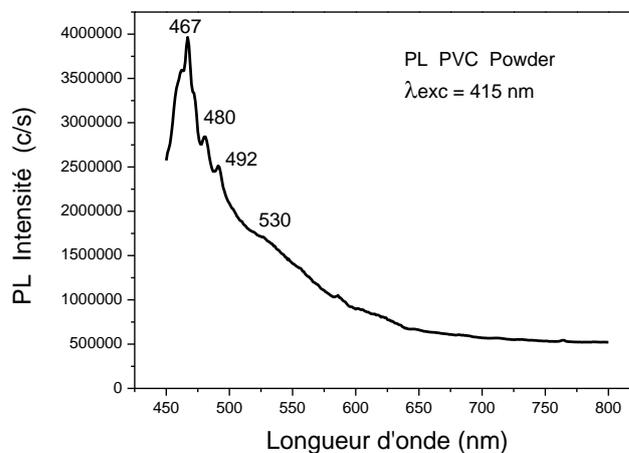


Figure IV.4 : Spectre de photoluminescence de la poudre du PVC

Une seconde bande d'émission apparaît vers 530 nm (2,33 eV), elle est moins intense et elle appartient à la phosphorescence excimère qui fait intervenir le triplet excimer [196-189]. Comme prévu, l'émission du polymère PVC est dominée par la fluorescence excimère [189].

La Figure IV.5 présente, pour la poudre de ZnTe, une bande d'émission rouge intense à 686 nm (1,80 eV) et une faible bande d'émission bleue à 464 nm (2,67 eV).

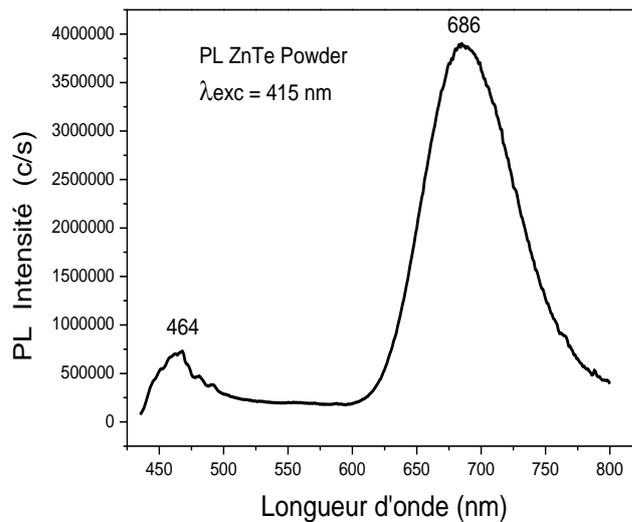


Figure IV.5 : Spectre de photoluminescence de la poudre de ZnTe

Cette dernière émission est proche de l'émission du bord de bande liée aux excitons du ZnTe massif (2,25 eV) [152, 200] mais avec un décalage vers le bleu de [(2,67 - 2,25) eV = 0,42 eV] qui est dû au confinement quantique intermédiaire démontré lors de l'étude des spectres d'absorbance UV-Visible. Alors que la forte émission à 686 nm est due à des défauts d'oxygène [192, 201] apparaissant lors de la synthèse des particules de ZnTe.

Cette forte émission indique une transition fortement radiative et est donc une caractéristique hautement souhaitable pour les dispositifs de cellules solaires à bande intermédiaire [192, 200, 201].

Pour les couches minces des nanocomposites ZnTe/PVC, les spectres de photoluminescence (Figure IV.6) affichent trois bandes d'émission à environ 466 nm (bleu), 525 nm (vert) et 686 nm (rouge).

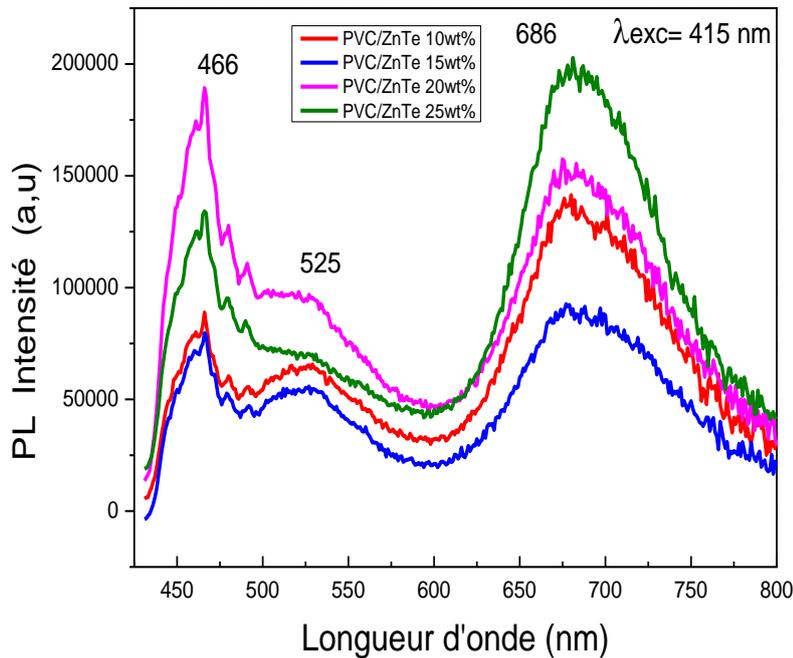


Figure IV.6 : Spectres de photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC

Pour la poudre du PVC, on peut observer la bande d'émission à 467 nm de la fluorescence excimère [196], tandis que l'irradiation des nanocomposites ZnTe/PVC avec une longueur d'onde de 415 nm conduit à l'excitation à la fois des molécules du PVC et des nanoparticules de ZnTe qui est suivie d'une luminescence avec un maximum à 466 nm.

Les deux émissions, à partir de la matrice PVC et des nanoparticules de ZnTe, se chevauchent ce qui donne une bande d'émission de forte intensité. L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de ZnTe [202] et par conséquent, l'intensité à 466 nm est fortement augmentée.

L'apparition de la bande de phosphorescence à 525 nm est due à la formation de triplets excimères qui sont liés à la présence d'excimères [203] car la grande efficacité de transfert d'énergie à l'état solide des polymères, fait que les espèces émettrices peuvent ne pas être les chromophores initialement excités [199]. L'intensité de cette bande (525 nm) est relativement faible mais augmente également avec la concentration des nanoparticules de ZnTe.

Enfin, l'intensité de la forte bande lumineuse à 686 nm qui est due aux défauts d'oxygène dans les nanoparticules de ZnTe est affectée par le taux des nanoparticules de

ZnTe ainsi que par le processus de transfert d'énergie. Ainsi, la bande d'absorption optique à 570 nm est cohérente avec les caractéristiques de photoluminescence et est par conséquent attribuée aux défauts d'oxygène dans les nanoparticules de ZnTe [192].

Le transfert d'énergie des chaînes du PVC vers les cristallites de ZnTe se produit par le mécanisme de Forster en raison du chevauchement spectral des bandes de luminescence du PVC et de la bande d'absorption à 570 nm des cristallites de ZnTe [204, 205].

Pour les concentrations relativement faibles de nanoparticules de ZnTe (10 % et 15 %) l'intensité à 686 nm augmente avec la concentration des nanoparticules de ZnTe, mais pour les concentrations élevées (20% et 25%) la situation est inversée en raison de l'effet bien connu d'agrégation des nanoparticules de ZnTe qui conduit à une diminution de la surface de l'interface entre le polymère PVC et le semi-conducteur ZnTe et limite le transfert d'énergie. Ainsi une concentration optimale des nanoparticules de ZnTe favoriserait une intensité plus importante de la luminescence des nanocomposites ZnTe/PVC.

## **IV.2.2 Caractérisation optique des nanocomposites ZnSe/PVC**

### **IV.2.2.1 Transmittance UV-Visible des nanocomposites ZnSe/PVC**

La figure IV.7 montre les spectres de transmittance optique, dans le domaine UV-Visible, pour des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC.

Dans le visible, la transmittance du PVC pur est d'environ 90 % et elle diminue pour atteindre 10 % pour les films minces des nanocomposites ZnSe/PVC lorsque la concentration des nanoparticules ZnSe augmente jusqu'à 25 % en poids. Cette réduction de la transmittance est causée par la diffusion de la lumière visible à l'interface entre la matrice du PVC et les nanoparticules de ZnSe. Aux longueurs d'onde supérieures à 500 nm, les spectres affichent une transmittance approximativement constante, tandis qu'aux courtes longueurs d'onde un bord d'absorption abrupt est observé autour de 325 nm mais avec un léger décalage vers le rouge lorsque la concentration en nanoparticules de ZnSe augmente.

Des résultats similaires ont été observés pour les composites CuO/PVC/ [178], ZnO/PVC [179], SnO<sub>2</sub>/PVC [157], CdO/PVC [180] et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVC [181].

Le décalage des spectres vers le rouge est dû aux changements de la longueur et de l'empilement des chaînes du PVC qui sont causés par l'incorporation des nanoparticules de ZnSe qui a été confirmée par l'amorphicité des films du PVC révélée par l'analyse aux rayons X (Fig.III.4).

D'autre part, l'évolution des spectres FT-IR et Raman en fonction de la concentration en nanoparticules de ZnSe (Figures. III.6 et 7) indique un changement des modes de vibration

des molécules du système ZnSe/PVC et conduit par conséquent à un comportement optique différent.

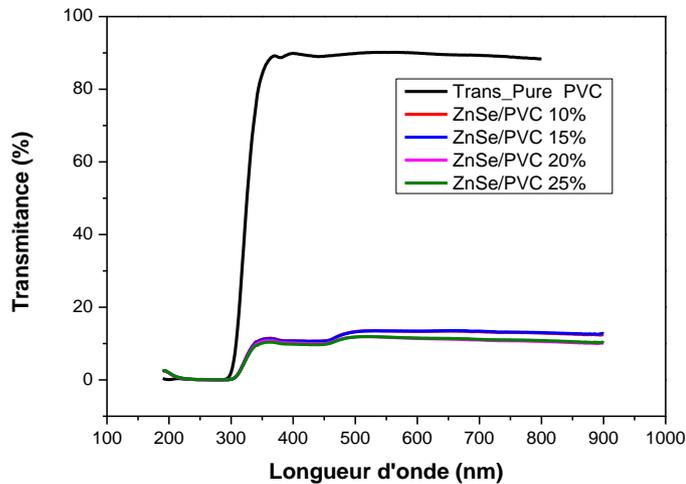


Figure IV.7 : spectres de transmittance optique, pour des films minces du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC

#### IV.2.2.2 Absorbance UV-Visible des nanocomposites ZnSe/PVC

L'absorption optique fondamentale est liée à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction et permet de connaître la nature et la valeur de la bande interdite optique. La valeur du gap des polymères et particulièrement du PVC dépend de certains paramètres tels que le degré de pureté, la température, le degré de cristallinité, la nature du solvant utilisé ainsi que les défauts et les déformations du matériau qui conduisent généralement à une diminution du gap. Par conséquent, l'incorporation d'additifs, comme les nanoparticules de ZnSe, dans le polymère PVC peut modifier considérablement ses propriétés optiques.

La plupart des polymères absorbent la lumière dans la région UV, cette absorption est liée aux transitions entre les niveaux d'énergie électroniques des liaisons au sein de ces matériaux. Pour le polymère PVC, généralement, deux bandes de transition électronique apparaissent dans la région de longueurs d'onde UV à environ 286 et 197 nm [157, 182], qui sont respectivement attribuées à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  associée à la liaison non-saturée C=C qui a été observée dans les spectres FT-IR à environ  $1739\text{ cm}^{-1}$  et à la liaison C-Cl observée à  $760\text{ cm}^{-1}$  [144, 152, 183].

L'intensité et la position de ces bandes d'absorbance sont souvent influencées par l'état structural du polymère [184]. Les spectres d'absorption optique, dans la gamme UV-Visible,

des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC étudiés sont montrés dans la Figure IV.8. La bande de 197 nm est décalée à 252 nm en raison du faible degré de cristallinité des films du PVC (Fig. IV.8) qui conduit à la formation d'états localisés [102] et par conséquent on observe une bande d'absorbance étendue de 215 à 315 nm [184-186].

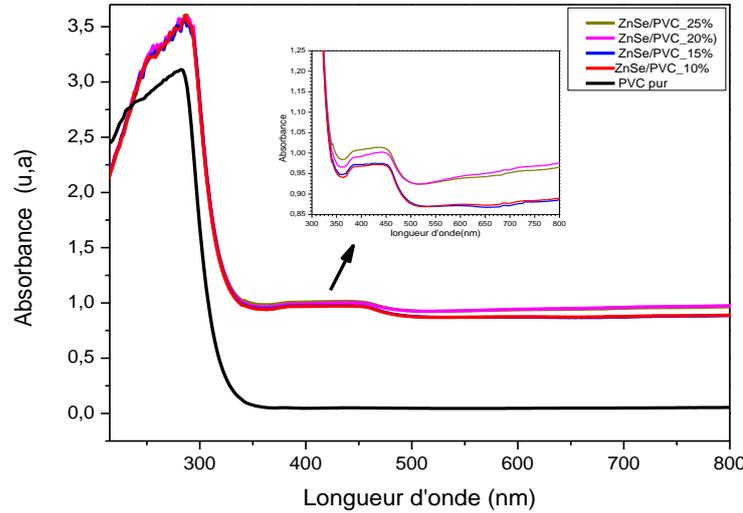


Figure IV.8: Spectres d'absorbance optique du PVC pur et des nanocomposites ZnSe/PVC

Le léger décalage vers le rouge observé du bord d'absorption à environ 325 nm pour les films des nanocomposites ZnSe/PVC par rapport à celui du film du PVC pur peut être attribué à l'interaction due à la liaison hydrogène entre les ions  $Zn^{2+}$  à la surface des nanoparticules de ZnSe et le groupe -OH adjacent du PVC [150]. Le faible décalage du bord d'absorption permet de déduire une faible interaction entre la matrice PVC et les nanoparticules de ZnSe. On peut également voir que globalement l'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de ZnSe.

On peut observer sur ce spectre un épaulement qui s'étend de 360 à 490 nm et qui témoigne d'une large dispersion de la taille des cristallites de ZnSe et de la présence de défauts de structure et d'impuretés.

Egalement on peut remarquer un décalage du seuil d'absorption (325 nm) vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) par rapport à celui de ZnSe massif (2.75eV ~ 451 nm) [205]. Ce «bleu shift» est induit par les très petites tailles des nanocristallites de ZnSe (la matrice PVC étant transparente dans le domaine UV-Visible).

Ces résultats témoignent une fois de plus de la très faible taille des cristallites (Tableau III.3), conduisant à un confinement quantique et à une augmentation de la valeur du gap optique.

Comme on le sait, à une taille de particule ( $D = 2R$ ) similaire ou inférieure au rayon excitonique de Bohr  $R_B$ , ( $R_{B_{ZnSe}} = 4.5$  nm pour le matériau ZnSe massif [188, 189]), le confinement peut avoir lieu [190].

Kayanuma [191] a également montré que le confinement des particules individuelles apparaît lorsque  $R/R_B \leq 2$ , le confinement des excitons lorsque  $R/R_B \geq 4$  et le confinement intermédiaire lorsque  $2 \leq R/R_B \leq 4$ .

Le rapport  $R/R_B$  pour les nanoparticules synthétisés de ZnSe est dans l'intervalle 2.06–3.35 nm. Ainsi on en déduit que les nanoparticules de ZnSe incorporées dans les films PVC ont plutôt un confinement intermédiaire dont l'influence sur l'énergie du gap et des bandes d'émission PL est relativement faible [190].

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite des échantillons des nanocomposites ZnSe/PVC, la relation de Tauc (2) a été utilisée [193].

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{IV-2}$$

L'équation (2) donne l'énergie de bande interdite directe ( $E_g$ ), lorsque la partie droite du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  est extrapolée au point  $\alpha=0$ .

Pour les films nanocomposites ZnSe/PVC les valeurs sont proches de 3,94 eV (Fig. IV.9). La petite différence  $\Delta E_g = 0,23$  eV = [(4.17 - 3,94) eV] du gap est liée à la faible interaction entre la matrice PVC et les nanoparticules de ZnSe, car pour les concentrations de dopage utilisées (10-25 % en poids) la formation d'agrégats de nanoparticules de ZnSe est probable et tend à limiter la surface d'interaction avec le polymère PVC.

L'incorporation de nanoparticules de ZnSe dans le polymère PVC a induit un nouveau comportement optique du nanocomposite ZnSe/PVC qui se caractérise par un gap optique intermédiaire ( $E_g(\text{PVC}) > E_g(\text{Composite}) > E_g(\text{ZnSe})$ ) et une faible transmittance optique comprise entre 9 et 14 % dans le domaine visible.

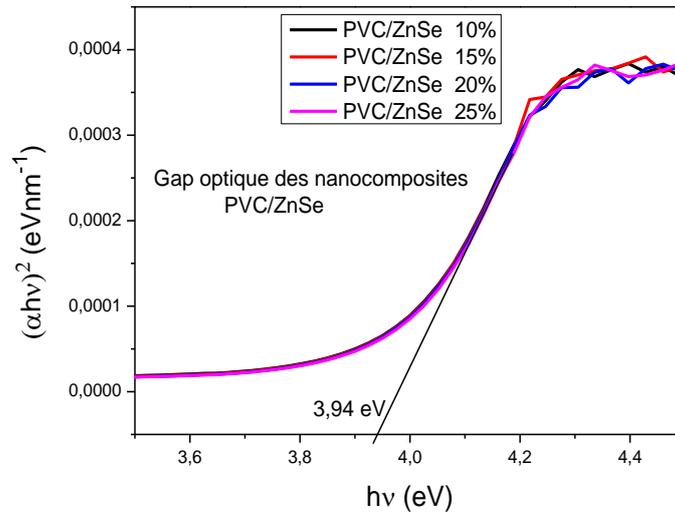


Figure IV.9 : Gap optique des nanocomposites ZnSe/PVC

#### IV.2.2.3 Photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnSe /PVC

Le spectre de photoluminescence des nanoparticules de ZnSe a été réalisé à température ambiante dans la région spectrale de 400-800 nm (Fig. IV.10). On peut observer sur ce spectre des bandes d'émission réparties dans deux domaines 450-590 nm et 620-800 nm.

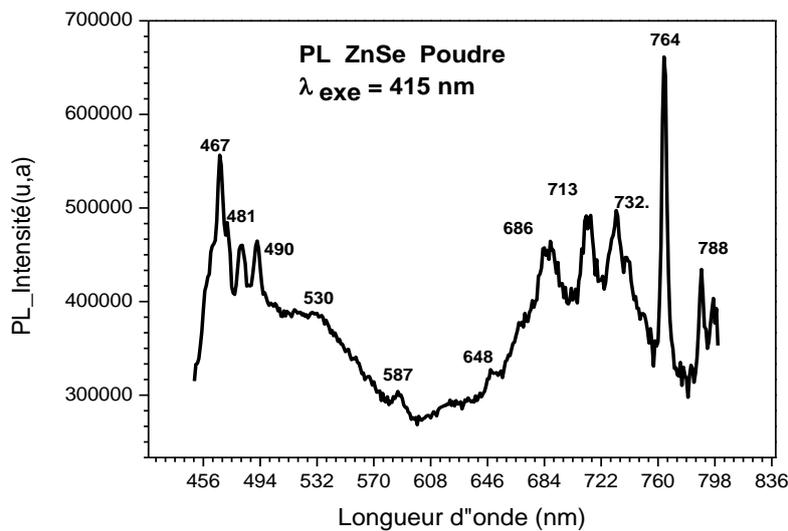


Figure IV.10 : Spectre de photoluminescence des nanoparticules de ZnSe

Les bandes à 467 nm (2,655eV), 481nm (2,578 eV) et 490nm (2,525 eV) peuvent être attribuées aux défauts liés à des lacunes de Zn et Se et aux états interstitiels [7, 15, 193, 202, 203]. Les deux bandes d'émission l'une verte à environ 530 nm (2,32 eV) et l'autre jaune à 587 nm (2.11eV) peuvent être rattachées aux liaisons pendantes de surface ainsi qu'aux défauts de surface [52], la faible intensité de ces bandes signifie une faible densité de défauts à la surface des nanoparticules de ZnSe. Les bandes situées à 648, 686, 713, 732, 764 et 788 nm couvrent le domaine de l'orange jusqu'au très proche infrarouge, elles sont attribuées à des transitions dues à des impuretés (défauts) d'oxygène [192, 200] apparaissant lors de la synthèse des particules de ZnSe et à des états d'énergie localisés à différentes distances [7].

Les spectres de photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC enregistrés dans le domaine 450-600 nm sont présentés dans la figure IV.11.

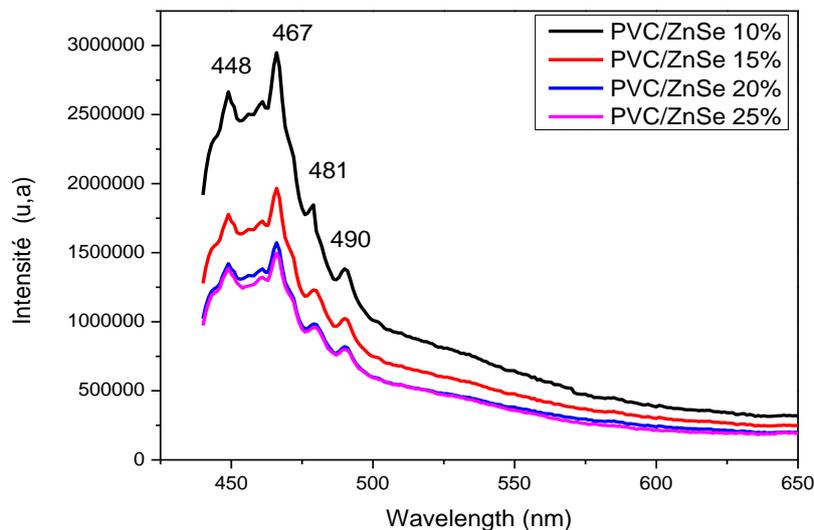


Figure IV.11 : Spectres de photoluminescence des films minces des nanocomposites ZnSe/PVC

Les bandes à 448 nm (2.76 eV), 467 nm (2,655 eV), 481 nm (2,578 eV) et 490 nm (2,525 eV) peuvent être attribuées aux défauts liés à des lacunes de Zn et Se et aux états interstitiels [7 ; 103] [193, 202, 203]. Ces bandes sont aussi un chevauchement avec l'émission par le polymère PVC (qui a été mentionné auparavant à la Figure IV.4; page 73) originaire de la présence d'excimères dans le PVC. L'intensité des bandes diminue quand la concentration des nanoparticules de ZnSe augmente à cause de la diffusion à l'interface entre les nanoparticules ZnSe et la matrice PVC qui augmente avec le nombre des nanoparticules.

### IV.3 CARACTERISATION ELECTRIQUE

La complexité et la diversité des polymères font que de nombreux facteurs interviennent dans le mécanisme de transport électrique dans de tels matériaux. Le problème est encore compliqué par le fait que les polymères sont généralement un mélange de régions polycristallines dans lesquelles les chaînes moléculaires sont régulièrement réparties, et de régions amorphes dans lesquelles les chaînes moléculaires sont irrégulièrement réparties ou enchevêtrées [148, 209]. Parmi les polymères les plus courants, le PVC a une résistivité élevée qui varie de  $10^{12}$  à  $10^{16} \Omega\text{cm}$  [210, 211], elle peut diminuer par la température ou le traitement par irradiation [212]. Cette résistivité peut également être réduite en incorporant des impuretés dans la matrice polymère [209]. La résistivité est calculé à l'aide de la relation suivante:  $\rho(\Omega\text{cm}) = 4.532 \times d(\text{cm}) \times R_{sq}$

Où  $d$  ( $\approx 800$  nm) est l'épaisseur des films et  $R_{sq}$  est la résistance carrée.

Dans le tableau IV.1 sont données les valeurs expérimentales de la résistivité électrique des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC élaborés avec différentes concentrations des nanoparticules de ZnTe et la figure IV.12 montre l'évolution de cette résistivité.

Tableau IV.1 : Valeurs de la résistivité électrique des nanocomposites PVC/ZnTe.

Nanocomposite	PVC/ZnTe 10wt%	PVC/ZnTe 15wt%	PVC/ZnTe 20wt%	PVC/ZnTe 25wt%
Resistivité ( $\Omega\text{cm}$ )	$1.997 \cdot 10^{-2}$	$1.342 \cdot 10^{-2}$	$1.217 \cdot 10^{-2}$	$0.098 \cdot 10^{-2}$

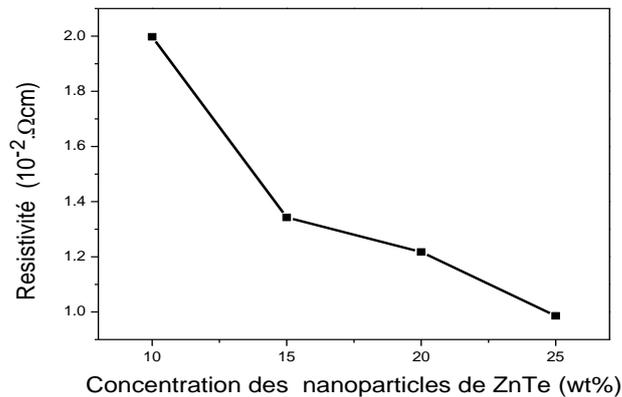


Figure IV. 12 : Evolution de la résistivité électrique des nanocomposites PVC/ZnTe on fonction du pourcentage en poids de ZnTe

L'augmentation de la conduction avec l'augmentation du taux des nanoparticules de ZnTe est due au transfert de charges entre les molécules du PVC et les nanoparticules de ZnTe. Le transfert d'électrons d'un monomère du PVC vers un autre est réalisé via la surface des nanoparticules de ZnTe qui fournit des défauts pouvant servir de sites de saut pour les porteurs de charge [148].

Comme prévu, l'incorporation de nanoparticules ZnTe dans le polymère PVC a considérablement réduit la résistivité du composite ZnTe/PVC, des résultats similaires ont été rapportés précédemment dans les travaux [209, 213].

Ces faibles valeurs de résistivité indiquent que les films minces des nanocomposites ZnTe/PVC deviennent de nature semi-conductrice [140].

Cette caractéristique donne des opportunités pour de nouvelles applications.

#### IV.4 CONCLUSION

La caractérisation optique a révélé que les films minces des nanocomposites ZnTe/PVC présentent une transmittance élevée, supérieure à 80 %, dans le domaine visible. L'excitation des échantillons par une longueur d'onde de 415 nm conduit à une émission bleue accrue à 466 nm qui est due au chevauchement de la fluorescence excimère du PVC et de l'émission de bord de bande des nanoparticules de ZnTe. Par ailleurs, les échantillons présentent une forte émission rouge à 686 nm qui provient de défauts d'oxygène présents dans les nanoparticules de ZnTe qui sont excités par le processus de transfert d'énergie du PVC vers les cristallites de ZnTe qui se produit en raison du chevauchement spectral des bandes de luminescence du PVC et de la bande d'absorption des nanoparticules de ZnTe.

Les mesures électriques montrent des valeurs de résistivité suffisamment faibles, ce qui suggère que les nanocomposites ZnTe/PVC ont une nature de semi-conducteur.

Ces caractéristiques signifient que les nanocomposites ZnTe/PVC élaborés peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

Nous avons préparé des films minces des nanocomposites formés par des nanoparticules du semi-conducteur ZnSe dispersées dans le polymère PVC. Le bleu-shift du seuil de l'absorption optique des nanocomposites confirme l'effet de confinement quantique dû à la taille nanométrique des cristallites semi-conductrices de ZnSe.

Nous avons également étudié à la température ambiante la photoluminescence de ces nanocomposites avec une excitation dans l'ultraviolet (415nm).

Les bandes d'émission observées, correspondent à une distribution de la taille des cristallites et à des transitions dues à une variété de défauts (surtout des lacunes de Zn ou Se) dans les cristallites de ZnSe.

Les électrons de surface jouent un rôle très important dans l'échange nanoparticules-polymère. Il est d'autant plus important que la taille des particules est petite; d'où l'intensité importante des bandes d'émission observées. Cette hypothèse permet, dans une certaine mesure, de justifier la ressemblance des spectres de photoluminescence obtenus pour les nanocomposites ZnSe/PVC étudiés.

La largeur de l'ensemble des bandes d'émission de ces nanocomposites couvre la gamme spectrale des courtes longueurs d'onde du domaine visible.

## ***CONCLUSION GENERALE***

## Conclusion générale

---

### CONCLUSION GENERALE

La première étape du travail effectué a porté sur la synthèse des nanoparticules des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe par la méthode hydrothermale ; la deuxième étape a été consacrée à l'élaboration de films minces des nanocomposites hybrides ZnTe/PVC et ZnSe/PVC par la techniques de dépôt « Dip-Coating » ; la troisième étape a été réservée à la présentation des résultats de la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons obtenus. Les deux semi-conducteurs ZnTe et ZnSe sont du type II-VI, ils peuvent cristalliser dans une phase cubique du type sphalérite ou bien dans une phase hexagonale du type wurtzite et possèdent des propriétés assez proches, mais ils diffèrent par le fait que le ZnSe peut facilement être dopé en semi-conducteur du type n alors que ZnTe peut facilement être dopé en semi-conducteur du type p. Le but du présent travail consiste à fabriquer des films minces des nanocomposites hybrides ZnTe/PVC et ZnSe/PVC en adoptant des conditions similaires et à procéder à leur caractérisation par différentes techniques pour mettre en évidence leurs caractéristiques structurales et leur comportement optique.

Les films minces ont été élaborés en utilisant différentes concentrations (10, 15, 20 et 25% en poids) de ZnTe ou de ZnSe dispersé dans la matrice du PVC et ont été déposés sur des substrats en verre par la technique dip-coating. Ces films ont fait l'objet d'une caractérisation structurale (Diffraction X, Spectroscopie Raman et FT-IR), morphologique (Microscopie AFM), optique (Spectroscopie UV-Visible et Photoluminescence) et électrique (Technique des 4 pointes).

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnTe est cristallisé dans la structure cubique du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Dans le cas du ZnSe la DRX a aussi montré la formation de la phase de structure cubique avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Les tailles des cristallites des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe sont d'ordre nanométrique. Dans le cas des films minces des nanocomposites ZnTe/PVC et ZnSe/PVC les cristallites des deux semi-conducteurs présentent une direction privilégiée selon l'axe [220]. L'intensité des pics de diffraction augmente avec la concentration des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe. Les spectroscopies Raman et FT-IR ont révélé des modes de vibration qui sont propres d'une part aux nanocristaux des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe et d'autre part à la matrice du polymère PVC. Ce résultat a confirmé la synthèse et l'incorporation des nanocristaux de ZnTe et ZnSe ainsi que leur dispersion dans le PVC.

La microscopie AFM, des films des nanocomposites, a montré des particules sous forme d'agrégats des nanocristallites des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe et qui sont répartis

## Conclusion générale

---

plus au moins de manière homogène à la surface des films. Les micrographies 3D confirment l'orientation privilégiée révélée par la diffraction des rayons X.

La caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible, des films des nanocomposites, a montré une grande transparence optique dans le domaine visible qui diminue avec la concentration des nanoparticules des semi-conducteurs mais elle reste élevée de l'ordre de 80% pour le ZnTe/PVC. Les gaps optiques déterminés par la relation de Tauc pour le ZnTe/PVC et pour le ZnSe/PVC sont légèrement supérieurs aux gaps des semi-conducteurs massifs respectifs et donc ils induisent un confinement optique intermédiaire.

Les spectres de photoluminescence des films élaborés ont révélé des émissions dans l'ultraviolet (UV) qui sont dues à des transitions propres aux liaisons dans le PVC et dans le domaine du visible qui sont dues à des transitions causées par des défauts dans les semi-conducteurs ZnTe et ZnSe. L'intensité des émissions est amplifiée à cause du transfert d'énergie qui s'opère entre la matrice PVC et les particules des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe.

Les mesures électriques ont permis de mettre en évidence la diminution de plusieurs ordres de la résistivité des nanocomposites par rapport au PVC pur, et donc l'incorporation de nanoparticules de semi-conducteurs dans des polymères permet de réduire considérablement leur résistivité électrique.

Les résultats du travail réalisé dans cette thèse montrent que les matériaux élaborés possèdent des caractéristiques physiques très proches à celles rapportées dans la littérature pour des matériaux similaires. L'étude effectuée a permis de mettre en évidence la possibilité de combiner les propriétés du polymère PVC avec celles des semi-conducteurs inorganiques ZnTe et ZnSe pour augmenter leurs propriétés optiques surtout dans le domaine ultraviolet.

L'amélioration des propriétés optiques et la réduction de la résistivité électrique des nanocomposites élaborés fait d'eux des candidats potentiels pour des applications pratiques.

## Références

---

### REFERENCES

- [1] Mouritz AP, Gibson AG. Fire Properties of Polymer Composite Materials Pub Springer (2006).
- [2] Ilona Plesa, Petru V. No tingher, Sandra Schlögl, Christof Sumereder and Michael Muhr. *Polymers*, 8, 173 (2016).
- [3] Jeong S.H, Song H.C, Lee W.W, Choi Y.M, Lee S.S, Hwan-Ryu B.Y, *J. Phys. Chem. C*, 114, 22277-22283 (2010).
- [4] Zhang Y.H, Lv F.Z, Ke S.J, Yu L, Huang H.T, Chan H.L.W, *Mater. Chem. Phys*, 129, 77- 82 (2011).
- [5] Bokern S, Getze J, Agarwal S, Greiner A, *Polymer*, 52, 912-920 (2011).
- [6] FAN Fangqiang, XIA Zhengbin, LI Qingying, LI Zhong and CHEN Huanqin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(2) 113—120 (2013)
- [7] Ratna D Rapra Review Reports Volume 16, Number 5, (2005).
- [8] Friedrich K Fakirov S Zhang Z. Springer (2005)
- [9] <http://www.epsrc.ac.uk/research/ourportfolio/researchareas/Pages/polymer.aspx>, consulté le 29/10/2013
- [10] R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E. Berkowitz: NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [11] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (12): 3273-3276 (1994).
- [12] Z. Qiao et al., *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90 (2000).
- [13] B. Soffer, B. Mc Farland, *Applied physics letters* 10, 266 (1967).
- [14] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, *Materials Research Bulletin* 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [15] G. Teyssedre, C. Lacabanne, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM* 3 274
- [16] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A* 3
- [17] O. Okay et al., Free-radical crosslinking copolymerization: effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion. *Polymer*, vol. 36, pp. 2413-2419 (1995).
- [18] E. Reynaud et al. Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, vol. 42, 8759-8768 (2001).
- [19] F. Yang, G.L. Nelson, PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 3844-3850 (2004).
- [20] J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, 31-49 (1999).
- [21] S.Wang et al., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, vol. 25, 49-55 (2004).
- [22] M. Knite et al. Electric and elastic properties of conductive polymeric nanocomposites on macro- and nanoscales. *Materials Science and Engineering*, vol. C19, 15-19 (2002).
- [23] M. Wan, J. Fan, Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2799-2805 (1998).
- [24] W. Zheng, et al., Sue H-J. Transport behaviour of PA/ expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, vol. 73, 6767-6773 (2002).
- [25] Y.A. Barnakov et al. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, 1005-1010 (2004).
- [26] M. Wan, J. Fan, Synthesis and Ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2749-2755 (1998).
- [27] H.S. Katz, J.V. Milewski, *Handbook of fillers for plastics*; New York, (1987).
- [28] B. Riedl et al., Organic/inorganic hybrid composites prepared by polymerization compounding and controlled free radical polymerization. *Polymer*, vol. 44, pp. 1367-1375 (2003).
- [29] L. Boukezzi, « Influence de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de Doctorat,

## Références

---

- ENP, 2007.
- [30] Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W. S. Magdy, « Thermal and mechanical behaviour of flexible Poly (vinyl chloride) mixed with some saturated Polyesters », *Polymer Degradation and Stability*, Vol.91 pp. 385-392, 2006.
- [31] N. Leonard, « Encyclopedia of PVC », Edition Marcel Dekker, New York, 1998.
- [32] J. P. Trotignon, J. Verdu, « Matières plastiques : Structures, propriétés, mise en oeuvre et normalisation », Nathan, Paris, 1988.
- [33] M. Nedjar, A. Beroual, A. Boubakeur, « Influence of thermal aging on the electrical properties of poly (vinyl chloride) », *J. Appl. Polymer Science*, Vol. 102, pp. 4728-4733, 2006.
- [34] J. Dupuy, « Synthèse de nouveaux matériaux catalyseurs pour polymérisation de l'éthylène », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1994.
- [35] A. Okada, A. Usuki, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 3, p. 109-115 (1995).
- [36] J. W. Gilman, *Applied Clay Science*, Vol. 15, p.31-49 (1999).
- [37] S. Wang, Y. Hu, R. Zong, Y. tang, Z. Chen, W. fan, *Applied clay Science*, Vol. 25, p. 49-55 (2004).
- [38] M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D. Erts, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 19, p. 15-19 (2002).
- [39] Yu A. Barnakov, B.L. Scott, V. Golub, L. Kelly, V. Reddy, K.L. Stokes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.65, p.1005-1010 (2004).
- [40] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Guang Shi, Qiu Long Ji, Bernd Wetzal, Klaus Friedrich *Graft Tribology International* 36 697– 707 (2003).
- [41] In-Yup Jeon and Jong-Beom Baek, 3, 3654-3674 doi: 10. 3390/ma3063654 (2010).
- [42] Armelao L, Barreca D, Bottaro G, Gasparotto A, Gross S, Maragno C, Tondello E *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1294-1314 (2006).
- [43] Jin R.C, Cao Y. W, Mirkin C. A, Kelley K. L, Schatz G. C, Zheng J. G, *Science* 294, 1901-1903 (2001).
- [44] Tizazu G, Adawi A. M, Leggett G. J, Lidzey D. G, *Langmuir* 25 (18), 10746–10753 (2009).
- [45] Shenhar R, Rotello V. M, *Acc. Chem. Res.* 36, 549-561(2003).
- [46] Vriezema D.M, Comellas-Aragones M, Elemans J.A.A.W, Cornelissen J.J.L.M, Rowan A.E. and Nolte R.J.M, *Self-Assembled Nanoreactors. Chem. Rev.* 105,1445-1490 (2005).
- [47] Humberto Palza, *International Journal of Molecular Sciences, Int. J. Mol. Sci*, 16, 2099- 2116 (2015).
- [48] El-Sayed M. A, *Acc. Chem. Res.* 34, 257-264 (2001).
- [49] Mandal T.K, Fleming M. S, Walt. D.R, *Nano Lett.*, 2, 3-7 (2002).
- [50] Corbierre M. K, Cameron N. S, Sutton M, Mochrie S. G. J, Lurio L. B, Ruhm A, Lennox R. B, *J. Am.Chem. Soc*, 123, 10411-10412 (2001).
- [51] Dilini Galpaya, Mingchao Wang, Meinan Liu, Nunzio Motta, Eric Waclawik, Cheng Yan. *Graphene*, 1 30-49 (2012).
- [52] T. Filleter, A.M. Beese, M.R. Roenbeck, X. Wei, H.D. Espinosa, *Nanotub. Superfib. Mater.* 61–85 (2014).
- [53] Li L., Yang Y., Huang X., Li G., Zhang L.: 'Fabrication and characterization of single crystalline ZnTe nanowire arrays', *J. Phys. Chem. B*, 109, (25), pp. 12394–12398. 2005.
- [54] Li Y., Ding Y., Wang Z.: 'A novel chemical route to ZnTe semiconductor nanorods', *Adv. Mater.*,11, (10), pp. 847–850. 1999.
- [55] Du J., Xu L., Zou G., Chai L., Qian Y.: 'Solvothermal synthesis of single crystalline ZnTe nanorod bundles in a mixed solvent of ethylenediamine and hydrazine hydrate', *J. Cryst. Growth*, 291, (1), pp. 183–186. 2006.
- [56] Zhang J., Jin S., Fry H.C., ET AL.: 'Synthesis and characterization of wurtzite ZnTe nanorods with controllable aspect ratios', *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (39), pp. 15324–15327. 2011.
- [57] Wan B., Hu C., Feng B., Xu J., Zhang Y., Tian Y.: 'Optical properties of ZnTe nanorods synthesized via a facile lowtemperature solvothermal route', *Mater. Sci. Eng. B*, 171, (1–3), pp. 11–15. 2010.
- [58] Meng Q., Jiang C., Mao S.X.: 'Temperature-dependent growth of zinc-blende-structured ZnTe nanostructures', *J. Cryst. Growth*, 310, (20), pp. 4481–4486. 2008.
- [59] Hu J.T., Odom T.W., Lieber C.M.: 'Chemistry and physics in one dimension: synthesis and

## Références

- properties of nanowires and nanotubes', *Acc. Chem. Res.*, 32, (5), pp. 435–445. 1999.
- [60] Huo H.B., Dai L., Xia D.Y., ET AL.: 'Synthesis and optical properties of ZnTe single-crystalline nanowires', *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, (4), pp. 1182–1184. 2006.
- [61] Salavati-Niasari M., Ghanbari D., Davar F.: 'Shape selective hydrothermal synthesis of tin sulfide nanoflowers based onnanosheets in the presence of thioglycolic acid', *J. Alloys Compd.*, 492, (1–2), pp. 570–575. 2010.
- [62] Y.Yu, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, et T. Gao, *Journal of Alloys andCompounds*, 471,492, mars 2009.
- [63] Harrison, Walter A. *Solid state theory*. Courier Corporation, 1970
- [64] F. Ahmed, A. EnNaciri, J. J. Grob, M. Stchakovsky, et L. Johann, *Nanotechnology*, 20, 305702., 2009.
- [65] C. D. Poweleit and L. M. Smith, B. T. Jonker, *PHYSICAL REVIEW B* ,VOLUME 55, NUMBER 8, 1997
- [66] N SANKAR and K RAMACHANDRAN. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 4, pp. 329–334. © Indian Academy of Sciences. 2002.
- [67] N. Bourassa, H. Aourag, *Infrared Physics & Technology* 36, 973. 1995.
- [68] J. Hübner , M. Klude, D. Hommel, R. D. R. Bhat , J. E. Sipe, H. M. van Driel ,and W. W. Rühle, *phys. stat. sol. (b)* 238, No. 3, 548– 551 (2003)
- [69] C. D. Poweleit, L. M. Smith and B. T. Jonker. *PHYSICAL REVIEW B* 15 FEBRUARY 1997- II VOLUME 55, NUMBER 8
- [70] N. Kumbbojkar, S. Mahamuni, V. Leppert and S.H. Risbud, *NanoStructured Mate&&*. Vol. 10, No. 2, PP. 117-129, 1998
- [71] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16, 772 (1982)
- [72] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566 (1983).
- [73] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80, 4403 (1984).
- [74] [38] Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* 59, 405 (1986).
- [75] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [76] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, *J. crystal growth* 184/185, 365 (1998).
- [77] M.A. Chamarrow et al., *J. Crystal Growth* 159, 853 (1996).
- [78] L. Brus, *the journal of chemistry*, vol. 90, n° 12 (1986).
- [79] C. Kittel – *Physique de l'état solide*, Dunod Paris (1983).
- [80] G. Ledoux, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999).
- [81] S. Carayon, thèse de doctorat Université Joseph Fourier Grenoble I (2005).
- [82] R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E. Berkowitz: *NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [83] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (12): 3273-3276 (1994).
- [84] Z. Qiao et al., *Materials Chemistry and Physics* 62 (1): 88-90 (2000)..
- [85] Hashimoto M, Takadama H, Mizuno M, Kokubo T (2006) *Mater Res Bull* 41:515
- [86] Camargo P, Satyanarayana K, Wypych F (2009) *Mater Res* 12:1
- [87] Emamifar A, Kadivar M, Shahedi M, Solaimanianzad S (2011) *Food Control* 22:408
- [88] Kondawar SB, Patil PT, Agrawal SP (2014) *Adv Mater Lett* 5:389
- [89] Ou B, Li D, Liu Q, Zhou Z, Xiao Q (2012) *Polym Plast Technol* 51:849
- [90] Potyrailo RA, Leach AM, Cheryl MS (2012) *Comb Sci* 14:170
- [91] Potyrailo RA, Leach AM (2006) *Appl Phys Lett* 88:134110(1)
- [92] Xu M, Zhang J, Wang S, Guo X, Xia H, Wang Y, Zhang S, Huang W, Wu S (2010) *Sensors Actuators B Chem* 146:8
- [93] Zhao Z, Arrandale M, Vassiltsova OV, Petrukhina MA, Carpenter MA (2009) *Sensors Actuators B Chem* 141:26
- [94] Zhang ZY, Xu YD, Ma YY, Qiu LL, Wang Y, Kong JL, Xiong HM (2013) *Angew Chem Int Ed* 52:4127
- [95] Shankar K, Mor GK, Prakasam HE, Varghese OK, Grimes CA (2007) *Langmuir* 23:12445
- [96] Riman et al., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 27, 15, 2002.
- [97] P. Ilanchezhian, G.M. Kumar, S. Fu Xiao, A.M. Poongothai, C. Kumar, S.U. Siva, D.J.

## Références

- Yuldashev, Y.H. Lee, T.W. Kwon, Kang., Ultrasonic-assisted synthesis of ZnTe nanostructures and their structural, electrochemical and photoelectrical properties. *Ultrason. Sonochem.* 39,414–419 (2017).
- [98] S. Patra, S.K. Pradhan, Microstructural, optical and quantum confinement effect study of mechanically synthesized ZnTe quantum dots. *Acta Mater.* 60(1), 131–138 (2012).
- [99] Q. Zhang, J. Zhang, M.I.B. Utama, B. Peng, M. de la Mata, J. Arbiol, Q. Xiong, Exciton-phonon coupling in individual ZnTe nanorods studied by resonant Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* 85, 085418 (2012).
- [100] M.A. Kamran, Novel low-temperature synthesis and optical properties of 1D-ZnTe nanowires. *J. Sci.: Adv. Mater Device* 3(2), 226–229 (2018).
- [101] S. Shafiee, O. Akhavan, H. Hatami, P. Hoseinkhani, Sol-gel synthesis of thermoluminescent Cd-doped ZnTe nanoparticles. *IJPAP.* 53(12), 804–807 (2015).
- [102] B.B. Wang, M.K. Zhu, N. Hu, L.J. Li, Raman scattering and photoluminescence of zinc telluride nanopowders at room temperature. *J. Lumin.* 131(12), 2550–2554 (2011).
- [103] G. b. Dong, B. B. Wang, M. Wang, J. Wang, H. Li, Raman scattering from ZnTe nanocrystals depending on different excitation wavelengths. *Key Engineering Materials*, 538, (Yuan Ming Huang, 2013) p. 34. <https://doi.org/https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.538.34>.
- [104] M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, Fabrication and characterisation of nanostructure zinc telluride by the hydrothermal method. *Micro. Nano. Lett.* 7(5), 388–391 (2012).
- [105] B.B. Wang, M.K. Zhu, H. Wang, G.B. Dong, Study on growth and photoluminescence of zinc telluride crystals synthesized by hydrothermal method. *Opt. Mater.* 34(1), 42–47 (2011).
- [106] M.F. Ehsan, M.N. Ashiq, T. He, Hollow and mesoporous ZnTe microspheres: synthesis and visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide into methane. *RSC Adv.* 5(8), 6186–6194 (2015).
- [107] M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Hattis, L.E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals [J]. *Nature*, 1996,
- [108] Eitan Oksenberg, Ronit Popovitz-Biro, Katya Rechav, Ernesto Joselevich. ZnSe Nanowires: Guided Growth of Horizontal ZnSe Nanowires and their Integration into High-Performance Blue-UV Photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 : 3973
- [109] Lingling Peng, Yuhua Wang, Qizheng Dong, Zhaofeng Wang. Passivated ZnSe nanocrystals prepared by hydrothermal methods and their optical properties [J]. *Nano-Micro Letters*, 2010, 2 : 190-196
- [110] Wang, Jun Xu, Weining Su, Zhongyuan Ma and Kunji Chen. Sensitization enhancement of europium in ZnSe/ZnS core/shell quantum dots induced by efficient energy transfer [J]. *LUMINESCENCE*, 2014, 29 : 1095-110
- [111] Kui Yu, CdSe Magic-Sized Nuclei, Magic-Sized Nanoclusters and Regular Nanocrystals: Monomer Effects on Nucleation and Growth [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24 : 1123-1132
- [112] Jing Xu, Aijiang Lu, Chunrui Wang, et al. ZnSe-Based Longitudinal Twinning Nanowires [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16 : 459-465
- [113] Li Y.D., Ding Y., Wang Z., Y.A. Novel Chemical Route to ZnTe Semiconductor Nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12 : 818-820, 250 : 2132-2136
- [114] Gaëlle Amiri, Ahmed Souissi, Nadia Hanèche, et al. Synthesis and characterization of core-shell ZnO/ZnSe nanowires grown by MOCVD [J]. *PHYSICA STATUS SOLIDI (B)*, 2013, 182-186
- [115] Valentina Zannier, Faustino Martelli, Vincenzo Grillo, et al. Strong blue emission from ZnSe nanowires grown at low temperature [J]. *PHYSICA STATUS SOLIDI*, 2014, 8 : 383 (6603) : 802–804.
- [116] Park C. I., Park, O. O., Kim, H. J., *Polymer* 42, 7465 (2001).
- [117] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. *Chemical Society Reviews*, 36(9):1454–1465, (2007)
- [118] P. Hajji, L. David, J.F. Gerard et al., Synthesis, structure, and morphology of polymer silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 37, 3172-3187 (1999).
- [119] C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, M.R. Landry et al., Poly(vinyl acetate)/silica filled materials : materials properties of in situ vs fumed silica particles. *Macromolecules*, 26, 3702-3712

## Références

---

- (1993).
- [120] J.E. Mark, Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, n°24, 2905-2920 (1996).
- [121] L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil et al. Formation and structure of the epoxysilica hybrids. *Polymer*, vol. 40, 171-181 (1998).
- [122] B.M. Novak, C. Davies, "Inverse" organic-inorganic composite materials. 2. Free-radical
- [123] A. D. Pomogailo, Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Russian Chemical Reviews*, vol. 69, n°1, 53-80 (2000).
- [124] G. KICKELBICK, Concept for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, vol. 28, 83-114 (2003).
- [125] Vassiltsova OV, Jayez DA, Zhao Z, Carpenter MA, Petrukhina MA (2010) *J Nanosci Nanotechnol* 10:1635
- [126] Liu SH, Qian XF, Yuan JY, Yin J, He R, Zhu ZK (2003) *Mater Res Bull* 38:135
- [127] Zhu J, Wei S, Zhang L, Mao Y, Ryu J, Mavinakuli P, Karki AM, Young DP, Guo Z (2010) *J Phys Chem C* 114:16335
- [128] Althues H, Palkoits R, Rumpelcker A, Simon P, Sigle W, Bredol M, Kynast U, Kaskel S (2006) *Chem Mater* 18:1068
- [129] Kondawar S, Mahore R, Dahegaonkar A, Sikha A (2011) *Adv Appl Sci Res* 2:401
- [130] Anzlovar A, Kogej K, Orel ZC, Zigon M (2011) *eXpress Polym Lett* 5:604
- [131] Uygun A, Turkoglu O, Sen S, Ersoy E, Yavuz AG, Batir GG (2009) *Curr Appl Phys* 9:866
- [132] Jean Dumont et Jean Guignard, *Le PVC et ses applications*, p. 19, Nathan, (1996)
- [133] Claudiu, L., Edina R., Bogdan M., Teodora Z, Gheorghe H, U.P.B. *Sci. Bull., SeriesB*, 72, 127-140. (2010).
- [134] Q.Wang ; B.Storn ; *Polymer Testing*, 24,290, (2005).
- [135] Aliwi M., Yousif E., Otaiwi A. *Iraqi Journal of polymers*, vol. 10, pp. 53-64. (2005).
- [136] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Sherrer after Sixty Years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.* 11, 102–113 (1978).
- [137] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. bhosale, *Materials Letters* 61 (2007) 1034–1038
- [138] M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, *J. Crystal Growth* 184/185, 374 (1998).
- [139] B. Troudi, O. Halimi, M. Sebais, B. Boudine, A. Djebli, *Synthesis, structural and optical properties of CuO nanocrystals embedded in polyvinyl chloride (pvc) thin films. Intern. J. Mech. Prod. Eng.* 5(2), 115–119 (2017)
- [140] B. Kayyrapu, M.Y. Kumar, H. BashaMohammad, G.O. Neeruganti, R. Chekuri, *Structural, thermal and optical properties of pure and Mn<sup>2+</sup> Doped poly(vinyl chloride) films. Mater. Res.* 19(5), 1167–1175 (2016).
- [141] A. Bensalah, Thèse doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, 2002.
- [142] G. Jain-Ping, L. YA-Dong, Y. Gou-Qiang: *Chinese Academy of Science*,
- [143] M. Biswas, S. Moitra, *Synthesis and some properties of PVCbound dimethylglyoxime complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II). J. Appl. Polym. Sci.* 38(7), 1243–1252 (1989).
- [144] A. De Lorenzi, S. Giorgianni, R. Bini, *High-resolution FTIR spectroscopy of the C—Cl stretching mode of vinyl chloride. Molecular Physics: An Intern. J. Interface Between Chem. Phys.* 96(1), 101–108 (1999).
- [145] I. Fleming, D. Williams, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 7th edn. (Springer International Publishing, Cham, 2019), p. 99 25. M. Conradi, M. Zorko, I. Jerman, B. Orel, I. Verpoest, *Mechanical properties of high density packed silica/poly(vinyl chloride) composites. Polym. Eng. Sci.* 53(7), 1448–1453 (2013).
- [146] M. Conradi, M. Zorko, I. Jerman, B. Orel, I. Verpoest, *Mechanical properties of high density packed silica/poly(vinyl chloride) composites. Polym. Eng. Sci.* 53(7), 1448–1453 (2013).
- [147] M. Hasan, A.N. Banerjee, M. LEE, *Enhanced thermo-mechanical performance and strain-induced band gap reduction of TiO<sub>2</sub>-PVC nanocomposite films, bull. Mater. Sci.* 38(2), 283–290. 2015
- [148] A. Tawansi, H.M. Zidan, Y. Moustafa, A.H. Eldumiaty, *Optical and electrical properties of NiCl<sub>2</sub> filled PVC films. Phys. Scr.* 55(2), 243–246 (1997).
- [149] B.F. Mantel, M. Stammler, J. Ristein, L. Ley, *The correlation between surface conductivity and adsorbate coverage on diamond as studied by infrared spectroscopy. Diam. Relat. Mater.*

## Références

---

- 10(3–7), 429–433 (2001).
- [150] A.M. Shehap, D.S. Akil, Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/PVA for different composites thin films. *Int. J. Nanoelectron. Mater.* 9(1), 17–36 (2016)
- [151] L. Berzina-Cimdina, N. Borodajenko, Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform, in *Infrared Spectroscopy Materials Science Engineering and Technology*. ed. by T. Theophanides (In Tech, USA, 2012), p. 141
- [152] A.S. Abouhaswa, T.A. Taha, Tailoring the optical and dielectric properties of PVC/CuO nanocomposites. *Polymer Bulletin* 77, 6005–6016 (2020).
- [153] S. Narita, H. Harada, K. Nagasaka, Optical properties of Zinc telluride in the infrared. *J. Phys. Soc. Jpn.* 22, 1176–1182 (1967).
- [154] K.A. Prokhorov, D.A. Aleksandrova, E.A. Sagitova, G.Y. Nikolaeva, T.V. Vlasova, P.P. Pashinin, C.A. Jones, S.J. Shilton, Raman spectroscopy evaluation of polyvinylchloride structure. *J. Phys: Conf Ser.* 691, 012001 (2016).
- [155] K.A. Prokhorov, D.A. Aleksandrova, E.A. Sagitova, G.Y. Nikolaeva, T.V. Vlasova, P.P. Pashinin, C.A. Jones, S.J. Shilton, Raman spectroscopy evaluation of polyvinylchloride structure. *J. Phys: Conf Ser.* 691, 012001 (2016).
- [156] A. Dwivedi, V. Baboo, A. Bajpai, Fukui function analysis and optical, electronic, and vibrational properties of tetrahydrofuran and its derivatives: a complete quantum chemical study. *J. Theor. Chem.* 2015(4), 1–11 (2015).
- [157] T.A. Taha, Z. Ismail, M.M. Elhawary, Structural, optical and thermal characterization of PVC/SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Appl. Phys. A* 124, 307 (2018).
- [158] V. Ludwig, Z.M.D.C. Ludwig, M.M. Rodrigues, V. Anjos, C.B. Costa, D.R.S.A. da Does, V.R. da Silva, F. Soares, Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. *Vib. Spectrosc.* 98, 134–138 (2018).
- [159] J. Sacristan, J. Sacristán, C. Mijangos, H. Reinecke, S. Spells, J. Yarwood, Selective surface modification of PVC films as revealed by confocal Raman microspectroscopy. *Macromolecules* 33(16), 6134–6139 (2000).
- [160] S.V. Pol, V.G. Pol, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13309–13314
- [161] M. Shakir, S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, G. Bhagavannarayana, M.A. Wahab, *Solid State Commun.* 149 (2009) 2047–2049. M. Shakir, S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, G. Bhagavannarayana, M.A. Wahab,
- [162] L.H. Zhang, H.Q. Yang, X.L. Xie, F.H. Zhang, L. Li, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 65–70.
- [163] D.R.T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* 123/124 (1998) 276–282.
- [164] S.L. Zhang, C.L. Yang, Y.T. Hou, Y. Jin, Z.L. Peng, J. Li, S.X. Yuan, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1477–1480
- [165] Y. Yang, Y. Chu, Y. Zhang, F. Yang, J. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179 (2006) 470–475.
- [166] A.A. Bhutto, D. Vesely, B.J. Gabrys, *Polymer*, Vol. 44 (2003) 6627–6631
- [167] A.R. Albulnia, P. Musto, G. Guerra, *Polymer*, Vol. 47 (2006) 234–242
- [168] *Courses Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, Dana W. Mayo Foil A. Miller Robert W. Hannah, by John Wiley & Sons, Inc. (2003)
- [169] X. Fu, H. An, W. Du, *Materials Letters*, Vol. 59 (2005) 1484–1490
- [170] G. Lu, H. An, Y. Chen, J. Huang, H. Zhang, B. Xiang, Q. Zhai, D. Yu, W. Du, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 274 (2005) 530–535
- [171] J-C. Jan, S-Y. Kuo, S-B. Yin, W-F. Hsieh, *Chenese Journal of Physics*, 39(1), 90-97, 2001.
- [172] N. Sankar, K. Ramachandran, *Journal of Crystal Growth*, Vol.247 (2003) 157-165
- [173] A.K. Balasubramanian, T.R. Ravindran, R. Kesavamoorthy, K. Ramachandran, *Solid State Communications*, Vol. 140 (2006) 1–3
- [174] D. Holec, P. Dumitraschkewitz, D. Vollath, F.D. Fischer, Surface energy of Au nanoparticles depending on their size and shape. *Nanomaterials* 10(3), 484 (2020).
- [175] M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande, G. Bastard et A. Halimaoui, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1213 (1992).
- [176] C. Yeh, S.B Zhang et A. Zunger, *Phys. Rev. B* 50, 14405 (1994).
- [177] M. Cardona, *J. Appl. Phys.* 36, 2181 (1965).

## Références

- [178] Q. Zhang, J. Zhang, M.I.B. Utama, B. Peng, M. de la Mata, J. Arbiol, Q. Xiong, Exciton-phonon coupling in individual ZnTe nanorods studied by resonant Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* 85, 085418 (2012).
- [179] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M.M. Yunus, I.Y. Abdellah, Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites. *J Mater Sci: Mater Electron* 27, 9804–9811 (2016).
- [180] A.M. El Sayed, S. El-Sayed, W.M. Morsi, S. Mahrous, A. Hassen, Synthesis, characterization, optical and dielectric properties of polyvinyl chloride/cadmium oxide nanocomposite films. *Polym. Compos.* 35(9), 1842–1851 (2014).
- [181] A. Hassen, S. El-Sayeda, W.M. Morsi, A.M. El Sayed, Preparation dielectric and optical properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVC nanocomposite films. *J. Adv. Phys.* 4(3), 571–584 (2014).
- [182] T.A. Taha, Optical Properties of PVC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films. *Polym. Bull.* 76, 903, 2019
- [183] A.A. Al-Muntaser, A.M. Abdelghany, E.M. Abdelrazek, A.G. Elshahawy, Enhancement of optical and electrical properties of PVC/PMMA blend films doped with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles. *J MATER. RES. TECHNOL.* 9(1), 789–797 (2020).
- [184] T.A. Taha, Optical and thermogravimetric analysis of Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVC nanocomposites. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 28, 12108–12114 (2017).
- [185] N.S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C.M. Liauw, E. Fontan, Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* 68(3), 363–371 (2000).
- [186] S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, G. Ventimiglia, A. Di Mauro, I.L. Fragala, In situ synthesis of photoluminescent films of PVC doped with Ce<sup>3+</sup> ion. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 195(2–3), 215–222 (2008).
- [187] GI Rusu, PPrepeliță, RS Rusu, N Apetroaie, G Oniciuc, A Amariei, On the structural and optical characteristics of zinc telluride thin films, *J. Optoelectron. Adv. M.*8(3), 922–926, 2006
- [188] S. Patra, S.K. Pradhan, Microstructural, optical and quantum confinement effect study of mechanically synthesized ZnTe quantum dots. *Acta Mater.* 60(1), 131–138 (2012).
- [189] L. Lakhal, F. Mezrag, N. Bouarissa, Quantum Confinement effects on physical properties of ZnTe spherical quantum dots. *Acta Phys. Polonica A.* 137(4), 451–453 (2020).
- [190] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, M. Stchakovsky, L. Johann, Dielectric function of ZnTe nanocrystals by spectroscopic ellipsometry. *Nanotechnology* 20(30), 305702 (2009).
- [191] Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. B* 38(14), 9797 (1988)
- [192] W. Wang, A.S. Lin, J.D. Phillips, Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O. *Appl. Phys. Lett.* 95, 011103 (2009).
- [193] J. Tauc, *Optical Properties of Amorphous Semiconductors Amorphous and Liquid Semiconductors* (Springer, MA, 1974), pp.159–220
- [194] M. Hasan, A.N. Banerjee, M. Lee, Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N<sub>2</sub> Adsorption study. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 828–834 (2015).
- [195] A.A.A. Aziz, A novel highly sensitive and selective optical sensor based on a symmetric tetradentate Schiff-base embedded in PVC polymeric film for determination of Zn<sup>2+</sup> ion in real sample. *J. Lumin.* 143, 663–669 (2013).
- [196] A.C. Somersall, J.E. Guillet, Photoluminescence of Synthetic Polymers. *J. Macromol. Sci.Part C* 13(2), 135–187 (1975).
- [197] N.S. Eremina, K.M. Degtyarenko, R.M. Gadirov, T.N. Kopylova, G.V. Mayer, L.G. Samsonova, V.F. Shul'gin, A.N. Gusev, S.B. Meshkova, D.N. Usachev, Luminescence of Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>- and PVCBased Organic Molecular Compositions Under Photo- and Electroexcitation. *Rus. Phys. J.* 53(5), 533–538 (2010).
- [198] G. Teyssedre, H. Reinecke, T. Corrales, R. Navarro, N. Garcia, P. Tiemblo, Study of secondary relaxations in poly(vinyl chloride) by phosphorescence decay Effect of the chemical structure and the concentration of luminescent probes. *J. Photochem. Photobiol. A* 187(2–3), 222–232 (2007).
- [199] A.G. Graeme, Characterization of solid polymers by luminescence techniques. *Pure. Appl. Chem.* 57(7), 945–954 (1985).
- [200] J.T. Mullins, F. Dierre, D.P. Halliday, B.K. Tanner, I. Radley, Z. Kang, C.J. Summers, Structural and optical properties of oxygen doped single crystal ZnTe grown by multi-tube

## Références

---

- physical vapour transport. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 28, 11950–11960 (2017).
- [201] J. Li, J. Ye, F. Ren, D. Tang, Y. Yang, K. Tang, S. Gu, R. Zhang, Y. Zheng, Distinct enhancement of sub band gap photoresponse through intermediate band in high dose implanted ZnTe: o alloys. *Sci. Rep.* 7, 44399 (2017).
- [202] R.R. Shamilov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, Y.G. Galyametdinov, A.L. Stepanov, Photoluminescence of composite films of poly(Nvinylcarbazole) with CdSe/CdS core/shell quantum dots located near the layer of silver nanoparticles on a dielectric material. *J. Appl. Spectrosc.* 82(5), 773–778 (2015).
- [203] B. D’Andrade, S.R. Forrest, Formation of triplet excimers and dimers in amorphous organic thin films and light emitting devices. *Chem. Phys.* 286(2), 321–335 (2003).
- [204] H. Mattoussi, H. Murata, C.D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, Z.H. Kafafi, Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films. *J. Appl. Phys.* 86(5), 2642, 1999
- [205] C. Inui, H. Kura, T. Sato, Y. Tsuge, S. Shiratori, H. Ohkita, A. Tagaya, Y. Koike, Preparation of nanocomposite for optical application using ZnTe nanoparticles and a zero-birefringence polymer. *J. Mater. Sci.* 42, 8144–8149 (2007).
- [206] Y. Lin, J. Zhang, E.H. Sargent and E. Kumacheva, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), p. 3134.
- [207] M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W.L. Wilson and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 96 (1992), p. 946.
- [208] Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang and J. Zhang, *Chem. Mater.* 14 (2002), p. 1773.
- [209] A.C. Rastogi, K.L. Chopra, Electrical conduction mechanism in solution grown thin polyvinyl chloride (PVC) film. *Thin Solid Film* 26(1), 61–76 (1975).
- [210] M. Nedjar, A. Bérroual, A. Boubakeur, Influence of thermal aging on the electrical properties of poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 102(5), 4728–4733 (2006)
- [211] G. Wypych, *PVC Properties*, 3rd edn. (Elsevier, New York, 2020) p. 34
- [212] A.M. Bishai, F.A. Gamil, F.A. Awni, B.H.F. Al-Khayat, Dielectric and mechanical properties of Poly(Vinyl Chloride)-dioctylphthalate systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 30(5), 2009–2020.1985
- [213] S.K. Bhattacharyya, S.K. De, S. Basu, Studies on poly(vinyl chloride)-copper composites. Part 2: SEM studies of the fracture surfaces. *Polym. Eng. Sci.* 19(8), 533–539 (1979). <https://doi.org/10.1002/pen.760190802>

## Abstract

### **Elaboration and characterization structural, optical and electrical characterization of thin films of ZnTe/PVC and ZnSe/PVC nanocomposites.**

The objective of this work is to control the different parameters involved in the synthesis, by the hydrothermal method, of nanoparticles of ZnTe and ZnSe semiconductors in order to use them as a filler and incorporate them into a polymer matrix to manufacture thin films of hybrid nanocomposites (organic/inorganic). A great interest has recently been granted to composite materials and particularly to nanocomposite materials because they have very interesting properties which are the combination of the specific properties of each constituent phase of the nanocomposite. This characteristic opens the way to many practical applications. The initial phases used to manufacture our nanocomposites are the semiconductor nanoparticles ZnTe, ZnSe and the most common polymer: poly (vinyl chloride) (PVC). The structural, optical and electrical properties of the elaborated samples, in the form of thin films by the dip-coating technique, were highlighted by different characterization techniques: DRX, FT-IR, Raman, AFM, UV-Visible, Photoluminescence and measurement of electrical resistivity. The obtained results demonstrated the synthesis of ZnTe and ZnSe nanoparticles, a more or less uniform distribution of the semiconductor particles in the PVC polymer matrix with a certain texture of the crystallites along the pulling axis of the thin films. The optical transmittance decreases with the concentration of ZnTe or ZnSe in the PVC but the optical gap varies very little. The intensity of the photoluminescence bands, located in the violet and red regions, is influenced by the mutual interaction between the PVC matrix and the ZnTe or ZnSe nanoparticles which takes place through a transfer of electronic charges between both media through Foster's phenomenon. The samples of the studied nanocomposites show a very interesting optical activity; by this behavior these materials can claim applications in various fields such as optoelectronics and telecommunications. Electrical measurements using the four-point technique showed a strong reduction in electrical resistivity

**Keywords:** Hydrothermal synthesis, ZnTe, ZnSe, PVC, Nanocomposites, Thin films, Dip-coating, Structural and optical characterization, Photoluminescence, electrical resistivity.

## ملخص

### الاعداد والتوصيف الإنشائي والبصري والكهربائي للأغشية الرقيقة لمركبات النانوية

#### ZnSe / PVC و ZnTe / PVC

الهدف من هذا العمل هو التحكم في المعلمات المختلفة المتضمنة في التركيب، بالطريقة الحرارية المائية، للجسيمات النانوية من أشباه الموصلات ZnSe و ZnTe من أجل استخدامها كحشو و دمجها في مصفوفة بوليمر لتصنيع أغشية رقيقة من المركبات النانوية الهجينة (عضوي / غير عضوي). تم مؤخرًا إيلاء اهتمام كبير بالمواد المركبة و خاصة المواد المركبة النانوية لأنها تتمتع بخصائص مثيرة للاهتمام للغاية وهي مزيج من الخصائص المحددة لكل مكون من مكونات المركب النانوي. هذه الخاصية تفتح الطريق أمام العديد من التطبيقات العملية. المواد الأولية المستخدمة لتصنيع المركبات النانوية الخاصة بنا هي الجسيمات النانوية شبه الموصلة ZnSe و ZnTe والبوليمر الأكثر شيوعًا: بولي كلوريد الفينيل (PVC). تم تسليط الضوء على الخصائص التركيبية و البصرية و الكهربائية للعينات المفصلة، في شكل أغشية رقيقة بتقنية الغمس، من خلال تقنيات توصيف مختلفة DRX ، FT-IR ، Raman ، AFM ، UV-Visible ، التلألؤ الضوئي و قياس المقاومة الكهربائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تخليق الجسيمات النانوية ZnSe و ZnTe ، توزيعًا منتظمًا إلى حد ما لجزيئات أشباه الموصلات في مصفوفة بوليمر PVC مع نسيج معين من البلورات على طول محور سحب الأغشية الرقيقة. تتناقص النفاذية الضوئية بتركيز ZnTe أو ZnSe في PVC لكن الفجوة الضوئية تختلف قليلاً. تتأثر شدة نطاقات اللمعان الضوئي، الموجودة في المنطقتين البنفسجيتين و الحمراء، بالتفاعل المتبادل بين مصفوفة PVC و الجسيمات النانوية ZnTe أو ZnSe التي تحدث من خلال نقل الشحنات الإلكترونية بين كلتا الوسائط من خلال ظاهرة فوستر. أظهرت عينات المركبات النانوية المدروسة نشاطًا بصريًا مثيرًا للاهتمام. من خلال هذا السلوك، يمكن لهذه المواد المطالبة بتطبيقات في مجالات مختلفة مثل الإلكترونيات الضوئية و الاتصالات السلكية و اللاسلكية. أظهرت القياسات الكهربائية باستخدام تقنية النقاط الأربع انخفاضًا قويًا في المقاومة الكهربائية.

**الكلمات المفتاحية:** التوليف الحراري المائي، ZnTe ، ZnSe ، PVC ، المركبات النانوية، الأغشية

الرقيقة، الطلاء بالغمس، التوصيف الإنشائي و البصري، التلألؤ الضوئي، المقاومة الكهربائية.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de maîtriser les différents paramètres impliqués dans la synthèse, par la méthode hydrothermale, de nanoparticules des semi-conducteurs ZnTe et ZnSe dans le but de les utiliser comme charge et les incorporer dans une matrice polymère pour fabriquer des films minces de nanocomposites hybrides (organiques/inorganiques). Un grand intérêt est accordé ces derniers temps aux matériaux composites et particulièrement aux matériaux nanocomposites car ils présentent des propriétés très intéressantes qui sont la combinaison des propriétés propres de chaque phase constituante du nanocomposite. Cette caractéristique ouvre la voie à de nombreuses applications pratiques. Les phases initiales utilisées pour fabriquer nos nanocomposites sont les nanoparticules des semi-conducteurs ZnTe, ZnSe et le polymère le plus répandu : le poly (chlorure de vinyle) (PVC). Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons élaborés, sous forme de films minces par la technique du dip-coating, ont été mises en évidence par différentes techniques de caractérisation : DRX, FT-IR, Raman, AFM, UV-Visible, Photoluminescence et mesure de la résistivité électrique. Les résultats obtenus ont démontré la synthèse des nanoparticules de ZnTe et de ZnSe, une répartition plus ou moins uniforme des particules semi-conductrices dans la matrice polymère PVC avec une certaine texture des cristallites le long de l'axe de tirage des films minces. La transmittance optique diminue avec la concentration de ZnTe ou bien de ZnSe dans le PVC mais le gap optique varie très peu. L'intensité des bandes de photoluminescence, situées dans la région du violet et du rouge, est influencée par l'interaction mutuelle entre la matrice du PVC et les nanoparticules de ZnTe ou bien de ZnSe qui a lieu à travers un transfert de charges électroniques entre les deux milieux par le biais du phénomène de Foster. Les échantillons des nanocomposites étudiés manifestent une activité optique très intéressante ; par ce comportement ces matériaux peuvent prétendre à des applications dans divers domaines tel que l'optoélectronique et les télécommunications. Les mesures électriques par la technique des quatre pointes ont montré une forte réduction de la résistivité électrique.

**Mots clés :** Synthèse hydrothermale, ZnTe, ZnSe, PVC, Nanocomposites, Films minces, Dip-coating, Caractérisation structurale, Optique, Photoluminescence et Résistivité électrique.