



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



Université Blida 1

Faculté de Technologie

Département Génie Des Procédés

Mémoire de fin d'étude en vue d'obtention

Du diplôme de Master

Option : Génie Des Procédés Des Matériaux

Thème

Caractérisation électrique d'un
polymère PMMA/TiO₂ dopé à Al₂O₃
pour application solaire

Présenté par

Belhadji Nesrine

Atrouche Rania

Taibi Doudja

Juré de soutenance

Président : M. Lazhari Mouloud	(MCA)	Université de Blida 1
Examinatrice : Mme. Bourayou Nabila	(MCB)	Université de Blida 1
Co-promoteur : M. Saoudi Elyes	(MAA)	Université de Blida 1
Promoteur : M. Maifi Lyes	(MRB)	Centre de Recherche en Technologies de Semi-conducteurs pour Énergétique CRTSE

Promotion 2023



Remerciement

Nous remercions Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé, la sérénité et la foi.

Nous tenons à notre reconnaissance à notre promoteur Mr MAIFI LYES et à nous la remercier vivement de nous avoir encadré, Orienté, Conseillé et les moments qu'on a passés ensemble, Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour son aide, sa disponibilité et sa persévérance pour que nous puissions et ses précieux pour faire aboutir ce travail.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre Co-promoteur Mr SAOUDI ELYES pour tous ses efforts, pour les ou lien disponibilité et sa persévérance pour nous puissions terminer ce travail.

A notre responsable de l'option Génie des procédés des matériaux Mme ZERMANE FAIZA pour sa disponibilité et ses encouragements.

Nous tenons à remercier à toute l'équipe de centre de recherche des technologies de semi-conducteur pour l'énergétique (El-Harrach), aussi a tout l'équipe de laboratoire d'université de Constantine pour leur aide et leur disponibilité.





Dédicace

A ma très chère mère : Djamila

*Quoi que je fasse ou que dise, je ne saurai point te remercier
Comme il se doit. Ton affection me couvre ta bienveillance me guide et ta présence
à toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

A mon très cher père : M'Hamed

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

*A mes très chers frères **Abd Raouf** et **Yasser** et ma belle sœurs **Amina***

Pour leur Appui et leur encouragement.

*Je dédie également mes remerciements à toute la famille **BELHADJI***

*Et à tous **mes amis** et tous **mes camarades** de la promotion 2023.*

Nesrine





Dédicace

*À ChatGPT, mon mentor virtuel, pour m'avoir guidé à travers les domaines
infinis du savoir.*

*À Bard, le magicien des mots, pour avoir insufflé l'inspiration dans mon
parcours académique.*

*À notre encadrant MAIFI LYES, la boussole inestimable de notre mémoire,
pour votre orientation éclairée.*

*Et à mes chats, pour les moments de sérénité au cœur de la tourmente de
la recherche.*

*Cette thèse est dédiée avec une sincère reconnaissance envers chacun
d'entre vous.*

Rania





Dédicace

À ma chère sœur Horia Taibi et mes chères amies Soumia et Rania

*Je suis profondément reconnaissant pour votre soutien constant tout au long
de mon parcours académique.*

Votre présence précieuse et votre inspiration ont été essentielles.

Merci du fond du cœur.

Je vous souhaite un avenir radieux et rempli de succès.

*Votre soutien m'a aidé à surmonter les défis et à accomplir cet important
succès. Votre présence restera gravée dans ma mémoire.*

*Merci encore pour tout. Que votre vie soit emplie de bonheur et de
nouvelles réalisations.*

Doudja



ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى حل المشكلات المرتبطة بألواح الطاقة الشمسية الكهروضوئية المصنوعة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) والتي تتأثر بالحرارة العالية.

لتحقيق ذلك، نستخدم حرارة الانصهار للمادة المتغيرة في طورها الصلب والسائل لتبريدها. ولمنع التسربات أثناء المرحلة السائلة، نستخدم البوليمر بولي ميثاكريلات الميثيل (PMMA) كداعم.

ومع ذلك، فإن أحد عيوب هذه المواد هو توصيلتها الحرارية المنخفضة، والتي قمنا بحلها عن طريق إضافة جسيمات أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) بنسبة 10%، 20% و30%. تهدف هذه الخطوة إلى زيادة كفاءة الألواح الشمسية.

الكلمات المفتاحية: مواد متغيرة الطور، بولي ميثاكريلات الميثيل، أكسيد الألومنيوم، الألواح الشمسية الكهروضوئية، التعزيز.

Résumé :

Ce travail a pour objectif de résoudre les problèmes liés aux panneaux solaires photovoltaïques fabriqués en dioxyde de titane (TiO_2) qui sont affectés par les hautes températures.

Pour ce faire, nous utilisons la chaleur latente des matériaux à changement de phase, à la fois en phase solide et liquide, afin de les refroidir. Pour prévenir les fuites lors de la phase liquide, nous utilisons le polymère Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) comme support.

Cependant, un inconvénient de ces matériaux est leur faible conductivité thermique, que nous avons résolu en dopant avec des particules d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à des concentrations de 10 %, 20 % et 30 %. Cette démarche vise à augmenter l'efficacité des panneaux solaires.

Mots-clés : Matériaux à changement de phase, PMMA, Al_2O_3 , panneaux solaires photovoltaïques, dopage.

Abstract:

This work aims to solve the problems associated with photovoltaic solar panels made of titanium dioxide (TiO_2) that are affected by high temperatures.

To do this, we use the latent heat of phase change materials, both in solid and liquid phases, to cool them. To prevent leaks during the liquid phase, we use the polymer Polymethyl methacrylate (PMMA) as a support.

However, one drawback of these materials is their low thermal conductivity, which we have solved by doping with aluminum oxide (Al_2O_3) particles at concentrations of 10%, 20%, and 30%. This approach aims to increase the efficiency of solar panels.

Keywords: Phase change materials, Polymethyl methacrylate, aluminum oxide, photovoltaic solar panels, doping.

Liste Des Abréviations

Liste Des Abréviations

TiO₂ : Dioxyde de titane.

Al₂O₃ : L'oxyde d'aluminium.

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle.

PC : Le polycarbonate.

FT-IR : Infrarouge à Transformation de Fourier.

PL : Photoluminescence.

MEB : Microscope électronique à balayage.

DRX : La diffraction des rayons X.

THF : Tétrahydrofurane.

UV : Ultra-violet.

λ : longueur d'onde.

A decorative rectangular frame with rounded corners and a double-line border, centered on the page.

Tableau Des Matières

Tableau Des Matières

Tableau Des Matières

Remerciment

Dédicaces

Résumé

Tableau Des Matières

Liste des abréviations

Liste des figure

Liste des tableaux

Introduction générale 1

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction..... 5

I.2. Généralites sur les nanoparticules 5

I.2.1. Définition..... 5

I.2.2. Propriétés 5

I.2.3. Domaines d'utilisation..... 7

I.3. Les semi-conducteurs 9

I.3.1. Définition..... 9

I.4. Generalites sur l'oxyde de titane TiO_2 10

I.4.1. Définition..... 10

I.4.2. Propriétés 10

I.4.3. Principe de fonctionnement 11

I.4.4. Utilisations..... 12

I.4.5. Avantages et inconvénients 13

Tableau Des Matières

I.5. Généralité sur PMMA.....	14
I.5.1. Définition.....	14
I.5.2. Propriétés	15
I.5.3. Utilisation de PMMA	16
I.5.4. Avantages et inconvénients	17
I.6. Généralités sur l' Alumine Al_2O_3	18
I.6.1. Définition.....	18
I.6.2. Propriétés de l' Alumine.....	18
I.6.3. Applications de l' Alumine.....	19
I.6.4. Avantages et inconvénients	19
I.7. Conclusion	20

CHAPITRE II: TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

II.1. Introduction	22
II.2. Généralités sur DRX	22
II.2.1. Définition	22
II.2.2. Principe.....	22
II.3. Généralités sur la Microscopie Electronique à Balayage MEB	24
II.3.1. Définition	24
II.3.2. Principe de fonctionnement de la MEB	24
II.3.3. Applications de la MEB	25
II.3.4. Avantages de la MEB.....	25
II.4. Spectroscopie de photoluminescence PL	25
II.4.1. Définition	25
II.4.2. Principe.....	26
II.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FT-IR	27

Tableau Des Matières

II.5.1. Principe.....	27
II.5.2. Appareillage et protocole	28
II.6. Conclusion.....	29

CHAPITRE III: MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction.....	32
III.2. Explication de la technique Sol-Gel.....	32
III.2.1. Le procédé Sol-Gel	32
III.2.2. Le principe	32
III.2.3. Avantages et inconvénients du Sol-Gel	33
III.3. Matériels utilisées	34
III.4. Elaboration des nanopoudres de TiO ₂	35
III.4.1. Produits chimiques utilisés	35
III.4.2. Méthode de synthèse.....	38
III.5. Techniques de caractérisations.....	41
III.6. Conclusion	41

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction.....	43
IV.2. Résultat du DRX.....	43
IV.3. Résultat du MEB.....	44
IV.4. Résultat du PL.....	45
IV.5. Résultat du FT-IR	46
IV.6. Conclusion	47
CONCLUSION GENERALE.....	48
BIBLIOGRAPHIE.....	51

Liste Des Figures

Liste Des Figures

Figure I.1 : Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.

Figure I.2 : Les applications du dioxyde de titane.

Figure I.3 : Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA).

Figure II.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Figure II.2 : La microscopie électronique à balayage (MEB).

Figure II.3 : principe d'absorption et d'émission spontanée.

Figure II.4 : La bande photoluminescence de CRTSE.

Figure II.5 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.

Figure III.1 : Etapes suivies durant le procédé sol-gel.

Figure III.2 : Les différents matériels utilisés.

Figure III.3 : échantillon de poudre Acide citrique Monohydrate.

Figure III.4 : Poly méthacrylate de méthyle.

Figure III.5 : Oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

Figure III.6 : Les étapes de préparation du TiO_2 .

Figure III.7 : Les étapes de préparation du TiO_2 dopé avec Al_2O_3 .

Figure III.8 : Les étapes de préparation $TiO_2/PMMA$ dopé avec Al_2O_3 .

Figure IV.1 : Analyse de diffraction des rayons X.

Figure IV.2 : Image de MEB (CRTSE) TiO_2 recuit $450^\circ C$ x2500 (a) et x5000 (b).

Figure IV.3 : Image de MEB (CRTSE) TiO_2 recuit $450^\circ C$ x2500 (c) et x5000 (d).

Figure IV.4 : Analyse par photoluminescence de TiO_2 pur et dopé.

Figure IV.5 : Analyse par spectrométrie infrarouge de Fourier (FT-IR).

Liste Des Tableaux

Liste Des Tableaux

Tableau I.1 : les Avantages et inconvénients de TiO_2 .

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de PMMA.

Tableau I.3 : les avantages et inconvénient de l'alumine.

Tableau III.1 : Propriétés thermo chimique dioxyde de titane.

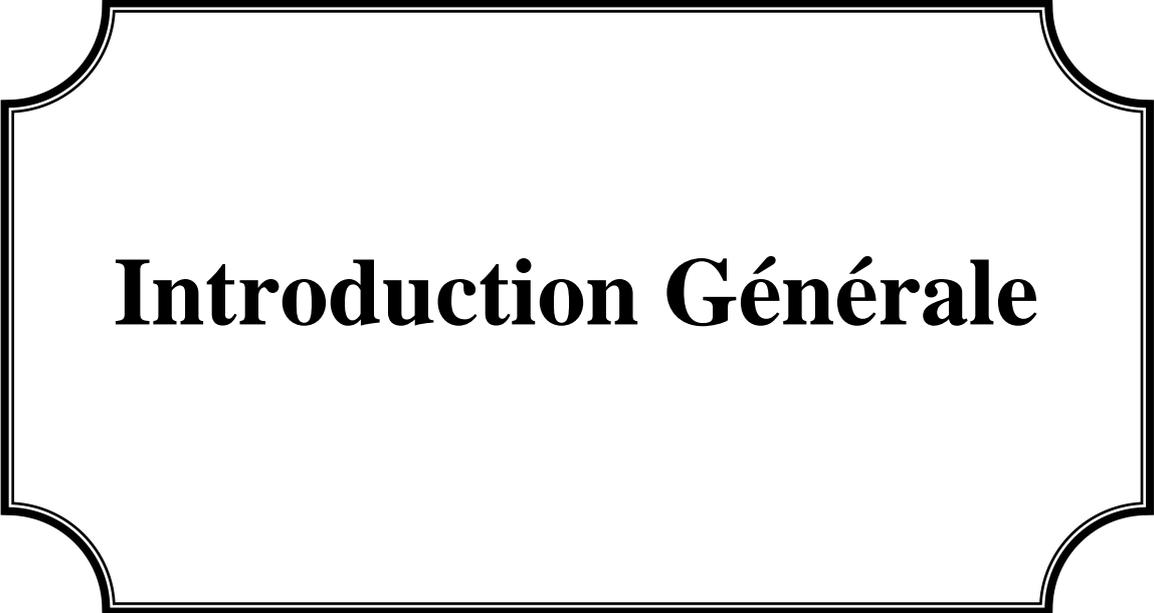
Tableau III.2 : Propriétés thermo chimique d'Acide de citrique monohydrate.

Tableau III.3 : Propriétés thermo physiques et chimique de PMMA.

Tableau III.4: Propriétés thermo chimique d'Acide de citrique monohydrate.

Tableau III.5: Propriétés thermo chimique d'éthanol.

Tableau III.6 : Quantité de Al_2O_3 prépare à partir de 1g de TiO_2 .



Introduction Générale

Introduction Générale

Il a été observé que les performances des panneaux photovoltaïques diminuent avec l'augmentation de la température du module. Les jours ensoleillés, les modules photovoltaïques peuvent être 35°C plus chauds que la température ambiante, ce qui peut sérieusement affecter leurs performances et leur efficacité électrique. De nombreuses études et recherches se sont concentrées sur le développement de nouvelles méthodes et de nouveaux matériaux pour réduire la température des panneaux solaires photovoltaïques.

Ces dernières années, le semi-conducteur Oxyde de Titan TiO_2 a suscité un grand intérêt dans les industries électronique et énergétique. Ce semi-conducteur de type n, composé d'éléments abondants, non-toxiques et biocompatibles, présente plusieurs propriétés remarquables, telles qu'une largeur de bande interdite de 3,25 eV à température ambiante, une grande énergie de liaison de l'exciton de 50 MeV et une mobilité électronique d'environ $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces propriétés sont intéressantes pour son application dans les capteurs, en tant que couche mince conductrice transparente ou en poudre. Dans ce travail, nous nous intéressons à fabriquer et synthétiser de poudres de TiO_2 pures et dopées par des nanoparticules métalliques, ainsi qu'à l'étude de l'influence de ces poudres sur le rendement en analysant leurs caractéristiques optiques, spectroscopique et structurelles.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres avec une introduction et conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter quelques rappels sur les nanoparticules, les matériaux semi-conducteurs, notions d'oxyde de Titan, d'Alumine et ainsi que de PMMA pour les applications solaires.

Le second chapitre, nous allons passer en revue les principales stratégies de caractérisation des données qui ont été utilisées dans cette étude. Nous examinerons des techniques d'analyse structurelle et microstructurale, telles que la diffraction des rayons X (DRX). Nous terminerons par la caractéristique optique spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge, (transmission infrarouge) et nécessaires aux applications visées.

Le troisième chapitre, nous étudions la préparation et élaborations des échantillons de TiO_2/PMMA pure et dopée par l'Alumine à 10%, 20% et 30% pour l'utilisation poudres

Introduction Générale

et en couches minces dans les applications solaires. On étudie l'influence de dopage pour calculer le nouveau gap de semi-conducteur.

Le quatrième chapitre, est une synthèse des résultats obtenus à partir des travaux expérimentaux réalisé. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation expérimentale sont réalisées sur les échantillons élaborés, de dopage ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

On termina cette étude par conclusion générale et perspectives.

CHAPITRE I

Étude Bibliographique

I.1 INTRODUCTION :

Dans le premier chapitre porte sur des généralités sur les semi-conducteurs et les nanoparticules.

Ensuite, nous aborderons l'oxyde de titane TiO_2 en général dans un deuxième temps nous allons présenter le PMMA et Al_2O_3 .

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOPARTICULES :

I.2.1 Définition :

Une nanoparticule est une particule microscopique dont la taille est mesurée en nanomètres (nm). Elle est définie comme une particule d'au moins une dimension <200 nm. Les nanoparticules sont des particules colloïdales solides dont la taille varie de 10 nm à 1000 nm [1].

I.2.2 Propriétés :

Les nanoparticules présentent des propriétés qui sont en fonction de leur composition, leur structure, et de la surface exposée ainsi que de leur procédé de synthèse. Cependant, quelle que soit leur origine, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension [2].

a. Propriétés mécaniques :

L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité. L'exemple ci-dessous présente un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid.

b. Propriétés électriques :

Conductivité électrique de matériaux réputés isolants. Dans l'exemple ci-dessous, la conductivité électrique est l'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique l'atteint 3345 S/m pour un ajout de 15 % volume de nanotubes

Étude Bibliographique

de carbone de type mono feuillet dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13% ordres de grandeur de la valeur initiale [3].

c. Propriétés optiques :

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Les nanoparticules métalliques exhibent une résonance plasmon de surface. Les caractéristiques (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) de cette dernière dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules [4].

d. Propriétés magnétiques :

Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. À haute température, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition vers un état paramagnétique. En effet, l'énergie thermique désorganise le système et vient contre l'alignement, laissant une orientation aléatoire des moments magnétiques. La température de transition est appelée température de Curie. Celle-ci décroît avec la taille du matériau étudié. Au-dessous d'une certaine taille, le système se comporte comme un matériau paramagnétique du point de vue de sa courbe d'aimantation, même en-dessous de sa température de Curie, alors qu'il devrait être ferromagnétique. C'est le super paramagnétisme [4].

e. Propriétés de barrière :

Dans les nano composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. Les lamelles de silicate sont imperméables à l'eau et aux gaz [3].

f. Propriétés thermiques :

Il est bien connu que les métaux NPs ont des conductivités thermiques plus élevées que celles des fluides sous forme solide. Par exemple, la conductivité thermique du cuivre à

Étude Bibliographique

température ambiante est environ 700 fois supérieure à celle de l'eau et environ 3000 fois supérieure à celle de l'huile motrice. Même les oxydes comme l'alumine ont une conductivité thermique supérieure à celle de l'eau. Par conséquent, les fluides contenant des particules solides en suspension devraient présenter des conductivités thermiques significativement améliorées par rapport à celles des fluides conventionnels de transfert de chaleur [5].

g. Inflammabilité :

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposites silicate polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [3].

h. Propriétés catalytiques :

La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. Ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène [4].

I.2.3 Domaines d'utilisation :

Au niveau industriel, les nouvelles propriétés des nanoparticules sont perçues comme des opportunités dans de nombreux domaines d'application. Les nanoparticules sont utilisées dans différents secteurs d'activités. Sont cités ci-dessous dans une liste non exhaustive, des domaines d'application accompagnés d'exemples : [6]

a. En médecine :

➤ Sous forme de micelles ou liposomes, les nanoparticules permettent de délivrer des substances agissant sur les tumeurs ;

Étude Bibliographique

➤ L'utilisation de nanoparticules revêtues d'oxyde de fer permet de casser les enveloppes bactériennes ainsi le traitement est plus efficace contre les affections bactériennes chroniques ;

➤ Des chercheurs de l'Université Rice ont démontré que des nanoparticules d'oxyde de cérium agissent comme des antioxydants pour éliminer les radicaux libres d'oxygène présents dans la circulation sanguine à la suite d'une blessure traumatique. Les nanoparticules absorbent les radicaux libres d'oxygène, les libèrent sous une forme moins dangereuse, puis elles recommencent avec d'autres radicaux libres et ainsi de suite ;

➤ D'autres chercheurs ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser des nanoparticules de carbone appelées nano-diamants. Associées à des médicaments de chimiothérapie elles permettent de traiter les tumeurs cérébrales, un des avantages étant leur capacité à pénétrer la barrière hémato-encéphalique.

b. En industrie :

➤ Une peau synthétique, que l'on peut retrouver dans les prothèses a démontré à la fois une capacité d'auto-guérison et une capacité à ressentir la pression. Le matériel est un composite de polymères et de nanoparticules de nickel. En pratique si le matériau est porté au moment d'une coupure, celle-ci est refermée dans les 30 minutes, de plus la résistance électrique du matériau change avec la pression donnant une capacité à ressentir cette dernière proche de la sensation du toucher ;

➤ Les nanoparticules de silicate peuvent être utilisées comme barrière aux gaz (oxygène par exemple) ou moisissures dans des films plastiques utilisées dans les emballages. Cela permet de diminuer la détérioration et le dessèchement des aliments ;

➤ Dans le textile, les nanoparticules d'argent permettent de tuer des bactéries, rendant les vêtements résistants aux odeurs.

c. Dans l'énergie et l'électronique :

➤ Des chercheurs ont découvert que la lumière du soleil, concentrée sur des nanoparticules peut produire de la vapeur à haute efficacité énergétique. Cette découverte

Étude Bibliographique

pourrait être très intéressante pour des pays en développement sans électricité afin par exemple de purifier l'eau ou désinfecter des instruments médicaux ;

➤ Des nanoparticules de silicone à la surface des anodes implantées dans les batteries au lithium-ion augmentent la puissance de ces batteries et réduisent le temps de recharge.

d. Pour l'environnement :

➤ Des chercheurs se sont intéressés aux propriétés photo catalytiques des nanoparticules d'oxyde de cuivre et de tungstène, elles peuvent transformer l'huile en composés biodégradables. Déposées à l'intérieur d'une grille qui offre une grande surface de réactions, les nanoparticules activées par les rayons du soleil sont utilisées dans l'eau afin de réaliser un nettoyage des déversements de pétrole ;

➤ Les nanoparticules d'or incorporées dans de l'oxyde de manganèse poreux sont capables de dégrader les polluants volatils présents dans l'air.

➤ Pour revenir au traitement d'eau ; les nanoparticules d'oxyde de fer sont utilisées pour éliminer l'arsenic présent dans les puits et les nanoparticules de fer permettent une élimination du tétrachlorure de carbone dans l'eau souterraine.

I.3. LES SEMI-CONDUCTEURS :

I.3.1 Définition :

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX^{ème} siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie [7].

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [8] dont la conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs. Cette conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau). [9]

Dans les semi-conducteurs, le gap faible permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique, ainsi le semi-

Étude Bibliographique

conducteur " intrinsèque" en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant a une conductivité qui augmente avec la température. [10]

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium. [11]

I.4. GÉNÉRALITÉS SUR L'OXYDE DE TITANE TiO_2 :

I.4.1 Définition :

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes [12]. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO_2 d'être employé [13].

I.4.2 Propriétés :

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un composé chimique très courant qui présente de nombreuses propriétés intéressantes. Voici quelques-unes de ses principales propriétés, accompagnées de sources d'information pour approfondir chaque aspect :

a. Propriétés physiques :

- Le TiO_2 est un solide cristallin blanc avec une structure de type rutile ou anatase, en fonction des conditions de préparation et de température ; [14]
- Il a une masse molaire de 79,87 g/mol et une densité d'environ 4,26 g/cm³ ; [15]
- Le TiO_2 est insoluble dans l'eau, mais il peut réagir avec des acides forts ou des bases pour former des sels correspondants. [16]

b. Propriétés optiques :

- Le TiO_2 est un matériau à large bande interdite, ce qui signifie qu'il est transparent dans le visible et absorbe principalement dans l'UV ; [17]

Étude Bibliographique

➤ Il présente une forte réflectivité, ce qui lui confère des propriétés de blancheur et de brillance ; [18]

➤ Le TiO_2 est utilisé dans de nombreuses applications optiques, telles que les filtres UV, les revêtements réfléchissants et les dispositifs d'émission de lumière. [19]

c. Propriétés catalytiques :

➤ Le TiO_2 est un catalyseur photochimique efficace, utilisé dans des réactions d'oxydation, de réduction et de dégradation de polluants organiques ; [20]

➤ Il peut générer des paires électron-trou sous irradiation UV, ce qui permet des réactions photo catalytiques ; [21]

➤ Le TiO_2 est utilisé dans des applications telles que la dégradation des polluants dans l'eau, la production d'hydrogène et la purification de l'air. [22]

d. Propriétés électriques :

➤ Le TiO_2 est généralement considéré comme un isolant électrique en raison de sa large bande interdite, mais il peut devenir conducteur sous certaines conditions, comme les dopages appropriés ou l'exposition à des rayonnements ; [23]

➤ Il est utilisé dans des dispositifs électroniques tels que les mémoires non volatiles, les capteurs et les diodes électroluminescentes ; [24]

➤ Le TiO_2 présente également des propriétés de piézoélectricité et de pyroélectricité. [25]

I.4.3 Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement du TiO_2 peut varier en fonction de son utilisation :

➤ En tant que photocatalyseur : Le TiO_2 est capable de catalyser des réactions de dégradation de polluants organiques sous l'effet de la lumière UV. Ce processus est basé sur la création de paires électron-trou dans le matériau sous l'effet de la lumière, qui réagissent ensuite avec les molécules polluantes pour les dégrader. [26]

Étude Bibliographique

➤ En tant que matériau de revêtement : Le TiO_2 peut être utilisé pour ses propriétés de réflexion de la lumière, ce qui le rend utile comme matériau de revêtement pour les bâtiments, les voitures et les produits de consommation. [27]

➤ En tant que pigment : Le TiO_2 est utilisé comme pigment blanc dans de nombreuses applications, y compris les peintures, les plastiques et les cosmétiques. Son pouvoir couvrant et sa stabilité chimique en font un choix populaire. [28]

I.4.4 Utilisations :

➤ Utilisation dans les cosmétiques : Le TiO_2 est utilisé comme un filtre solaire efficace dans les crèmes et les lotions solaires. Il est également utilisé dans les cosmétiques pour ses propriétés opacifiantes et blanchissantes. [29]

➤ Utilisation dans les revêtements de surface : Les revêtements de surface contenant du TiO_2 ont des propriétés autonettoyantes et antifongiques, ce qui les rend utiles pour les bâtiments, les panneaux de signalisation routière, les peintures de voiture, etc. [30]

➤ Utilisation en Photocatalyse : Le TiO_2 est un photocatalyseur efficace dans la dégradation des polluants organiques dans l'eau et l'air, en raison de sa capacité à produire des radicaux libres sous l'effet de la lumière UV. [31]

➤ Utilisation dans les produits alimentaires : Le TiO_2 est utilisé comme additif alimentaire pour blanchir et opacifier les aliments, tels que les bonbons, les confiseries et les desserts laitiers. [32]

➤ Utilisation en énergie solaire : Le TiO_2 est utilisé comme matériau de l'électrode dans les cellules solaires à colorant pour générer de l'électricité à partir de l'énergie solaire. [33]

Étude Bibliographique



-a-



-b-



-c-



-d-

Figure I.1 : Les applications du dioxyde de titane

I.4.5 Avantages et inconvénients :

Le TiO_2 est un matériau polyvalent avec une large gamme d'applications. Cependant, il présente également certains inconvénients. Voici quelques-uns des principaux avantages et inconvénients de ce matériau :

Étude Bibliographique

Tableau I.1 : les Avantages et inconvénients de TiO₂

Avantages	Inconvénients
Le TiO ₂ est un matériau abondant, peu coûteux et non toxique. [34]	Le TiO ₂ a une faible conductivité électrique, ce qui limite son utilisation dans les applications électroniques. [38]
Il possède des propriétés photocatalytiques utiles pour la dégradation des polluants dans les eaux usées et l'air. [35]	Le TiO ₂ cristallin peut être toxique pour les cellules pulmonaires en cas d'inhalation de poussières fines. [39]
Les revêtements à base de TiO ₂ peuvent améliorer la résistance à l'usure, à la corrosion et aux rayures des surfaces métalliques. [36]	L'utilisation de nanoparticules de TiO ₂ dans les produits alimentaires soulève des préoccupations en matière de sécurité alimentaire. [40]
Le TiO ₂ est également utilisé comme pigment pour les peintures, les cosmétiques et les aliments. [37]	

I.5. GÉNÉRALITÉ SUR POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE :

I.5.1. Définition :

Le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) est polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (Figure I.2). Sa transparence, Son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylate.

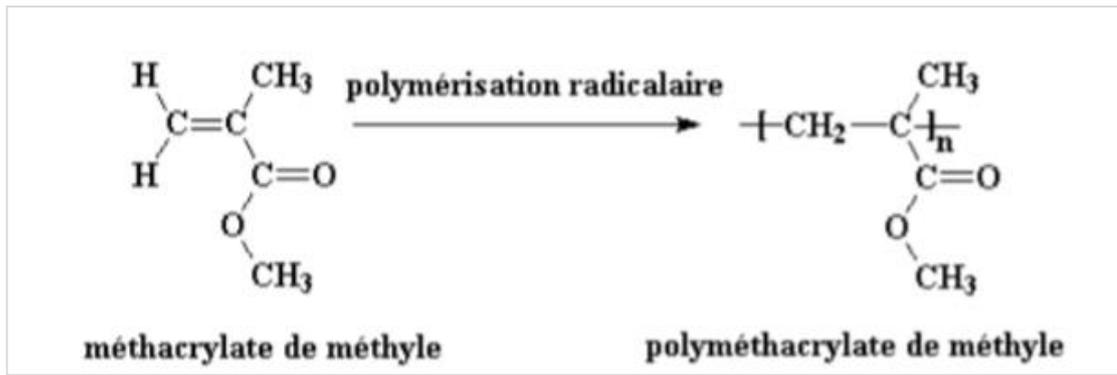


Figure I.2 : Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et/ou de résistance aux rayures.

Le PMMA a été produit pour la première fois en 1933, par la société Röhm and Hass.

Les plus grandes marques de PMMA sont Altuglas, Plexiglas et Diakom. [41]

I.5.2. Propriétés :

Voici les propriétés du PMMA avec une brève explication et leurs sources correspondantes :

a. Transparence optique élevée :

Le PMMA présente une transparence optique élevée, ce qui en fait un matériau idéal pour les applications nécessitant une transmission de la lumière, telles que les vitrages, les lentilles et les écrans. Il offre une excellente clarté visuelle ; [42]

b. Résistance aux intempéries et aux rayons UV :

Le PMMA présente une bonne résistance aux intempéries et aux rayons ultraviolets (UV), ce qui le rend approprié pour une utilisation en extérieur. Il conserve sa transparence et sa résistance mécanique même lorsqu'il est exposé à des conditions environnementales difficiles. [43]

Étude Bibliographique

c. Bonne résistance chimique :

Le PMMA présente une bonne résistance chimique, ce qui signifie qu'il est capable de résister à l'attaque de nombreux produits chimiques couramment utilisés. Il est moins susceptible d'être endommagé ou altéré par des substances corrosives. [44]

d. Faible conductivité thermique :

Le PMMA a une faible conductivité thermique, ce qui signifie qu'il ne conduit pas bien la chaleur. Cela peut être bénéfique dans certaines applications où l'isolation thermique est souhaitée pour éviter les pertes de chaleur ou la transmission de températures élevées. [45]

e. Facilité de mise en forme et de fabrication :

Le PMMA est facile à façonner et à fabriquer. Il peut être moulé dans différentes formes et tailles, ce qui le rend polyvalent et adapté à de nombreuses applications. Sa facilité de manipulation permet une production efficace et économique. [46]

I.5.3. Utilisation de PMMA :

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [47] :

- Les applications industrielles : cadrand, hublots et capots de machines à laver, chaîne hifi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptique de contrôle de trafic routier et ferroviaire.
- L'ameublement et décoration : salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- Le sanitaire : baignoires, bacs à douche, lavabos (pièce thermoformées et colorées).
- Le bâtiment concernant tout particulièrement :
 - ✓ Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, pare-soleil, brise vent) ;
 - ✓ L'éclairage : dômes, coupes, voutes, survitrage ;

Étude Bibliographique

- ✓ La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- Les loisirs : articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches.....
- L'optique et l'électronique : les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour lentilles, les épiscopes.....
- L'électrochimie : pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports dives.
- La médecine : il a une bonne compatibilité avec le tissu humain :
 - ✓ Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides ;
 - ✓ Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.
- L'aéronautique : utilisée dans les verrières, hublots, capots d'avions.

I.5.4. Avantages et inconvénients :

Nous présentons ci-dessous quelques avantages et inconvénients du PMMA [48] :

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de PMMA

Avantage	Inconvénients
Transparence exceptionnelle	Faible tenue en température limitée (80°C)
Bonne tenue aux ultra-violets	Résistance chimique très moyenne
Surface brillante	Fendillement sous charge possible
Thermoformage aisé	Faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants
Possibilité de coulée	Inflammabilité
Facile à coller	Attraction de poussières
Excellentes propriétés optique	
Bonne résistance aux chocs électrique.	

Étude Bibliographique

I.6. GÉNÉRALITÉS SUR L'ALUMINE Al_2O_3 :

I.6.1 Définition :

L'alumine, ou oxyde d'aluminium, est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc inodore insoluble dans l'eau est le deuxième oxyde métallique le plus abondant de la croûte terrestre après la silice. Il en existe plusieurs formes : la bayerite, la bohémite et le corindon.

I.6.2 Propriétés de l'alumine :

L'alumine présente un certain nombre de propriétés intéressantes. Voici quelques-unes de ces propriétés :

a. Résistance à la chaleur :

L'alumine possède une excellente résistance à des températures élevées. Elle conserve sa stabilité structurelle et ses propriétés mécaniques jusqu'à des températures de l'ordre de 2000 °C [49]

b. Rigidité et dureté élevées :

L'alumine est un matériau céramique qui offre une grande rigidité et une dureté élevée. Cela en fait un matériau utilisé dans des applications nécessitant une résistance à l'usure et une durabilité, comme les outils de coupe et les revêtements résistants à l'abrasion [50].

c. Isolant électrique :

L'alumine est un bon isolant électrique. Sa conductivité électrique est très faible, ce qui en fait un matériau adapté aux applications nécessitant une isolation électrique, telles que les isolateurs et les substrats électroniques [51].

d. Résistance à la corrosion :

L'alumine est résistante à la corrosion chimique, en particulier à l'attaque acide. Cela en fait un matériau utilisé dans les environnements corrosifs, tels que l'industrie chimique et les applications liées aux produits chimiques [52].

Étude Bibliographique

e. Transparence optique :

L'alumine peut être fabriquée sous forme transparente, ce qui lui confère des applications optiques. Elle est utilisée dans les fenêtres et les composants optiques, notamment en raison de sa transparence dans le domaine de l'ultraviolet. [53]

I.6.3 Applications de l'alumine :

Grace à ses différentes propriétés, le domaine d'utilisation de cet alliage est très vaste ; on cite : [54]

- Chimique : Utilisation comme barrière anti-diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- Mécanique : Protection contre l'usure et l'érosion par des particules.
- Thermique : Couche de protection thermique.
- Corrosion et oxydation : Protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- Électronique : Couche de passivation, oxyde de grille, masquage en photolithographie.
- Optique : Réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.

I.6.4 Avantages et inconvénients :

Nous présentons ci-dessous quelques avantages et inconvénients d' Al_2O_3 :

Tableau I.3 : les avantages et inconvénient de l'alumine

Avantages	Inconvénients
Haute résistance mécanique et dureté [55]	Fragilité en cas de chocs ou de contraintes mécaniques élevées [59]
Excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation [56]	Conductivité thermique relativement faible [60]
Bonne stabilité thermique [57]	Coût plus élevé par rapport à d'autres matériaux céramiques [61]

Haute résistance à l'usure [58]	
---------------------------------	--

I.7. CONCLUSION :

Ce chapitre a permis de comprendre l'importance des nanoparticules et des semi-conducteurs dans divers domaines scientifiques et technologiques. Il a aussi posé les bases de notre étude approfondie sur les propriétés et applications spécifiques de l'oxyde de titane TiO_2 , du PMMA et de l' Al_2O_3 . Ces matériaux et leurs propriétés uniques offrent un grand potentiel pour une variété d'applications industrielles et technologiques, ouvrant la voie à de nouvelles avancées scientifiques et techniques dans différents domaines.

CHAPITRE II

Techniques De Caractérisations

II.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons telles que la diffraction des rayons X DRX, le microscope électronique à balayage MEB, la spectroscopie de photoluminescence PL, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.

II.2. GÉNÉRALITÉS SUR DIFFRACTION DE RAYONS X :

II.2.1. Définition :

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. [62]

II.2.2. Principe :

L'interaction d'un champ électromagnétique, tel que les Rayons X, avec l'environnement périodique d'une matière cristallisée provoque une diffraction. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (appelée aussi « diffraction X sur poudre ») est fréquemment utilisée pour caractériser les solides. Le terme "poudre" signifie simplement que l'incident X est envoyé à un réseau de cristallites orientés dans un ordre aléatoire et suffisamment grand pour compléter toutes les orientations. Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde est envoyé à travers un échantillon avec un angle d'incidence, les plans circulaires (hkl) du cristal, qui sont équidistants de $dhkl$ (distance inter réticulaire), vont servir de miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, provoquant une diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2dhkl \sin \Theta = n\lambda$$

Lorsque l'angle d'incidence Θ correspond à un angle de Bragg pour une longueur d'onde fixe, une image de diffraction est enregistrée, et l'intensité est mesurée. La méthode des

Techniques De Caractérisations

poudres génère une liste de couples (Θ, I) , et si la longueur de l'onde est connue, l'angle peut être converti directement en une distance inter réticulaire.

$$dhkl = \lambda/2 \sin\Theta$$

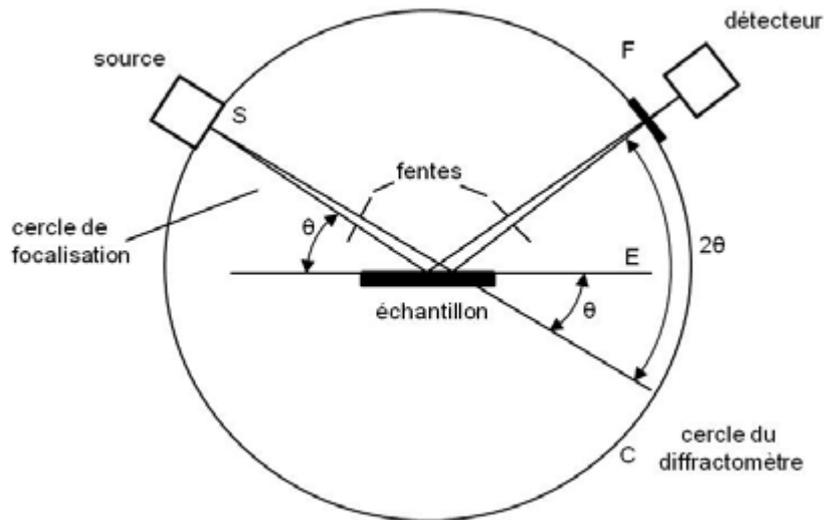


Figure II.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

À tout instant, le plan de référence (E) de l'échantillon est tangent au cercle S C F. On obtient ainsi une focalisation d'approche Bragg-Brentano, dans laquelle deux rayons de même longueur mais légèrement divergents, issus de S, sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientées (pour tenir compte de la variation d'incidence) et simultanément dépassant le compteur F. [63]

II.3. GÉNÉRALITÉS SUR LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE :

II.3.1 Définition :

La microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous le nom de scanning electron microscopy (SEM) en anglais, est une technique d'imagerie utilisée pour examiner la surface des échantillons à une échelle nanométrique. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des images détaillées de sa topographie et de sa composition chimique. Dans cette recherche, nous allons explorer en détail les principaux aspects de la MEB, y compris son fonctionnement, ses applications et ses avantages.

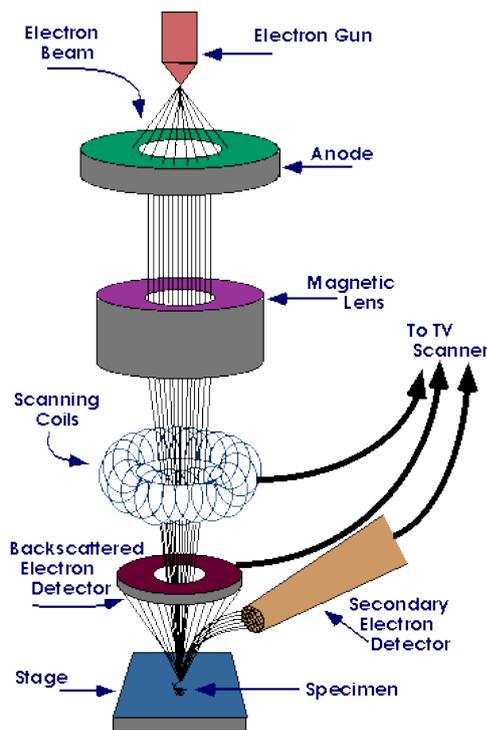


Figure II.2 : La microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.2 Principe de fonctionnement de la MEB : [64]

- Interaction des électrons avec l'échantillon
- Formation de l'image par l'intermédiaire du signal secondaire

Techniques De Caractérisations

- Détection et amplification du signal
- Construction de l'image à partir des signaux détectés

II.3.3 Applications de la MEB : [65]

- Caractérisation des matériaux : étude de la morphologie, de la composition et de la distribution des phases ;
- Sciences des matériaux : analyse de la structure cristalline, étude des défauts et des surfaces ;
- Biologie et sciences de la vie : observation des cellules, étude des tissus biologiques, microscopie à haute résolution ;
- Nanotechnologie : fabrication et caractérisation des nanomatériaux.

II.3.4 Avantages de la MEB : [66]

- Résolution élevée et profondeur de champ étendue ;
- Possibilité d'observation en mode topographique et chimique ;
- Capacité à analyser des échantillons conducteurs et non conducteurs ;
- Grande flexibilité en termes de taille et de type d'échantillons.

II.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE :

II.4.1. Définition :

Émission par la matière d'un rayonnement électromagnétique dont l'intensité, pour certaines longueurs d'onde, est plus forte que celle du rayonnement thermique de cette matière à la même température.

C'est une émission de lumière (de photons) : luminescence pour une source « froide » ou incandescence pour une source « chaude », qui provient d'interactions entre particules chargées. Cette émission est souvent due à des transitions électroniques dans la matière (atomes, molécules ou cristaux).

L'émission de cette lumière provient en premier lieu d'un apport d'énergie qui peut prendre différentes formes. Il existe plusieurs types de luminescence

Techniques De Caractérisations

(électroluminescence, thermoluminescence, radio luminescence) mais ici nous allons nous intéresser à la photoluminescence.

Cette méthode est facile à mettre en place car elle nécessite uniquement l'utilisation d'un laser et d'un cryostat. De plus, elle permet de ne pas détériorer la surface de l'échantillon comme pourrait le faire l'électroluminescence.

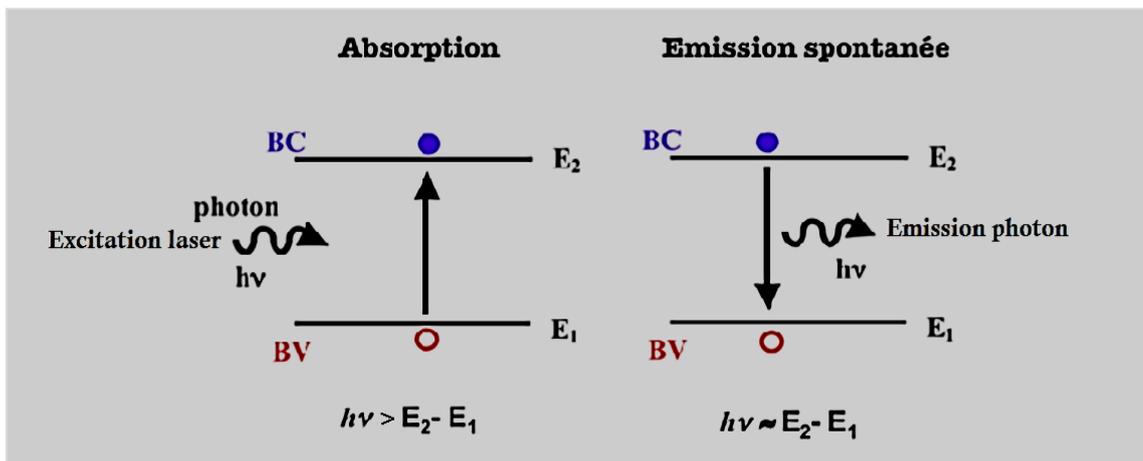


Figure II.3 : principe d'absorption et d'émission spontanée.

Considérons un matériau semi-conducteur. On excite les électrons présents dans la bande de valence en leur apportant de l'énergie, dans notre cas avec photon de longueur d'onde λ d'énergie supérieur à E_g (gap d'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction).

Les électrons passent donc dans un niveau d'énergie supérieur, ils sont dits excités.

Cet état n'est pas stable et par conséquent on tend à revenir vers un état d'équilibre, dit Fondamental. Ce retour à l'équilibre se fait par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ et la recombinaison de l'électron avec la bande de valence. (Figure II.3). [67]

II.4.2. Principe :

La photoluminescence est un outil optique puissant pour déterminer les propriétés des matériaux semi-conducteurs et isolants. Le principe de fonctionnement est simple : un rayonnement (souvent monochromatique) est utilisé pour stimuler les électrons du matériau étudié, et on remarque la lumière émise par ce dernier. En général, l'énergie de la lumière est-elle à un rayonnement inférieur à celui utilisé pour l'excitation.

Techniques De Caractérisations

En principe l'intensité définie par la densité des solides est souvent assez faible. Par conséquent, l'utilisation d'un laser comme source est nécessaire. D'excitation, ainsi qu'un système de détection fiable.

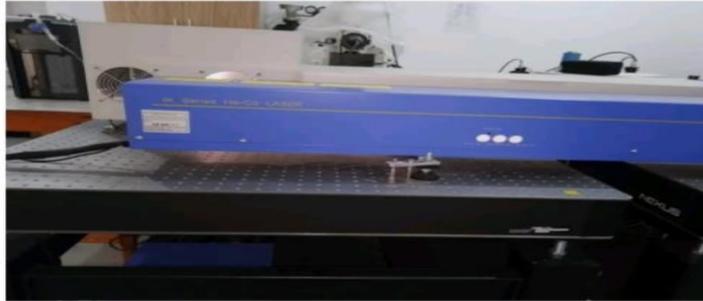


Figure II.4 : La bande photoluminescence de Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE)

II.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORME DE FOURIER :

II.5.1. Principe :

La spectroscopie InfraRouge à Transforme de Fourier (FT-IR) est basée sur l'absorption infrarouge par l'échantillon de l'analyseur. Cet échantillon peut être invasif, solide ou liquide. Certaines fonctions chimiques sont permises dans substance déterminée par l'absorption de vibration caractérisées par des liaisons chimiques.

Le principe du FT-IR est basé sur l'absorption de la lumière infrarouge lorsque la longueur d'onde (énergie) du faisceau est égale à l'énergie vibratoire de la molécule.

La gamme infrarouge entre 400 à 4000 cm^{-1} (2.5-25 mètres) correspond à la majorité de l'énergie vibratoire des molécules (infrarouge moyen). Cependant, d'autres molécules, comme les homo-nucléaires à double atome (N_2 , O_2 , etc.), ne permettent pas l'absorption infrarouge par ce que leur couple bipolaire est nulle.

Il existe deux types de vibrations : l'allongement (étirement) le long de l'axe de liaison et les déformations (flexion) qui conduisent à un changement d'angle entre deux liaisons consécutives, soit dans le plan, soit en dehors du plan. Ces élongations et distorsions

Techniques De Caractérisations

peuvent être identiques ou asymétriques. Elles sont illustrées à la (figure II.5) avec le lien entre CH comme exemple :

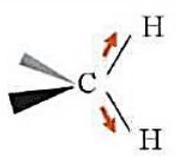
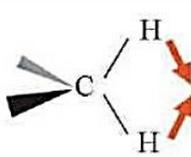
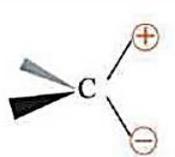
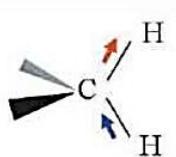
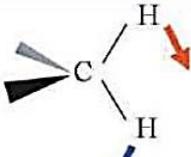
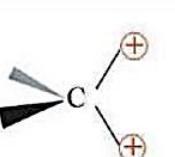
	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 <p>Elongation symétrique</p>	 <p>Cisaillement (scissoring)</p>	 <p>Torsion (twisting)</p>
Asymétrique	 <p>Elongation asymétrique</p>	 <p>Balancement (rocking)</p>	 <p>Hochement (wagging)</p>

Figure II.5 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH. [68]

II.5.2. Appareillage et protocole :

Nous avons utilisé un FT-IR de type Agilent Cary 680 Sa gamme spectral s'étend de 800 à 400 cm^{-1} et la résolution maximale est de 0.1 cm^{-1} .

Il est connecté aux deux extrémités d'un tube, avec d'une part le spectromètre et d'autre part le détecteur MCT refroidit à l'azote liquide. Le spectromètre est constitué d'une source infrarouge et d'un interféromètre. Pour minimiser l'influence de l'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2) sur les spectres FT-IR, le spectromètre est purgé en continu par de l'air comprimé, sec et sans CO_2 , fourni par générateur autonome de gaz de marque Parker Baston 74-5041. Le réacteur étant sous un vide primaire, des hublots en bromure de potassium (KBr) sont montés aux extrémités du réacteur. Ces hublots permettent le passage du faisceau infrarouge dans la gamme de longueurs étudiée.

L'objectif de cette technique d'analyse est d'étudier les réacteurs chimiques entre la post-décharge et le précurseur organométallique (APTES) c'est-à-dire d'identifier les molécules qui apparaissent et/ou qui disparaissent lors de la décomposition du précurseur et de suivre leurs évolutions en fonction des paramètres opératoires (pression, puissance, débit).

Techniques De Caractérisations

Le spectromètre est également associé à un microscope infrarouge de type Agilent 610 capable d'analyser des zones de taille micrométrique (résolution latérale d'environ 20 μ m). La technique de la réflexion totale atténuée ATR (Attendue Total Réflexion) a été utilisée pour caractériser les nanoparticules synthétisées en phase gazeuse. Son principe est de faire subir au faisceau infrarouge plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique en germanium, transparent aux IR. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers détecteur.

En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée onde évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. [68]

Cette technique ATR est donc particulièrement adaptée à l'étude des nanoparticules déposées sur une surface du fait de l'amplification de l'intensité d'absorption.

Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la transmission des matériaux transparents à infrarouge, examiner les transitions intra-configurationnelles des ions des terres rares (Yb^{3+} , Er^{3+}), ou même identifier les impuretés.

Le spectre IR représente, pour chaque longueur d'onde λ , le rapport des intensités transmises avec (I) et sans échantillon (I_0). Ce rapport appelé transmittance :

$T=I/I_0$ représente la fraction de l'intensité lumineuse traversant le matériau. [69]

II.6 CONCLUSION :

- La technique de DRX permet d'analyser la structure cristalline d'un matériau, d'identifier les phases cristallines présentes, d'évaluer la taille et l'orientation des cristaux, ainsi que de détecter les défauts cristallins et les contraintes internes ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images détaillées de la surface d'un matériau, permettant ainsi de visualiser la morphologie, la taille et la distribution des particules, ainsi que d'analyser la structure de surface et les défauts éventuels ;

Techniques De Caractérisations

- La photoluminescence (PL) est une technique optique qui permet d'étudier les propriétés d'émission lumineuse d'un matériau lorsqu'il est excité par une source lumineuse. Elle fournit des informations sur les bandes interdites, les défauts luminescents et les processus de recombinaison des porteurs de charge ;
- La spectroscopie FT-IR est utilisée pour étudier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels dans un matériau, en identifiant les vibrations moléculaires spécifiques associées à ces liaisons. Cela fournit des informations sur la composition chimique et la structure du matériau.

Ces techniques sont utilisées de manière complémentaire pour obtenir une compréhension approfondie des propriétés structurales, chimiques, morphologiques et optiques des matériaux, ce qui est crucial pour de nombreuses applications scientifiques et technologique.

CHAPITRE III

Mise En Œuvre Expérimentale

Mise En Œuvre Expérimentale

III.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous étudions la préparation et élaborations des échantillons de TiO_2 pure et dopée par Al_2O_3 , à 10 % et 30 % pour l'utilisation en couches minces dans les applications solaires. Nous avons étudié l'influence de dopage par Al_2O_3 et l'effet de la température pour calculer le nouveau gap de semi – conducteur.

III.2 EXPLICATION DE LA TECHNIQUE SOL-GEL :

III.2.1 Le procédé sol-gel :

La transformation Sol -gel a été découverte en 1842 par le chimiste français EBELMAN, qui a observé le phénomène suivant : sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente. Ce solide n'est autre que la silice, comparable au cristal de roche le plus limpide [70].

Le terme Sol-gel correspond à l'abréviation (solution-gélification).

Un sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres. Par la suite on peut faire évoluer ce (sol), par le biais des réactions chimiques, en un réseau à viscosité infini, appelé (gel).

III.2.2 Le principe :

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxyde sous différentes configurations : films minces, poudres, fibres.....etc. (figure III.1) [71].

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux. Elle présente, en outre l'avantage d'utiliser une chimie douce et conduit à l'obtention de matériaux très purs et stœchiométrique [72].

Le principe de base du procédé Sol-gel est de permettre la transformation d'une solution à base de précurseurs en phase liquide, en un solide par un ensemble de réactions chimiques.

La figure III.1 résume les différentes étapes du procédé Sol-gel :

Mise En Œuvre Expérimentale

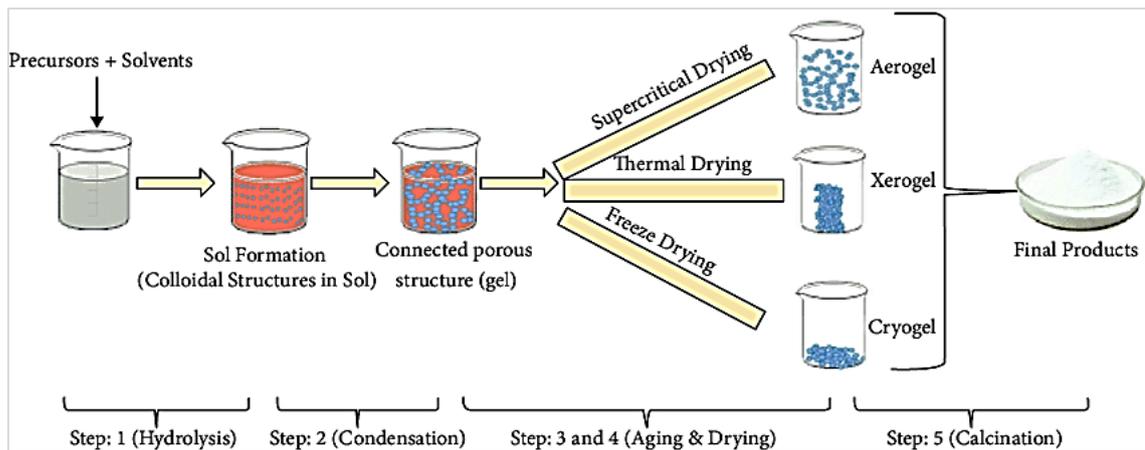


Figure III.1 : Etapes suivies durant le procédé sol-gel [73]

III.2.3 Avantages et inconvénients du sol-gel :

Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages [74], à savoir :

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être obtenus à basse température.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexant, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et homogénéité du matériau.

Cette technique présente certains inconvénients tels que :

- Le coût élevé des précurseurs de base.
- Un faible rendement.
- Des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité).
- Une étape de recuit à haute température est nécessaire et des résidus de carbones et autres composés persistent. Certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

Mise En Œuvre Expérimentale

III.3 MATÉRIELS UTILISÉES :

Dans cette expérience on a utilisé les matériels suivants :

- Balance analytique : pour peser les matériaux utilisés dans l'expérience ;
- Des béchers à essai ;
- Papier filtre ;
- Agitateur ;
- Plaque chauffante.

La figure ci-dessous représentant les différents matériels utilisés :



Figure III.2 : Les différents matériels utilisés.

III.4 ELABORATION DES NANOPOUDRES DE TiO₂ :

III.4.1 Produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés pour fabriquer des poudres de dioxyde de titane pur par le procédé sol-gel sont :

- Précurseur : tétra n-butoxyde de titane TNBT [Ti(OC₄H₉)₄], c'est une source de TiO₂, sa décomposition conduit à des particules dioxyde de titane.

Mise En Œuvre Expérimentale

Ces propriétés thermochimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Propriétés thermochimique dioxyde de titane.

Formule	TiO ₂
Densité	4.23 g/cm ³
Masse molaire moyenne	79.866 g/mol

➤ Acide Citrique Monohydrate : Acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique

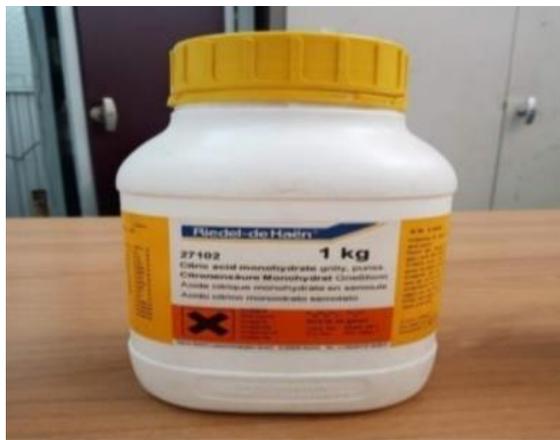


Figure III.3 : échantillon de poudre Acide Citrique Monohydrate.

Ces propriétés thermochimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Propriétés thermochimique d'Acide de citrique monohydrate

Formule chimique	C ₆ H ₈ O ₇
Densité	1.66g/cm ³
Masse molaire moyenne	210.14g/mol

Mise En Œuvre Expérimentale

➤ PolyMéthAcrylate de Méthyle :



Figure III.4 : PolyMéthAcrylate de Méthyle

Ces propriétés thermo physique et chimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Propriétés thermo physiques et chimiques de PMMA

Formule chimique	$(C_5H_8O_2)_n$
Densité	1.18g/cm ³
Point de fusion	66 °C
Masse molaire Moyenne	100g/mol
Point d'ébullition	200 °C

Mise En Œuvre Expérimentale

➤ Trioxyde de dialuminium :

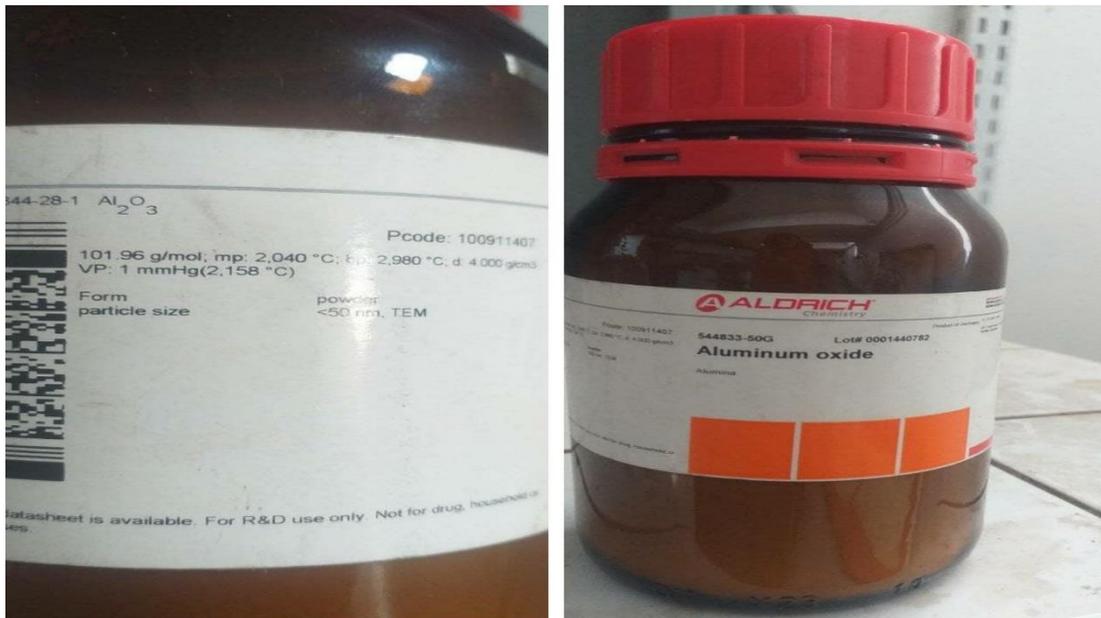


Figure III.5 : Oxyde d'aluminium Al_2O_3

Ces propriétés thermochimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Propriétés thermochimique d'Acide de citrique monohydrate

Formule	Al_2O_3
Masse molaire	101,96 g/mol
T° fusion	2045 °C
Masse volumique	3,97 g/cm ³
Densité	3.98

Mise En Œuvre Expérimentale

➤ Éthanol :

Ces propriétés thermochimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.5: Propriétés thermochimique d'éthanol

Formule	C ₂ H ₆ O
Masse molaire	46.08 g/mol
T° fusion	-114 °C
Masse volumique	789 g.m ³

➤ Eau désionisée.

III.4.2 Méthode de synthèse :

Pour fabriquer notre matériau on va suivre les étapes suivantes :

- Avant d'entamer la synthèse des poudres proprement dite une étape préalable est primordiale pour l'obtention de produits propres et non contaminés.
- Pour cela on procède au nettoyage de l'outillage à utiliser (verrerie et autres) pour se débarrasser des poussières pouvant incruster des impuretés non souhaitées ainsi que des résidus de matériaux qui ont été élaborés précédemment.
- La verrerie est nettoyée à l'eau distillée, et enfin les outils sont séchés.

a. Préparation TiO₂ pure :

- Nous préparons une masse de titane pur pesé dans une balance analytique (m=12,5 g). Après l'avoir pesé, on le place dans un bécher, nous y ajoutons un volume d'eau (v=60 ml) ;
- Nous préparons une autre masse d'acide citrique pesé dans une balance analytique (m=1 g). Après l'avoir pesé, on la place dans un bécher, nous y ajoutons un volume d'éthanol (v=60 ml) ;
- Nous mélangeons les deux quantités sur un troisième bécher pour avoir TiO₂ gel et nous filtrons cette masse et on l'a séché à 100 °C dans une étuve pendant 24 heures pour avoir une poudre nano métrique de TiO₂ ;

Mise En Œuvre Expérimentale

➤ Nous l'avons fait recuit de 450 °C dans le four pendant 2 heures pour avoir une poudre de TiO₂ cristallisé.



Figure III.6 : Les étapes de préparation du TiO₂

D'autre coté nous préparons une masse de PMMA pesé dans une balance analytique ($m=1g$), Après avoir pesé, on le place dans un bécher, nous y ajoutons un volume de ($v=10$ ml) de Tétrahydrofurane pour avoir un liquide visqueux après deux heures d'agitations magnétique.

b. Préparation TiO₂ dopé par 10%, 20% et 30% d'Al₂O₃ :

➤ Nous avons pesé ($m=1$ g) de TiO₂ fabrique et synthétise à température 450 °C, et calculer sa masse molaire puis on calcule la masse molaire de Al₂O₃ correspondant de 10 %, 20% et 30% de cette masse et on conclure la masse massique de TiO₂ ;

➤ On fait le recuit de 450 °C pour le TiO₂ pure, TiO₂ dopé 10%, 20% et 30% d'Al₂O₃ pour avoir la surface cristalline de TiO₂ ;

➤ Les quantités de Al₂O₃ ajoutées sur le TiO₂ sont représentés dans le tableau suivant : Dans $m=1$ g de TiO₂ $n=0.012$ mol.

Mise En Œuvre Expérimentale

Tableau III.6 : Quantité de Al_2O_3 préparé à partir de 1g de TiO_2

TiO_2 dopé différent (%)	10%	20%	30%
Quantité de Al_2O_3 (g)	0.12	0.24	0.36



Figure III.7 : Les étapes de préparation du TiO_2 dopé avec Al_2O_3

Nous avons dissous 50 % de PMMA dans une solution de THF (Tétrahydrofurane), puis nous l'avons placée sur un agitateur. Ensuite, nous avons ajouté 50% de TiO_2 dopé et continué à mélanger jusqu'à obtenir une substance solide.



Figure III.8 : Les étapes de préparation TiO_2/PMMA dopé avec Al_2O_3

III.5 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS :

Dans cette étude, nous avons utilisé une combinaison d'appareils avancés pour analyser et caractériser les propriétés de la matière étudiée. Nous avons utilisé l'appareil DRX (Diffraction des Rayons X) pour analyser la structure cristalline et déterminer sa structure cristalline. Nous avons également utilisé l'appareil MEB (Microscopie Électronique à Balayage) pour examiner les détails de surface et la microstructure de la matière, ce qui nous a permis de comprendre sa structure et sa composition précises. De plus, nous avons utilisé l'appareil PL (Photoluminescence) pour étudier les propriétés optiques de la matière et identifier les réactions optiques qui se produisent. Enfin, nous avons inclus l'appareil FT-IR (Transformée de Fourier Infrarouge) pour analyser le spectre infrarouge, déterminer la structure moléculaire et les fonctions chimiques de la matière. L'utilisation de ces appareils de pointe nous a permis d'obtenir une compréhension approfondie des propriétés et de la composition de la matière étudiée.

III.6 CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de la méthode de sol gel et comment élaborer, fabriquer et synthétiser nos poudres de TiO₂, pures et dopées, les matériels utilisés ainsi aussi les manipes nécessaires pour la caractérisation de nos échantillons.

CHAPITRE IV

Résultats Et Discussions

Résultats Et Discussions

IV.1 INTRODUCTION :

Cette partie du manuscrit est synthèse des résultats obtenus à partir des travaux expérimentaux réalisés. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation expérimentale sont réalisées sur les échantillons élaborés, de dopage ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

IV.2 RÉSULTAT DU DRX :

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Empyrean Panalytical ou un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cobalt, de longueur d'onde $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$.

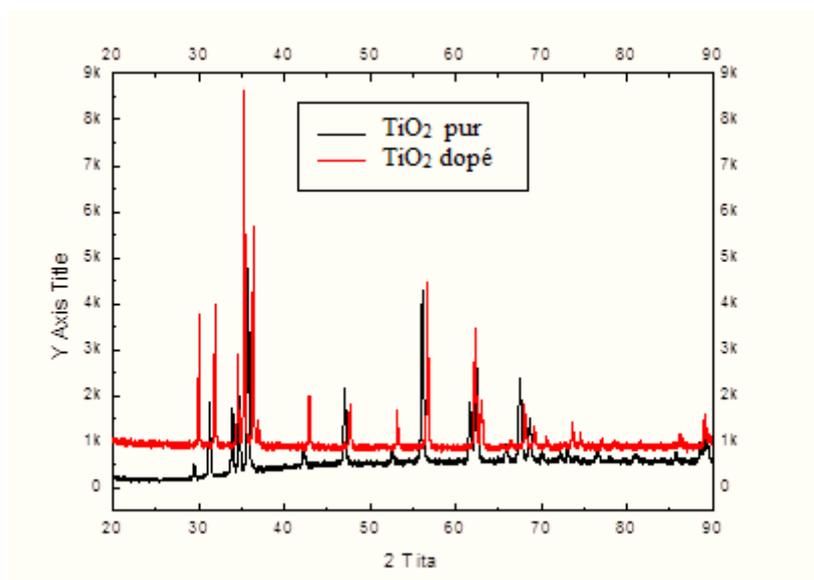


Figure IV.1 : Analyse de diffraction des rayons X.

La première observation pouvant être faite des spectres de TiO_2 pur et ceux de TiO_2 dopé est qu'on est en présence des pics de la structure hexagonale Würtzite de TiO_2 , qui se soit TiO_2 pur ou dopé, La deuxième observation concerne l'intensité des pics ou une diminution des pics est clairement apparente, qui se soit pour les pics intenses ou les autres. Ceci est expliqué en termes de cristallinité, qui diminue d'une façon appréciable avec l'augmentation de concentration d' Al_2O_3 .

On peut dire que la taille des grains diminue quand la concentration en Al_2O_3 augmente. Il faudra noter cependant que cette taille est d'une dimension nanométrique.

Résultats Et Discussions

IV.3 RÉSULTATS DU MEB :

La morphologie de TiO_2 a été observée par microscopie électronique à sont représentés sur les figure suivante :

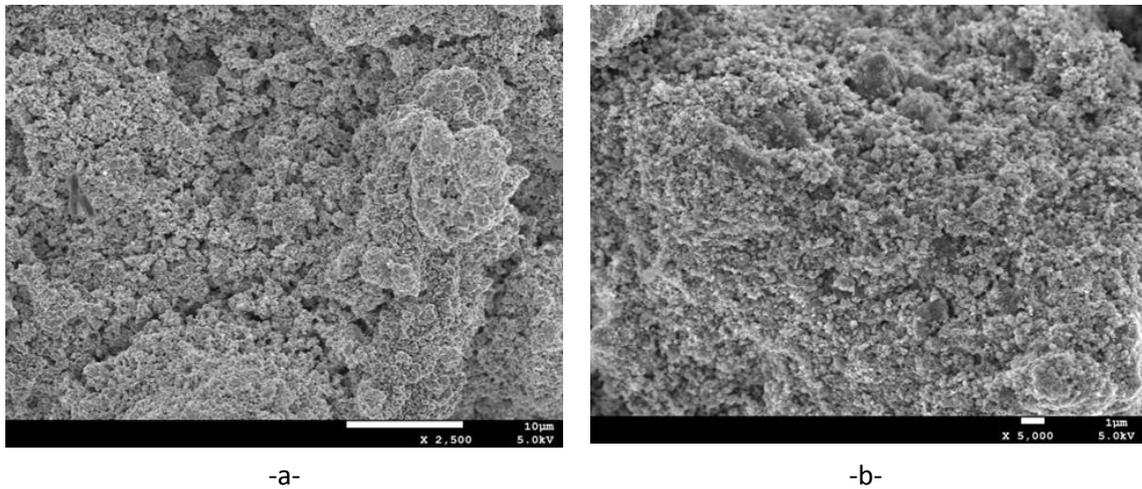


Figure IV.2 : Image de MEB (CRTSE) TiO_2 recuit 450°C x2500 (a) et x5000 (b)

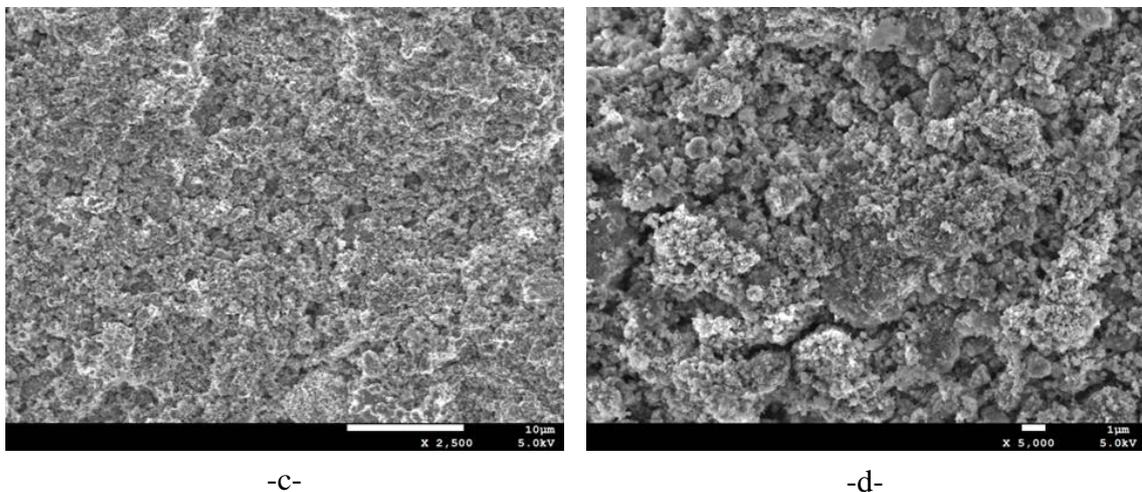


Figure IV.3 : Image de MEB (CRTSE) TiO_2 recuit 450°C x2500 (c) et x5000 (b)

Les figures représentent la morphologie de la couche de TiO_2 déposée qui a été observée par microscopie électronique à balayage de notre poudre de TiO_2 . Dans les figures des photos MEB de notre matériau avec un grossissement de 2500 et 5000 respectivement on s'aperçoit que la poudre présente une granulométrie homogène. Les grains ont une

Résultats Et Discussions

taille de 0.5 nm et moins. A plus fort grossissement que 5000 il apparait en plus TiO_2 des grains de taille 0.2 nm. D'après les figures la morphologie de notre poudre est uniforme, homogène et compacte avec présence de quelques irrégularités. Néanmoins, on a décelé très peu d'irrégularité sur nos dépôts dû probablement à quelques critères physico-chimiques (réactivité du précurseur, mécanisme réactionnel, condensation, vitesse du dépôt, viscosité du gel...) qui gouverne la structure finale du dépôt.

La microstructure des poudres est contrôlée par les paramètres physico-chimiques qui sont liés à la solution sol-gel (concentration, addition de tensioactif, nature des solvants), les paramètres qui dépendent du procédé de mise en forme (vitesse de retrait), et enfin aux traitements thermiques.

IV.4 RÉSULTATS DU PL :

Nous utilisons l'analyse par photoluminescence pour étudier l'influence du dopage sur le TiO_2 . D'après la figure, on constate les observations suivantes : ($\lambda \in [380-540]$)

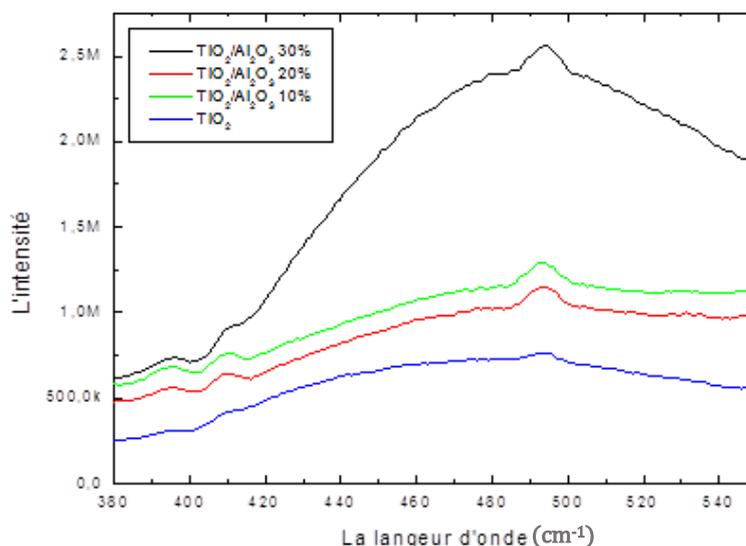


Figure IV.4 : Analyse par photoluminescence de TiO_2 pur et dopé

Un changement dans la forme du spectre de photoluminescence : nous observons une augmentation des pics lorsque le pourcentage de dopant augmente sauf sur le pic de 20%.

Résultats Et Discussions

L'augmentation de l'intensité avec l'augmentation du pourcentage de dopant suggère une augmentation de la recombinaison des porteurs de charge, dû à une modification de la structure électronique. Ce qui entraîne une modification de la bande interdite.

Calcul les nouvelles énergies du gap du TiO₂ après le dopage :

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec:

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ j.s ;}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s ;}$$

$$1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m ;}$$

$$\text{Et } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ j.}$$

Alors :

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV}$$

- Pour TiO₂ pur : $\lambda = 390\text{nm}$, $E_g = 3.18\text{eV}$;
- Pour TiO₂ dopé 10% : $\lambda = 410\text{nm}$, $E_g = 3.02\text{eV}$;
- Pour TiO₂ dopé 20% : $\lambda = 495\text{nm}$, $E_g = 2.5\text{eV}$;
- Pour TiO₂ dopé 30% : $\lambda = 510\text{nm}$, $E_g = 2.4 \text{ eV}$.

D'après les calculs nous confirmons les changements de la bande interdite. Cette diminution de gap dans le TiO₂ dopé est préférable dans les applications solaires.

IV.5 RÉSULTAT DU FT-IR :

Les spectres FT-IR obtenus pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction de la concentration en Al₂O₃.

Résultats Et Discussions

Les principaux pics observés sur le spectre infrarouge de notre couche de TiO_2 ; TiO_2 dopé avec 10% et 20% et 30% de Al_2O_3 à 450 °C sont représentés sur la figure suivante :

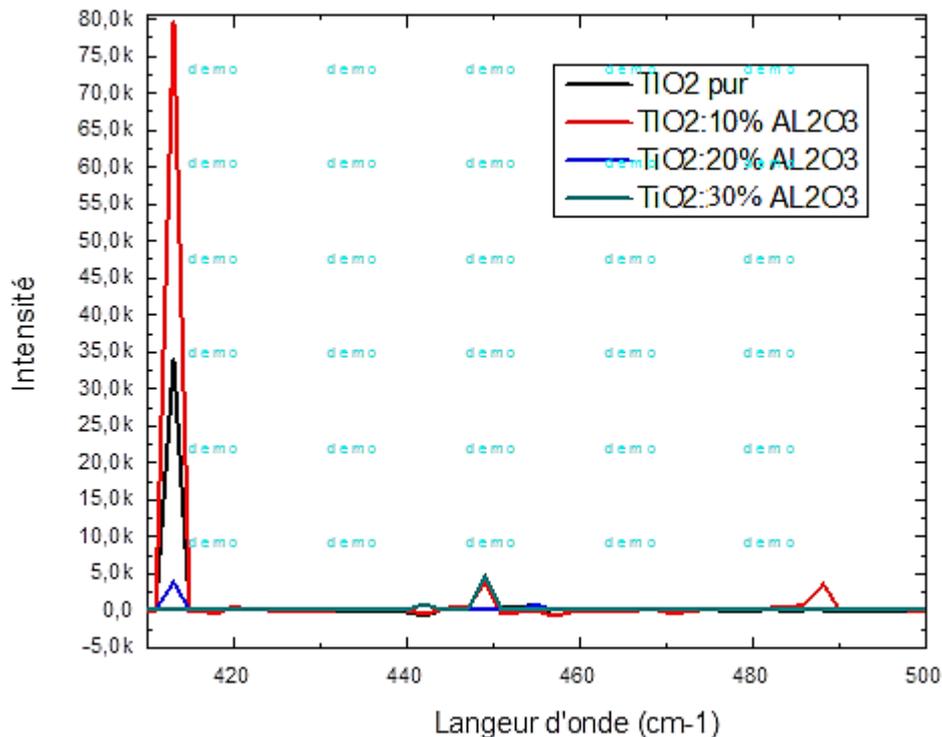


Figure IV.5 : Analyse par spectrométrie infrarouge de Fourier (FT-IR)

L'analyse des résultats montre que les échantillons présentent dans le domaine d'absorption situé entre 410 et 500 cm^{-1} plusieurs bandes d'absorption correspondant aux vibrations des groupements fonctionnels existant dans nos échantillons et qui sont comme suit :

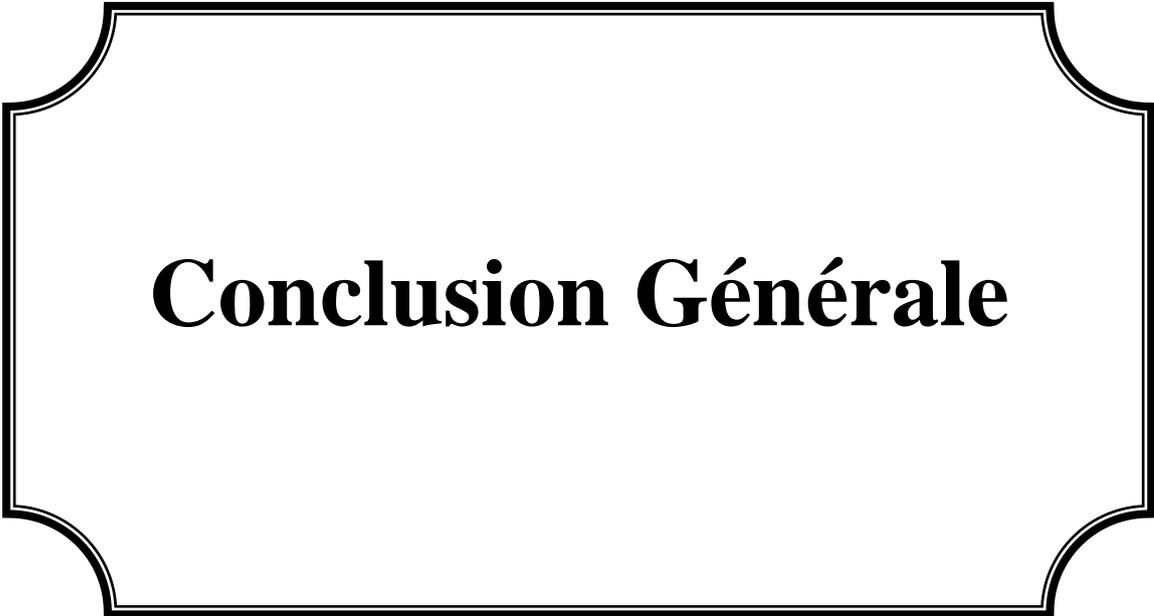
- Les pic 413 cm^{-1} est le pic de déformation de Ti-O ;
- Le pic à 449 cm^{-1} est caractéristique de la liaison Al-O ;
- Le pic à 488 cm^{-1} est caractéristique de la liaison Al-O-Al.

Cette observation confirme la coexistence des deux matériaux dans l'échantillon sans qu'il n'y ait de réaction chimique significative entre eux. Les pics d'absorption infrarouge caractéristiques du TiO_2 et de l' Al_2O_3 sont présents, ce qui indique que les structures chimiques des deux matériaux demeurent intactes.

IV.6 CONCLUSION :

Dans ce chapitre on a fait des caractérisations optiques (MEB et FT-IR et PL) et structurale DRX pour mesurer le nouveau gap de semi-conducteur et voir les morphologies de nouveau matériau dope et l'effet de Al_2O_3 sur les niveaux de semi-conducteur interdite et valence et on a obtenir les résultats suivants :

Que TiO_2 est une solution intéressante pour les applications solaires et les modules photovoltaïques, on peut améliorer la performance de TiO_2 par l'injection de nanoparticules de haute conductivité thermique, et confirme l'absence de réaction chimique entre TiO_2 et Al_2O_3 .

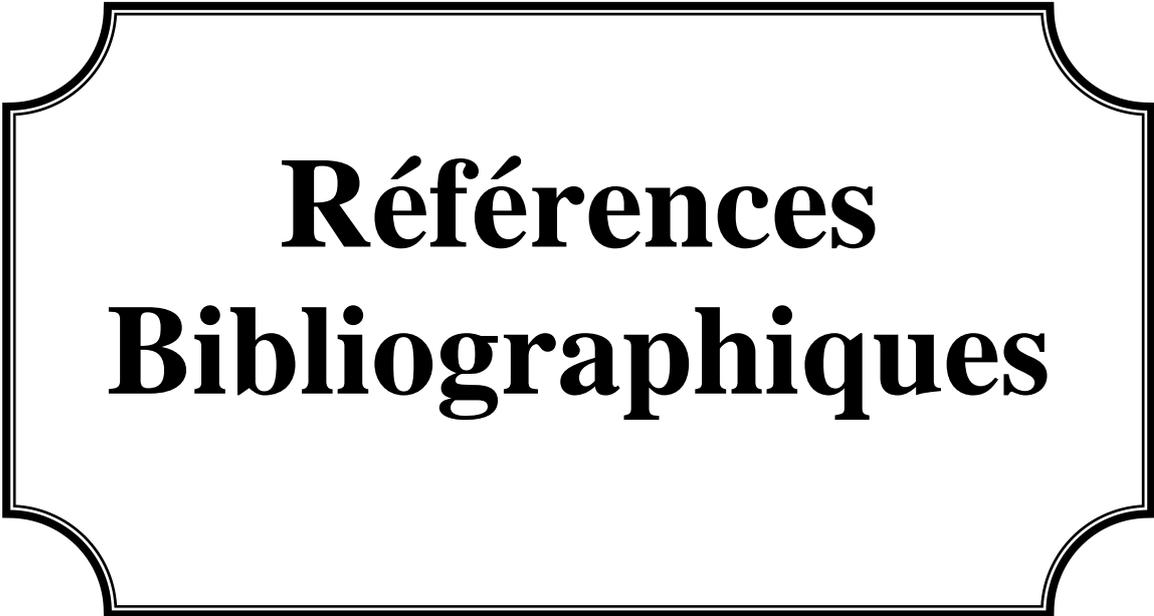


Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail effectué dans ce mémoire a été réalisé au CRTSE et Université de Constantine 1, porte sur la fabrication et l'étude des propriétés optique, spectroscopique et structurale des poudres de l'oxyde de titane (TiO_2) pur et dopé par l'oxyde de l'aluminium (Al_2O_3). Nous sommes intéressées à étudier l'effet de dopage sur les propriétés de TiO_2 en utilisant diverses méthodes de caractérisation telles que : la diffractométrie des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie photoluminescence (PL) et analyse par spectrométrie infrarouge de fourrier (FT-IR). L'étude par diffractométrie de rayons X (DRX) a montré que nos poudres sont cristallisées selon la structure hexagonale de type Würtzite après un recuit thermique de 450°C , et le dopage avec un pourcentage élevé affecte sur la taille moyenne des grains.

La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé la structure observée par DRX, et elle a également révélé l'homogénéité de nos poudres, ce qui indique une durée de vie élevée. L'étude en spectroscopie de photoluminescence (PL) montre que le dopage affecte également la bande interdite du semi-conducteur. La caractérisation par la spectrométrie infrarouge de fourrier (FT-IR) a permis de mettre en évidence les différentes liaisons de nos poudres. Donc nous pouvons dire que le TiO_2 est un semi-conducteur idéal pour les applications solaires en tant que couche mince, permettant ainsi d'améliorer le rendement.



**Références
Bibliographiques**

- [1] : Aarti P. Nikam, M.P.R., Shilpa P. Chaudhari, nanoparticles. International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences, 2014. 3 : p. 1121-1127.
- [2] : Guitou, Marie-Anne.23 juin 2014, Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂. s.l. : UNIVERSIT DE BORDEAUX, pp. 34-35.
- [3] : Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts. Juillet 2006, Les nanomatériaux effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. s.l. : Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, Afsset, pp. 11-14
- [4] : Andrieux - Ledier, Amandine.29 mai 2013, Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. s.l. : Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, HAL, p. 21
- [5]: Khan, Ibrahim, Saeed, Khalid et Khan, Idrees. 18 mai 2017, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. s.l.: Elsevier B.V. on behalf of King Saud University, Arabian Journal of Chemistry, p. 909.
- [6]: McNamara, Karrina et A. M. Tofail, Syed. 23 novembre 2016, Nanoparticles in biomedical applications. s.l.: Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group, Advances in Physics: X, pp. 61- 67
- [7] : Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : Caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation).
- [8] : BOURAS, M, S. (2015). DOCTORAT ES-SCIENCES (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [9] : MEZRAG, F. (2012). Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khi der-Biskra).
- [10] : DEPARTEMENT E.E.A. (2003). Physique et technologie des composants de puissance, UNIVERSITÉ DE BORDEAU 1.

- [11] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007)
- [12] S. Christos, thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux », Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [13] B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂ (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009.
- [14]: Hanaor, D.A.H. & Sorrell, C.C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874.
- [15]: Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5), 53-229.
- [16]: Papa, A.L., Kellett, R., and Milošević, S. (2020). Titanium Dioxide Photocatalysis for Water Treatment: Fundamentals and Recent Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 44, 100331.
- [17]: Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., et Bahnemann, D.W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986.
- [18]: Thomas, S. (2015). A Review of the Optical Properties, Sensing and Photocatalytic Applications of TiO₂ Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(10), 7364-7380.
- [19] : Schmuki, P., Virtanen, S., Davenport, A.J., Vreys, R., De Gryse, R. (2010). Visible Light Active Photocatalysis – Nanostructured Titanium Dioxide. In M. Jansen & K. Letschert (Eds.), *Inorganic Photochemistry* (Vol. 63, pp. 125-164). The Royal Society of Chemistry.
- [20] : Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.

- [21]: Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38.
- [22]: Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.
- [23]: Batzill, M. (2021). Fundamental aspects of surface conductivity and photoconductivity in TiO₂. *Progress in Surface Science*, 96(4), 100593.
- [24]: Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [25]: Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 61(9), 1267-1324.
- [26] : H. A. Fateh et al., "Dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les eaux usées : une revue," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 257-268, Avril 2013.
- [27] : S. P. Nunes et al., "Revêtements à base de titane pour les applications dans les bâtiments : une revue," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 19, pp. 2298-2312, Avril 2008.
- [28] : A. Larachi et al., "Pigments à base de TiO₂ : synthèse, propriétés et applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 4, pp. 827-844, Avril 2014.
- [29] : A. Larachi et al., "Pigments à base de TiO₂ : synthèse, propriétés et applications", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 4, pp. 827-844, Avril 2014.
- [30] : S. P. Nunes et al., "Revêtements à base de titane pour les applications de construction : une revue", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 19, pp. 2298-2312, Avril 2008.
- [31] : H. A. Fateh et al., "Dégradation photocatalytique de polluants organiques dans les eaux usées : une revue", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 257-268, Avril 2013.

- [32] : N. A. Vinokurov et al., "Application de dioxyde de titane de qualité alimentaire : une revue", *Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 385-397, Février 2018.
- [33] : M. Grätzel, "Conversion de la lumière du soleil en énergie électrique par des cellules solaires à colorant nanocristallin", *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 164, no. 1-3, pp. 3-14, Novembre 2004.
- [34] : A. Larachi et al., "Pigments à base de TiO₂ : synthèse, propriétés et application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 4, pp. 827-844, Avril 2014.
- [35] : H. A. Fateh et al., "Dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les eaux usées : une revue," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 257-268, Avril 2013.
- [36] : S. P. Nunes et al., "Revêtements à base de titane pour les applications du bâtiment : une revue," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 19, pp. 2298-2312, Avril 2008.
- [37] : N. A. Vinokurov et al., "Application du dioxyde de titane de qualité alimentaire : une revue," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 385-397, Février 2018.
- [38] : M. Grätzel, "Conversion de la lumière solaire en énergie électrique par des cellules solaires nanocristallines sensibilisées aux colorants," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 164, no. 1-3, pp. 3-14, Novembre 2004.
- [39] : T. Xia et al., "Toxicité comparative des nanoparticules d'oxydes métalliques et de leurs ions solubles pour les microorganismes aquatiques," *Environmental Science & Technology*, vol. 44, no. 24, pp. 9573-9579, Octobre 2010.
- [40] : B. Peters et al., "Les nanoparticules dans l'alimentation - perspectives actuelles et futures," *European Food Research and Technology*, vol. 244, no. 5, pp. 809-824, Mars 2018.
- [41] : Rachid EL AIDANI, Effet vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en-ptfe /nomex® utilisé dans les vêtements de protection contre les incendies. (2012)

- [42]: Shivaraju, H. P et al. "Optical properties of PMMA/ZnO nanocomposites for optoelectronic applications." *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 2, pp. 7116-7121, 2018
- [43]: Wu, G et al. "Study on the weather resistance of PMMA films modified by nano-structured TiO₂ and ZrO₂." *Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 3, no. 9A, pp. 675-679, 2013;
- [44]: Vasile, C et al. "Evaluation of PMMA resistance to aggressive solutions." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 10, no. 3, pp. 1045-1052, 2015
- [45]: Qiao, H et al. "Study on thermal properties and thermal stress of PMMA/TiO₂ nanocomposites." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 6, pp. 4569-4573, 2012.
- [46]: Aziz, S et al. "Characterization and thermal properties of PMMA- α -TCP nanocomposites for potential use in bone tissue engineering." *Materials Science and Engineering : C*, vol. 42, pp. 102-109, 2014
- [47] : M. Carrega, « Matériaux polymères » Editons Dunod, juin 2000.
- [48] : J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Pipraud, « précis de matière plastique », 5 ème Edition AFNOR, 1994.
- [49]: J. W. McCauley, "High-Temperature Ceramic Oxides," *Chemical Reviews*, vol. 60, no. 3, pp. 383-430, May 1960.
- [50]: L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33-72, Jan. 1990.
- [51]: Y. Wang et al., "Electrical Insulation Performance and Conduction Mechanisms of Anodic Alumina Films," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 22, pp. 9130-9141, Nov. 2020.
- [52]: R. A. Oriňáková et al., "Chemical Resistance of Alumina-Based Materials," *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, Part A, pp. 11807-11819, Oct. 2014.

- [53]: K. Yoshida et al., "Fabrication and Characterization of Transparent Alumina Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 2, pp. 437-441, Feb. 2010.
- [54] : Sovar, M.-M, *Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus* 2006.
- [55]: Rodel, J et al. "Mechanical reliability of alumina ceramics: influences of grain size and surface finishing." *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1337-1347, 2008
- [56]: Li, C et al. "Corrosion resistance of alumina coatings prepared by plasma electrolytic oxidation on aluminum alloys." *Surface and Coatings Technology*, vol. 228, pp. 149-155, 2013.
- [57]: Khor, K. A., et al. "Alumina ceramics for structural and functional applications." *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 23, no. 3, pp. 23-40, 2002.
- [58]: Dong, S et al. "Wear-resistant properties of alumina ceramics for brake pads." *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 14, pp. 4711-4715, 2008.
- [59]: Piconi, C et al. "Fracture toughness of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for artificial joint replacements." *Biomaterials*, vol. 21, no. 3, pp. 257-268, 2000.
- [60]: Khor, K. A et al. "Alumina ceramics for structural and functional applications." *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 23, no. 3, pp. 23-40, 2002.
- [61]: Chevalier, J et al. "Alumina-based ceramics for biomedical applications." *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 7, pp. 1291-1301, 2009.
- [62]: B.S.a.H.B. Celeste Morris, Department of Chemistry, Northern Kentucky University.
- [63] : A. Soum-Glaude, "Analyse expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2006.

[64] : Principes de base de la microscopie électronique à balayage" - Université de Technologie de Troyes.

[65] : Applications de la microscopie électronique à balayage" - Université de Lille

[66] : Microscopie électronique à balayage : avantages et inconvénients" - Université Claude Bernard Lyon 1

[67] : sur le site : <http://physique.unice.fr/sem6/20462017/pageweb/PT/surfaces/nupl#PL>

[68] : F.Rouessac, A.Rouessac "Analyse chimique. Méthodes et techniques Instrumentales Moderne " Cours et Exercices Résolus 4ème Ed, Dunod, paris ,1998.

[69] : J.Chatelet, Systèmes ptroniques semi-actifs-Application du laser à la granulométrie, RéfrenceE4410,(1996).

[70] : K. BENYOUCEF, Préparation de catalyseurs nanostructurés à base d'oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation supercritique du sol. Application dans la transformation du cyclohexane, Thèse de Magister, Université M'Hamed BOUGARA-BOUMERDES, (2011)

[71]: C.J.Brinker, G .W.Scherer, Sol-gel sciences, the Physics and Chemistry of sol-gel Processing, Academic press, San Diego, (1990).

[72] : M. AYADI, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) Obtenues par la méthode sol-gel, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2005).

[73] : M. GUEMINI, Effets du dopage sur les propriétés de films minces du dioxyde de titane obtenus par le procédé sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum EL Bouaghi, (2013)

[74] : A. GADDARI, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad -SEMLALIA-MARRAKECH, (2013).