



FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

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

Physique des Matériaux et Nanomatériaux

THEME

**Etude de Nanocomposite de Semiconducteur TiO_2
Dispersé dans la Matrice de Polyépoxyde**

Présenté par :

M^{elle}. TABLI Dalila.

Soutenu le : 29/09/2014

Devant le jury :

Président :	Mr. BESTANI Amar	MAB	Université Bouira
Rapporteur :	Mr. TOUKA Nassim	MCB	Université Bouira
Examineurs :	Mr. ARIBI Chouaib	MAA	Université Bouira
	Mr. BOUHDJER Lazhar	MAB	Université Bouira

*«On mesure l'intelligence d'un individu à la quantité
d'incertitudes qu'il est capable de supporter»*

Emmanuel Kant

Dédicaces

Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté, la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile :

*A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,
Mon agréable père et ma tendre et géniale mère,
Et j'espère qu'ils seront toujours fiers de moi,
A mes belles et gentilles sœurs Sabrina, Amina,
Naima et Rokaya, pour leur compréhension et soutien,
Je leur souhaite tout le bonheur du monde,
Et mon adorable cher frère Mohamed au grand cœur,
A l'homme de la fidélité Hmyda,
A mes grands-mères Rokaya et Fatima,
Et mes grands-pères Mahfoud et Amar
A toute personne de ma grande famille.
Surtout Nessrine, Razika, Amira,
Abir, Romaiassa, Hassna, Imane
A mon irremplaçable chère ami (e)s, les plus beaux au monde,
Fatima, Amina, Akila, Ahmed, Karim et Hadjer,
A tout mes collègues de département surtout
Les étudiants de la section physique et chimie.*

A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail...

Dalila

Remerciement

J'aimerai tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

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

*Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, Monsieur **Nassim Touka** Maître de Conférence et le chef de département physique à l'Université Akli Mohand oulhadj – Bouira- pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie merci pour son soutien et la confiance qu'il a manifestée.*

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

*Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **Chouaib Aribi**, Maître Assistant à l'Université M'Hamed Bougara - Boumerdes pour son jugement de mon travail et pour son aide pendant la réalisation du stage pratique, et pour m'avoir aidé à réaliser mes analyses physique et chimiques, et pour avoir accepté d'examiner ces travaux.*

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

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

Mes remerciements s'adressent également à toutes les équipes de laboratoire l'Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) de l'Université de Boumerdès, Je tiens à exprimer ma profonde gratitude

à Monsieur Bezzazi Boudjema Professeur à l'Université de Boumerdes de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Et pour les enseignants, chercheurs, étudiants, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et dont la bonne humeur permanente m'a permis de travailler dans une ambiance agréable tout au long de cette mémoire.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail. J'adresse mes reconnaissances à tous les membres de **la salle de soins Hamlet Tahar** à Ain Bessem -Bouira-. Je le remercie pour son aide, son soutien et ses conseils.

Enfin, s'il y a bien quelqu'un à remercier plus que tout autre ces sont bien mes parents sans qui ce travail n'aurait jamais été mené à terme. Aussi, je leur dédie le fruit de mon travail et les remercie infiniment d'avoir été patients et pleins d'attention. Et je tiens tout particulièrement à remercier à mes sœurs et mon frère qui m'ont toujours encouragée. Et je remercie mes amies : B. Fatima, B. Amina, Y. Ahmed, S. Karim, pour le soutien et les encouragements qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout au long de ce mémoire.

Merci à tous !

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Introduction :	03
I. 2 Les variétés de TiO ₂ :	03
I.2.1Phase rutile :	03
I.2.2 Phase anatase :	05
I.2.3 Phase brookite :	06
I.3 Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane:	08
I.3.1. Propriétés pigmentaires :	09
I.3.2 Propriétés optiques et électroniques :	11
I.4 Nanocristaux semi-conducteurs :	14
1.4.1 Confinement quantique dans les nanocristaux :	14
1.4.2 Différents Régimes de Confinement :	15
1.4.3 Propriétés Morphologiques et structurales des nanocristaux :	18
1.4.4 Propriétés électroniques et électriques :	19
1.4.5 Propriétés optiques :	20

Chapitre II : Elaboration des matériaux et techniques de caractérisation

II.1 Introduction :	21
II.2 .1.Généralités sur les polymères :	21
II.2.2. Différentes classes de polymères:.....	21
II.2.2.1.Classification selon l'origine:.....	21
II.2.2.2.Classification selon l'architecture macromoléculaire :.....	22
II.2.2.3.Classification selon la structure chimique:.....	23
II.2.2.4.Classification selon La structure:.....	23

II.2.2.4.1. Les polymères amorphes :	23
II.2.2.4.2. Les polymères semi-cristallins :	24
II.2.3.Réactions de polymérisation:	25
II.2.3.1. Réaction de polycondensation:	25
II.2.3.2. La polymérisation en chaîne (Chain polymerization) :	25
II.3. La Matrice:	26
II. 3.1. Préparation de la matrice époxyde :	27
II.3.2 Définition :	28
II.3.3. Constituants de la résine époxyde :	29
II.3.3.1.Les Résines :	29
II.3.3.2. Les durcisseurs :	30
II.3.3.3. La réticulation :	31
II.4.Matériaux nano composites :	32
II.5. Voies d'élaboration des nanocomposites polymères :	33
II.5.1.Mélange en solution :	33
II.5.2.Mise en œuvre dans le fondu :	34
II.5.3.Polymérisation in Situ :	34
II.6. Préparation de nanocristaux TiO ₂ :	35
II.6.1. Quelques notions sur les différentes méthodes de synthèse du TiO ₂ :	35
II. 6.1.1. Synthèse par voie sol-gel :	35
II. 6.1.2. Synthèse par voie sol-gel non hydrolytique :	36
II. 6.1.3. Synthèse par voie hydrothermale :	36
II. 6.1.4. Synthèse par voie solvothermale :	37
II.6.1.5. Autres Synthèses :	37
II.6.1.5.1. Synthèse par oxydation directe :	37
II.6.1.5.2. Synthèse par déposition en phase vapeur :	37
II.6.2. Elaboration des films de polyépoxyde pur et dopé:	38
II.7.Techniques de caractérisation :	40
II.7.1.Caractérisation structurale et morphologique:	40
II.7.1.1.Diffraction par rayons-X :	40
II.7.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	41
II.7.1.2.1.Le principe de la microscopie MEB:	42
II.7.1.2.2.Appareillage :	42
II.7.2.Caractérisation optique : Spectroscopie UV-Visible :	42

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction :.....	44
III.2. Caractérisation structurale et morphologie :.....	44
III.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) :.....	44
III.2.1.1. diffraction des rayons X de la poudre TiO ₂ de dopage ::.....	45
III.2.1.2. diffraction des rayons X sur film pure de L'époxy(EP) :.....	46
III.2.1.3 Spectre de diffraction d'un film d'EP dopé par des NCs de TiO ₂ :.....	47
III.2.1.4. Détermination de la taille des cristallites:.....	48
III.2.2 Caractérisation morphologique par le MEB :.....	48
III.3. Caractérisation optique par absorption optique :.....	50
III.3.1. Spectre d'absorption optique d'un film de polyépoxyde pur:.....	51
III.3.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite EP / TiO ₂ :.....	52
III .4.Conclusion ::.....	54
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques	57

Introduction Générale

Introduction générale

La nanotechnologie est la compréhension et le contrôle de la matière à des dimensions inférieures à 100 nm, où des phénomènes uniques permettent de nouvelles applications. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques, chimiques et biologiques des matériaux diffèrent de manière fondamentale et précieuse de celles des atomes et des molécules individuelles ou de la matière à l'état massif.

Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multi-phasé où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

La découverte des nanocomposites polymères par le groupe de recherche de Toyota (1987) a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dispersés dans matrice polymère pour la préparation de nanocomposites polymère a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels.

Les semi-conducteurs constituent une famille de matériaux particulièrement commodes pour fabriquer des nanocristaux et exploiter leurs propriétés originales, l'incorporation de ces nanocristaux dans des matrices à large bande interdite telles que : les polymères qui ont permis de disposer de matériaux dont il était possible de contrôler l'absorption par la concentration et la taille des cristallites introduites. Dans ces nanocristallites, les quasi-particules telles les paires électron-trou, les excitons et les biexcitons se trouvent confinées dans les trois dimensions et paraissent devoir être le siège de non-linéarités géantes. Les matériaux inorganiques semi-conducteurs comme les matériaux organiques font l'objet d'un intérêt croissant dans l'industrie [142,143].

Le travail présenté dans cette mémoire a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration des matériaux nanocomposites : nano cristaux de semi-conducteurs inorganiques TiO_2 dispersés dans la matrice de polyépoxyde. Les nanocomposites ainsi obtenus sont soumis à une caractérisation structurale et optique pour mettre en évidence l'effet de la taille des cristallites et l'effet de la matrice hôte sur les propriétés structurales et optiques de ces nano semi-conducteurs.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans cette mémoire dans trois chapitres. Dans la première partie qui est consacrée à l'étude bibliographique, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de titane à l'état massif et à l'échelle nanométrique. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons quelques voies d'élaboration d'un matériau nanocomposites, puis nous présenterons la préparation de nos échantillons : le choix de la matrice hôte, le nanocristaux TiO_2 et leur méthodes de synthèse, broyage du dopant, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborées. Le troisième chapitre est consacré aux discussions des résultats expérimentaux obtenus. Finalement, nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre 1

Recherche Bibliographique

I.1 Introduction :

Le dioxyde de titane appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il a un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) [1] ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure 1.1) [2].

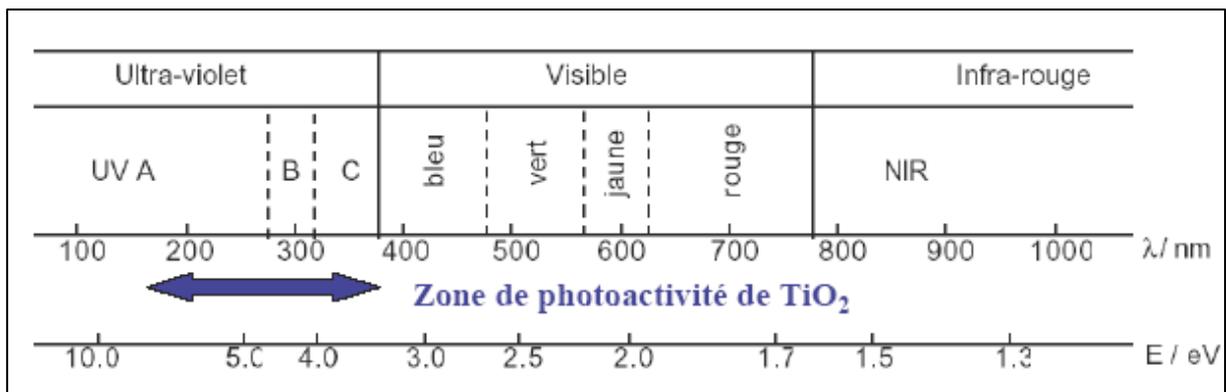


Figure 1.1 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

I. 2. Les variétés de TiO₂ :

Le dioxyde de Titane TiO₂ existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite. Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées [3]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

I.2.1.Phase rutile :

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.2a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont a = 0,45937 nm et c = 0, 29581 nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie

peuvent être obtenus par recuit à haute température ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [4] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [5]. Le tableau 1.1 résume les caractéristiques de rutile. [2, 6, 7, 8]

Tableau 1.1 : Quelques propriétés de rutile.

Les paramètres de maille (Å)	$a=b=4.587, c=2.954$
La densité (g.cm^{-3})	4.20 à 5.60
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique C_p (J/Kg.K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1830 à 1850

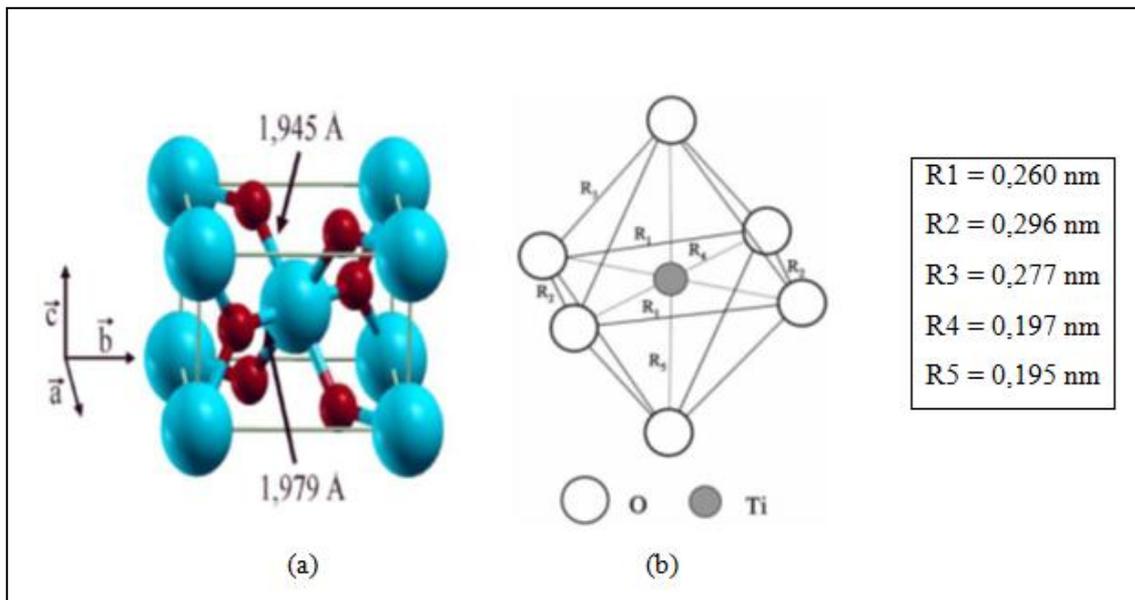


Figure I.2: (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [9].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure I.2b) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

I.2.2 Phase anatase :

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [7]. L'anatase est une structure tétraédrique (figure I.3a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure I.3b), Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [10,11]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [12].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [13–14].

L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi le considérer comme un semi-conducteur de type 'n' [15]. Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés de l'anatase [2, 6, 7, 8]

Tableau 1.2: Quelques propriétés de la phase d'anatase

Les paramètres de maille (Å°)	a =b=3.782, c=9.502
La densité (g.cm ⁻³)	3.82 à 3.97
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	4
La couleur	Brune ou noire, également jaune et bleue
La liaison Ti-O (en Å°)	1.933 à 1.978

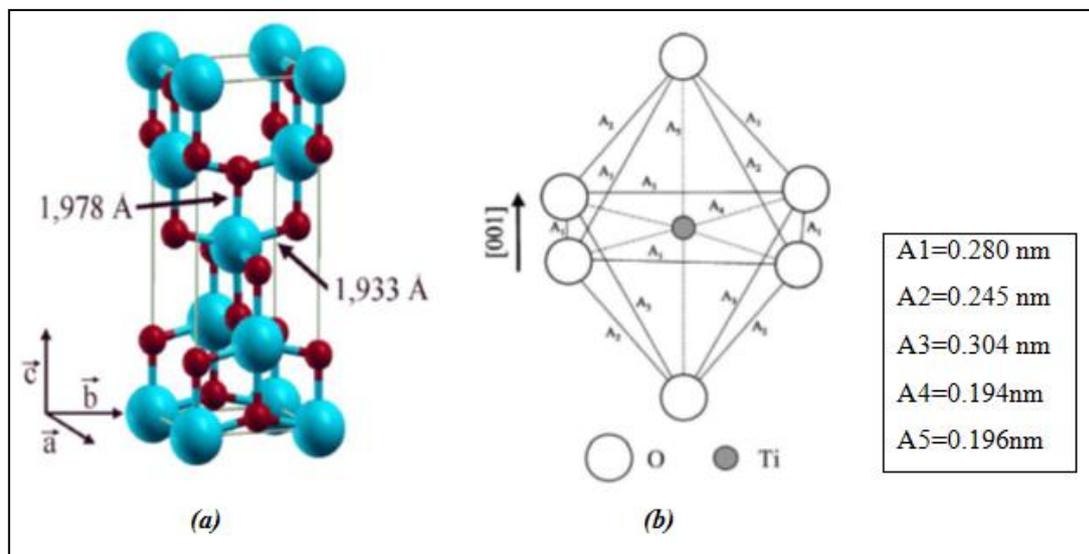


Figure I.3: (a) Structure de la phase anatase de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [9].

I.2.3. Phase brookite :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est la brookite de structure orthorhombique (figure I.4); ses paramètres de maille sont : a = 0,546 nm; b = 0,918 nm ; c= 0,514 nm. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$).

La brookite a un groupe de symétrie D_{2h} [16, 17], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [18], et celles-ci en couches parallèles [19].

Le brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [20]. On peut trouver quelques propriétés de cette structure dans le tableau 1.3 [2, 6, 7, 8]:

Tableau 1.3: Quelques propriétés de brookite.

Les paramètres de maille (Å)	a=5.4558, b=9.1819, c=5.1429
La densité (g.cm ⁻³)	4.17
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	8
La couleur	Brune foncée ou noir verdâtre
La liaison Ti-O (en Å)	1.9
L'indice de réfraction	2.586
Température de fusion (°C)	1825

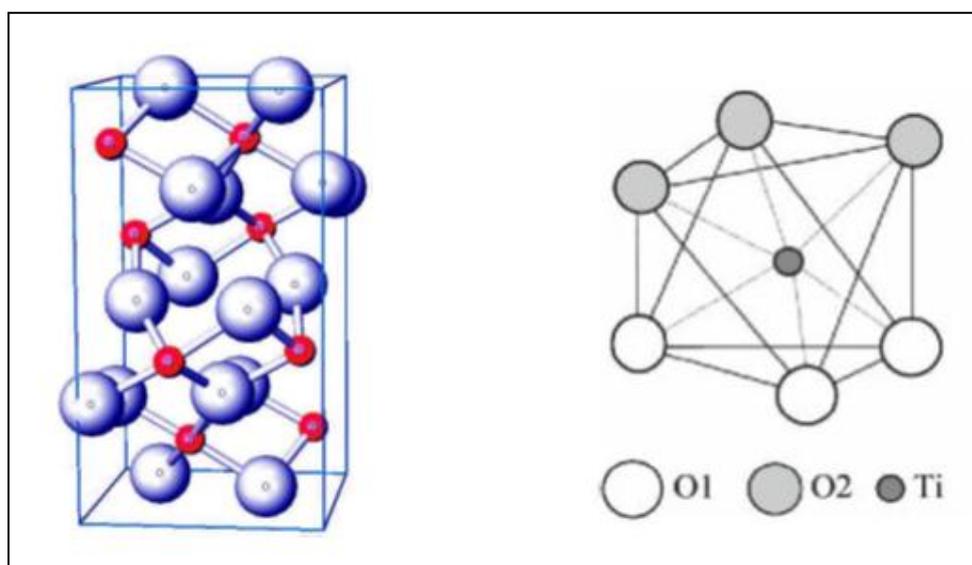


Figure I.4: (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

I.3 Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane:

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (Tableau I.4). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase rutile a lieu à une température $> 623 \text{ K}$ [29]. La transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [30], dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I.4 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [31].

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Système</i>	<i>quadratique P</i>	<i>quadratique I</i>	<i>orthorhombique Pbca</i>
<i>Symétrie</i>	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
<i>Nombre de TiO₂ par maille</i>	2	4	8
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 4,594$ $b = 2,958$	$a = 3,785$ $b = 9,514$	$a = 9,184$ $b = 5,447 ; c = 5,145$
<i>Rayons atomique (Å)</i>	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O^{2-}) = 1,36$	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O^{2-}) = 1,36$	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O^{2-}) = 1,36$
<i>d (Ti⁴⁺ - O²⁻) (Å)</i>	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
<i>Coordinance</i>	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O^{2-}] = 3$
<i>Compacité</i>	0,705	0,645	0,655
<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	4,24	3,89	4,12
<i>Dureté (Mohs)</i>	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
<i>Enthalpie de formation ΔfH°(298,15K) (kJ.mol⁻¹)</i>	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
<i>Entropies de formation ΔfS°(298,15K)(kJ.mol⁻¹.K⁻¹)</i>	50,37±0,21	49,95±0,42	-

I.3.1. Propriétés pigmentaires :

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.5), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau I.5: Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂, diamant et ZnO. [32]

<i>Indice de réfraction</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>	<i>Diamant</i>	<i>ZnO</i>
	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure I.8) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

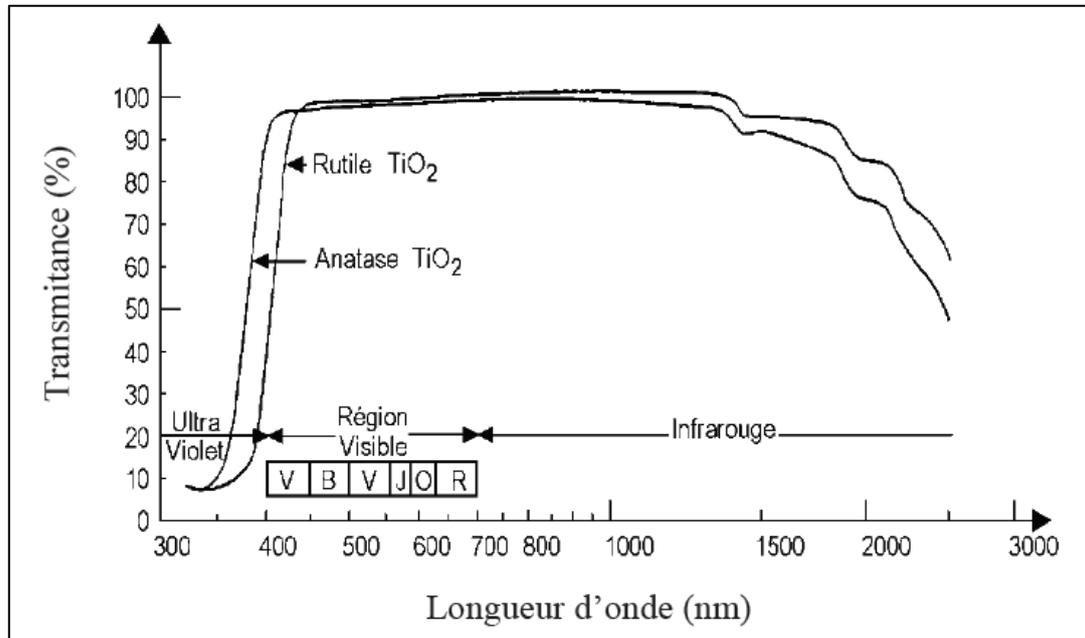


Figure I.8: Réflectance du dioxyde de titane.

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer-Konig, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de Gladstone-Dale relie n à la densité massique ρ du TiO_2 selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4\rho \quad \text{I-1}$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses. De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

I.3.2. Propriétés optiques et électroniques :

Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et 2p de l'oxygène (Figure I.9). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée. La construction des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [33].

Il est connu que la taille des particules influence le spectre d'absorption UV [34]. La bande interdite croit et la bande d'énergie devient plus discrète avec la décroissance de la taille des nanoparticules de TiO₂ [35].

Les bandes interdites de l'anatase, du rutile et de la brookite sont de 3.26 eV, 3.05 eV et 2.96 eV respectivement. [36] Ainsi des ondes lumineuses de longueur d'onde $\lambda < 385$ nm vont exciter les électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, produisant une paire électron-trou (e⁻/h⁺). Dans le cas général des semi-conducteurs, un électron est localisé sur un site surfacique et peut réduire un accepteur d'électron (A) adsorbé sur le semi-conducteur et le trou génère dans la bande de valence oxyde un donneur d'électron (D), adsorbé sur un autre site surfacique (Figure 1-10) [37]. Dans le cas du TiO₂, l'accepteur (A) est usuellement représenté par la molécule d'oxygène, tandis que les donneurs d'électrons peuvent être représentés par la plupart des composés organiques, de la même façon que l'eau ou les groupements hydroxyles présents en surface.[37]

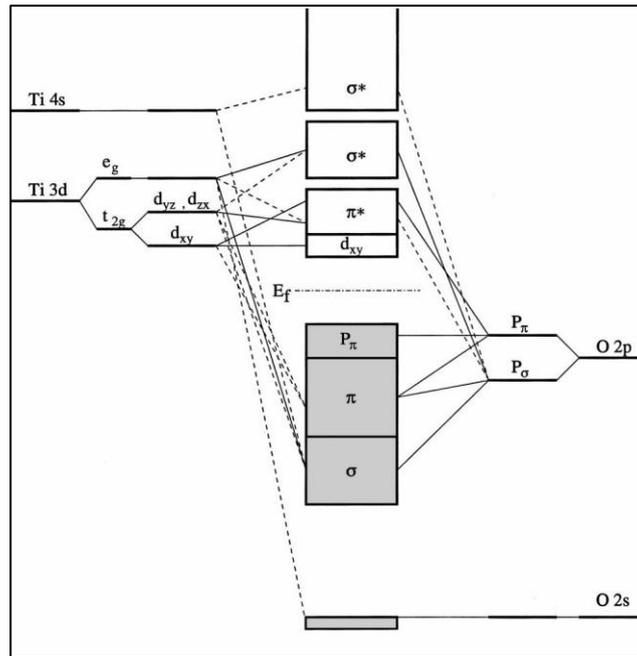


Figure 1.9 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂.

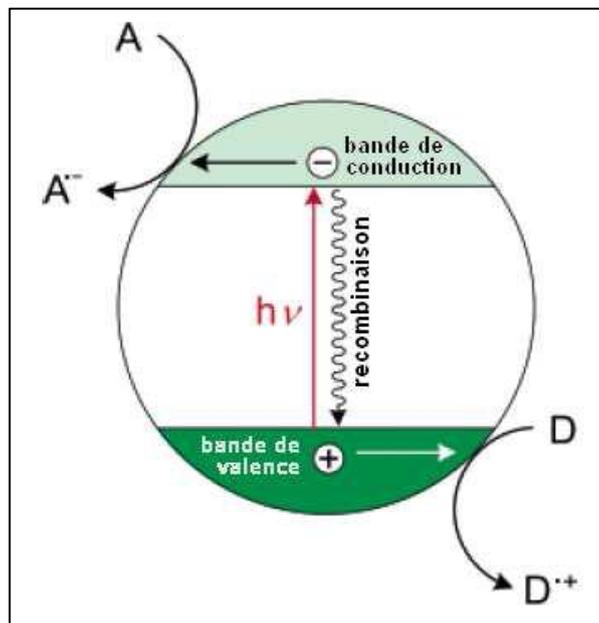


Figure 1.10 : Mécanismes d'absorption de la lumière par une particule semi-conductrice.

[37]

Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g est envoyé sur le semi-conducteur, il est absorbé en induisant la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, c'est à dire en créant une paire électron-trou [38].

Le coefficient d'absorption α est proportionnel à la densité d'électrons dans l'état initial n_1 , et à la densité de places disponibles dans l'état final n_2 :

$$a = A \sum p_{12} \cdot n_1 \cdot n_2 \quad \text{I-2}$$

Où p_{12} est la probabilité de transition.

La transition associe un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de même vecteur d'onde k . En supposant que les bandes paraboliques, on a donc :

$$h\nu = \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{I-3}$$

Cette relation définit l'ensemble des états de vecteur d'onde k qui interviennent sous l'excitation par un rayonnement de fréquence ν , à partir d'un seuil d'absorption donné par l'énergie ε_g .

Sous fort éclairage à une longueur d'onde λ donnée, les états du bas de la bande de conduction se remplissent, la probabilité de transition à cette fréquence chute, et le matériau devient transparent: c'est le phénomène de saturation d'absorption, qui s'accompagne d'une augmentation de la largeur de bande interdite apparente. Plus l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, plus il faut une densité d'énergie lumineuse élevée pour observer ce phénomène [39].

Pour des fréquences plus importantes, d'autres bandes peuvent intervenir, en particulier la bande de trous légers dite « split-off », se traduisant par des épaulements sur la courbe d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

Lorsque la bande de conduction contient des électrons, un photon incident peut être absorbé en leur communiquant de l'énergie. Cette absorption par les porteurs libres correspond à une transition intra-bande, qui nécessite donc une interaction avec un phonon pour la conservation du vecteur d'onde. Le coefficient d'absorption est proportionnel au carré de la longueur d'onde du rayonnement incident, et ce phénomène est donc plus important aux grandes longueurs d'onde.

La largeur de la bande interdite étant fonction de la température, le seuil d'absorption en dépend également [40]. On voit par ailleurs apparaître à basse température un pic au voisinage du seuil, qui correspond à l'absorption excitonique (les excitons sont des paires

électron-trou non encore dissociées, l'énergie de liaison entre les deux particules introduisant un niveau légèrement inférieur au bas de la bande de conduction [41].

Le tableau 1.6 donne une comparaison de TiO₂ avec les principaux solides étudiés à travers les valeurs de potentiels de la bande de valence (B.V.), la bande de conduction (B.C.). L'énergie de gap et la longueur d'onde permettent d'activer le semi-conducteur.

Tableau 1.6 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs (En solution aqueuse à pH=1).

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	L'ongeur d'onde (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

I.4. Nanocristaux semi-conducteurs :

Les nanocristaux semi-conducteurs sont des cristaux de taille nanométrique de matériaux semi-conducteurs simple (Si) ou composés de type oxyde de métaux (TiO₂) ou autre qui, sous éclairage ultraviolet, réémettent une lumière de fluorescence dont la « couleur » (longueur d'onde) dépend de la taille du nanocristal, une conséquence d'un phénomène appelé « confinement quantique » lié à leur petite taille [42], les effets quantiques deviennent importants et donnent lieu à des propriétés physiques particulières. Les physiciens s'intéressent à ces propriétés depuis les années 1980.

1.4.1 Confinement quantique dans les nanocristaux :

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

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

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ces nouvelles propriétés, que nous étudierons en détail dans les chapitres suivants, présentent un grand intérêt technologique avec des applications possibles comme composants dans le domaine des communications optiques [43,44]. Les nanocristaux dispersés dans une matrice polymère (époxyde) ont été utilisés, par exemple, comme absorbants saturables [45,46] ou pour réaliser des guides d'ondes [47,48], des dispositifs bistables [49,50] et des lasers [51]. Dans ce but, de nombreuses recherches ont été menées sur les différentes techniques de fabrication des nanocristaux.

1.4.2 Différents Régimes de Confinement :

La réduction de taille du semi-conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré. Le rayon de Bohr a_B étant la longueur de référence, permet de caractériser ce domaine de forte évolution pour un matériau donné. Il correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou et peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal. Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon R du nanocristal et du rayon de Bohr a_B : *l'effet du confinement quantique sera d'autant plus important que le rayon du nanocristal sera petit devant le rayon de Bohr de l'exciton.*

Différents régimes existent alors selon l'importance relative des deux énergies suivantes:

-L'énergie cinétique d'une paire électron-trou dans un puits de rayon R varie comme suit :

$$E_{ex} \left(\frac{q_b}{R} \right)^2 \quad \text{I-4}$$

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu q_B^2} = \frac{13.6\mu}{m_0(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \quad \text{I-5}$$

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

-L'énergie coulombienne

$$E_{ex} \left(\frac{a_B}{R} \right) \quad \mathbf{I-6}$$

Ces deux potentiels dépendent de la taille des nanocristaux, mais aussi de la constante diélectrique du nanocristal [52].

- Confinement faible $R > a_B$

Dans le cas où le rayon R est supérieur à a_B , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de R , on parle de confinement faible. L'énergie fondamentale d'un nanocristal en régime de confinement faible est décrite par la relation :

$$E_1 = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad \mathbf{I-7}$$

Où $M = m_e^* + m_h^*$ désigne la masse totale de l'ensemble électron et trou et E_g représente l'énergie de la bande interdite dans le matériau massif. Les énergies des transitions suivantes s'écrivent sous la forme :

$$E_n = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} \quad \mathbf{I-8}$$

Où n est un entier.

- Confinement fort $R < a_B$

Dans le cas où le rayon des cristallites R est inférieur à a_B , l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement fort. Lorsque le rayon R est très inférieur à a_B , électrons et trous sont confinés séparément. On ne parle plus d'excitons mais de paires électrons/trous. L'énergie de confinement fournit le terme principal et l'énergie coulombienne, ignorée dans beaucoup de modèles [53,54] à cause de sa moindre contribution, peut être traitée comme une perturbation. Il est impératif de prendre en compte cette interaction, bien que faible, pour certains semi-conducteurs [55,56].

L'énergie fondamentale est donnée par la formule asymptotique de Kayanuma [57] :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} + 0.218E_R \quad \mathbf{I-9}$$

Où μ désigne la masse réduite de la paire électron/trou, E_R est l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le matériau massif et E_g est l'énergie de la bande interdite du cristal massif. Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de l'électron et du trou et le terme suivant leur attraction coulombienne. Le dernier terme correspond à l'énergie de corrélation spatiale entre l'électron et le trou. Pour des nanocristaux en régime de fort confinement, on constate une forte augmentation du gap énergétique et un déplacement des spectres optiques vers les hautes énergies [58].

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation [59] :

$$ahv = B (hv - E_g)^m \quad \text{I-10}$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont 1/2 pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée. D'après les calculs de structure électronique, le composé TiO₂ possède un gap indirect de 3.2 eV, donc m = 2. En traçant $(ahv)^{1/2}$ en fonction de E, la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau.

- Confinement intermédiaire $a_{Be} > R > a_{Bh}$

C'est le cas où le rayon du nanocristal est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. En général, la masse effective du trou est plus importante que celle de l'électron. Le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien.

On définit le rayon de Bohr de l'électron par:

$$a_{Be} = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_e^* e^2} \quad \text{I-11}$$

Et le rayon de Bohr du trou par:

$$a_{Bt} = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_e^* e^2} \quad \text{I-12}$$

Tels qu'ils obéissent à la relation:

$$a_{Be} + a_{Bt} = a_B \quad \text{I-13}$$

On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocristal est plus faible que le rayon de Bohr de l'électron, mais plus large que le rayon du Bohr du trou. Le confinement est important pour le mouvement des électrons, particules les plus légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électrons et trous va influencer le mouvement des trous. Ceux-ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Cette situation a lieu pour beaucoup de semi-conducteurs à gap direct [60].

1.4.3 Propriétés Morphologiques et structurales des nanocristaux :

Les nanocristaux dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés Physico-chimiques particulières [61]. Les propriétés électroniques et structurales des nanocristaux des semi-conducteurs ont été intensivement étudiées pendant les 15 dernières années. L'intérêt croissant pour cette classe de matériaux est dû aux propriétés optiques dépendantes de la taille dans le cas où le nanocristal est plus petit que l'exciton massif [62].

La majorité des nanocristaux sont sphériques ; Toute fois ils peuvent présenter des faces marquées ou posséder une forme elliptique [63]. Dans d'autres cas, les cristallites peuvent développer des faces extérieures, en leur donnant une forme prismatique ou octaédrique [64].

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure peut être identifiée par diffusion aux petits angles des rayons X [65,66] et des neutrons, par diffraction des rayons X [67,68]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [69]. La taille des cristallites peut être estimée expérimentalement par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (METHR) ou L'exploitation de ces spectres permet de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé à l'époxyde. La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [70].

$$D_{nm} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \mathbf{I-14}$$

Où D est à taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, Δ (2θ)= β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic considéré. Les distances sont exprimées Å et les angles en radians.

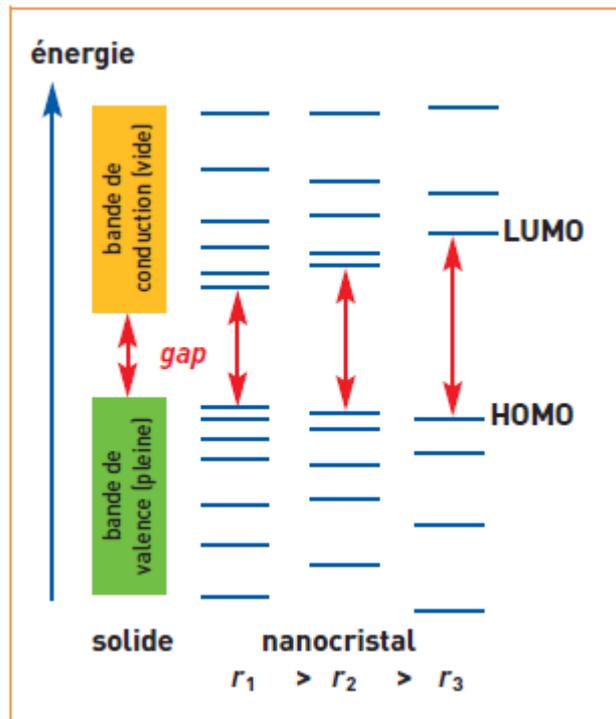


Figure 1–11 : Évolution de la structure électronique entre le solide massif et dans des nanocristaux de taille décroissante.

1.4.4 Propriétés électroniques et électriques :

À l'état massif, un semi-conducteur non dopé présente une bande de valence, pleine, et une bande de conduction, vide, séparées par une bande interdite, le *gap*, de largeur E_g . Par excitation lumineuse avec des photons d'énergie $h\nu_{exc} \leq E_g$ (h : constante de Planck; ν : fréquence du rayonnement), il est possible de transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi de créer un trou dans la bande de valence.

Dans un nanocristal, les bandes se séparent en niveaux discrets, du fait du nombre fini d'atomes (fig. 1-11). Par ailleurs, un nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel de taille nanométrique où sont confinés les électrons. Cette taille étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée aux électrons (principe d'équivalence particule ; onde de De Broglie), cela joue sur la structure électronique et tend à écarter les niveaux électroniques les uns des autres, d'autant plus que le rayon du nanocristal R est faible: c'est le confinement quantique. En particulier, les niveaux E_C et E_V qui déterminent le gap du nanocristal ($E_g = E_C - E_V$) qui s'écartent lorsque R diminue. D'une certaine manière, on peut dire que les nanocristaux sont des semi-conducteurs à gap ajustable.

C'est en particulier le cas des niveaux qui déterminent le *gap*. En première approximation, le *gap* E_g de nanocristaux sphériques est donné par la formule:

$$E_g (eV) = E_g^{solide} (eV) + \frac{2.6}{\varepsilon_r \cdot R(nm)} \left(2.74 \frac{a_B}{R(nm)} - 1 \right) \quad \text{I-15}$$

1.4.5 Propriétés optiques :

Le spectre d'absorption d'un semi-conducteur massif présente une longueur d'onde de seuil λ_g déterminée par le *gap* ($\lambda_g = hc/E_g$), au-delà de laquelle le matériau est transparent. L'absorption d'un photon de longueur $\lambda \leq \lambda_g$ d'onde permet d'exciter un électron depuis la B_V vers la B_C et de créer une paire électron-trou libre. À basse température et pour un matériau ayant peu de défauts, cette paire électron-trou peut se recombiner par émission d'un photon d'énergie $h\nu = E_g$: c'est la **fluorescence**.

La longueur d'onde λ d'un photon émis lors d'une dés excitation électronique impliquant deux niveaux électroniques séparés par l'énergie E est donnée par :

$$E = hc/\lambda \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = hc/E \quad \Rightarrow \quad \lambda (nm) = 1241/E (eV)$$

Avec :

h : la constante de Planck ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$),

c : la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Pour les nanocristaux, on retrouve ce seuil d'absorption avec la différence majeure qu'il dépend de la taille du cœur du nanocristal, d'où un décalage des spectres avec la taille.

Les spectres d'absorption présentent une succession de pics correspondant aux différents états électroniques excités, pics dont la résolution dépend essentiellement de la dispersion de taille des nanocristaux. La couleur d'une dispersion colloïdale de nanocristaux observée en lumière visible est déterminée par les spectres d'absorption.

Chapitre 11

Elaboration des Matériaux et Techniques de Caractérisation

II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des produits utilisés pour l'élaboration tel que la matrice (polymère) et le semiconducteur TiO_2 et ensuite nous présenterons la méthode de l'élaboration des échantillons qui a été faite à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Et dans la dernière partie de ce chapitre nous exposerons les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons élaborés.

II.2.1. Généralités sur les polymères

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères qui se combinent les uns ou autre par des liaisons covalentes.

Les polymères peuvent être classés en deux grandes familles : les copolymères qui possèdent généralement deux ou plusieurs types de monomères, et les homopolymères qui n'en contiennent qu'une seule unité de répétition. Selon le nombre moyen des unités de base, appelé degré de polymérisation, on parle de hauts polymères (cas d'un degré de polymérisation élevé) ou d'oligomères (degré de polymérisation faible).

II.2.2. Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

II.2.2.1. Classification selon l'origine:

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.

- des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [71].

II.2.2.2. Classification selon l'architecture macromoléculaire : [72]

Selon Tomalia [73], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

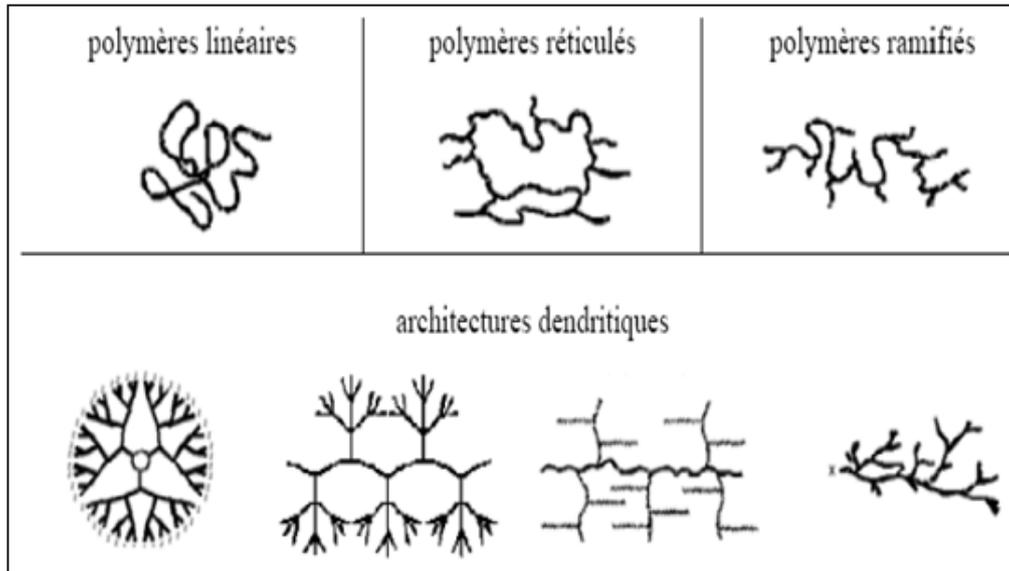


Figure : 2.1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

-**Les polymères d'architecture linéaire** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (polymérisation anionique) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement bi fonctionnels).

-**Les architectures ramifiées** découlent par réactions de greffage des chaînes. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le polymère des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

-L'introduction de durcisseur covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, **les polymères réticulés** ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes des polymères réticulés.

-Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui est le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [74]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [75] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia[76] et Newkome[77].

II.2.2.3. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

-a- Les homopolymères: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition, ces homopolymères ont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [78]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

- Les homopolymères qui ne possèdent qu'un seul type d'unité ...MMMMMMM...

-b- Les copolymères: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

- Les copolymères possèdent plusieurs types d'unités

- ✓ Copolymère statistique : ...MNNMMMMNNNMNMNMMNMMN...

- ✓ Copolymère séquencé : ...MMMMMMMMNNNNNNNM...

- ✓ Copolymère alterné : ...MNMNMMNMMN...

II.2.2.4. Classification selon la structure :

Les polymères sont réparties en deux catégories principales (les semi-cristallines et les amorphes) selon leur différence de structure moléculaire.

II.2.2.4.1. Les polymères amorphes

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement, et n'ayant pas de point de fusion précis, se ramollissent progressivement au fur et à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ils ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [79].

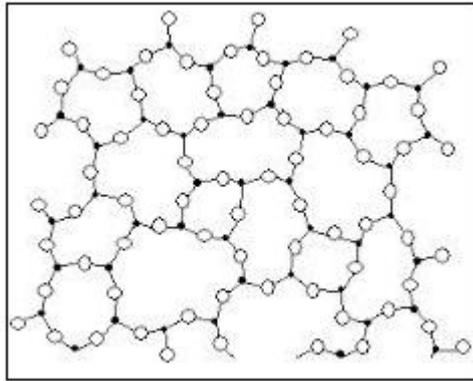


Figure 2.2: structure d'un polymère amorphe.

On peut distinguer trois types de ces polymères qui sont :

-a- Les thermoplastiques: Comme les plastiques plus faciles à mouler et à mettre en forme quand ils sont chauds, et fondent quand ils sont assez chauds, on les appelle thermoplastiques. Les plastiques ont une température au-dessus de laquelle ils sont mous et déformables, et au-dessous de laquelle ils sont durs et fragiles. Cette température s'appelle température de transition vitreuse T_g [80].

-b- Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [81].

-c- Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [82]

II.2.2.4.2. Les polymères semi-cristallins :

La structure cristalline n'est pas réservée uniquement au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules : les cristallites et les sphérolites. Ils sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes.

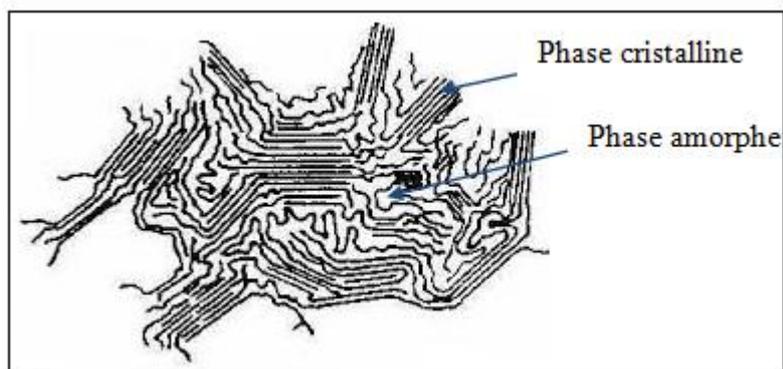


Figure 2.3: structure d'un polymère semi cristallin.

II.2.3. Réactions de polymérisation

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

La polymérisation est par définition est la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique [83].

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés [84-85].

II.2.3.1. Réaction de polycondensation (Step Growth Polymerization)

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [86]. Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions de condensation.

II.2.3.2. La polymérisation en chaîne (Chain polymerization) [87]

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoro éthylène (Téflon)

sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes:

- L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- La propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert d'électron.

Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

II.3. La Matrice

C'est un matériau en phase continue qui doit assurer les fonctions suivantes :

- Assurer la cohésion et garantir les caractéristiques géométriques du produit ;
- Assurer la répartition des contraintes et la transmission de celle-ci aux renforts par l'intermédiaire de l'interface matrice-renfort ;
- Assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (Corrosion, oxydation, vieillissement humide...).

La matrice doit avoir une masse volumique faible afin de conserver les caractéristiques mécaniques de performance, suivant le type de la matrice, il existe des composites à matrices synthétiques organiques et des composites à matrices inorganiques (céramiques ou métalliques). Les produits à matrice organique représentent plus de 90% des composites utilisés dans l'industrie [88].

Les deux types de résines qui sont couramment utilisées sont les résines thermodurcissables et thermoplastiques avec des propriétés complètement différentes.

- Les résines thermodurcissables sont les produits les plus employés comme matrice de matériaux composites "structuraux". Généralement associées avec des fibres longues, elles sont liquides ou liquides visqueuses et durcissent sous l'action thermiquement activée d'un catalyseur avec ou sans durcisseur. La transformation est irréversible et forme un produit infusible et insoluble.

Tableau.2.2. Tableau comparatif entre les résines thermodurcissables [89].

	Polyesters	Phénoliques	Epoxydes	Polyamides
Caractéristiques mécaniques	Moyennes	Faibles	Très bonnes	Excellentes
Tenue aux chocs	Très bonne	Très faible	Moyenne	Très bonne
Tenue en fatigue	Faible	Faible	Moyenne	Bonne
Pouvoir adhésif	Moyen	Moyen	Très bon	Très bon
Température Maxi d'utilisation	140°C	130°C	190°C	260°C
Tenue au feu	Mauvaise	Bonne	Moyenne	Très bonne
retrait	Important	Faible	Très faible	Très faible
Durée de polymérisation	Courte	Courte	Longue	Moyenne
Mises-en œuvre	Très facile	Difficile	Facile	Difficile

-Les résines thermoplastiques présentent une structure linéaire (ou légèrement ramifiée) en chevêtre qui ne résulte pas d'une polymérisation. Lors de la mise en forme par chauffage, les macromolécules se replient puis se bloquent au cours d'un refroidissement d'où une solidification. La propriété principale des résines thermoplastiques est de passer de façon réversible de l'état solide à l'état pâteux [90]. Actuellement, les résines thermoplastiques les plus utilisées dans l'industrie sont : Polyamide (PA) ; Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) ; Polycarbonate (PC) ; Polysulfure de phénylène (PPS).

II. 3.1. Préparation de la matrice époxyde (*Les polymères époxydes*) :

Les polymères thermodurcissables sont généralement obtenus à partir d'une réaction chimique entre un prépolymère, un polymère non réticulé en suspension dans un solvant, et un durcisseur qui assure le pontage du prépolymère. Cette transformation chimique, appelée réticulation, peut aussi être initiée par un apport énergétique sous forme de chaleur ou de radiations. Elle assure le passage irréversible d'un état liquide ou pâteux à un état solide permanent où les nouvelles liaisons formées sont covalentes. Les polymères ainsi formés sont des composés macromoléculaires tridimensionnels et amorphes dont les plus répandus sont les époxydes. L'essor qu'a connu l'utilisation de ces derniers est principalement dû à leurs propriétés isolantes. Avec une résistivité supérieure à 10^9 W et des propriétés électriques qui dépendent des adjuvants (et dans une moindre mesure des impuretés), les époxydes sont largement utilisées en industries électriques et électrotechniques pour des applications telles

que gaines des câbles ou enrobage des composants. Ils sont également utilisés en tant que colles, dans la construction aéronautique (pièces de voilure et pales d'hélicoptère...) et spatiale (boucliers thermiques des fusées, pièces de satellites et panneaux solaires...).

II.3.2 Définition

L'époxy ou scientifiquement nommé polyépoxyde est un thermodurcissable composé d'une résine dite prépolymère qui contient des monomères dont les fonctions époxydes qui sont les groupements réactifs de la résine, et le durcisseur qui va permettre l'ouverture du cycle époxy et va relier les monomères entre eux. Pour cela il faut que les durcisseurs possèdent au moins deux fonctions pouvant réagir avec le prépolymère en déclenchant la copolymérisation (réaction de polycondensation) de la résine et en formant un réseau tridimensionnel, non cristallin et infusible. Ce sont souvent des amines ou des anhydrides. Sur la figure.2.4 sont représentés de façon schématique, les différents stades qui conduisent à la formation de ce type de polymère [91].

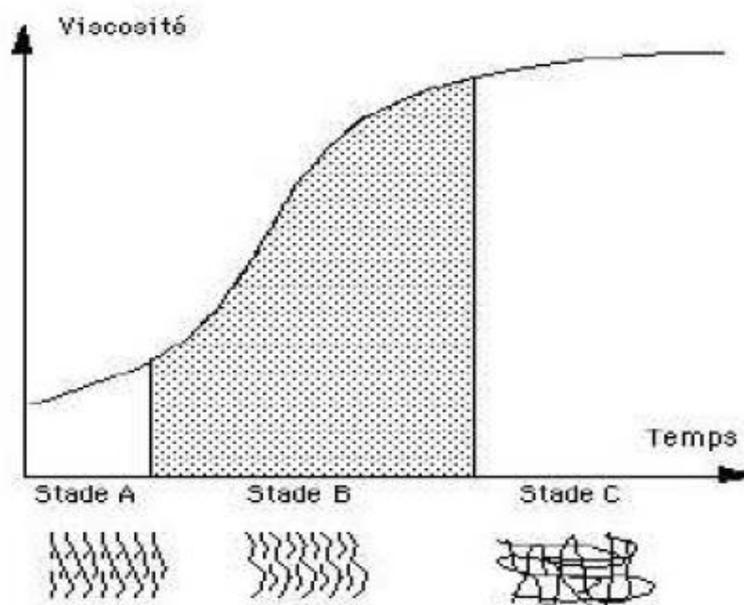


Figure.2.4: Evolution de la viscosité en fonction du temps montrant les différents stades conduisant à la formation de polymère époxyde

-Stade "A", la résine de base et le durcisseur ne sont pas mélangés (ou n'ont pas encore réagi), ils présentent une faible viscosité, une faible masse moléculaire moyenne (monomères dans la résine) et une solubilité totale.

-Stade "B", le système (résine + durcisseur) a subi un démarrage de polymérisation.

-Stade "C", le polymère est réticulé. Il se caractérise par une insolubilité et une infusibilité totales.

II.3.3. Constituants de la résine époxyde :

II.3.3.1. Les Résines :

Les résines époxydes, appelées aussi prépolymères, sont des produits dont les molécules constitutantes possèdent plusieurs fonctions époxydes.

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

- n : est le degré de polymérisation qui dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le diphenyloxypropane (les deux produits pour la synthèse de monomère).
Suivant sa valeur, la molécule est plus ou moins longue, et la viscosité du produit en est alors modifiée :

- Si $0 < n < 1$: le prépolymère est liquide ;
- Si $1 < n < 1,5$: le prépolymère est très visqueux ;
- Si $n > 1,5$: le prépolymère est sous forme solide.

- Mn (g/mol) représente la masse molaire du prépolymère : $Mn = 340 + 248n$;
- **L'indice d'époxyde (IE)** : est le nombre d'équivalents d'époxydes, c'est-à-dire de moles d'époxydes contenues dans un kilogramme de prépolymère (équivalent époxyde / kg de résine ou mol/kg), avec $IE = 2000/Mn$;

- **Le poids équivalent d'époxydes (EP)** : c'est la quantité de résine en grammes contenant un équivalent d'époxyde.

Selon le nombre de ces fonctions 2, 3 ou 4, la résine est bi, tri ou tétra fonctionnelle. Il existe de nombreux prépolymères époxydes, le plus connu d'entre eux étant la DGEBA ou DiGlycidyl Ether du Bisphénol A. C'est le premier prépolymère époxyde apparu sur le marché et le plus répandu puisqu'il constitue à lui seul 95 % de la production mondiale [92]. Sa structure chimique est présentée dans la figure 2.5.

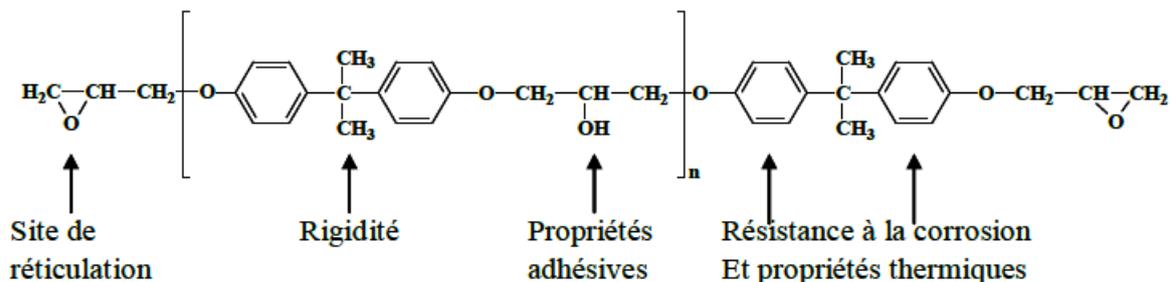
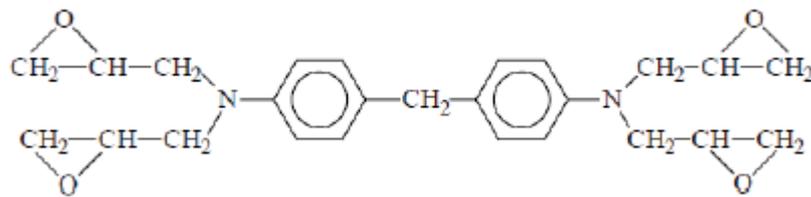


Figure.2.5 : Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

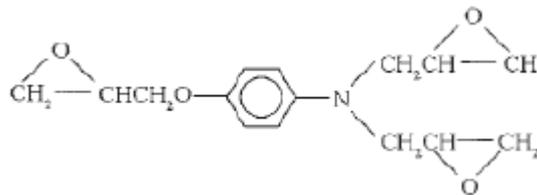
Relation entre structure et propriétés

Il existe plusieurs types de résines époxydes :

- **Les résines novolaques :** Elles sont obtenues par réaction du formaldéhyde sur le phénol ou en solution acide pour obtenir les époxydes formol phénol novolaques ou (époxydes formol crésol novolaques). Ces résines ont une bonne stabilité à haute température, mais elles sont fragiles.
- **Les résines à base d'amines aromatiques :** Il s'agit principalement du TetraGlycidyl MethylDiAniline (TGMDA). Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques. Sa formule se présente ci-dessous.



- **Les résines à base de para-aminophénol :** La plus connue est une résine trifonctionnelle appelée le TriGlycidyléther du Para-AminoPhénol (TGPAP). Elles sont utilisées pour la fabrication des préimprégnés et des adhésifs. Sa formule chimique est la suivante :



II.3.3.2. Les durcisseurs

Un durcisseur, ou agent de réticulation, est un produit qui par réaction chimique avec la résine forme un réseau tridimensionnel. Le durcissement se fait soit par homopolymérisation (action d'amorceurs) soit par copolymérisation (avec des agents réticulant de différents types). Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

- viscosité du mélange réactif ;
- durée de vie en pot du mélange ;
- réactivité du système lors de la mise en œuvre ;
- propriétés finales : température de transition vitreuse (Tg), module d'Young (E), etc...

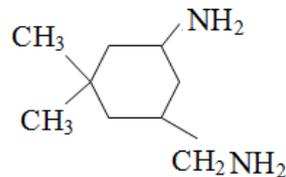
Les durcisseurs les plus courants sont les amorceurs amines qui peuvent être aliphatiques, cyclo-aliphatiques ou aromatiques.

Les principaux durcisseurs employés sont :

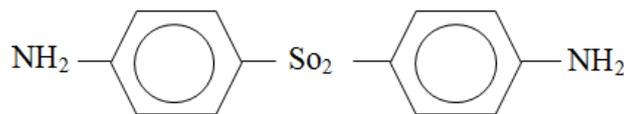
- Le diéthylène triamine (**DTA**), une polyamine aliphatique de formule chimique :



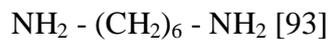
- L'isophorone diamine (**IPD**), une diamine cycloaliphatique primaire de formule chimique :



- La 4,4-Diamino Diphényl Sulfone (**DDS**), une diamine aromatique primaire rigide de formule chimique :



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



II.3.3.3. La réticulation

La réticulation est une réaction chimique entre le prépolymère et le durcisseur, par laquelle se constitue la macromolécule tridimensionnelle. Les réactions entre époxyde et diamine peuvent être décrits en trois principales réactions schématisées ci-dessous (Figure.2.6) :

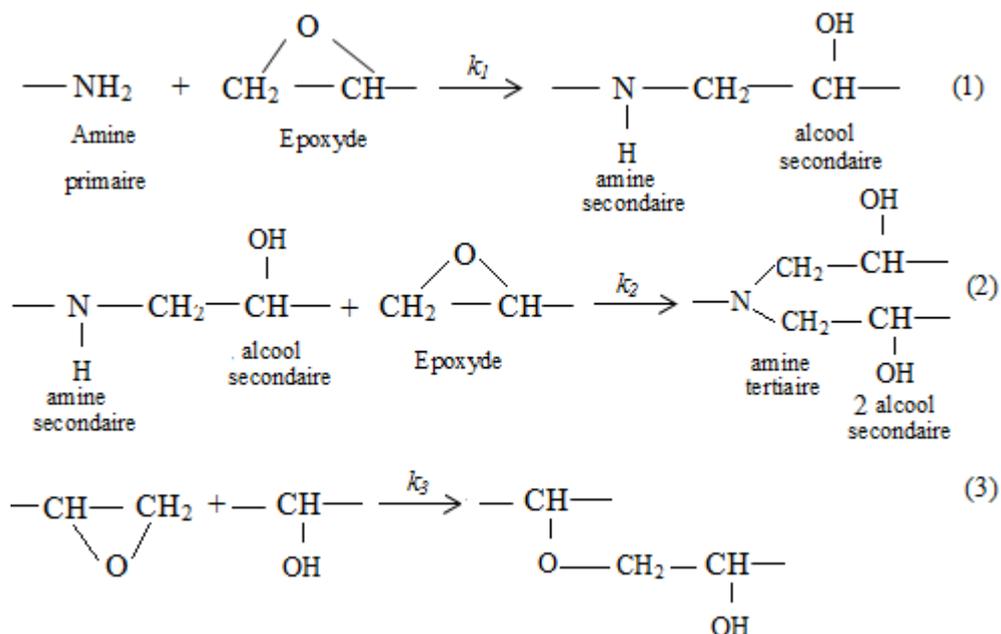


Figure.2.6: Mécanisme réactionnel époxy amine

➤ *La première étape* correspond à la réaction d'addition entre une amine primaire et un groupement époxyde produit un alcool secondaire et une amine secondaire (réaction 1). Cette réaction est favorisée par les groupements hydroxyles.

➤ *La seconde étape* correspond à la réaction entre l'amine secondaire réagit à son tour avec un groupe époxyde pour donner une amine tertiaire et deux alcools secondaires (réaction 2).

➤ *La troisième étape* correspond à la réaction d'éthérification entre un groupement époxyde et un groupement hydroxyle (initialement présent dans le prépolymère époxyde ou géré au cours des réactions 1 et 2). Cette réaction est favorisée par la présence de l'amine tertiaire. Ces réactions dépendent principalement des conditions expérimentales. En outre, la troisième réaction est souvent négligeable à cause de l'absence de catalyseur mais elle reste favorisée en présence d'un excès de fonctions époxyde et lorsque tous les hydrogènes mobiles des groupes amines sont consommés.

II.4. Matériaux nano composites :

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des hétérogénéités avec une taille micron qui sont beaucoup plus grand que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [94].

Sous le terme 'nanocomposites' sont rassemblées les familles de matériaux composites structurés, pour au moins une des phases, à l'échelle nanométrique. Nous nous limiterons ici à l'étude des nanocomposites constitués d'une matrice polymère. Les nanocomposites sont également composés d'une matrice et des charges. Et présentent plusieurs intérêts, le premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites sont de meilleures propriétés, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Les nanoparticules d'oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$, BaTiO_3 ...) font l'objet de nombreux travaux dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Elles sont étudiées pour leur capacité à modifier les propriétés de la matrice ou à lui en conférer de nouvelles propriétés qui peuvent être magnétiques [95, 96], optiques [97], électrochimiques [98], mécaniques [99], électriques [100].

II.5. Voies d'élaboration des nanocomposites polymères :

Traditionnellement, le renforcement des polymères se faisait par des particules microscopiques. Dans les 20 dernières années, les techniques expérimentales ont permis d'obtenir des particules de TiO_2 ou d'autres particules de taille nanométrique. L'expérience a montré qu'au niveau nanométrique, le renforcement offre de nouvelles propriétés optiques, électriques, physico-chimiques qui permettent d'étendre les domaines d'applications des matériaux polymères. Parmi tous les facteurs qui peuvent intervenir dans le choix de la méthode de synthèse, le facteur dominant est le choix de la géométrie des nanocharges. Comme les nanotubes de carbone sont très intéressants pour l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des polymères et nanocomposites à base de nano-feuillets. 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 [101] et par le traitement à effectuer ensuite : traitement thermique, élimination du solvant éventuel. Il existe alors plusieurs techniques d'élaborations de ces nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- Le mélange en solution : le mélange direct qui consiste à mélanger directement les particules avec le polymère ou indirectement en utilisant un solvant.
- Mise en œuvre dans le fondu : Le principe est de mélanger le polymère à l'état fondu (thermoplastique) et les nanoparticules.
- La dernière méthode est la polymérisation *in situ* et polymérisation de macromolécule sur la surface des nanoparticules.

II.5.1.Mélange en solution :

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

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

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Par contre, l'inconvénient est qu'elle reste très peu applicable au milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire. Par exemple, l'équipe de Joseph Lik Hang Chau [102] a utilisé cette méthode en 2007 pour

préparer des films nanocomposites transparents avec un indice de réfraction élevé. Ces films peuvent être utilisés dans les composants optiques. Cette équipe a d'abord modifié la surface des nanoparticules TiO_2 avec l'acide acétique, ensuite elle les a dispersées dans le tétrahydrofurane (THF) puis incorporées dans une matrice polymère (époxy) qui possède un indice de réfraction autour de 1,56. La dispersion a été améliorée par agitation mécanique. Les films, obtenus par spin coating, sont transparents dans le domaine visible et présentent un indice de réfraction compris entre 2,19 (pour 10 % en poids de TiO_2) et 2,38 (pour 30 % en poids de TiO_2).

II.5.2. Mise en œuvre dans le fondu

Une des techniques classiques pour préparer des composites polymères consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un thermoplastique, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Cette méthode est largement utilisée pour intégrer des nanoparticules d'argiles dans des polyoléfinés par exemple. Des groupements fonctionnels cationiques tels que les sels d'ammonium sont utilisés pour modifier la surface des particules et produire ainsi des organo-argiles afin d'obtenir une dispersion homogène dans la matrice [103].

II.5.3. Polymérisation in Situ :

Une autre méthode pour obtenir une bonne dispersion et d'éviter la séparation de phase est la polymérisation. Les nanoparticules sont dispersées dans des monomères ou une solution de monomères, et le mélange est polymérisé par la méthode standard de polymérisation. Cette méthode donne une certaine souplesse dans la capacité d'ingénierie des surfaces de particules mises en composites. Outre l'interaction polymère-charge forte obtenue, la couche de polymère obtenue peut contrôler l'agrégation des particules.

II.6. Préparation de nanocristaux TiO₂

II.6.1. Quelques notions sur les différentes méthodes de synthèse du TiO₂

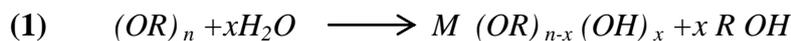
Nous avons recensé ici les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de TiO₂ de Morphologies diverses.

II. 6.1.1. Synthèse par voie sol-gel :

Le procédé de synthèse par voie sol-gel consiste en l'hydrolyse et la réaction de polymérisation de composés organométalliques pour l'obtention d'une suspension colloïdale (le sol) [104].

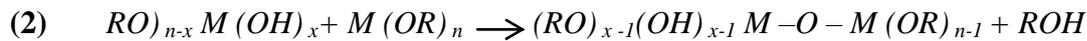
La polymérisation totale de cette suspension colloïdale, suivie de l'élimination du solvant, conduit à la formation d'un gel solide. Ce procédé est utilisé dans la synthèse de nombreuses céramiques. [105-106] Le principe de la méthode sol-gel est le suivant : l'hydrolyse de l'alcoxyde de titane IV [Ti(OR)₄] (avec R = -CH(CH₃)₂), suivie d'une condensation équivalente à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées type HOH: [107,108].

Hydrolyse :



Condensation :

Alcoxolation:



Oxolation :



Réaction globale :



Le processus d'hydrolyse/condensation dépend fortement de la quantité d'eau utilisée puisque le taux d'hydrolyse est défini par le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de l'ion métallique. C'est ce rapport ainsi que le pH de la solution qui détermine la prédominance de l'une des réactions sur l'autre et permet également de choisir le type du produit final : film, massif ou poudre.

Abdelkrim Chemseddine et Thomas Moritz ont montré qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules de TiO₂ anatase par hydrolyse et polycondensation d'alcoxydes de titane [Ti(OR)₄] en présence d'hydroxyde de tetraméthylammonium (Me₄NOH) en les mélangeant à 2 °C dans un solvant alcoolique et en chauffant pendant 6h à 90-100 °C . Cette base non

seulement catalyse la réaction mais fournit un cation organique qui stabilise les cœurs polyanioniques d'anatase formes dans ce milieu. [108,109]

Une autre méthode de synthèse de nanoparticules de TiO₂ anatase par voie sol-gel consiste à mettre du TIPO (TIPO : T_i (OCH(CH₃)₂)₄) en présence d'acide acétique (AcOH : C₂H₄O₂) à 0°C et d'eau. [110,111] La solution est gélifiée, puis le gel est sèche et enfin calcine à différentes températures. Nous remarquons ici que les particules de TiO₂ anatase synthétisées en milieu acide sont nettement plus agrégées que celles synthétisées en milieu basique. D'autres synthèses avec comme précurseurs le TIPO [112-113], le TiCl₄ [114] et le tétra-n-butoxyde de titane [115] (TTB : [CH₃(CH₂)₃O] 4Ti) ont également été réalisées, ainsi que des synthèses utilisant des membranes d'alumine. [104]

II. 6.1.2. Synthèse par voie sol-gel non hydrolytique :

Ce type de synthèse implique la réaction d'un chlorure de titane avec différents donneurs d'oxygène, comme un alcoxyde métallique ou un éther organique : [116-117]

Avec un alcoxyde :



Avec un éther :



Une synthèse par voie sol-gel non hydrolytique, présentée par Niederberger *et al.* Consiste à ajouter lentement du TiCl₄ à une solution d'alcool benzylique anhydre sous forte agitation à température ambiante. [116] L'étape suivante est un processus de murissement dont la température d'exécution contrôle la taille finale des particules. A 40 °C, la taille des particules obtenues est de 5 nm. A partir de 50 °C, les tailles des nanoparticules varient de 5.0 à 10 nm. L'addition d'agents de stabilisation comme l'acide acétique ou l'acetylacétone dans la réaction peut aider à la synthèse de nanoparticules monodisperses de TiO₂. [118,119] L'utilisation de tensioactif, comme par exemple l'acide oléique [120-121,122], peut aider à synthétiser des nanobatonnets de TiO₂ de différentes tailles. [120-122]

II. 6.1.3. Synthèse par voie hydrothermale :

Une synthèse hydrothermale classique est conduite dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un conteneur en téflon, dont le taux de remplissage et la température de la

solution sont contrôlés. Cette méthode de synthèse a largement été utilisée pour synthétiser des nanoparticules [123-124], des nanobatonnets [125-126], des nanofils [126-128] ou des nanotubes [129-130] de TiO₂.

Un des exemples courants de synthèse de TiO₂ par voie hydrothermale consiste à faire réagir en autoclave une solution contenant de l'oxyde de titane nanométrique : TiO₂ P25 (30% anatase) et de la soude à 10 M, puis à procéder à un lavage à l'acide nitrique 0.1 M pour avoir un pH défini qui déterminera la morphologie des particules après un second vieillissement en autoclave .

II. 6.1.4. Synthèse par voie solvothermale

La synthèse par voie solvothermale revient à une synthèse par voie hydrothermale avec un solvant non aqueux.[104] Les synthèses réalisées avec cette méthode ont montré un meilleur contrôle que par voie hydrothermale de la morphologie, de la cristallinité et de la monodispersité des nanoparticules.[131-132] De nombreuses synthèses de nanoparticules, de nanobatonnets et de nanofils de TiO₂ ont été réalisées par voie solvothermale, avec ou sans surfactant.[133-134] Un exemple de synthèse de nanoparticules de TiO₂ par voie solvothermale consiste à faire réagir une solution composée de NH₄HCO₃, d'acide linoléique, de triméthylamine et de cyclohexane avec du Ti(OBu)₄, avant de porter le tout dans un conteneur en téflon en autoclave à 150 °C pendant 24h. Le sol de matériau nanocristallin de TiO₂ obtenu peut être stable pour plusieurs semaines. L'addition d'un excès d'éthanol fait précipiter le TiO₂ à température ambiante et celui-ci peut être redispersé dans des solvants comme du chloroforme, du cyclohexane ou de l'acide linoléique. [133]

II.6.1.5. Autres Synthèses

II.6.1.5.1. Synthèse par oxydation directe

Le TiO₂ sous forme nanométrique peut aussi être obtenu par oxydation directe de titane métallique en utilisant des oxydants ou sous anodisation. La littérature est riche dans le domaine, nous ne citerons que quelques revues car cet aspect est très éloigné de nos objectifs [135,136]

II.6.1.5.2. Synthèse par dépôt en phase vapeur

De même que la synthèse par oxydation directe, la voie de synthèse par dépôt en phase vapeur est très éloignée de notre sujet et nous ne donnerons que quelques exemples de la littérature. [137-138] Citons simplement la déposition chimique en phase vapeur de nano-

bâtonnets de TiO_2 d'environ 50- 100 nm de diamètre et 0.5-2 μm de longueur sur un substrat de WC-Co à partir de précurseurs organométalliques.

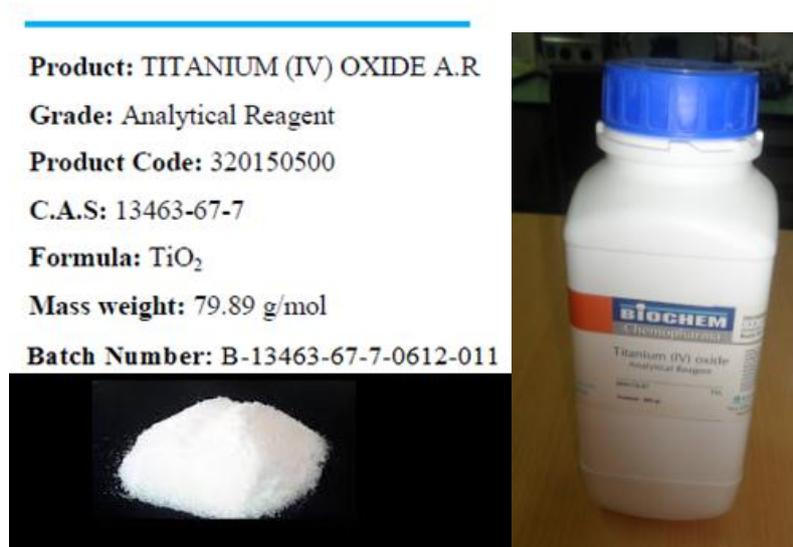


Figure .2.7 : *photo de la poudre TiO_2 anatase.*

II.6.2. Elaboration des films de polyépoxyde pur et dopé

On mélange 20 g de prépolymère de type DGEBA avec 10g de durcisseur de type DTA dans un récipient en plastique (Figure .2.8). Le mélange est bien agité manuellement à l'aide d'une spatule en inox. Après séchage, on obtient des films transparents d'épaisseur d'environ 200 μm , qui serviront d'échantillons témoins.



Figure .2.8 : *la solution colloïdale résine-durcisseur.*

Pour la préparation des échantillons dopés nous avons adopté le principe de dopage de type hôte-invité (guest-host). Ce type de système correspond à la dispersion des nanoparticules de dopage dans le polymère à l'état de polymérisation ; dans cet état, Dans un flacon propre, on mélange 0,3g de la poudre de TiO_2 (BIOCHEM chemopharma figure. 2. 7) avec 20 g de prépolymère époxyde de type DGEBA et 10 g de durcisseur de type DTA. Le mélange époxyde/amine/NCs de TiO_2 est réalisé manuellement à l'aide d'une spatule à température ambiante. Le liquide visqueux homogène d'une couleur blanche a été obtenu

(Figure 2.9). À la fin, on verse la solution obtenue dans une boîte et après la polymérisation à température ambiante 24h, on obtient des films d'une épaisseur d'environ 200 μm .



Figure : 2.9 : *la solution de nanocomposites TiO₂/EP.*

Une dernière opération de polymérisation consiste à porter le film à une température ambiante. Cette opération permet la dispersion totale des grains de Ncs TiO₂ encore présentes dans le polymère époxyde et d'homogénéiser la structure du film TiO₂/EP. Les figures 2.10 et 2.11 présente des photographies d'un échantillon témoin de polyépoxyde pur et d'un échantillon de polyépoxyde dopé TiO₂/EP respectivement.



Figure : 2.10 : *Photographies des échantillons EP pur*



Figure : 2.11: *Photographies des échantillons TiO₂/EP.*

II.7. Techniques de caractérisation

II.7.1. Caractérisation structurale et morphologique

II.7.1.1. Diffraction par rayons-X

La diffraction des rayons-X (DRX) [139] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} (Figure : 2.12)

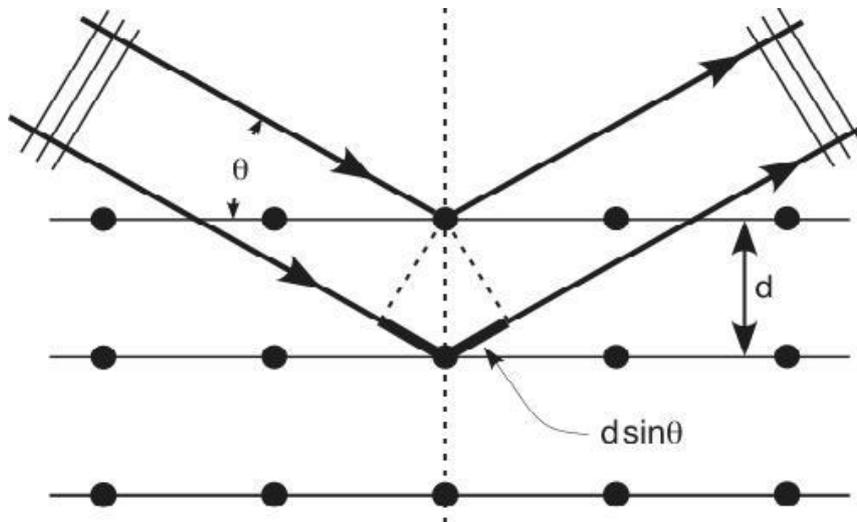


Figure 2.12 : Plans réticulaires.

Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad 2-1$$

Avec $2d_{hkl}$: Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å ;

θ : Angle de Bragg, en degré ;

n : Ordre de diffraction ;

λ : Longueur d'onde du rayon, en Å

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

✓ L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données à l'aide d'un fichier international fichier A.S.T.M "American Society Tasting Material" donnant les principales raies de diffraction des nanocomposites que nous avons rencontrés.

✓ Les orientations préférentielles.

✓ Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.

✓ La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM.

(Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par [140]:

$$D_{nm} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{2-2}$$

Et égale :

$$D = \frac{k_w \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad \text{2-3}$$

Tel que, D est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique), K_w est le facteur de forme ($K_w=0.94$), λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents, θ est l'angle de Bragg.

II.7.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique au gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent

bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

II.7.1.2.1. Le principe de la microscopie MEB

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [141].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

II.7.1.2.2. Appareillage

Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type QUANTA 400-FEI.

Cette technique classique permet d'observer différents types de contraste, de composition des phases, contrastes cristallins et contrastes de potentiel, et peut être combinée à une analyse chimique par rayons X. La tension d'accélération, le diamètre de la sonde, la distance de travail, le type d'électrons et l'échelle sont montrés sur les images obtenues.

II.7.2. Caractérisation optique : Spectroscopie UV-Visible

Principe

Plusieurs techniques permettent d'effectuer une étude des propriétés optiques des matériaux sous forme de cristaux massifs, de couches minces ou de cristallites nanométriques. Le principe général consiste à exciter le matériau soit optiquement soit électriquement et par la suite enregistrer la réponse à cette excitation.

Le principe de l'absorption optique est de comparer l'intensité lumineuse de deux faisceaux qui traversent l'échantillon à analyser pour le premier et l'échantillon de référence pour le deuxième.

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des

pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Donc cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. Pour rendre compte de l'intérêt des mesures d'absorption UV-visible, on examine attentivement les limites des spectres en énergie ; ces limites se situent entre 200 nm et 900 nm, soit entre 6,2 eV et 1,37 eV. Ce qui permet la caractérisation optique de nos échantillons.

Cette technique permet de déterminer les bandes d'absorption optique et met en évidence les zones de résonances excitoniques dues aux transitions excitoniques. Dans le cas des matériaux nanocristallins, elle permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

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

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Cette partie est consacrée à la caractérisation structurale, morphologique et optique des échantillons nanocomposites élaborés: la matrice polymère EP en film dopée par les nanocristaux des semi-conducteurs TiO₂.

Une première analyse des composés obtenus est effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X. Puis elle est suivie par des techniques couramment utilisées dans le domaine des nanosciences: la microscopie à balayage (MEB). Pour la caractérisation des propriétés optiques nous avons utilisé pour cet effet des mesures d'absorption optique réalisées dans le domaine d'UV-Visible.

III.2. Caractérisation structurale et morphologie :

III.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X(DRX) :

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8- Advanced, de type Philips P analytique (à boumerdes)(figure : 3.1). Les rayons X incidents proviennent de l'émission K_α d'une anticathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ filtrée par un monochromateur en graphite fonctionnant sous 45 kV – 40 mA.



Figure : 3.1 : *Diffraction par rayons-X Philips.*

III.2.1.1. diffraction des rayons X de la poudre TiO_2 de dopage :

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre de TiO_2 utilisée pour le dopage du polyépoxyde est représenté sur la figure 3.2. Le spectre a été enregistré sur l'intervalle 2θ allant de 15° à 90° .

Les pics de diffraction du spectre obtenu sont situés à des positions comparables à celles indiquées sur la fiche n° 21-1272 (tableau 3.1) de la base de données JCPDS-ICDD (Joint Committee of Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data). On retrouve l'ensemble des pics de diffraction de la poudre dans cette fiche.

La poudre de TiO_2 présente donc une structure tétragonale avec les paramètres de maille $a = b = 3.7852$ et $c = 9.5139 \text{ \AA}$, et son groupe d'espace est $4_1/amd$ (n° 141).

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

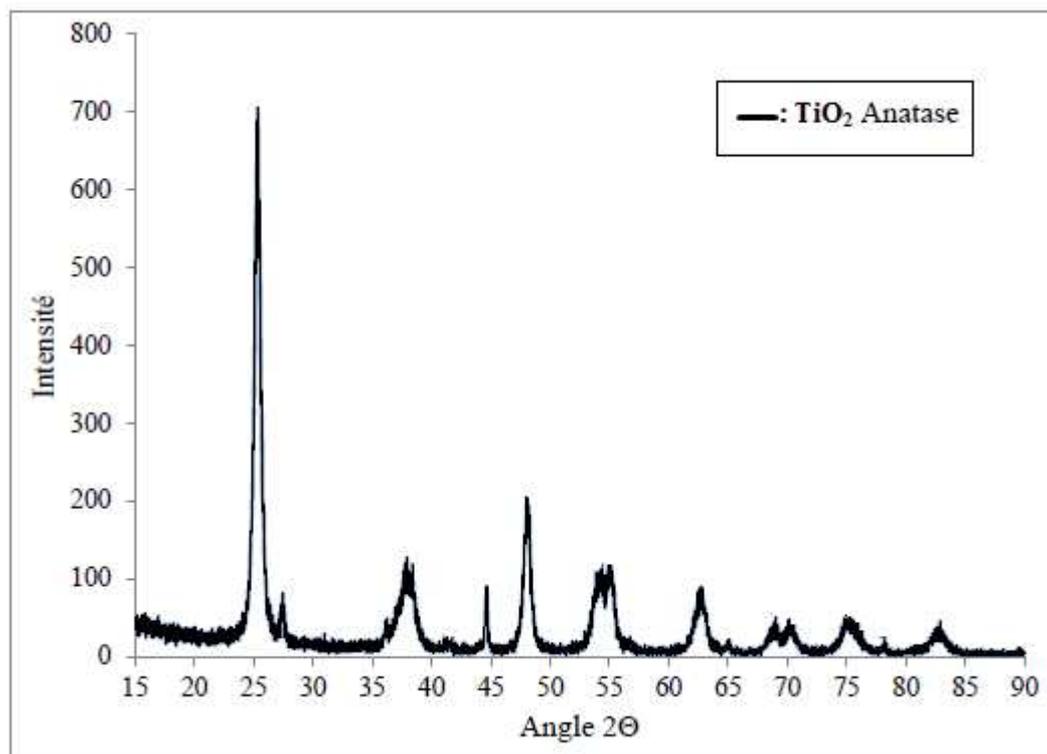


Figure 3.2: spectre de diffraction des RX de la poudre de cristallite de TiO_2 anatase.

Tableau 3.1: Fiche ASTM de TiO₂ anatase.

21-1272		Wavelength= 1.54056									
TiO ₂		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
		48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad.	α	Filter:	d-sp								
Cut off:	Int:	1/feet: 3.3									
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 52 (1969)		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
		55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
		62.119	4	2	1	3	143.579	2	3	0	9
		62.588	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
		68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
		70.309	6	2	2	0					
		74.029	<2	1	0	7					
Sys: Tetragonal		S.G: P ₄ /amd (141)									
a:	3.7852	b:	9.5139	c: 2.5134							
α:	β	γ:	2: 4	mp.							
Ref: Ibid.											
Dx:	3.893	Im: SS/POM: F ₅₀ = 74(.0116 . 35)									
Color: Colorless											
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCerthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, RCD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type, PSC: 012. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CB]: 136.31											
		93.217	2	2	1	7					
		94.178	4	3	0	5					
		95.139	4	3	2	1					
		98.315	2	1	0	9					
		99.801	2	2	0	8					
		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	6					
		108.959	4	4	0	0					
		112.836	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					

III.2.1.2. diffraction des rayons X sur un film pure de polyépoxyde(EP) :

La figure 3.3 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'un film de polyépoxyde pur. Ce spectre qui présente un pic de largeur à mi-hauteur plus élevé (10.52 à 34.77) confirme le caractère amorphe de la matrice.

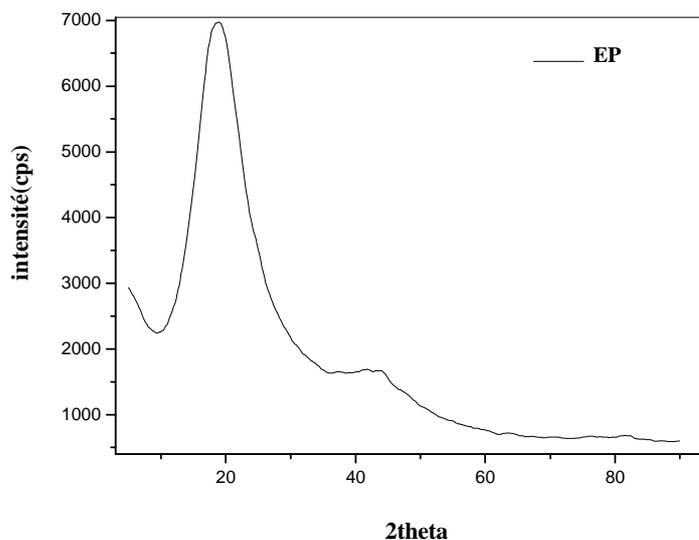


Figure 3.3: spectre de diffraction des RX du polyépoxy pur.

III.2.1.3 Spectre de diffraction d'un film d'EP dopé par des NCs de TiO₂ :

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film amorphe de polyépoxyde dopé par des cristallites de TiO₂ pour l'intervalle angulaire $2\theta = 10^\circ$ à 90° est représenté sur la figure 3.4.

On peut distinguer sur ce spectre quatre pics, dont certains d'intensité relativement faible, situés aux positions $2\theta = 24.83^\circ, 37.83^\circ, 47.82^\circ$ et 54.07° . D'après la fiche ASTM n° 21-1272 du TiO₂ de structure tétragonal (tableau 3.1), ces pics sont attribués aux plans cristallographiques (101), (004), (200) et (211).

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

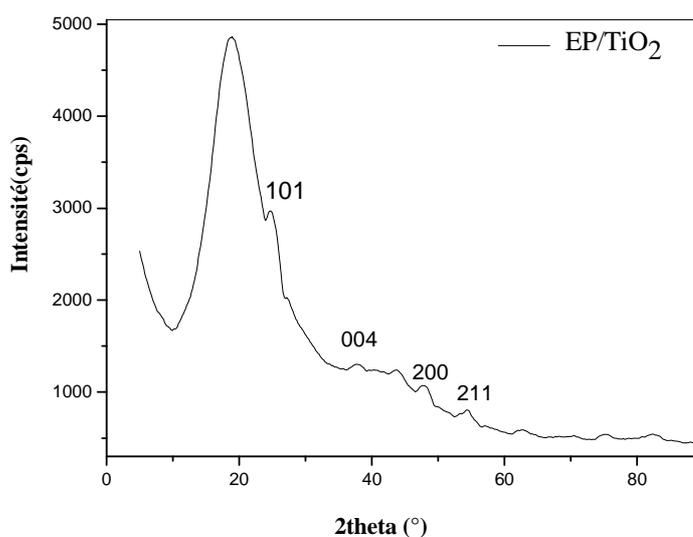


Figure 3.4: Spectre de diffraction de Nanocomposite EP / TiO₂.

Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics par rapport au spectre de la poudre utilisée; cela indique que les cristallites de TiO₂ n'ont pas réagi chimiquement avec la matrice pendant l'élaboration des films mais il y'a une insertion.

III.2.1.4. Détermination de la taille des cristallites

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos 2\theta} \quad \text{3-1}$$

Où: D est le diamètre moyen des cristallites;

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés;

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

2θ est l'angle de Bragg du pic de diffraction.

Les résultats sont rapportés dans le tableau 3.2 :

Tableau : 3-2: Taille des cristallites de TiO_2 dispersées dans la matrice d'EP.

$2\theta(^{\circ})$	FWMH ($^{\circ}$)	Orientations des cristaux	Taille moyenne (nm)
24.83	0.845	101	0.897
37.83	0.518	004	1.409
47.72	0.581	200	1.624
54.07	4.187	211	0.219

III.2.2 Caractérisation morphologique par le MEB :

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. L'étude de la morphologie des échantillons a été faite par l'instrument «Quanta 400», (figure 3-5) à 25,0 kV.

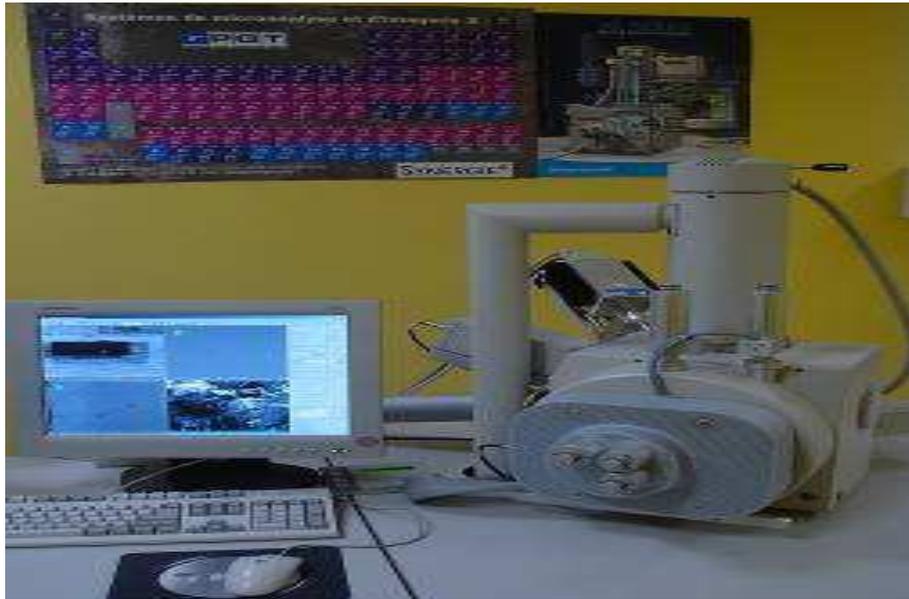


Figure 3.5 : *Microscope électronique à balayage QUANTA 400-FEI.*

La figure 3.6 représente les images d'une observation par MEB des films des nanocomposite TiO_2/EP . On peut observer :

- La distribution homogène des nanocristaux de TiO_2 .
- La présence des agglomérations de TiO_2 .
- Ces agglomérations se constituant des NCs de TiO_2 de taille nanométrique.

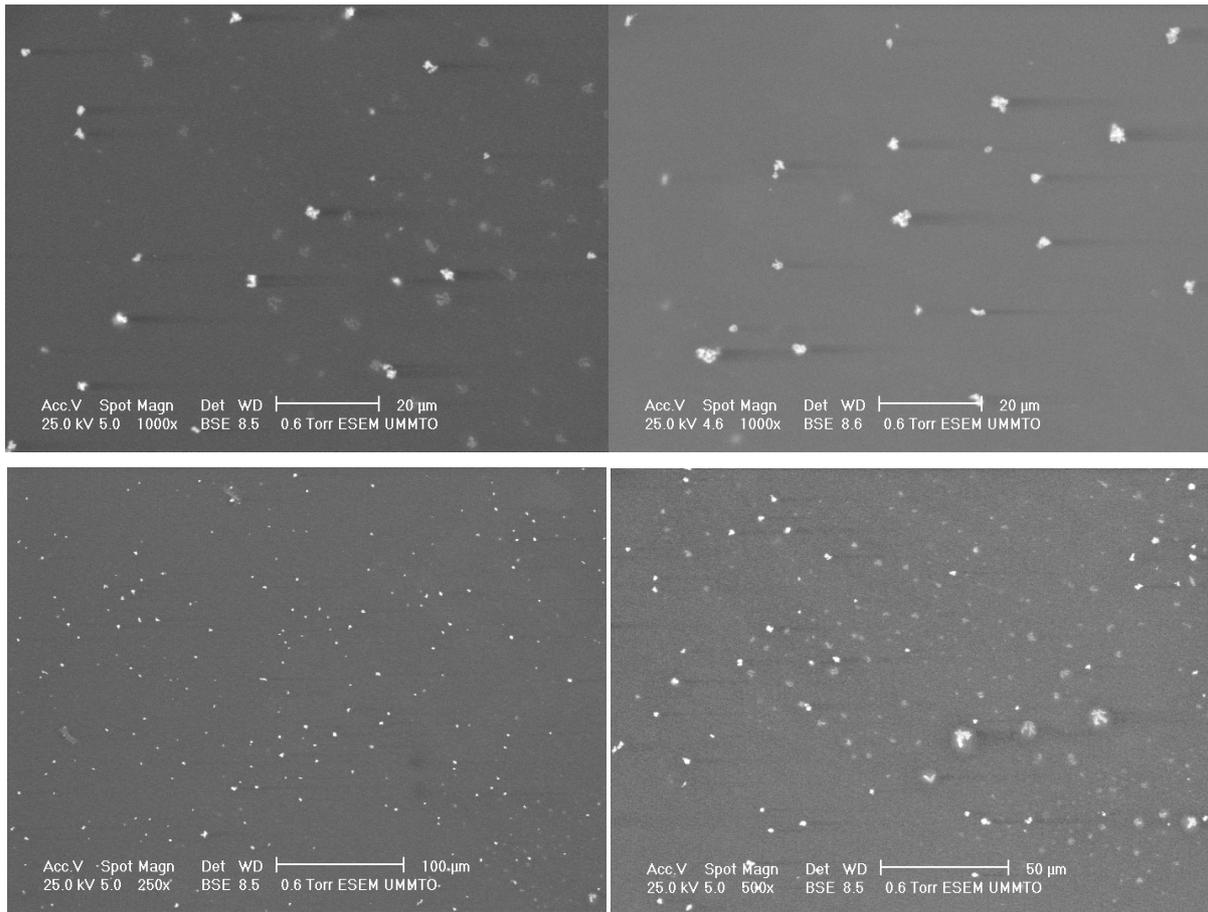


Figure 3.6: Micrographie MEB de l'oxyde de titane.

III.3. Caractérisation optique par absorption optique

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC (Figure : 3.7) dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 1000 nm. La mesure de l'absorption optique est indispensable pour la caractérisation des matériaux à propriétés optiques ; car elle permet la détermination de la zone de résonance excitonique ainsi que la détermination de la bande interdite des échantillons et le calcul de la taille des cristallites dans le cas des nanocristaux.



Figure 3.7 : *Le spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 2401 PC.*

III.3.1. Spectre d'absorption optique d'un film de polyépoxyde pur

Le spectre de densité optique d'un film de polyépoxyde pur est représenté sur la figure 3.8. Dans l'intervalle 1000 nm à 350 nm (1.24 eV à 3,54 eV), le polyépoxyde est transparent et ne présente aucune absorption et présente un bord d'absorption abrupte à 310 nm.

La valeur du gap optique du polyépoxyde calculée par la méthode de la dérivée seconde [144] est de 4,10 eV (figure 3.9). Cette valeur indique que le polyépoxyde constitue un milieu transparent dans le visible et le proche ultraviolet et, est donc favorable pour la dispersion de nanocristaux semi-conducteurs en vue d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine.

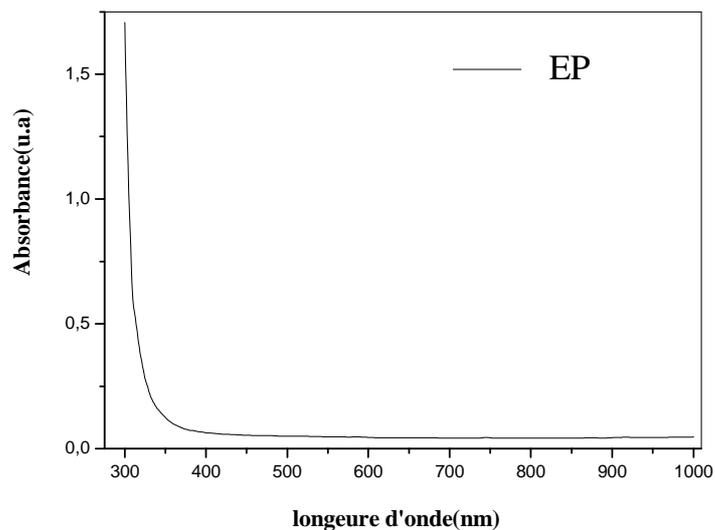


Figure 3.8: *Spectre d'absorption optique d'un film d'époxy pur.*

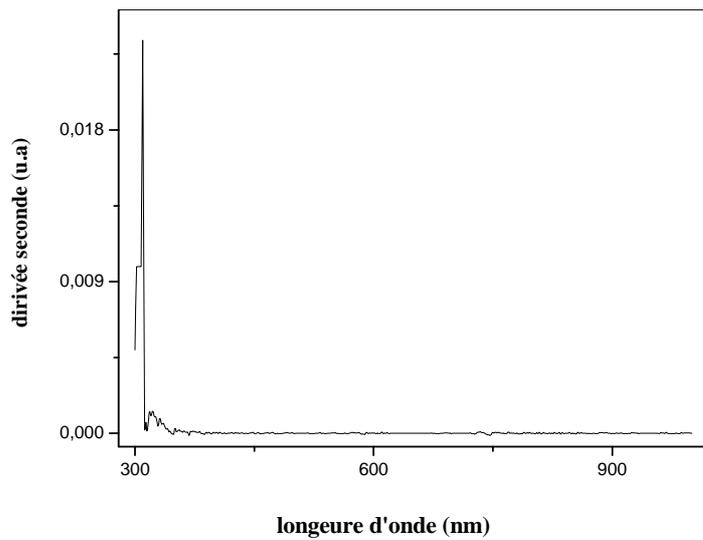


Figure 3.9: *Gap optique de l'époxyde pur.*

III.3.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite EP/TiO₂

La figure 3.10 représente le spectre d'absorption optique d'un époxy dopée par les cristallites du semi-conducteur TiO₂. Il laisse apparaître deux pics excitonique situés respectivement à 331.66 nm et 319.80 nm soient 3.74eV et 3.88 eV. Ces pics sont dues à des excitons créés dans les cristallites de TiO₂. Un seuil d'absorption est observé au voisinage de 400 nm révèle la présence de cristallites de TiO₂ dans la matrice de polyépoxyde.

Le gap optique des nanocristaux de TiO₂, déterminé par la méthode de la dérivée seconde est estimé à 3.61 eV (figure 3.11). Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (3.20 eV); il y a un décalage de 0.41 eV vers les grandes énergies (blue shift). Cette augmentation de l'énergie du gap est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites.

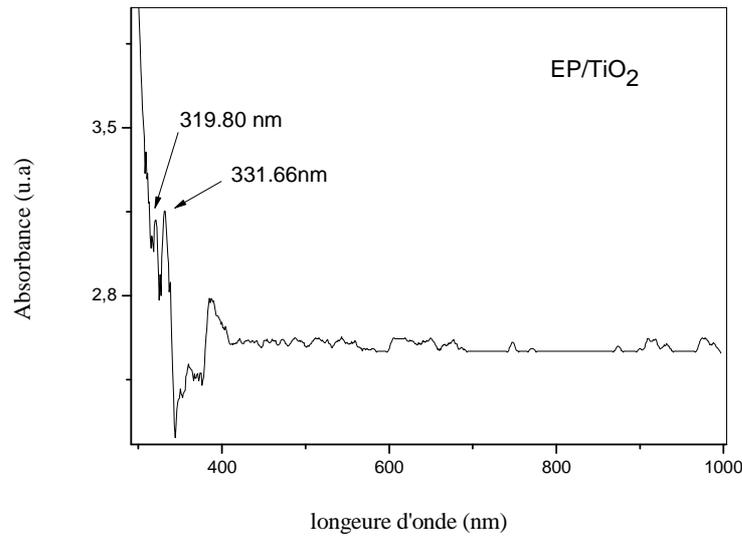


Figure 3.10: Spectre d'absorption optique du Nano-composite EP /TiO₂.

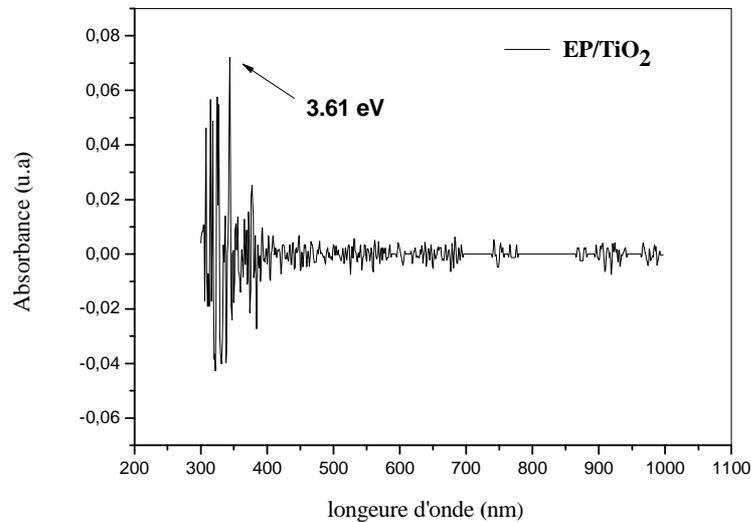


Figure 3.11: Gap optique des cristallites de TiO₂.

Pour les tailles réduites, on observe un confinement qui se traduit par l'apparition de pics d'absorption dus à des transitions excitoniques discrètes à partir desquelles il est possible de déterminer la taille des cristallites en utilisant la relation suivante (chapitre1) :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad 3-2$$

Pour le semi-conducteur TiO₂ cette relation devient :

$$E_x = 3.20 + \frac{5.85}{R^2} - \frac{0.56}{R} \quad 3-3$$

Où :

E_x : est le bord d'absorption optique des nanocristaux de TiO₂.

R : rayon moyen des nanocristaux de TiO₂.

h : la constante de *Planck*.

E_g : le bord d'absorption du cristal massif de TiO₂.

μ : la masse réduite de l'exciton libre.

On trouve un rayon moyen de l'ordre de 3.15 nm. Cette valeur de taille moyenne est inférieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du cristal massif du TiO₂ ($a_B=3.8$ nm). On peut donc conclure que les cristallites de TiO₂ dispersées dans la matrice d'époxy sont dans un régime de confinement fort.

III .4.Conclusion :

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de déduire l'incorporation de cristallite de semi-conducteur TiO₂ dans les matrices polymère EPet permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface par le MEB.

La caractérisation par absorption optique fait apparaître des bandes relatives aux cristallites de TiO₂ et confirme donc le résultat de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites de taille nanométrique dans la matrice polyépoxyde. Ces nanomatériaux présentent un décalage vers le bleu du bord d'absorption.

Conclusion Générale

Conclusion générale

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

Dans ce travail nous avons fabriqué du nanocomposite de TiO_2 /EP en forme de film par dispersion des nano poudres de TiO_2 dans une solution colloïdale de la matrice polymère le polyépoxyde. Le matériau composite ainsi réalisé soumis à différentes analyses structurales, optiques, morphologiques et thermiques.

La Caractérisation structurale par rayon X a révélé que:

- La structure cristallographique des nanocristaux de TiO_2 est Tétragonal avec groupe d'espace est $4_1/amd$ (n°141).
- La poudre de TiO_2 présente des tailles nanométriques
- La confirmation de l'incorporation du nanocristaux de TiO_2 dans la matrice amorphe du polyépoxyde.

La morphologie des films composites EP/ TiO_2 analysés par microscope électronique à balayage a montré :

- La distribution homogène des nanocristaux de TiO_2 .
- La présence des agglomérations de TiO_2 .
- Ces agglomérations se constituant des NCs de TiO_2 de taille nanométrique.

La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV –visible a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur TiO_2 vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif de TiO_2 et vers les grandes longueurs d'onde (basses énergies) par rapport à celui du polyépoxyde pur. Ce décalage est dû à la présence des cristallites de TiO_2 de très faible taille dans les films de polyépoxyde.

La très faible taille a induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation du gap du TiO₂. Sur le bord d'absorption on peut aussi observer des pics qui peuvent être considérés comme des pics excitoniques. Ces résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans la matrice hôtes et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

Références bibliographique

Bibliographie :

- [1] : M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) p. 3776.
- [2] : Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [3] : Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, Surface Science Reports 63 (2008) p.515.
- [4] : J. F. Marucco and B. Poumellec, J. Phys. Chem. Solids, 46 (1985) 709.
- [5]: W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehrig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G.Rocker, Surface science, 139 (1984) 333.
- [6]: D'Ans J, TenBruggengate P, Eucken A, Joos G, Roth W.A, Landolt-Börnstein 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [7]: Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [8]: Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [9]: X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, International Journal of HydrogenEnergy, 2001, 26, 1279.
- [10]: V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.
- [11]: L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6716-6723.
- [12]: R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York, (1968).
- [13]: H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. 103 (1993) 108.
- [14]: H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. J. App. Phys. 75 (1994) 2042.
- [15]: W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, Journal of Physics D: Applied Physics 33 (2000) p. 912.
- [16]: Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).93
- [17] : M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gasesin Aqueous NaOH solutions:selectivity and optimization, AIChE Journal, vol.45, (1999), no1, p. 38-50.
- [18]: Père Roca iCabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [19]: M. Latroche, L. Brohan, R.Marchand, M. Tournoux; J. Solid State Chem. ; 81 (1989) 78.
- [20]: Y. Hu, H. Tsai, C. Huand, J. Eur, Ceram. Soc. 23 (2003) p. 291.
- [21]: H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior During growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂," Journal of Physical Chemistry B 104, 3481 (2000).

- [22]: H. Zhang and J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).
- [23]: A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water," *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), 107 (2005).
- [24]: A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions," *Surface Science* 582, 173 (2005).
- [25]: A. Barnard and L. A. Curtiss, "Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape Transitions controlled by surface chemistry," *Nano Letters* 5(7), 1261 (2005).
- [26]: A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy" *Journal of Materials Chemistry*, 13, 877 (2003).
- [27]: H. Zhang, M. Finnegan, and J. F. Banfield, "Preparing single-phase nanocrystalline anatase from a morphoustitania with particle sizes tailored by temperature, *Nano Letters* 1(2), 81 (2001).
- [28]: G. V. Samsonov, *the Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [29]: Zhang, H. and Banfield, J.F., *J.Phys.Chem.B*, 2000. 104: p. 3481.
- [30]: Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 1963. 9: p. 1-8.
- [31]: Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.
- [32]: Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W., *Chem. Rev.*, 1995. 95, p. 69 - 96.
- [33]: R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459-7465.
- [34]: Kavan, L.; Stoto, T.; Graetzel, M.; Fitzmaurice, D.; Shklover, V. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 9493-9498.
- [35]: Anpo, M.; Shima, T.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 4305-4310.
- [36]: Wunderlich, W.; Oekermann, T.; Miao, L.; Hue, N. T.; Tanemura, S.; Tanemura, M. *J.Ceram Process. Res.* 2004, 4, 342.
- [37]: Szacilowski, K.; Macyk, W.; Drzewiecka-Matuszek, A.; Brindell, M.; Stochel, G. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2647- 2694.
- [38]: M. Naguami, K. Nagaska, E. Kato, *J.Am. Ceram.Soc*, 73 [7], (1990).
- [39]: L. Oudar, *Nonlinear Optics: Materials and Devices*, FLYTZANIS, Ed., Springer-Verlag (1986).
- [40]: M. Sturge, *Phys. Rev.* LT7 768 (1962).
- [41] : C. Kittel, *Théorie quantique du solide*, Dunod (1967).

- [42]: A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, *100*, 13226 (1996).
- [43]: G. Bret, F. Gires, *appl.phys.lett*, *4*,175 (1964).
- [44]: N. Sarukura, Y. Ishida, T. Yanagawa, H. Nakano, *appl.phys.lett*.57, 229 (1990).
- [45]: Y. Wang, W. Maiher, *opt .commun* .61, 233 (1987).
- [46]: V. S. Dnesproski, V.L Klimov, D. K. Okorov and Y. V. Vandyshev, *solid state commun*.81,227 (1992).
- [47]: T. J. Cullen, C. N. Ironside, C. T. Seaton and G. L. Stegeman, *appl.phys.lett*.49,1403 (1986).
- [48]: B. J. Ainslie, H. P. Girdlestone and D. Cotter, *electronic lett*.23, 405 (1987).
- [49]: J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, *opticsletters* 12,832 (1987).
- [50]: D. Cotter, H. P. Girdlestone and K. Moulding, *appl. phys. lett* 58, 1455 (1991).
- [51]: Y. Miyamoto, M. Cao, Y. Shingai, K. Furuya, Y. Suematsu, K. G. Ravikumar and S. Arai, *Jpn J. Appl. phys.*26, 1225 (1987). [52] E.J.C. Dawanay, M. A. Faradad, M. Green, and E. M. Yeatman, *J. Mater. Res*, Vol.12,(1997).
- [53]: A.L. Efros, *Sov. phys. semicond.* 16, 772(1982).
- [54]: Y. Kayanuma and H. Morniji, *phys.rev*.b41, 1026 (1990).
- [55]: Y. Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, *phys. Rev.* b42, 1713 (1990).
- [56]: B. G. Potter and J. H. Simmons, *phys.rev*.b37, 10883 (1988).
- [57]: Y. Kayanuma, *phys.rev*.b38, 9797 (1988).
- [58]: N. Negishi, K. Takeuchi, *Mater. Lett.* 38 (1999) 150.
- [59]: L. R. Paez, J. Matousek, *Ceramics-Silikaty* 47 (1) 28-31 (2003)
- [60]: V. Albe, thèse doctorat, Université Montpellier II, (1997).
- [61]: H. Holfman, J. Valmalette; "Optical properties of metal clusters based nanocomposites" *analisis*. 24, pp. M24 (1996).
- [62]: V. Albe, C. Jouanin, D. Bertho, *J. CrysGrowth*. 184/185, 388 (1998).
- [63]: Z. Fouzia, thèse de magistère, Université Constantine (1997).
- [64]: P. Andre, Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI),(2001).
- [65]: V. Vaicaitis, *Optics Communications* 209, 485-490 (2002).
- [66]: K. Srinivasan, P. Ramasamy, A. Cantoni, G. Bocelli, *Materials Science and Engineering B*52, 129-133 (1998).
- [67]: K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka, *Journal of Crystal Growth* 181, 265-271 (1997).
- [68]: B. Li, Y. Bai, N. Lu, W. Pang, R. Xu, *Surface Science* 441 436-440 (1999).

- [69]: L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh, P. F. Brevet, *Electrochimica Acta*, 45, 623-628 (1999).
- [70]: N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, *SolarEnergy* 83, 1499–1508 (2009).
- [71]: "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [72]: F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [73]: D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, (2001).
- [74]: P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [75]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., *Synthesis* (1978), 155.
- [76]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., *Polym. J.* (1985), 17, 117.
- [77]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50,(2003) .
- [78]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [79] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani and D. O. Shah: *Materials Research Bulletin* 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [80]: "Différents types de matières plastiques" [http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [81]: " Aucun titre de diapositive " [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6).
- [82] : M. Fontanille, P. Vairon ; *Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites*; (A3 040).
- [83]: M. Medkour, *Polymères: synthèse macromoléculaire*; offices des publications universitaires (année).

- [84]: D.J. Lougnot, Techniques d'utilisation des photons, chap.5, collection Electra. Dope, 85, Paris, 245, (1992).
- [85]: C. Roffey, Photodegradation of reactive species for UV-curing, John Wileng, Chichester 1, 997.
- [86]: C. Decker, Progr. Polym. Sci., 21, 593,(1996).
- [87]: M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (année).
- [88]: Yves Perrot, Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites, thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud. Nov. 2006
- [89]: C. Barrère et F. Dalmaso, résines époxy réticulées par des polyamines : structures et propriétés, revue de l'institut français du pétrole vol. 52, n° 3, 1997
- [90]: Prundus Calin Georgel, Résine époxyde renforcée avec des fibres naturelles, thèse de maître de recherches, université Laval QUEBEC, 2009.
- [91]: Hazar Medhioub Rekik ; Thèse de Doctorat ; Faculté des sciences de SFAX (TUNISIE) ; Avril 2009
- [92]: Prundus Calin Georgel, Résine époxyde renforcée avec des fibres naturelles, thèse de maître de recherches, université Laval QUEBEC, 2009.
- [93]: R. M. Kumykov, M. T. Bezhdugova¹, A. K. Ittiev¹, A. K. Mikitaev and A. L. Rusanov, synthesis and study of properties of aromatic polyether-imides on the basis of derivative of chloral and DDT with use of polynitro replacement processes, Nova Science Publishers, Inc. New York 2006.
- [94]: A.I.P.G. Ciarlet, R.V. Kohn, M.H Wright, theory of composites, Editeur, C.U. Press, (2004).
- [95]: S. Li, J. Qin, A. Fornara, M. Toprak, M. Muhammed, and D.K. Kim. Synthesis and magnetic properties of bulk transparent PMMA/Fe-oxide nanocomposites. Nanotechnology, 20:185607, 2009.
- [96]: AA Novakova, V.Y. Lanchinskaya, AV Volkov, TS Gendler, T.Y. Kiseleva, MA Moskvina, and SB Zezin. Magnetic properties of polymer nanocomposites containing ironoxide nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 258:354–357, 2003.
- [97]: Xin Jin Changli Lü Na Lü, Xiaodan Lü. Preparation and characterization of UV-curable ZnO/ polymer nanocomposite films. Polymer international, 56(1):138–143, 2007.

- [98]: S. Ahmad, SA Agnihotry, and S. Ahmad. Nanocomposite polymer electrolytes by in situ polymerization of methyl methacrylate: for electrochemical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(5):3042–3048, 2008.
- [99]: MC Kuo, CM Tsai, JC Huang, and M. Chen. Peek composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates. *Materials Chemistry and Physics*, 90(1):185–195, 2005.
- [100]: J. Sun, W.W. Gerberich, and L.F. Francis. Electrical and optical properties of ceramic–Polymer nanocomposite coatings. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(14):1744–1761, 2003.
- [101]: H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. Function alinorganic nano fillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, 36(9):1454–1465, 2007.
- [102]: J.L.H. Chau, Y.M. Lin, A.K. Li, W.F. Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, and T.L. Li. Transparent high refractive index nanocomposite thin films. *Materials Letters*, 61(14-15):2908–2910, 2007.
- [103]: J.Y. Nam, S.S. Ray, and M. Okamoto. Crystallization is havior and morphology of biodegradable epoly lactide/layered silicate nanocomposite. *Macromolecules*, 36(19):7126–7131, 2003.
- [104]: Chen, X. Mao, S. S. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2891-2959.
- [105]: Hench, L. L. West, J. K. *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33-72.
- [106]: Pierre, A. C. Pajonk, G. M. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 4243-4265.
- [107]: Ibrahim, S. A. Sreekantan, S. *Adv. Mater. Research*, 2011, 173, 184-189.
- [108]: Jolivet, J-P. De la solution à l'oxyde - EDP Sciences, 1998.
- [109]: Chemseddine, A.; Moritz, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 235-245.
- [110]: B ehnajady, M. A.; Eskandarloo, H.; Modirshahla, N.; Shokri, M. *Photochemistry and Photobiology*, 2011, 87, 1002-1008.
- [111]: Behnajady, M. A.; Eskandarloo, H.; Modirshahla, N.; Shokri, M. *Desalination*, 2011, 278, 10-17.
- [112]: Zaki, M. I.; Mekhemer, G. A. H.; Fouad, N. E.; Jagadale, T. C.; Ogale, S. B. *Materials Reserach Bulletin*, 2010, 45, 1470-1475.
- [113]: Shirke, B. S.; Korake, P. V.; Hankare, P. P.; Bamane, S. R.; Garadkar, K. M. *J. MaerSci : Mater Electron*, 2011, 22, 821-824.
- [114]: Shahruz, N.; Hossain, M. M. *World Applied Sci. J.*, 2011, 12, 1981-1986.
- [115]: Rajabzadeh, G.; Salehi, S.; Jalalian, A. *Synthesis and Reactivity in Inorg., Metal-Org., Nano-MetalChem.* 2010, 40, 922-929.

- [116]: Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4364-4370.
- [117]: Stoyanova, A.; Sredkova, M.; Bachvarova-Nedelcheva, A.; Iordanova, R.; Dimitriev, Y.; Hitkova, H.; Iliev, Tz. *Rapid Commun.*, 2010, 4, 2059-2063.
- [118]: Scolan, E.; Sanchez, C. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3217-3223.
- [119]: Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E. ; Curri, M. L. ; Agostiano, A. *mater. Sci. Eng. C*, 2003, 23, 707-713.
- [120]: Cozzoli, P. D.; Fanizza, E.; Curri, M. L. ; Laub, D. ; Agostiano, A. *Chem. Commun.*, 2005, 942-944.
- [121]: Cozzoli, P. D.; Curri, M. L. ; Agostiano, A. *Chem. Commun.*, 2005, 3186-3188.
- [122]: Buonsanti, R.; Grillo, V.; Carlino, E.; Giannini, C. ; Curri, M. L. ; Innocenti, C. ; Sangregorio, C. ; Achterhold, K. ; Parak, F. G. ; Agostiano, A.; Cozzoli, P. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16953-16970.
- [123]: Andersson, M. Oesterlund, L. Ljungstroem, S. ; Palmqvist, A. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 10674-10679.
- [124]: Safaei, M. Sarraf-Mamoory, R. Rashidzadeh, M. J. *Nanopart. Res.*, 2010, 12, 2723-2728.
- [125]: Nian, J-N.; Teng, H. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110, 4193-4198.
- [126]: Li, J. ; Xu, D. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 2301-2303.
- [127]: Armstrong, A. R. ; Armstrong, G. ; Canales, J. ; Garcia, R.; Bruce, P. G. *Adv. Mater.*, 2005, 17, 862-865.
- [128]: Shih, C. F. Li, W. M. ; Lin, M. M. ; Hung, K. T. *J. of The Electrochemical Society*, 156, 1, E13-E17.
- [129]: Kasuga, T. Hiramatzu, M. ; Hoson, A. ; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir*, 1998, 14, 3160-3163.
- [130]: Kukovecz, A. Hodos, M.; Horvath, E.; Radnoczi, G.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17781- 17783.
- [131]: Demazeau, G. Millet, J.-M. ; Cros, C. ; Largeteau, A. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 262-263, 271- 274.
- [132]: Wang, X. Zhuang, J. ; Peng, Q. ; Li, Y. D. *Nature*, 2005, 437, 121-124.
- [133]: Li, X. L. Peng, W. ; Yi, J. X. ; Wang, X. ; Li, Y. D. *Chem.-Eur. J.*, 2006, 12, 2383-2391.
- [134]: Wang, X. M. Xiao, P. *J. of Materials Research*, 2006, 21, 1189-1203.
- [135]: Li, Y.; Yu, X. Yang, Q. *Journal of Sensors*, 2009, 402174, 19 p.
- [136]: El Ruby Mohamed, A.; Rohani, S. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1065-1086.

- [137]: Pradhan, S. K.; Reucroft, P. J. ; Yang, F.; Dozier, A. J. Cryst. Growth, 2003, 256, 83-88.
- [138]: Oh, C. W. ; Lee, G. D. ; Park, S. S.; Ju, C. S.; Hong, S. S. Korean J. Chem. Eng., 2005, 22, 547-551.
- [139]: T. Y. Xin, T. Jie, Z. Y. Yan, W. Tao, T. H. Jun, Z. Y. Rong, "Preparation of TiO₂ nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) 192.
- [140]: V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, "Theoretical modeling of porous oxide-growth on aluminum", J Phys D 25 (1992) 1258.
- [141] : L. Beaunier, M. Froment, J. Klein., Bordas, Paris. (1990) PP. 65-107.
- [142] : P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684.
- [143]: A. Moliton, "optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants "Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer (2003) ISBN : 2-287-00504-8.
- [144]: D.T.J. Hurle et J.B. Mullin, Crystal Growth a Tutoriel Approach, N. Holland (1979).

RESUME

ETUDE DE NANOCOMPOSITES DE SEMI CONDUCTEUR TiO₂ DISPERSE DANS LA MATRICE POLYEPOXYDE.

Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanocristaux TiO₂ inclus dans une matrice polymère polyépoxyde. L'élaboration de la solution polyépoxyde est préparée par le mélange de prépolymère de type DGEBA avec le durcisseur de type DTA. Les films de nanocomposite TiO₂/EP ont été élaborés en adoptant le principe de dopage de type hôte-invité (guest-host) c-à-d on disperse les nanocristaux de semi-conducteur (TiO₂) (guest) dans la solution du polyépoxyde (host). Diverses techniques d'investigation ont été utilisées pour caractériser ces films nanocomposites: Microscope électronique à balayage (MEB), DRX et l'absorption optique UV-visible. Les images de MEB montrent la dispersion homogène des cristallites de TiO₂ dans la matrice EP dont la taille est nanométrique. La caractérisation structurale à l'aide des rayons X a révélé l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs TiO₂ dans la matrice polymère polyépoxyde. En utilisant la formule de Scherrer, on a pu déterminer les tailles moyennes de ces cristallites. La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV- visible (polyépoxyde transparent dans ce domaine) a montré un déplacement du bord d'absorption de semi-conducteur TiO₂ vers les courtes longueurs d'ondes (hautes énergies) par rapport à celui de cristaux massifs de ce semi-conducteur (bleu shift). Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de taille. En plus du déplacement du bord on peut observer sur les spectres d'absorption des pics que l'on peut considérer comme des pics excitoniques.

Mots clés : Polyépoxyde ; Nanocristaux ; Nanocomposites; Absorption optique ; Confinement quantique ; DRX ; MEB.

ABSTRACT

STUDY OF NANOCOMPOSITES SEMI CONDUCTEURE TiO_2 DISPERSED IN POLYMER MATRIX OF POLYEPOXIDE.

This work includes several and different results concerning the preparation and the structural and optical characterization of TiO_2 nanocrystals dispersed in a polyepoxide polymer matrix. The polymer polyepoxide solution is prepared by mixing pre-polymer of DGEBA with hardener DTA. Nanocomposite films (TiO_2 / EP) were prepared by adopting the principle of doped guest-host; it means we dispersed the semiconductor nanocrystals (TiO_2) (guest) in the solution of the polyepoxide (host). Various techniques of investigative were used to characterize these nanocomposite films: SEM), XRD and optical UV-visible absorption. Structural characterization using X-ray revealed the incorporation of semiconductor crystallites of TiO_2 in the EP matrix. The average sizes of the crystallites were determined using the Scherrer formula. The optical density measurements in the UV-Visible range of the TiO_2 nanocrystals embedded in the EP matrix show a blue shift of the TiO_2 band edge in comparison with the edge to the bulk crystal. This shift is due to the Quantum confinement caused by the nanometric size of TiO_2 semiconductor. In addition to the displacement of the edge can be seen on the absorption spectra the two peaks that can be considered as excitonic peaks.

Key words: Polyepoxide; nanocrystals; nanocomposites; Optical absorption; Quantum confinement; DRX; SEM.

ملخص

دراسة نانو المركبة لأشباه الموصلات TiO_2 المنتشرة في المصفوفة بولي ايبوكسي

هذا العمل يضم عدة نتائج خاصة بتحضير و دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لنانو بلورات موزعة داخل مصفوفة البوليمير. تم تحضير البولي ايبوكسي عن طريق خلط مرج البوليمير من نوع DGEBA مع نوع تصليب DTA. تم إعداد هذه المنشطات بمركب متناهي في الصغر من خلال اعتماد مبدأ مخدر الضيف المضيف حيث تتوزع البلورات النانوية شبه الموصلة (TiO_2) في المحلول بولي ايبوكسي و لهذا، تم استخدام أساليب التحري المختلفة: مسح المجهر الإلكتروني (SEM) و DRX , الامتصاص البصري الأشعة فوق البنفسجية المرئية. تظهر الميكروسكوب SEM أن المركب المتناهي في الصغر TiO_2/EP متجانس من خلال رصد وجود المجاميع من البلورة من أشباه الموصلات المنشطة التي يكون التوزيع فيها متجانس والمقاس نانو متري وهناك أيضا بعض التشتت في الحجم .- دراسة الخصائص البنيوية باستعمال انعراج الأشعة السينية بينت اندماج الحبيبات البلورية TiO_2 في مصفوفة البوليمر بولي ايبوكسي. أظهر التوصيف من خلال قياس امتصاص الضوئية في الأشعة فوق البنفسجية- مرئية (بولي ايبوكسي شفافة في هذا المجال) تحولا من امتصاص TiO_2 أشباه الموصلات نحو الطول الموجي القصير (الطاقة العالية) نسبة إلى بلورات صلبة من أشباه الموصلات (تحول الأزرق). ويرجع ذلك إلى الأثر الناجم عن الحصار الكوانتي تخفيض حجم هذا التباين بالإضافة إلى تشريد حافة يمكن أن ينظر إليه على أطياف امتصاص قمم التي يمكن أن تعتبر قمم اكسيوتونية.

الكلمات المفتاحية: بولي ايبوكسي، البلورات النانوية , المركبات النوية. الامتصاص الضوئي، الحصار الكوانتي. DRX.

SEM

