

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

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :
Série :**

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX
OPTION : CRISTALLOGRAPHIE**

THEME

***Elaboration et Caractérisation de nanocomposites
hybrides : Oxydes métalliques/polymères***

Par

TROUDI BARIZA

Soutenue le 12 / 07 / 2017

Devant le jury :

Président :

M. SEBAIS

Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1

Rapporteur :

O. HALIMI

Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1

Examineurs :

B. BOUDINE

Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1

M. ZAABAT

Prof. Université Larbi Ben M'hidi-OEB

S. ZERKOUT

Prof. Université 20 Août 1955-Skikda

F. ZEHANI

Prof. Université M^{ed} Seddik Ben Yahia- Jijel

Dédicaces

Je dédie cette thèse à:

- *La mémoire de ma mère*
- *mon très cher père*
- *mon mari*
- *mes enfants : Mohamed Amine, Ahmed Youcef et Raid Abd Errahmene*
- *Mes chers frères et sœurs*
- *mes amis*
- *Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université frères Mentouri – Constantine 1.

Je tiens à remercier vivement Madame **Halimi Ouahiba**, Professeur à l'université frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, pour m'avoir encadré et pour m'avoir soutenu avec enthousiasme pendant toutes ces années de travail. Je lui suis reconnaissante pour sa disponibilité, ses précieux conseils et son assistance. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée pendant la réalisation de ma thèse.

C'est avec un grand plaisir que je remercie Monsieur **Sebais Miloud**, Professeur à l'université frères Mentouri - Constantine 1, pour ses conseils et son aide si précieuse. Egalement je le remercie pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Boudine Boubekour**, Professeur à l'université frères Mentouri - Constantine 1, pour son aide permanente et sa disponibilité et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury de soutenance de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Zerkout Salah** professeur à l'université 20 Août 1955 - Skikda, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Egalement mes remerciements vont à Monsieur **Zaabat Mourad** professeur à l'université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, et Mademoiselle **Zehani Fouzia** professeur à l'université Med Seddik Ben Yahia - Jijel, pour la réalisation de mesures de caractérisations structurales et électriques. Je suis très honorée par leur participation au jury de cette thèse. Qu'ils trouvent ici tous mes remerciements distingués.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur **Djebli Abdelghani** pour son aide pour l'obtention des spectres de photoluminescence.

Je voudrais exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire de Cristallographie, du laboratoire de Céramique, du laboratoire de Mécanique et à tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I

APERCU BIBIOGRAPHIQUE SUR LES NANOCOMPOSITES

I.1 NANOCOMPOSITES HYBRIDES.....4

I.1.1 Introduction.....4

I.1.2 Définition.....4

I.1.3 Nanocomposites à matrice polymère.....5

I.1.4 Les différents types de nanocomposites polymères.....5

I.1.4.1 Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques.....6

I.1.4.2 Nanocomposites polymères à base de matériaux métalliques.....6

I.1.4.3 Nanocomposites polymères à base de carbone.....7

I.2 LES OXYDES METALLIQUES.....8

I.2.1 Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques.....9

I.2.2 L'Oxyde de cuivre (II) (CuO).....10

I.2.3 L'Oxyde de Plomb (PbO).....12

I.3 NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES METALLIQUES/POLYMERES..... 14

I.4 SYNTHESE DE NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES METALLIQUES /POLYMERES..... 15

I.4.1 Mélange direct.....16

I.4.1.1 Mélange en fusion.....16

I.4.1.2 Mélange de solutions 17

I.4.2 Traitement Sol-Gel18

I.4.3 Polymérisation In-situ.....19

I.5 PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES METALLIQUES/POLYMERES.....19

I.5.1 propriétés mécaniques20

I.5.2 Propriétés thermiques	21
I.5.3 propriétés électriques.....	22
I.5.4 propriétés optiques	23
I.5.5 Propriétés magnétiques	25
I.6 APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES OXYDE METALLIQUE/POLYMERE.....	26

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 INTRODUCTION.....	28
II.2 LA SYNTHESE HYDROTHERMALE.....	29
II.2.1 Introduction.....	29
II.2.2 Définition.....	30
II.2.3 Principe de la synthèse hydrothermale.....	31
II.2.4 Avantages de la synthèse hydrothermale.....	32
II.3 SYNTHESE DES NANOCRISTAUX DE CuO.....	32
II.3.1 Matériaux utilisés.....	32
II.3.2 protocole expérimental.....	32
II.3.3 Mécanisme de croissance.....	33
II.4. SYNTHESE DES NANOCRISTAUX DE PbO.....	34
II.4.1 Matériaux utilisés.....	34
II.4.2 Protocole expérimental.....	34
II.4.3 Mécanisme de croissance.....	34
II.5 ELABORATION DE NANOCOMPOSITES POLYMERES.....	35
II.5.1 Polymères utilisés.....	35
II.5.1.1 Chlorure de polyvinyle.....	35
II.5.1.2 Polystyrène.....	36
II.5.2 préparation des couches minces des nanocomposites polymère.....	38

II.5.2.1 préparation des solutions.....	38
II.5.2.2 Préparation des substrats.....	38
II.5.2.3 Techniques utilisées pour le dépôt des films minces de nanocomposites CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC.....	39
II.6 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ELABORES.....	44
II.6.1 Mesure de l'épaisseur.....	45
II.6.2 Les mesures de diffraction des rayons X (DRX).....	46
II.6.3 Microscope à Force Atomique (AFM).....	47
II.6.4 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.....	49
II.6.5 Micro-Spectrométrie Raman.....	50
II.6.6 Mesure de la résistivité électrique.....	51
II.6.7 Spectrophotométrie UV-Visible- Infrarouge.....	51
II.6.8 Spectroscopie photoluminescence (PL).....	53
II.7 CONCLUSION.....	53

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES POUDRES DE CuO ET PbO SYNTHETISEES

III.1. INTRODUCTION	54
III. 2 CARACTERISATION DE LA POUDRE NANOCRISTALLINE DU CuO.....	54
III.2.1 Analyse par diffraction des Rayons X.....	54
III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	66
III.2.3 Analyse par spectroscopie μ Raman.....	57
III.2.4 Analyse par Spectrophotomètre UV- visible.....	59
III.3 CARACTERIZATION DE LA POUDRE NANOCRISTALLINE DU PbO	62
III.3.1 Analyse par la diffraction des RX.....	62
III.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	64
III.3.4 Analyse par spectroscopie Raman.....	64

III.3.5 Analyse par spectrophotomètre UV.....	66
III.4 CONCLUSION.....	68

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES CuO/POLYMERES

IV.1 INTRODUCTION.....	70
IV.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	70
IV.2.1 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite CuO/PS.....	70
IV.2.2 Diagramme de diffraction des rayons X du nanocomposite CuO/PVC	71
IV.3 ETUDE MORPHOLOGIQUE.....	72
IV.3.1 Morphologie des films nanocomposites CuO/PS.....	72
IV.3.2 Morphologie des films nanocomposites CuO/PVC.....	74
IV.4 SPECTROSCOPIE RAMAN DES FILMS MINCES DU NANOCOMPOSITE CuO/PS.....	75
IV.5 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	75
IV.5.1 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite CuO/PS.....	76
IV.5.2 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite CuO/PVC.....	77
IV.6 ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE.....	78
IV.6.1 Spectre d'absorption optique du polystyrène pur.....	78
IV.6.2 Spectre d'absorption optique du chlorure de polyvinyle pur.....	80
IV.6.3 Spectre d'absorption optique du nanocomposites CuO/PS.....	81
IV.6.4 Spectre d'absorption optique du nanocomposite CuO/PVC.....	83
IV.7 ANALYSE PAR SPCTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE.....	85
IV.8 CONCLUSION.....	89

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES PbO/POLYMERES

V.1 INTRODUCTION.....	91
-----------------------	----

TABLE DES MATIERES

V.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	91
V.2.1 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite PbO/PS.....	91
V.2.2 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite PbO/PVC.....	92
V.3 ETUDE MORPHOLOGIQUE.....	94
V.3.1 Morphologie des films nanocomposites PbO/PS.....	94
V.3.2 Morphologie des films nanocomposites PbO/PVC.....	94
V.4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	96
V.4.1 Spectre Raman de film mince du nanocomposite PbO/PS.....	96
V.4.2 Spectre Raman de film mince du nanocomposite PbO/PVC.....	96
V.5 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	97
V.5.1 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite PbO/PS.....	97
V.5.2 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite PbO/PVC.....	98
V.6 ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE	99
V.6.1 Spectre d'absorption optique du nanocomposite PbO/PS.....	99
V.6.2 Spectre d'absorption optique du nanocomposite PbO/PVC.....	101
V.7 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE.....	104
V.7.1 Analyse par spectroscopie de photoluminescence du nanocomposite PbO/PVC.....	105
V.7.2 Analyse par spectroscopie de photoluminescence du nanocomposite PbO/PVC.....	106
V.8. CARACTERIZATION ELECTRIQUE.....	106
V.9 CONCLUSION.....	108
CONCLUSION GENERALE.....	109
REFERENCES.....	111

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

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

Parmi les nanoparticules inorganiques, les nanoparticules à base d'oxydes métalliques peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques intéressantes en raison de leur très

faible taille et du grand rapport surface/volume qui en découle. Les nanoparticules et ou nanocristaux de matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques ont été largement étudiés au cours de la dernière décennie en raison de leurs propriétés uniques et de leur application dans divers domaines. De nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur la dispersion des nanoparticules d'oxydes métalliques dans des matrices polymères, car les nanocomposites hybrides héritent non seulement des fonctionnalités des nanoparticules semi-conductrices mais aussi des avantages des polymères tels que la flexibilité et la conformité.

Les matériaux nanocomposites à base d'oxydes métalliques/polymères sont utilisés dans la fabrication de LED, de photo-détecteurs et d'écrans en raison de leurs propriétés très intéressantes d'électroluminescence (EL) et de photoluminescence (PL). Pour optimiser leurs propriétés, la nature chimique, la microstructure et la dispersion (dimensions et répartition spatiale) des nanoparticules ainsi que le procédé d'élaboration doivent être bien définis pour obtenir les caractéristiques désirées [7].

Beaucoup de recherches ont porté sur le développement des nanocomposites oxydes métalliques/polymères en utilisant différentes matrices polymères. Parmi les polymères les plus utilisés, le polystyrène (PS) et le Chlorure de polyvinyle (PVC) occupent une place privilégiés. Ceux sont des matériaux thermoplastiques et optiquement transparents dans le domaine UV-Visible ; cette particularité permet de les combiner avec des nanoparticules de semi-conducteurs d'oxydes métalliques tels que CuO et PbO dont l'activité optique est dans le domaine du Visible. Le but du présent travail vise à rehausser les propriétés optoélectroniques des nanocomposites résultants.

Le travail à réaliser consiste à synthétiser des nanoparticules de CuO et PbO à élaborer des films minces des nanocomposites CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC et à procéder à leur caractérisation structurale et optique. Le travail réalisé comprend les étapes suivantes:

- La synthèse des nanoparticules des semi-conducteurs CuO et PbO.
- La caractérisation structurale et optique des nanopoudres des semiconducteurs oxydes métalliques (CuO et PbO) synthétisées.
- Le dépôt des films minces des nanocomposites CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC.
- La caractérisation structurale des nanocomposites élaborés.
- L'étude morphologique des films nanocomposites élaborés.
- La caractérisation optique des nanocomposites élaborés.

- La caractérisation électrique des nanocomposites.

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

Le premier chapitre présente la synthèse d'une recherche bibliographique sur les nanocomposites polymères de manière générale et plus particulièrement sur les nanocomposites oxydes métalliques/polymères et les méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites hybrides à base d'oxydes métalliques/polymères tout en mettant en évidence leurs propriétés physiques et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre ont été développées la méthode de synthèse des oxydes métalliques (CuO et PbO) et les techniques expérimentales utilisées pour la préparation de nos échantillons (CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC) telles que la synthèse hydrothermale et le dépôt par spin-coating et dip-coating. Egalement les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation structurale, optique et électrique ont été décrites.

Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman des nanocristaux synthétisés (CuO et PbO) ainsi que les résultats de leur caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible-proche Infrarouge.

Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X, la spectroscopie FT-IR, la spectroscopie Raman et aussi la caractérisation optique par la mesure de l'absorption UV-visible et la Photoluminescence des nanocomposites CuO/polymères. Ce chapitre présente aussi les résultats de l'étude morphologique des films des nanocomposites faite par la microscopie à force atomique (AFM).

Le cinquième chapitre présente les résultats de la caractérisation structurale, optique, électrique et l'étude morphologique des nanocomposites PbO/polymères.

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

CHAPITRE I

APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOCOMPOSITES

I.1 NANOCOMPOSITES HYBRIDES

I.1.1 Introduction

Depuis des années, un grand nombre de matériaux hybrides ont été développés dans l'industrie, en particulier dans le domaine des polymères. Ces derniers présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certaines autres propriétés spécifiques (isolants, optiques, hydrophiles, hydrophobes...). De plus, l'ajout de charges dans la matrice polymère a permis d'élargir leur domaine d'application. Cet ajout peut avoir différents objectifs : conférer au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires (magnétique, électrique, optique, couleur...) modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques (module de Young, résistance aux chocs, à l'usure, à la déchirure...).

Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, nous pouvons citer les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine), les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice...), les fibres (de verre, de carbone...), les particules organiques (noir de carbone, graphite...).

I.1.2 Définition

Un composite est défini comme une combinaison de deux matériaux ou plus ayant des propriétés physiques et chimiques différentes et une interface distincte. Les matériaux composites ont une très large gamme d'applications. Les avantages importants des composites sur de nombreux composés métalliques sont une rigidité spécifique élevée, une ténacité élevée, une meilleure résistance à la corrosion, une faible densité et une certaine isolation thermique [8].

Dans la plupart des matériaux composites, une phase est généralement continue et appelée matrice, tandis que l'autre phase est appelée phase dispersée. Sur la base de la nature des matrices, les composites peuvent être classés en quatre grandes catégories :

1. Composites à matrice polymère ;
2. Composites à matrice métallique ;
3. Composites à matrice céramique ;
4. Composites à matrice de carbone [9].

Les composites à matrice polymère peuvent être traités à une température beaucoup plus basse, par rapport aux autres composites. Selon le type de la matrice polymère, les

composites à matrice polymère sont divisés en composites thermodurcissables et en composites thermoplastiques [9].

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes....).

I.1.3 Nanocomposites à matrice polymère

Pour améliorer les propriétés des matériaux composites, les scientifiques ont eu recours à des composites contenant des faibles charges avec des tailles de grains plus petites, conduisant au développement de microcomposites et la tendance récente dans la recherche sur les composites est dominée par les nanocomposites.

Les nanocomposites sont des composites dans lesquels une phase possède une morphologie nanométrique comme les nanoparticules, les nanotubes ou la nanostructure lamellaire [10]. L'amélioration des propriétés par l'addition de particules peut être obtenue par une bonne interaction entre les nanoparticules et la matrice et une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice.

Dans les nanocomposites, les liaisons covalentes, les liaisons ioniques, les forces de Vander Waals, la liaison hydrogène peuvent exister entre la matrice et les composants de la charge [9].

I.1.4 Les différents types de nanocomposites polymères

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont été dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques [11], thermiques [13], [14], électriques [15] ou magnétiques [16] et ainsi d'élargir leur domaine d'application. Le tableau I.1 répertorie les nanocomposites en fonction de leur nature et de la forme des nanocharges utilisées comme renforts dans les polymères.

Tableau I.1 Les différents types de nanoparticules utilisées dans les nanocomposites polymères

Nature de la nanocharge	Forme	Exemples
Inorganique	Sphères	Silice préformée [12], [17] ou in situ [18], oxydes métalliques [19], carbonate de calcium [20]
	Fibres	Sépiolite [21], titanate de potassium [22]
	Plaquettes	Silicates lamellaires [23]
Métallique	Sphères	Magnétite [16], Particules d'or [24]
Composés à base de carbone	Sphères	Noir de carbone [25]
	Fibres	Nanotubes [26], Cellulose [27]
	Plaquettes	graphène [28] Graphite [29]

1.1.4.1 Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques

Les composites polymères constitués de nanoparticules inorganiques et de polymères organiques représentent une nouvelle classe de matériaux qui ont des propriétés plus performances comparées à celles de leurs homologues de microparticules [30]. Les particules inorganiques assurent une stabilité mécanique et thermique et de nouvelles fonctionnalités qui dépendent de la nature chimique, de la structure, de la taille et de la cristallinité des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nanocellulose, phosphates métalliques, chalcogénures métalliques et nanométalliques). Les particules inorganiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques, électroniques et optiques [31]. Divers procédés sont utilisés pour la préparation de nanocomposites inorganiques à base de polymères. Les plus importants sont:

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

1.1.4.2 Nanocomposites polymères à base de matériaux métalliques

Les matériaux nanocomposites métal/polymère combinent des propriétés de plusieurs composants. De nos jours, ils sont considérés comme des systèmes prometteurs pour les applications fonctionnelles avancées [32]. De ce fait, l'incorporation de nanoparticules

métalliques dans le polymère a ouvert la voie à une nouvelle génération de matériaux présentant des propriétés électriques, optiques ou mécaniques uniques qui les rendent attrayants pour des applications dans des domaines comme l'optique [33], la photoimagerie et la modélisation [34], la conception de capteurs [35], la catalyse [36] et les revêtements antimicrobiens [37]. La recherche de nouvelles méthodes de préparation des matériaux nanocomposites métalliques a été fortement stimulée en raison de leurs propriétés séduisantes et de leurs applications prometteuses. L'un des principaux intérêts des nanoparticules métalliques tient à leurs propriétés physiques uniques qui peuvent être adaptées par le contrôle chimique de leur forme et de leur taille [38]. Parmi celles-ci, l'or et l'argent de taille nanométrique jouent un rôle primordial parce que ces nanoparticules présentent une bande d'absorption très intense dans la région visible en raison de leur résonance plasmonique de surface. Les nanocomposites métal/polymère peuvent être préparés par deux approches :

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

ii) Dans la deuxième approche, les nanoparticules sont générées in situ pendant la polymérisation pour éviter l'agglomération. La réaction de polymérisation et la synthèse des nanoparticules qui se font simultanément ont fait l'objet d'études approfondies. Une autre technique consiste à polymériser la matrice autour d'un nanocore métallique en utilisant des ligands chimiquement compatibles [39] ou des structures polymères [40].

1.1.4.3 Nanocomposites polymères à base de carbone

Les nanocharges de carbone telles que les nanotubes et le graphène présentent d'excellentes propriétés en raison de leur grande résistance mécanique et de leur rapport d'aspect élevé. Le graphène et ses dérivés nanocomposites polymères ont démontré d'immenses applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de l'aérospatial, de l'automobile, des industries de défense et de l'énergie verte grâce à leur renforcement exceptionnel dans les composites. Pour tirer pleinement profit de ses propriétés l'intégration du graphène individuel dans les matrices polymères est primordiale. Par rapport aux nanotubes de carbone, le graphène a un rapport surface/volume plus élevé ce qui le rend potentiellement plus favorable pour améliorer les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, de perméabilité aux gaz et d'absorption des micro-ondes [41]. Les nanotubes de

carbone (CNT) sont considérés comme des éléments uniques favorisant le développement de différents composites polymères en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que la conductivité électrique élevée ($\sim 10^6$ m/s), la résistance à la traction améliorée (50 GPa) et la faible densité. Ces caractéristiques les rendent utiles dans une large gamme d'applications industrielles [42].

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

- (a) Interconnexion micro-mécanique.
- (b) liaison chimique entre les nanotubes et la matrice.
- (c) Faible adhérence de van der Waals entre la charge et la matrice.

I.2 LES OXYDES METALLIQUES

Les nanocristaux d'oxydes métalliques sont d'un grand intérêt car leurs propriétés s'écartent de celles du matériau massif. Ils ont un grand rapport surface/volume, une réactivité chimique accrue, des propriétés électroniques spéciales et des propriétés optiques exceptionnelles [43].

Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont d'un point de vue scientifique et technologique des matériaux fonctionnels intéressants ayant une variété de structures et des propriétés couvrant presque tous les aspects de la science des matériaux et de la physique. Ils sont présents dans de nombreux domaines technologiques comme la détection de gaz, la science médicale, l'électronique, la céramique, la conversion et le stockage de l'énergie ainsi que les revêtements de surface [44].

Les nanostructures des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques sont très importantes pour la recherche sur les « nanosensors » en raison de leur importance théorique et pratique dans les applications de la biologie, de l'environnement et de la chimie analytique [45]. Les domaines de recherche les plus populaires de ces nanostructures sont l'optoélectronique [46], les capteurs [47] et les actionneurs [48]. Les nanostructures d'oxydes métalliques ont en plus du rapport surface/volume élevé, une faible toxicité, sont respectueux de l'environnement, ont une stabilité chimique et une biocompatibilité. Les nanostructures d'oxydes métalliques présentent également des propriétés de transfert d'électrons rapides requises pour améliorer la performance des nanomatériaux lorsqu'ils sont utilisés comme une

membrane biomimétique pour détecter par exemple les protéines et conserver leur activité [46, 47].

Parmi ces oxydes métalliques, le CuO et le PbO peuvent avoir des morphologies différentes et intéressantes telles que les nanofils, nanorods (NRs), nanotubes, nanoleaves, nanoflowers, etc. qui les rendent utiles pour fabriquer des nanodispositifs pour des applications optoélectroniques et de détection.

I.2.1 Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

Au cours des dernières décennies, des recherches considérables ont été axées sur la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques et de nombreux rapports ont décrit des approches efficaces pour la production de nanoparticules contrôlées en forme, chimiquement stables et monodispersées. Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être synthétisées à partir de nombreux matériaux en utilisant une gamme de méthodes physiques. Elles peuvent être divisées en méthodes physiques et chimiques, selon que des réactions chimiques sont impliquées. D'autre part, ces méthodes peuvent également être classées en synthèse en phase gazeuse, en phase liquide et en phase solide en fonction de l'état du système réactionnel.

Les méthodes en phase gazeuse comprennent les méthodes d'évaporation en phase gazeuse telles que le chauffage par résistance, chauffage par induction à haute fréquence, chauffage au plasma, chauffage par faisceau d'électrons, chauffage au laser, chauffage électrique,

Les méthodes en phase liquide pour synthétiser les nanoparticules d'oxydes métalliques comprennent principalement les précipitations, l'hydrolyse, la pulvérisation, les méthodes thermiques du solvant (haute température et haute pression), la pyrolyse de l'évaporation des solvants et le traitement sol-gel.

Les méthodes en phase solide comprennent la décomposition thermique, les réactions à l'état solide, la décharge d'étincelles et les procédés de broyage

Les méthodes physiques impliquent généralement le dépôt de vapeurs et dépendent du principe de la subdivision des matériaux précurseurs en massif en plus petites nanoparticules. La synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques par des méthodes chimiques s'est révélée plus efficace que les méthodes physiques. Les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent différer considérablement de leurs homologues à l'état massif. Lorsque la taille du matériau diminue, la proportion d'atomes de surface augmente, ce qui augmente la réactivité et en fait des catalyseurs hautement réactifs car les atomes de surface sont les

centres actifs pour les processus catalytiques. Aussi les nanoparticules possèdent des propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques uniques qui apparaissent explicitement en raison de leur taille d'échelle nanométrique. En raison de ces propriétés particulières, les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être utilisés dans des applications dans une gamme de domaines tels que la catalyse, le traitement des eaux usées, les textiles, les peintures, les médicaments, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), l'ingénierie des tissus et le traitement du cancer.

I.2.2 L'Oxyde de cuivre (II) (CuO)

CuO est un semi-conducteur oxyde métallique de type p avec un intervalle d'énergie de bande interdite étroit de 1,2 eV. CuO appartient au système de structure cristalline monoclinique avec le groupe d'espace $C2/m$ ou C_{2h} comme le montre la figure I.1. Dans une maille unitaire de la structure CuO, l'atome de cuivre est entouré de quatre atomes d'oxygène dans une configuration plane carrée [49].

En raison des propriétés physiques et chimiques uniques des nanostructures de CuO et de la simplicité dans la synthèse de différentes morphologies en utilisant la méthode hydrothermale, les nanostructures de CuO peuvent largement être utilisées dans diverses applications. Les nanoparticules CuO ont de nombreux avantages tels que la non-toxicité, la production à bon marché, un rapport surface/volume élevé, une bonne activité électrochimique et un transfert d'électrons à faible potentiel, ce qui est bon pour les applications de détection biologique et chimique [50].

Les nanostructures de CuO sont également utilisées dans la transformation de l'énergie solaire (cellules), les piles sèches et comme anode dans les batteries au lithium [51]. Elles fonctionnent efficacement comme des supraconducteurs à haute température critique et comme supports de stockage magnétiques [52].

Les nanoparticules de CuO ont été fabriquées sous diverses formes par diverses voies synthétiques, parmi lesquelles la synthèse à basse température à l'état solide [53], la décomposition thermique [54], les méthodes sol-gel [55], l'irradiation par micro-ondes [56], la technique de co-implantation [57], la synthèse hydrothermale [58] et les voies électrochimiques. [59]. Le mécanisme de formation de CuO via $Cu(OH)_2$ a été assez bien établi. [60]. Le tableau I.2 présente les propriétés physiques de base du matériau CuO.

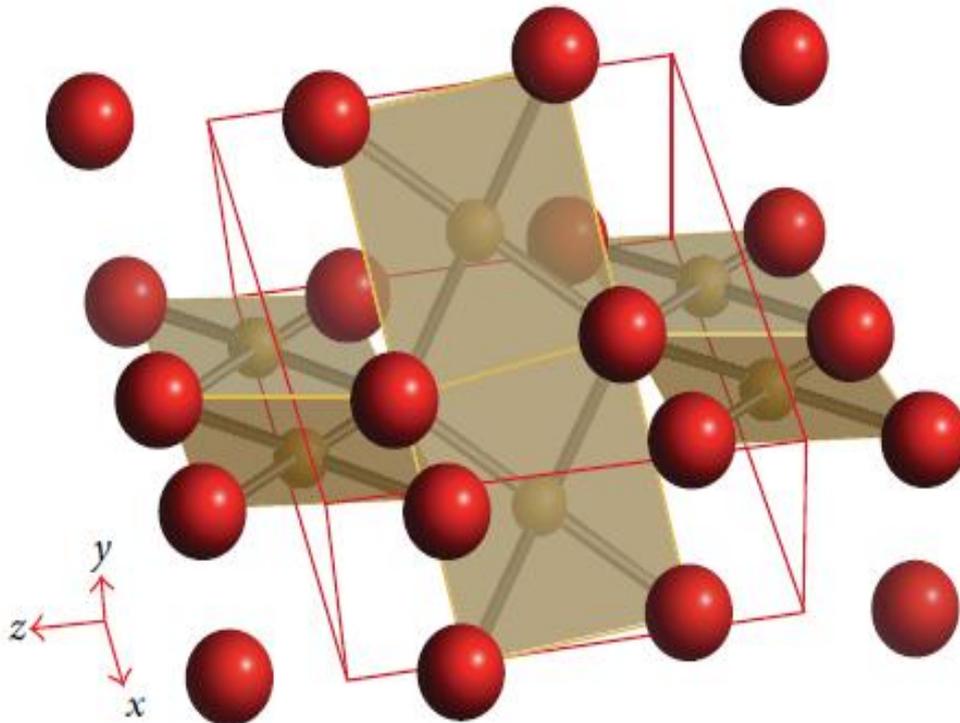


Figure I.1 Maille unitaire des structures CuO

Tableau I.2 Résumé des propriétés physiques de base du matériau CuO [61-63].

paramètre	Valeur
Constantes du réseau	$a = 0.468 \text{ nm}$, $b = 0.342 \text{ nm}$, $c = 0.513 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
Structure cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	C2h
Masse molaire	79.545 g/mol
Densité	6,315 g / cm ³
Point d'ébullition	2000 ° C
Point de fusion	1326 ° C
Indice de réfraction	2,63
bande d'énergie indirecte	1,2 eV
Mobilité de trou	0.1-10 cm ² /Vs

I.2.3 L'Oxyde de Plomb (PbO)

Les oxydes de plomb sont des composés fascinants en raison de leurs nombreuses phases. Ces phases comprennent quatre types fondamentaux; PbO (α , β et amorphe), Pb₂O₃, Pb₃O₄ et PbO₂ (α , β et amorphe) [64]. PbO se produit dans deux structures polymorphes, une 'litharge' ayant une structure cristalline tétragonale et l'autre 'massicot' ayant une structure cristalline orthorhombique comme le montre la figure I.2. PbO a deux formes polymorphes et un large écart de bande interdite. L'une de ces deux formes est la β -PbO (jaune), qui est stable à des températures supérieures à 425°C. La seconde forme est la α -PbO (rouge), qui est stable à basse température. La transformation de la phase α -PbO en β -PbO a lieu à environ 490°C [65].

Cependant, la forme jaune à haute température peut exister même à température ambiante. PbO est l'oxyde conducteur transparent (TCO) qui a une constante diélectrique élevée ($\epsilon' = 525.9$) [66]. C'est également un matériau à indice de réfraction élevé. Les deux phases α -PbO et β -PbO sont des semi-conducteurs photoactifs avec des intervalles de bande interdite de 1.92 et 2.5 eV, respectivement [67].

Un mélange de nanocristaux α et β -PbO peut être obtenu par l'action du citrate de plomb et de l'oxalate de plomb [68].

Au cours des dernières années, l'attention portée à la synthèse des nano-structures PbO a été accrue grâce à sa préparation aisée, à ses propriétés électroniques, mécaniques et optiques ainsi qu'à ses applications potentielles dans les nano-dispositifs et les matériaux fonctionnalisés [69].

Les nano-particules PbO avec les deux formes ont été utilisés dans des applications médicales telles que : Les vêtements de protection contre les rayons gamma, le blindage, l'imagerie magnétique, les piles, l'application de détection des rayons X et dans des applications pharmaceutiques telles que l'administration de médicaments [70].

Des études récentes ont démontré que les nanoparticules de PbO en forme de tige et sphériques ont des utilisations antibactériennes. En outre, PbO est amphotère ce qui signifie qu'il réagit facilement à la fois avec un acide et une base [71]. En raison de leurs propriétés uniques, les oxydes de plomb ont des applications étendues telles que les modificateurs de réseau dans les matériaux vitreux luminescents [72], les pigments [73], les capteurs de gaz [74], les peintures [75], les accumulateurs [76] et dispositifs électroniques à l'échelle

nanométrique [77]. Le tableau I.3 présente les propriétés physiques de base du matériau β -PbO.

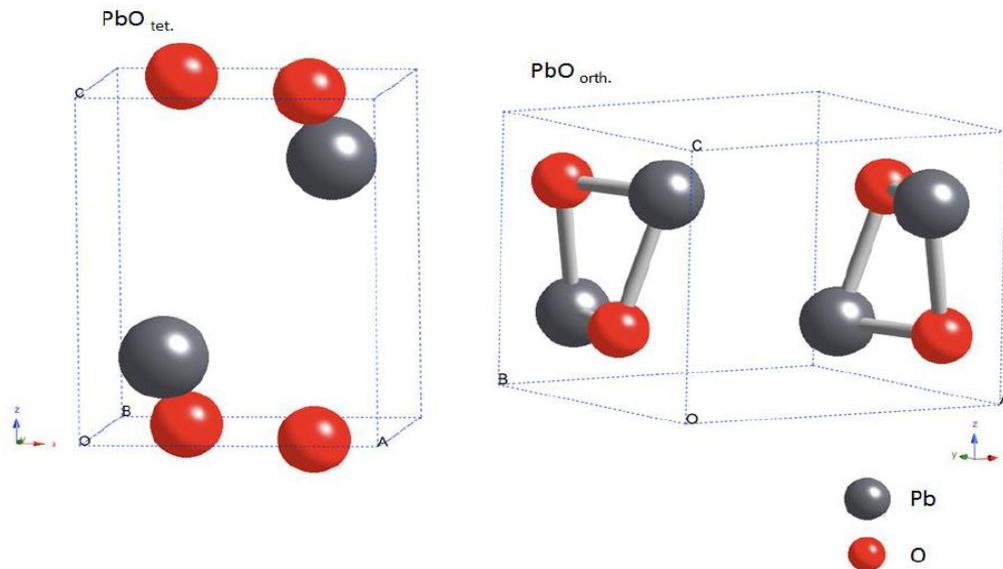


Figure I.2 Mailles unitaires tétragonale et orthorhombique de PbO [78]

Tableau I.3 Résumé des propriétés physiques de base du matériau β -PbO [79-81].

paramètre	Valeurs
Constantes du réseau	$a = 0.468 \text{ nm}$, $b = 0.342 \text{ nm}$, $c = 0.513 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
Structure cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	P4/nmm
Masse molaire	$223,2 \pm 0,1 \text{ g/mol}$
Densité	$9,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Point d'ébullition	$1\ 470 \text{ }^\circ\text{C}$
Point de fusion	$888 \text{ }^\circ\text{C}$
Indice de réfraction	2.61
bande d'énergie directe	2.5 eV

I.3 NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES METALLIQUES/POLYMERES

Les particules de charge ont un effet de barrière significatif pour ralentir la volatilisation du produit pendant la décomposition du polymère, ce qui favorise la haute stabilité thermique des composites. L'adsorption des chaînes polymères sur la surface des particules de charge conduit à une restriction de la mobilité segmentaire et sert à supprimer la redistribution et les réactions de transfert de chaîne [82]. Outre les additifs ignifuges célèbres, de nombreuses recherches ont été faites sur l'effet des oxydes métalliques et des nanoparticules des métaux sur les propriétés thermiques des polymères. Ces dernières années, la synthèse des nanoparticules de métaux de transition est un domaine de recherche en croissance dans le domaine de la chimie [83].

Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être obtenues par plusieurs méthodes : via une technique sol-gel, une méthode hydrothermale, sonochimique et coprécipitation [84]. Par exemple, a été étudiée l'efficacité de plusieurs types d'oxydes métalliques comme la silice, l'oxyde ferrique, l'oxyde de titane et l'oxyde de cuivre pour améliorer les propriétés thermiques de la matrice polymère [85]. Par exemple, a été examinée l'influence de la teneur en oxyde ferrique et en oxyde de titane sur la dégradation thermique du méthacrylate de polyéthyle. Aussi la TGA a montré que la stabilité thermique des nanocomposites est plus élevée que dans le polymère pur (figure I.3) [86]. La propriété de stabilité thermique améliorée des composites peut être considérée pour modifier partiellement la mobilité moléculaire des chaînes polymères en raison de leur adsorption sur la surface des particules de charge [82].

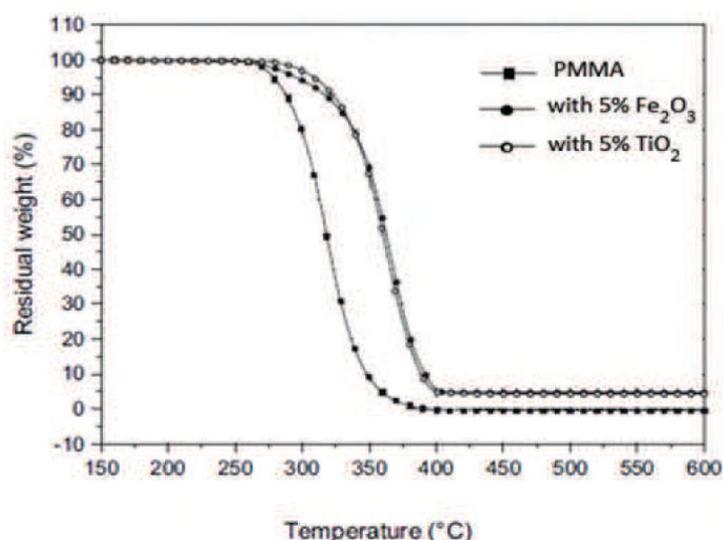


Figure. I.3 Courbes TGA de PMMA pur et nanocomposite d'oxyde métallique/ PMMA [86]

I.4 SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES MÉTALLIQUES /POLYMERES

Pour doter les nanocomposites polymères de nouvelles propriétés, des procédés de synthèse qui ont un effet sur le contrôle de la distribution des tailles de particules, de la dispersion et des interactions interfaciales sont indispensables. Les techniques de synthèse pour les nanocomposites sont différentes de celles des composites conventionnels. Le développement de nanocomposites polymères est difficile en raison des différences physicochimiques entre systèmes. Chaque système polymère peut nécessiter un ensemble de conditions de traitement et différentes techniques de synthèse qui en général donnent des résultats non équivalents, des recherches considérables ont été faites pour développer des techniques de synthèse appropriées pour fabriquer de bons nanocomposites polymères [87]

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique [88] et par le traitement ultérieur à effectuer : traitement thermique, élimination du solvant éventuel.

Les nanopoudres concernent principalement des métaux, des semi-conducteurs ou des oxydes métalliques. Cette section étudie principalement comment former des nanocomposites avec des oxydes métalliques et des polymères. Généralement, il existe trois procédés de préparation pour synthétiser des nanocomposites de polymère/oxyde métallique (figure II.4). Le premier est le mélange direct d'un polymère et de nanoparticules d'oxyde métallique, soit sous forme de phases discrètes (appelées mélange à l'état fondu) soit en solution (mélange en solution). Le second est un procédé sol-gel, qui débute par l'association de précurseurs moléculaires à température ambiante, puis la formation d'un d'oxyde métallique par hydrolyse et condensation. La troisième est la polymérisation in-situ de monomères en présence de nanoparticules d'oxyde métallique.

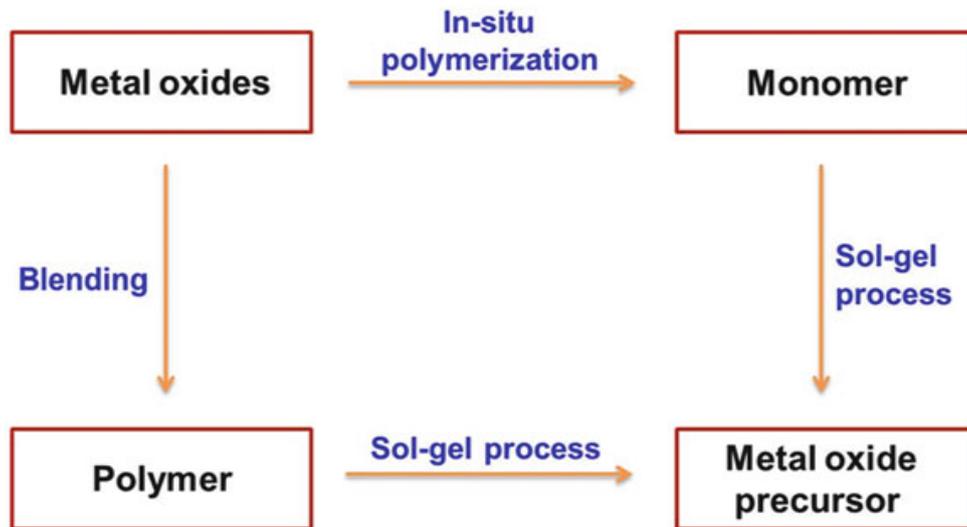


Figure I.4 Trois méthodes générales pour la préparation de nanocomposites hybrides oxyde métallique/ polymère

I.4.1 Mélange direct

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

I.4.1.1 Mélange en fusion

Une des techniques classiques pour préparer des composites polymères consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un thermoplastique, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Actuellement, ce procédé est utilisé pour une large gamme de matériaux tels que les oxydes métalliques et les nanotubes de carbone.

Le mélange fondu est la méthode la plus rapide pour introduire de nouveaux nanocomposites sur le marché puisqu'il peut tirer pleinement parti des équipements de traitement des polymères bien construits, y compris les extrudeuses ou les injecteurs.

Bien que les conditions de traitement des polymères soient optimisées pour obtenir une bonne dispersion uniforme des nanoparticules d'oxyde métallique dans la matrice

polymère, la caractérisation de surface indique le regroupement des nanoparticules. L'agglomération a été attribuée aux interactions des particules méditées par les forces stériques dans la matrice polymère. D'autre part, le mélange de polymères et nanoparticules d'oxydes métalliques pour produire des nanoparticules homogènes et bien dispersés dans le polymère pose des défis importants.

Malgré les avantages mentionnés précédemment du mélange à l'état fondu, la dégradation du polymère pourrait être un problème important qui ne doit pas être négligé. Du fait qu'une certaine température élevée est normalement requise pendant le mélange à l'état fondu, la matrice polymère et le compatibilisant peuvent dégrader le tensioactif organique, ce qui peut conduire à une diminution significative des propriétés mécaniques des produits finaux.

1.4.1.2 Mélange de solutions

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites.

Les avantages du mélange en solution comprennent le mélange rigoureux de la charge inorganique avec le polymère dans un solvant, ce qui facilite la désagrégation et la dispersion des nanoparticules de la charge.

Cette méthode consiste en trois étapes: dispersion des nanoparticules dans un solvant approprié, mélange avec le polymère (à température ambiante ou température élevée), et récupération du nanocomposite par précipitation ou coulée d'un film.

Dans ce procédé, la dispersion des nanoparticules peut être obtenue par agitation magnétique, mélange par cisaillement, reflux ou, le plus souvent, par ultrasonication. Par exemple les nanocomposites de polystyrène (PS)/ZnO ont été préparés par mélange en solution dans du, N-diméthylacétamide, suivi d'une coulée de film [89]. Le mélange en solution a permis la dispersion homogène de nanoparticules de ZnO hydrophiles dans une matrice PS hydrophobe. Ceci est dû au fait que le co-solvant peut casser les agglomérats des nanoparticules et empêcher la re-agglomération pendant le mélange en solution et la coulée de film.

Récemment, les revêtements de nanocomposite de poly (alcool vinylique) (PVA)/TiO₂ ont été synthétisés avec des concentrations différentes de TiO₂ modifié en utilisant un processus d'irradiation par ultrasons. Ces revêtements de nanocomposite ont été utilisés pour

synthétiser des films PVA/TiO₂ par une méthode de coulée en solution, comme le montre la Figure I.5 [90].

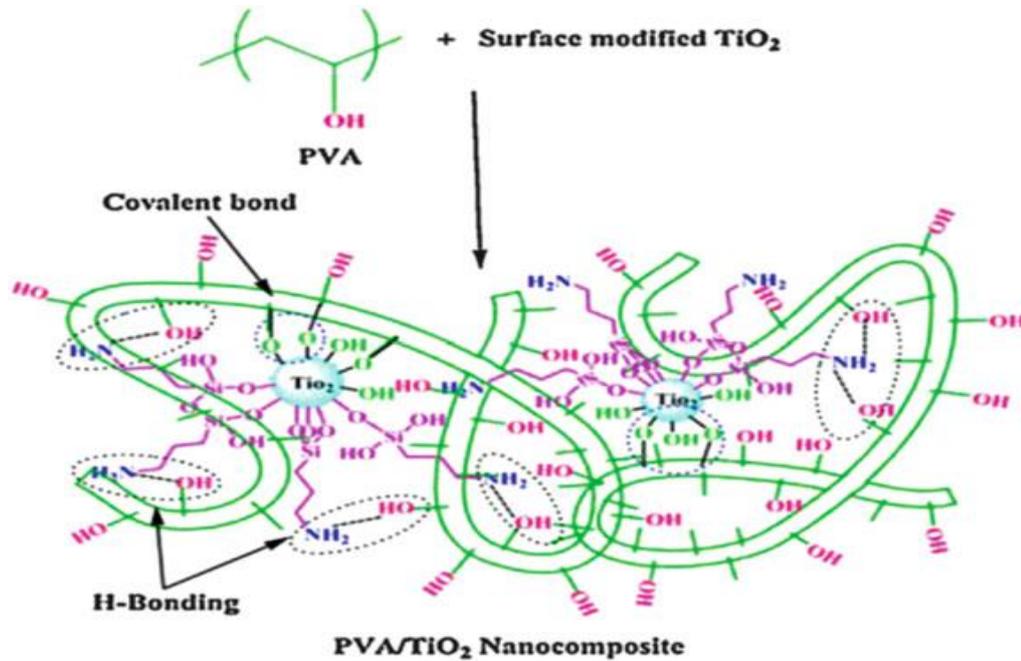


Figure I.5 Préparation des nanocomposites PVA/TiO₂

Le mélange en solution peut surmonter certaines des limitations du mélange à l'état fondu si le polymère et les nanoparticules sont tous deux dissous ou dispersés dans une solution. D'autre part, pour des applications industrielles, le traitement par fusion est le choix préféré en raison de son faible coût et sa simplicité pour une production à grande échelle pour des applications commerciales.

I.4.2 Traitement Sol-Gel

Plusieurs approches ont été développées pour améliorer la compatibilité entre les composants organiques et inorganiques. Parmi les nombreuses méthodes en cours de développement, la voie sol-gel a été largement appliquée en raison de sa capacité à contrôler la miscibilité entre les composants organiques et inorganiques au niveau moléculaire. Le terme sol-gel est associé à deux étapes réactionnelles: sol et gel. Un sol est une suspension colloïdale de particules solides en phase liquide et un gel est le réseau interconnecté formé entre les phases.

Les nanocomposites organo-inorganiques sont normalement préparés par le procédé sol-gel dans le solvant contenant des précurseurs et des polymères organiques. La voie la plus directe consiste à hydrolyser et à condenser les précurseurs en présence d'un polymère dans un système de solvant. Les matériaux préparés par traitement sol-gel ont une uniformité, une pureté élevée et des températures de frittage faibles par rapport à celles de ceux préparés par des réactions classiques à l'état solide. Les matériaux sol-gel sont classés par le mode de formation et les types de liaisons entre les composants : organiques, organométalliques et inorganiques.

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

I.4.3 Polymérisation In-situ

Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des particules. Différents types de nanocomposites ont été traités par la polymérisation in situ (Silica/Nylon6, silice/poly2-hydroxyéthylméthacrylate, l'alumine/PMMA, TiO₂/PMMA, et CaCO₃/PMMA [91]). La clé de la polymérisation in situ est une dispersion appropriée des particules dans le monomère. Cela exige souvent la modification de la surface des particules, car, bien que la dispersion soit plus facile dans un liquide que dans un bain de fusion visqueux, le processus de sédimentation est également plus rapide.

I.5 PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES : OXYDES METALLIQUES/POLYMERES

Les nanocomposites polymères à base de nanoparticules d'oxydes métalliques ont été préparés par divers procédés et ont montré des propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et magnétiques améliorées. Cependant, toutes les propriétés précitées des nanocomposites résultants ne sont pas toujours améliorées en même temps. Par exemple, si une propriété a changé pour le mieux, une autre propriété a changé pour le pire. Lorsque les nanocomposites sont conçus, il faut tenir compte de cette tendance et trouver les propriétés optimales pour des applications spécifiques.

I.5.1 propriétés mécaniques

L'incorporation de nanoparticules inorganiques, même à faibles taux, permet de renforcer les propriétés mécaniques des polymères telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, la résistance à la flexion, le module d'young, la résistance au choc, la dureté et la résistance à l'usure et le changement de la température de transition vitreuse [92]. Cette modification des propriétés des polymères en présence de charges peut s'expliquer par l'altération de la mobilité des chaînes polymères à l'interface avec les particules. Cependant, une mauvaise compatibilité entre les matrices polymères et les particules inorganiques dans les nanocomposites préparés par simple mélange physique créera des défauts inhérents qui, par conséquent, entraîneront un effet délétère sur les propriétés mécaniques des nanocomposites [93].

L'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques peut améliorer de façon significative les propriétés mécaniques de la matrice hôte en s'incrétant uniformément dans les chaînes complètement réticulées du polymère [94]. Les nanoparticules d'oxydes métalliques possèdent un rapport surface/volume élevé qui augmente l'interaction interfaciale entre la nano-charge et la matrice polymère hôte, de sorte qu'une meilleure adhérence entre la matrice et la charge est obtenue. Ces nanoparticules présentent une bonne mouillabilité avec le polymère et remplissent les petits intervalles entre les chaînes des polymères réticulées fournissant aux chaînes une résistance élevée à la déformation sous contrainte. La charge de nanoparticules peut réduire le coefficient de dilatation thermique et augmenter la résistance thermique et la résistance à l'usure de polymère [95].

N. Annlin Bezy et al. ont étudié l'influence du pourcentage de nanoparticules de TiO_2 sur les propriétés mécaniques des nanocomposites : polyépoxyde (époxy)/ TiO_2 . La résistance à la traction de l'époxy avec 1% en poids de nanoparticule de TiO_2 a un rendement maximal (figure I.6a). La résistance à la flexion de l'époxy pur et de époxy/ TiO_2 nanocomposite de 7% en poids a une valeur accrue en raison du comportement plastifiant du TiO_2 (figure I.6b). La résistance aux chocs de 1% en poids d'époxy incorporé se révèle être très faible et elle augmente en augmentant la quantité de TiO_2 (figure I.6c) [96].

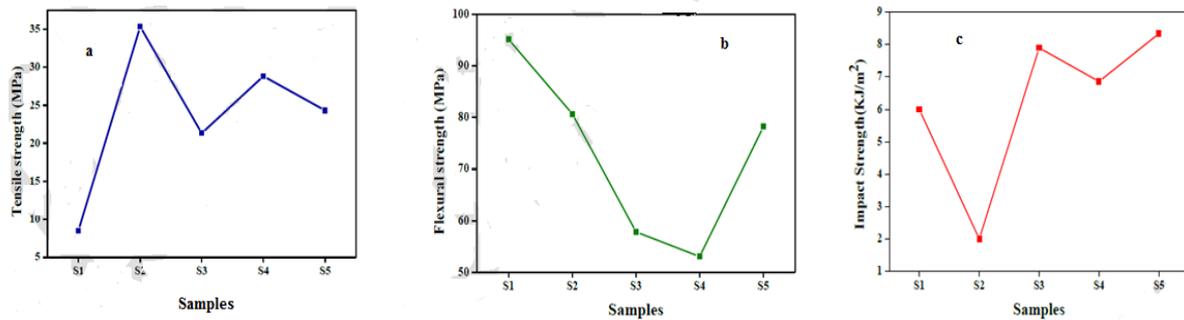


Figure I.6 : Propriétés mécaniques des polyépoxyde / TiO₂ nanocomposites a) Variation de la résistance à la traction. b) Variation de la résistance à la flexion. c) Variation de la résistance aux chocs en fonction de concentration des nanoparticules de TiO₂: époxy pur(S₁), 1% (S₂), 3%(S₃), 5%(S₄) et 7%(S₅).

Les propriétés mécaniques des nanocomposites, préparées à partir de divers polymères et particules inorganiques, ne sont pas toujours améliorées. Dans certains cas, les propriétés des nanocomposites se dégradent par l'addition de particules inorganiques en raison de l'agrégation dans les matrices polymères. Pour résoudre ce problème, les quantités de charge de particules inorganiques sont optimisées et fonctionnalisées avec une matière organique. Par exemple, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des fibres de poly (phtalate d'éthylène) (PET) / nano-TiO₂ ont été légèrement diminuées par rapport à celles de la fibre de PET contrôlée. Il a été supposé que l'ajout de nano-TiO₂ a entraîné une diminution de l'interaction entre les macromolécules PET [93]. De plus, l'introduction de nanoparticules de ZnO dans le polystyrène (PS) a réduit à la fois la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, cela implique que l'adhérence interfaciale n'est pas assez forte pour résister à de grandes forces mécaniques [97], probablement parce que la dispersion homogène des nanoparticules était difficile. Les particules de taille nanométrique ont une énergie de surface élevée et, par conséquent, elles sont faciles à agréger.

Selon K.S.Harishanand et al, les oxydes métalliques tels que ZnO, ZrO₂ et CeO₂ sont des excellentes charges Nano; Qui permettent d'améliorer la densité et les propriétés mécaniques par l'addition d'une charge d'oxyde métallique dans le polyépoxyde pur. La résistance à la compression des composites Nano d'oxydes métalliques/polymère époxyde a montré des résultats améliorés allant jusqu'à 0,5% en poids [98].

I.5.2 Propriétés thermiques

Pour des applications structurelles à des températures élevées, la stabilité dimensionnelle du faible coefficient de dilatation thermique de ces nanocomposites est également très importante. Le coefficient de dilatation thermique élevé des polymères purs

provoque des changements dimensionnels pendant le processus de moulage. Les modifications sont indésirables ou, dans certains cas, inacceptables pour certaines applications.

Wang et al. ont montré que les nanocomposites PMMA/SiO₂ et PMMA/ZrO₂ ont été préparés en utilisant un nouveau procédé sol-gel non hydrolytique [99]. Les températures, où la perte de poids maximale a été observée par décomposition thermique des segments PMMA, ont toutes augmenté de façon spectaculaire. Les températures de décomposition thermique du PMMA/SiO₂ et du PMMA/ZrO₂ ont été profondément améliorées, car la structure du réseau entre les composants inorganiques et organiques réduit le mouvement des chaînes polymères et les composants inorganiques peuvent retarder l'attaque des radicaux libres.

L'influence des nanoparticules de SiO₂ sur la température de décomposition et sur la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites polystyrène/SiO₂ résultantes a été systématiquement étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) comme le montre sur la figure I.7.

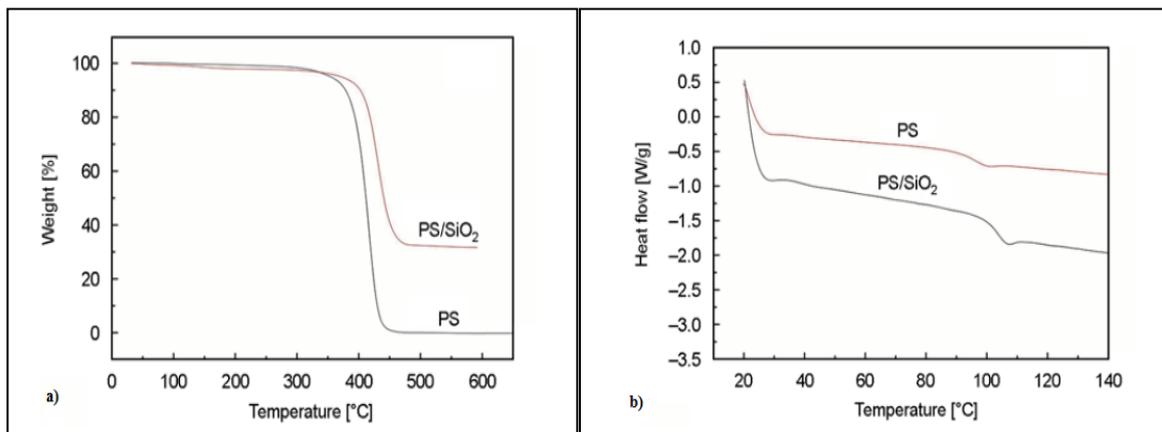


Figure I.7 a) Les courbes ATG de PS pur et nanocomposite de SiO₂/ PS

b) Courbes DSC de PS pur et nanocomposite de SiO₂/PS [100].

I.5.3 propriétés électriques

Les nanocomposites sont étroitement liés à la conception de dispositifs avancés pour des applications électroniques et optoélectroniques. L'échelle dimensionnelle pour les appareils électroniques est entrée dans la nano-portée. L'utilité des nanocomposites polymères/particules inorganiques dans ces domaines est très variée, impliquant de nombreuses applications potentielles ainsi que plusieurs types de nanocomposites.

Su et al. Ont réalisé une polymérisation in-situ de la polyaniline (PANi) en présence de TiO₂ pour synthétiser les nanocomposites PANi/TiO₂ [101]. Les films nanocomposites obtenus ont montré une conductivité appréciable (1-10 S/cm), qui a été encore augmentée après traitement thermique à 80°C pendant 1h. Mo et al. ont également préparé des nanocomposites PANi/TiO₂ avec des nanoparticules de TiO₂ et des colloïdes, respectivement [102]. Lorsque la teneur en TiO₂ augmente, la constante diélectrique et la perte sont également augmentées. La conductivité des nanocomposites a été progressivement augmentée à mesure que la quantité de TiO₂ augmentait de 1 à 5% en poids.

Biaobing Wang et al. Ont étudié les nanocomposites poly(vinylidene fluoride)/CuO préparé par sol gel [103]. Les nanocomposites PVdF/CuO présentent une conductivité électrique de 3.7 mS/cm lorsque la teneur en CuO était jusqu'à 10% en poids de la matrice polymère.

Ma et al. Ont rapporté que des nanocomposites de résine de polystyrène/ZnO ont été préparés par fusion-mélange [104]. La résistivité de surface diminue à mesure que la quantité de ZnO augmente. L'ajout de 30% en poids de particule sphérique de ZnO a réduit les résistivités de surface des matériaux de $1,0 \times 10^{16}$ à $8,98 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$. La quantité de ZnO dans la résine de polystyrène peut être progressivement augmentée pour former un réseau conducteur.

I.5.4 propriétés optiques

Les propriétés optiques des films composites constitués de nanoparticules d'oxydes métalliques dans une matrice polymère ont largement été étudiées. Les nanocomposites polymère/oxyde métallique se révèlent très prometteurs car ils peuvent fournir la stabilité nécessaire et la facilité de traitement, ainsi que des propriétés optiques intéressantes. Les propriétés optiques utiles des composites, telles que l'absorption de lumière (UV et visible), la photoluminescence et l'indice de réfraction ont fait des composites une classe importante de matériaux fonctionnels pendant des siècles.

Les propriétés optiques de ces composites dépendent de la taille et de la répartition spatiale des nanoparticules d'oxyde métallique dans la matrice polymère.

Lu et coll. [105] ont préparé des films de ZnO/polymère nanocomposites avec différentes concentrations de ZnO dans des mélanges de monomères d'oligomère de méthacrylate d'uréthane et de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle suivis d'une polymérisation initiée par UV. Les nanoparticules de ZnO d'un diamètre de 3 à 5 nm ont été uniformément

dispersées dans la matrice polymère et aucune agrégation n'a été observée, ce qui a contribué à la transparence élevée des nanocomposites. Ils ont constaté que ces films composites ont le potentiel d'être utilisés comme un absorbeur d'UV et un matériau luminescent dans la conception de revêtements optiques.

R. Divya et al. [106] ont préparé un nanocomposite de CuO/ polyvinyl alcohol (PVA) par polymérisation in-situ qui a montré une absorption plus importante avec l'augmentation de concentration en CuO de 0 à 10% dans le domaine visible, même dans le cas de faibles concentrations de nanoparticules de CuO. Les films nanocomposites CuO/PVA pourraient être des photocatalyseurs prometteurs sous la lumière visible. De même, L'addition de CuO diminue le gap optique de 3,47 à 1,63 eV avec une augmentation de concentration.

Pour étudier les interactions complexes entre les polymères et les nanoparticules de ZnO, Xiong et al. [107] ont préparé des films composites PEO/ZnO. Les spectres d'émission de photoluminescence étaient dépendants du rapport pondéral de ZnO/PEO dans les films composites. Wang et al. [108] ont également observé la photoluminescence dans un TiO₂/PMMA nanocomposite avec un maximum d'émission à 420 nm. De même, une luminescence a été trouvée chez les composites noyau-enveloppe faits de ZnO et PMMA [109,110]. La luminescence du composite oxyde/polymère non conducteur a été principalement attribuée à la présence de groupes carboxylate à l'interface entre céramique et PMMA. Ces auteurs ont également constaté une forte influence du revêtement polymère sur la luminescence.

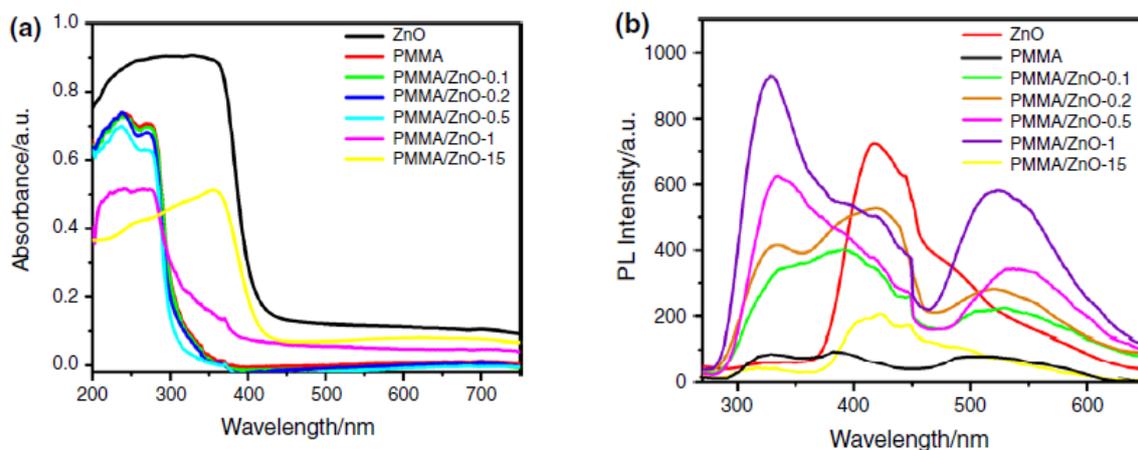


Figure I.8 a) spectres UV-Vis et b) photoluminescence de ZnO, de PMMA pur et des nanocomposites ZnO/PMMA avec différentes concentrations de ZnO [110].

I.5.5 Propriétés magnétiques

Les nanoparticules magnétiques ont attiré une grande attention en raison de leurs applications en IRM, administration de médicaments, supports d'enregistrement magnétique, applications à haute fréquence, traitement du cancer, stockage magnéto-optique, suppression des interférences, détection biomédicale, etc. [111]. Cependant, pour certaines applications hautement spécialisées, il existe un besoin pratique de disperser les nanoparticules magnétiques dans des matrices non magnétiques qui peuvent être facilement traitées.

Les nanoparticules magnétiques ont généralement une mauvaise stabilité et une faible dispersibilité en raison de l'auto-agrégation, ce qui rend difficile leur utilisation dans des applications pratiques. Par conséquent, l'incorporation de nanoparticules magnétiques dans des polymères offre la possibilité d'adapter plusieurs propriétés du matériau nanocomposite, telles que la réponse magnétique et l'absorption des micro-ondes.

Les propriétés magnétiques sont étudiées par hystérésis magnétique pour montrer l'influence des nanoparticules d'oxydes magnétiques incorporés sur le comportement magnétique des nanocomposites. Comme il n'est pas de décrire complètement les propriétés magnétiques de tous les nanocomposites, nous limitons notre discussion à quelques exemples représentatifs.

Alam et al. ont préparé le PANi/Fe₃O₄ nanocomposite qui a montré une plus forte magnétisation de saturation 3,2 emu/g à 300 K, ce qui révèle un comportement super paramagnétique [112]. Par ailleurs, Qiaozhen et al. ont rapporté que les nanocomposites PANi/ Fe₃O₄@Au étaient fabriqués par polymérisation in-situ et qu'ils présentaient une magnétisation de saturation (MS) plus élevée que le PANi non dopé ($27,35 \times 10^{-3}$ emu/g) [113]. En diminuant le rapport molaire de Au, le SM des nanocomposites a augmenté de 0,17 à 0,88 emu/g et la propriété magnétique des nanocomposites est très proche du comportement surparamagnétique.

Zhan et al. ont préparé des films nanocomposites polyimide(PI)/ γ -Fe₂O₃ avec un comportement superparamagnétique [114]. Avec l'augmentation de la teneur en Fe₃O₄ de 2% à 8% en poids, la PM des films nanocomposites PI/ γ -Fe₂O₃ est passée de $1,354 \times 10^{-2}$ A à $4,220 \times 10^{-2}$ A. Par conséquent, les propriétés magnétiques des nanocomposites peuvent être modifiées en modifiant la teneur en Fe₃O₄.

Sun et al. ont préparé les nanocomposites de poly (3,4-éthylènedioxythiophène / poly (styrène sulfonate) - Fe_3O_4 (PEDOT / PSS- Fe_3O_4) [115]. La MS était aussi élevée de 6,47 emu/g pour 20% en poids de Fe_3O_4 à 300 K (Figure I.9).

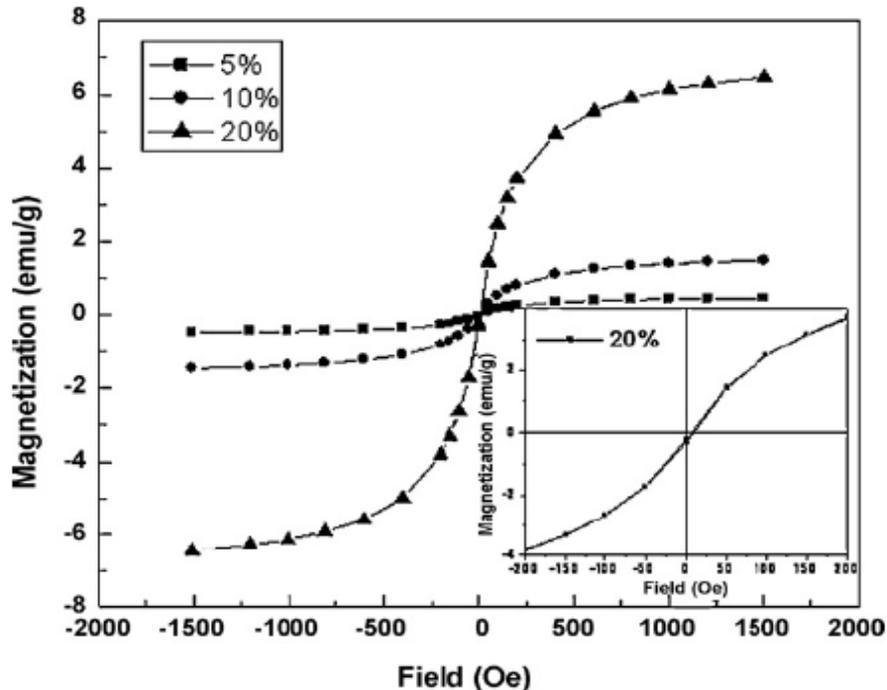


Figure I.9 La MS à 300 K pour les nanocomposites PEDOT/PSS- Fe_3O_4 avec différentes concentration de Fe_3O_4 [115].

I.6 APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES HYBRIDES OXYDE METALLIQUE/POLYMERE

Les applications des nanocomposites oxydes métalliques/polymères ont connu une croissance rapide. Les avantages d'incorporer des nanoparticules d'oxydes métalliques dans des matrices polymères peuvent conduire à des applications potentielles importantes. Ces domaines comprennent des photocatalyseurs, des membranes pour la séparation de gaz, des capteurs et des applications environnementales et biomédicales. Par conséquent, les nanocomposites émergent comme de nouveaux matériaux qui peuvent fournir des opportunités en créant un nouveau monde d'intérêt. Les principales applications potentielles des nanocomposites hybrides oxydes métalliques/polymères sont données dans le tableau I.4.

Tableau I.4 Applications potentielles des nanocomposites hybrides oxydes métalliques/polymères

Nanocomposites	Applications	Références
PE haute densité/TiO ₂	Réparation osseuse	[116]
Chitosane/TiO ₂	Photocatalyseur et agent antibactérien	[117]
Poly (amide-imide)/TiO ₂	Membranes composites pour la séparation des gaz	[118]
PLA/ TiO ₂	Biorecognition des médicaments anticancéreux	[119]
Poly (succinate de butylène)/TiO ₂	Photocatalyseur	[120]
Epoxy/ZnO	Diodes électroluminescentes	[121]
Monométhacrylate de poly (éthylèneglycol)/ZnO	Imagerie cellulaire in vitro	[122]
Chitosane/ZnO	Photocatalyseur et agent antibactérien	[123]
PMMA/ZnO	Cellules de mémoire	[124]
PEG/ZnO	Biosensor	[125]
Chitosane/CuO	Photocatalyseur et agent antibactérien	[126]
Polymer/CuO	Capteur d'humidité	[127]
PVA/CuO	Nanofluides	[128]
PMMA/oxyde de fer	Distribution de médicaments et séparation cellulaire	[129]
Amidon/oxyde de fer	IRM et administration de médicaments	[130]
Chitosane/Fe ₃ O ₄	Biocapteur d'urée potentiométrique	[131]
Chitosane/oxyde de fer	Adsorption d'ions de métaux lourds	[132]
PEG/oxyde de fer	IRM des cellules cancéreuses	[133]
Poly (acrylate de méthyle)/Fe ₃ O ₄	Purification des eaux usées	[134]

CHPITRE II

PROCEDURE

EXPERIMENTALE

ET

TECHNIQUES DE

CARACTERISATION

II.1 INTRODUCTION

Les nanostructures des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques sont importantes pour la recherche en raison de leur porté pratique et théorique en biologie, en sciences de l'environnement et en chimie analytique [135]. Les domaines de recherche les plus populaires de ces nanostructures sont l'optoélectronique [136], les capteurs [137], et les actionneurs [138]. Les nanocristaux d'oxydes métalliques présentent un rapport surface/volume élevé, une faible toxicité, sont respectueux de l'environnement et possèdent une bonne stabilité chimique et une certaine biocompatibilité. Aussi, les nanocristaux d'oxydes métalliques présentent des propriétés de transfert d'électrons rapides qui sont requises pour améliorer la performance des nanomatériaux lorsqu'ils sont utilisés comme une membrane biomimétique pour détecter les protéines et conserver leur activité [137].

Parmi ces oxydes métalliques, le CuO et le PbO peuvent avoir des morphologies différentes telles que les nanofils, nanorods (NRs), nanotubes, nanoleaves, nanoflowers, etc. qui les rendent utiles pour fabriquer des nanodispositifs pour des applications optoélectroniques et de détection.

L'incorporation des nanocristaux de semi-conducteurs d'oxydes métalliques dans des matrices polymères permet d'obtenir des nanocomposites hybrides avec des excellentes propriétés électroniques, optiques et mécaniques. De nombreux groupes de recherche se sont focalisés sur la dispersion des nanoparticules d'oxydes métalliques dans une matrice polymère, car les nanocomposés hybrides non seulement héritent des fonctionnalités des nanoparticules semi-conductrices, mais possèdent également les avantages des polymères tels que la flexibilité, l'intégrité du film et la conformité. Le choix des matrices polymères varie également en fonction de l'application, elles peuvent être divisées en plastiques industriels, polymères conducteurs et polymères transparents.

La synthèse de nanocomposites hybrides polymères/oxydes métalliques a attiré une attention croissante en raison de leurs applications potentielles. Les progrès de la science des polymères ont permis de préparer une large gamme de matériaux possédant des propriétés mécaniques, thermiques et électroactives contrôlables.

Le présent chapitre est divisé en trois grandes parties : la première concerne la synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde de plomb (PbO), la deuxième partie présente l'élaboration des films

nanocomposites (CuO, PbO)/(PS, PVC) et la troisième partie présente les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Pour la synthèse des nanocristaux d'oxydes métalliques avec des tailles nanométriques (environ 20nm) nous avons utilisé la voie hydrothermale. Les nanocristaux obtenus sont utilisés pour la préparation des nanocomposites polymères et les polymères sélectionnés sont le polystyrène (PS) et le polyvinylchlorure (PVC). Les nanocomposites synthétisés sous forme de films minces avec une épaisseur de l'ordre de 800 nm sont déposés sur des substrats en verre par la technique du spin-coating et du dip coating.

II.2 LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

II.2.1 Introduction

La synthèse hydrothermale est utilisée depuis longtemps, pour la précipitation ou la cristallisation de poudres alors que son emploi pour le dépôt de films n'est apparu que depuis une dizaine d'années. La synthèse hydrothermale peut être appliquée à toute synthèse mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en générale entre environ 90 et 500°C, le plus souvent entre 100 et 350°C (température critique de l'eau), dans un réacteur sous pression. Dans ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bars jusqu'à 250 bars (figure II.1). Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation :

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

Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète. La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre.

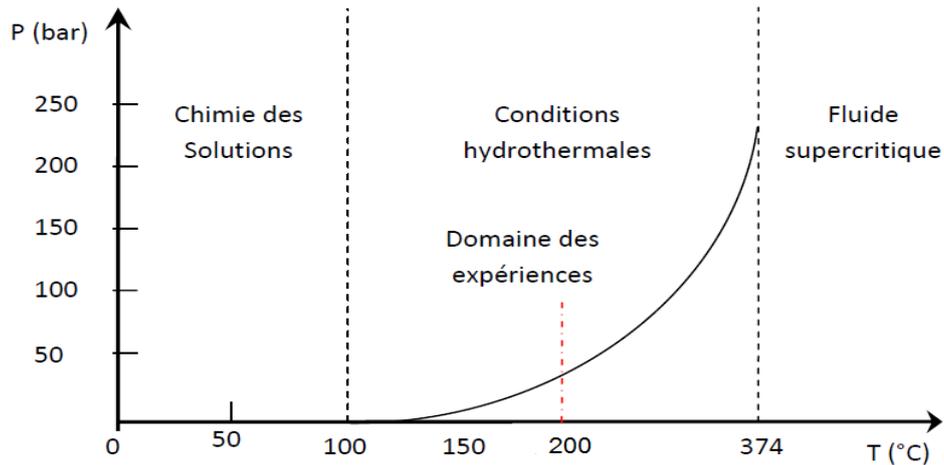


Figure II.1 Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale

II.2.2 Définition

Le procédé solvothermal est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal ou non aqueux = solvothermal) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante. La synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Ce type de synthèse se fait dans un autoclave à téflon (figure II.2). L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

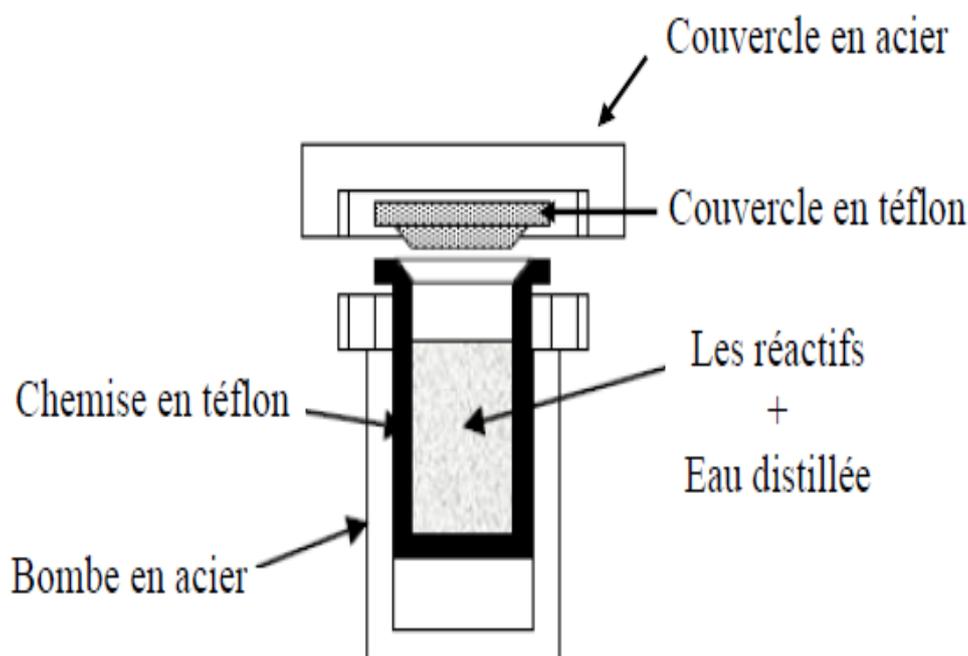


Figure II.2 schéma simplifié d'un autoclave

II.2.3 Principe de la synthèse hydrothermale

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

- Rôle de P = Accroître et gouverner la solubilité du précurseur « corps mère ».
- Rôle du ΔT = Induire une différence de solubilité permettant le transport de matière

De nombreux paramètres interviennent dans une synthèse hydrothermale et on peut les résumer dans les points suivants :

- la température de réaction,
- la pression,
- la nature et le volume des solvants,
- la nature du précurseur,
- la nature des adjuvants au solvant,
- la stoechiométrie et le rapport molaire de la réaction,
- le pH du milieu réactionnel,

- la solubilité du soluté dans le solvant,
- la durée de synthèse,
- la cinétique de solution,
- la cinétique de recristallisation.

II.2.4 Avantages de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des nanopoudres présente beaucoup d'avantages :

- réactions rapides, temps de synthèse abaissés :
 - augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante
 - sursaturation qui abaisse la solubilité des produits ;
- Un produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline;
- permet un choix de la morphologie et une taille des particules ;
- faible dispersion de taille des particules ;
- cristallinité – possibilité d’obtenir des monocristaux ;
- facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)

II.3 SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX DE CuO

Dans cette section, nous présentons en détails les étapes de la synthèse de nanopoudre de CuO par voie hydrothermale utilisée dans notre travail.

II.3.1 Matériaux utilisés

- Sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- hydroxyde de sodium (NaOH)
- eau distillée
- autoclave

II.3.2 protocole expérimental

On dissout 0,5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 40 ml d'eau distillée sous agitation constante jusqu'à obtention d'une solution homogène de couleur bleue. Ensuite, 0.5g d'hydroxyde de sodium ont été ajoutés. Puis, le mélange a été agité magnétiquement pendant 30 minutes. Un précipité bleu apparaît puis toute la solution est transférée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon. La figure II.3 représente les étapes expérimentales pour la synthèse des nanocristallites d'oxyde de cuivre.

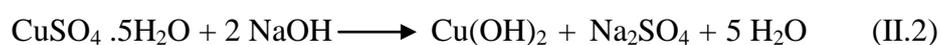


Figure II.3 Étapes expérimentales pour la synthèse de la poudre de CuO

L'autoclave est ensuite mis dans un four et maintenu à 200°C pendant 1 h. On laisse refroidir l'autoclave à température ambiante. Le précipité noir a été récupéré et lavé avec un mélange éthanol-eau distillée plusieurs fois pour éliminer les composés ioniques résiduels dans la solution. Puis le produit est séché à l'air libre dans un four de laboratoire à 80°C.

II.3.3 Mécanisme de croissance

Sur la base des résultats expérimentaux ci-dessus, le mécanisme réactionnel de nanostructures CuO, synthétisées selon l'approche hydrothermale est : Le Sulfate pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) initialement réagit avec NaOH pour former le précipité bleu de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par une simple réaction chimique (II.2):



La formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est importante pour la croissance des cristallites de CuO et la formation du produit final, puis un chauffage adéquat de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ conduit à la formation des cristallites de CuO selon la réaction (II.3):



II.4. SYNTHÈSE DES NANOCRISTAUX DE PbO

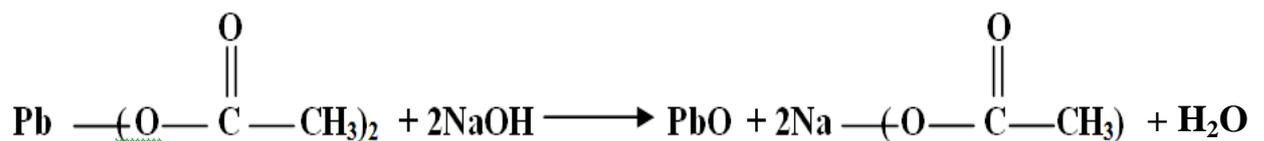
II.4.1 Matériaux utilisés

- Acétate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- hydroxyde de sodium (NaOH)
- eau distillée
- autoclave

II.4.2 Protocole expérimental

Dans un procédé de synthèse typique, on a pris de l'acétate de plomb (II) et de l'hydroxyde de sodium comme réactifs de la solution de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (0.5g) dans 50 ml d'eau bidistillée sous agitation magnétique. A cette solution, on ajoute sous agitation continue 25 ml de solution de NaOH (variant de 2 M à 5 M). Cette dernière solution a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable (revêtu de téflon) à une température dans la plage de 100 à 200 °C pendant 10 sous pression autogène. On laisse ensuite refroidir naturellement à température ambiante. Une fois la réaction chimique terminée, les produits résultants (poudre jaune pâle) ont été lavés avec de l'éthanol et l'eau distillée, filtrés puis séchés à l'air libre dans un four de laboratoire à 80 °C. Les poudres obtenues ont fait l'objet d'une caractérisation structurale pour confirmer la synthèse des nanoparticules de l'oxyde de plomb.

II.4.3 Mécanisme de croissance



II.5 ELABORATION DE NANOCOMPOSITES POLYMERES

II.5.1 Polymères utilisés

II.5.1.1 Chlorure de polyvinyle

Le poly(chlorure de vinyle), connu sous le sigle PVC (sigle venant de l'appellation anglaise *polyvinyl chloride*), est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, il est le principal représentant de la famille des chloropolymères. Il est préparé à partir de deux matières premières : à 57 % de sel de mer (NaCl) et à 43 % de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale [139].

Ces derniers temps, le chlorure de polyvinyle (PVC) a reçu beaucoup d'attention et est exploité comme polymère hôte. Le chlorure de polyvinyle (PVC) est l'un des polymères les plus polyvalents et les plus utilisés. De plus, il s'agit d'un polymère peu coûteux, chimiquement stable, biocompatible et stérilisable. C'est la deuxième plus grande résine manufacturée en volume dans le monde [140]. Le chlorure de Polyvinyle (PVC) est l'un des polymères commerciaux les plus importants qui ont de nombreuses applications [141]. Le PVC est un polymère transparent qui constitue une matrice appropriée pour des nanoparticules semi-conductrices ayant une activité optique dans la plage visible. L'incorporation des nanoparticules dans des polymères polaires peut induire des changements significatifs dans les propriétés finales des polymères et améliorer leurs propriétés. Récemment, les scientifiques ont été capables de modifier le PVC par l'introduction de fractions aromatiques et étherocycliques par réaction de déplacement d'halogène. Le PVC, ainsi modifié, présentait des propriétés optiques globales améliorées [142]. La poudre de PVC vierge utilisée dans ce travail est représentée sur la figure II.4.



Figure II.4 : La matière de PVC utilisée pour la préparation des nanocomposites

II.5.1.2 Polystyrène

Le polystyrène est un polymère vinylique structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbones, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. Le polystyrène est fabriqué par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène.

Le polystyrène (PS) est un polymère thermoplastique important, largement utilisé dans les domaines de l'automobile, des matériaux isolants thermiques et des applications électriques, en raison de ses propriétés exceptionnelles telles que la faible densité, la résistance thermique, l'excellente durabilité mécanique et la commodité du traitement et du moulage [143]. Le polystyrène (PS) avec un gap optique de 4,5 eV [144] est un polymère transparent qui constitue une matrice adaptée pour loger des nanoparticules semi-conductrices avec une activité optique dans le domaine visible. La figure II.5 présente le polystyrène utilisé dans ce travail.



Figure II.5 La matière de PS utilisée pour la préparation des nanocomposites

Les propriétés physicochimiques des deux polymères PVC et PS sont regroupées dans le tableau II- 1.

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques des polymères utilisés

polymers	polyvinylechloride	polystyrène
Structure		
Nom UICPA	poly(1-chloroéthylène)	poly(1-phényléthylène)
Formule brute	$(C_2H_3Cl)_n$ $n = 700$ à $1\ 500$	$(C_8H_8)_n$
température de fusion	80 °C	95°C
Paramètre de solubilité δ	19,8 MPa ^{1/2} 21,3 J ^{1/2} ·cm ^{-3/2}	18,72 MPa ^{1/2} (35 °C)
Masse volumique	1,38 g·cm ⁻³	1,06 g·cm ⁻³
Constante diélectrique	3,39 (1 kHz, 25 °C) 2,9 (1 MHz, 25 °C) 2,8 (1 GHz, 25 °C)	2,6 (1 kHz, 25 °C) 2,6 (1 MHz, 25 °C) 2,6 (1 GHz, 25 °C)
Indice de réfraction	1,52–1,55	1,57–1,60
Code d'identification de la résine .		

II.5.2 préparation des couches minces des nanocomposites polymère

II.5.2.1 préparation des solutions

Le PVC et le PS sont insolubles dans l'eau et solubles dans un solvant commu c'est le tétrahydrofurane appelé plus communément le THF, dans la préparation de matériaux hybrides, la solution de PVC (ou de PS) a été préparée en dissolvant 0.3 g de PVC (ou le PS) dans 10 ml de THF par une agitation magnétique pendant 2 heures jusqu'à la dissolution complète du polymère et l'homogénéisation de la solution obtenue. Cette dernière solution peut utiliser pour la préparation des films de PVC pur et PS pur.

Les solutions de matériaux hybrides contenant 10% en masse de CuO (ou PbO) ont été obtenues en mélangeant la quantité requise de nanoparticules de CuO (ou PbO) avec le PVC (ou le PS) en solution et soumises à une agitation magnétique pendant 2 heures pour améliorer la dispersion des nanoparticules. Les films minces des matériaux hybrides ont été déposés par dip-coating et spin-coating de la solution sur des substrats en verre. Les échantillons ont été séchés à l'air et à température ambiante.

II.5.2.2 Préparation des substrats

➤ **Choix du substrat de dépôt**

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

➤ **Nettoyage des substrats**

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

Pour effectuer une étude opto-electrique des films minces des nanocomposites polymère/oxyde, nous avons utilisé des substrats en verre d'épaisseur de 1.2mm. Pour arriver à un dépôt de films minces de nanocomposites de bonne qualité, il est indispensable de passer

par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques optiques et électriques sont très sensibles à l'état de surface et par conséquent à la technique de préparation de la surface.

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

- Les substrats sont découpés en carrés de dimensions $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ pour le dépôt par spin-coating et en rectangles de dimensions $3.5 \times 1.2 \text{ cm}^2$ pour le dépôt par dip-coating.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason de type ULTRASONIC CLEANER 3561 (figure II.6) pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface des substrats ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.



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

II.5.2.3 Techniques utilisées pour le dépôt des films minces de nanocomposites CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC

Les méthodes de dépôt les plus utilisées sont la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat).

➤ **Le dépôt des films minces par Spin-Coating**

Pour réaliser les dépôts, la méthode employée a été celle du dépôt à la tournette ou spin-coating. Cette méthode de dépôt, est basée sur l'étalement de la solution déposée sur le substrat grâce à la rotation de celui-ci. Elle peut se décomposer en trois grandes phases illustrées sur la figure II.7. Tout d'abord le matériau en solution est déposé sur un substrat fixé sur une platine de rotation. La rotation de la platine doit être lancée tout de suite après le dépôt pour que la solution n'ait pas le temps de sécher en partie et de créer des inhomogénéités.

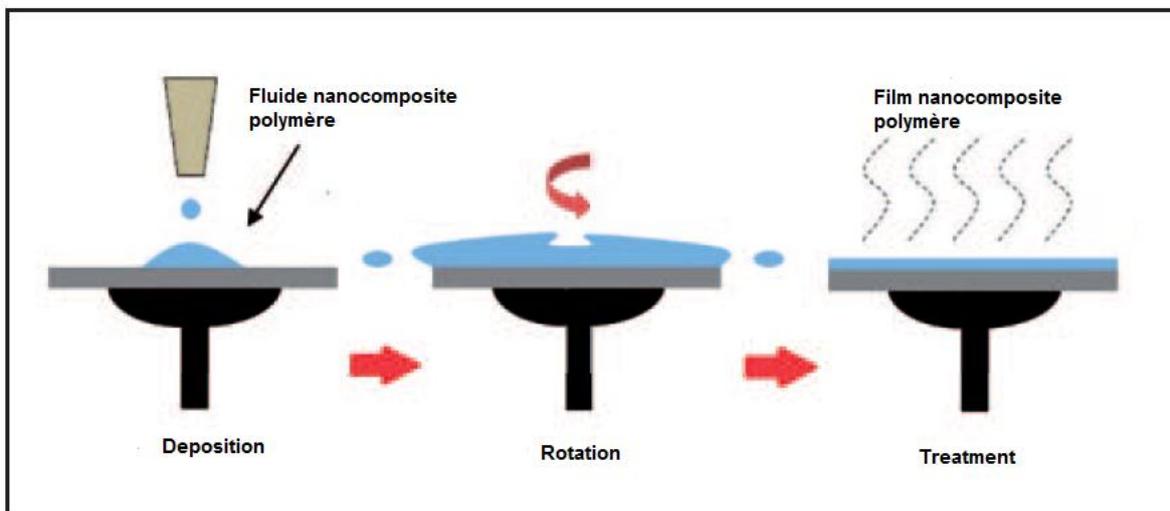


Figure II.7 Principe de la méthode Spin-Coating.

La phase de rotation se décompose en deux parties. La première consiste en l'accélération de la rotation du substrat jusqu'à atteindre la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir uniformément sur la surface du substrat grâce à la force centrifuge et la plus grande partie du surplus de matière est expulsée. La deuxième est la rotation uniforme pendant un temps donné. C'est durant cette étape que l'épaisseur de la couche va se stabiliser à une valeur dépendante de la densité et de la viscosité de la solution ainsi que de la vitesse et de la durée de rotation. Dans le même temps le solvant va s'évaporer. La figure II.8 montre le dispositif expérimental utilisé dans ce travail :



Figure II.8 : Photographie du montage expérimental du spin-coating

- **Optimisation des conditions de dépôt**

Le principe de la méthode de spin-coating est basé sur l'effet de la force centrifuge qui permet d'étaler une (des) goutte(s) de sol déposée(s) sur le substrat en verre. La mise en rotation de l'échantillon a donc pour effet d'étaler le sol, d'éjecter le surplus et d'augmenter la vitesse d'évaporation des solvants les plus volatils. De nombreux paramètres rentrent donc en jeu dans ce procédé. Il s'agit, tout d'abord des caractéristiques intrinsèques du sol tel que sa viscosité, sa densité, le solvant utilisé etc. Il existe également les paramètres tels que la vitesse de rotation de l'échantillon, le temps de rotation ou encore la phase de mise en rotation (étalement) qui conditionnent l'homogénéité et l'épaisseur des films déposés.

- **Influence de l'accélération**

L'étalement du sol à la surface est d'autant plus rapide que l'accélération est grande. L'accélération agit d'une part sur la vitesse d'évaporation du solvant et d'autre part sur l'étalement du sol. Dans certaines conditions (i.e, épaisseur du sol importante), l'accélération peut générer des tourbillons dans le sol qui peuvent perturber son étalement. Ces tourbillons qui résultent de l'inertie des couches supérieures du sol, quand le substrat tourne de plus en plus vite, peuvent affecter l'uniformité des films minces. Le choix de l'accélération s'appuie sur des essais faisant varier l'accélération pour une vitesse et un temps de rotation fixés.

- **Influence de la vitesse de rotation**

Pour un sol donné, l'épaisseur du film élaboré par spin-coating dépend essentiellement de deux paramètres : la vitesse et le temps de rotation.

L'épaisseur du dépôt diminue quand la vitesse de rotation augmente. Ce phénomène s'explique par l'influence de la force centrifuge qui provoque une sorte de laminage du sol étalé sur le substrat

➤ **Le dépôt des films minces par Dip-Coating**

L'enduction par trempage (*dip-coating*) est une technique de mise en forme de films minces, Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Le processus de dip-coating se fait donc généralement en trois étapes :

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

La figure II.9 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

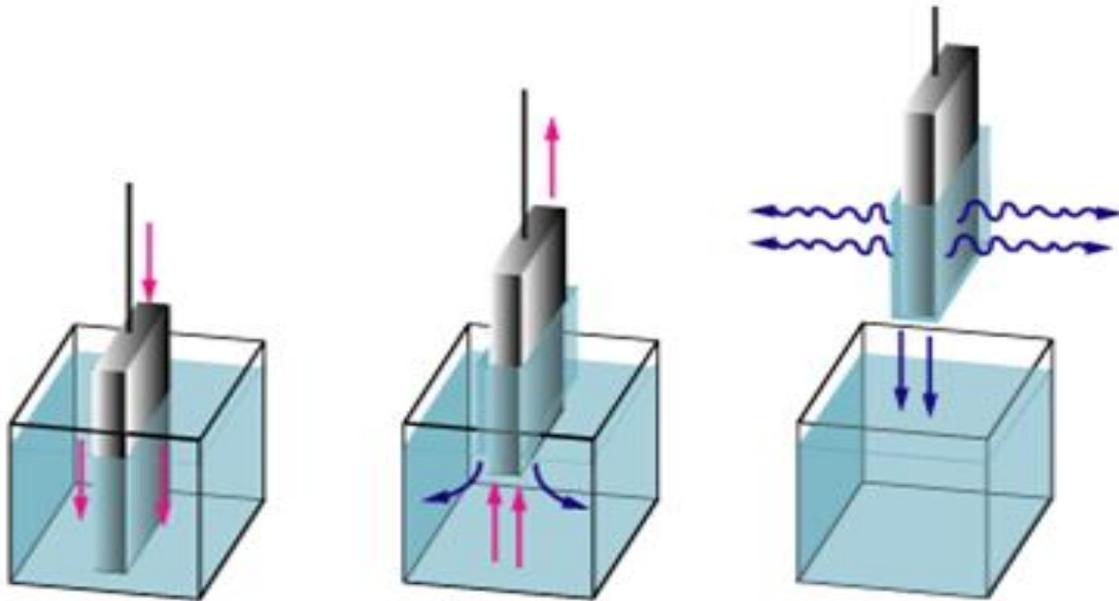


Figure II.9 Etapes de dépôt par dip-coating.

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

La figure II.10 représente le dispositif de dépôt par dip-coating utilisé dans ce travail :

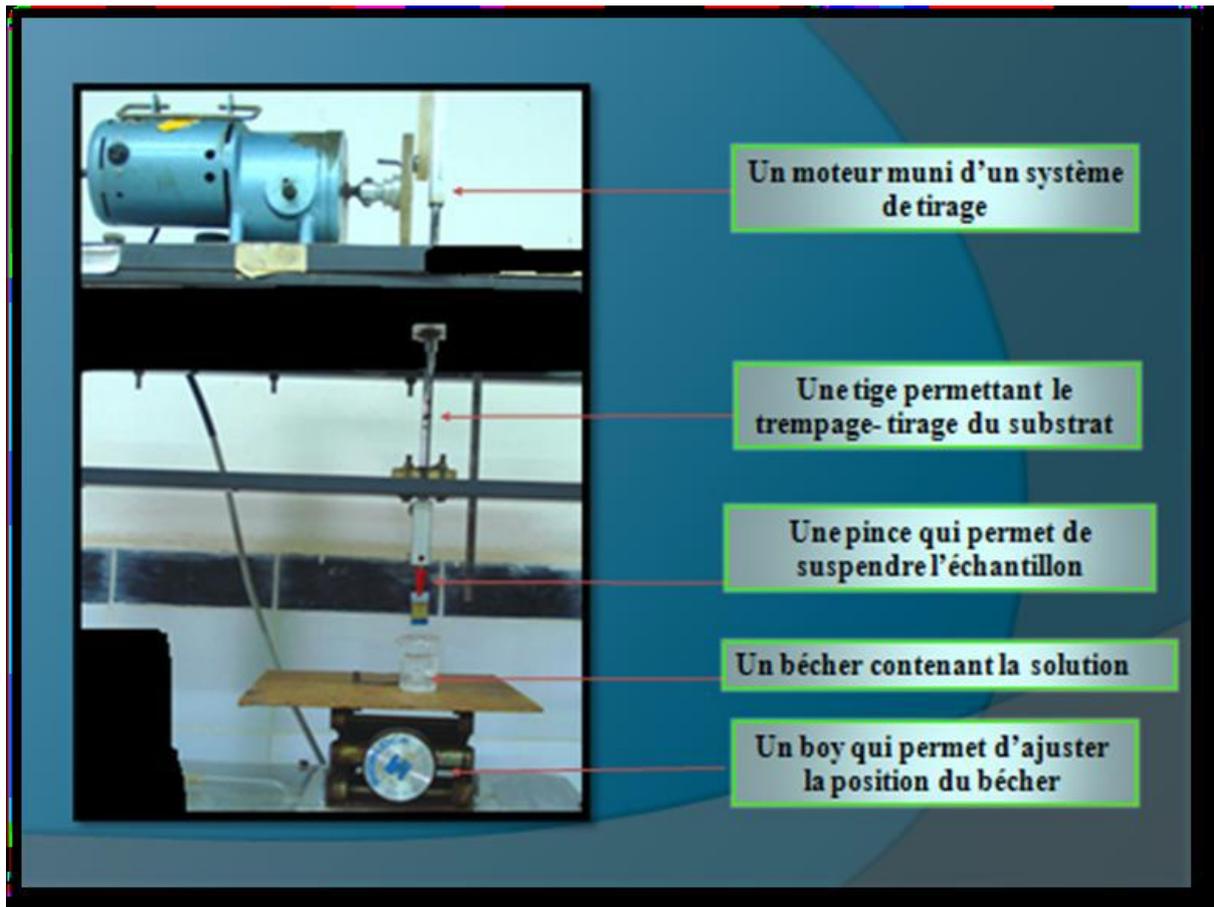


Figure II.10 Photographie du montage expérimental du dip-coating

L'échantillon est suspendu au-dessus de la solution à l'aide d'une pince fixée à une tige reliée elle-même à un moteur. La tige est animée d'un mouvement de translation et peut ainsi tremper et tirer le substrat de la solution à une vitesse préalablement réglée.

II.6 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS ELABORES

Le but principal de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites préparés par différentes techniques. Les différents outils utilisés pour la caractérisation structurale des échantillons étudiés dans le présent travail comprennent: la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge (FT-IR) et l'épaisseur des échantillons de films a été estimée à l'aide de profilomètre et la morphologie de surface des films élaborés a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). La caractérisation optique de nos échantillons a été réalisée en utilisant la

spectrophotométrie dans le domaine Ultraviolet/Visible (UV-VIS) et les études de photoluminescence (PL) ont été réalisées en utilisant le spectrofluorimétrie.

II.6.1 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur d'un film mince joue un rôle très important dans les propriétés du matériau et donc avant de passer à la caractérisation des films il faut mesuré l'épaisseur des films préparés car elle est impliquée dans le calcul de ses diverses propriétés physiques. Les mesures de l'épaisseur ont été réalisées à la plateforme de Technologie de l'Université Frères Mentouri de Constantine 1. Le profilomètre utilisé est de type: AltiSurf 500, il est présenté sur la Figure II.11.



Figure II.11 Profilomètre Alti surf 500 utilisé pour la mesure des épaisseurs des films

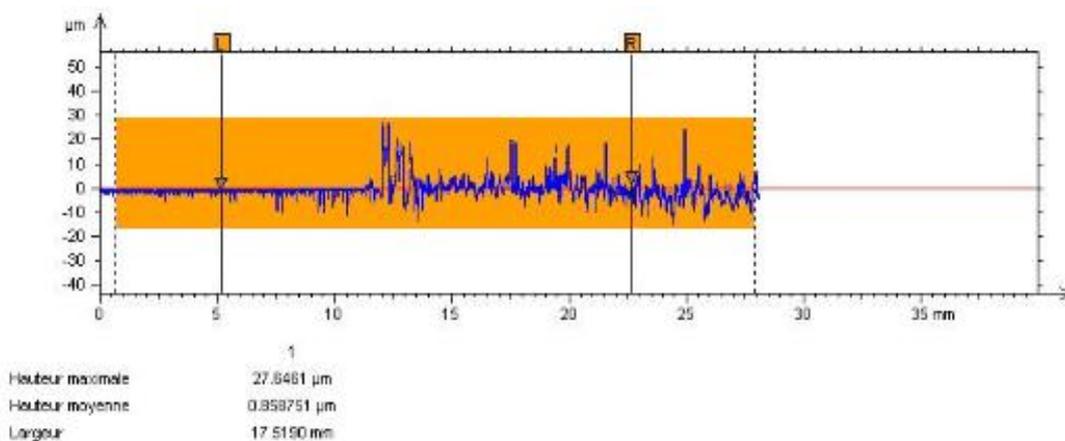


Figure II.12. Exemple typique de mesure d'épaisseur d'un film nanocomposite CuO/PS par le profilomètre

Les valeurs de l'épaisseur des films sont montrées dans le tableau II.2.

Tableaux II.2 valeurs d'épaisseur des films préparés

Echantillon	Epaisseur (nm)
PS pur	847
PVC pur	824
CuO/PS	858
CuO/PVC	820
PbO/PS	811
PbO/PVC	837

II.6.2 Les mesures de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ses cristallites. Pour notre travail on a utilisé un diffractomètre X'pert PRO PANalytical X-ray diffractometer (figure II.13). Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) de 2θ entre 5° et 100° étaient obtenus à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$ avec une source de $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $0,15406 \text{ nm}$. La tension du générateur de rayons X a été fixée à 40 kV et l'intensité du courant à 40 mA .



Figure II.13 Photographie du diffractomètre X'pert PRO PANalytical (Université Frères Mentouri, Constantine 1, Algerie).

Tous les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à température ambiante et dans des conditions de fonctionnement constantes. A partir des positions des pics (angles de diffraction) de la diffraction des rayons X, ainsi que leurs intensités relatives, la phase cristalline de l'échantillon peut être identifiée.

L'identification des phases cristallisées est effectuée par comparaison avec un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

La relation de Scherrer permet par ailleurs une première estimation de la taille D des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur propres à chaque pic de diffraction. Ces largeurs ont été ajustées sur les raies de diffraction par une fonction gaussienne et après correction de la largeur instrumentale. Il est à noter que cette estimation de taille est d'autant plus précise que la taille des objets diffractants est petite. Elle est donnée par :

$$D = 0,9.\lambda/\omega.\cos\theta \quad (\text{II.4})$$

Avec : D la taille de la nanoparticule

λ : la longueur d'onde de la radiation X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

ω : la largeur à mi-hauteur du pic (en radians)

θ : le demi-angle de déviation

II.6.3 Microscope à Force Atomique (AFM)

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

Le microscope à force atomique (AFM) fournit une haute résolution spatiale, des informations topographiques tridimensionnelles sur les surfaces de l'échantillon dans l'air et

dans l'environnement aqueux, et est donc un outil puissant pour l'imagerie, la caractérisation et la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique.

Voici quelques exemples d'applications de la microscopie à force atomique :

- Détermination des effets du traitement (par ex, le traitement au plasma) sur les appareils biomédicaux comme les lentilles de contact, les cathéters et les stents enduits
- Examen de l'impact de la rugosité de la surface sur l'adhérence
- Evaluation de la forme de la tranchée/porosité sur wafers striés ou motifs
- Savoir si la morphologie est la source des défauts de surface
- Imagerie topographique à trois dimensions des surfaces pour déterminer la rugosité de la surface, la taille des grains et la hauteur des marches.
- Avec l'image topographique, d'autres propriétés telles que l'élasticité ou la force d'adhérence peuvent être sondées et cartographiées avec cette technique.
- En plus de la détermination de la topographie de surface, l'AFM a été utilisée comme un outil pour la détermination des propriétés élastiques des surfaces de polymères

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type A100-AFM avec système de contrôle SPM version 6.4.3 (figure II.14), les données ont été traitées par le logiciel Gwyddion-2.39.Win32.exe



Figure II.14 Photographie du microscope à force atomique A100-AFM avec système de contrôle SPM version 6.4.3. (Université d'Oum El Bouaghi)

II.6.4 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Elle utilise un rayonnement infrarouge. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

La spectroscopie FT-IR est surtout utile pour l'identification des produits chimiques qui peuvent être organiques ou inorganiques. Elle peut être utilisée pour quantifier certains composants d'un mélange inconnu. Elle peut être appliquée à l'analyse des solides, des liquides et des gaz.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO FT-IR 6300 spectrophotometer (figure II.15), dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$.



Figure II.15 Photographie spectrophotomètre d'absorption infrarouge à transformé de Fourier

II.6.5 Micro-Spectrométrie Raman

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

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues et de natures différentes : identification des phases ou des composés chimiques, la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une bonne résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation des composés ou des phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégale. Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyse des couches très minces pour lesquelles les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser). Cette technique va donc être un complément des analyses de diffraction par des rayons X qui ne peuvent détecter que des phases cristallines.

Cette caractérisation Raman a été réalisée par Spectromètre de type BRUKER 'Senterra' utilisant une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et une puissance de 10 mW (figure I. 16).



Figure II.16 photographie Spectromètre BRUKER Senterra micro-Raman

II.6.6 Mesure de la résistivité électrique

La méthode de van der Pauw, dite aussi des quatre pointes, s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact. La forme de l'échantillon importe peu, il suffit que son épaisseur d soit petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon, comme représenté sur la figure II.17.

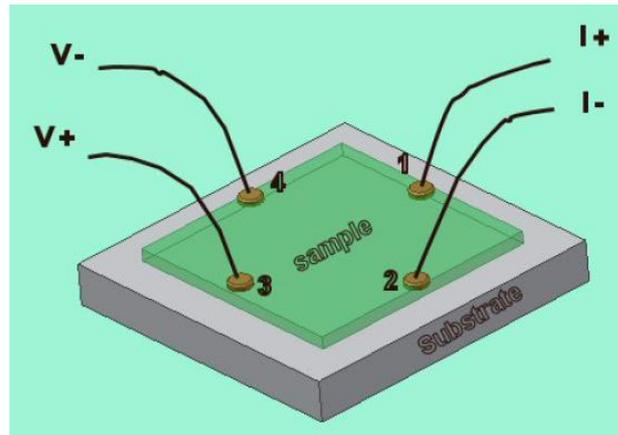


Figure II.17 Schéma de mesure par la méthode de Van der Pauw.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I_1^+ , I_2^-) et en mesurant la tension entre les deux autres points (V_3^+ , V_4^-) on obtient une résistance $R_1 = V_{34}/I_{12}$. Nous utilisons un multimètre de type *Keithly 2000 multimeter* afin d'obtenir une valeur précise de R . Les mesures sont effectuées dans l'obscurité.

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

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{w \cdot d} = \left(\frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{w \cdot d} \right)$$

II.6.7 Spectrophotométrie UV-Visible- Infrarouge

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

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

Les specres de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre du type : UV-VIS-NIR, Shimadzu UV-3100PC Spectrophotometer (figure II. 18), il permet de mesurer des spectres d'absorbance (A) et de transmission (T) sur une large gamme spectrale de 190 à 3200 nm.



Figure II.18 Photographie du spectrophotomètre UV-Visible-Infrarouge utilisé dans ce travail (Université Frères Mentouri Constantine 1)

L'absorption fondamentale, qui correspond à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semiconducteur. La théorie développée pour les transitions optiques dans les semiconducteurs, le coefficient d'absorption ($\alpha = 2.3026 A/d$) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite E_g donné par la loi Tauc :

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

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

II.6.8 Spectroscopie photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semiconducteurs et isolants. La spectroscopie de photoluminescence (PL) est la méthode utilisée pour caractériser les différentes propriétés d'un matériau telles que la pureté, la qualité cristalline et la durée de vie des porteurs de charges minoritaires des semi-conducteurs. La PL est l'émission lumineuse de tout matériau après absorption de photons (rayonnement électromagnétique). Un spectre PL donne des informations sur la nature de la surface, l'interface, le niveau d'impureté du matériau et fournit également des connaissances sur une estimation du désordre d'interface et de la rugosité de l'échantillon car la reconnaissance des niveaux d'énergie des impuretés et des défauts des matériaux est liée à leur activité optique. La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet aussi d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanocomposite.

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. Les outils nécessaires à la mesure de la PL sont une source lumineuse optique et un spectrophotomètre. Dans ce travail, la mesure de la photoluminescence des nanocomposites CuO/polymère et PbO/polymère a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 335 \text{ nm}$ et $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$. L'expérience s'est déroulée à température ambiante.

II.7 CONCLUSION

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

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES POUDRES DE CuO ET PbO SYNTHETISEES

III.1. INTRODUCTION

Avant de passer à la préparation des nanocomposites de CuO/polymères et PbO/polymères, il est nécessaire d'étudier les propriétés des poudres de CuO et PbO synthétisées par la méthode hydrothermale et qui vont servir de charges dans les nanocomposites à élaborer.

La caractérisation structurale permet de confirmer la formation de la phase cristalline des oxydes CuO et PbO et d'évaluer la taille des cristallites de CuO et PbO. Ces caractéristiques peuvent être obtenues par l'analyse des spectres de la diffraction des rayons X. L'analyse des poudres synthétisées par les spectroscopies FT-IR et Raman peuvent jouer le rôle de témoin concernant la formation et la symétrie des cristallites de CuO et PbO en présentant des modes vibrationnels propres aux structures monoclinique de CuO et orthorombique de PbO. La caractérisation optique par la spectrophotométrie UV-Vis révèle les bandes d'absorption et permet de déterminer la réflectance, le gap optique des nanocristaux synthétisés (CuO et PbO)

III.2 CARACTERISATION DE LA POUDRE NANOCRISTALLINE DU CuO

III.2.1 Analyse par diffraction des Rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X, à température ambiante, de la poudre préparée est montré sur la figure III.1. Les intensités et les positions des pics de diffraction observés sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans le fichier JCPDS 41-0254 (Tableau 1). Ce résultat indique que nous avons une monophasé de CuO avec une structure monoclinique et un groupe d'espace C2/c. Les profils des principaux pics de diffraction reflètent le haut degré de cristallinité des particules de CuO synthétisées. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur la phase monoclinique CuO avec des constantes de réseau $a = 4,684 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129$ et $\beta = 99,47^\circ$. Aucune autre phase telle que Cu₂O et Cu(OH)₂ n'ont été observées ce qui signifie que la poudre préparée est du CuO avec une pureté très élevée. Les pics de diffraction sont relativement larges indiquant que les cristallites ont une faible taille (nanométrique).

La méthode hydrothermale a donc permis la synthèse des nanocristaux de l'oxyde de cuivre avec une bonne qualité cristalline et une stabilité à l'ambiante.

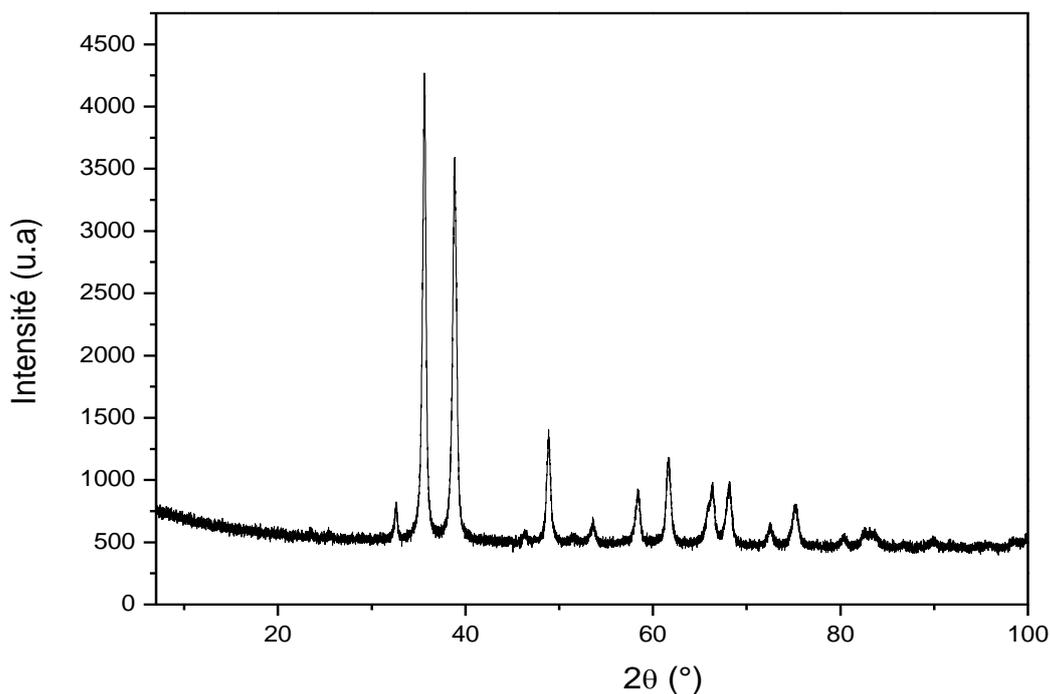


Figure III.1 Diagramme de diffraction des RX de la poudre du CuO

En utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation II.1 et à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites de CuO on a estimé les tailles moyennes des particules. La taille moyenne des cristallites est comprise entre 10.65 et 23.64 nm selon le plan de diffraction (tableau III.1). On constate que les tailles correspondant aux raies de diffraction les plus intenses sont de 18.52 et 16.19 nm, et la taille la plus grande (23.64 nm) correspond à la raie la moins intense ce indique que la plupart des cristallites ont des tailles inférieures à 19 nm.

Tableau III.1 estimation de la taille des cristallites de CuO

2 θ (°)		(hkl)	FWHM (°)	Size (nm)
Observé	Raporté			
32.59	32.51	(110)	0.35	23.64
35.50	35.55	($\bar{1}$ 11)	0.45	18.52
38.90	38.92	(200)	0.52	16.19
46.35	46.30	($\bar{1}$ 12)	0.47	18.38
48.85	48.75	($\bar{2}$ 02)	0.52	16.77
53.59	53.40	(020)	0.61	14.58
58.34	58.31	(202)	0.59	15.41
61.56	61.56	($\bar{1}$ 13)	0.59	15.66
66.30	66.22	($\bar{3}$ 11)	0.89	10.65
68.16	68.13	(220)	0.64	14.98
72.45	72.41	(311)	0.62	15.87
75.22	75.22	($\bar{2}$ 22)	0.77	13.02
80.51	80.17	($\bar{2}$ 04)	0.63	16.51

III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre FT-IR utilisé pour caractériser les groupes fonctionnels des nanoparticules CuO a été réalisé dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectre (figure III.2) présente des modes vibrationnels dans la plage de 400-850 cm^{-1} qui sont relatifs aux vibrations de la liaison Cu-O dans la structure monoclinique de CuO [145,146]. Les bandes caractéristiques de l'oxyde de cuivre, à 605 et 480 cm^{-1} sont clairement visibles et ont une intensité élevée. La bande située à 605 cm^{-1} correspond au mode de vibration par élongation asymétrique de la liaison Cu-O le long de la direction [$\bar{2}$ 02] en accord avec les données rapportées dans la littérature [145-147] et la bande située à 480 cm^{-1} est assignée à l'étirement de Cu-O le long de la direction [202] [148,149]. Les autres bandes observées dans le spectre ont des intensités relativement faibles et sont attribuées à des molécules d'impuretés adsorbées à la surface des nanoparticules CuO [147]. Les bandes à 1032, 1129 et 1433 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons S-O et S=O [150], celle à 1645 cm^{-1} est due à la vibration de flexion de l'eau [151] et celle à 2363 cm^{-1} est affectée à la présence de CO_2 atmosphérique [149]. Ce résultat confirme la formation des cristallites de CuO.

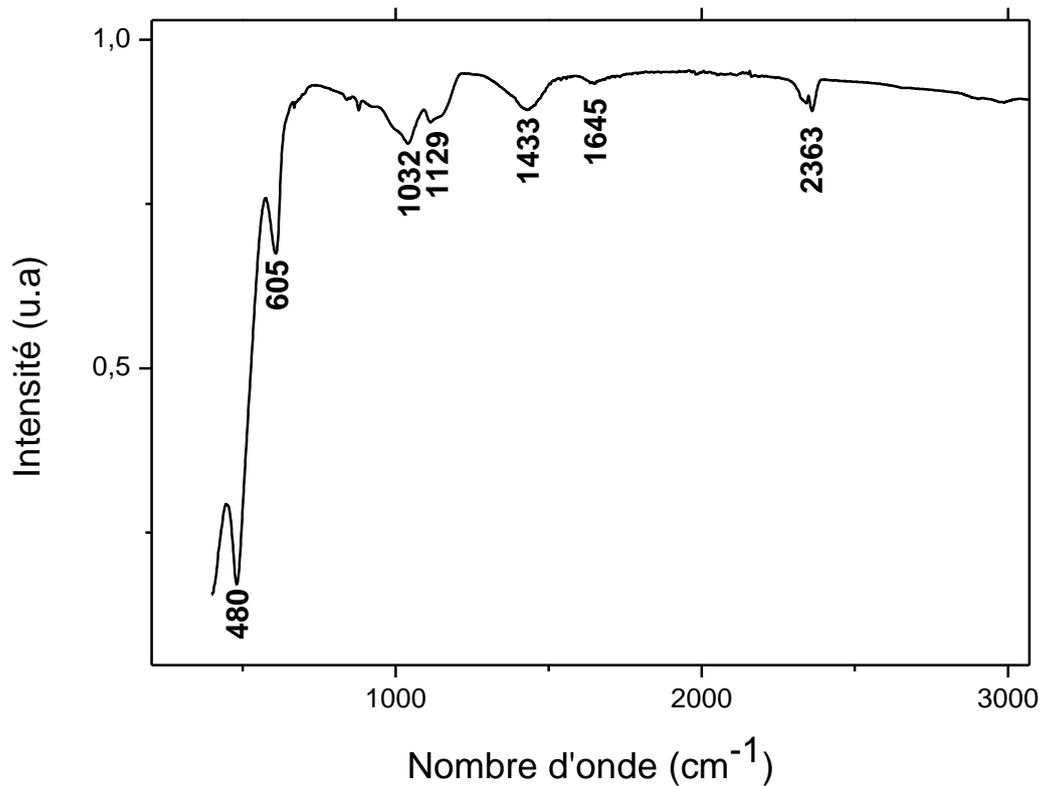


Figure III.2 Spectres FT-IR de la nanopoudre de CuO

III.2.3 Analyse par spectroscopie μ Raman

La spectroscopie Raman, qui est une sonde sensible aux arrangements atomiques et aux vibrations des liaisons dans les matériaux, est également largement utilisée pour étudier la nature microstructurale des nanomatériaux en général et le nanomatériau CuO en particulier.

Comme il est connu, la structure monoclinique de CuO appartient au groupe d'espace C_{2h}^6 . La maille unitaire contient deux molécules et elle permet 12 modes vibrationnels: $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$. Parmi ces modes, seuls trois sont des modes actifs Raman: $A_g + 2B_g$ [152]. Sur le spectre Raman de la nanopoudre de CuO (figure III.3), on peut voir trois bandes aux positions 292.77, 341.68 et 627.12 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes standards A_g , B_g (1) et B_g (2) et leurs positions sont en bon accord avec celles rapportées par Thi Ha Tran et Viet Tuyen Nguyen [153]. Dans le tableau III.2, nos résultats sont comparés avec les données rapportées par d'autres chercheurs [154, 155].

Aucun mode de Cu_2O n'est présent sur le spectre ce qui démontre la propriété monophasée de nos nanocristallites CuO. La position des pics Raman dépend de la méthode de préparation, de la géométrie et de la structure cristalline. Les résultats ci-dessus (tableau III.2) révèlent que les nanocristallites CuO synthétisées constituent une phase pure et de haute qualité cristalline.

Xu et al ont étudié les spectres Raman des nanocristaux CuO de différentes tailles à température ambiante et à des températures élevées jusqu'à 873K [156]. Ils ont signalé que l'intensité des pics Raman est liée à la taille des grains et que les échantillons de plus petite taille de grains montrent des pics Raman plus intenses et plus nets qui se déplacent également vers les plus petits nombres d'onde. Ce décalage pourrait s'expliquer par l'effet de confinement des phonons dans les matériaux de taille nanométrique [156, 157].

Il convient de noter que les défauts des cristaux, dont le nombre augmente rapidement à mesure que la taille du grain diminue en raison du grand rapport surface/volume, peuvent contribuer de manière significative aux spectres Raman car tous les trois modes Raman dans CuO ne concernent que la vibration des atomes d'oxygène (atomes de surface) comme l'ont souligné Irwin et Wei [158].

Outre les trois principaux modes de vibration de CuO ci-dessus cités, on observe une bande de multiphonon 2Bg des nanostructures CuO, elle apparaît à un nombre d'onde de 1050 cm^{-1} et concerne le couplage inharmonique entre les phonons dans un solide polaire [159]. Cette bande a été proposée comme un étirement des vibrations dans le plan x^2-y^2 , elle est induite par la variation de la densité électronique dans ce plan et son intensité est beaucoup plus faible que celle du phonon et varie avec la morphologie et la taille des nanostructures CuO [153].

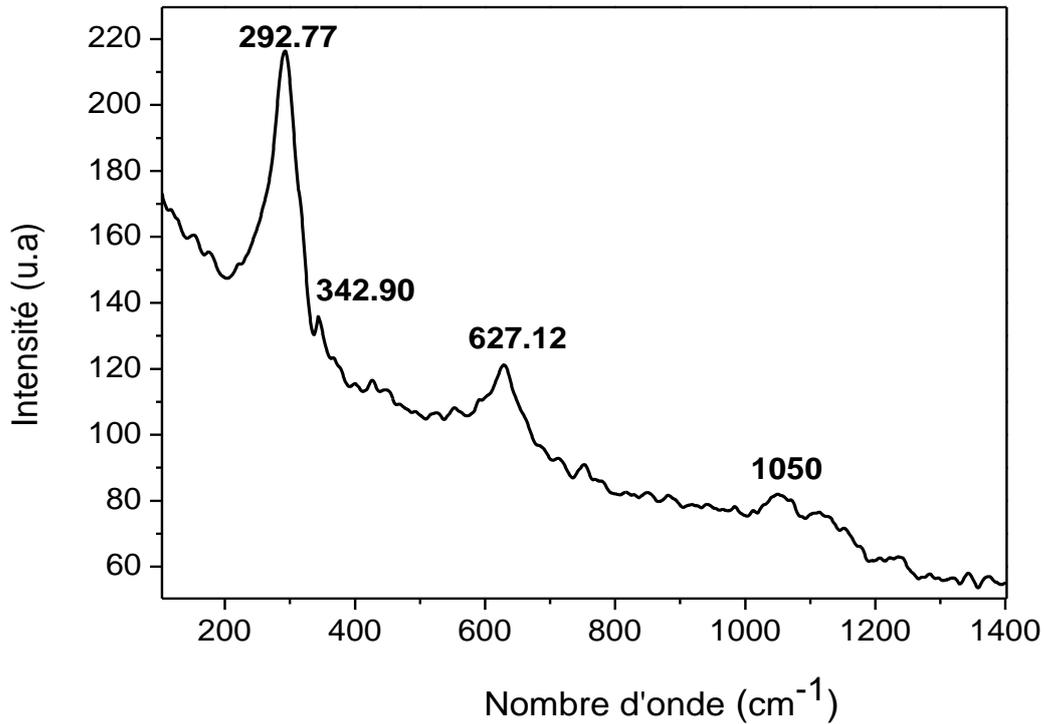


Figure III.5 Spectre Raman de la poudre de CuO

Tableau III.2 comparésion des fréquences modes de vibration de CuO

assignement des modes vibrationnels	Nombre d'onde (cm ⁻¹) [154]	Nombre d'onde (cm ⁻¹) [155]	Nombre d'onde (cm ⁻¹) [153]	Nombre d'onde (cm ⁻¹) [notre travail]
Ag	298	295.2	295	292.77
Bg(1)	340	342.7	343	342.90
Bg(2)	626	633.5	629	628.68

III.2.4 Analyse par Spectrophotomètre UV- visible

Par rapport à d'autres propriétés telles que la conductivité électrique et l'émission optique, la propriété de l'absorption optique des nanostructures CuO a été beaucoup moins étudiée et discutée jusqu'à présent. En tant que semi-conducteur de type p, un gap étroit de 1,2 eV a été signalé pour le CuO à l'état massif [160]. En fait, les valeurs déclarées pour le gap de CuO ne sont pas toujours en bon accord; Par exemple, un gap entre 1,56 et 1,85 eV a été rapporté pour les films minces de CuO [161, 162]. De plus, la variation de l'énergie de gap

pourrait également concerner l'effet de taille quantique dans différentes nanostructures de CuO [163, 164].

Pour les nanomatériaux, plusieurs techniques peuvent être appliquées pour caractériser les propriétés optiques et estimer l'énergie de leur gap. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-Visible, en tant que technique non destructive et rapide, est l'une des méthodes les plus pratiques pour révéler les structures énergétiques et les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs.

Les figures III.5 et III.6 montrent l'absorbance et la réflectance (R%), en fonction de la longueur d'onde λ (nm), des nanocristaux de CuO synthétisés. Le spectre de l'absorption optique présente une forte absorbance dans le domaine UV-Visible-IR

L'absorbance élevée de la lumière dans la région visible indique la possibilité de l'utilisation de CuO comme matériau absorbant dans les cellules solaires.

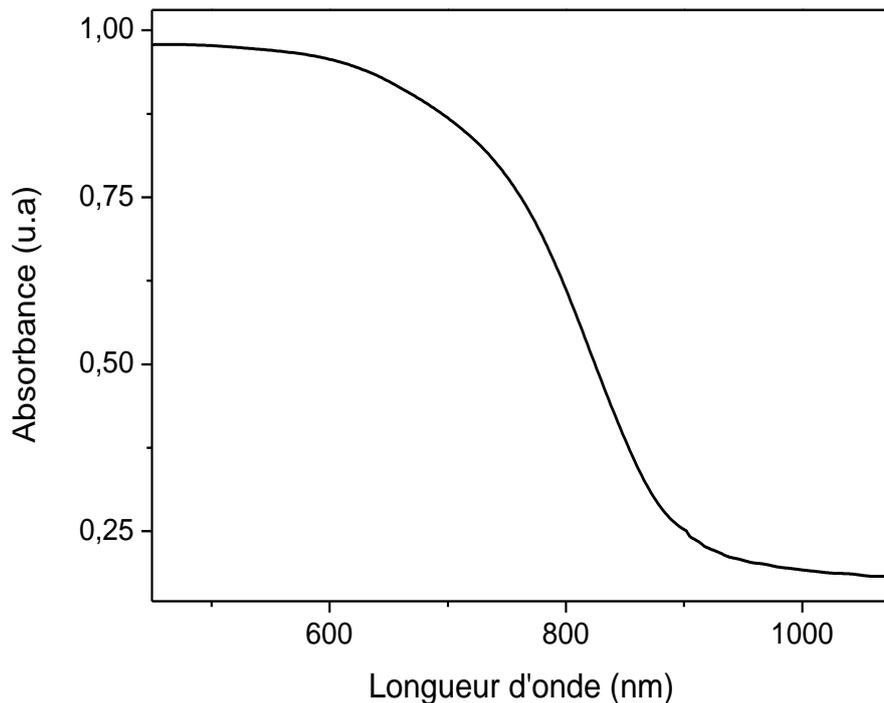


Figure III.5 Spectre de l'absorption optique des nanocristaux de CuO

Le spectre de réflectance des nanoparticules de CuO présente 65% de réflectivité dans la région infrarouge et elle diminue jusqu'à 10% dans la région visible.

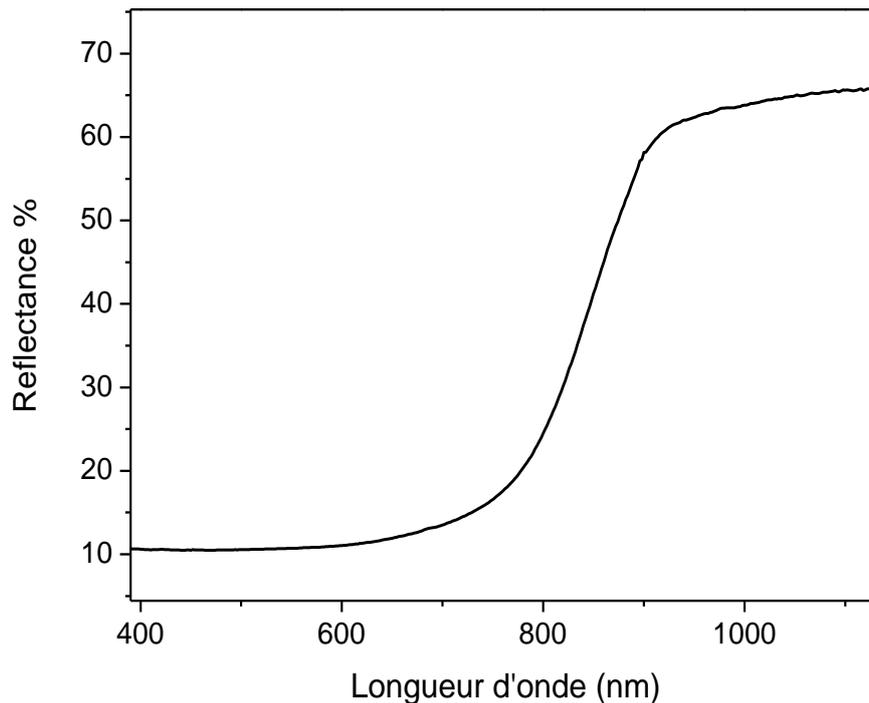


Figure III.6 Spectre de réflectance des nanocristaux de CuO

L'énergie de gap optique et la nature des transitions électroniques pour la poudre de CuO ont été déterminées en utilisant la relation de Kubelka-Munk [165]:

$$F(R) = (1-R)^2/2R$$

Où (R) est la valeur absolue de la réflectance et F (R) est équivalent au coefficient d'absorption. Le gap indirect de CuO a été calculé en traçant la courbe de $(F(R) \cdot hv)^{0.5}$ en fonction de l'énergie (figure III.7).

La partie linéaire de la courbe de Tauc a été extrapolée à $(F(R) \cdot hv)^{0.5} = 0$ pour obtenir l'énergie de gap indirect. La valeur d'énergie de gap (E_g) obtenue est de 1.67eV. Par rapport à la valeur déclarée de E_g pour le CuO à l'état massif ($E_g = 1,2$ eV), un décalage vers le bleu d'une valeur de 0,47 eV est évident et il est dû à l'effet de confinement quantique exercé par la taille nanométrique des cristallites. Cette valeur (1.67eV) est compatible avec de nombreux travaux qui ont des tailles des cristallites de CuO proches de nos tailles. Par exemple K. Mageshwari et al ont trouvé une valeur de gap de 1.35 eV avec une taille des cristallites de CuO de 25 nm alors que Hafsa Siddiqui et al ont déclaré une valeur de gap de 1.42 eV avec une taille des cristallites de CuO synthétisés par la méthode hydrothermale de 33 nm.

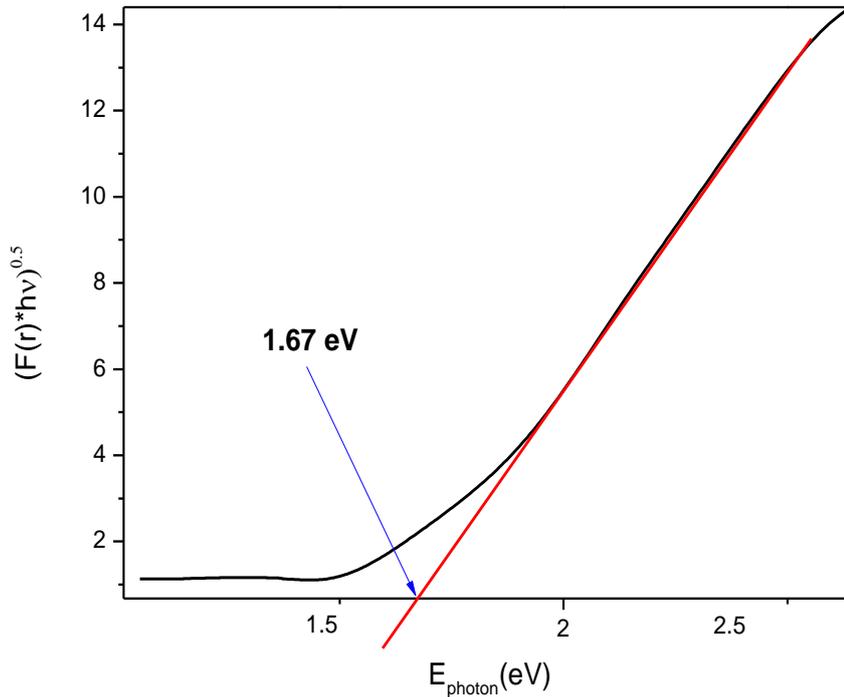


Figure III.7 Gap optique des cristallites de CuO

III.3 CARACTERIZATION DE LA POUDRE NANOCRISTALLINE DU PbO

III.3.1 Analyse par la diffraction des RX

La figure III.8 représente le diagramme de diffraction des RX de la poudre de PbO synthétisée. Le diagramme de XRD est en bon accord avec la structure β -PbO orthorhombique correspondant au fichier JCPDS 72-0094 (tableau III.2) avec un groupe d'espace P₄m₂ 57. L'intensité des pics de diffraction indique une bonne cristallinité des particules de PbO. L'élargissement des pics indique que les particules sont d'une échelle nanométrique. On n'a pas observé sur le spectre la présence de pics pouvant correspondre à des oxydes de plomb (II) complexes tels que 5PbO.2H₂O [166] ou 3PbO.H₂O (également formulé sous Pb₆O₈H₄) [167] dans les échantillons synthétisés.

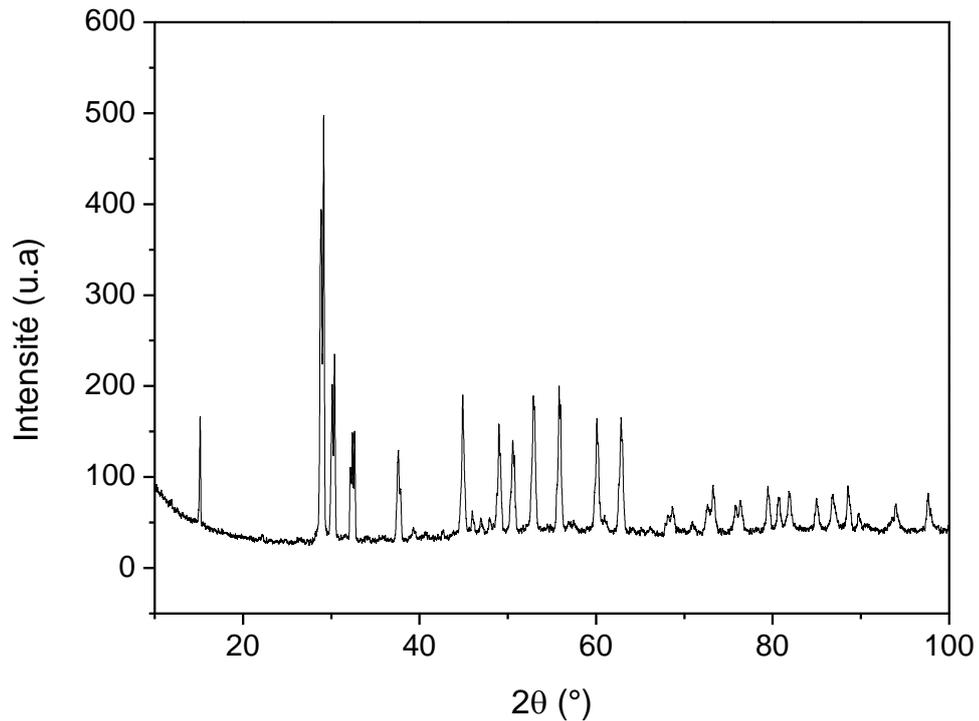


Figure III.8 Diagramme de diffraction des RX de la poudre du PbO

Les tailles moyennes des cristallites calculées pour $\beta\text{-PbO}$ à partir de la formule de Scherer sont comprises entre 13.16 nm est 58.92 nm selon le plan de diffraction. Elles indiquent que la poudre synthétisée de PbO est constituée de nanocristallites (tableau III.2)

Tableau III.3 Estimation de la taille des cristallites de PbO

2θ (°)		(hkl)	FWHM (°)	Size (nm)
Observé	Rapporté			
15.13	15.02	(001)	0.136	58.92
29.08	29.03	(111)	0.537	15.28
30.30	30.32	(002)	0.539	15.26
32.70	32.60	(200)	0.629	13.16
37.61	37.64	(020)	0.443	18.94
45.15	45.11	(202)	0.371	23.19
49.03	49.07	(022)	0.403	21.66
50.58	50.63	(220)	0.470	18.69
53.02	53.07	(221)	0.431	29.59
55.78	55.99	(311)	0.406	22.13
60.16	60.16	(222)	0.432	21.25
62.63	62.74	(131)	0.464	20.04

III.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge

Le spectre FTIR des nanoparticules de l'oxyde de plomb est montré sur la Figure III.9. Les pics observés à 680 et 844 cm^{-1} indiquent la présence de la vibration due à l'élongation de la liaison Pb-O [168,169]. Donc les résultats de l'analyse par FT-IR confirment la formation de l'oxyde de plomb.

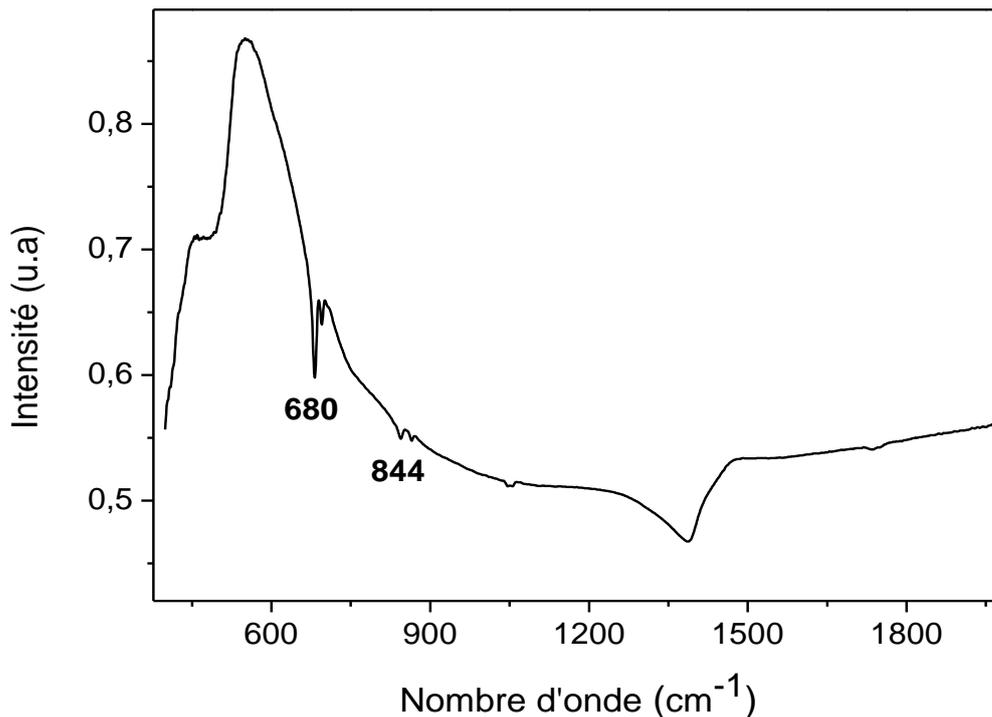


Figure III.9 Spectre FT-IR de la nanopoudre de PbO

III.3.3 Analyse par spectroscopie Raman

On a obtenu un spectre Raman de bonne qualité qui a facilité l'identification de la phase cristalline de l'oxyde de plomb $\beta\text{-PbO}$. La spectroscopie Raman donne des informations sur la vibration des atomes dans les cristaux et les molécules et peut être utilisée comme un outil complémentaire à la DRX et est une technique efficace pour estimer la cristallinité des matériaux.

Comme le montre la figure III.10, le spectre Raman des nanocristaux de PbO montre un pic intense et dominant à 143.29 cm^{-1} correspondant au mode B1g du mode actif Raman de la structure de PbO ; c'est un pic caractéristique pour le mouvement des atomes de plomb parallèlement à l'axe c [170]. Cinq autres bandes sont observées à 71 , 88.69 , 214 , 288.81 et

384.50 cm^{-1} et sont assignées respectivement aux modes B1g, Ag, B2g, B1g et Ag. Ces bandes indiquent une qualité cristalline très élevée pour la structure β -PbO orthorhombique de la poudre synthétisée.

Les fréquences des modes de vibration de PbO déterminées par des calculs théoriques en utilisant la DFT sont listées et comparées avec des résultats expérimentaux dans le Tableau III.4. Elles sont en bon accord avec celles observées dans le spectre Raman des nanocristaux PbO synthétisés. Les résultats de l'analyse Raman, obtenus, confirment ceux de la diffraction X concernant la synthèse des cristallites de β -PbO de bonne qualité structurale.

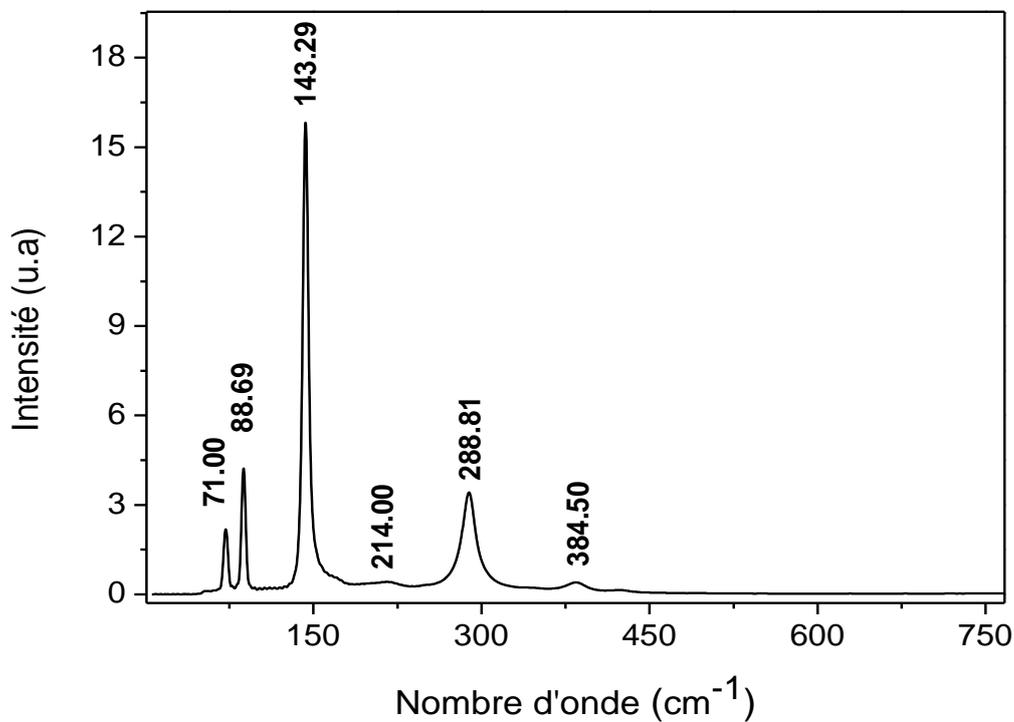


Figure III.10 Spectre Raman de la poudre de PbO

Tableau III.4 Comparaison des fréquences des modes de vibration du PbO

Modes de vibration	Les fréquences (cm^{-1}) prédites par la DFT [171]	Fréquences expérimentales (cm^{-1}) [172]	nanocristaux PbO synthétisés
Ag	390, 255, 167, 89	384.5, 250, 171, 87.5	384.50, 88.69
B1g	345- 288- 147- 71- 57	289.5, 143, 71.5, 52.5	288.81, 143.29, 71
B2g	217, 91	217, 91	214

III.3.4 Analyse par spectrophotomètre UV- visible

La figure III.11 montre le spectre de l'absorbance UV-Visible des nanoparticules de l'oxyde de plomb en fonction de la longueur d'onde. L'absorption des particules de PbO est faible dans la plage spectrale de 900 à 630 nm. Entre 630 et 480 nm l'absorption augmente progressivement puis elle est suivie par un bord d'absorption abrupte; l'absorption dans le domaine UV est plus importante. L'augmentation de l'intensité de l'absorption indique une augmentation de la formation des paires électron-trou sur la surface de l'oxyde de plomb [173].

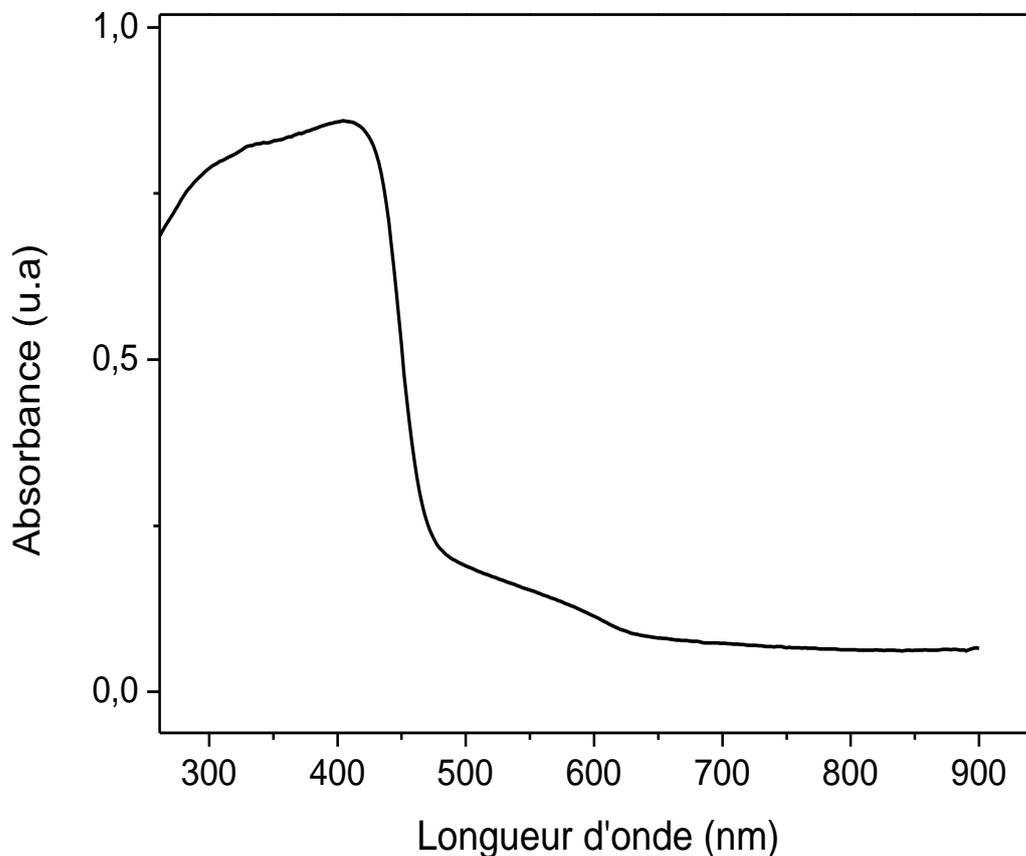


Figure III.11 Spectre d'absorption optique des cristallites de PbO

La figure III.12 montre le spectre de réflectance ($R\%$) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de la poudre PbO synthétisée par la méthode hydrothermale. Le spectre montre 85% de la réflectivité dans la région visible-proche infrarouge.

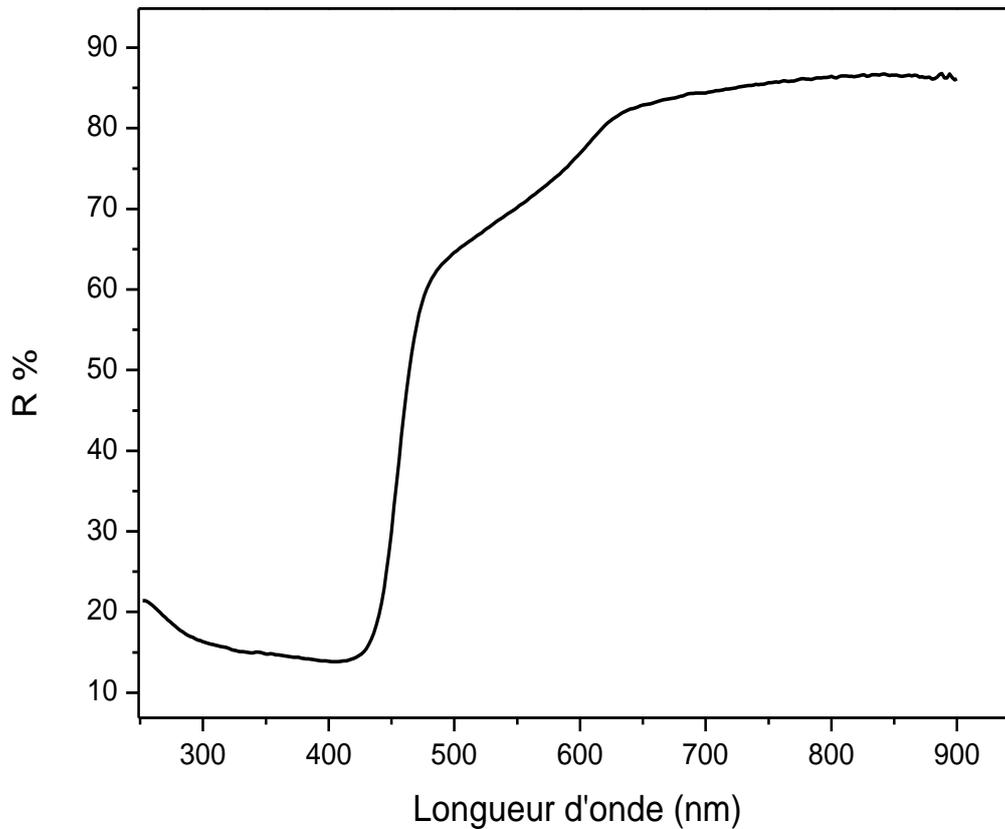


Figure III.12 Spectre de réflectance des nanocristaux de PbO

L'énergie de gap a été calculée à l'aide de la relation de Kubelka-Munk. La valeur trouvée pour β - PbO est de 2.96 eV (Figure III.13). Cette valeur est plus élevée que l'énergie gap de β - PbO massif ($E_g = 2.5\text{eV}$), ce qui indique clairement que les produits synthétisés sont à l'échelle nanométrique. Elle s'accorde bien avec le concept selon lequel l'énergie de gap augmente quand la taille des particules décroît. Le décalage vers le bleu constaté dans le cas présent est dû à l'effet de confinement quantique.

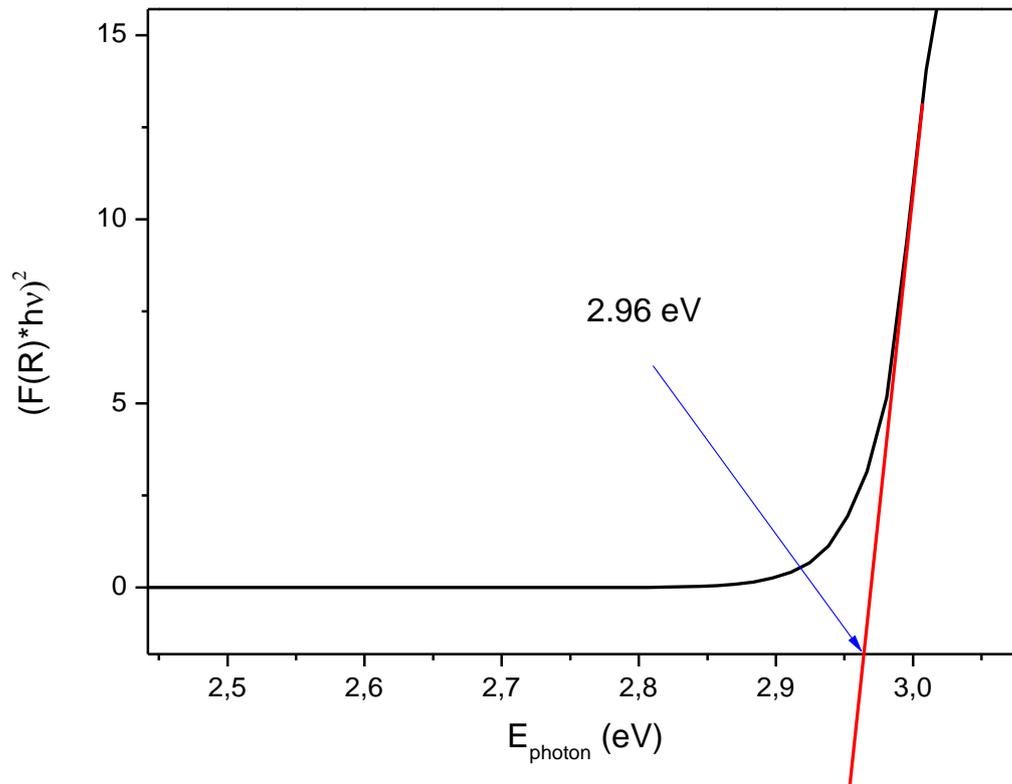


Figure III.13 Gap optique des cristallites de PbO

III.4 CONCLUSION

Ce chapitre offre la caractérisation des nanocristaux de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb synthétisés par la méthode hydrothermale.

La caractérisation structurale des nanopoudres de PbO et de CuO par la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman indiquent la formation de la phase monoclinique pour CuO et de la phase orthorhombique pour le PbO avec une structure cristalline de qualité très élevée. Le diamètre moyen des cristallites de CuO et de PbO calculé à partir des données DRX est d'ordre nanométrique.

Le calcul de l'énergie de gap à partir des mesures de la spectroscopie UV-Visible a donné une valeur de gap de 1.67eV pour CuO et un gap de 2.96 eV pour PbO. Ces valeurs présentent un décalage vers les hautes énergies par rapport à celui des cristaux massifs respectifs à cause de l'effet du confinement quantique, lié à la taille, prévu par la théorie.

Sur la base de ces résultats les nanopoudres synthétisées de CuO et de PbO peuvent être utilisées comme charges (renforts) pour la fabrication de nanocomposites hybrides à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (CuO/polymère et PbO/polymère).

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES CuO/POLYMERES

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations structurale, topographique, optique des films nanocomposites CuO/polymères ainsi que ceux des polymères purs PS et PVC. Ces caractérisations sont menées dans le but de confirmer la dispersion des nanoparticules de CuO dans les matrices de polystyrène et le chlorure de polyvinyle et de mettre en évidence les propriétés structurales et optiques des nouveaux nanocomposites élaborés.

IV.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

IV.2.1 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite CuO/PS

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de PS pur et du nanocomposite CuO/PS sont montrés sur la figure IV.1. Le spectre du polymère polystyrène pur (spectre (a)) présente deux pics assez larges à environ $2\theta = 8.66^\circ$ et $2\theta = 19.79^\circ$ qui sont des pics caractéristiques du polystyrène [174]. Ces larges pics situés à des petits angles de diffraction signifient que le PS a un très faible degré de cristallinité.

Cependant, pour le composite CuO/PS (spectre (b)), on peut observer plusieurs pics de diffraction à 2θ ($^\circ$) = 35.45, 38.73, 48.58 et 61.53 qui peuvent être affectés à la diffraction des lignes correspondant aux plans $(\bar{1}11)$, (200), $(\bar{2}02)$ et $(\bar{1}13)$ de structure monoclinique de CuO en accord avec les données rapportées dans le tableau III.1. Ces pics confirment l'incorporation de cristallites CuO dans la matrice PS avec une orientation aléatoire.

L'intensité des pics principaux reflète la bonne cristallisation des particules de CuO. Aussi on constate que le pic caractéristique du polystyrène pur situé à $2\theta = 8.66^\circ$ a presque disparu dans le spectre du nanocomposite PS/CuO ce qui permet de dire que le degré de cristallinité du polystyrène a diminué avec la dispersion des nanocristaux de CuO. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de N.S. Alghunaim (2015) [175]. Cette diminution du degré de cristallinité avec la présence des nanoparticules peut être induite par les défauts créés dans la matrice polymère d'où une augmentation des régions amorphes [176]. Tous les pics observés (spectre (b)) appartiennent à la structure monoclinique de CuO (pas d'autres pics détectés), ce qui signifie qu'il n'y a eu aucune réaction chimique entre le CuO et le PS et aucune formation de nouvelle phase.

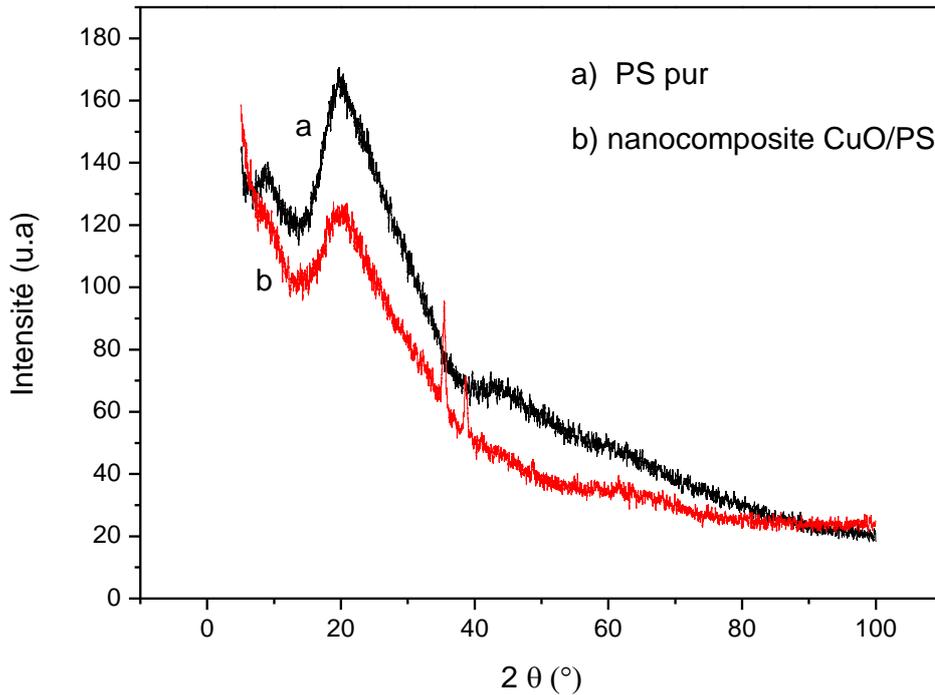


Figure IV.1 Diagramme de diffraction des RX du a) PS pur
b) nanocomposite CuO/PS

IV.2.2 Diagramme de diffraction des rayons X du nanocomposite CuO/PVC

Les diagrammes de XRD des films du PVC pur et du nanocomposite CuO/PVC étudiés sont présentés sur la figure III.2. Le spectre (a) montre un large pic autour de $2\theta = 24,36^\circ$, c'est un pic caractéristique du PVC. Cette observation confirme que le PVC est dans un état de très faible degré de cristallinité [177,178]. Pour le spectre (b) du nanocomposite CuO/PVC, le pic caractéristique du PVC est moins intense ce que indique que le degré de cristallinité du PVC a diminué avec la présence des nanoparticules de CuO. Les pics additifs observés à 2θ égal à 35.37° , 38.61° , 48.55° , 58.21° , 61.58° et 75.22° peuvent être affectés à la diffraction des plans $(\bar{1}10)$, (200) , $(\bar{2}02)$, (202) , $(\bar{1}13)$ et $(\bar{2}22)$ de la structure monoclinique de CuO. Ce résultat est cohérent avec les données des nanoparticules CuO synthétisées (Tableau III.1) et confirme clairement la présence des nanoparticules CuO dans le nanocomposite CuO/PVC préparé. Tous les pics appartiennent à la structure monoclinique du CuO (pas d'autres pics détectés), ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de réaction chimique dans la solution et aucune formation de nouvelle phase.

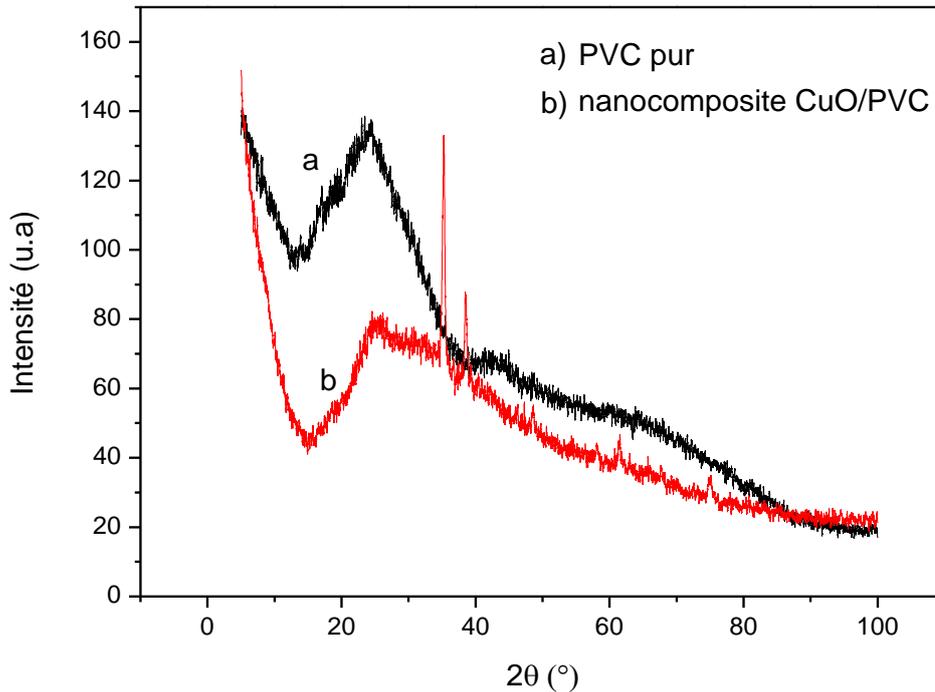


Figure IV.2 Diagramme de diffraction des RX du a) PVC pur et b) CuO/PVC nanocomposite

IV.3 ETUDE MORPHOLOGIQUE

La rugosité de surface joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Dans ce travail l'état de surface des films minces des nanocomposites CuO/polymère et PbO/polymère déposés par les techniques Spin-Coating et Dip-Coating a été étudié par la microscopie à force atomique (AFM). La rugosité de surface des échantillons nanocomposites polymère, qui est associée à leur topographie de surface, joue un rôle important dans les propriétés superficielles finales des revêtements, en particulier leur comportement à l'humidité.

IV.3.1 Morphologie des films nanocomposites CuO/PS

Pour plus d'informations sur les propriétés structurales des films minces des nanocomposites CuO/PS, nous avons analysé la topographie de leur surface et la répartition des nanoparticules CuO. La technique AFM a été appliquée pour étudier les profils de surface des films. Les figures IV.3(a) et IV.3 (b) montrent respectivement des images topographiques tridimensionnelles (3D) et bidimensionnelles (2D) du nanocomposite CuO/PS. Les agrégats des particules CuO sont nettement visibles sur la surface des films. Ces agrégats de

différentes tailles sont uniformément répartis. La hauteur des particules (Figure IV.3 (a)) reflète la taille des particules et met en évidence que les agrégats sont formés par des cristallites CuO nanométriques. Le profil de ligne (figure IV.3 (c)) obtenu par le logiciel Gwyddion-2.39.win32.exe [179] révèle que la taille approximative des cristallites CuO est d'environ 14 nm. Ce résultat est consistant avec celui déduit par l'analyse aux rayons X. L'analyse AFM révèle, à partir des micrographies 3D, l'agglomération et la répartition homogène des particules de CuO. La rugosité de surface des films minces nanocomposites CuO/PS a été estimée à 2,6 nm. Les images AFM montrent bien que la morphologie de surface et la rugosité de surface des films sont fortement dépendantes des variations de taille des cristallites.

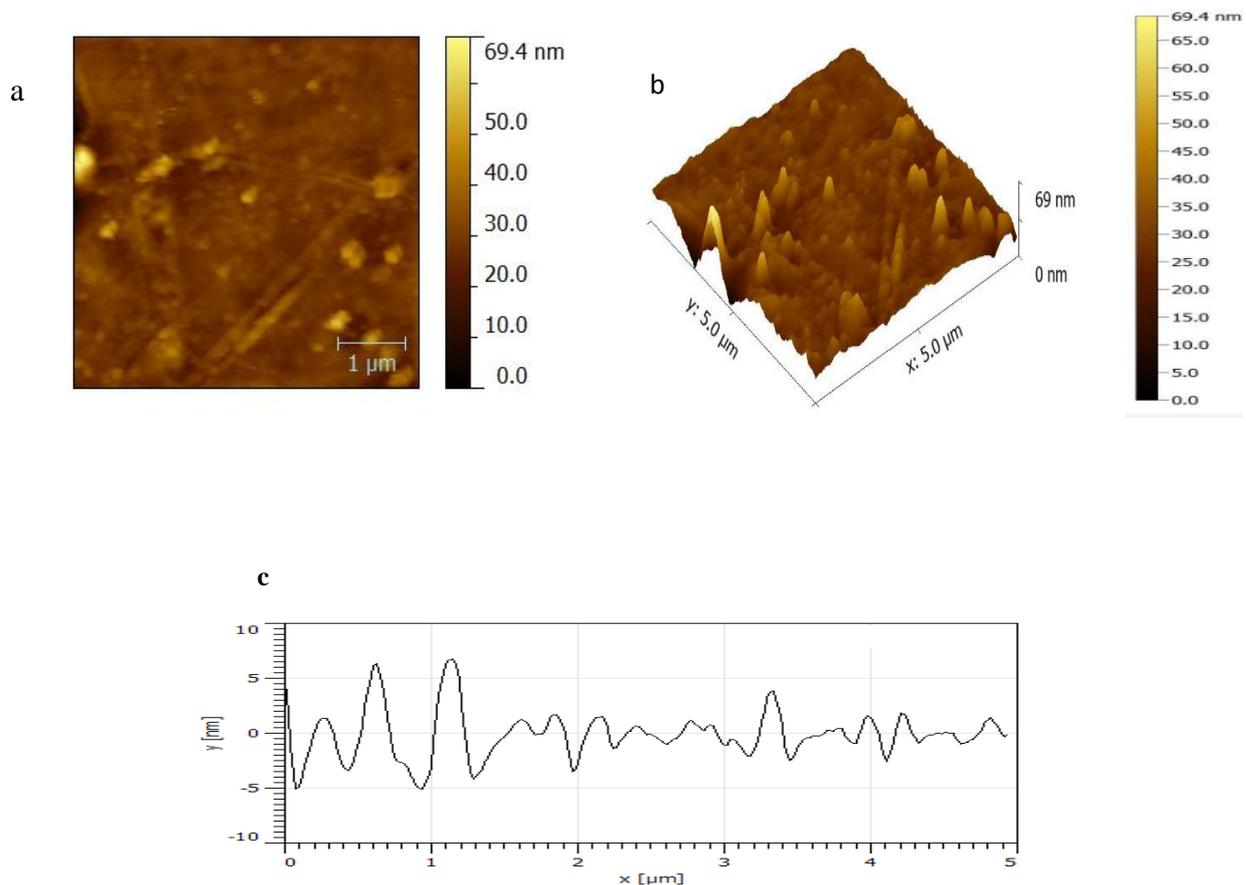


Figure IV.3 Images AFM (5 μm x 5 μm) de film mince du nanocomposite CuO/PS préparé : (a) 2D, (b) 3D et (c) profil de ligne.

IV.3.2 Morphologie des films nanocomposites CuO/PVC

L'analyse AFM du nanocomposite CuO/PVC a été réalisée afin d'accéder à l'effet de la charge des nanoparticules sur la morphologie superficielle des films nanocomposites. L'addition des nanoparticules dans le polymère conduit à une augmentation de la rugosité de surface des films nanocomposites. Les figures IV.4 (a) et IV.4 (b) montrent respectivement des images topographiques bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) de nanocomposite CuO/PVC montrant une structure poreuse uniforme. Le profil de ligne de surface du film mince de nanocomposite CuO/PVC est représenté sur la figure III.11(c). La rugosité de surface du film a été estimée à 6.1 nm. Les micrographies montrent que les morphologies de surface et la rugosité de surface des films sont fortement dépendantes des variations de taille des cristallites et de la nature du polymère [180].

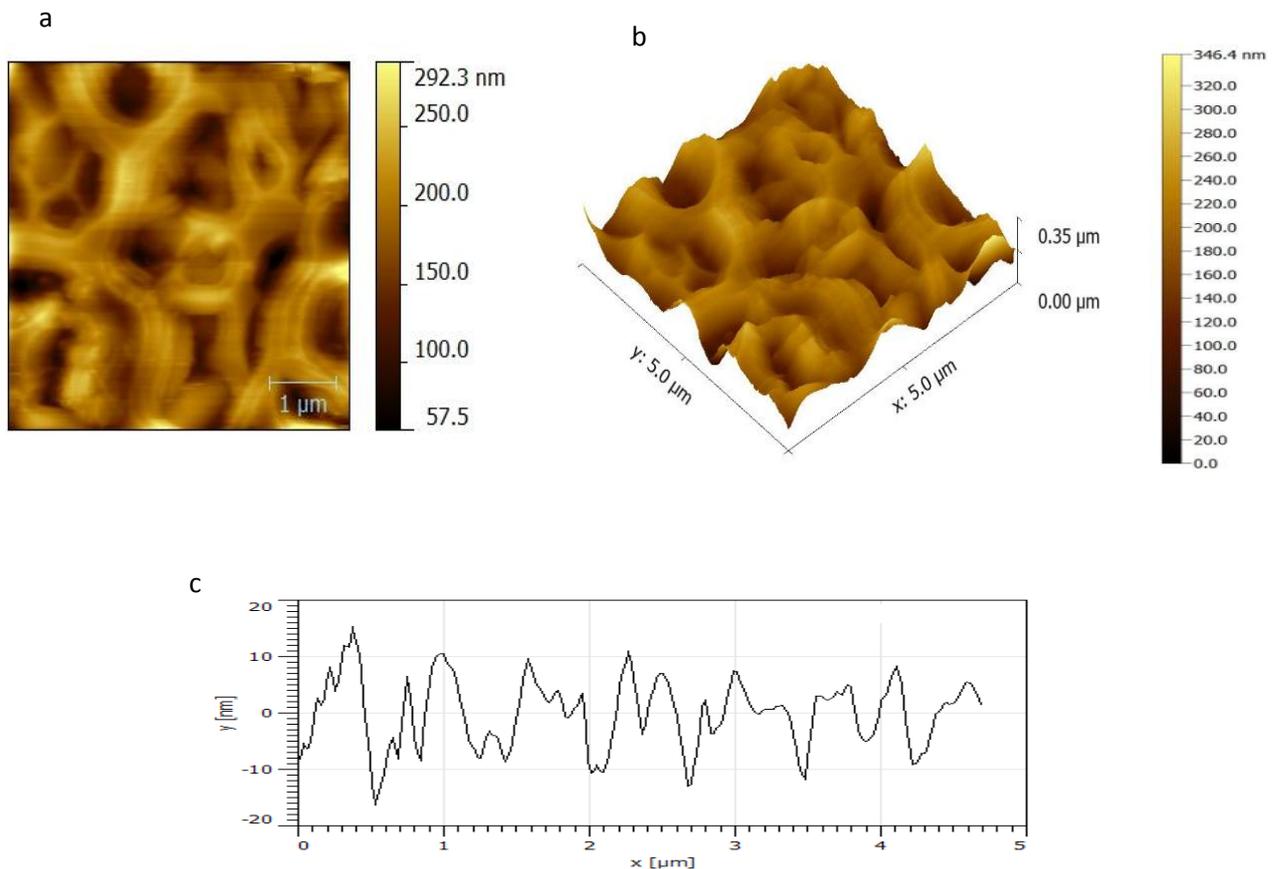


Figure IV.4 Images AFM (5 μm x 5 μm) de film mince de nanocomposite CuO/PVC préparé : (a) 2D, (b) 3D et (c) profil de ligne.

IV.4 SPECTROSCOPIE RAMAN DES FILMS MINCES DU NANOCOMPOSITE CuO/PS

Sur le spectre Raman du nanocomposite CuO/PS (figure IV.5), on constate la présence des bandes vibrationnelles de la structure monoclinique de CuO aux positions 292, 342 et 624 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes standard Ag, Bg (1) et Bg (2). Le spectre présente aussi une large bande entre 1000 et 1300 cm^{-1} , c'est la bande de multiphonon 2Bg dans les nanostructures CuO. Cette bande est plus intense que les autres bandes caractéristiques de CuO et comme on a vu précédemment la bande de multiphonon 2Bg peut être plus ou moins intense que les autres bandes son intensité varie avec la morphologie et la taille des nanostructures CuO.

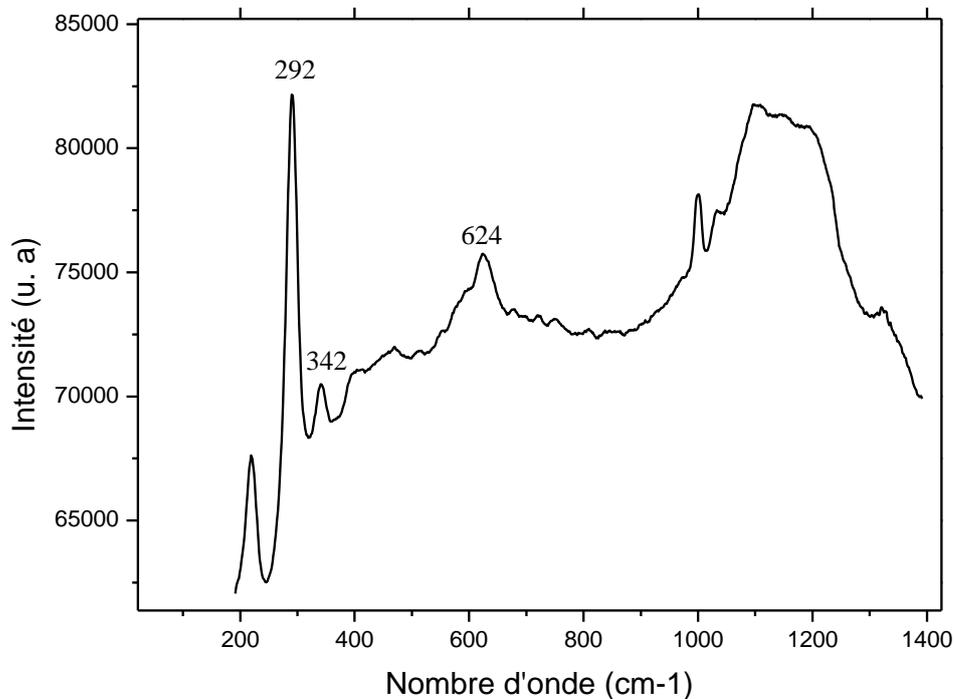


Figure IV.5 Spectres Raman du film nanocomposite CuO/PS

IV.5 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie FT-IR permet une analyse chimique des matériaux en mesurant la fréquence vibratoire des liaisons dans les groupes moléculaires.

IV.5.1 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite CuO/PS

La figure IV.6 (spectre (a)) montre le spectre FT-IR du film polystyrène pur. Les bandes d'absorption situées à 2982 cm^{-1} correspondent au mode de vibration par élongation asymétrique de la liaison C-H₂ alors que le mode de vibration par élongation symétrique de C-H₂ est observé à 2896 cm^{-1} [181]. La bande d'absorption autour de 3673 cm^{-1} est affectée à une vibration OH. [182] et la bande à 2358 cm^{-1} est due à la déformation des vibrations des liaisons C-H. La bande à 1394 cm^{-1} correspondent à une vibration de flexion symétrique du groupe méthyle [183]. Les modes à 1244 cm^{-1} et 1064 cm^{-1} correspondent à l'élongation des liaisons aromatiques C-O-C [184].

La figure IV.6 (spectre (b)) représente le spectre FTIR du nanocomposite CuO/PS. Ce spectre est similaire à celui du polystyrène pur mais avec des bandes supplémentaires situées à 1600 , 1495 et 1452 cm^{-1} qui correspondent à l'élongation des liaisons aromatiques C=C [185]. D'autres bandes à 750 , 690 cm^{-1} sont attribuées à la déformation et aux vibrations squelettiques de la liaison C-H dans le PS [186]. Les bandes observées à 420 , 480 , 540 et 605 cm^{-1} sont affectées aux vibrations Cu-O confirmant la présence de nanoparticules CuO à structure monoclinique dans la matrice hôte du polystyrène. Ces modes de vibration observés pour la liaison Cu-O dans le nanocomposite CuO/PS synthétisé dans le cadre de ce travail ont également été rapportés dans d'autres travaux sur le composé CuO, mais avec un faible décalage provoqué par la taille et la morphologie des particules qui sont elles même dépendantes de la méthode de synthèse [187, 188].

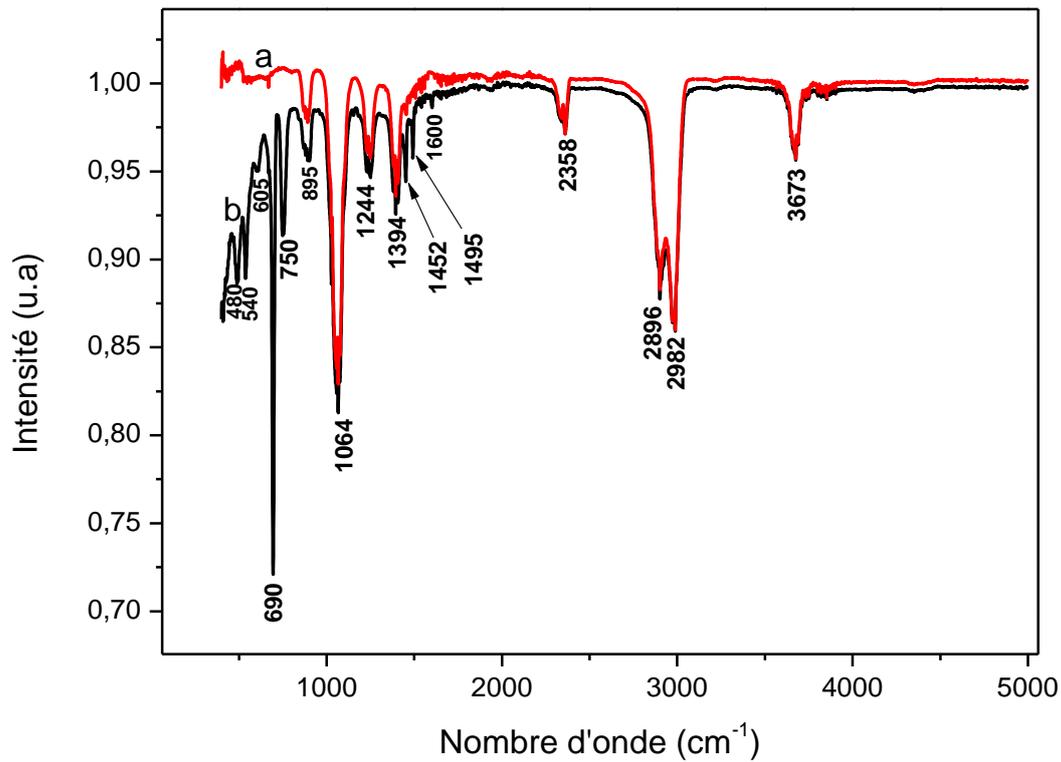


Figure IV.6 Spectres FT-IR du a) polystyrène pur et
b) du nanocomposite CuO/PS

IV.5.2 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite CuO/PVC

La figure IV.7 montre les spectres FTIR du PVC pur et du nanocomposite CuO/PVC. Le PVC pur et le nanocomposite CuO/PVC présentent des bandes similaires dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} . Le film de PVC pur montre des pics caractéristiques de ce polymère. L'élongation asymétrique $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ est observée à 2982 cm^{-1} , la déformation angulaire plane (ρCH) à 1254 cm^{-1} , l'élongation par la vibration de la liaison C-O-C à 1066 cm^{-1} , la déformation des groupes CH_2 à 1396 cm^{-1} et l'élongation de la liaison C-Cl à 890 cm^{-1} . Ces bandes sont conformes aux données trouvées dans la littérature pour le PVC [189]. Le groupe fonctionnel OH à une bande à 3675 cm^{-1} [182]. Comme pour le spectre FTIR de la poudre CuO, les bandes relatives aux nanoparticules CuO incorporées dans le PVC sont situées à 480 et 605 cm^{-1} .

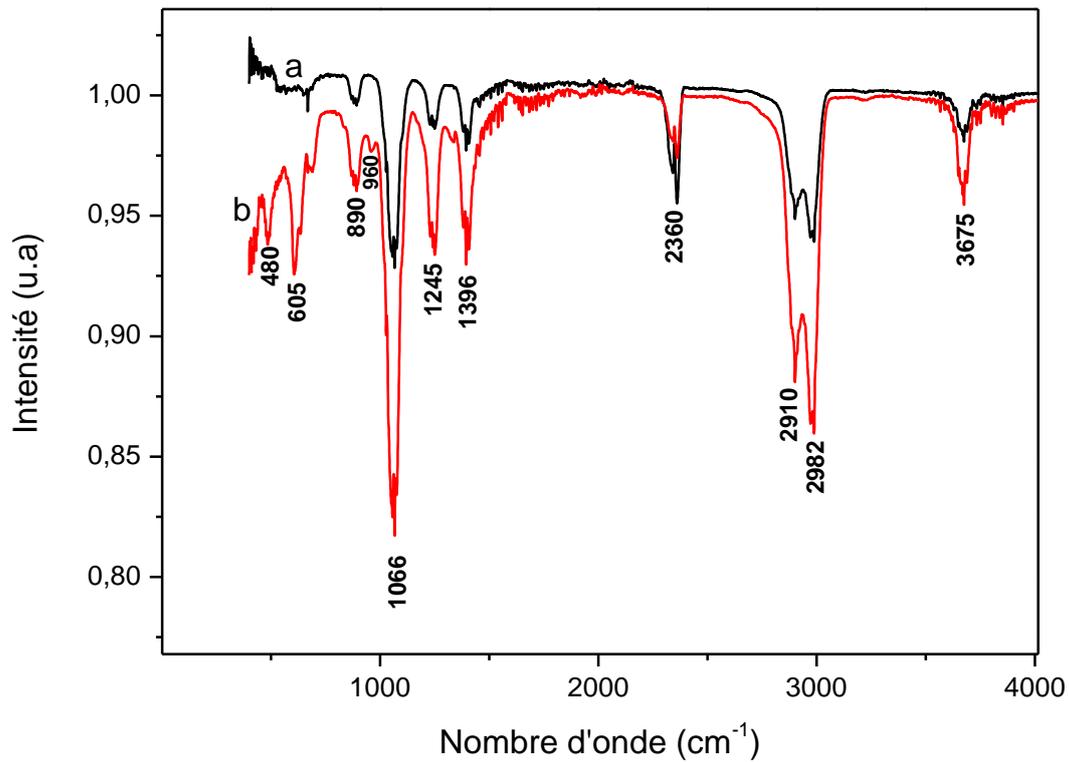


Figure IV.7 Spectres FT-IR du a) polyvinyl chloride pur et b) du nanocomposite CuO/PVC

IV.6 ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE

IV.6.1 Spectre d'absorption optique du polystyrène pur

Le spectre de l'absorption optique (et la transmittance) d'un film du polystyrène pur est donné sur les figures IV.8. Le polystyrène ne présente aucune absorption dans la plage visible mais on note, dans la plage UV, deux bandes d'absorption à 285 et 277 nm caractéristiques du polystyrène [190]. Elles indiquent la nature semi-cristalline de la matrice PS. Le PS pur montre une grande transparence dans la région visible (environ 98%) mais elle diminue dans la région UV (environ 70% pour $\lambda < 280$ nm). De cette observation, on peut déduire que la matrice de polystyrène est pratiquement transparente dans la gamme visible.

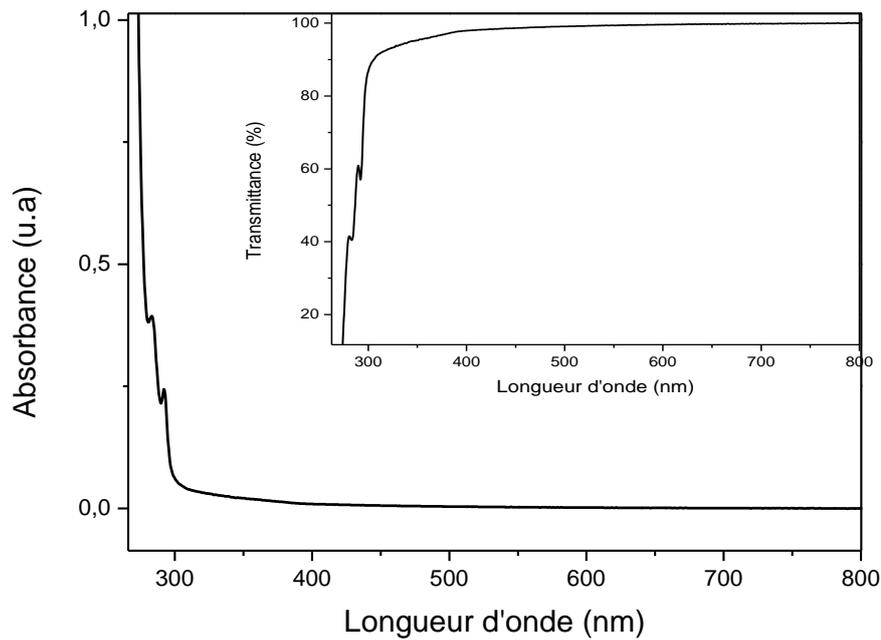


Figure IV.8 Spectre UV-Visible du film mince du polystyrène pur
a) absorption optique et b) transmittance

La valeur de l'énergie de gap, déterminée selon la méthode de Tauc [191], est de 4,50 eV (figures IV.9). Il est en accord avec le gap de PS (4.5 eV) signalé par Haider M. S al [192].

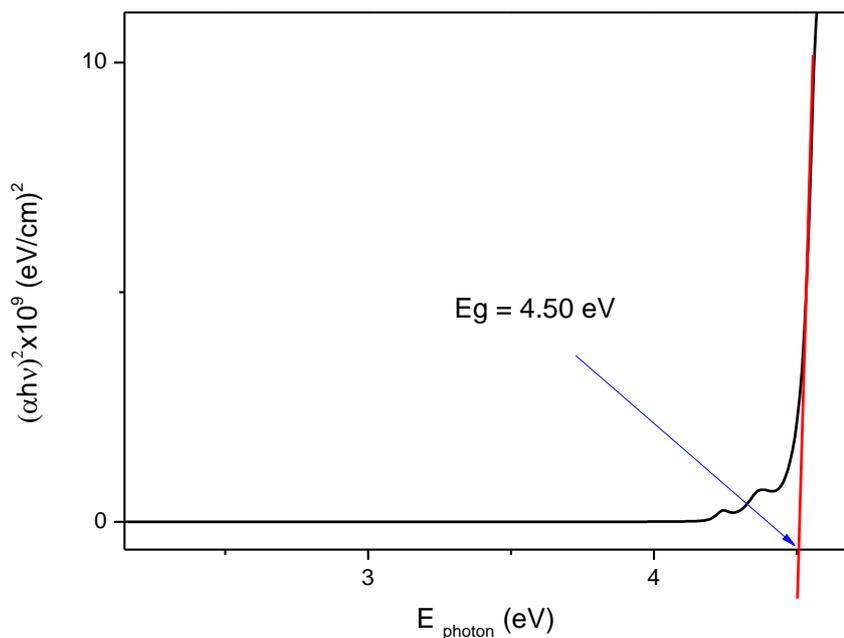
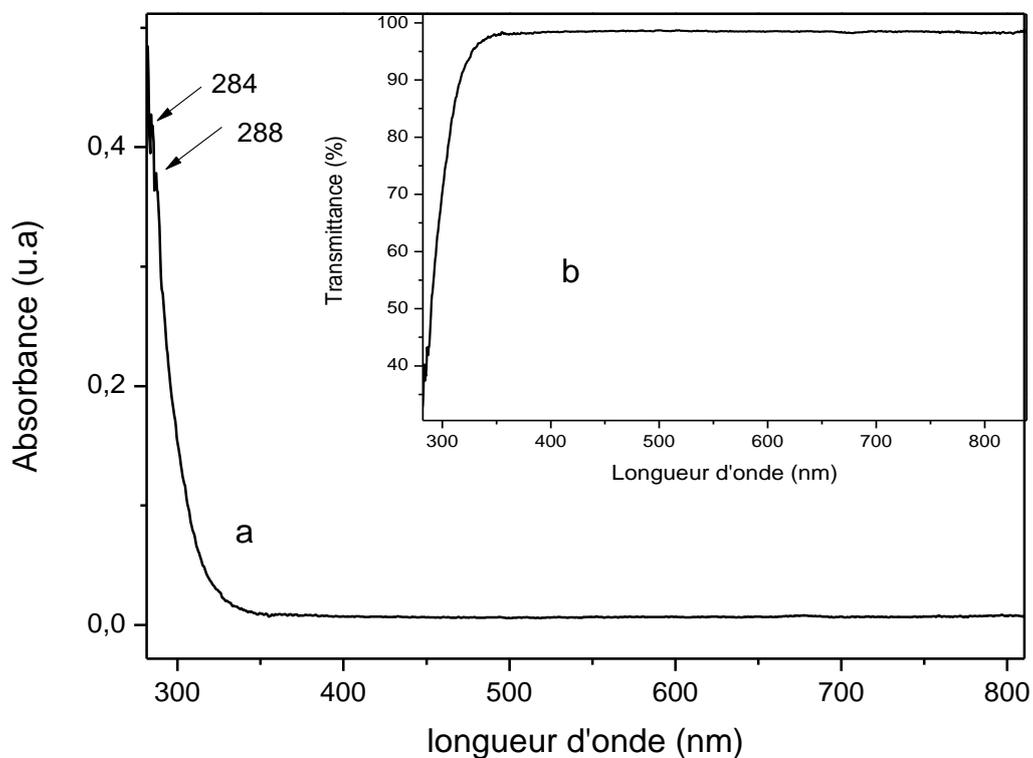


Figure IV.9 Gap optique du polystyrène pur

IV.6.2 Spectre d'absorption optique du chlorure de polyvinyle pur

La figure IV.10 représente le spectre de l'absorption optique et de la transmittance du PVC pur. Le film de PVC pur n'a pas d'absorption remarquable de la lumière dans la zone visible mais présente un bord d'absorption brusque vers 300 nm et deux bandes d'absorbance à $\lambda=284$ et 287 nm, qui sont attribuées aux sous-groupes de transition $\pi-\pi^*$ [177]. Une forte transparence dans la région visible de plus de 95% mais elle chute rapidement dans la région UV. On peut déduire que la matrice de chlorure de Polyvinyle est pratiquement transparente dans la gamme visible.



**Figure IV.10 Spectre d'absorption optique du film mince
du chlorure de polyvinyle pur**

La valeur de l'énergie de gap du PVC dépend de certains paramètres tels que la nature du solvant, la température, le degré de pureté, la morphologie et les défauts du matériau. L'énergie de la bande interdite obtenue pour le film du PVC pur est de 4.20 eV (figure IV.11). Vaishali Bhavsar et Deepti Tripathi [193] ont rapporté une valeur de 4.1 eV pour l'énergie de gap du PVC. H. Mudassir et al [177] ont signalé une valeur de 4.13 eV pour les films minces de PVC.

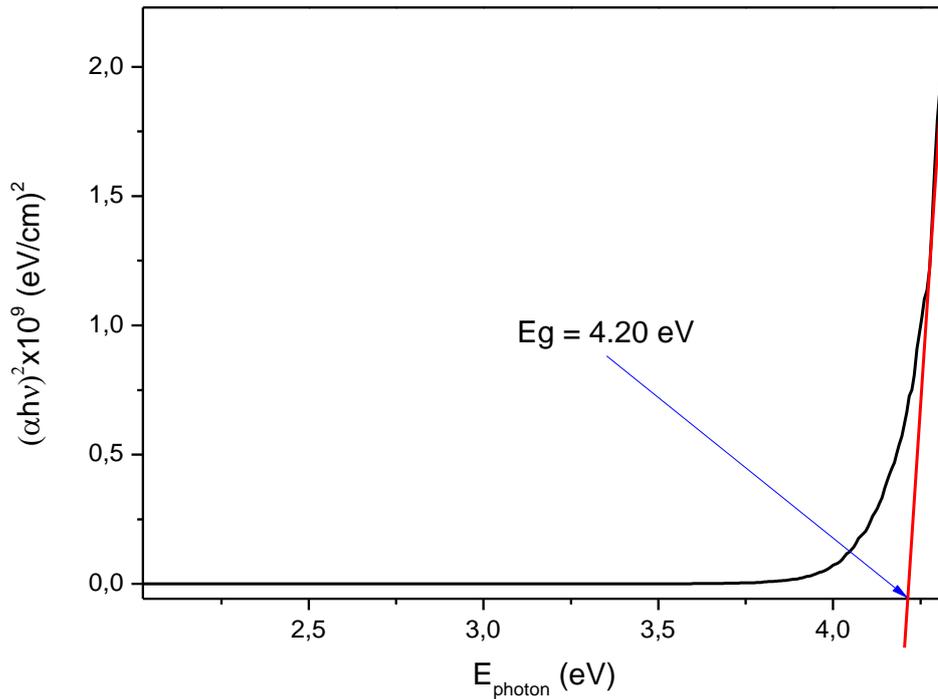


Figure IV.11 Gap optique du chlorure de Polyvinyle pur

IV.6.3 Spectre d'absorption optique du nanocomposites CuO/PS

Le spectre de l'absorption (et de la transmittance), pour les longueurs d'onde du domaine du visible et ultraviolet des films minces du nanocomposite de CuO/PS est représenté sur la figure IV.12. L'effet de l'addition des nanoparticules CuO au polymère PS est clair et le nanocomposite montre la plus forte absorption dans le domaine UV. La présence des nanoparticules de CuO augmente ainsi l'absorption des ondes UV par les films composites et modifie le comportement optique global des films du polymère PS.

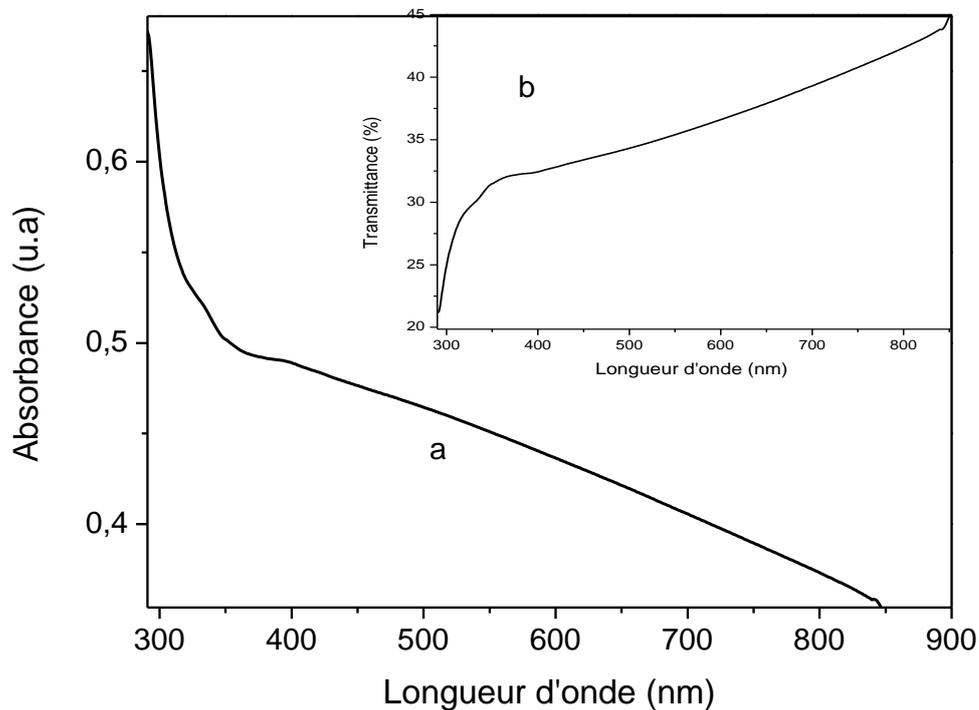


Figure IV.12 Spectre UV-Visible du film mince du nanocomposite CuO/PS

a) absorption optique et b) transmittance

L'énergie de bande interdite pour le nanocomposite CuO/PS a été estimée à 3,10 eV (figure IV.13). Cette valeur de l'énergie de gap optique montre que, l'addition de nanoparticules de CuO diminue le gap optique du polymère PS de 4.5 eV à 3.10 eV. Ce résultat est similaire à celui observé pour les films composites CuO/PVA (diminution de 4.97 eV à 3.03 eV avec une concentration de 5% et une taille des cristallites de 8.36 nm) [194]. L'absorption augmente et le gap optique diminue en raison de l'interaction matrice-charge qui se traduit par des transitions électroniques dues au transfert de charges entre la matrice PS et les nanoparticules de CuO [106, 195-196].

Enfin, l'énergie de gap du nanocomposite CuO/PS dépend de plusieurs paramètres tels que le gap du PS, le gap du CuO, la taille des nanoparticules CuO et les interactions caractéristiques entre les nanoparticules CuO et la matrice hôte PS.

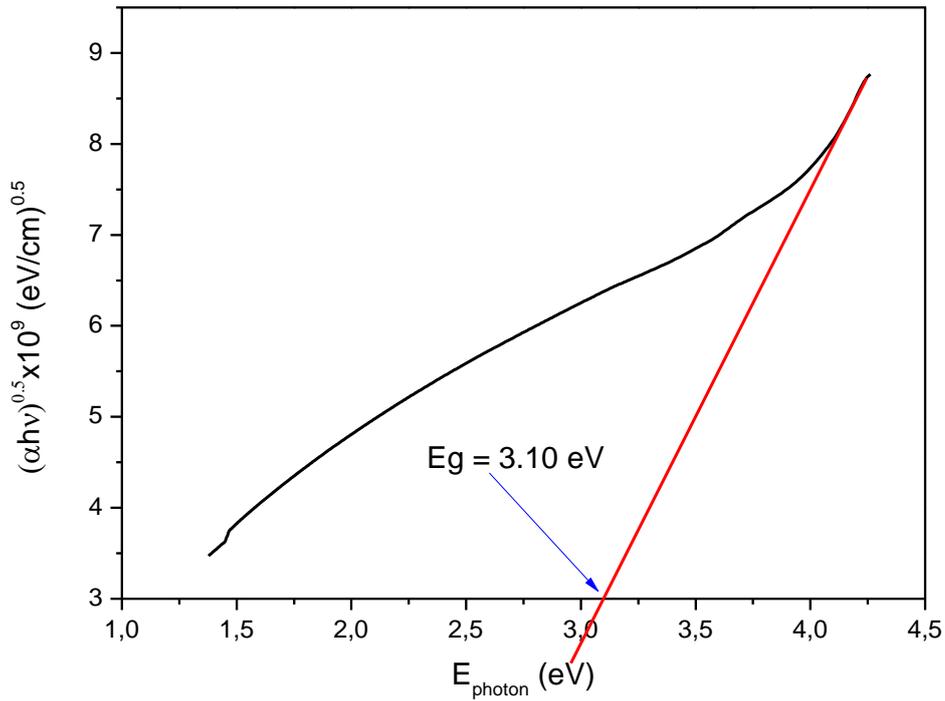


Figure IV.13 Gap optique du nanocomposite CuO/PS

IV.6.4 Spectre d'absorption optique du nanocomposite CuO/PVC

La figure IV.14 montre le spectre d'absorption optique (et la transmittance) d'un film du nanocomposite CuO/PVC. Le nanocomposite CuO/PVC montre une forte absorbance dans la région visible (spectre (a)) et une faible transmittance qui est inférieure à 20% (spectre (b)) en raison du comportement des nanoparticules CuO dans le polymère PVC. On constate que le bord d'absorption est décalé vers le rouge par rapport à celui du PVC pur.

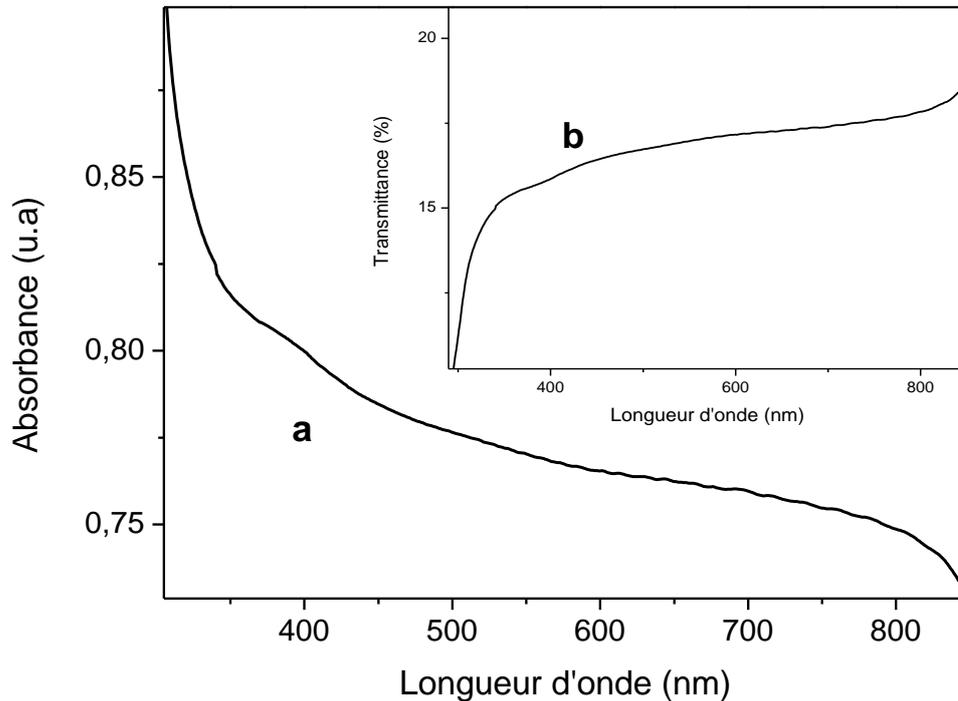


Figure IV.14 Spectre d'absorption optique d'un film mince
du nanocomposite CuO/PVC

L'énergie de gap optique du film du nanocomposite CuO/PVC étudié a été évaluée à partir du diagramme de Tauc (figure IV.15) et elle a été trouvée égale à 3,05 eV. Ce résultat indique un décalage vers le rouge par rapport au gap du PVC pur (4,20 eV) et on peut déduire que la valeur de l'énergie de gap optique est liée à la présence des nanoparticules de CuO dans la matrice de PVC. La diminution de l'énergie de la bande interdite est $\Delta E_g = 1,15$ eV.

Une quantité (concentration) de nanoparticules CuO est nécessaire pour réduire la valeur de l'énergie de gap dans les nanocomposites et elle a un effet différent selon le type de matrice polymère [197]. L'insertion des nanoparticules de CuO dans les films de polymère PVC a un effet significatif sur les propriétés optiques qui sont liées à la taille des particules de CuO. Ce fait permet de fabriquer des nanocomposites CuO/PVC avec une bande accordable. C'est donc une méthode qui permet d'ajuster le domaine de transparence du nanocomposite en modifiant les facteurs impliqués dans la fabrication du nanocomposite.

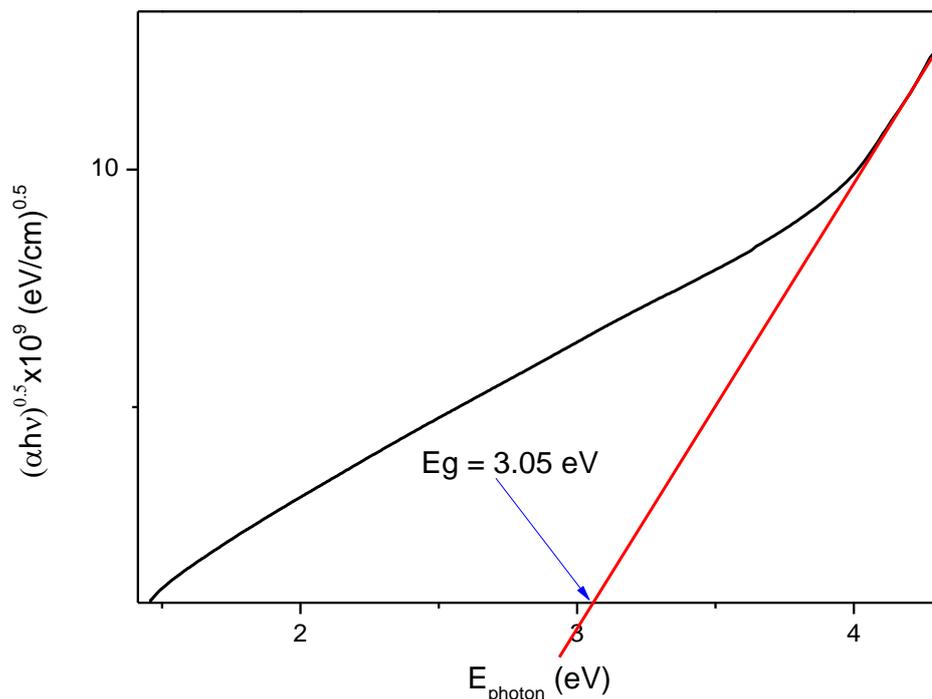


Figure IV.15 Gap optique du nanocomposite CuO/PVC

L'addition de CuO diminue le gap optique de 4.5 à 3.10 eV ($\Delta E = 1.4$ eV) pour le nanocomposite CuO/PS et de 4.20 à 3.05 eV ($\Delta E = 1.15$ eV) pour le nanocomposite CuO/PVC ; cette diminution est similaire à celle observée pour les films du nanocomposite CuO/PVA. L'augmentation de l'absorption et la diminution de l'énergie de gap peuvent être attribuées aux transitions dues au transfert de charges. Ainsi, la présente étude indique que la dispersion des nanoparticules de CuO ajuste les propriétés optiques des polymères PVC et PS de manière significative et, par conséquent, augmente la possibilité de leur utilisation dans des dispositifs optiques plus variés.

IV.7 ANALYSE PAR SPCTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE

Les molécules organiques photoluminescentes constituent une classe de composés aux propriétés optiques très intéressantes. Ces composés produisent des émissions dans une large gamme allant du violet au rouge. Ils peuvent également être combinés sous différentes formes pour produire de la lumière blanche. La photoluminescence des nanocomposites hybrides (polymères/semi-conducteurs inorganiques) combine les avantages des polymères avec ceux des nanoparticules des semi-conducteurs pour donner des matériaux uniques aux propriétés de

luminescence accordables à cause de la taille des nanoparticules des semi-conducteurs qui induit un confinement quantique et un effet de surface plus importants.

Les figures IV.16 et IV.17 représentent respectivement les spectres de la photoluminescence du nanocomposite CuO/PS et du nanocomposite CuO/PVC sous excitation par une longueur d'onde de 355 nm à température ambiante. Dans le visible, la luminescence du PS est très faible (Figure IV.16a), mais pour le nanocomposite CuO/PS on peut observer trois bandes distinctes centrées à 465, 525 et 680 nm (figure IV.16b).

Divers facteurs sont souvent impliqués dans la mise en place du spectre de photoluminescence d'un matériau donné. Dans le visible, les émissions de PL sont principalement attribuées à la présence de défauts tels que les lacunes ou les impuretés des matériaux.

Pour l'oxyde de cuivre (CuO), les lacunes peuvent être les lacunes de cuivre ou d'oxygène tandis que les impuretés peuvent être des sites interstitiels de cuivre ou des sites anti-oxygène O_{Cu} [198]. Ces défauts induisent la formation de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et il en résulte que des émissions apparaissent à partir de ces niveaux piégés pendant l'excitation de l'échantillon. L'émission se produit en raison de la recombinaison radiative d'un trou photo-excité avec un électron. Les bandes d'émission ainsi produites sont communément appelées émissions de niveaux profonds ou émissions des pièges dû à des sites vacants d'oxygène [199]. Comme il est connu, le CuO est intrinsèquement un semiconducteur de type p en raison de l'existence des lacunes Cu, de sorte que l'émission par CuO est essentiellement due à ce type de défauts. Cependant, des calculs théoriques récents indiquent que malgré les lacunes de Cu soient les défauts les plus stables dans CuO, elles ne modifient pas les structures électroniques de CuO. Autrement, les lacunes en oxygène ou antisite O_{Cu} sont aussi responsables des émissions de CuO, car leur énergie de formation n'est pas très différente de l'énergie de formation des lacunes Cu [200]. L'étude des bandes d'émission du nanocomposite CuO/PS et la comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux rapportés dans certains travaux antérieurs sur la luminescence des nanoparticules CuO [201, 202] permettent d'attribuer la bande d'émission dans la région bleue (465 nm) aux transitions bande à bande de CuO [203]. Cette émission est attribuée à l'émission ayant pour origine la recombinaison des électrons et des trous des excitons libres dans CuO et qui est très sensible à la taille des particules.

Le décalage vers le bleu de la transition bande à bande, en comparaison avec le CuO massif et en tenant compte des résultats de l'analyse UV-visible, il est possible de l'attribuer à l'accroissement de l'effet de confinement quantique résultant de la diminution de la structure dimensionnelle et de la taille des nanoparticules [202]. Il a été rapporté par plusieurs chercheurs que l'émission bande à bande des particules de CuO se produit à différentes longueurs d'onde. Par exemple pour Ibrahim Y. Erdogan. et al elle a lieu dans la région bleue à 467 nm [203], pour Mukherjee et al elle est à 395 nm dans la région violette [204] et pour Alireza Aslani elle est à 300 nm [204]. Cela signifie que les facteurs à l'origine de la luminescence bleue des nanoparticules CuO ne sont pas encore bien établis.

La bande d'émission verte à 525 nm résulte de sites vacants d'oxygène ionisés du matériau CuO suite à la recombinaison d'un trou généré par un photon avec un électron d'un site ionisé dans la bande de valence [105]. Cette émission intense (verte) indique une grande concentration de défauts de surface associés aux sites vacants d'oxygène qui est en accord avec le grand rapport surface/volume des nanoparticules de l'oxyde métallique CuO. Cette déduction est en accord avec la taille nanométrique des particules CuO trouvées par l'analyse XRD (Tableau III.1) car plus la taille est petite plus le rapport surface/volume est grand.

L'émission rouge à 680 nm a été assignée à l'ion métallique interstitiel Cu^{2+} dans l'oxyde CuO [206]. Il est généralement accepté que les émissions vertes et rouges soient associées à des sites vacants d'oxygène et à des ions métalliques interstitiels dans l'oxyde de CuO [207, 208]. L'intensité des bandes d'émission dépend de facteurs tels que la taille des chaînes du polymère, la nature du solvant du polymère, les interactions polymère-dopant et le degré de chevauchement des chaînes du polymère [209].

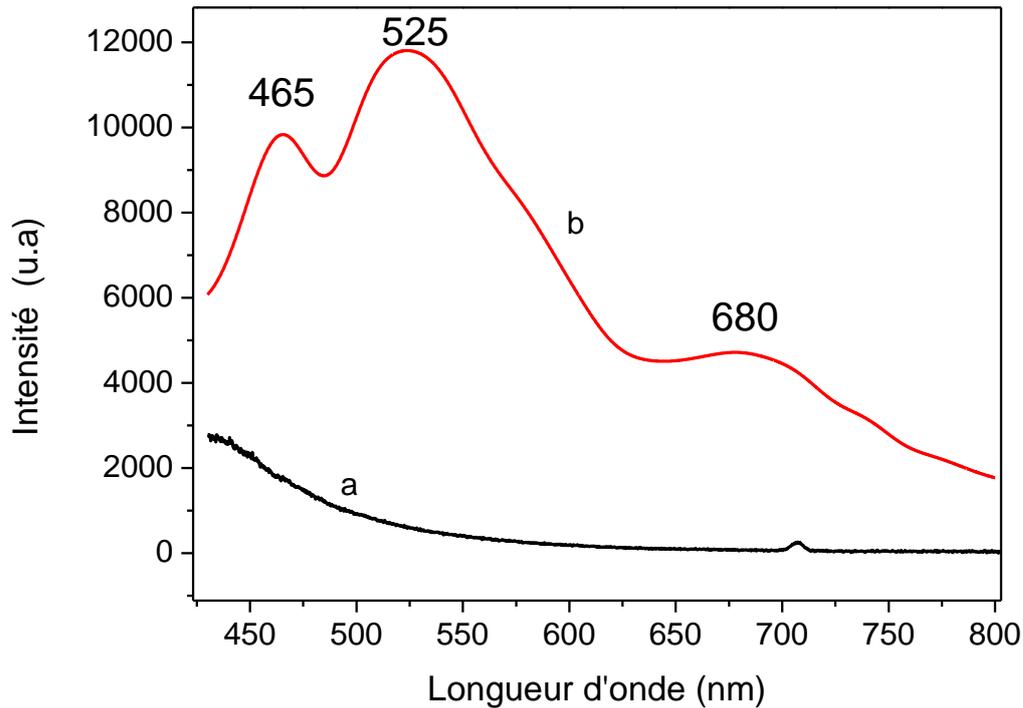


Figure IV.16 Photoluminescence du film mince du a)PS pur et b) nanocomposite CuO/PS

Par ailleurs le spectre de photoluminescence du nanocomposite CuO/PVC est représenté sur la figure IV.17. On peut voir que l'émission lumineuse couvre toute la gamme visible avec deux bandes d'émission bien distinctes. Une émission dans le domaine vert-bleu à 500 nm et une émission dans le domaine rouge à 695 nm. Les mêmes commentaires avancés pour le nanocomposite CuO/PS sont aussi valables pour le nanocomposite CuO/PVC. La différence observée dans les spectres d'émission est due à la différence dans la nature chimique des polymères PS et PVC et surtout au comportement de chaque matrice (PS ou PVC) vis-à-vis de la charge constituée par les nanoparticules du semi-conducteur CuO. Donc l'échange énergétique entre la matrice et la charge joue un rôle important dans la mise en place des propriétés optiques des nanocomposites.

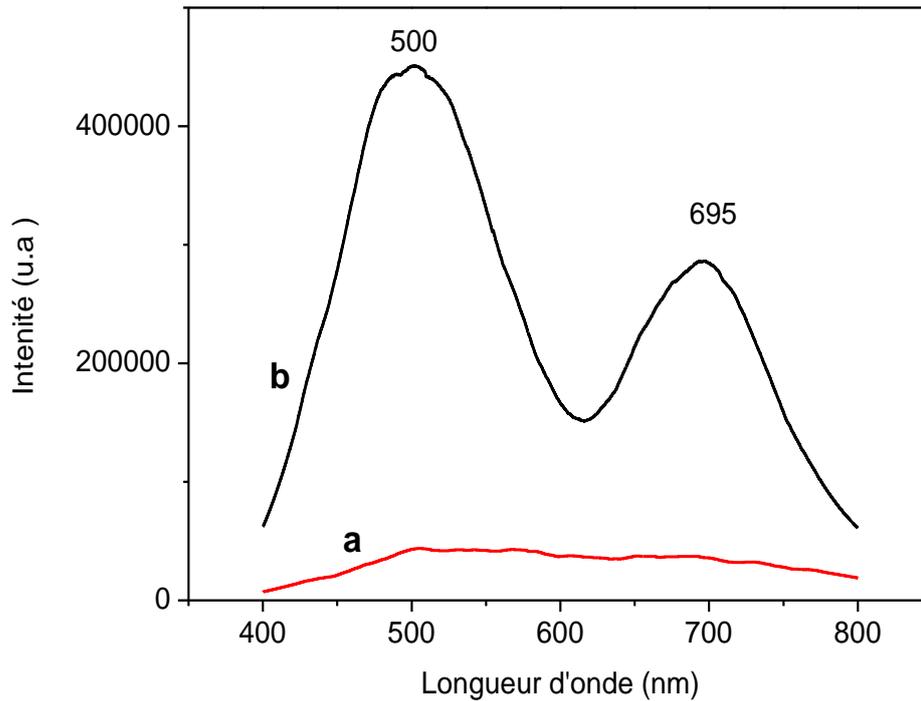


Figure IV.18 Photoluminescence du film mince du a)PVC pur et b) nanocomposite CuO/PVC

IV.8 CONCLUSION

La caractérisation par la diffraction des rayons X des nanocomposites CuO/PS et CuO/PVC a révélé l'incorporation des nanocristaux du CuO dans les deux matrices (polystyrène et chlorure de polyvinyle) en faisant apparaître sur les spectres des pics propres aux nanocristallites de CuO. L'analyse de la topographie des films minces de ces nanocomposites a montré l'uniformité de la dispersion des nanoparticules de CuO dans les deux matrices polymères. L'analyse par les spectroscopies Raman et FT-IR des polymères purs et des nanocomposites étudiés a fait apparaître de modes de vibration des liaisons de CuO et les modes caractéristiques des polymères PS et PVC confirmant ainsi le résultat de l'analyse par DRX sur l'incorporation des nanoparticules de CuO dans les polymères PS et PVC et donc la formation des nanocomposites CuO/PS et CuO/PVC.

Les valeurs des gaps optiques trouvés pour les nanocomposites CuO/PS et CuO/PVC sont inférieurs à ceux des polymères purs mais supérieurs à celui du cristal massif de CuO. Ce résultat indique que le dopage des matrices polymères du polystyrène (PS) et du chlorure de

polyvinyle (PVC) par des nanoparticules de l'oxyde métallique (CuO) induit un décalage vers le rouge de l'énergie de la bande interdite par rapport à celle du polymère pur. En plus de l'effet de confinement quantique induit par la taille nanométrique des nanoparticules de CuO, les changements de l'énergie de la bande interdite sont également liés à la nature du polymère et à l'interaction à l'interface des nanoparticules de dopage avec le polymère.

Les résultats de la photoluminescence présentent des bandes d'émission dans la région visible qui sont dues à des niveaux d'énergie correspondant à des défauts de structure piégés. L'insertion de nanoparticules de l'oxyde de cuivre CuO dans des matrices polymères optiquement transparentes (PS et PVC) permet d'obtenir des nanocomposites avec des propriétés optiques spécifiques qui se manifestent dans le domaine du visible. Ces résultats font que les nanocomposites fabriqués (CuO/PS et CuO/PVC) peuvent être des candidats potentiels pour la réalisation de nouveaux dispositifs optiques.

CHAPITRE V

***CARACTERISATION
DES NANOCOMPOSITES
PbO/POLYMERES***

V.1 INTRODUCTION

Les mêmes caractérisations que nous avons faites dans le chapitre précédent pour les nanocomposites CuO/polymères seront réalisées dans ce chapitre pour les nanocomposites PbO/Polymères. Elles vont nous permettre de mettre en évidence les propriétés structurales, optiques et électriques des nanocomposites PbO/PS et PbO/PVC et de les comparer avec celles des nanocomposites CuO/PS et CuO/PVC et faire ressortir l'influence du semi-conducteur PbO par rapport à CuO.

V.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

V.2.1 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite PbO/PS

La nature cristalline des nanocomposites est déterminée à partir de des diagrammes DRX du polystyrène pur et du nanocomposite PbO/PS qui sont présentés sur la Figure V.1. Les principaux pics dans le spectre de DRX du PS pur sont observés à $2\theta = 8.86^\circ$ et $2\theta = 19.79^\circ$ (spectre (a)). Ils indiquent le caractère semicristallin du polymère polystyrène. Les pics observés sur le spectre (b) du nano-composites PbO/PS sont situés à $2\theta = 15.00^\circ$, 29.08° , 30.23° , 53.01° et 62.99° et ils peuvent être affectés respectivement aux plans de diffraction (001) (111), (002), (221) et (131) de la structure orthorhombique de la phase β -PbO. On observe une orientation privilégiée bien prononcée selon la direction [002]. Cette orientation peut être liée à la morphologie des cristallites et la méthode de préparation des nanocomposites. L'apparition des pics prouve l'incorporation des cristallites de PbO dans la matrice du polymère PS. L'absence des pics relatifs au PS dans le spectre du nanocomposite PbO/PS est due à la présence des nanoparticules de l'oxyde de plomb dans la matrice polymère qui diminué le degré de cristallinité du PS.

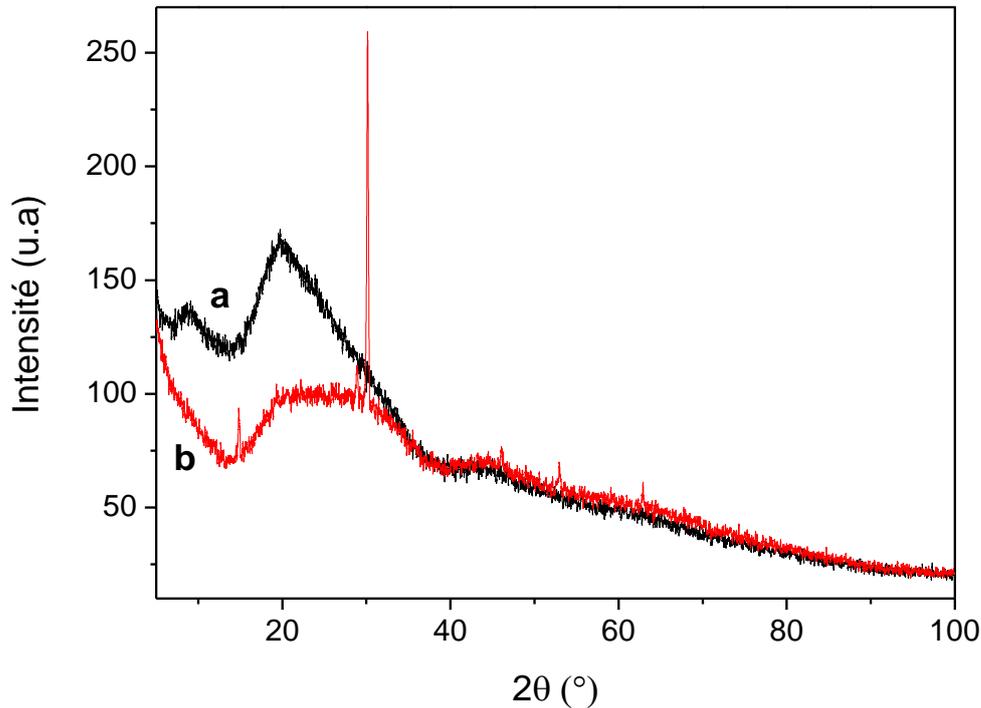


Figure V.1 Diagramme de diffraction des RX du a) PS pur et b) nanocomposite PbO/PS

V.2.2 Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite PbO/PVC

A partir du spectre (Figure V.2 (a)), le pic caractéristique du chlorure de polyvinyle pur est observé à la valeur $2\theta = 24.36^\circ$. La nature amorphe (très faible degré de cristallinité) du PVC est montrée par la présence de la large bande à un angle de diffraction entre 13° et 38° . Le diagramme de DRX du nanocomposite PbO/PVC (Figure V.2 (b)) permet d'observer des pics de diffraction des nanoparticules PbO qui sont assez nets et une orientation privilégiée selon la direction [002]. Ce résultat montre l'incorporation des cristallites PbO dans la matrice PVC et confirme la fabrication du nanocomposite PbO/PVC.

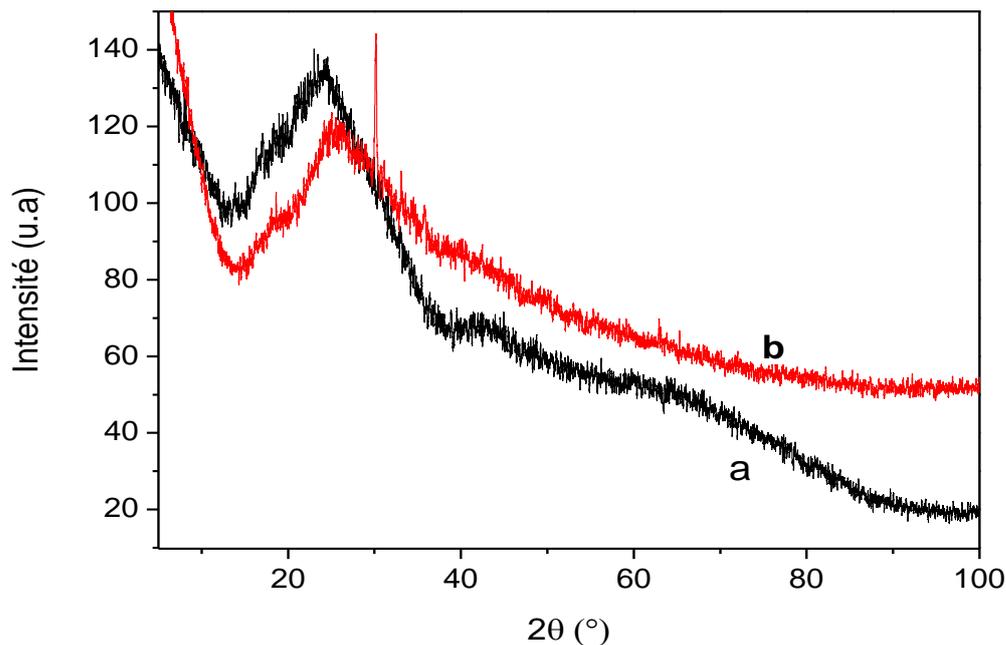
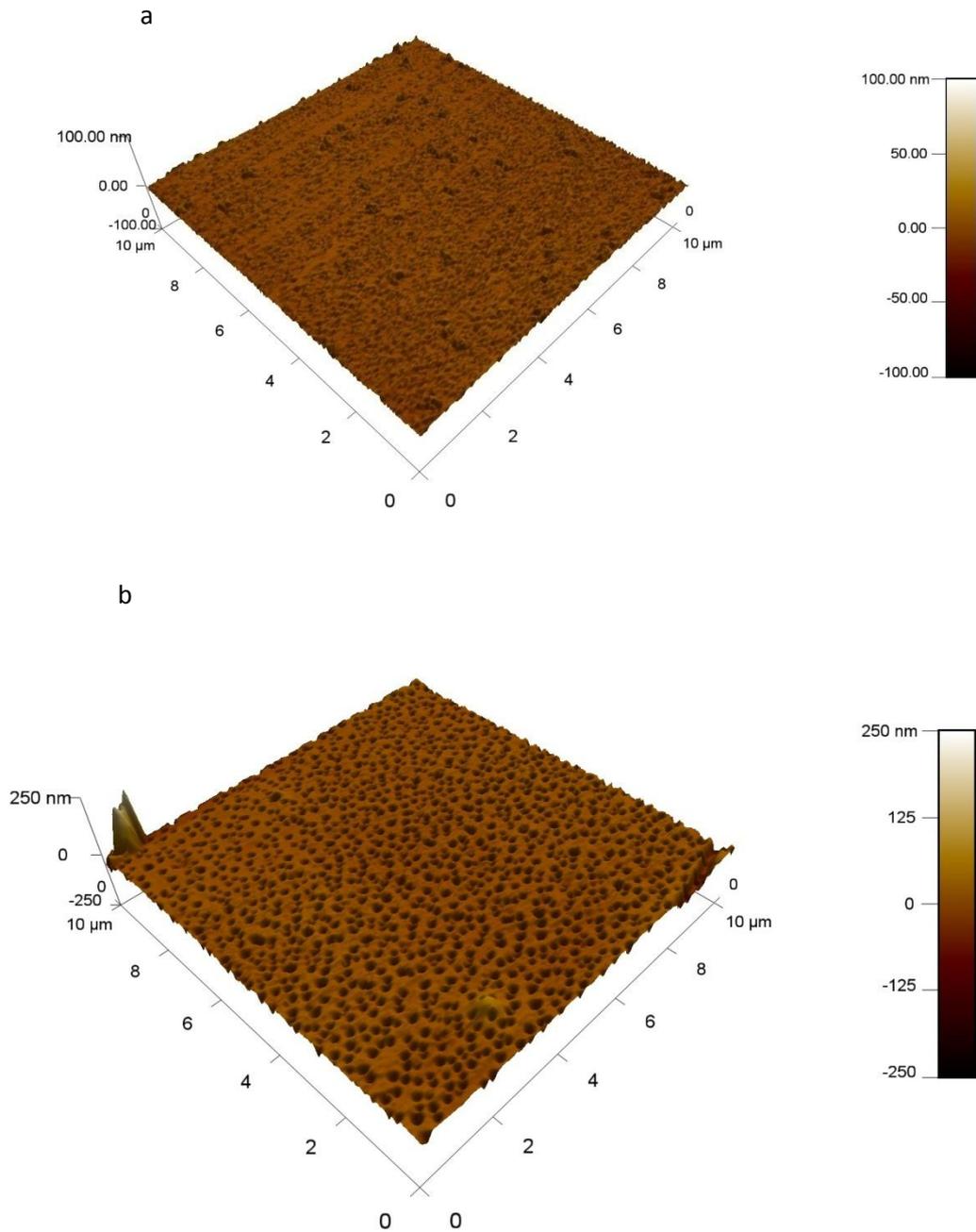


Figure V.2 Diagramme de diffraction des RX du a) PVC pur et
b) nanocomposite PbO/PVC

V.3 ETUDE MORPHOLOGIQUE

V.3.1 Morphologie des films nanocomposites PbO/PS

Comme on l'a mentionné précédemment, la rugosité de surface des échantillons, qui est associée à leur topographie de surface, joue un rôle important dans les propriétés de surface finales des films minces. Elle peut, en particulier, influencer leur comportement vis-à-vis de l'humidité ou d'autres gaz du milieu. À cette fin, la topographie des échantillons a été analysée par un microscope à force atomique. Les figures V.3(a) et V.3(b) montrent respectivement des images topographiques tridimensionnelles (3D) du polystyrène pur et du nanocomposite PbO/PS. Il est à noter que le processus de balayage a été effectué sur une surface de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$. L'analyse par AFM montre clairement l'incorporation et la bonne répartition des nanoparticules de PbO dans le film du polymère polystyrène. Sur la figure V.3(a) on observe pour le PS pur une faible rugosité, mais sur la figure V.3(b) de rugosité plus importante on peut constater à la surface des cavités plus ou moins uniformes réparties de manière homogène. Ces cavités reflètent le lieu de l'incorporation des nanoparticules de PbO. La rugosité RMS du film du nanocomposite PbO/PS a été estimée à 11.67 nm et celle du film du polystyrène pur à 2.80 nm.

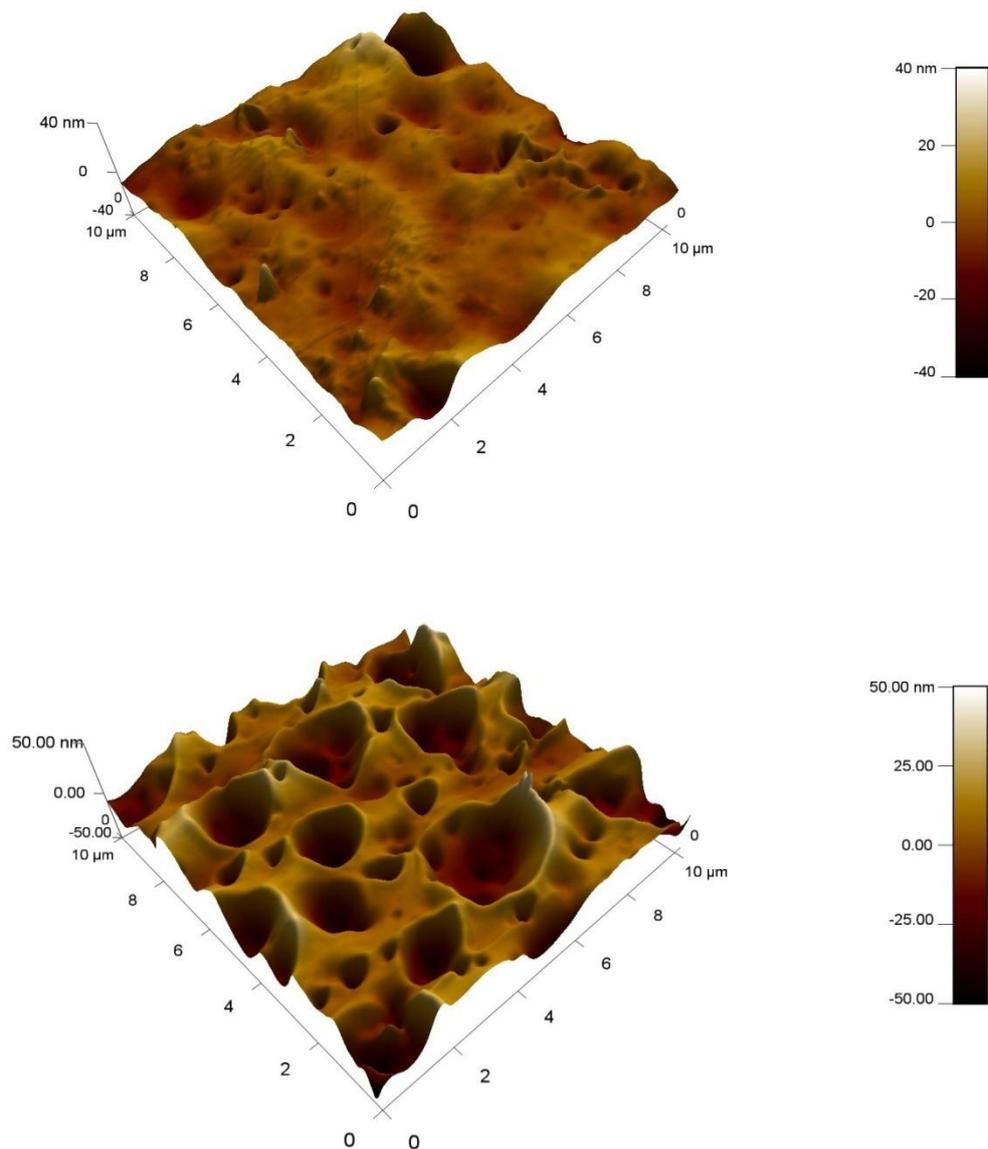


**Figure V.3 Image AFM-3D (10 μm x 10 μm) de film mince de
a) PS pur et b) nanocomposite PbO /PS.**

V.3.2 Morphologie des films nanocomposites PbO/PVC

La morphologie des films minces du PVC pur et du nanocomposite PbO/PVC a été étudiée par AFM. La comparaison de l'image topographique du film du chlorure de

polyvinyle et du nanocomposite PbO/PVC (Figure V.4), indique une rugosité de surface RMS = 2.5 nm pour le film du nanocomposite PbO/PVC et une rugosité RMS = 1.2 nm pour le film mince du PVC pur. Pour le nanocomposite PbO/PVC, les pores observées couvrent toute la surface du film mais elles ont des dimensions irrégulières. Ces pores reflètent l'incorporation des nanoparticules du semi-conducteur PbO dans la matrice du polymère PVC. Cette porosité peut être un avantage pour des applications de détection de gaz.



**Figure V.4 Image AFM-3D (10 μm x 10 μm) de film mince de
a) PVC pur et b) nanocomposite PbO/PVC.**

V.4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

V.4.1 Spectre Raman de film mince du nanocomposite PbO/PS

La figure V.5 montre le spectre Raman d'un film mince du nanocomposites PbO/PS. Comme on peut le voir, le spectre Raman ne présente que les pics caractéristiques de l'oxyde de plomb en comparaisons avec le spectre Raman de la poudre de PbO (voir Figure III.10). Le pic le plus intense situé à 143.69 cm^{-1} est dû au mode B1g de l'oxyde de plomb. Les trois autres pics sont moins intenses et sont affectés au mode B1g à 289.27 et 70.49 cm^{-1} et le mode Ag à 87.21 cm^{-1} des nanocristaux PbO dispersés dans le nanocomposite PbO/PS. Deux pics de faible intensité l'un à 214.50 cm^{-1} est dû au mode B2g et l'autre à 384.43 cm^{-1} est du au mode Ag de PbO. Ce résultat confirme l'incorporation des cristallites de PbO dans la matrice PS.

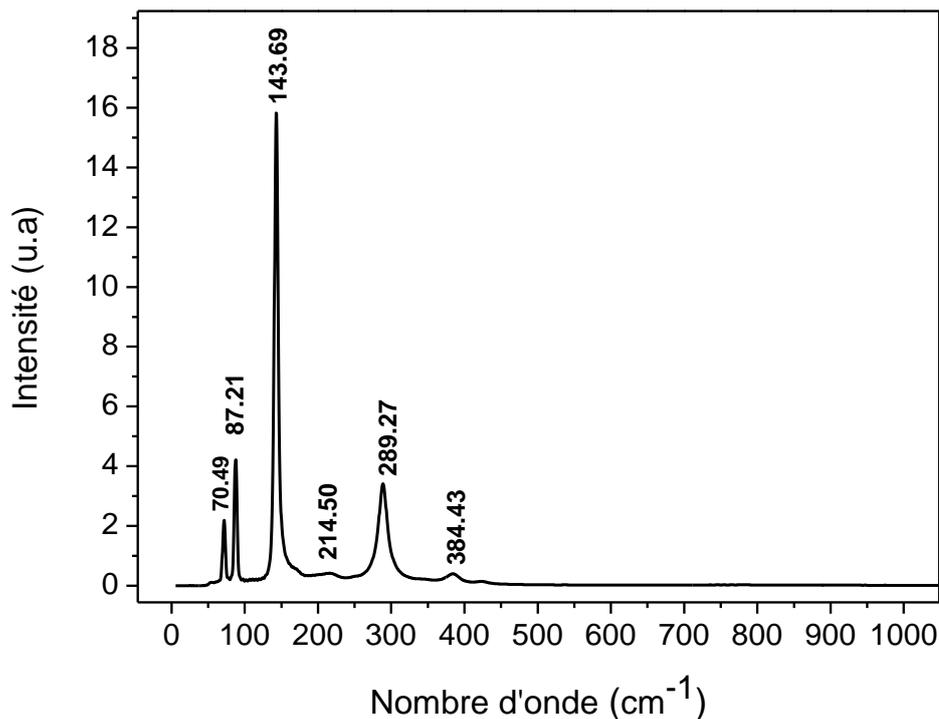


Figure V.5 Spectre Raman du film nanocomposite PbO/PS

V.4.2 Spectre Raman de film mince du nanocomposite PbO/PVC

La figure V.6 (spectre (a) et spectre (b)) montre les spectres micro-Raman à température ambiante d'un film mince du PVC pur et d'un film mince du nanocomposite PbO/PVC. On remarque la présence de pics centrés à 637.32 et 695 cm^{-1} dans les deux spectres qui sont liés à la matrice PVC; ils sont dus à la vibration de l'élongation de la liaison

C-Cl [210]. Un autre pic à 1425 cm^{-1} est affecté à la flexion de la liaison C-H dans le polymère PVC [211]. La présence de l'oxyde de plomb dans le nanocomposite PbO/PVC (spectre (b)) est justifiée par l'apparition claire et nette des pics correspondant aux modes de vibration de la liaison Pb-O. Dans l'ensemble, on constate que les pics caractéristiques du polymère dans le nanocomposites PbO/PVC sont moins intenses et cela indique que les domaines amorphes dans la matrice PVC ont augmenté à cause de l'incorporation des nanocristaux de PbO.

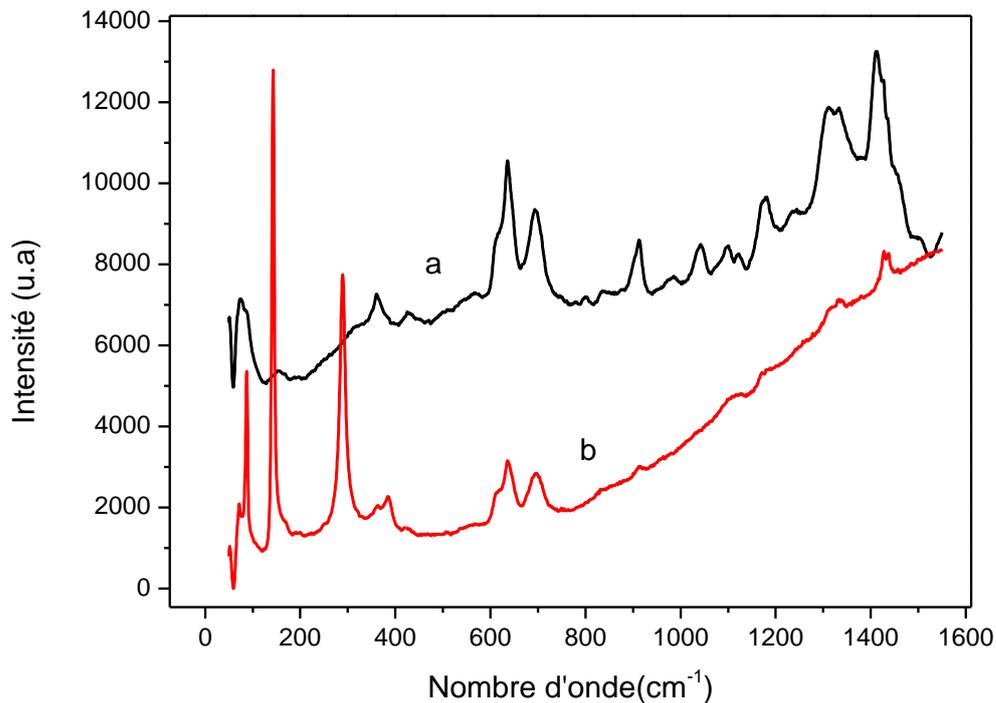


Figure V.6 Spectres Raman de film mince : a) PVC pur et b) nanocomposite PbO/PVC

V.5 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

V.5.1 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite PbO/PS

On observe sur la figure V.7 deux spectres FT-IR pour le polystyrène pur (spectre (a)) et pour le nanocomposite PbO/PS (spectre (b)). Les pics correspondants au polystyrène pur ont déjà été identifiés et discutés dans le quatrième chapitre. On retrouve le même phénomène observé pour le nanocomposite CuO/PS, c'est-à-dire, la présence des nanoparticules de l'oxyde de plomb provoque l'apparition des bandes supplémentaires à 1600 , 1495 et 1452 cm^{-1} qui sont dues à l'élongation des liaisons aromatiques C = C [185] et les bandes à 750 et

690 cm^{-1} qui sont dues à la déformation et aux vibrations squelettiques de C-H dans PS [186]. Le spectre (b) présente un pic à 844 cm^{-1} qui est dû à la vibration de la liaison Pb-O.

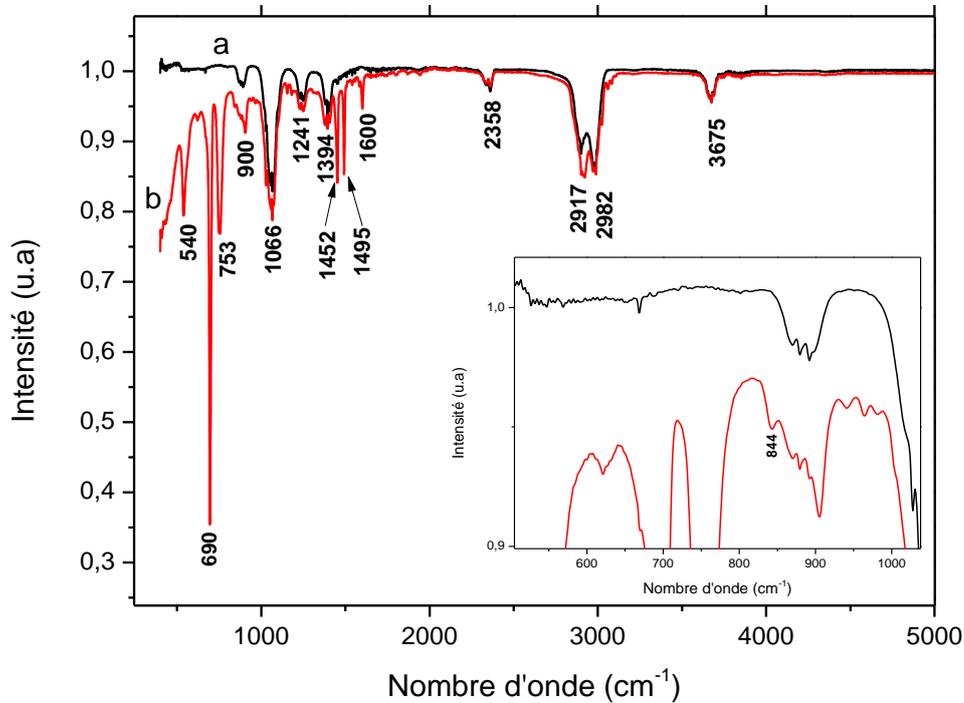


Figure IV.7 Spectres FT-IR de films minces a) polystyrène pur et b) nanocomposite PbO/PS

V.5.2 Spectroscopie FT-IR des films minces du nanocomposite PbO/PVC

La figure V.8 représente le spectre d'absorption FT-IR du nanocomposite PbO/PVC (Figure V.8 (b)) et le spectre FT-IR du PS pur (Figure V.8 (a)), les deux spectres ont été enregistrés sur le même l'intervalle. En comparant les deux spectres on peut observer des pics supplémentaires dans le spectre du nanocomposite PbO/PVC. Ces pics supplémentaires sont situés à 610 et 680 cm^{-1} et ils correspondent à vibration de la liaison Pb-O. Ce résultat confirme l'incorporation des cristallites de PbO dans le polymère PVC.

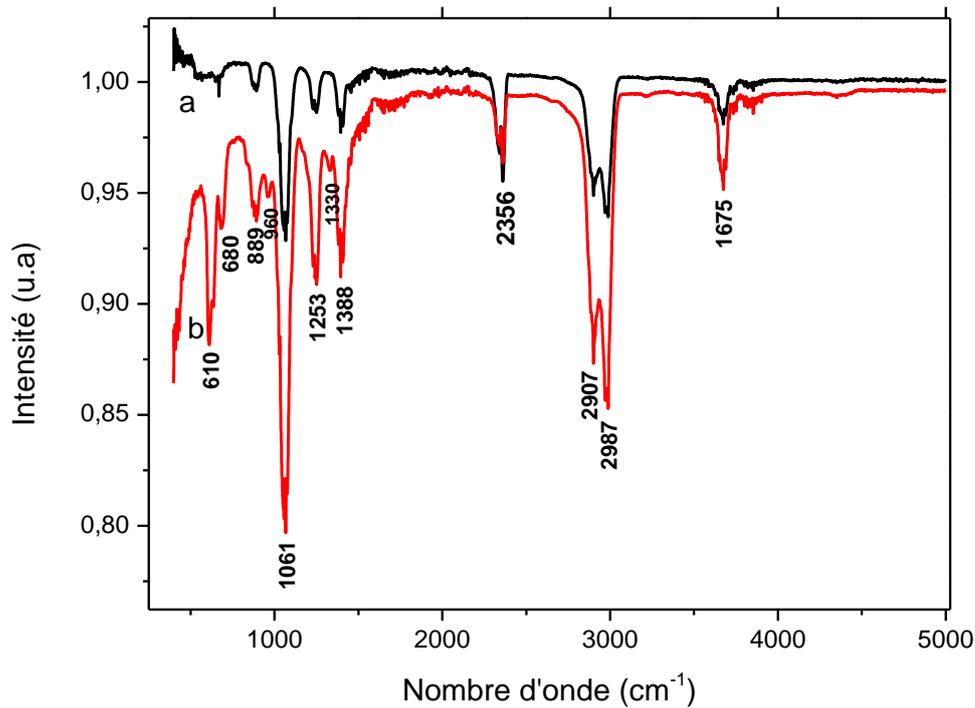


Figure V.8 Spectres d'infra rouge du a) polyvinyl chlorure pur et b) du nanocomposite PbO /PVC

V.6 ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE

V.6.1 Spectre d'absorption optique du nanocomposite PbO/PS

Les spectres d'absorption optique pour des échantillons des nanocomposites PbO/polymères ont été enregistrés dans les mêmes conditions que ceux des nanocomposites CuO/polymères. Les spectres de l'absorption et de la transmittance du film mince nanocomposite PbO/PS sont représentés sur la figure V.9. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la plage des longueurs d'onde allant de 800 nm à 250 nm. Dans cette gamme la matrice de polystyrène est optiquement transparente. L'absorption du film PbO/PS augmente progressivement à partir de 500 nm jusqu'à 325nm puis présente un seuil abrupte vers 300 nm. Cette absorption est due à la présence des nanoparticules PbO car le semi-conducteur PbO a un seuil d'absorption qui se situe dans la région du visible (Energie du gap de PbO égale à 2.96 eV). Pour le nanocomposite PbO/PS la transmittance dans le domaine visible est supérieur à 75% (Figure V.9 (b))

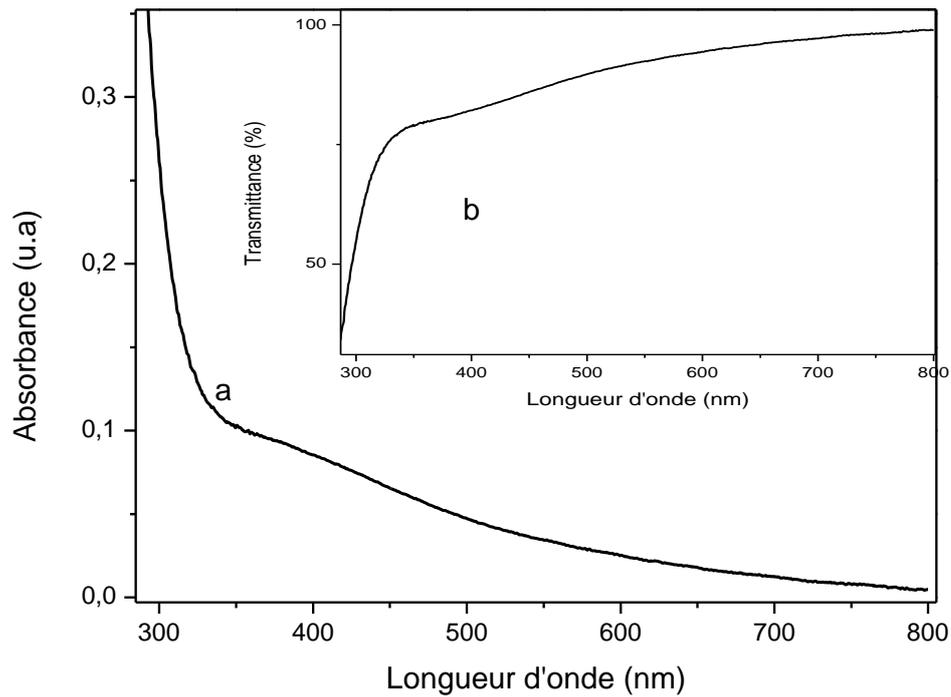


Figure V.9 Spectre UV-Visible du film mince du nanocomposite PbO/PS

a) absorption optique, b) transmittance

Le gap optique du film mince du nanocomposite PbO/PS est estimé à 3.87 eV en utilisant la relation de Tauc (Figure V.10), on constate une diminution par rapport à celui du film du PS pur qui est de 4.50 eV.

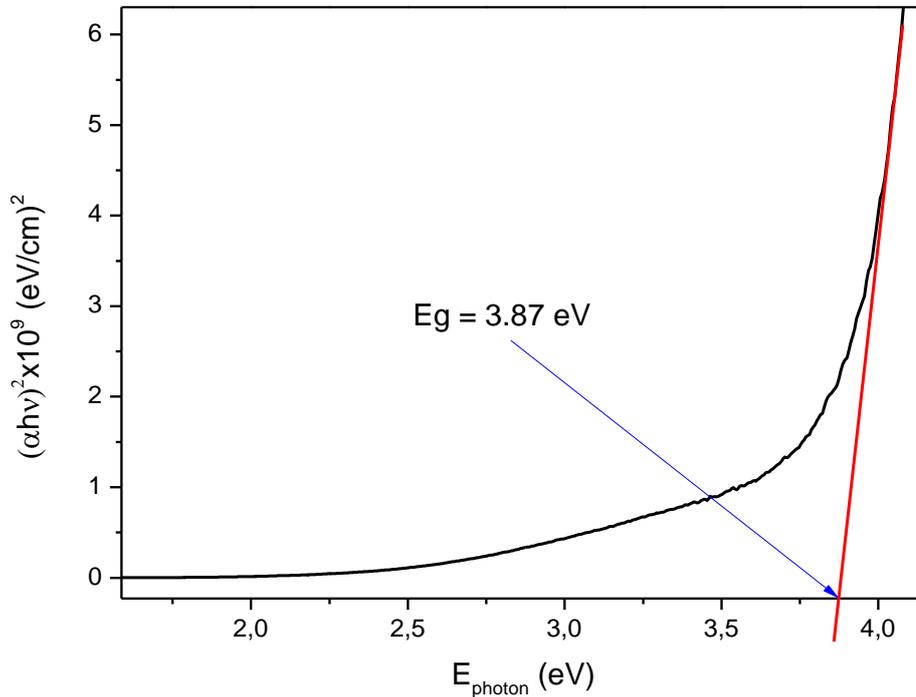


Figure V.10 Gap optique du nanocomposite PbO/PS

IV.6.2 Spectre d'absorption optique du nanocomposite PbO/PVC

Les figures V.11 et V12 représentent le spectre d'absorption optique et le graphique Tauc correspondant du film nanocomposite PbO/PVC. Le nanocomposite PbO/PVC présente une très faible absorption dans le visible et une absorption modérée dans le domaine UV avec un seuil d'absorption est observé vers 300 nm. L'absorption dans le visible est due à la présence des nanoparticules de PbO dans le PVC. La transmittance du nanocomposite PbO/PVC dans le domaine visible est de l'ordre de 80%.

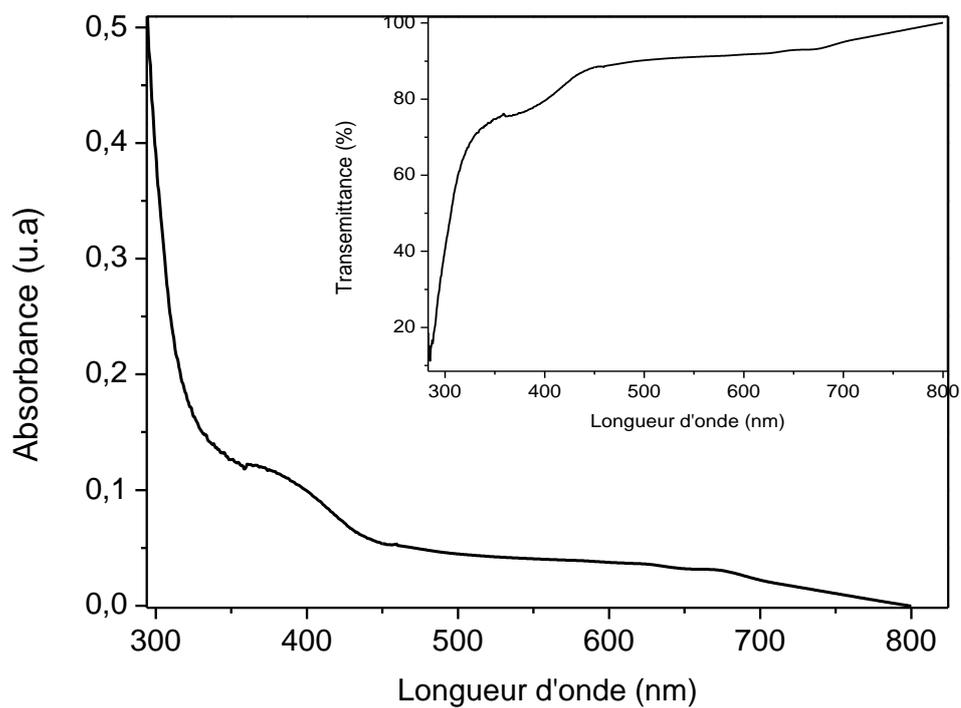


Figure IV.11 Spectre UV-Visible du film mince du nanocomposite PbO/PVC
a) absorption optique et b) transmittance

L'énergie du gap du film mince du nanocomposite PbO/PVC estimée à partir de la relation de Tauc est de 3.87 eV (Figure V.12), il y a une diminution par rapport à celle du film PVC pur qui de 4.20 eV.

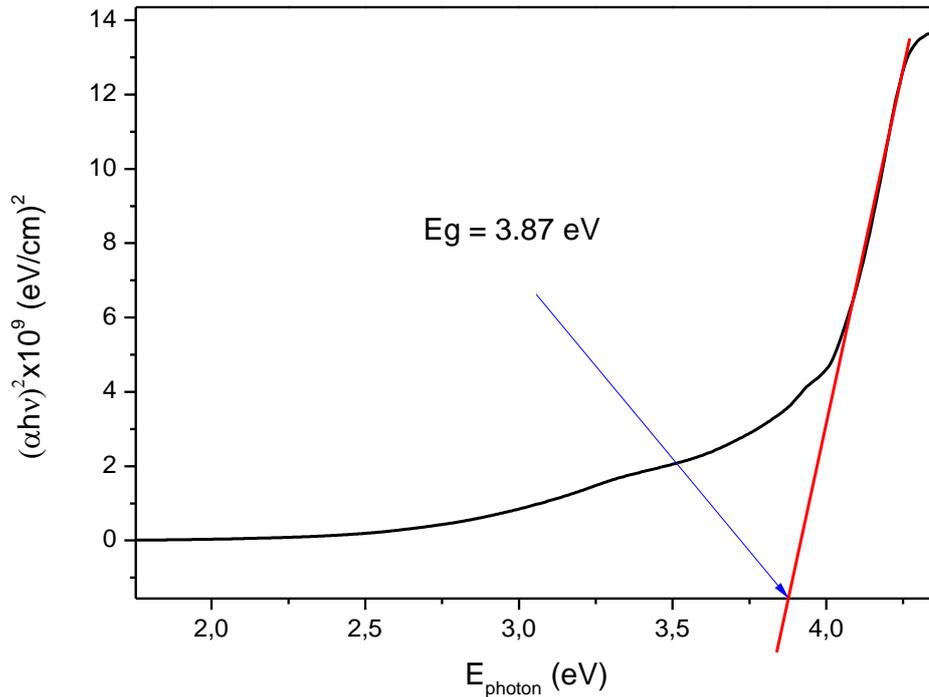


Figure V.12 Gap optique du nanocomposite PbO/PVC

On voit clairement que les valeurs de l'énergie de gap optique dépendent de la présence des nanoparticules PbO. Il y a une diminution de gap optique des nanocomposites par rapport au PS pur et PVC pur. Cette diminution est due à un désordre créé par les nanoparticules du semi-conducteur PbO dans le réseau des chaînes des polymères PS et PVC. La présence de défauts non saturés entraîne une augmentation de la densité des états localisés dans la bande interdite et ensuite diminue l'énergie de gap optique [212]. En outre, l'amélioration de l'interaction porteur-porteur en raison de la forte concentration de support dans les bandes de valence et de conduction entraîne une réduction de l'énergie de gap [213]. On a remarqué que la valeur de l'énergie de gap optique des échantillons est décalée vers le rouge. Par rapport aux matrices pures du PS et du PVC, le décalage le plus important est obtenu pour le nanocomposite PbO/PS avec $\Delta E_g = 0.63 \text{ eV}$ et le plus faible est obtenu pour le nanocomposite PbO/PVC avec $\Delta E_g = 0.33 \text{ eV}$.

V.7 ANALYSE PAR SPCTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE

La propriété de luminescence des nanocrystallites de l'oxyde de plomb trouve son application dans plusieurs domaines et particulièrement dans celui de l'optoélectronique. Généralement les bandes d'émission permettent d'analyser la présence des défauts, leur densité et leur niveau d'énergie. De manière générale, la structure de gap et les émissions des niveaux des défauts spécifiques sont illustrées sur la figure V.13.

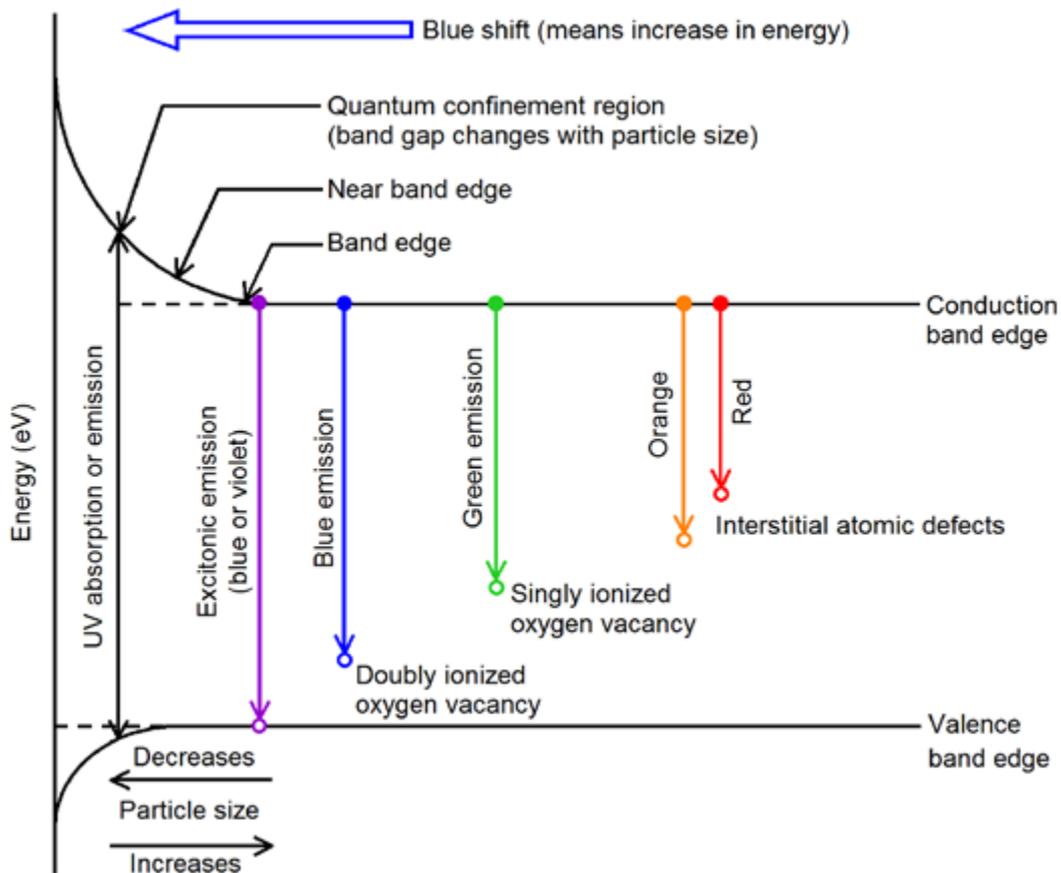


Figure V.13 Structure de gap généralisée et les émissions des niveaux de défauts spécifiques

Et puisque les nanoparticules sont synthétisées dans des solutions aqueuses, on peut s'attendre à une forte densité des sites vacants en oxygène. Ces sites vacants d'oxygène peuvent être neutres, une fois ionisés ou doublement ionisés [214]. Les sites vacants d'oxygène et les défauts atomiques interstitiels sont souvent les facteurs responsables des différentes bandes d'émission dans la région visible [215].

V.7.1 Analyse par spectroscopie de photoluminescence du nanocomposite PbO/PVC

Les spectres de photoluminescence des films minces du PS pur et du nanocomposite PbO/PS sont représentés sur la figure V.14. Les mesures de photoluminescence sont effectuées à température ambiante et sous une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (3,81 eV) qui est inférieure à l'énergie de gap de PS.

Le spectre PL du PS pur présente une luminescence très faible tandis que le spectre PL du nanocomposite PbO/PS présente une bande d'émission intense dans le domaine UV à 386 nm et d'autres bandes dans le visible à 415, 439, 453, 477 et 520 nm. La bande d'émission autour de 338 nm est due à la recombinaison d'électrons excitoniques [216]. L'émission bleue est généralement liée à la transition des électrons du bord de la bande de conduction vers les trous piégés à des profondeurs différentes, des sites interstitiels de Pb^{2+} [217]. Aussi, l'émission bleue peut être attribuée à la recombinaison d'électrons dans la bande de conduction avec des sites vacants profonds d'oxygène doublement ionisés [218]. Pour les nanoparticules, les niveaux de défauts de surface dépendent de la méthode de synthèse et des interactions avec la matrice polymère. La bande observée à 477 nm concerne les défauts de surface tandis que la bande d'émission verte située à 520 nm peut être attribuée à la transition de la bande de conduction vers des sites vacants d'oxygène une fois ionisés [216].

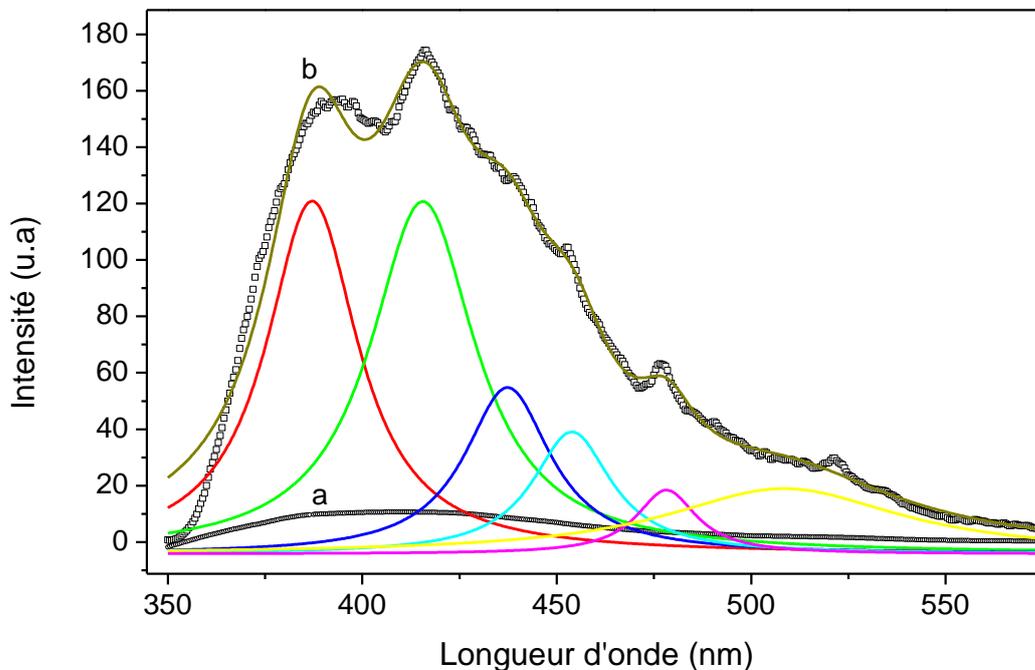


Figure V.14 Photoluminescence du film mince du
a) PS pur et b) nanocomposite PbO/PS

V.7.2 Analyse par spectroscopie de photoluminescence du nanocomposite PbO/PVC

Le spectre de photoluminescence du film mince du nanocomposite PbO/PVC est représenté en comparaison avec celui du polymère PVC pur sur la Figure V.15. Le spectre du PVC pur ne présente presque pas de luminescence dans le domaine proche UV et visible car le PVC est transparent dans ce domaine. Par contre le nanocomposite PbO/PVC présente une large bande de luminescence qui couvre le domaine de 350 jusqu'à 550 nm. Cette bande peut être considérée comme la superposition de plusieurs bandes situées à 386, 417, 437, 454, 478 et 521 nm d'intensité plus ou moins importante. Les facteurs responsables des ces émissions sont les mêmes que ceux du nanocomposite PbO/PS et ont été discutés dans le paragraphe précédent.

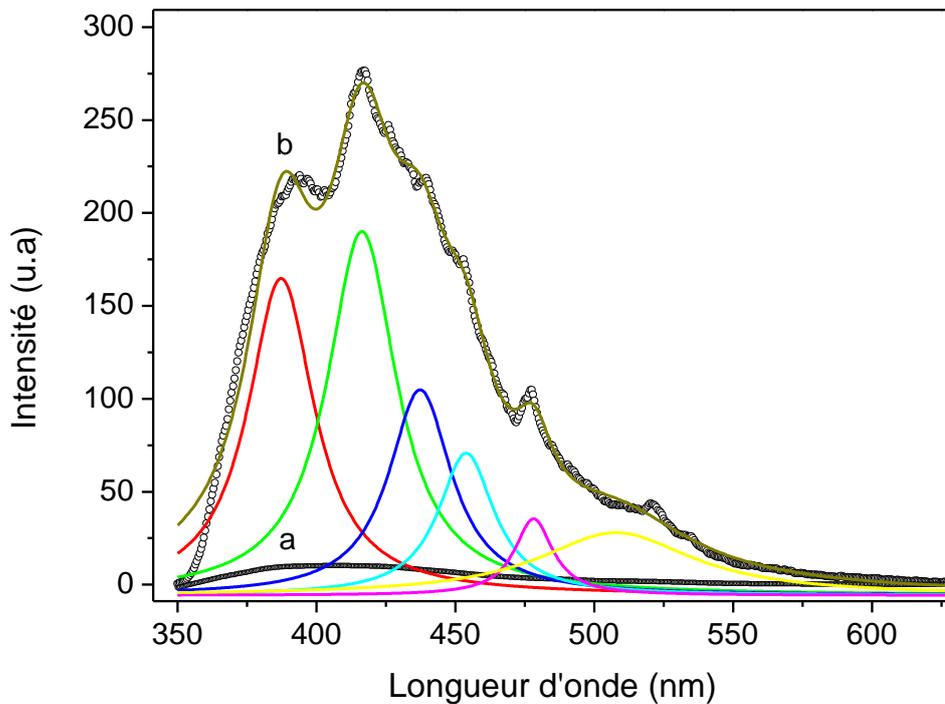


Figure V.15 Photoluminescence du film mince du
a) PVC pur et b) nanocomposite PbO/PVC

V.8. CARACTERIZATION ELECTRIQUE

Sur la figure V.16 (a), (b), (c) et (d) nous avons portés les courbes $I(V)$ pour les films minces de PS pur, PVC pur, PbO/PS et PbO/PVC.

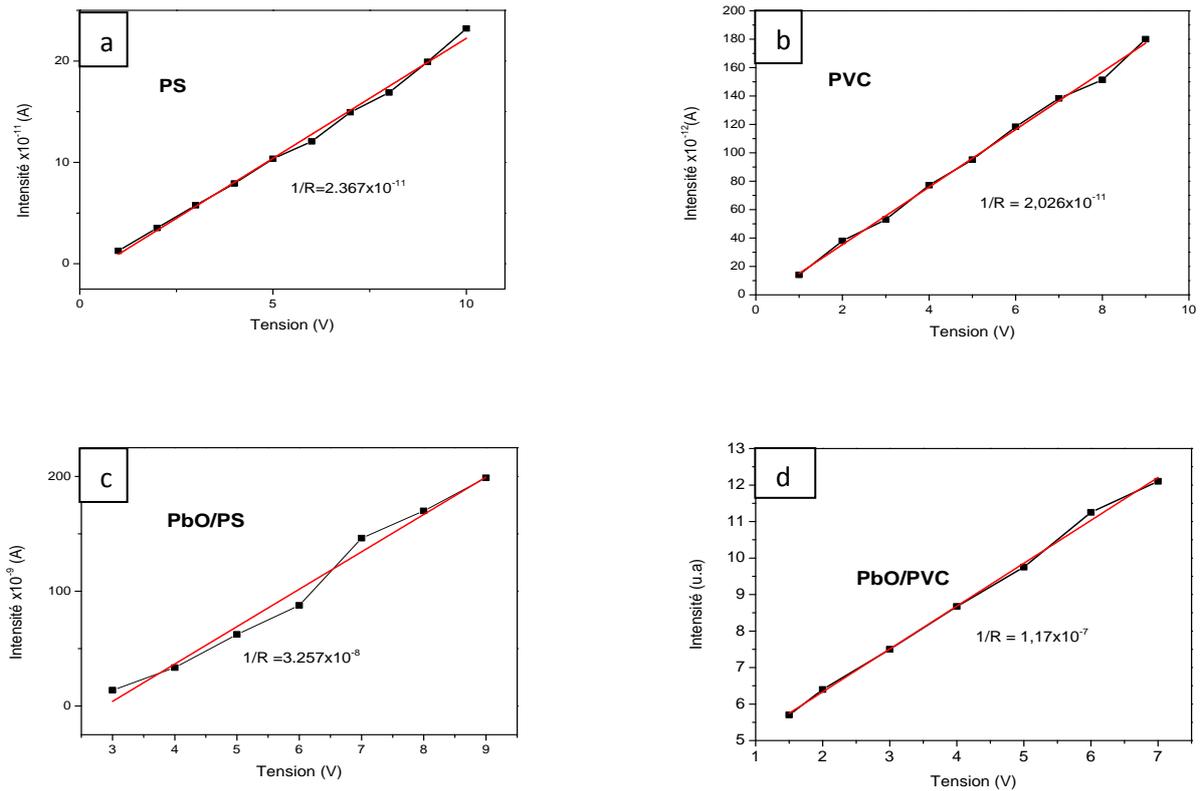


Figure V.16 $I=f(V)$ du a) PS pur, b) PVC pur et nanocomposite c) PbO/PS, d) PbO/PVC

Les valeurs de la conductivité électrique du PS et PVC et du composites PbO/polymères sont représentées dans le tableau V.1.

Les polymères chlorure de polyvinyle et le polystyrène sont des matériaux résistives présentent une conductivité électrique très faible [219,220], L'addition des nanoparticules du semiconducteur PbO dans les matrices PS et PVC permet d'augmenté la conductivité électrique jusqu'à 0.398 mS/cm pour le nanocomposite PbO/PVC et 0.11mS/cm pour le nanocomposite PbO/PS. La conductivité du nanocomposite dépend de la conductivité du polymère et la conductivité et concentration des oxydes à l'intérieur de la matrice polymère. Et en plus dépend de l'orientation, la distribution, la forme et de la taille des nanoparticules dans la matrice polymère [221]. Donc l'addition de nanoparticules semiconductrices peut modifier le comportement électrique de matrice polymère qui se comporte initialement comme des matériaux isolants.

Tableau V.1 valeurs de la conductivité électrique du PS et PVC et du composites PbO/polymère

Matériaux	Conductivité électrique σ (S/cm)
PS pur	0.805×10^{-7}
PVC pur	0.689×10^{-7}
PbO/PS	0.110×10^{-3}
PbO/PVC	0.398×10^{-3}

V.9 CONCLUSION

Les analyses DRX, μ -Raman et FTIR indiquent que la méthode adoptée dans la présente étude favorise la formation de films minces de bonne qualité des nanocomposites hybrides PbO/PS et PbO/PVC. L'analyse de la topographie des films minces de ces nanocomposites a révélé l'uniformité de la dispersion des nanoparticules PbO dans les matrices polymères PS et PVC. Les résultats des mesures optiques et électriques indiquent respectivement une diminution du gap et augmentation de conductivité électrique après la dispersion de PbO font des nanocomposites PbO/PVC et PbO/PS préparés dans le cadre du présent travail des matériaux potentiels pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode hydrothermale pour la synthèse des nanocristaux de l'oxyde de cuivre (CuO) et de l'oxyde de plomb (PbO) dans le but de préparer des films minces des nanocomposites polymères par les techniques Spin-Coating et Dip-Coating. Les polymères utilisés sont le polystyrène (PS) et le chlorure de polyvinyle (PVC). Les deux polymères sont des thermoplastiques transparents dans le domaine UV-Visible. Ils offrent d'excellentes opportunités pour la fabrication de films minces des nanocomposites de CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC. L'épaisseur des films élaborés est de l'ordre de 800 nm.

La caractérisation structurale des nanopoudres de PbO et CuO par la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman indiquent la formation de la phase monoclinique pour CuO et la phase orthorhombique pour le PbO. En utilisant la formule de Scherrer, on a pu déterminer les tailles moyennes de ces cristallites. Elles sont comprises entre 10.65 et 23.64 nm pour le CuO et entre 13.16 et 58.92 nm pour le PbO. Le calcul de l'énergie de gap à partir des mesures de la spectroscopie UV-Visible a donné une valeur de gap de 1.67eV pour CuO et un gap de 2.96 eV pour PbO. Ces valeurs présentent un décalage vers les hautes énergies par rapport à celui des cristaux massifs. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille des cristallites.

Par ailleurs la caractérisation structurale des films des nanocomposites élaborés confirme l'incorporation des nanoparticules des oxydes métalliques CuO et PbO dans les matrices polymères PS et PVC.

L'étude morphologique des films des nanocomposites par microscopie à force atomique (AFM) a permis de constater la répartition homogène des agrégats des cristallites des semi-conducteurs CuO et PbO à la surface des films du PS et du PVC.

La caractérisation par les spectres d'absorption optique dans le domaine UV-Visible des matériaux élaborés (CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC) a permis de constater une différence importante entre les spectres des matrices pures (transparentes) et ceux des nanocomposites. Les matrices pures ne présentent pratiquement pas d'absorption dans le domaine du visible et proche ultraviolet, alors que les nanocomposites manifestent une absorption caractérisée par un seuil d'absorption dans le domaine ultraviolet et des bandes d'absorption de faible intensité. Cette absorption est due à la présence des cristallites des

semi-conducteurs CuO et PbO et elle confirme le résultat de la caractérisation structurale concernant l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs dans les matrices polymères.

La détermination de l'énergie de gap des films des nanocomposites étudiés par l'utilisation de la relation de Tauc a permis d'obtenir des valeurs (E_g (CuO/PS) = 3.10eV, E_g (CuO/PVC) = 3.05eV, E_g (PbO/PS) = 3.87 eV et E_g (PbO/PVC) = 3.87 eV) inférieures à celles des polymères (E_g (PS) = 4.50 eV et E_g (PVC) = 4.20 eV) purs mais supérieures à celles des cristallites de CuO et de PbO. Ce résultat indique que le dopage des matrices des polymères du polystyrène (PS) et du chlorure de polyvinyle (PVC) par des nanoparticules d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde de plomb (PbO) induit un décalage vers le rouge de l'énergie de bande interdite par rapport à celle du polymère et un décalage vers le bleu par rapport à celle du semi-conducteur.

La caractérisation par la photoluminescence à température ambiante montre, pour les nanocomposites élaborés, des bandes d'émission assez intenses situées dans la région visible. Ces bandes sont dues à des transitions à partir de niveaux d'énergie correspondant à des défauts piégés (ions métalliques en insertion et lacunes d'oxygène). L'insertion de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des matrices polymères transparentes permet d'obtenir des nanocomposites avec des propriétés optiques spécifiques utilisables dans la fabrication de nouveaux dispositifs optiques.

L'incorporation des nanoparticules d'oxydes métalliques dans des matrices polymères permet d'améliorer la conductivité électrique des nanocomposites.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] Mouritz AP, Gibson AG. Fire Properties of Polymer Composite Materials Pub Springer (2006).
- [2] Ilona Plesa, Petru V. No tingher, Sandra Schlögl, Christof Sumereder and Michael Muhr. *Polymers*, 8, 173 (2016).
- [3] Jeong S.H, Song H.C, Lee W.W, Choi Y.M, Lee S.S, Hwan-Ryu B.Y, *J. Phys. Chem. C*, 114, 22277-22283 (2010).
- [4] Zhang Y.H, Lv F.Z, Ke S.J, Yu L, Huang H.T, Chan H.L.W, *Mater. Chem. Phys*, 129, 77- 82 (2011).
- [5] Bokern S, Getze J, Agarwal S, Greiner A, *Polymer*, 52, 912-920 (2011).
- [6] FAN Fangqiang, XIA Zhengbin, LI Qingying, LI Zhong and CHEN Huanqin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(2) 113—120 (2013).
- [7] Wyckoff, R.W.G. *Crystal Structures*, 2nd ed; Wiley: New York, (1964).
- [8] Mouritz AP, Gibson AG. Fire Properties of Polymer Composite Materials Pub Springer, (2006).
- [9] Ratna D Rapra Review Reports Volume 16, Number 5, (2005).
- [10] Friedrich K Fakirov S Zhang Z. Springer (2005)
- [11] A. Okada, A. Usuki, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 3, p. 109-115 (1995).
- [12] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Virgier, J. Varlet, *polymer*, Vol. 42, p. 8759-8768 (2001).
- [13] J. W. Gilman, *Applied Clay Science*, Vol. 15, p.31-49 (1999).
- [14] S. Wang, Y. Hu, R. Zong, Y. tang, Z. Chen, W. fan, *Applied clay Science*, Vol. 25, p. 49-55 (2004).
- [15] M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D. Erts, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 19, p. 15-19 (2002).
- [16] Yu A. Barnakov, B.L. Scott, V. Golub, L. Kelly, V. Reddy, K.L. Stokes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.65, p.1005-1010 (2004).
- [17] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-Zijp, J. Loos, G. de With, *Polymer*, Vol. 43, p. 6169-6181 (2002).
- [18] L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil, J. kriz, F. Lednický, *Polymer*, Vol. 40, p. 171-181 (1998).
- [19] Yuvaraj Haldorai and Jae-Jin Shim, *Adv Polym Sci* DOI: 10.1007/12-285 (2014).
- [20] C-M. Chan, J. Wu, J-x. Li, Ying-Kit Cheung, *polymer*, Vol. 43, p. 2982-2992 (2002).
- [21] Y. Zheng, Y. Zheng, *journal of applied polymer science*, Vol.99, N°5,p. 2163-2166 (2006).
- [22] W. Jiang, S.C. Tjong, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 66, p. 241-246 (1999).
- [23] P.J. yoon, D.L. Hunter, D.R. Paula, *Polymer*, Vol. 44, p. 5323-5339 (2003).
- [24] F.-K. Liu, S.-Y. Hsieh, F.-H. Ko, T-C. Chu, *Colloids and Surfaces A Physicochem.Eng. Aspects*, Vol. 231, p. 31-38 (2003).

- [25] M. Knite, V. Teteris, al. Kiploka, J. Kaupuzs, *Sensors and Actuators A*, Vol. 110, p. 142-149 (2004).
- [26] J. Zeng, B. Saltysiak, W.S. Johnson, D. A. Schiraldi, S. Kumar, *Composites : Part B*, Vol. 35, p.173-178 (2004).
- [27] L. Chazeau, J.Y. Cavaille, P. Terech, *Polymer*, Vol. 40, p. 5333-5244 (1999).
- [28] Dilini Galpaya, Mingchao Wang, Meinan Liu, Nunzio Motta, Eric Waclawik, Cheng Yan, *Graphene*, 1, 30-49 (2012).
- [29] W. Zheng, S.-C Wong, H.-J. Sue Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites *Polymer*, 2002, Vol.73, p. 6767-6773.
- [30] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Guang Shi, Qiu Long Ji, Bernd Wetzels, Klaus Friedrich *Graft Tribology International* 36 697– 707 (2003).
- [31] In-Yup Jeon and Jong-Beom Baek, 3, 3654-3674 doi: 10. 3390/ma3063654 (2010).
- [32] Armelao L, Barreca D, Bottaro G, Gasparotto A, Gross S, Maragno C, Tondello E *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1294-1314 (2006).
- [33] Jin R.C, Cao Y. W, Mirkin C. A, Kelley K. L, Schatz G. C, Zheng J. G, *Science* 294, 1901-1903 (2001).
- [34] Tizazu G, Adawi A. M, Leggett G. J, Lidzey D. G, *Langmuir* 25 (18), 10746–10753 (2009).
- [35] Shenhar R, Rotello V. M, *Acc. Chem. Res.* 36, 549-561(2003).
- [36] Vriezema D.M, Comellas-Aragones M, Elemans J.A.A.W, Cornelissen J.J.L.M, Rowan A.E. and Nolte R.J.M, *Self-Assembled Nanoreactors*. *Chem. Rev.* 105,1445-1490 (2005).
- [37] Humberto Palza, *International Journal of Molecular Sciences*, *Int. J. Mol. Sci*, 16, 2099- 2116 (2015).
- [38] El-Sayed M. A, *Acc. Chem. Res.* 34, 257-264 (2001).
- [39] Mandal T.K, Fleming M. S, Walt. D.R, *Nano Lett.*, 2, 3-7 (2002).
- [40] Corbierre M. K, Cameron N. S, Sutton M, Mochrie S. G. J, Lurio L. B, Ruhm A, Lennox R. B, *J. Am.Chem. Soc.* 123, 10411-10412 (2001).
- [41] Dilini Galpaya, Mingchao Wang, Meinan Liu, Nunzio Motta, Eric Waclawik, Cheng Yan. *Graphene*, 1 30-49 (2012).
- [42] T. Filleter, A.M. Beese, M.R. Roenbeck, X. Wei, H.D. Espinosa, *Nanotub. Superfib. Mater.* 61–85 (2014).
- [43] H. Zhu, J. Njuguna, *Heal. Environ. Saf. Nanomater*, 133–146 (2014).
- [44] Tarek Ahmed Al Ammar, *thèse Ruhr-Universität Bochum Anorganische Chemie I, Festkörperchemie und Materialien* (2011).
- [45] G. Malandrino, S. T. Finocchiaro, R. T. Nigro, *Chem. Mater*, 16, 5559 (2004).
- [46] N. Chopra, V.G. Gavalas, L.G. Bachas, B.J. Hinds, L.G. Bachas, *Anal. Lett.* 40 2067 (2007).
- [47] K. Kerman, M. Saito, S. Yamamura, Y. Takamura, E. Tamiya, *Trends Anal. Chem.* 27 585 (2008).
- [48] D.C. Chow, M.S. Johannes, W.K. Lee, R.L. Clark, S. Zauscher, A. Chilkoti, *Materials Today*, 8 30 (2005).
- [49] A.P. Moura, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo, *Adv. Pow. Techno.* 21 197 (2010).
- [50] Z.H. Ibupoto, K. Khun, J. Lu, M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* 102 103701 (2013).

- [51] K.K. Dey, A. Kumar, R. Shanker, A. Dhawan, M. Wan, R.R. Yadav, A.K. Srivastava, *RSC Adv.* 2 1387 (2012).
- [52] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich, *Phys. Rev. B*, 64 174420 (2001).
- [53] S. Chen, Y. Yin, D. Wang, Y. Liu, X. Wang, *J. Cryst. Growth.* 282, 498(2005).
- [54] F. Jone, J. B. Farrow, W. Bronswijk, *Langmuir.* 14, 6512, (1998).
- [55] S. K. Apte, S. D. Naik, R. S. Sonawane, B. B. Kale, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 412 (2007).
- [56] M. Zhang, X. Xu, Z. Zhang, J. Feng, M. Zhang, *J. Dispersion Sci. Tech.* 28, 1223 (2007).
- [57] T. Alammar, A. Birkner, A-V. Mudring, *Eur. J. Chem.* 19, 2765 (2009).
- [58] A. Kaushik, R. Khan, P. R. Solanki, P. Pandey, J. Alam, S. Ahmad, B. Malhotra, *Bioelectron.* 24, 676 (2008).
- [59] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 7786 (2010).
- [60] S. Zhang, W. Wu, X. Xiao, J. Zhou, F. Ren, C. Jiang, *Nanoscale Res Lett.* 6, 89 (2011).
- [61] J.B. Forsyth, S. Hull, *J. Phys.: Condensed Matter* 3 5257 (1991).
- [62] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, *Phys. Rev. B*, 38 11322 (1988).
- [63] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, Springer, Berlin, (2004).
- [64] Li S, Yang W, Chen M, Gao J, Kang J, Qi Y. *Mater. Chem. Phys*, 90:262-9 (2005).
- [65] Zhang L, Guo F, Liu X, Cui J, Qian Y. *J. Cryst. Growth*, 280:575-80 (2005).
- [66] Lu BT, Luo JL, Lu YC. *J. Nucl. Mater*, 429:305-14 (2012).
- [67] K. Hai, D. Tang and X.G. Wang, *AIP Adv*, 3, 0221201–0221205 (2013).
- [68] Li L, Zhu X, Yang D, Gao L, Liu J, Kumar RV, Yang J. *J. Hazard. Mater*, 203:274-82 (2012).
- [69] Xi G, Peng Y, Xu L, Zhang M, Yu W, Qian Y. *Inorg. Chem. Commun.* 2004;7:607-10 (2004).
- [70] Sarah A. Elawam, Wafaa M. Morsi, Hoda M. Abou-Shady and Osiris W. Guirguis *British Journal of Applied Science & Technology* 17(1): 1-10, 101664541 (2016).
- [71] Geckeler KE, Nishide H. *Advanced nanomaterial.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim;(2011).
- [72] A. Thulasiramudu, S. Buddhudu, *Spectrochim. Acta A* 66 323 (2007).
- [73] T.L. Blair, *J. Power Sources* 73 47 (1998).
- [74] P. Veluchamy, M. Sharon, M. Shimizu, H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.* 365 179 (1994).
- [75] S. Ghasemi, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, *Ultrason. Sonochem.* 15 448 (2008).
- [76] C. Barriga, S. Maffi, L.P. Bicelli, C. Malitesta, *J. Power Sources* 34 353 (1991).
- [77] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu, Y. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* 7 607 (2004).
- [78] Laura Melanie, University of Oxford Droessler thèse (2013).
- [79] *CRC Handbook of Chemistry and physics*, David R. Lide, 88th edition, ISBN 978-0-8493-0488-0 (2007-2008).
- [80] Abdulazeez O. Mousa and Ali F. Marmoss, *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences, IJPCBS*, 6(4), 356-364 (2016).
- [81] Sarah A. Elawam, Wafaa M. Morsi, Hoda M. Abou-Shady and Osiris W. Guirguis, *British Journal of Applied Science, Technology* 17(1): 1-10, Article no. BJUST.28143 (2016).

- [82] Kuljanin J, Marinovic-Cincovic M, Stojanovic Z, Krkljes A, Abazovic ND, Comor MI, *Polym Degrad Stab*, 94:891–897 (2009).
- [83] Salavati-Niasari M, Mir N, Davar F. *J Alloys Compd*, 493:163–168 (2010).
- [84] Salavati-Niasari M, Javidi J, Davar F, 17: 870–877 (2010).
- [85] Grimes SM, Lateef H, Jafari A J, Mehta L. *Polym Degrad Stab*, 91: 3274-3280 (2006).
- [86] Laachachi A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez Cuesta J. *Polym Degrad Stab*, 89: 344-352 (2005).
- [87] Park C. I, Park, O. O, Kim, H. J, *Polymer* 42, 7465 (2001).
- [88] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. *Chemical Society Reviews*, 36(9):1454–1465, (2007)
- [89] Chae DW, Kim BC, *Polym Adv Technol* 16:846 (2005).
- [90] Mallakpour S, Barati A *Prog Org Coat* 71:391 (2011).
- [91] M. Avella, M.E. Errico, E. Martuscelli, *Nano Lett.*, 1, 213 (2001).
- [92] Wang K, Chen L, Wu J, Toh M.L, He C, Yee A.F. *Macromolecules*, 38, 788-800 (2005)
- [93] Han, K.; Yu, M. *J. Appl. Polym. Sci*, 100, 1588-1593 (2006).
- [94] Chatterjee A, Islam M.S, *Materials science and engineering A*, 487,574-585 (2008).
- [95] Arjun Prakash .M, Prof.G.Siva Kumar, Nayanipatti Sandeep, Prof. K.Ravikumar. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)* e-ISSN: 2278-1684, p-ISSN: 2320-334X, Volume 12, Issue 3 Ver. I, PP 01-03 (2015).
- [96] N.Annlin Bezy, A.Lesly Fathima. *International Journal of Engineering Research and General Science* Volume 3, Issue 5, September-October, ISSN 2091-2730 (2015).
- [97] Chae D.W, Kim B.C, *Polym. Adv. Technol*, 16, 846-850 (2005).
- [98] K.S.Harishanand, h.Nagabhushana et al, *Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal* 3(1) : 7-13 (2013).
- [99] Wang H, Xu P, Zhong W, Shen L, Du Q. *Polym. Degrad. Stabil*, 87, 319-327 (2005).
- [100] W. H. Zhang, X. D. Fan, W. Tian, W. W. Fan *eXPRESS Polymer Letters* Vol.6, No.7 532–542 (2012).
- [101] Lu X, Lu N, Gao J, Jin X, Lu C, *Polym. Int*, 56, 601-605 (2007).
- [102] Reddy C.S, Das C.K, *J. Appl. Polym. Sci*, 102, 2117-2124 (2006).
- [103] Biaobing Wang, Lixia Gu *Materials Letters* 57 361– 363(2002).
- [104] Ma C.C.M, Chen Y.J, Kuan H.C, *J. Appl. Polym. Sci*, 100, 508-515 (2006).
- [105] Lu N, Lu X, Jin X, Lu C *Polym Int* 56:138 (2007).
- [106] R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan and C. M. Padma. *Int. Journal of Engineering Research and Applications* ISSN : 2248-9622, Vol. 4, Issue 5(Version 5), pp.01-07 (2014)
- [107] Xiong HM, Zhao X, Chen JS, *J Phys Chem B* 105:10169 (2001).
- [108] Wang ZG, Zu XT, Zhu S, Xiang X, Fang LM, Wang LM *Phys Lett B* 350:252 (2006).
- [109] Vollath D, Szabo DV, Schlabach S, *J Nanopart Res* 6:181(2004).
- [110] M. Khairy, N. H. Amin, R. Kamal, *J Therm Anal Calorim* DOI 10.1007/s10973-016-6062-x (2017).
- [111] Jolivet JP, Chaneac C, Tronc E, *Chem Commun* (5):481 (2004).
- [112] Alam J, Riaz U, Ahmad S, *J Magn. Magn. Mater*, 314, 93-99 (2007).
- [113] Yu Q, Shi M, Cheng Y, Wang M, Chen H, *Nanotechnology*, 19, 265702 (2008).
- [114] Zhan J, Tian G, Jiang L, Wu Z, Wu D, Yang X, Jin R, *Thin Solid Films*, 516, 6315-6320 (2008).
- [115] Sun D.C, Sun D.S, *The. Mater. Chem. Phys*, 118, 288-292 (2009).
- [116] Hashimoto M, Takadama H, Mizuno M, Kokubo T *Mater Res Bull* 41:515 (2006).
- [117] Haldorai Y, Shim JJ, *Polym Compos* 35:327 (2014).

- [118] Camargo P, Satyanarayana K, Wypych F, Mater Res 12:1 (2009).
- [119] Song M, Pan C, Chen C, Li J, Wang X, Gu Z, Appl Surf Sci 255:610 (2008).
- [120] Miyauchi M, Li Y, Shimizu H, Environ Sci Technol 42:4551(2008).
- [121] Yang Y, Li YQ, Fu SY, Xiao HM, J Phys Chem C 112:10553 (2008).
- [122] Xiong HM, Xu Y, Ren QG, Xia YY, J Am Chem Soc 130:7522 (2008).
- [123] Haldorai Y, Shim JJ, Compos Interfac 20:365 (2013).
- [124] Son DA, Park DH, Choi WK, Cho SH, Kim WT, Kim TW, Nanotechnology 20:195203 (2009).
- [125] Sinha R, Ganesana M, Andreescu S, Anal Chim Acta 661:195 (2010).
- [126] Haldorai Y, Shim JJ, Int J Photoenergy 2013:245646 (2010).
- [127] Yuan C, Xu Y, Deng Y, Jiang N, He N, Dai L, Nanotechnology 21:415501(2010).
- [128] Pandey V, Mishra G, Verma SK, Wan M, Yadav RR, Mater Sci Appl 3:664 (2012).
- [129] Singh H, Laibinis PE, Hatton TA, Langmuir 21:11500 (2005).
- [130] Wang W, Zhang ZK, J Dispers Sci Technol 28:557 (2007).
- [131] Ali A, AlSalhi MS, Atif Anees M, Ansari A, Israr MQ, Sadaf JR, Ahmed E, Nur O, Willander M, J Phys Conf Ser 414:012024 (2003).
- [132] Wan Ngaha WS, Teonga LC, Hanafiah MAKM, Carbohydr Polym 83:1446 (2011)
- [133] Vannier EA, Cohen-Jonathan S, Gautier J, Herve-Aubert K, Munnier E, Souce M, Legras P, Passirani C, Chourpa I, Eur J Pharm Biopharm 81:498 (2012).
- [134] Liu Z, Yang H, Zhang H, Huang C, Li L. Cryogenics 52:699 (2012).
- [135] J. Wang, Analyst. 130 421 (2005).
- [136] N. Chopra, V.G. Gavalas, L.G. Bachas, B.J. Hinds, L.G. Bachas, Anal. Lett. 40 2067 (2007).
- [137] K. Kerman, M. Saito, S. Yamamura, Y. Takamura, E. Tamiya, Trends Anal. Chem. 27 585 (2008).
- [138] D.C. Chow, M.S. Johannes, W.K. Lee, R.L. Clark, S. Zauscher, A. Chilkoti, Materials Today, 8 30 (2005).
- [139] Jean Dumont et Jean Guignard, Le PVC et ses applications, p. 19, Nathan, (1996)
- [140] Claudiu, L., Edina R., Bogdan M., Teodora Z, Gheorghe H, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 72, 127-140. (2010).
- [141] Q.Wang ; B.Storn ; Polymer Testing, 24,290, (2005).
- [142] Aliwi M., Yousif E., Otaiwi A. Iraqi Journal of polymers, vol. 10, pp. 53-64. (2005).
- [143] F Yang, M. Manitiu, R. Kriegel, R.M. Kannan, Polymer 55 (2014) 3915–3924 52014).
- [144] Haider Mohammed Shanshool, Muhammad Yahaya, Wan Mahmood Mat Yunus, Ibtisam Yahya Abdullah, Springer Science+Business Media New York (2016).
- [145] K. Kannaki, P.S.Ramesh and D. Geetha; International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 3, Issue 9 (2012).
- [146] J. Tariq, J.Iqbal, F. Umar, A. Gul, R. Abbasi, A. Ishaq, M. Maaza; Ceramics International 41, 13074–13079 (2015).
- [147] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy; Appl Nanosci, 3:161–166 (2013).
- [148] MA Dar, SH Nam, YS Kim, WB Kim; Journal of Solid State Electrochemistry 14, 1719-1726 (2010).
- [149] *D.M. Fernandes, R. Silva, A. Hechenleitner, E. Radovanovic, M.A.C. Melo, E.A.G Pineda; Materials Chemistry and Physics, 115(1),110 (2009).*
- [150] Jabbar Gardy, Ali Hassanpour , Xiaojun Lai , Mukhtar H. Ahmed; Applied Catalysis A: General 527 81–95 (2016).
- [151] Karthik K, Victor Jaya N, Kanagaraj M, Arumugam S ; Solid State Commun 151:564–568 (2011).

- [152] C. Prakash, G. Anurag, K. Ashavani, K.G. Umesh, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38, 72 (2015).
- [153] T.H. Tran, V.T. Nguyen, A Brief Review ; *International Scholarly Research Notices*, 2014, Article ID 856592, 14 pages (2014).
- [154] K.M. Chahrour, N.M. Ahmed, M.R. Hashim, Nezar G. Elfadill, M. Bououdina, *Sensors and Actuators A*, 239, 209 (2016).
- [155] T. Yu, X. Zhao, Z.X. Shen, Y.H. Wu, W.H. Su, *Journal of Crystal Growth*, 268, 590 (2004).
- [156] J. F.Xu, W. Ji, Z. X. Shen et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, no. 5, pp. 413–415, (1999).
- [157] M. Rashad, M. Rusing, G. Berth, K. Lischka, and A. Pawlis, *Journal of Nanomaterials*, vol. Article ID 714853, 6 pages (2013).
- [158] J. C. Irwin and T. Wei, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 3, pp. 299–306, (1991).
- [159] W. Wang, Q. Zhou, X. Fei et al. *CrystEngComm*, vol. 12, no. 7, pp. 2232–2237, (2010).
- [160] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuang Sri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun *Ceramics International*, vol. 35, no. 2, pp. 649–652, (2009).
- [161] K. Santra, C. K. Sarkar, M. K. Mukherjee, and B. Ghosh, *Thin Solid Films*, vol. 213, no. 2, pp. 226–229, (1992).
- [162] S. Cho, *Metals and Materials International*, vol. 19, no. 6, pp. 1327–1331, 2013.
- [163] H.-H. Lin, C.-Y. Wang, H. C. Shih, J.-M. Chen, and C.-T. Hsieh, *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 10, pp. 5889–5895, 2004.
- [164] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Deshpande et al. *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, no. 2, pp. 670–675, 2006.
- [165] Hafsa Siddiqui, M. S. Qureshi, F. Z. Haque *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 3, 173 ISSN 2229-5518 (2014).
- [166] E. Narita, M. Kobayashi, H. Shinjo, H. Tsuchida, H. Naito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, 3129 (1983).
- [167] H. R. Oswald, J. R. Gunter, W. Shalihin: *Helv. Chim. Acta* 51, 6 (1968).
- [168] Borhade A, Uphade B, and Tope D, *J. Chem. Sci.* Vol. 125, No. 3, pp. 583–589 (2013).
- [169] Gnanam S. and Rajendran V, *International Journal of Nanomaterials and Biostructures* 1 (2) pp 12-16 (2011).
- [170] Ramin Yousefi, Farid Jamali Sheini, Abdolhossein *Sains Malaysiana* 44(2) 291–294 (2015).
- [171] Cortez-Valadez M., Vargas-Ortiz A., Rojas-Blanco L. et al, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 53, pp 146-149 (2012).
- [172] Baleva M. and Tuncheva V, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 110, Issue 1, pp 36-42 (1994).
- [173] S. Gnanam, V. Rajendran *International Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 1 (2) 12-16 (2011).
- [174] Yu Gao, Miaomiao Fan, Qinghong Fang and Feng Yang. *New J. Chem*, 38, 146 (2014).
- [175] N.S. Alghunaim, *Results in Physics* 5 331–336 (2015).
- [176] I.S. Elashmawi, N.H. Elsayed, F.A. Altalhi, *J. Alloys and Comp*, 617 (2014).
- [177] Mudassir Hasan, Arghya Narayan Banerjee, Moonyong Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* xxx–xxx (2014).
- [178] T. Abdel-Baset, M. Elzayat, and S. Mahrous; *International Journal of Polymer Science*, ID 1707018, 13 (2016).
- [179] Gwyddion development, Scanning probe microscopy, <http://gwyddion.net/> accessed

- 08-03-(2016).
- [180] P. Samyn, J.V. Erps, H. Thienpont, Measurement, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement>, 12 035 (2015).
- [181] I.S. Elashmawi, N. A. Hakeem, M. SolimanSelim, Materials Chemistry and Physics 115, 132–135 (2009).
- [182] Alireza Samzadeh-Kermani, Mohsen Mirzaee, Mansour Ghaffari-Moghaddam, Advances in Biological Chemistry, 6, 1-11(2016).
- [183] Reddeppa Nadimicherla, Ramamohan Kalla, Ravi Muchakayala, Xin Guo, Solid State Ionics 278 260–267 (2015).
- [184] N.S. Alghunaim Results in Physics 5 331–336 (2015).
- [185] Xiaofeng Lu, Hui Mao, Wanjin Zhang, Ce Wang, Materials Letters 61 2288 – 2291 (2007).
- [186] B. Jaleh, M. Shayegani Madad, M. Farshchi Tabrizi, S. Habibi, R. Golbedaghi and M.R. Keymanesh, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 8, No. Suppl., February, pp. S161-S168 (2011).
- [187] M. Fterich, F. Ben Nasr, R. Lefi, M. Toumi, S. Guermazi, Materials Science in Semiconductor Processing, 43, 114 (2016).
- [188] M. Abdul Momin, R. Pervin, M. Jalal Uddin, G.M.A. Khan, M. Islam, J. Bangladesh Electron, 10 (1-2), 57 (2010).
- [189] Mariana Altenhofen da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, André Costa Gomes Maçumoto, Marisa Masumi Beppu Polymer Testing 30 478–484 (2011).
- [190] A. Othmani, J.C. Plenet, E. Berstein, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet, P. Gilliot, R. Levy, J.B. Grun, Journal of Crystal Growth, 144, 141 (1994).
- [191] J.tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Physica Status Solidi, Vol.15, 627 (1966).
- [192] Haider Mohammed Shanshool, Muhammad Yahaya, Wan Mahmood Mat Yunus . Ibtisam Yahya Abdullah. J Mater Sci: Mater Electron .DOI 10.1007/s10854-016-5046-8 (2016).
- [193] Vaishali Bhavsar, Deepti Tripathi Proc. of the Intl. Conf. on Advances In Engineering And Technology – ICAET (2014)
- [194] Alabur Manjunath, Mohammed Irfan, Kabbinadavamsha Prasannakumar Anushree, Kuruba Mahesha Vinutha, Narasimhappa Yamunarani Advances in Materials Physics and Chemistry, 6, 263-273 (2016).
- [195] D.N. Huyen, N.T. Tung, N.D. Thien, L.H. Thanh, Sensors, 11, 1924 (2011).
- [196] J.K. Rao, A. Raizada, D. Ganguly, M.M. Mankad, S.V. Satayanarayana, G.M. Madhu, J. Mater. Sci, 50, 7064 (2015).
- [197] L.M. Irimpan ; Cochin University of Science and Technology. PhD Thesis. (2008).
- [198] R. Divya, M. Meena, C.K. Mahadevan, C.M. Padma, Int. Journal of Engineering Research and Applications, 4(5), 01 (2014).
- [199] R. Divya, M. Meena, C.K. Mahadevan, C.M. Padma, International Journal of Engineering Research & Technology, 3(7), 1 (2014).
- [200] D.Wu, Q. Zhang, M. Tao, Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, 73(23), 235206. (2006).
- [201] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, J. Mater. Sci. Technol., 29(10), 909 (2013).
- [202] 13T.H. Tran, V.T. Nguyen, A Brief Review ; International Scholarly Research Notices, Article ID 856592, 14 pages. (2014).
- [203] I.Y. Erdogan, O. Gullu, Journal of Alloys and Compounds, 492, 378 (2010).
- [204] N. Mukherjee, B. Show, S.K. Maji, U. Madhu, S.K. Bhar, B.C. Mitra, G.G. Khan, A. Mondal, Mater. Lett., 65, 3248 (2011).
- [205] S.L. Amrut, J.S. Satish, B.P. Ramchandara, S.N. Raghmani, Advances in Applied Science Research, 1(2), 36 (2010).

- [206] S. Dagher, Y. Haik, A.I. Ayesh, N. Tit, *Journal of Luminescence*, 151, 149 (2014).
- [207] L. Spanhel, M.A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2826 (1991).
- [208] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, 79, 7983 (1996).
- [209] S.K. Singh, A.K. Verma, R. Lakhan, R.K. Shukla, *International Journal of Management, Information Technology and Engineering*, 2(7), 85 (2014).
- [210] R.W. Berg, A.D. Otero, *Vib. Spectrosc.* 42 222–225 (2006).
- [211] A. Martinelli, A. Matic, P. Jacobsson, L. Borjesson, M.A. Navarra, A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2431–2435 (2006).
- [212] M.A.R.H. El-Zahed, A. El-Korashy. *Vacuum* 68, 19–27 (2003).
- [213] L.M. Irimpan, Cochin University of Science and Technology. PhD Thesis (2008).
- [214] N. Mythili, K.T. Arulmozhi *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 1, January- 412 ISSN 2229-5518 (2014).
- [215] P.P. Sahay, R.K. Mishra, S.N. Pandey, S. Jha and M. Shamsuddin, *Curr. Appl. Phys.*, 13, 479–486 (2013).
- [216] Mythili N. and Arulmozhi K.T, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 1, pp 412-416 (2014).
- [217] Liu X, Wu X, Cao H et al, *J. Appl. Phys.* 95, pp 3141-3147 (2004).
- [218] Aliakbari A, Najafi E, Amini M.M. et al, *Monatshefte fuer Chemie*, 145 (8) pp 1277-1285 (2014).
- [219] Bahaa Hussien, Ahmed Hashim, Alaa Jewad *European Journal of Social Sciences* ISSN 1450-2267 Vol.32 No.2 pp. 225-229 (2012).
- [220] Xian-Yong Qi, Dong Yan, Zhiguo Jiang, Ya-Kun Cao, Zhong-Zhen Yu, Fazel Yavari, and Nikhil Koratkar *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (8), pp 3130–3133 (2011).
- [221] J. D. Sudha, S. Sivakala, C. K. Chandrakanth, K. S. Neethu, K. N. Rohini, R. Ramakrishnan *eXPRESS Polymer Letters* Vol.8, No.2 107–115 (2014).

تحضير و دراسة مركبات النانو أكاسيد المعادن/ البوليميرات

ملخص

أفلام رقيقة من مركبات النانو من أكاسيد المعادن / البوليميرات ترسبت على صفائح الزجاج بواسطة تقنيات Spin-Coating و Dip-Coating تم إعداد مركبات النانو عن طريق إدراج في البوليمر البوليسترين (PS) والبوليفينيل كلوريد (PVC) الجسيمات النانوبلورية من أكاسيد المعادن مثل أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الرصاص (PbO). الجسيمات النانومترية من نصاب النواقل CuO و PbO تم تصنيعها من قبل بطريقة hydrothermale. النتائج المتحصل عليها باستعمال انعراج الأشعة السينية للمساحيق اظهرت البنية monoclinique لبورات CuO و البنية orthorhombique لبورات PbO حجم بلورات انصاف النواقل المصنعة من رتبة النانومتر. هذه النانوبلورات استعملت في تحضير مركبات النانو PbO/PVC و CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS عن طريق ادراج جسيمات النانو CuO و PbO في البوليمير PS و PVC. تحليل مركبات النانو المحضرة بواسطة انعراج الأشعة X بين إدماج بلورات CuO و PbO في المادتين البوليمير PS و PVC والتحليل بواسطة المطيافية Raman و المطيافية تحت الحمراء أكد وجود بلورات CuO و PbO في المصفوفات البوليستران و البوليفينيل كلوريد وكشف عن وسائط محدد للروابط Cu-O و Pb-O. تم تحديد مورفولوجية سطح أفلام مركبات النانو باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM)، وأظهر تشتت متجانس لبورة PbO CuO وانخفاض خشونة السطح. النتائج المتحصل عليها من قياس الامتصاص في المجال فوق البنفسجي- مرئي بينت وجود قمم ناتجة عن نانوبلورات CuO و PbO لان PS و PVC شفافين في المجال فوق البنفسجي- مرئي. لوحظ وجود انزياح حافة الامتصاص لمركبات النانو مقارنة مع حافة الامتصاص للبوليميرات و بلورات الصلبة CuO و PbO. وهذا الانزياح راجع للحصر الكوانتي الناتج عن تقليص الحجم للحبيبات النانوبلورية و التفاعل بين البلورات و مادة البوليمير. هذا الانزياح لحافة الامتصاص هو نتيجة لسلوك بصري جديد للمركب. خاصية ضوئية أخرى وذلك بقياس الانبعاث الضوئي بينت أن العينات اظهرت عصابات إضاءة في المجال المرئي حيث يمكن اعتبار هذه العينات كأوساط ذات نشاط ضوئي. ويمكن أن تستخدم لتصنيع أجهزة ذات خصائص البصرية محددة.

كلمات مفتاحية: hydrothermal، مركبات النانو، أفلام رقيقة، CuO/PS، CuO/PVC، PbO/PS، PbO/PVC، Raman، FT-IR، DRX، AFM، الامتصاص فوق البنفسجي- مرئي، الانبعاث الضوئي.

Fabrication and characterization of Metal oxides/polymers hybrid nanocomposites

Abstract

Thin films of metal oxides/polymers nanocomposites were deposited on glass substrates by Spin-Coating and Dip-Coating techniques. The nanocomposites were elaborated by inserting, in the matrices of polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC) polymers, of nanoparticles of metal oxides such as copper oxide (CuO) and lead oxide (PbO). The nanoparticles of semiconductor CuO and PbO were synthesized beforehand by the hydrothermal method. The x-ray diffraction characterization of the obtained powders have revealed a monoclinic phase for CuO crystallites and an orthorhombic phase for PbO. The size of the crystallites of the two semiconductors is of a nanometric order. Calcul the of gap energy indicate a shift towards high energies compared to massive crystals. This shift is due to the effect of the quantum confinement induced by the nanometric size of the crystallites of the semiconductors. These nanocrystals are used for the preparation of the nanocomposites of CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS and PbO/PVC by simple insertion of CuO and PbO nanoparticles in the PS and PVC polymers. The analysis of the elaborated nanocomposites by X-ray diffraction has allowed to notice the incorporation of the CuO and PbO crystallites into the PS and PVC polymers matrixes and analysis by Raman and infrared spectroscopies has confirmed the presence of CuO and PbO crystallites in the PS and PVC matrixes by revealing specific vibration modes to the Cu-O and Pb-O bonds. The surface morphology and topography of thin films of nanocomposites were highlighted with the help of atomic force microscopy (AFM) and have shown homogeneous dispersion of CuO and PbO crystallites and a low surface roughness. the characterization by measurement of the optical absorption in the UV-Visible domain allows to observe the increase in optical absorption which is attributed to CuO and PbO nanocrystallites because PS and PVC are optically transparent in the UV-Visible domain. A shift of the gap energy of the nanocomposites compared with the gap energy of the pure polymers and the massive crystallites of CuO and PbO was observed. This variation in gap energy is the result of the new optical behavior of the prepared nanocomposites. The optical characterization by the measure of the photoluminescence has shown that the elaborated samples present intense luminescence bands in the visible range, hence the possibility of consider these matrices as optically active media and can be used for the making devices of specific optics properties.

Keywords: Hydrothermal synthesis, Nanocomposites, thin films, CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS, PbO / PVC, DRX, FT-IR, Raman, AFM, UV-Visible Absorption, Photoluminescence.

Résumé

Des films minces de nanocomposites d'oxydes métalliques/polymères ont été déposés sur des substrats en verre par les techniques Spin-Coating et Dip-Coating. Les nanocomposites ont été élaborés par l'insertion, dans les matrices des polymères polystyrène (PS) et chlorure de polyvinyle (PVC), de nanoparticules d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde de plomb (PbO). Les nanoparticules des semi-conducteurs CuO et PbO ont été synthétisées préalablement par la méthode hydrothermale. La caractérisation par la diffraction X des poudres obtenues a révélé une phase monoclinique pour les cristallites de CuO et une phase orthorhombique pour le PbO. La taille des cristallites des deux semi-conducteurs est d'ordre nanométrique. Le calcul de l'énergie de gap indique un décalage vers les hautes énergies par rapport à celui des cristaux massifs. Ce décalage est dû à l'effet du confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites des semi-conducteurs. Ces nanocristaux sont utilisés pour la préparation des nanocomposites de CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS et PbO/PVC par simple insertion des nanoparticules CuO et PbO dans les polymères PS et PVC. L'analyse des nanocomposites élaborés par la diffraction X a permis de constater l'incorporation des cristallites de CuO et de PbO dans les matrices des polymères PS et PVC et l'analyse par les spectroscopies Raman et infrarouge a confirmé la présence des cristallites de CuO et de PbO dans les matrices PS et PVC en révélant des modes de vibration spécifiques aux liaisons Cu-O et Pb-O. La morphologie de la surface et la topographie des films minces des nanocomposites ont été mis en évidence à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) et ont montré une dispersion homogène des cristallites de CuO et de PbO et une faible rugosité de surface. La caractérisation par mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible a permis d'observer une augmentation de l'absorption optique qui est attribuée aux nanocristallites de CuO et de PbO car le PS et le PVC sont optiquement transparents dans le domaine UV-Visible. Un décalage de l'énergie de gap des nanocomposites par rapport à l'énergie de gap des polymères purs et des cristallites de CuO et PbO a été observé. Cette variation de l'énergie de gap est le résultat du nouveau comportement optique des nanocomposites préparées. La caractérisation optique par la mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes de luminescence intenses dans le domaine visible d'où la possibilité de considérer ces matrices comme des milieux actifs optiquement et peuvent être utilisés pour la fabrication de dispositifs à propriétés optiques spécifiques.

Mots clés : Synthèse hydrothermale, Nanocomposites, Films minces, CuO/PS, CuO/PVC, PbO/PS, PbO/PVC, DRX, FT-IR, Raman, AFM, Absorption UV-Visible, photoluminescence.