

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليدة 1  
Université SAAD DAHLAB - Blida 1



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

En : physico-chimie des milieux dispersés et des formulations

Thème :

*Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO  
et nanocomposites PMMA/ZnO*

Présenté par :

AHBAB Ibtissem

ABERKANE Meriem

Devant le jury composé de :

M. Med.Kars	Maitre de conférences	USD Blida 1	Président
M. Lebbad	Maitre de conférences	USD Blida 1	Examinateur
M S. HAMMANI	Maitre de conférences	USD Blida 1	Promoteur

BLIDA, Octobre 2016

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est la préparation des nanocomposites PMMA/ZnO. La première phase est consacrée entièrement à la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc par la précipitation en phase aqueuse. L'effet du solvant a été étudié, pour évaluer le rendement de l'opération de synthèse. La poudre de ZnO récupérée a été calcinée à une température de 600°C pendant 1h. Les nanoparticules de ZnO ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). La DRX a permis de confirmer la formation de nanoparticules de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite. La caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) montre les groupements chimiques présents dans le matériau analysé (pureté de ZnO). La deuxième phase de ce travail est dédiée au dopage de notre matrice polymérique avec les nanocharges déjà synthétisées. La méthode Sol-gel a été utilisée pour la préparation des nanocomposites PMMA/ZnO avec de différentes concentrations des nanocharges (ZnO). Les films nanocomposites de PMMA/ZnO ont été analysés par : la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectrophotométrie « transmission, absorption et le gap optique » et la résistivité. Les micrographies MEB des films montrent une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice polymérique, les nanocharges sont distribués sous d'agrégat. La caractérisation optique, sur une gamme de 200 à 800nm, a montré que les nanocomposites ont une forte transmittance de l'ordre de 80% dans le visible. Selon les différents pourcentages des nanocharges les valeurs des gaps optiques obtenus varient entre 4.37eV pour le PMMA et 3.71eV avec 40% en poids de ZnO dans le nanocomposite.

## Abstract

The main objective of this work is the preparation of nanocomposites PMMA/ZnO. The first phase is entirely devoted to the synthesis of zinc oxide nanoparticles by precipitation in aqueous phase. The effect of the solvent has been studied to assess the performance of the synthesis operation. ZnO powder obtained was calcined at 600 °C for 1h. ZnO nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR). XRD was used to confirm the formation of ZnO

nanoparticles with wurtzite hexagonal structure. Characterization by Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR) shows the chemical groups present in the analyzed material (purity of ZnO). The nanocomposite films of PMMA/ZnO were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS), spectrophotometry "transmission, absorption and the optical gap" and resistivity. The SEM micrographs of the films show a good dispersion of nanofillers in the polymer matrix, nanofillers are distributed in aggregate. Optical characterization, on a range of 200 to 800 nm, showed that the nanocomposites have a high transmittance of about 80% in the visible range. According to the different percentages of the values nanocharges optical gaps obtained vary between 4.37eV for neat PMMA to 3.71eV in the nanocomposite with 40wt% ZnO.

## ملخص

الهدف الرئيسي من هاته المذكرة هو تحضير المركبات النانو مترية من اكسيد الزنك و مبلمر الميثا اكريلات. وخصصت المرحلة الابتدائية الى استخلاص الجزيئات النانو مترية لأكسيد الزنك عن طريق عملية الترسيب في محلول مائي. المسحوق الناتج (ZnO) تم تكليسها في درجة حرارة م 600 لمدة ساعة كاملة. الجزيئات النانو مترية لأكسيد الزنك تم تشخيصها عن طريق FTIR و DRX . التشخيص بواسطة الاشعة السينية يؤكد على وجود جزيئات نانومترية على شكل بنية سداسية. اظهر لنا التشخيص بواسطة الاشعة تحت الحمراء وجود جميع الجزيئات الكيميائية الموجودة في المسحوق المخضر. المرحلة الثانية تم تخصيصها للمزيج PMMA/ZnO الذي حضر عن طريق (صول-جيل) التحليل-الترسيب و هذا بتراكيز مختلفة للجزيئات النانو مترية. المركبات النانو مترية الناتجة تم تشخيصها بواسطة المجهر الإلكتروني و التحليل الطيفي للأشعة السينية. التحليل بالمجهر الإلكتروني اظهر توزع جيد داخل المبلمر. التوصيف البصري على مجموعة من 200 إلى 800 نانومتر اظهر نفاذية عالية تصل الى 80%. طبقا لمختلف التركيزات النانو مترية, الفجوة الضوئية تتراوح بين 4.37 و 3.71 في المركب النانو متري أكسيد الزنك 40%.



# *Remerciement*

*En préambule à ce mémoire, nous remercions ALLAH, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à Mr.S.HAMMANI maître de conférences à l'université Blida 01, qui a dirigé ce travail. Son ouverture intellectuelle sa disponibilité et sa passion nous ont permis de progresser et d'apprendre beaucoup en le côtoyant. J'espère que ce travail sera à la hauteur de ses espérances.*

*Nos sincères remerciements s'adressent à Mr.M.KARS, maître de conférences à l'université Blida 01, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à Mr.LEBBAD, maître de conférences à l'université Blida 01, qui a bien accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Et si un jour nous avons pu commencer cette merveilleuse expérience, c'est grâce à Mr.Y.Bal, professeur à l'université Blida 01, que nous remercions infiniment.*

*On aimera bien remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire de chimie de la faculté des sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leurs conseils avisés, et cela malgré leur emploi du temps chargé.*

*Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien morale que financier et pour leurs sacrifices.*

*Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicaces*

*Nous dédions cet humble et modeste travail avec grand*

*Amour, sincérité et fierté :*

*A nos chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affection.*

*A nos chers professeurs en témoignage de fraternité, avec nos*

*Souhais de bonheurs de santé et de succès*

*A tous les membres de nos familles et nos amis*

*Et à toute personne compulsant ce modeste travail.*

## SYMBOLE

meV	milli électronvolt
nm	nanomètre
°	dégré
%	pourcentage
$m_0$	masse effective
$\Omega.cm$	ohm centimètre
$cm^3$	centimètre cube
°C	degré Celsius
K	kelvin
$\mu$	micro
ml	millimètre
g	gramme
min	minute
D	Distance inter réticulaire
$\theta$	Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
n	Ordre de la réfraction.
Å	angström
$2\theta$	Angle de départ
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau de rayons X.
$\Delta V$	mesure la tension
R	: est la résistivité carrée
d	: est l'épaisseur de la couche
n	est l'ordre de diffraction généralement égale à 1.
mA	milliampère
KV	kilovolt.
S	seconde
cm	centimètre
$\beta$	Béta
$\alpha$	est l'absorbance.
K	est un constant.
$E_g$	est la largeur de la bande

## ABREVIATION

ADN	Acide Désoxyribonucléique
AFM	Microscope à Force Atomique
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
CRD	Centre de Recherche et Développement.
CVD	Déposition Chimique par voix Vapeur
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energie Dispersive des rayons X par spectroscopie
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
FWHM	la largeur des pics à mi-hauteur
IR	Infrarouge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MMA	Méthacrylate de Méthyle
NP	Nano Particules
PMMA	Poly Méthacrylate de Méthyle
PVD	Déposition Physique par voix Vapeur
RX	Rayon X.
SiO <sub>2</sub>	dioxyde de silicium
STM	Microscope à effet Tunnel
TEM	Microscopie Electronique par Transmission
ZnO	Oxyde de Zinc



## Liste des tableaux

N°	Titre des tableaux	N° page
Tableau I.1	Quelques propriétés électriques de ZnO	12
Tableau II.1	Liste des produits utilisés	21
Tableau II.2	Les différentes quantités des produits des deux synthèses	24
Tableau II.3	Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de ZnO dans le THF	31
Tableau III.1	Les résultats de DRX nanoparticules de ZnO préparé par méthanol.	38
Tableau III.2	Les différents éléments existents dans le film PMMA/ZnO	49

## Liste des figures

N°	Titre des figures	N° Pages
Figure I.1	Les applications des nanoparticules dans le domaine industriel	6
Figure I.2	Schéma représentant l'augmentation de la surface en diminuant la taille des particules (cubes)	7
Figure I.3	Schéma de la structure hexagonale compacte d'après	11
Figure I.4	Structure cristalline du ZnO d'après	12
Figure I.5	Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc donné par	13
Figure I.6	Polymérisation radicalaire du MMA	16
Figure II.1	Les différents produits obtenus par le procédé sol-gel	20
Figure II.2	La solution de ZnO avant le séchage	22
Figure II.3	Le ZnO après le séchage	23
Figure II.4	Le ZnO après lavage	23
Figure II.5	Poudre de ZnO final	24
Figure II.6	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	26
Figure II.7	Photo de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	28
Figure II.8	Le film de ZnO/PMMA de 1%	31
Figure II.9	Photo du microscope électronique à balayage utilisé dans laboratoire physique fondamentale et appliqué.	32
Figure II.10	Photo à l'intérieur du microscope électronique à balayage utilisé	33
Figure II.11	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau	34
Figure II.12	Palmer digital utilisé au niveau de CRNA	35
Figure II.13	Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes	36

<b>Figure III.1</b>	Spectre DRX des nanoparticules de ZnO élaboré par la méthode sol-gel.	37
<b>Figure III.2</b>	Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002).	40
<b>Figure III.3</b>	Spectre DRX des nanoparticules de ZnO préparé dans l'éthanol	42
<b>Figure III.4</b>	La comparaison des pics de ZnO élaboré dans le méthanol et l'éthanol respectivement.	43
<b>Figure III.5</b>	Spectre infrarouge de l'oxyde de zinc	44
<b>Figure III.6</b>	Micrographie MEB du nanocomposite PMMA/ZnO à différente concentration en ZnO (5 et 10% en poids)	45
<b>Figure III.7</b>	Micrographe MEB du nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids) avec différentes résolutions	46
<b>Figure III.8</b>	Micrographe MEB de nanocomposite PMMA/ZnO (5% en poids) : a/ Vue d'une agrégation, b/ vue de nanoparticule libre.	47
<b>Figure III.9</b>	Micrographe MEB à haute résolution du nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids)	48
<b>Figure III.10</b>	Spectre EDX d'un film nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids)	48
<b>Figure III.11</b>	Transmission optique des films PMMA seul et nanocomposite différentes concentrations (2, 10, 40% en poids)	49
<b>Figure III.12</b>	Absorbance optique des films PMMA seul et nanocomposite avec différentes concentrations (2, 10, 40% en poids)	50
<b>Figure III.13</b>	Les différentes courbes de GAP optique avec les différentes teneurs de nanocomposites PMMA/ZnO	52

# Sommaire

Résumé	
Remerciement	
Dédicaces	
Symboles	
Abréviations	
Liste des figures et des tableaux	
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique de la nanotechnologie.....	3
I.3. La nanotechnologie.....	4
I.4. Les nanoparticules.....	4
I.4.1. Les nanoparticules d'origine naturelles.....	4
I.4.2. Les nanoparticules non manufacturées ou engendrées par l'homme.....	5
I.4.3. Les nanoparticules manufacturées ou fabriquées industriellement.....	5
I.5. Application de nanoparticules.....	5
I.6. Propriétés des nanoparticules.....	6
I.6.1. En fonction de leurs tailles.....	6
I.6.2. En fonction de leurs surfaces.....	7
I.7. Procédés de synthèse.....	7
I.7.1. Synthèses chimiques.....	8
I.7.2. Synthèse par des méthodes physiques.....	8
I.7.3. Synthèses par des méthodes mécaniques.....	8
I.8. Les nanocomposites.....	9
I.8.1. Définition .....	9
I.8.2. Propriétés et avantages des nanocomposites.....	10
I.8.3. Applications des nanocomposites.....	10
I.9. Les propriétés de l'oxyde de zinc.....	11
I.9.1. Les propriétés structurales.....	11
I.9.2. Les propriétés électriques.....	12
I.9.2.1. La Résistivité.....	14
I.9.3. Les propriétés optiques.....	14
I.10. Applications de l'oxyde de zinc.....	14
I.10.1. Le domaine médicale .....	14
I.10.2. Le domaine Cosmétique.....	14
I.10.3. Le domaine électrique.....	14
I.10.4. Absorbant UV.....	15
I.10.5. Fabrication de caoutchouc.....	15
I.10.6. Industrie de céramique.....	15
I.10.7. Industrie de la peinture.....	15
I.10.8. Additif alimentaire.....	16
I.11. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) .....	16



I.11.1. Préparation du polyméthacrylate de méthyle.....	16
I.12. Les propriétés de PMMA.....	17
I.12.1. Propriétés physiques.....	17
I.12.2. Propriétés mécaniques.....	17
I.13. Dégradation du PMMA.....	17

## Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Méthode sol gel.....	19
II.1.1. Introduction.....	19
II.1.2. Description.....	19
II.1.3. Les types de sol.....	19
II.1.4. Les types de gel.....	20
II.1.5. Les différents produits obtenus par le procédé sol-gel.....	20
II.1.6. Avantages des procédés sol-gel.....	21
II.2. Produits utilisés.....	21
II.3. Procédure d'élaboration de nanoparticules de ZnO.....	22
II.3.1. Préparation de la poudre de ZnO.....	22
II.3.2. Réactions chimiques durant la synthèse .....	24
II.3.3. Les conditions expérimentales.....	25
II.4. Diffraction des rayons X.....	25
II.4.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	25
II.4.2. Les conditions d'analyse.....	27
II.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	27
II.5.1. Principe du spectrophotomètre infrarouge.....	28
II.6 Matrice de PMMA (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> .....	29
II.7. Préparation du nano composite ZnO /PMMA .....	29
II.7.1. Préparation de nanocomposite 1% de PMMA/ZnO.....	29
II.8. Caractérisation des nanocomposites PMMA/ZnO.....	31
II.8.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	31
II.8.2. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (analyse EDX) .....	32
II.8.3. La spectrophotométrie.....	32
II.8.4. Mesure de l'épaisseur (Palmer digital) .....	33
II.8.5. Mesure de la résistivité .....	34

## Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	36
III.2. Caractérisation des nanoparticules de ZnO .....	36
III.2.1. Analyse des spectres des rayons X.....	36
III.2.2. Interprétation.....	37
III.2.3. Calcul de la taille des grains de ZnO élaborés.....	38
III.2.4. Calcul des paramètres « a » et « c » de la maille .....	38
III.2.5. L'interprétation .....	41
III.2.6. Comparaison par DRX de nanoparticules préparées dans le méthanol et l'éthanol.....	42
III.2.7. Analyse Spectrophotomètre Infrarouge.....	43

III.2.8. Interprétation.....	43
III.3. Caractérisation des nanocomposites PMMA/ZnO.....	44
III.3.1. Microscopie Electronique à balayage (MEB).....	44
III.3.2. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (analyse EDX) .....	46
III.3.3. Transmission et absorbance optique dans l'UV visible.....	48
III.3.4. Gap optique.....	50
III.3.5. Etude de la résistivité.....	52
III.3.6. Mesure d'épaisseur .....	52
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>53</b>
<b>Référence bibliographique</b>	

## INTRODUCTION GENERALE

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

Les nanoparticules sont des matériaux qui se placent entre les particules massifs et les molécules. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles de particules massives. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique ; ce qui a permis d'exploiter leurs incroyables propriétés. Sous forme de films, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que : les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser, et les cellules photovoltaïques.

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont récemment penchés sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement. A titre d'exemple ce n'est que vers les années 30 qu'on proposa l'hypothèse suivante : les variations de sa conductivité été dues à des imperfections dans son réseau cristallin. Ainsi ; ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un gap très large (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante.

Dans l'objectif d'élaborer avec un faible coût et d'optimiser les conditions de préparation des matériaux pouvant être utilisés dans des fenêtres optiques pour les cellules solaires, nous avons entamé le présent travail.

Le manuscrit est composé de trois chapitres et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, on a parlé brièvement de la nanotechnologie et profondément sur les nanoparticules et les nanocomposites (les types, domaines d'applications, les propriétés, les procédés de synthèse et les différentes morphologies



cristallines). On s'est focalisé, aussi sur les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques et optiques, le domaine de son application) ainsi que la formulation et les propriétés de polyméthylméthacrylate PMMA.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation de la technique d'élaboration de ZnO par la méthode sol-gel. Ainsi que les techniques de caractérisation des nanoparticules (DRX et spectrophotomètre), suivi par la méthode de préparation des nanocomposites PMMA/ZnO avec différents pourcentages du dopant. Puis la présentation des techniques de caractérisation des nanocomposites (MEB, EDX, la spectrophotométrie, la mesure de la résistivité et la détermination d'épaisseur).

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus en premier temps des nanoparticules ZnO (caractérisation structurale, caractérisation des groupements chimiques dans le matériau élaboré), puis des nanocomposites PMMA/ZnO (la morphologie, la composition élémentaire, les propriétés optiques « transmission, absorption et l'estimation du gap optique », l'étude de la résistivité et l'épaisseur des films de PMMA/ZnO).

On termine notre travail par une conclusion générale.

*Chapitre I*  
*Etude bibliographique*

### I.1. Introduction

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales.

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention, grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [1].

### I.2. L'histoire de la nanotechnologie

Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : "Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit. Le terme « nanotechnologie » fut utilisé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi. Dans les années 1980, avec la découverte du microscope à effet tunnel (STM), puis celle du microscope à force atomique (AFM), le nano monde s'ouvre réellement aux chercheurs. A partir de là, grâce à l'extrême précision de leurs outils, les scientifiques pouvaient alors démarrer à manipuler les atomes un à un.



### I.3. La nanotechnologie

La nanotechnologie est une combinaison de deux mots, « NANO » plus petite et de « LA TECHNOLOGIE ». La nanotechnologie est la technologie des petites choses ou la technologie qui traite avec des nanomatériaux.

Le terme nanotechnologie est l'étude, le traitement et la manipulation des matériaux au niveau atomique, moléculaire et sous-moléculaires c'est-à-dire une dimension située dans la plage de 1 à 100 nm pour créer des matériaux et des produits nouveaux et uniques.

Un nanomètre, c'est environ 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait d'un stylo à bille ; 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Puisqu'elle est une technologie révolutionnaire, la nanotechnologie a déjà un impact sur de nombreux produits, et elle possède plusieurs domaines d'applications : médical, informatique, électrique et alimentaire...

### I.4. Les nanoparticules

Particules ultrafines, ou les nanoparticules, le terme nano veut dire ( $1 \times 10^{-9}$ ) mètre, les nano particules sont constituées par plus de  $10^6$  atomes, leurs propriétés sont différentes à celles des mêmes atomes liés entre eux pour former des matériaux massifs. Ils sont généralement considérés comme un nombre d'atomes ou molécules reliées entre eux avec un rayon inférieur à 100nm. Vue comme une subdivision du matériau massif, nous pouvons les définir d'une façon pratique comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm.

Il y a trois types de nanoparticules :

#### I.4.1. Les nanoparticules d'origine naturelle

Un très grand nombre de nanoparticules est diffusé dans l'environnement, notamment les poussières émises par combustion ou par les volcans, les eaux usées, les feux des forêts, tempêtes de sable...

### **I.4.2 Les nanoparticules non manufacturées ou engendrées par l'homme**

Dans cette catégorie, nous retrouvons les particules atmosphériques, ces particules émises notamment par les véhicules diesel, les véhicules à essence et les chauffages urbains. D'autres nanoparticules sont produites par l'homme de façon non intentionnelle, par exemple les particules présentes dans la fumée de soudage.

### **I.4.3. Les nanoparticules manufacturées ou fabriquées industriellement :**

Existent dans les pneus, les semelles de chaussures, peintures blanches, dentifrices, crèmes solaires, catalyseurs....

### **I.5. Application de nanoparticules**

Comme on va montrer sur la (figure I-1), les nanoparticules sont appliquées dans presque l'ensemble des domaines de notre vie quotidienne. La force des nanoparticules repose sur le rapport surface/volume. D'où le passage de l'échelle centimétrique à l'échelle nanométrique la surface du matériau en question augmente de presque 5000 fois [2].

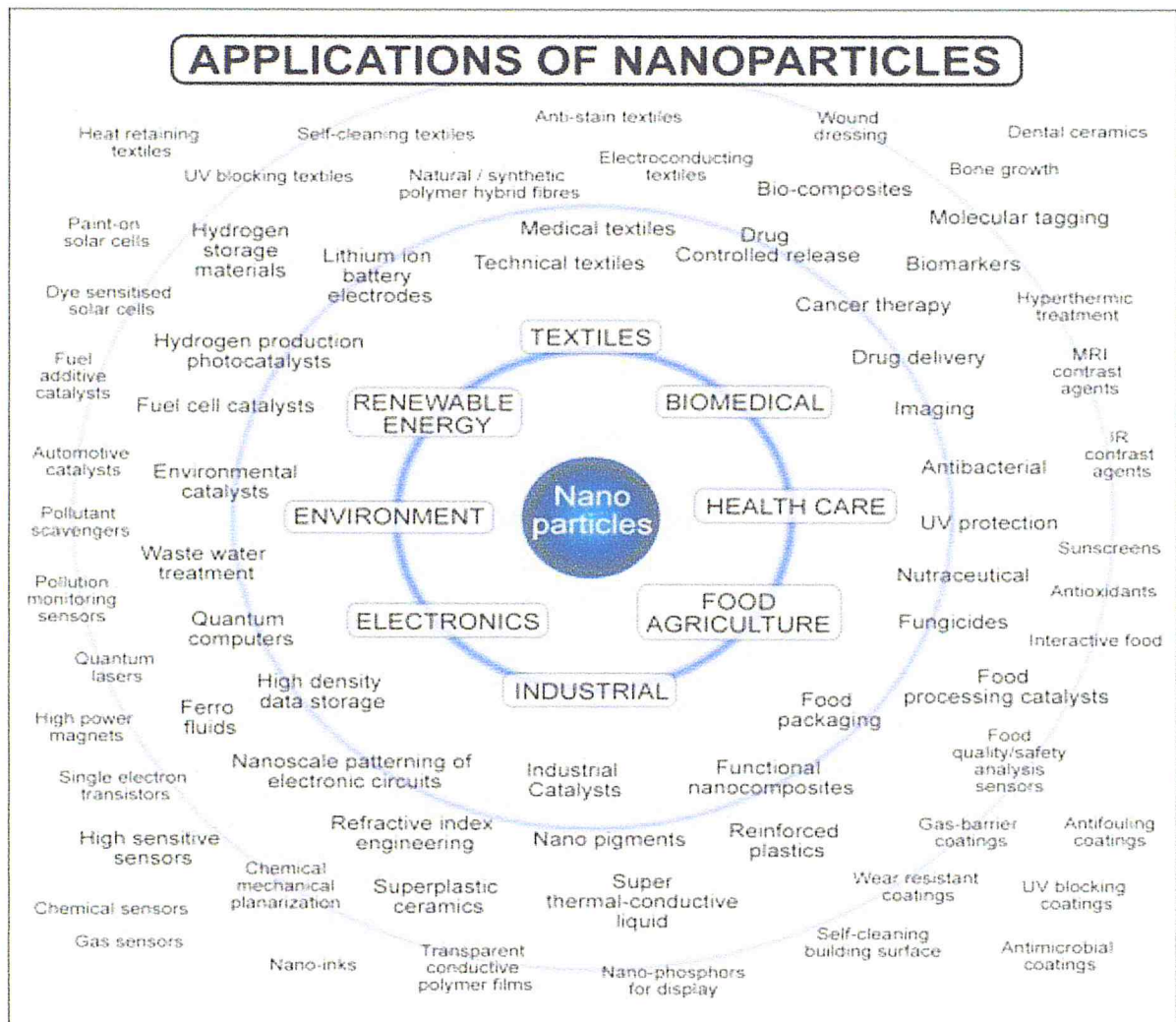


Figure I.1. : Les applications des nanoparticules dans le domaine industriel [3]

## I.6. Les propriétés des nanoparticules

### I.6.1. En fonction de leurs tailles

Lorsque la taille de la particule décroît, on parvient à une frontière caractérisée par l'apparition de propriétés ou de comportements nouveaux. Des matériaux isolants, opaques peuvent devenir respectivement conducteurs, transparents, ou encore changer de couleur, devenir solubles, former spontanément des structures ordonnées.

Cette évolution des propriétés se produit quand on atteint des dimensions inférieures à 50 nm. Par ailleurs plus la taille diminue, plus le rapport surface/volume devient grand et plus les propriétés de surface finissent par devenir plus importantes que



la masse en jeu. L'exemple le plus démonstratif de l'influence de la surface est donné par [2], en visualisant une pièce de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) de 50kg en forme cubique. Ce cube a une longueur de 27cm, la surface de cette pièce est de l'ordre de  $0.44\text{m}^2$ . En réduisant la longueur des arêtes du cube à 1mm, la surface des nouveaux cube atteint  $120\text{m}^2$ , en procédant à la réduction jusqu'au 5 nm la surface totale du quartz atteint  $2\text{km}^2$ . Cela a été montré sur la figure ci-dessous :

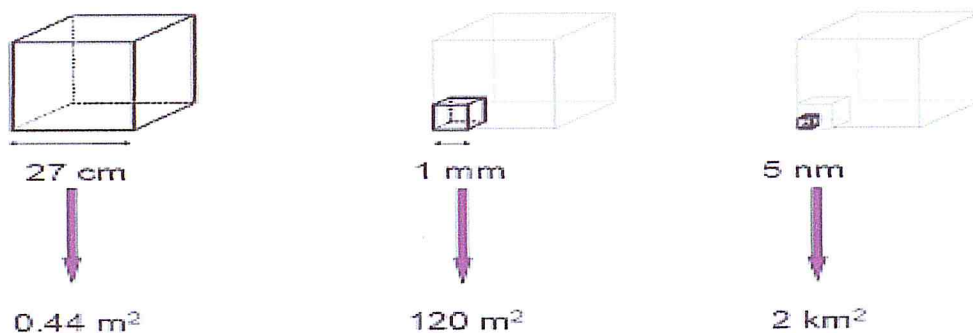


Figure I. 2 : Schéma représentant l'augmentation de la surface en diminuant la taille des particules (cubes) [2].

### I.6.2. En fonction de leurs surfaces

Les nanoparticules exposent en surface des fonctionnalités chimiques, pas nécessairement les mêmes que celles présentes en profondeur. Les différentes propriétés de surface influencent l'activité de ces particules en milieu biologique. Les particules inhalées présentent plusieurs interactions en milieu biologique qui se produisent à la surface de la particule :

- Soit avec les fluides extracellulaires.
- Soit avec les cellules.

### I.7. Procédés de synthèse

Les nanoparticules (NP) peuvent être synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante ou la méthode descendante. Par l'approche ascendante (bottom-up), les NP sont construites atome par atome ou molécule par



molécule. Dans l'approche descendante (top-down), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

### **I.7.1. Synthèse chimique**

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication des nanoparticules sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules des précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à base de précurseurs d'alkoxydes par le biais de réactions de polymérisation.

### **I.7.2. Synthèse par des méthodes physiques**

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur obtenue à partir d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse, laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide. Une autre voie d'obtention de nano poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition).

### **I.7.3. Synthèse par des méthodes mécaniques**

La technique dite « mécano synthèse » consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ). Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression

isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nano cristaux et de nanostructures.

### **I.8. Les nanocomposites**

#### **I.8.1. Définition**

Les systèmes nanocomposites ont été largement étudiés depuis les années 1990. Les nanocomposites sont des combinaisons de deux matériaux dans lesquels au moins un des matériaux indique les dimensions de l'ordre du nanomètre [4], ce dernier est appelé la phase de renforcement, il peut avoir différentes formes : nanofibres (nanotube), nanofeuilles (argiles) ou nanoparticules (minéraux), la phase majoritaire appelée matrice (polymère, céramique ou matrice métallique).

Le résultat de l'addition des nano-renforts dans des structures polymères est l'amélioration de leurs propriétés mécaniques, thermiques ou électriques ; ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Des nano charges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisées pour avoir des nanocomposites à hautes performances.

Ces changements des propriétés peuvent être attribués à l'augmentation du rapport surface/volume et à la taille des particules. La surface importante des nanoparticules permet une meilleure interaction avec la matrice polymérique.

Ce rapport implique qu'un faible pourcentage de renfort nanométrique peut avoir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du composite. Par exemple, l'ajout de nanotube de carbone améliore les conductivités électrique et thermique d'un matériau composite. D'autres types de nanoparticules peuvent conduire à l'amélioration des propriétés optiques, diélectriques, ou des propriétés mécaniques.

### **I.8.2. Propriétés et avantages des nanocomposites**

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels.

On observe principalement en présence de charges lamellaires :

- une augmentation du module de Young et de la limite élastique [5].
- une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment les propriétés optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants.
- un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières.
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [6].

### **I.8.3. Applications des nanocomposites**

Les nanocomposites sont actuellement utilisés dans un certain nombre de domaines et des nouvelles applications sont continuellement développées. Les domaines de nanocomposites comprennent :

- condensateurs à film mince pour les puces d'ordinateur
- électrolytes polymères solides pour les batteries.
- pièces de moteur automobile et les réservoirs de carburant
- les lames de turbines.
- comme barrières à l'oxygène et le gaz.
- Emballages alimentaires.
- Réduction d'inflammabilité.



## I.9. Les propriétés de l'oxyde de zinc

### I.9.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI qui se cristallise selon le système hexagonal structure wurtzite ( $a=b= 0,32497\text{nm}$  et  $c=0,52042\text{nm}$ ).

Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$  (Figure I.3) et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O  $:(0, 0,0) ;(2/3,1/3,1/2)$  et Zn  $:(0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8)$ . Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa (Figures I.4). D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de  $0.95 \text{ \AA}$  de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe  $\vec{c}$  (002) perpendiculaire à la surface du substrat (perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ ); on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant [7, 8, 9].

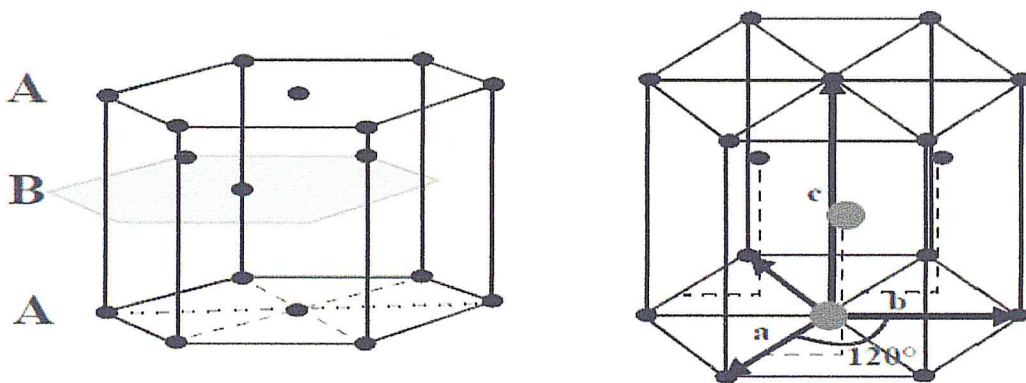


Figure I.3 : Schéma de la structure hexagonale compacte d'après [10].



- Structure hexagonale: Würtzite
- Groupe d'espace:  $P6_3mc$

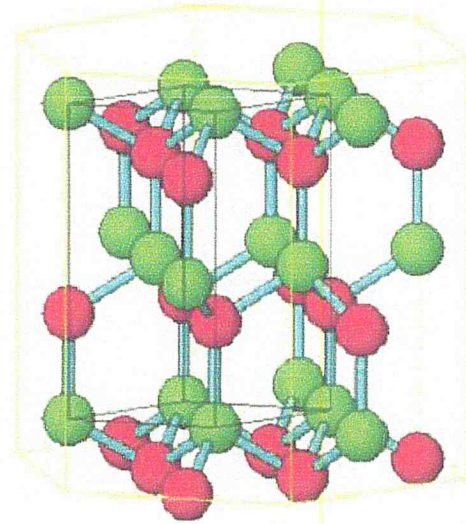


Figure I.4 : Structure cristalline du ZnO d'après [10]

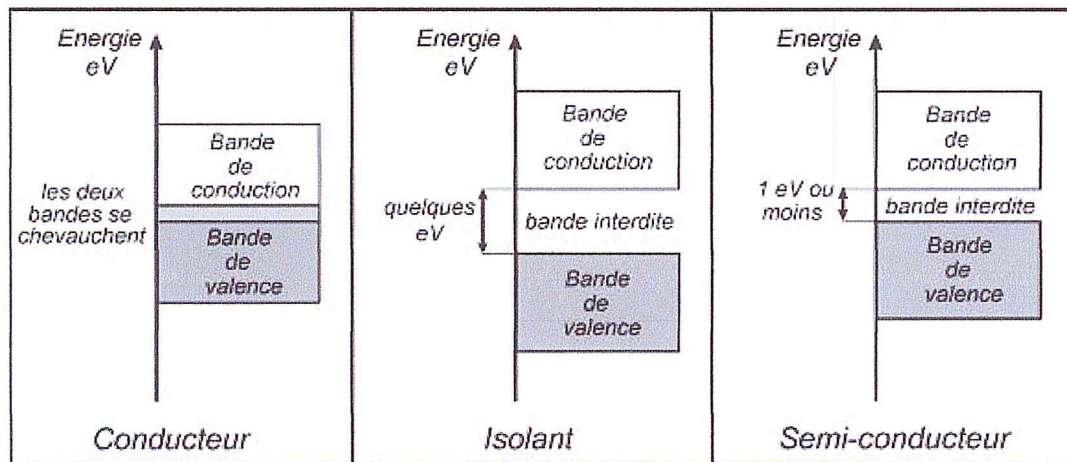
### I.9.2. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [11,12]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de concentration. Elle est située entre 3.3eV et 3.4eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [13]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO : Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	$3.4 \pm 0.02$
Type de conductivité	N
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau.I.1 : Quelques propriétés électriques de ZnO [13].

- La bande de valence, formée par les électrons assurant les liaisons atomiques : ils restent localisés. A  $T=0^{\circ}\text{K}$ , la bande de valence est pleine.
- La bande de conduction, d'énergies supérieures, constituées par des électrons délocalisable à l'ensemble du matériau : ils permettent la conduction électrique.



**Figure. I.5:** Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc donné par [14].

→ Pour un conducteur, la bande de conduction est partiellement remplie. D'autre part, il y a recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

→ Pour un isolant, la bande de conduction est vide, et il existe une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Sa largeur, nommée gap, est de l'ordre de quelques eV.

**Exemple :** environ 6 eV pour le diamant. Cet écart est trop fort pour que les électrons de valence puissent spontanément passer sur la bande de conduction.

→ Il existe une troisième possibilité : Les semi-conducteurs, caractérisés par un gap de l'ordre de 1eV ou inférieur. Exemple : 1,12 eV pour le silicium, 0,67 eV pour le germanium. L'agitation thermique fait que quelques électrons de valence peuvent passer sur la bande de conduction : un semi-conducteur est donc capable de conduire l'électricité, mais très faiblement. Le vide laissé dans la bande de valence est nommé trou.

### **I.9.2.1. La Résistivité**

La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Les chercheurs [15, 16,17, 18, 19] ont montrés que dans le cas des semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de concentration en nanoparticules.

### **I.9.3. Propriétés optiques**

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces.

## **I.10. Applications de ZnO**

Les applications de la poudre d'oxyde de zinc sont nombreuses, les principaux sont résumés ci-dessous :

### **I.10.1. Le domaine médical**

L'oxyde de zinc est largement utilisé pour traiter une variété de maladies de la peau, dans des produits tels que la poudre de bébé, crème pour traiter les érythèmes fessiers, crème de calamine, les shampooings antipelliculaires, et pommades antiseptiques [20]. Il est aussi utilisé par les athlètes comme un pansement pour éviter d'endommager des tissus mous pendant l'entraînement [21].

### **I.10.2. Le domaine cosmétique**

L'oxyde de zinc peut être utilisé dans des pommades, des crèmes et lotions pour se protéger contre les coups de soleil et d'autres dommages de la peau causés par les rayons ultraviolets.

### **I.10.3. Le domaine électrique**

Utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension.



Dans les cellules solaires, l'oxyde de zinc sous forme de nanofils est intégré aux cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement de ces dernières.

Dans les générateurs électriques, toujours par l'intermédiaire de nano fils, on utilise les propriétés piézoélectriques de celui-ci pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécanique, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans le traitement d'image.

### **I.10.4. Absorbeur UV**

L'oxyde de zinc offre une bonne protection contre les rayons ultraviolets, il est utilisé dans les lotions solaires [22], ainsi que dans les lunettes de soleil pour une utilisation dans l'espace et de protection pour le soudage.

### **I.10.5. Fabrication du caoutchouc**

Entre 50% à 60% de la production de nanoparticule de ZnO est utilisée dans le domaine de l'industrie du caoutchouc [22]. L'oxyde de zinc avec l'acide stéarique est utilisé dans la vulcanisation du caoutchouc [23]. Le ZnO est un additif qui protège également le caoutchouc.

### **I.10.6. Industrie de la céramique**

L'industrie de la céramique consomme une quantité d'oxyde de zinc, en particulier dans la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension.

### **I.10.7. Industrie de la peinture**

L'industrie de la peinture utilise également de l'oxyde de zinc, car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.



### I.10.8. Additif alimentaire

L'oxyde de zinc est ajouté dans de nombreux produits alimentaires, y'compris les céréales pour petit déjeuner, en tant que source de zinc, un complément nutritionnel (pour renforcer le système immunitaire). Certains aliments préemballés comprennent également des traces de ZnO.

### I.11. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

Les chimistes allemands Fittig et Paul ont découvert en 1877 le procédé de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en polyméthacrylate de méthyle.

En 1933, le chimiste allemand Otto Röhm a breveté la marque Plexiglas et a lancé la première production commerciale. Simultanément, il a lancé le PMMA sous forme de feuilles coulées. Au cours de la seconde guerre mondiale, le verre acrylique a été utilisé pour les pare-brise et les tourelles pour les avions.

Le PMMA possède de nombreuses propriétés intéressantes telles que la dureté, la résistance à la rayure, l'isolation thermique et acoustique et la transparence.

#### I.11.1. Préparation du polyméthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (MMA) se polymérise par une polymérisation radicalaire en chaîne (Figure I.6) ou par une polymérisation anionique.

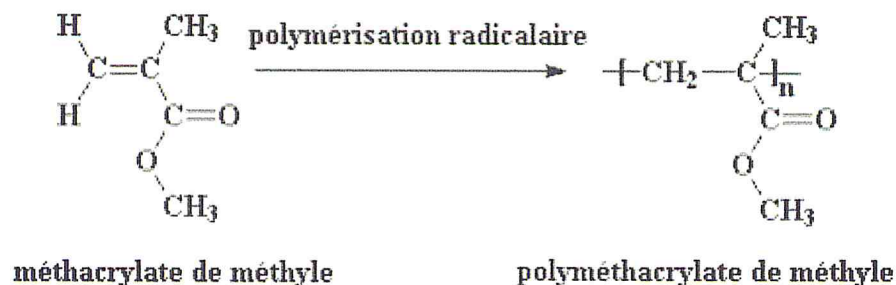


Figure I.6 : Polymérisation radicalaire du MMA

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre ; en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en propagation continue à consommer des monomères jusqu'à épuisement de ces derniers.

### I.12. Les propriétés de PMMA

#### I.12.1. Les propriétés physiques

- Le PMMA est connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92 % de transmission lumineuse) dans le visible 380 à 780 nm.
- Son indice de réfraction est de 1,491 (pour  $\lambda = 587,6$  nm hélium) ce qui en fait un matériau très utilisé dans le domaine optique.
- La température de ramollissement du PMMA est de 130 à 140 °C.
- Le PMMA est hygroscopique et dans des conditions extrêmes, l'eau absorbée agira comme un plastifiant et modifiera les propriétés du matériau.

#### I.12.2. Propriétés mécaniques

- Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135 °C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.
- Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés.
- Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant [24].

### I.13. Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation.

Une décharge qui se produit à la surface du polymère constitue un facteur de vieillissement dont les processus physico-chimiques ne sont pas encore bien connus. Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MMA dans un intervalle de températures de 423 à 773°K. Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation [25].

*Chapitre II*  
*Matériels et méthodes expérimentales*



### II.1.Méthode sol gel

#### II.1.1. Introduction

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement

#### II.1.2.Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide non déformable [26].

#### II.1.3. Les types de sol

Le sol est constitué des particules solides en suspension dans un solvant. Il existe deux types de sol :

- Le sol vrai quand l'espèce est en solution dans le solvant et que les particules sont de l'ordre de grandeur de la molécule.
- Le sol colloïdal quand la taille des particules est plus grosse soit de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Les interactions électrostatiques, chimiques et physiques faibles permettent de conditionner la stabilité du sol.

### II.1.4. Les types de gel

Le gel est un réseau tridimensionnel, il peut être de deux types :

- Colloïdal lorsque le réseau solide est constitué de molécules colloïdales.
- Polymérique lorsque le réseau est constitué de macromolécules.

### II.1.5. Les différents produits obtenus par le procédé sol-gel

De nombreux produits peuvent être obtenus à partir du procédé sol-gel (Figure II.1)

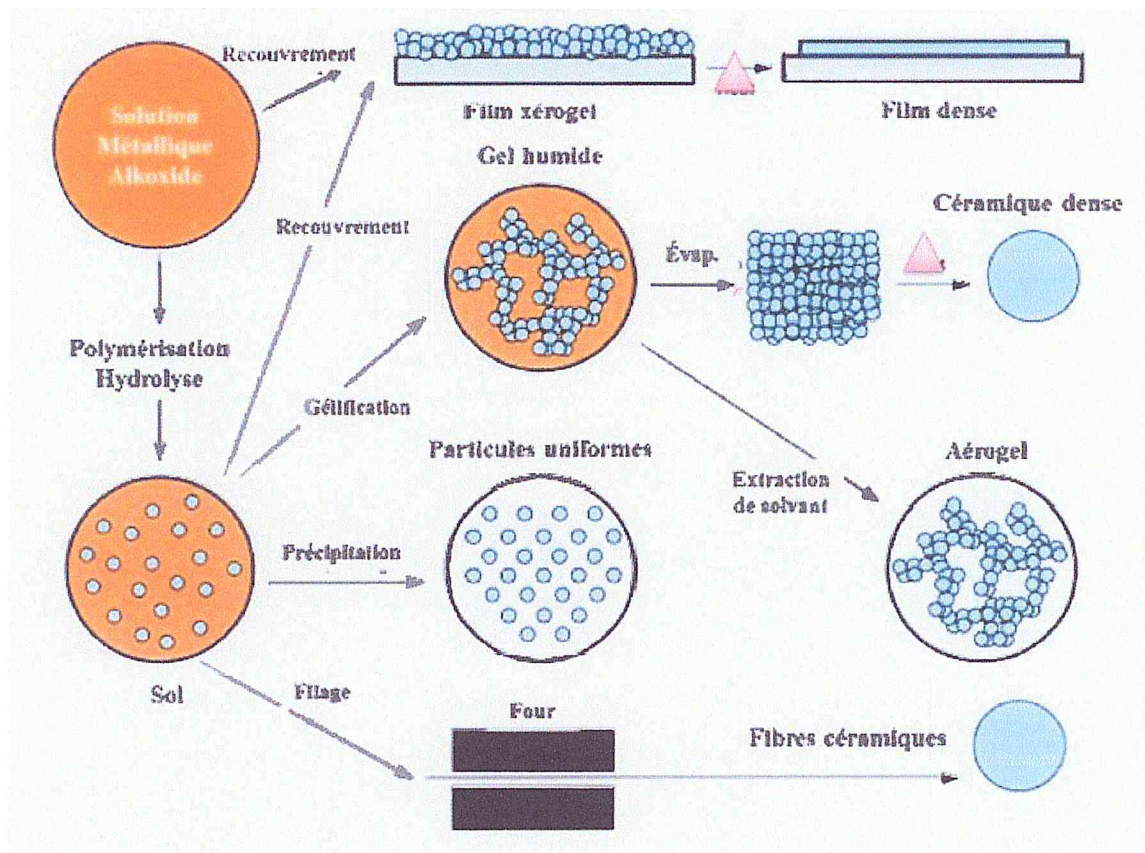


Figure II.1 : Les différents produits obtenus par le procédé sol-gel.

### II.1.6. Avantages du procédé sol-gel

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages, il est possible de citer [27] :

- Une faible température de synthèse par rapport aux techniques de céramisation classiques due à la présence d'oxygène dans la matrice.
- Un produit final très pur et homogène grâce à l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Un contrôle des processus de nucléation-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.

### II.2. Produits utilisés

Tableau II.1 : Liste des produits utilisés.

Produits	Formules chimiques	La masse molaire	La pureté	Fabriquant
Acétate de zinc di-hydraté	$C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$	219.51 g/mol	P=99%	Panreac
Méthanol	$CH_3OH$	32.04 g/mol	P=99.7%	SiGMA-ALDRITCH
Ethanol	$C_2H_6O$	46.07 g/mol	P=99.8%	SiGMA-ALDRITCH
Eau bi-distillée	$H_2O$	18.015 g/mol	pure	/
Eau oxygénée	$H_2O_2$	34.0147 g/mol	P=33%	Panreac



### II.3. Procédure d'élaboration des nanoparticules ZnO

#### II.3.1. Préparation de la poudre de ZnO

Pour la préparation de l'oxyde de zinc par le procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont :

- Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc di hydraté ( $C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$ ). Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et du type d'échantillon que l'on veut élaborer.
- L'eau bi distillée
- Le solvant : le méthanol ( $CH_3OH$ ), il occupe le plus grand volume. Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final).
- L'eau oxygénée

On verse d'abord, dans un bécher de 500 ml, nettoyé avec de l'eau distillée et séché dans l'étuve à 50 °C, 8.4 g d'acétate de zinc di hydraté ( $(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$ ), puis on ajoute 266.4 ml d'eau bi-distillée sous agitation continue jusqu'à la dissolution totale de l'acétate de zinc.

Ensuite, on chauffe le mélange à une température de 50 °C pendant 25 min, en ajoutant lentement 400 ml de méthanol absolu sous agitation pendant 3h. Puis, on ajoute 4 ml de  $H_2O_2$  goutte à goutte sous agitation pour obtenir une solution blanchâtre.

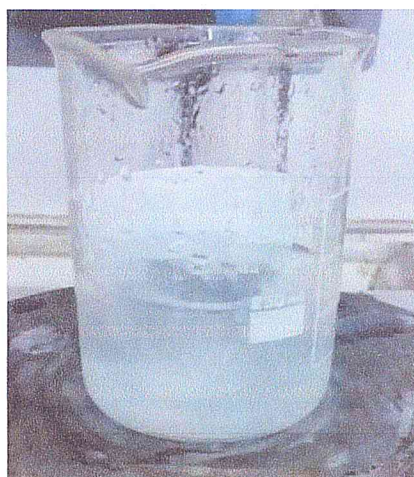


Figure II.2 : la solution de ZnO avant le séchage.



## Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

---

Cette solution a été incubée pendant 24 heures puis séché à 80 °C pendant plusieurs heures pour obtenir une poudre d'oxyde de zinc blanc.



**Figure II.3** : le ZnO après le séchage

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été lavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée pour éliminer les sous-produits.



**Figure II.4** : le ZnO après lavage

Après lavage, les nanoparticules de ZnO sont séchées à 100°C dans un four à l'air chaud, puis calciner à 600 °C pendant une heure [28].



**Figure II.5 :** La poudre de ZnO final

On a suivi le même protocole avec l'autre solvant (Ethanol), et cela pour prévoir le meilleur solvant, qu'on doit utiliser dans la suite de notre travail.

**Tableau II.2 :** Les différentes quantités des produits des deux synthèses

Solvant	Acétate de zinc hydraté	L'eau bi distillée	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Masse final ZnO
Méthanol 400 ml	8.4g	266.4 ml	47%	1.6 g
Ethanol 400 ml	8.4g	266.4 ml	47%	0.75g

### II.3.2. Réactions chimiques durant la synthèse

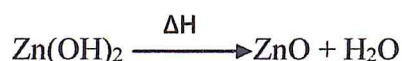
Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de l'acétate de zinc di hydraté sont détaillées ci-dessous. La première étape correspond à une dissolution préalable de ce précurseur dans l'eau bi distillée.



La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation d'hydroxyde métallique.



La dernière étape de vieillissement est suivie d'un traitement thermique pour convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc.



### II.3.3. Les conditions expérimentales

La préparation des poudres à l'échelle nanométrique nécessite un contrôle des conditions expérimentales jusqu'à l'obtention des paramètres optimaux. Les paramètres importants sont :

- La température de solubilisation.
- La température de la calcination.
- La durée de la calcination

### II.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins, permet d'identifier facilement les phases cristallisées pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Aussi, elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. Les échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre des rayons X de marque PANalytical: XPERT-PRO au niveau du centre de recherche et développement de Boumerdes (CRD- SONATRAC).

#### II.4.1. Principe de la diffraction des rayons X

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la **figure (II.6)**. Il comprend :

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.



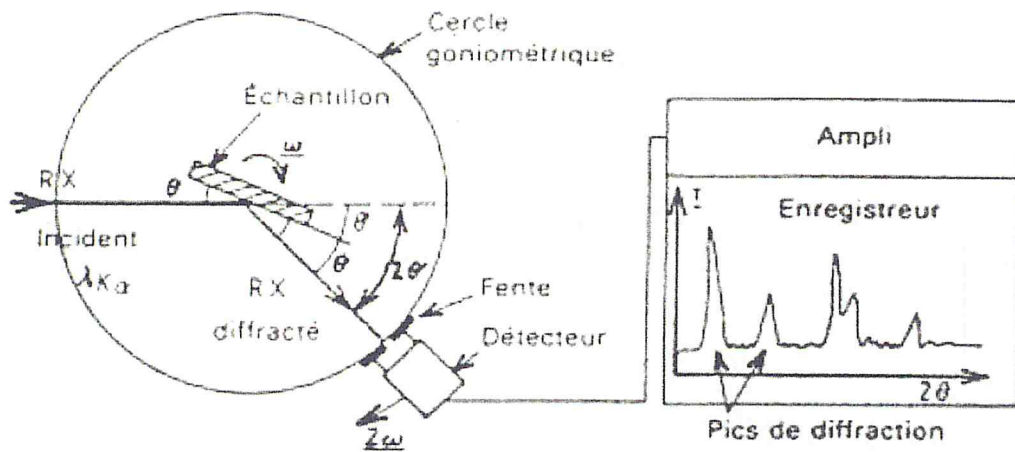


Figure II. 6 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de  $2\theta$ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type PanAnalytical opérant sous-produits à partir d'une source de radiation CuK de longueur d'onde  $\lambda=1.54\text{\AA}$ .

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Avec :

$d$  = Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  = Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.



$n$  = Ordre de la réfraction.

$\lambda$  = Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

### II.4.2. Les conditions d'analyse :

- Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV
- Logiciel pour l'acquisition des données : DataCollector de PANalytical
- Logiciel pour traitement des données : HighScore Plus de PANalytical
- Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [Å] : 1,5418
- Angle de départ [°2Th.] : 2,0000
- Angle final [°2Th.] : 70,0000
- Taille du pas [°2Th.] : 0,0170
- Temps du pas [s] : 87,2256

### II.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

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.

Les analyses FT-IR ont été effectuées avec un JASCO FT/IR 4100 (Figure II.7). Les bornes des bandes d'adsorption ont été fixées par défaut entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure II.7 : Photo de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

### II.5.1. Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

### II.6. Matrice PMMA (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

Pour pouvoir mener les différentes investigations et pour mettre en évidence les effets de la taille et les modifications apportés sur les propriétés optiques de ces nanoparticules de ZnO comparativement au même matériau sous la forme massive, et au regard des méthodes et les équipements utilisés pour ces analyses, qui nécessitent forcement des échantillons en forme de couche mince. Pour cet effet les nanoparticules de ZnO doivent avoir un support matériel autrement dit une matrice.

Le choix de cette matrice doit satisfaire certaines conditions préalables telles :

- 1-Adaptabilité à la géométrie de la méthode de préparation (la forme de film mince).
- 2- Les propriétés physiques de cette matrice ne doivent aucunement modifiés ou se conjugués à celles des nanoparticules de ZnO pour ne pas les piratés (il faut garder les propriétés intrinsèques des nanoparticules de ZnO).
- 3- La matrice doit être facile à préparer.

A vue de ces contraintes, notre choix est porté sur une matrice polymère (composé amorphe).

### II.7. Préparation du nano composite ZnO/PMMA

Dans le cadre de cette étude expérimentale, nous avons préparé 6 films polymériques de PMMA dopé par différentes teneurs de nanoparticule d'oxyde de zinc (1%, 2%, 5%, 10% et 40%) et un film de PMMA pur.

#### II.7.1. Préparation de nano composite 1% de PMMA/ZnO

Dans un premier temps, on dissout le PMMA qui se trouve sous forme de granulés, en choisissant un solvant adéquat, dans notre cas est le THF (tetrahydrofurane) dans la proportion de 0.99g par 49.5ml de THF, ensuite on ajoute 0.01g de ZnO (1%), cette solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique à la température de 60 °C pendant une durée de 1.30h, le mélange devient blanc et très visqueux, cette solution servira pour la préparation de films minces du nano composite: PMMA/ZnO est déposé sur une plaquette de verre.



## Chapitre II Matériels et méthodes expérimentales

Le film mince réalisé est mis dans une étuve portée à une température de 70°C pendant 11 min afin de sécher et éliminer le solvant.

Après le séchage on décolle le film.



Figure II.8 : Le film de ZnO/PMMA de 1%

### ❖ Remarque :

Les plaquettes en verres servant de substrat sont préalablement nettoyées et lavées par l'acétone et un rinçage à l'eau distillée suivi d'un étuvage.

Tableau II.3 : Les nanocomposites préparés avec différents teneurs de ZnO dans le THF.

	PMMA(g)	ZnO(g)	THF(ml)
Pur	1	0	50
1%	0.99	0.01	49.5
2%	0.98	0.02	49
5%	0.95	0.05	47.5
10%	0.9	0.1	45
40%	0.6	0.4	30



### II.8. Caractérisation des nanocomposites PMMA/ZnO

Le matériel utilisé pour la caractérisation des nanocomposites se résume comme suit :

#### II.8.1. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui en découlent électronique révèlent des informations concernant l'échantillon, y compris la morphologie externe (texture), la composition chimique et la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon. Dans la plupart des applications, les données sont recueillies sur une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon, et une image en deux dimensions est produite qui affiche des variations spatiales de ces propriétés.

Les zones comprises entre environ 1 cm à 5 microns de largeur peuvent être imagés dans un mode de balayage en utilisant des techniques classiques MEB (grossissement 20X allant jusqu'à environ 30,000X, la résolution spatiale de 50 à 100 nm). Le MEB est également capable d'effectuer des analyses de sélection emplacements de points sur l'échantillon ; cette approche est particulièrement utile dans la détermination qualitative ou semi-quantitative des compositions chimiques (en utilisant EDX). L'appareil utilisé est un QUANTA modèle 650.



**Figure II.9 :** Photo du microscope électronique à balayage utilisé dans laboratoire de physique fondamentale et appliquée.

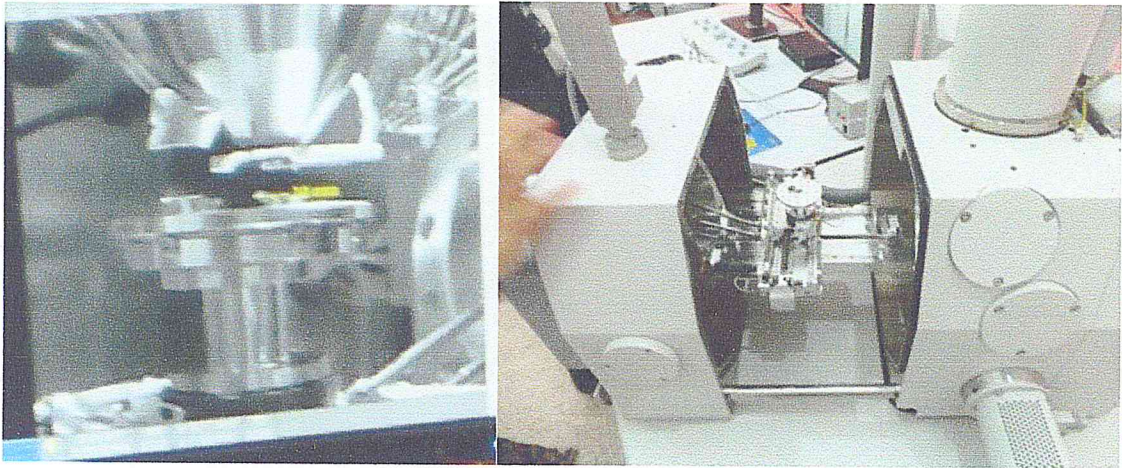


Figure II.10 : Photo à l'intérieur du microscope électronique à balayage utilisé.

### II.8.2. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (analyse EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDX « Energie Dispersive X-ray Spectroscopie) est une technique analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage MEB, la microscopie électronique en transmission TEM).

Combinée à ce type de matériels de photographie, l'EDX peut apporter une analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre. L'impact du faisceau d'électron sur le film produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur le film. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

### II.8.3. La spectrophotométrie

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Le principe de



cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [29]. Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Cary 500, au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

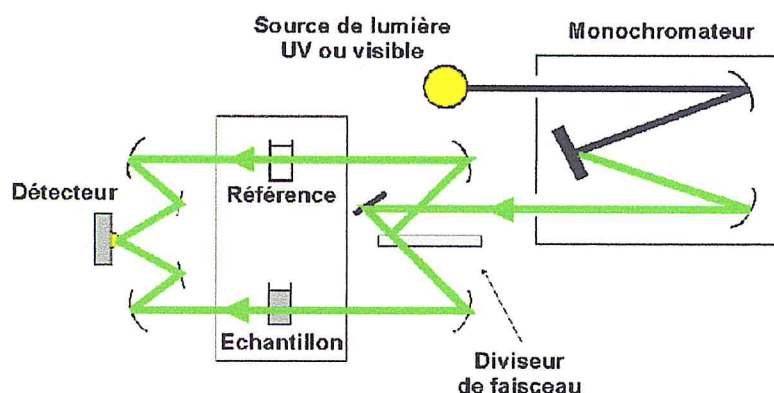


Figure II.11 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau.

### II.8.4 Mesure de l'épaisseur (Palmer digital)

Le micromètre, ou anciennement « palmer », est un instrument de mesure de longueur. Sous sa forme courante, il est très utilisé en mécanique pour mesurer des épaisseurs, des diamètres de portées cylindriques (micromètre d'extérieur) ou des diamètres de perçage ou d'alésage (micromètre d'intérieur)... [30]

De par sa conception, il est moins sujet à déformation que le pied à coulisse, autre instrument classique de mesure de longueur ; sa résolution est de l'ordre du micromètre.





Figure II.12 : un palmer digital utilisé au niveau de CRNA.

### II.8.5. Mesure de résistivité

On peut mesurer la résistivité par : La méthode des quatre pointes est qui se résume comme suit :

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant  $I$  entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension  $\Delta V$  entre les deux autres points (figure II.13). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R \times d \dots \dots \dots (II.)$$

Avec

$$R = \frac{\pi \Delta V}{\ln 2 I} \dots \dots \dots (II.)$$

$R$  : est la résistivité carrée

$d$  : est l'épaisseur de la couche

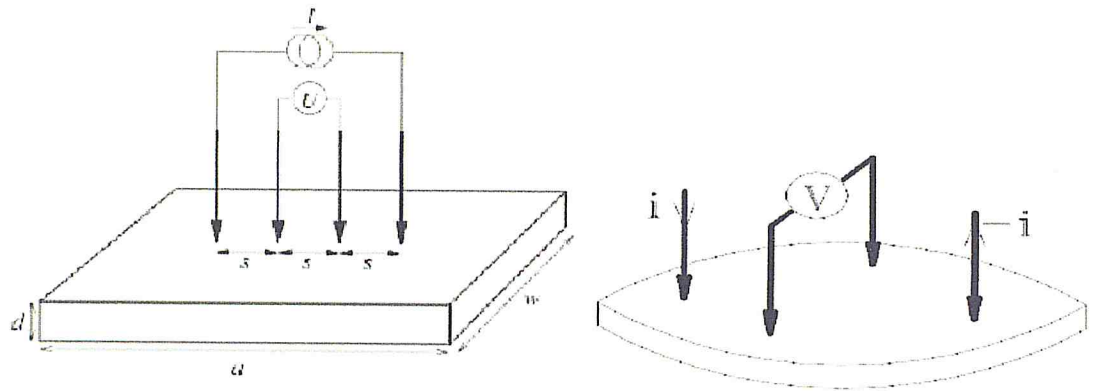


Figure II.13 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.

*Chapitre III*  
*Résultats et discussions*



### III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié complètement à la présentation des résultats de synthèse de nanoparticules obtenus par cette étude. Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été préparées par la méthode chimique sol-gel.

Dans cette première partie, on a étudié l'effet des conditions d'élaboration sur les propriétés structurales des poudres.

L'analyse des échantillons obtenus a été réalisée par les méthodes de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les nanopoudres.

L'analyse de ces résultats nous a conduits à la compréhension de l'influence des paramètres d'élaboration, sur les propriétés des nanopoudres dans le but d'atteindre les conditions optimaux.

### III.2. Caractérisation des nanoparticules de ZnO

#### III.2.1. Analyse des spectres des rayons X

La figure (III.1) montre le spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par la méthode sol-gel.

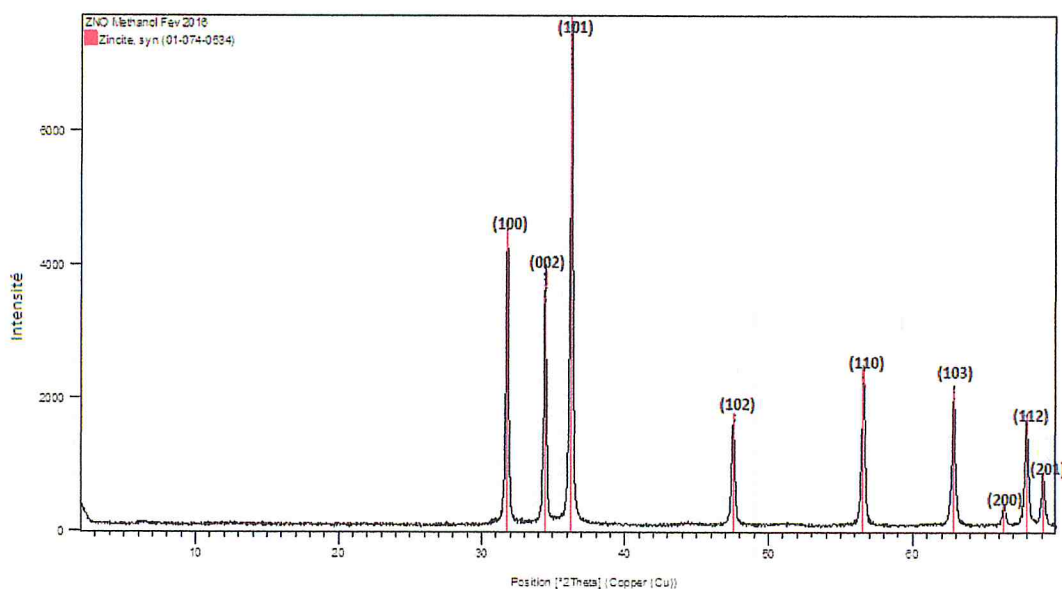


Figure III.1 : Spectre DRX des nanoparticules de ZnO élaboré par la méthode sol-gel.

L'identification de chaque pic de la **figure (III.1)** est représentée dans le **tableau (III.1)**.

**Tableau III 1** : Résultats de DRX des nanoparticules de ZnO préparé par méthanol.

num	Pos.[°2Th.]	FWHM [°2Th.]	h	k	l
1	31.7833	0.2342	1	0	0
2	34.4097	0.1506	0	0	2
3	36.2254	0.2175	1	0	1
4	47.486	0.184	1	0	2
5	56.5975	0.204	1	1	0
6	62.8656	0.1836	1	0	3
7	66.3759	0.2448	2	0	0
8	67.9468	0.1224	1	1	2
9	69.097	0.1632	2	0	1

### III.2.2. Interprétation

La **figure (III.1)** montre le diagramme DRX de nanoparticules de ZnO, préparé dans ce travail. Un certain nombre de réflexions de Bragg avec  $2\theta$  les valeurs de  $31,78^\circ$ ,  $34,40^\circ$  et  $36,22^\circ$  sont observées correspondant aux pics (100), (002) et (101), montre un diagramme de DRX de nanoparticules de ZnO dans la gamme de ( $0^\circ$  à  $70^\circ$ ) à une étape de 0,01 de balayage (D'après PANalytical : Logiciel pour l'acquisition des données). Presque des valeurs similaires ont également été observées par Yadav et al. [31]. La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de zinc a été déterminée comme étant de 44.18 nm, la moyenne des pics domine (100), (002) et (101). Tous les pics de diffraction sont indexés en fonction de la phase hexagonale de ZnO. Aucun pic caractéristique de phases d'impuretés, à l'exception du ZnO qui se trouve n'a révélé que bien de nature cristalline des échantillons. Un petit élargissement des pics dans le diagramme de diffraction des rayons X peut être attribué à la taille de petites particules durant la synthèse [32].

### III.2.3. Calcul de la taille des grains de ZnO élaborés

Le calcul de la taille des grains est effectué en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D=K * \lambda /\beta*\cos\theta.....(3.1)$$

On prend le pic (100) comme un exemple pour calculer la taille des grains.

$$d = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos\theta}.....(3.2)$$

Tel que :

K= constant

$\lambda=1.5418$  (Å°)

$2\theta_{(100)}=31.7833$  (°)

$\beta= 0.2343^\circ \times 0.017$  (rad)

Alors la taille des grains correspondant au pic (100) égal : 36.24 nm

✓ La taille des nanoparticules a été calculé, en prenant la moyenne des tailles des grains des trois pics les plus intenses on a trouvé  $d_{moy}= 44.18$  nm.

### III.2.4. Calcul des paramètres « a » et « c » de la maille

Le calcul des distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) nous permet de déduire les paramètres de la maille (a et c) en utilisant la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}}.....(3.3)$$



On prend les pics (100) et (002) pour calculer les paramètres « a » et « c » figure (III.2). L'évaluation de ces paramètres nous donnera une idée sur l'état des contraintes dans les nanoparticules élaborées.

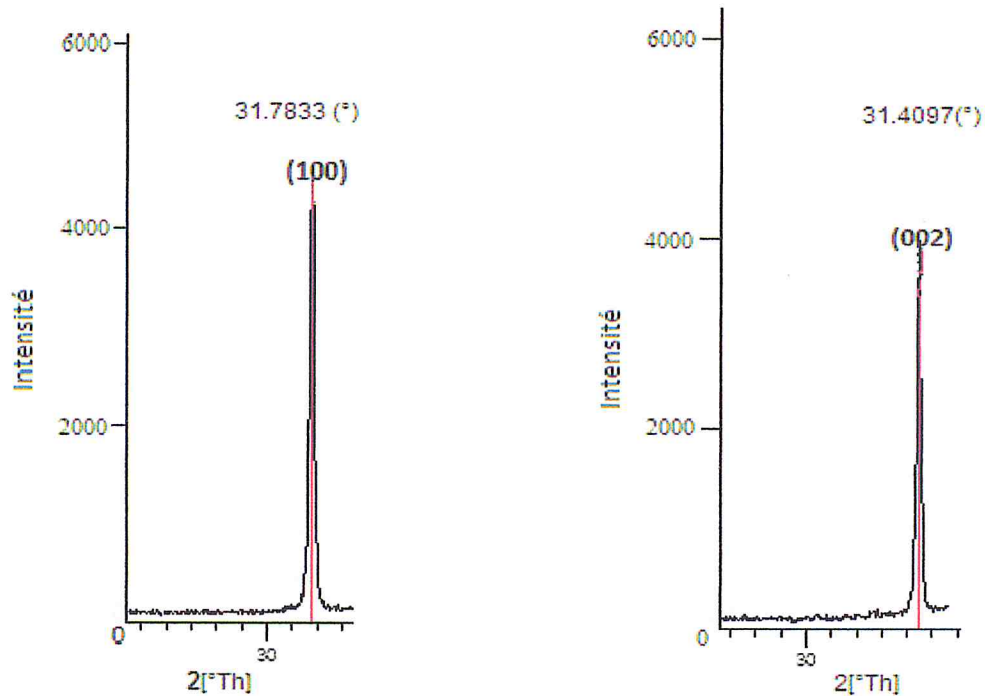


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002).

- Pour calculer « a » on prend le pic (100) où : h=1, k=0 et l=0

À partir de l'équation de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{(100)} \sin \theta_{(100)} \dots \dots \dots (3.4)$$

Et d'après l'équation (3.2) :

$$d_{(100)} = \sqrt{3} \frac{a}{2} \dots \dots \dots (3.5)$$

Pour la diffraction du premier ordre n=1 et  $\lambda=0.15418$  (nm), on remplace l'équation (2.1) dans l'équation (2) pour obtenir la maille « a »

$$n\lambda = \sqrt{3} \frac{a}{2} \sin \frac{31.7833}{2} \dots\dots\dots (3.6)$$

Donc :  $a=0.32247$  nm.....(3.7)

- Pour calculer « c », on prend le pic (002) où  $h=0, k=0$  et  $l=2$

À partir de l'équation de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{(002)} \sin \theta_{(002)} \dots\dots\dots (3.8)$$

Et d'après l'équation (4.2) :

$$d_{(002)} = \frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}} \dots\dots\dots (3.9)$$

Et pour la diffraction du premier ordre  $n=1$  et  $\lambda=0.15418$  (nm), on remplace l'équation (3.9) dans l'équation (3.2) pour obtenir la maille « c »

$$n\lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}} \sin \frac{34.4097}{2} \dots\dots\dots (3.10)$$

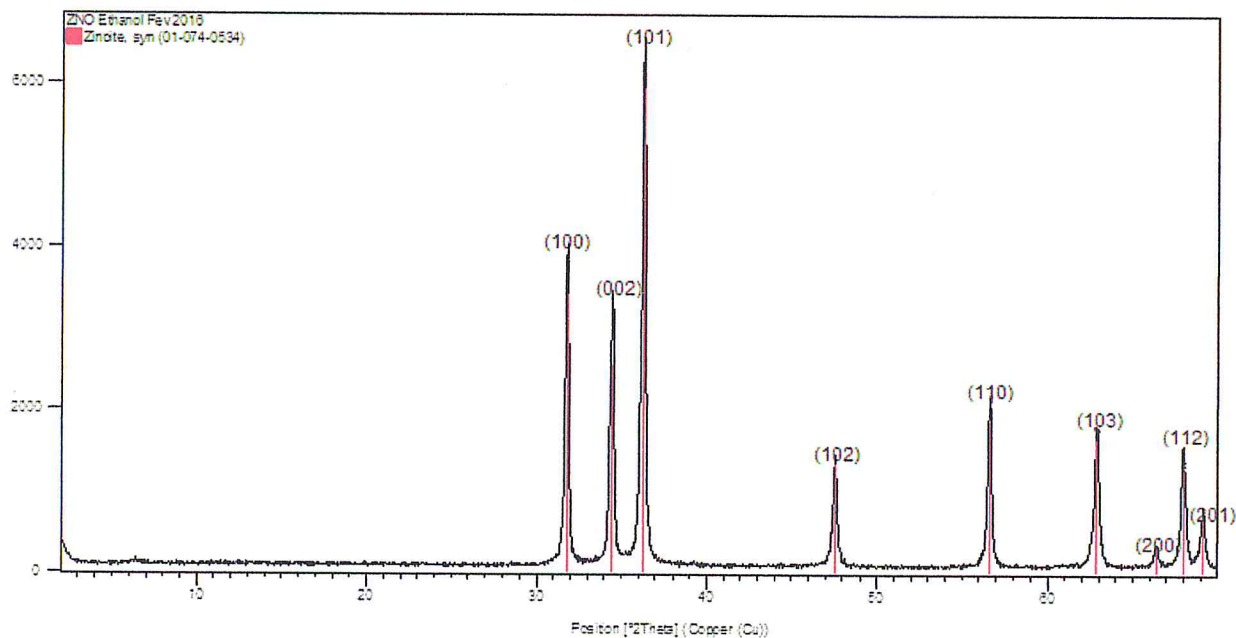
Donc :

$$c = 0.52334 \text{ nm.}$$

On note que les valeurs expérimentaux de (a) et (c) égalent à 0.32247 (nm) et 0.52334 (nm) respectivement.

Les résultats des valeurs (a) et (c) sont similaires à celle trouvé dans la littérature.

La **figure III.3** montre le spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborés par l'éthanol comme solvant :



**Figure III.3** : Spectre DRX des nanoparticules de ZnO préparé dans l'éthanol.

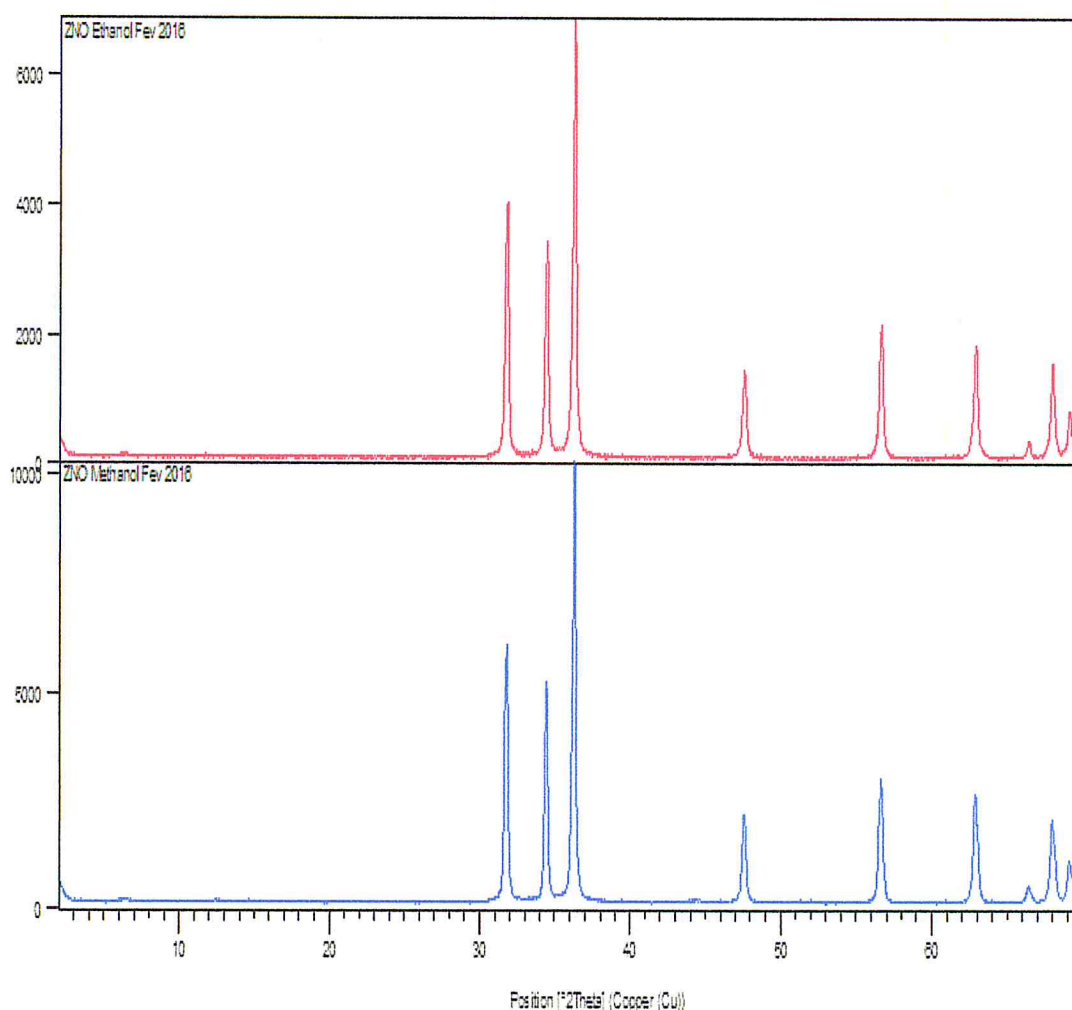
### III.2.5. L'interprétation

En suivant les mêmes étapes de calcul de la taille des grains et des paramètres de la maille on trouve :

- ✓ La taille des nanoparticules, en prenant la moyenne des tailles des grains des trois pics les plus intenses on trouve :  $d_{moy} = 44.42 \text{ nm}$ .
- ✓ La taille des mailles  $a$  et  $c$  :  
 $a = 0.3252 \text{ nm}$   
 $c = 0.5253 \text{ nm}$



### III.2.6. Comparaison par DRX de nanoparticules préparées dans le méthanol et l'éthanol.



**Figure III.4 :** Comparaison des pics de ZnO élaboré dans le méthanol et l'éthanol respectivement.

D'après la **figure (III.4)** on remarque une légère augmentation de l'intensité des pics ou les nanoparticules ont été synthétisées dans le méthanol par rapport à ceux de l'éthanol, ce qui augmente le taux de cristallinité dans l'oxyde de zinc et ce qui favorise l'utilisation du méthanol par rapport à l'éthanol dans les prochaines préparations.

Les résultats de diffraction des rayons X et la valeur de la taille des grains calculés par l'équation de Scherrer confirment que les cristallites de ZnO élaborés soit dans le méthanol ou dans l'éthanol ont donné la même maille de structure cristalline « wurzite » par contre, on remarque une fine différence de +0.24 nm dans la taille moyenne des nanoparticules obtenues.

### III.2.7. Analyse Spectrophotomètre Infrarouge

Figure(III.5) montre le spectre infrarouge enregistré pour les poudres de ZnO élaborées par la méthode sol-gel dans le solvant (éthanol).

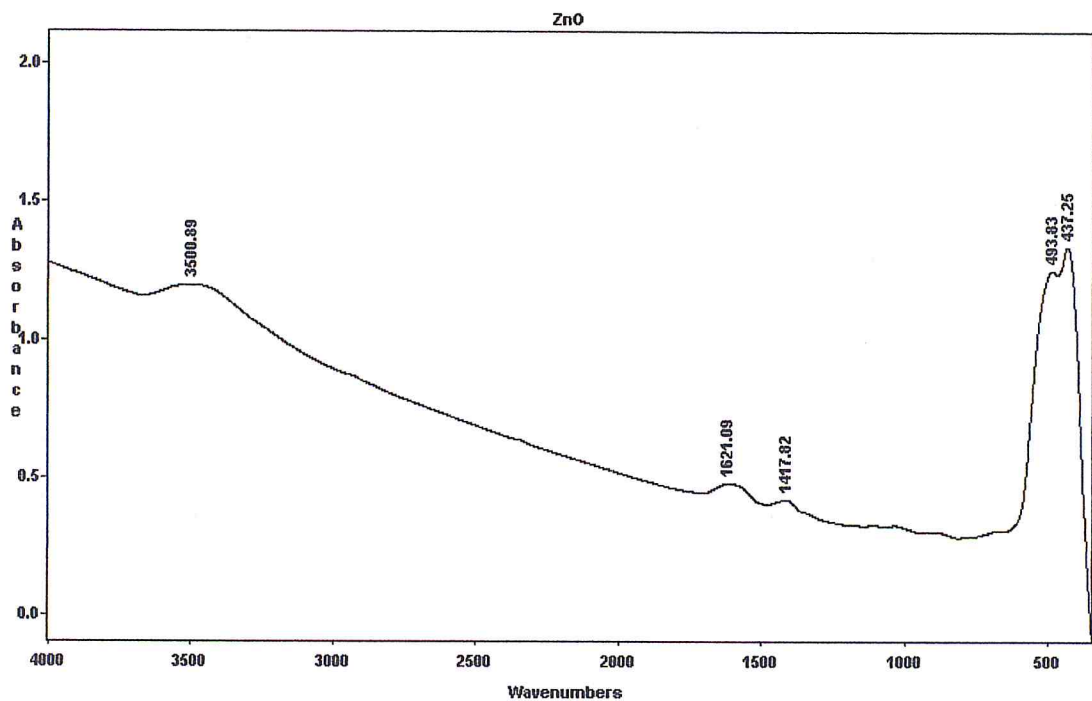


Figure III.5 : Spectre infrarouge de l'oxyde de zinc.

### III.2.8. Interprétation

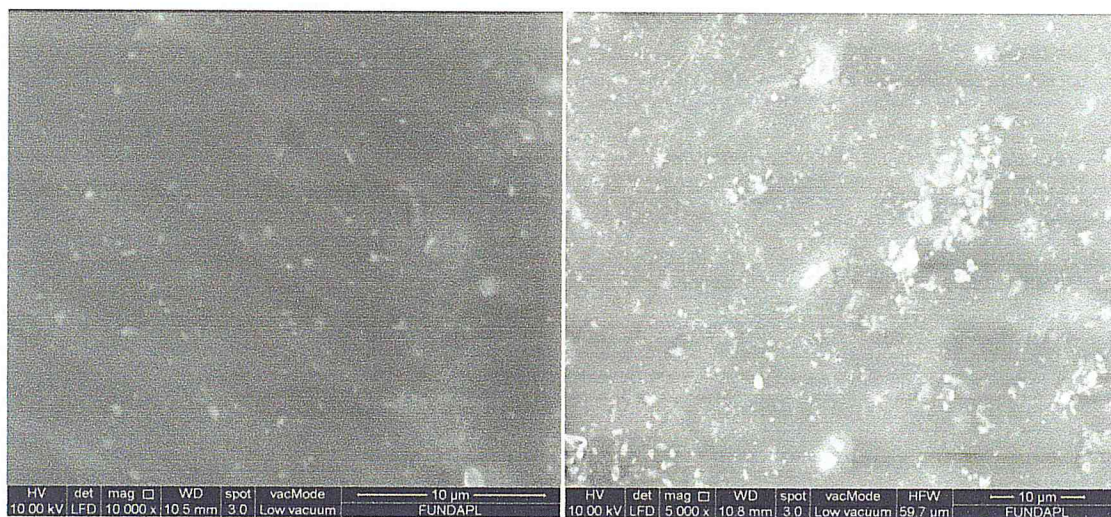
La figure (III.5) présente le spectre FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode sol-gel, l'acquisition des résultats s'étale de 400 jusqu'à 4000 cm<sup>-1</sup>. La

bande entre  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  corrélés à la liaison d'oxyde de métal (Zn-O). Les deux bandes  $1417.82\text{-}1621.09\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C=O. Une large bande à  $3500.89\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la molécule d'eau O-H. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des poudres qui se fait à l'air ambiant (présence d'humidité) et par calcination (présence de dioxyde de carbone). Ces données sont similaires aux résultats observés par d'autres auteurs [32-33]. Quoiqu'il en soit, les résultats FTIR et DRX montrent une grande pureté des nanoparticules de ZnO obtenus.

### III.3. Caractérisation des nanocomposites PMMA/ZnO

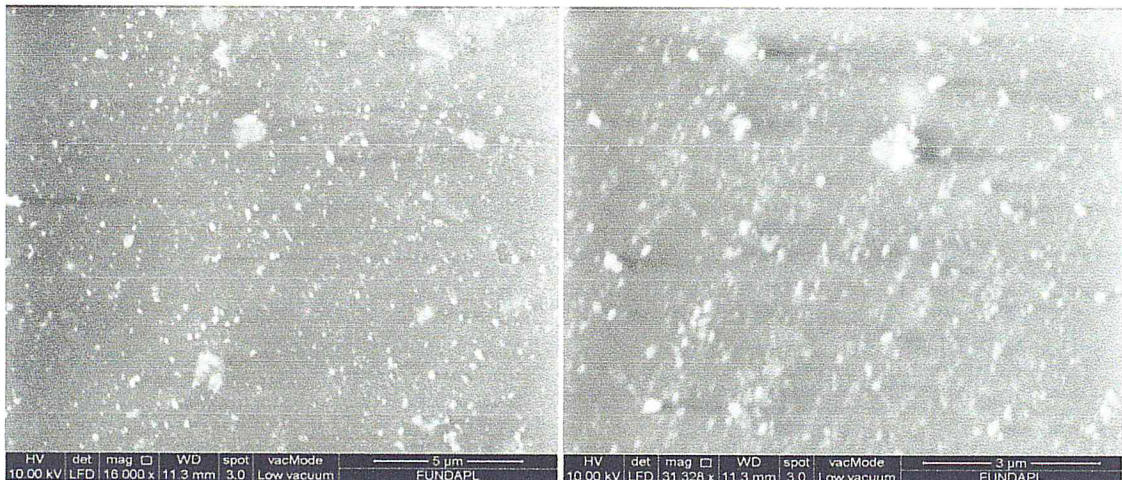
#### III.3.1. Microscopie Electronique à balayage MEB

Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisées six échantillons, PMMA vierge, PMMA/ZnO nanocomposites avec différentes pourcentages en nanocomposites ZnO : 1, 2, 5, 10 et 40%.



**Figure III.6 :** Micrographie MEB du nanocomposite PMMA/ZnO à différentes concentrations en ZnO (5 et 10% en poids)





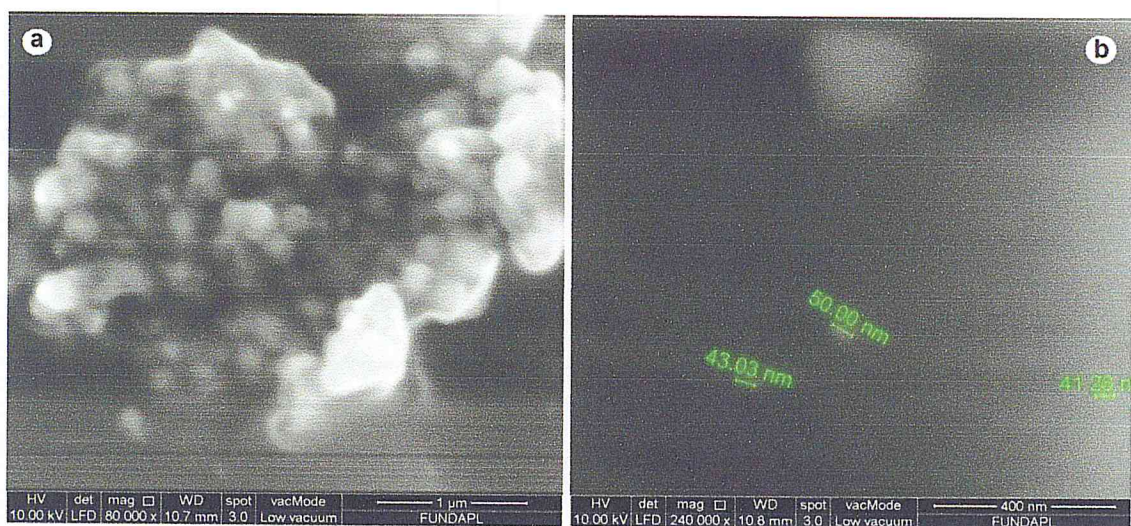
**Figure III.7 :** Micrographie MEB du nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids) avec différentes résolutions

L'observation en microscopie électronique à balayage des films de nanocomposites PMMA/ZnO avec différents pourcentage en ZnO (5 et 10%) montre la présence de petites particules, de contraste clair dans la matrice polymère (**figure III.6**), ces particules sont l'oxyde de zinc, sur les deux micrographes, on remarque aussi que l'oxyde de zinc est relativement bien dispersé dans la matrice PMMA.

La **figure (III.7)** présente les micrographes MEB de la distribution des nanoparticules de ZnO (10% en poids) avec différentes résolutions (16000 et 31328x), ce qui montre que le micrographe à 10% en poids de ZnO présente une densification de ZnO dans la matrice PMMA. Ce qu'est tout à fait normal à cause de l'augmentation de la concentration de ZnO dans la matrice polymère. On a également observé que la rugosité de film de nanocomposite PMMA/ZnO augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO et en formant des agrégats (**figure III.8**).

Cette agrégation peut être due à l'énergie de surface élevée des nanoparticules de ZnO qui peut provoquer l'agrégation des nanoparticules, ce qui peut être expliqué par les interactions de ZnO avec la matrice PMMA. En comparaison entre les deux micrographes (**figure III.6**), on remarque bien que l'agrégation des nanoparticules augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO dans le film polymère.

D'après la **figure (III.8.b)** on remarque que la taille des particules libres de ZnO oscille au environ de 50 et 100nm.



**Figure III.8 :** Micrographe MEB de nanocomposite PMMA/ZnO (5% en poids) :  
a/ Vue d'une agrégation, b/ vue de nanoparticule libre.

### III.3.2. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (analyse EDX)

L'image MEB (figure III.9) montre que le film polycomposite contient des points lumineux dans la matrice polymère, ces points lumineux est la caractéristique de présence des nanoparticules ZnO distribuent dans le polymère (PMMA). L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie montre l'existence de trois éléments caractéristique du mélange polymère/nanocomposite (PMMA/ZnO) qui sont représentés par les pics de Zn, C et O. Ce qu'est conforme avec les différents éléments existants dans les matériaux que nous avons utilisé pendant la préparation des nanocomposites.





Figure III.9 : Micrographe MEB à haute résolution du nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids)

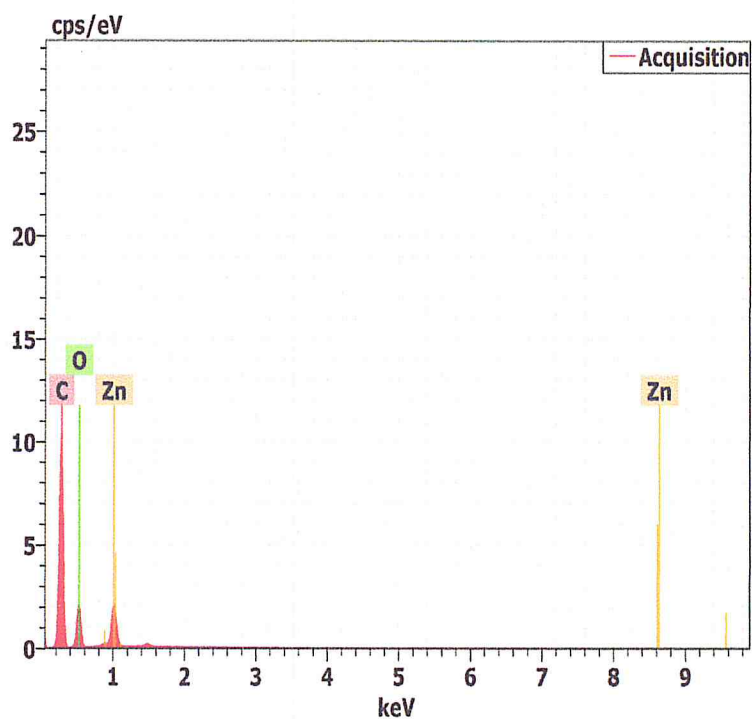


Figure III.10 : Spectre EDX d'un film nanocomposite PMMA/ZnO (10% en poids).



Tableau III.2 : Les différents éléments existant dans le film PMMA/ZnO (10% en poids)

Elément	Séries	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]
Carbone	K-series	66.15	77.93
Oxygen	K-series	22.06	19.52
Zinc	L-séries	11.79	2.55
Total		100.00	100.00

### III.3.3. Transmission et absorbance optique dans l'UV visible

Les spectres d'adsorption optique des échantillons analysés dans notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Cary 500, variant dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 200nm à 800nm.

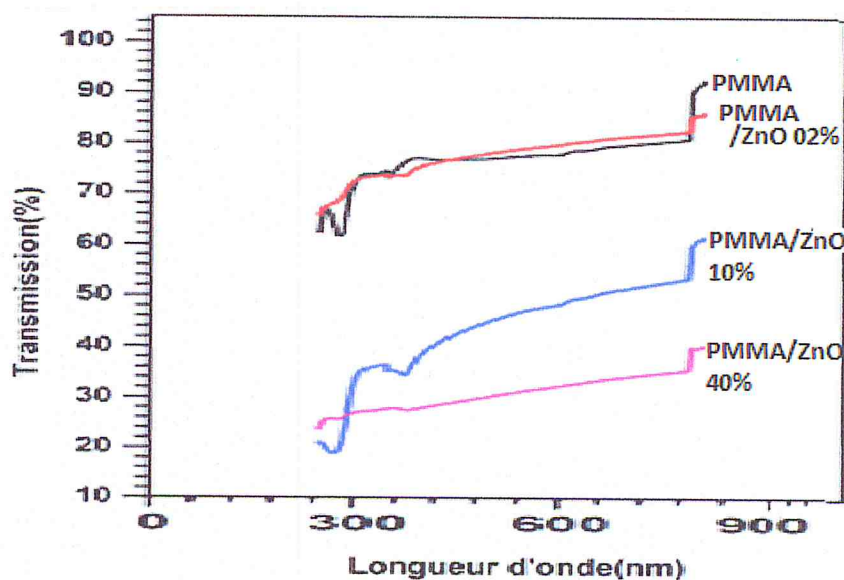


Figure III.11 : Transmission optique des films PMMA seul et nanocomposite avec différentes concentrations (2, 10, 40% en poids)

Dans le but de quantifier l'influence de l'ajout des nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère (PMMA) sur les propriétés optiques des matériaux préparés. La

figure(III.11) présente les spectres de transmission UV visible du PMMA et du PMMA/ZnO nanocomposites sous forme de film en fonction de la longueur d'onde. Le film de PMMA pur présente une grande transparence comparé aux films dopé par le ZnO, mais relativement plus faible par rapport au film avec 2% en ZnO. On remarque aussi que l'effet de l'ajout de nanoparticules de ZnO en PMMA est clair, l'augmentation de la teneur de ZnO dans la matrice PMMA diminue sensiblement la transmission de la lumière dans le domaine du visible jusqu'à 30% avec une concentration de 40% en ZnO.

Bien que les nanoparticules de ZnO présentent une plus faible absorption ; le facteur de transmission du PMMA / ZnO pour cette région spectrale a diminué avec l'augmentation de la concentration de ZnO qui est due à la rugosité des films cela va provoquer un pouvoir réfléchissant élevé et conduit au faible facteur de transmission pour les spectres.

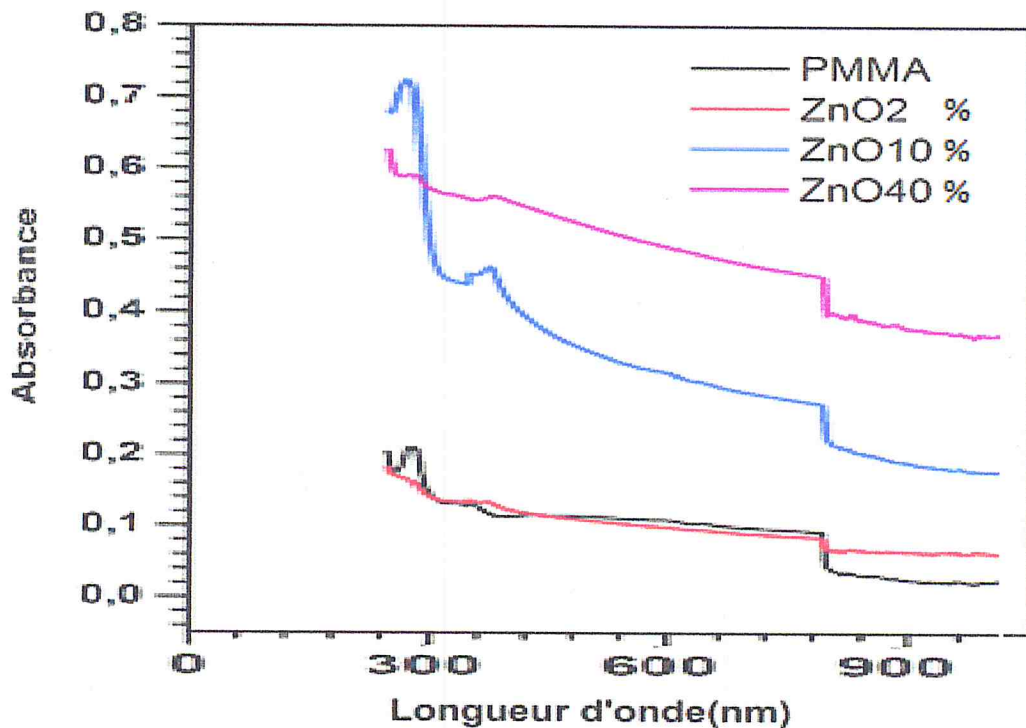


Figure III.12 : Absorbance optique des films PMMA seul et nanocomposite avec différentes concentrations (2, 10, 40% en poids)

La **figure (III.12)** montre les spectres de réflectance UV-visible du PMMA et des films nanocomposites PMMA / ZnO avec différents pourcentages de ZnO.

L'échantillon de PMMA (pur) présente une faible réflectivité dans les régions UV et visibles. Tous les échantillons montrent l'augmentation de la réflectance lorsque la concentration de ZnO augmente dans la région visible. Cependant, il a été montré que le coefficient de réflexion diminue avec l'augmentation de la concentration de ZnO dans la région UV.

L'augmentation de la réflectivité ou la diminution des faisceaux lumineux, donne une performance majeure de ce type de nanocomposites aux applications à hautes performances industrielles.

### III.3.4. GAP optique

La band du gap des semi-conducteurs de ZnO a été calculé en utilisant l'équation (23) [64]:

$$[\alpha h\nu]^2 = K(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (23)$$

D'où :

$h\nu$  : L'énergie du photon (eV).

$\alpha$  : l'absorbance.

K : une constante.

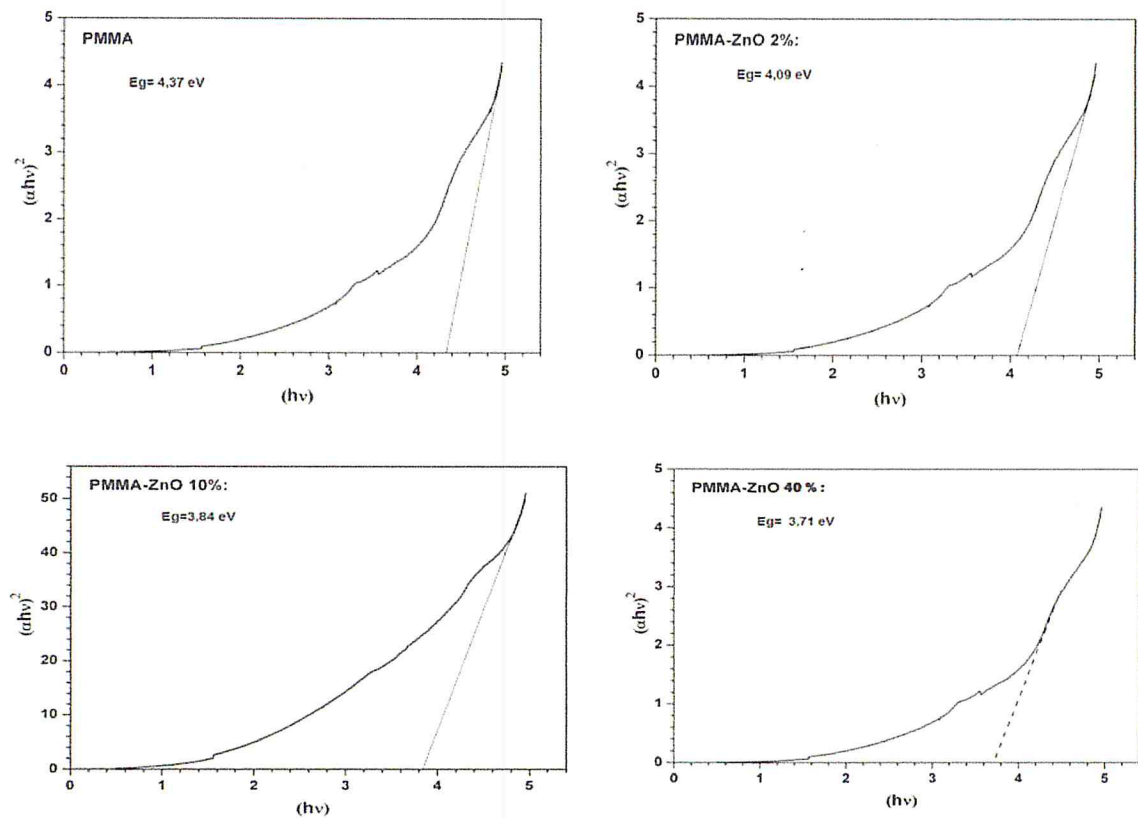
$E_g$  : la largeur de la bande.

Dans notre cas, nous avons étudié la largeur de la bande interdite des nanocomposites PMMA/ZnO avec différentes pourcentages de ZnO. La figure montre le tracé de  $\alpha h\nu$  en fonction de l'énergie pour un film PMMA dopée par ZnO. On remarque que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut s'obtenir par extrapolation de la partie linéaire dans le digramme ( $[\alpha h\nu]^2$ ) en fonction de l'énergie du photon. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap. D'après les résultats de la **figure III.13**, les valeurs de l'écart énergétique diminuent avec l'augmentation du pourcentage en poids de nanoparticules de ZnO dans le matériau. Les



valeurs du gap énergétique obtenu : 4.37, 4.09, 3.84, 3.71eV correspond au PMMA vierge, PMMA/ZnO 2, 10 et 40% en poids de nanoparticules en ZnO. Donc cette diminution du gap énergétique est due principalement aux charges données par l'oxyde de zinc.

La proportionnelle de l'écart d'énergie avec un pourcentage en masse de nanoparticules de ZnO sont, à l'inverse, si l'augmentation de nanoparticules génère un nouveau niveau d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. La valeur de l'écart énergétique qui satisfait à la plus grande quantité de pourcentage en poids de ZnO (40% en poids) est égale à (3.71eV), tandis que sa valeur en PMMA (pur) est égale à (4.37eV).



**Figure III.13 :** Les différentes courbes de GAP optique avec les différents teneurs de nanocomposites PMMA/ZnO

### III.3.5. Etude de la résistivité

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des semi-conducteurs. Nous avons étudié la résistivité des films de PMMA dopés par différents pourcentages de ZnO à une température ambiante.

Les résultats obtenus montrent une très faible conductivité avec aucune évolution ou changement de la résistivité des films en fonction de l'augmentation du pourcentage de ZnO.

Ces résultats peuvent être interprétés par la résistivité électrique élevée de films et qui s'explique par la mobilité de porteurs de charge (électrons).

Il est bien connu que les films d'oxyde de zinc pur ont généralement une haute résistivité caractéristique due à leur faible concentration et mobilité de porteurs. Par conséquent, afin de diminuer la résistivité, nous pouvons augmenter la concentration et la mobilité des porteurs dans les films d'oxyde de zinc.

Pour surmonter cet handicap on propose une méthode qui se résume comme suit : La méthode de réalisation des films de ZnO à faible résistivité et de concentration maximale de porteurs de charge est par l'utilisation des lacunes d'oxygène (le soufre lié avec l'oxygène) .Ou des dopants comme (Al, In,...), l'augmentation du nombre des porteurs de charge provenant des ions donneurs ( $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ...) incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $Zn^{2+}$ .

### III.3.6. Mesure d'épaisseur

Dans notre cas, les mesures d'épaisseurs des films de PMMA pur et de PMMA/ZnO élaborées ont été menées à l'aide d'un outil qui s'appelle : un palmer digital au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger(CRNA).

Cet outillage qui a une précision micrométrique indique l'épaisseur de nos films qui comprise entre 28 à 30  $\mu m$ .

## *Conclusion général*



## Conclusion générale

Dans ce mémoire, on s'est intéressé à un domaine très en vogue ces dernières décennies, en l'occurrence les nanocomposites. Cela est dû principalement aux applications très variés de ce type de matériau. En premier lieu, on a commencé par la synthèse des nanoparticules de ZnO au sein de notre laboratoire, par une méthode simple et moins coûteuse (Sol-Gel). La synthèse de ZnO a été réalisée dans deux types de solvant (éthanol et le méthanol), une façon de vérifier l'influence de chaque solvant sur le taux de cristallinité et la taille des nanoparticules ainsi que sur le taux de conversion (rendement de l'opération de synthèse).

Cette opération a été suivie par l'injection de ces nanoparticules (ZnO) dans une matrice polymériques (PMMA) avec différentes teneurs en nanoparticules.

Les nanoparticules ont été caractérisées par DRX, les résultats montrent que le ZnO obtenu a une structure hexagonale type wurtzite. Notre produit (poudre blanche) de ZnO présente des dimensions nanométriques mise en évidence par la diffraction des rayons X et d'autre par les groupements chimiques présents dans le matériau analysé sont montré par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La caractérisation des films nanocomposites PMMA/ZnO obtenues a été faite par la spectrophotométrie UV-visible, l'EDX (composition chimique) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode de quarte points.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) de deux films PMMA/ZnO (5 % et 10% en poids de ZnO), nous ont montré une bonne dispersion des particules de ZnO à l'échelle microscopique, cela peut être expliqué par l'agglomération des nanoparticules de ZnO pendant la phase de préparation des nanocomposite [34].

Les résultats obtenus par EDX montrent que les différents éléments chimiques présents sur le digramme forment les différents éléments mise en œuvre, ainsi que les taux de chaque élément dans la partie visualisée par le MEB sur film de nanocomposite. Dans notre cas on a étudié la composition chimique pour le film dopé avec 5 % d'oxyde de zinc. Le résultat obtenu montre que la concentration massique est de 11.79% pour l'échantillon dopé avec 5 %.

La caractérisation des films PMMA/ZnO élaborées par spectrophotométrie UV-Visible nous a conduits à remarquer que tous les films présentent une transmission optique supérieure à 70 % dans le visible, ce qui ouvre une possibilité très intéressante dans l'utilisation de ce type dans le domaine de la construction urbaine.

Pour différentes concentrations de ZnO, on a vu que la transmission des films PMMA/ZnO diminue avec l'augmentation de la concentration de ZnO, ce qui se traduit par l'augmentation du gap.

La caractérisation électrique par la méthode de quatre points en fonction de la concentration en ZnO n'a pas permis d'avoir les résultats escomptés. Et cela à cause du gap élevé de ZnO, pour cela on suggère de préparer un alliage de ZnO/Al pour diminuer le gap.

## Références biographiques

- [1] Adel Taabouche, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Constantine (2010).
- [2] Hanemann T, Szabo DV, « Polymer-Nanoparticles Composites : From synthesis to modern applications » Materials, article, Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particle (2010). vol 3, 3468-3517
- [3] Lin. T, Wang. X, « Nanorelated research in fibres and textiles” , International Journal of Nanotechnology, (2009),vol. 6, No. 5/6, p. 579-598,
- [4] A. Loiseau, Elaboration et caractérisation de nano composites modèles la ponite/poly oxyde d'éthylène, Thèse de Doctorat, Université du Maine, (2006).
- [5] A. Illaik, Synthèse et caractérisation de nano composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, (2008).
- [6] S. Aurore, "matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et applications", Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II (2007).
- [7] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [8] FayssalYnineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ", thèse magister, Constantine 2010.
- [9] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, " Temperature dependent photoluminescence characteristics of nanocrystalline ZnO films grown by sol-gel technique", ArticalThin Solid Films, (2008,vol, 516,ISSU 23,P, 8702-8706;
- [10] EminBacaksiz, SerdarAksu, Salih Yılmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbas, "Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis",Article, Thin Solid Films, 2010,Vol 518, Issue 15, Pages 4076-4080
- [11] Lekiket Hichem, "Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", thèse de magister, Constantine ;(2008).
- [12] Tayeb Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, université de Paris- Est (2011).
- [13] Jun-Sik Cho, Young-JinKim, JeongChulLee, Sang-HyunPark, KyungHoonYoon, "Structural and optical properties of textured ZnO:Al films on glass substrates prepared



- by in-line rf magnetron sputtering", *Artical,Solar Energy Materials & Solar Cells* (2011). Vol,95,PP,(190– 194);
- [14] Young-Sung Kim, Weon-Pil Tai, "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol–gel process", *Applied Surface Science*;(2007) ,vol 253,PP, 4911–4916
- [15] Xu Zi-qiang, Deng Hong , Li Yan, Cheng Hang ; "Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*,(2006). vol9 ,PP,132–135
- [16] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, K.Y. Tse, H.H. Hng, B.K. Tay ; "Structural, electrical andoptical properties of Al-dopedZnO thin films preparedbyfiltered cathodic vacuum arc technique", *Journal of Crystal Growth*;(2004),vol,268 PP,596–601.
- [17] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M.A. Aegerter ; "Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO:Al sol–gel coatings", *Thin Solid Films* ;(2006),vol,502 PP,67 – 71
- [18] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process", *Article,Applied Surface Science*, 15 January 2009Volume 255, Issue 7, Pages 3959-3964
- [19] Xu, S.; Wang, ZL. "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties",*article Nano Research* November 2011, Volume 4, Issue 11, pp 1013–1098.
- [20] Cui, Jingbiao; "Synthesis and magnetic properties of Co-doped ZnO nanowires". *Journal of Applied Physics* ;(2006).
- [21] Moezzi, Amir; McDonagh, Andrew M.; Cortie, Michael B. "Review: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications". *Chemical Engineering Journal*. ;(2012).P(185–186)
- [22] Miao, L.; Ieda, Y.; Tanemura, S.; Cao, Y.G.; Tanemura, M.; Hayashi, Y.; Toh, S.; Kaneko, K.). "Synthesis, microstructure and photoluminescence of well-aligned ZnO nanorods on Si substrate". *Article,Science and Technology of Advanced Materials* (free download) . ( September 2007) Volume 8, Issue 6, Pages 443-542
- [23] R. Hackam, *Outdoor HV Composite Polymer Insulators*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, ,(1999),vol,6, N°5,P,557-585
- [24] K. Mouhli , K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", *mémoire DEA, université de Bejaia* (2010).

- [25] Viazzi ,C.. « Élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique ».memoire Sciences et génie des matériaux, Université Toulouse III - Paul Sabatier2007,P( 155) .
- [26] Bensaddek.A.(Synthèse, caractérisation et étude structurales des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium)Université Mentouri Constantine 2010). P(8).
- [27] Hannane Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [28] Chelouche Azeddine, "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène. Caractérisation structurale et optique", thèse de doctorat, Constantine (2007).
- [29] Louis D.; UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, Indian journal of fiber and textile research (2009).Vol. 34, P( 207 -273).
- [30] Sangeetha N. and Kumaragura L.; Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticles using seaweeds of gulf of manar, Indani, Journal of nanobiotechnology, (2013),Vol.11 (39) P.(1-11).
- [31] Yadav A., Prasad V, katheA. And Yadav D.Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles; Bulletin of material science, (2006).Vol.29, No.6, P(641-645).
- [32] Thilagavathi Thirugnanam; Effect of polymers (PEG on PVP) on sol –gel synthesis of microsized zinc oxide; Journal of nanomaterials (2013),volume 2013,P,7.
- [33] Khataee A, Vahid B, Saadi S and Joo SW « evelopment of an empirical model for sonocatalyticpeocess using neodymium doped zinc oxide nanoparticles » UltrasonicsSonochemistry (2016,vol,29, P146-155,
- [34] Thomas Hanemann and Dorothée Vinga SzabóPolymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications *Materials*;2010,vol 3, P,3468-3517.