

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

UNIVERSITE FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

THESE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CÉRAMIQUES

THEME :

**ETUDE DE L'INFLUENCE DES EFFETS DES ELEMENTS LOURDS
SUR LES PROPRIETES PHYSIQUE DES COUCHES MINCES DE TiO_2**

Par :

ABBAS FOUZIA

Soutenu le: / /2015

Devant le jury :

Président	BARAMA Salah Eddine	Prof. Université Frères Mentouri
Rapporteur :	BENSAHA Rabah	Prof. Université Frères Mentouri
Examineurs	BOUDJADA Ali	Prof. Université Frères Mentouri
	DEBILI Mohamed Yacine	Prof. Université Annaba
	MEKKI Djamel Eddine	Prof. Université Annaba
	MISKA Patrice	M.C. Université de Lorraine

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Optocéramique, Laboratoire de Céramiques, département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université frères Mentouri.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements ainsi que ma profonde reconnaissance à Monsieur **Rabah BENSAHA**, Professeur au département de physique de l'Université frères Mentouri, de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.*

*Je remercie particulièrement à l'honneur que me fait Monsieur **Salah Eddine BARAMA**, Professeur à l'Université frères Mentouri, d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Djamel Eddine MEKKI**, Professeur à l'Université de Annaba d'avoir accepté de juger ce travail. J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Ali BOUDJADA**, Professeur à l'Université frères Mentouri., d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Je remercie également Monsieur : **Mohamed Yacine DEBILI** Professeur à l'Université de Annaba d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Patrice MISKA**, Maître de conférence à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **Hassimi TARORE** Professeur à l'Université Wisconsin-Whitewater USA pour m'avoir permis d'utiliser les équipements de son laboratoire et de m'avoir consacré son temps.*

*Je remercie aussi mes collègues **Hanene BENSOUYAD** et **Hicham SEDERATI** pour l'encouragement et son précise aide. Je joins à ces derniers Heider DEHDOUH, Mohamed Cherif BENAHCOUR, Badreddine TOUBAL, Mme Dounia ADNANE, Manel BRAHIMI et Widad BELDJEBLI avec qui j'ai eu la chance de partager de bons moments au sein du laboratoire.*

*Je profite de cette occasion pour adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Omar KHALFELLAH**, Professeur à l'Université frères Mentouri, qui me faisant profiter du Microscope Electronique à Balayage (MEB) et je remercie également Monsieur **Azddine CHALOUCHE**, Professeur à l'université de Bejaia pour m'avoir fait profiter de la profilomètre.*

Sommaire

Introduction générale	11
------------------------------------	-----------

Chapitre I : L'dioxyde de titane et procédé sol-gel

<i>I.1. Le dioxyde de titane (TiO₂)</i>	<i>16</i>
<i>I.2. Formes cristallines de TiO₂</i>	<i>17</i>
<i>I.2.1. La phase anatase</i>	<i>17</i>
<i>I.2.2. La phase rutil</i>	<i>17</i>
<i>I.2.3. La phase brookite</i>	<i>17</i>
<i>I.3. Propriétés et application du dioxyde de titane</i>	<i>17</i>
<i>I.3.1. Propriétés structurales et allotropiques</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2. Propriétés optiques</i>	<i>19</i>
<i>I.3.3. Propriétés électroniques</i>	<i>20</i>
<i>I.3.4. Propriétés photo-induites</i>	<i>20</i>
<i>I.3.5. Applications dioxyde de titane comme capteur du gaz</i>	<i>21</i>
<i>I.4. Procède sol-gel</i>	<i>22</i>
<i>I.4.1. Principes physico-chimiques</i>	<i>23</i>
<i>I.4.2. Les différentes étapes des procédés sol-gel</i>	<i>23</i>
<i>I.4.3. La chimie du procédé sol-gel</i>	<i>24</i>
<i>I.4.3.1. Le sol</i>	<i>24</i>
<i>I.4.3.2. Le gel</i>	<i>24</i>
<i>I.5. La transition sol-gel</i>	<i>24</i>

<i>I.5.1. Préparation de la solution de déposition</i>	<i>25</i>
<i>I.5.2. Solution a base d'un précurseur inorganique</i>	<i>26</i>
<i>I.5.3. Solution a base d'un précurseur organique</i>	<i>26</i>
<i>I.5.3.1. L'hydrolyse</i>	<i>27</i>
<i>I.5.3.2. La condensation.....</i>	<i>27</i>
<i>I.5.3.3. La polymérisation</i>	<i>27</i>
<i>I.5.3.4. La polycondensation.....</i>	<i>28</i>
<i>I.6. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel.....</i>	<i>28</i>
<i>I.6.1. Nature du centre métallique et des alcoxydes.....</i>	<i>28</i>
<i>I.6.2. Le taux d'hydrolyse (H)</i>	<i>29</i>
<i>I.6.3. La transition sol-gel et ses produits finis.....</i>	<i>29</i>
<i>I.7. Paramètres influant sur les couches minces.....</i>	<i>30</i>
<i>I.8. Paramètres influant sur la cinétique des réactions.....</i>	<i>31</i>
<i>I.8.1. Le traitement thermique.....</i>	<i>31</i>
<i>I.8.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....</i>	<i>32</i>
<i>I.8.3. Le pH du sol (choix du catalyseur)</i>	<i>32</i>
<i>I.8.4. La vitesse de réaction</i>	<i>33</i>
<i>I.8.5. Influence de séchage.....</i>	<i>33</i>
<i>I.8.5.1. Xérogel.....</i>	<i>34</i>
<i>I.8.5.2. Aérogel.....</i>	<i>34</i>
<i>I.9. Les techniques de dépôt en solution des couches minces.....</i>	<i>35</i>
<i>I.9.1. Dépôt des couches minces par voie sol-gel ou dip-coating</i>	<i>35</i>

<i>I.9.2. Le séchage des couches minces</i>	<i>36</i>
<i>I.9.3. L'influence de différents paramètres sur les couches minces</i>	<i>37</i>
<i>I.9.3.1. L'épaisseur des couches.....</i>	<i>37</i>
<i>I.9.3.2. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....</i>	<i>38</i>
<i>I.10. Autre méthodes de dépôt des couches minces.....</i>	<i>39</i>
<i>I.10.1. Centrifugation ou spin coating</i>	<i>39</i>
<i>I.10.2. Déposition chimique en phase vapeur (CVD)</i>	<i>40</i>
<i>I.10.3. Spray pyrolyse.....</i>	<i>40</i>
<i>I.10.4. L'aérosol-gel</i>	<i>40</i>
<i>I.10.5. Pulvérisation cathodique ou sputtering.....</i>	<i>41</i>
<i>I.11. Le dopage du dioxyde de titane.....</i>	<i>41</i>
<i>I.11.1. Dopage cationique.....</i>	<i>42</i>
<i>I.11.2. Dopage anionique</i>	<i>42</i>
<i>I.11.3. Matériaux du dopage.....</i>	<i>43</i>
<i>I.11.3.1. Les métaux lourds</i>	<i>43</i>
<i>I.11.3.1.1. Le mercure</i>	<i>43</i>
<i>I.11.3.1.2. Le plomb</i>	<i>43</i>
<i>I.11.3.1.3. Le zinc.....</i>	<i>44</i>

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et Méthodes d'analyse

<i>II.1. Elaboration des couches minces de TiO₂ par sol-gel dip-coating.....</i>	<i>46</i>
<i>II.1.1. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage.....</i>	<i>46</i>
<i>II.1.2. Préparation de la solution de dépôt.....</i>	<i>48</i>

<i>II.1.2.1. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO₂.....</i>	<i>48</i>
<i>II.1.2.2. Réaction de polycondensation.....</i>	<i>48</i>
<i>II.1.2.2.1. Hydrolyse partielle.....</i>	<i>48</i>
<i>II.1.2.2.2. Réaction de condensation.....</i>	<i>49</i>
<i>II.1.3. Préparation des solutions de dopage.....</i>	<i>49</i>
<i>II.1.3.1. Préparation de la solution de mercure.....</i>	<i>50</i>
<i>II.1.3.2. Préparation de la solution de plomb.....</i>	<i>50</i>
<i>II.1.3.3. Préparation de la solution de zinc.....</i>	<i>50</i>
<i>II.1.4. Choix des substrats.....</i>	<i>54</i>
<i>II.1.4.1. Les lames de verres</i>	<i>54</i>
<i>II.1.4.2. Les lames d'ITO.....</i>	<i>54</i>
<i>II.1.4.3. Les lames de silicium.....</i>	<i>54</i>
<i>II.1.5. Nettoyage des substrats</i>	<i>55</i>
<i>II.1.6. Optimisation des paramètres de dépôt.....</i>	<i>55</i>
<i>II.1.6.1. Dépôt des couches minces</i>	<i>55</i>
<i>II.1.6.2. Séchage des couches minces.....</i>	<i>55</i>
<i>II.1.6.3. Recuit des couches minces</i>	<i>56</i>
<i>II.2. Méthodes de caractérisation utilisées.....</i>	<i>56</i>
<i>II.2.1. Analyses physico-chimiques.....</i>	<i>56</i>
<i>II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>56</i>

II.2.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites.....	57
II.2.1.1.2. Diffractomètre.....	58
II.2.1.2. Spectroscopie Raman.....	58
II.2.1.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	58
II.2.1.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
II.2.1.5. Profilo-mètre.....	58
II.3. La Microscopie.....	58
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)	59
II.4. Méthodes utilisées pour mesurer les propriétés optiques.....	59
II.4.1. Spectrométrie UV-Visible.....	59
II.4.2. Photoluminescences (PL)	60
II.4.3. Ellipso-spectromètre.....	60
II.5. Méthodes utilisées pour mesurer les propriétés électriques.....	60
II.5.1. Caractérisation de courant-tension : Détecteur de gaz	60
II.5.2. Potentiostat: cellule photovoltaïques	62
 Chapitre III : Caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane dopées	
mercure (Hg)	
III.1. Caractérisations structurales	64
III.1.1. Caractérisation des solutions	64
III.1.2. Caractérisation des poudres (Xérogels)	65
III.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	65

III.1.2.2. Diffraction des rayons X (DXR)	66
III.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO ₂ dopé Hg aux basses températures.....	66
III.1.3.1. L'épaisseur des couches minces	66
III.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)	67
III.1.3.2.1.L'influence de nombre de trempages (l'épaisseur)	67
III.1.3.2.2.L'influence de la température de recuit	68
III.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline	69
III.1.3.3. Analyse des spectres Raman.....	70
III.1.3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)	71
III.1.3.5.Observation de l'état de surface des films.....	72
III.1.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	72
III.1.3.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)	72
III.1.3.6.Caractérisations optique.....	76
III.1.3.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible en transmission et en réflexion	77
III.1.3.6.2. Ellipsométrie.....	80
III.1.3.6.3. Photoluminescence	87
III.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO ₂ dopé Hg aux hautes températures	89
III.1.4.2.Diffraction des rayons X (XRD)	89
III.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit	89

III.1.4.3. Analyse des Spectres Raman.....	91
III.1.4.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)	91
III.1.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	93
III.1.4.5.1. L'influence de la température de recuit.....	93
III.1.4.6. Microscopie à force atomique (AFM)	95
III.1.4.7. Propriétés optiques	97
III.1.4.7.1. Analyse UV-visible en mode réflexion.....	97
III.1.4.7.2. Photoluminescence.....	98
III.1.4.8. Propriétés électriques	99
III.1.4.8.1. Courant-tension $I=f(V)$: Détection de gaz.....	101
 Chapitre IV : Caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane dopées plomb (Pb)	
VI.1. Caractérisations structurales	103
VI.1.1. Caractérisation des solutions	103
VI.1.2. Caractérisation des poudres (Xérogels)	103
VI.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	103
VI.1.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)	104
VI.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Pb aux basses températures.....	106
VI.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)	106
VI.1.3.2.1. L'influence de nombre de trempages (l'épaisseur)	106
VI.1.3.2.2. L'influence de la température de recuit	107

<i>VI.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline</i>	108
<i>VI.1.3.3. Analyse des spectres Raman</i>	109
<i>VI.1.3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</i>	109
<i>VI.1.3.5. Observation de l'état de surface des films</i>	111
<i>VI.1.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	111
<i>VI.1.3.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)</i>	111
<i>VI.1.3.6. Caractérisations optique</i>	114
<i>VI.1.3.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible en transmission et en réflexion</i>	114
<i>VI.1.3.6.2. Ellipsométrie</i>	117
<i>VI.1.3.6.3. Photoluminescence</i>	122
<i>VI.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Pb aux hautes températures</i>	124
<i>VI.1.4.1. L'épaisseur des couches minces</i>	124
<i>VI.1.4.2. Diffraction des rayons X (XRD)</i>	124
<i>VI.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit</i>	124
<i>VI.1.4.3. Analyse des Spectres Raman</i>	125
<i>VI.1.4.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</i>	126
<i>VI.1.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	127
<i>VI.1.4.5.1. L'influence de la température de recuit</i>	127
<i>VI.1.4.6. Microscopie à force atomique (AFM)</i>	129
<i>VI.1.4.7. Propriétés optiques</i>	131

<i>VI.1.4.7.1. Analyse UV-visible en réflexion.....</i>	<i>131</i>
<i>VI.1.4.7.2. Photoluminescence.....</i>	<i>132</i>
<i>VI.1.4.8. Propriétés électriques</i>	<i>132</i>
<i>VI.1.4.8.1. Courant-tension $I=f(V)$: Détection de gaz.....</i>	<i>134</i>

Chapitre V : Caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane dopées

Zinc (Zn)

<i>V.1. Caractérisations structurales</i>	<i>136</i>
<i>V.1.1. Caractérisation des solutions</i>	<i>136</i>
<i>V.1.2. Caractérisation des poudres (Xérogels)</i>	<i>136</i>
<i>V.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)</i>	<i>136</i>
<i>V.1.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)</i>	<i>137</i>
<i>V.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées Zn à basse températures.....</i>	<i>138</i>
<i>V.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)</i>	<i>139</i>
<i>V.1.3.2.1. L'influence de nombre de trempages (l'épaisseur)</i>	<i>139</i>
<i>V.1.3.2.2. L'influence de la température de recuit</i>	<i>140</i>
<i>V.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline</i>	<i>140</i>
<i>V.1.3.3. Analyse des spectres Raman.....</i>	<i>141</i>
<i>V.1.3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</i>	<i>142</i>
<i>V.1.3.5. Observation de l'état de surface des films.....</i>	<i>143</i>
<i>V.1.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>143</i>
<i>V.1.3.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)</i>	<i>143</i>

<i>V.1.3.6. Caractérisations optique.....</i>	<i>146</i>
<i>V.1.3.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible en transmission et en réflexion.....</i>	<i>146</i>
<i>V.1.3.6.2. Ellipsométrie.....</i>	<i>149</i>
<i>V.1.3.6.3. Photoluminescence.....</i>	<i>152</i>
<i>V.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Zn aux hautes températures.....</i>	<i>154</i>
<i>V.1.4.2. Diffraction des rayons X (XRD)</i>	<i>154</i>
<i>V.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit</i>	<i>154</i>
<i>V.1.4.3. Analyse des Spectres Raman.....</i>	<i>155</i>
<i>V.1.4.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)</i>	<i>156</i>
<i>V.1.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>157</i>
<i>V.1.4.5.1. L'influence de la température de recuit.....</i>	<i>158</i>
<i>V.1.4.6. Microscopie à force atomique (AFM)</i>	<i>158</i>
<i>V.1.4.7. Propriétés optiques</i>	<i>160</i>
<i>V.1.4.7.1. Analyse UV-visible en réflexion.....</i>	<i>160</i>
<i>V.1.4.7.2. Photoluminescence.....</i>	<i>161</i>
<i>V.1.4.8. Propriétés électriques</i>	<i>162</i>
<i>V.1.4.8.1. Potentiostat: cellule photovoltaïques.....</i>	<i>162</i>
<i>Conclusions générales.....</i>	<i>168</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>177</i>

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Les oxydes comme le TiO_2 et le ZnO sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. Le dioxyde de titane apparaît depuis des années comme un matériau de choix dans les différents domaines d'applications comme la photocatalyse, les cellules photovoltaïques, les fibres optiques et les détecteurs de gaz. Des nombreuses et récentes études ont été consacrées à l'étude de ses propriétés et applications sous la forme de poudre et de couches minces [1-4].

À l'avant-garde de ces matériaux, l'oxyde de titane (TiO_2) présente des propriétés très intéressantes. L'indice de réfraction des couches minces de TiO_2 est relié à la structure cristalline, la taille des cristallites et à la densité des couches. Parmi les phases du TiO_2 , l'anatase et le rutile est sans doute les phases, du point de vue photocatalytique les plus actives [5,6]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultraviolets, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [7]. C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift », en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordial.

L'incorporation des impuretés dans la matrice de TiO_2 fait l'objet d'un nombre important de recherche, dont le but d'améliorer les différentes propriétés. Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces d'oxyde de titane obtenues par le procédé sol gel. Par ailleurs, dans notre laboratoire nous avons effectuons plusieurs études par la méthode sol-gel sur les couches minces de TiO_2 non dopées et dopées avec différents dopant comme Ni, Co, ZnO , ZrO_2 , SiO_2 [8-14]. L'étude que nous présentons dans ce travail s'inscrit, d'une part dans la continuité de ces études, mais dans ce travail, nous étudions l'influence de dopage des éléments lourds comme le mercure, le plomb et le zinc sur les différentes propriétés de couches minces de TiO_2 et, d'autre part cette étude, menée sur la base de

l'optimisation de différents paramètres de dépôt comme la nature de dopant et la température de recuit afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des nanostructures, des nanofils et des nanotubes. La synthèse contrôlée en taille de ces nanomatériaux pourrait notamment permettre l'accès à l'élaboration de différentes structures. Dans ce travail, nous avons élaborés des couches minces de TiO₂ dopées avec des éléments lourds par la voie sol-gel et d'étudier leur comportements structurales, optiques et électriques en fonction de la température de recuit. Notre étude portera aussi sur l'influence du dopage, nombres de trempages et la température de recuit sur la formation et la croissance de différentes nanostructures, donc nous permettent de discuter des intérêts des différents dopants sur l'activité et l'application des couches minces de TiO₂.

Il est déjà mentionnée dans la littérature que les propriétés de TiO₂, sous forme de couches minces, dépendent fortement de sa phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par les techniques et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [15]. Néanmoins, le dopage de couches minces reste la clé de modalisation de leurs propriétés, plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de titane obtenues par le procédé sol-gel. Le procédé Sol-Gel nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient.

Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [16]. De plus, le dopage par des cations de métaux de transition ou bien d'éléments lourds, sous forme de nanoparticules, change la photoactivité de TiO₂ [17-19]. En dopant une couche mince de TiO₂ préparée par voie sol-gel, par des cations Mn²⁺, Arroyo et al [20], ont constaté qu'à faible concentration du dopant, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de TiO₂, et l'apparition de la phase rutile se fera aux basses températures. Nishide et al. [21] ont utilisé l'acide nitrique HNO₃ comme catalyseur pour préparer des films de TiO₂ par la voie sol-gel. Ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec l'élévation de la température de recuit. Nishide et Mizukami [22], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline des films de TiO₂ préparés par voie sol-gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler les propriétés structure cristalline des films.

D'autre part, H-H.Wu et al [23] ont retrouvé que le dopage avec La³⁺ peut modifier la composition chimique de TiO₂, pendant un recuit thermique et crée une nouvelle structure de nanotubes d'oxyde de titane. Alors que, Xu et al. [24] ont montré que les couches minces

de TiO₂ dopé au Zn ont une grande activité photo catalytique par rapport à celles non dopées. Aussi N. K. Shrestha et al [25] ont montré que le dopage avec Ni²⁺ excité les propriétés photo-électrochimique de TiO₂. Récemment, Asahi et al [6] a proposé le dopage anionique du TiO₂ pour atteindre cet objectif. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été axés sur cette thématique. Le travail concernant cette thèse est axé sur l'étude de dopage de couches minces par les éléments lourds avec un taux de dopage égale à 5%, pour cela nous avons choisi le mercure, le plomb et le zinc pour améliorer les propriétés de TiO₂. L'effet de dopage de ces éléments est bien visible sur les couches minces de TiO₂. Ils permettent de formés différentes formes de structures (nanostructures, des nanofils, des nanotubes). En plus, aucune étude n'a, à ce jour, complètement expliqué la forme générale et le mécanisme de formation des nanotubes. Donc à ce stade d'étude, nous envisagions l'effet des dopages et la température de recuit sur la formations de ces nanostructures et discuté leur applications dans les différents domaines possibles.

En plus d'une introduction et d'une conclusion, cette thèse s'articule autour de cinq chapitres distincts :

Le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique concernant les principales propriétés de l'oxyde de titane TiO₂ et les nombreuses applications. Ensuite nous attachons un bilan sur l'état général de synthèse ses couches minces par la méthode Sol Gel avec un accent sur les différents mécanismes de nucléation-croissance. Enfin, au dernier paragraphe de ce chapitre en décrit l'influence de dopage d'oxyde de titane et nos choix de dopant.

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration, de dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail. L'élaboration des couches minces et les xérogels de TiO₂ non dopés et dopés a été réalisée par la méthode Sol-Gel. Les techniques de caractérisation utilisées sont : la diffraction des rayons X, la spectroscopie μ -Raman, Analyse calorimétrique différentielle (DSC), Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Profilo-mètre, la microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible en mode transmission et en réflexion, la photoluminescence (PL), l'ellipsométrie et les mesures électriques de courant-tension $I=f(v)$.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié d'une part les comportements structuraux des couches minces et des poudres de l'oxyde de titane (TiO₂) non dopées et dopées au mercure (Hg) en fonction du traitement thermique et l'épaisseur des couches minces, et d'autre part nous décrivons les différents techniques de caractérisation structurale, optique et électriques des couches minces dopées. Vue l'importance et l'effet du dopage par

l'Hg sur la formations des nanostructures. Des mesures de courant-tension ont été effectuées pour ces couches sous gaz.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des couches minces et des poudres de TiO_2 non dopées et dopées au plomb (Pb). Les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux sont aussi étudiées en fonction du traitement thermique et l'épaisseur des films. Enfin, le dernier chapitre V sera consacré à l'étude des couches minces et des poudres de TiO_2 non dopées et dopées au zinc (Zn). Lors de cette étude, nous appliquons les mêmes protocoles d'investigations.

CHAPITRE I

L'oxyde de Titane et le procédé sol-gel

Ce chapitre est une synthèse bibliographique des généralités relatives aux matériaux étudiés et la technique utilisée lors de notre étude. D'abord, nous exposons le choix qui nous a conduits à sélectionner les films d'oxyde de titane (TiO_2) comme matériau essentiel de notre étude. L'oxyde de titane (TiO_2) est connu par sa stabilité chimique, sa densité, son affinité [26]. Il peut être synthétisé sous la forme de produits denses, ou bien des matériaux très poreux dans le but d'obtenir un matériau à forte surface spécifique (rapport surface/volume). Indépendamment, on le retrouve sous forme d'objets ou micromètre (cristaux, aérogels). Plus couramment, sous forme des nanomètres notamment de poudres ou bien de films minces. Ensuite, nous présenterons les méthodes d'élaborations des films, principalement la méthode sol-gel comme une technique utilisée pour la réalisation des films d'oxydes métalliques et de composites hybrides organiques/inorganiques, dopés ou non dopés, afin d'obtenir des matériaux nanométrique pour différentes températures de recuit. Plus récemment, les développements exécutés dans le procédé sol-gel conduit à la synthèse de matériaux nanostructures avec des dimensions différentes pour l'application dans divers domaines. Enfin, dans ce qui suit, nous décrivons le choix de nos dopants, dont nous donnons leurs différentes propriétés indispensables.

I.1. Le dioxyde de titane (TiO_2)

L'utilisation industrielle première du TiO_2 fut la coloration blanche, de peintures dans un premier temps, puis d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments. Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme catalyseur pour l'industrie chimique [27]. De par son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires ainsi que dans de nombreux films développés pour des dispositifs optiques [28]. Le TiO_2 est utilisé aussi pour la détection des gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant. Il permet ainsi de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [29].

Le dioxyde de titane, TiO_2 existe sous trois formes cristallines : anatase, brookite et rutil.

I.2. Formes cristallines de TiO₂

I.2.1. La phase anatase

La structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [30]. L'anatase est un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [31,32]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. L'anatase se transforme en rutile à une température d'environ 800°C [33]. Par contre, dans le cas des couches minces la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduit. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000°C [34-37]. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi la considérer comme un semi-conducteur de type n [38].

I.2.2. La phase rutile

La structure rutile est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de TiO₂ quand la taille des nano particules dépasse 35 nm [38]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Cette phase présente des activités photovoltaïques et photocatalytique intéressantes [39].

I.2.3. La phase Brookite

La brookite est une structure plus complexe, bien que les distances Ti–O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. À la température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telle que : la couleur, la dureté et la densité [40]. Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.

I.3. Propriétés et application du dioxyde de titane

I.3.1. Propriétés structurales et allotropiques

Comme nous l'avons vue précédemment, l'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau I.1). Une former 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 suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ 377 kJ.mol^{-1} , cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. Par contre, la brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [41,42]. La structure des différents TiO_2 diffère selon la façon dont sont arrangés entre eux les 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 des acides sulfurique et fluorhydrique.

Tableau.I.1 : Comparaison des propriétés structurales et allotropiques des différentes Phases du dioxyde de titane [43].

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristalline	Quadratique	Quadratique	Orthodromique
Paramètres de maille	a = b = 3,784 Å c = 9,515 Å	a = b = 4,594 Å c = 2,959 Å	a = 9,184 Å b = 5,447 Å c = 5,145 Å
Maille élémentaire			
Enchaînement d'octaèdres [O ²⁻ : Rouge] [Ti ⁴⁺ : bleu]			
Rayon atomique (Å)	r (Ti ⁴⁺) = 0,605		
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

I.3.2. Propriétés optiques

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés réfléchissantes de plus de 96% de la lumière visible (Figure. I.1). Pour obtenir un pouvoir réfléchissant convenable, les particules de TiO₂ doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 μm [44]. La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distributions granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux, aussi est-ce la nucléation et la croissance de ces particules elles-mêmes, dans des

procédés d'élaborations, qu'il faut contrôler. Le tableau I.2 expose les valeurs de l'indice de réfraction des trois phases cristallines du TiO_2 : anatase, rutile et brookite.

Tableau I.2:Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 .

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

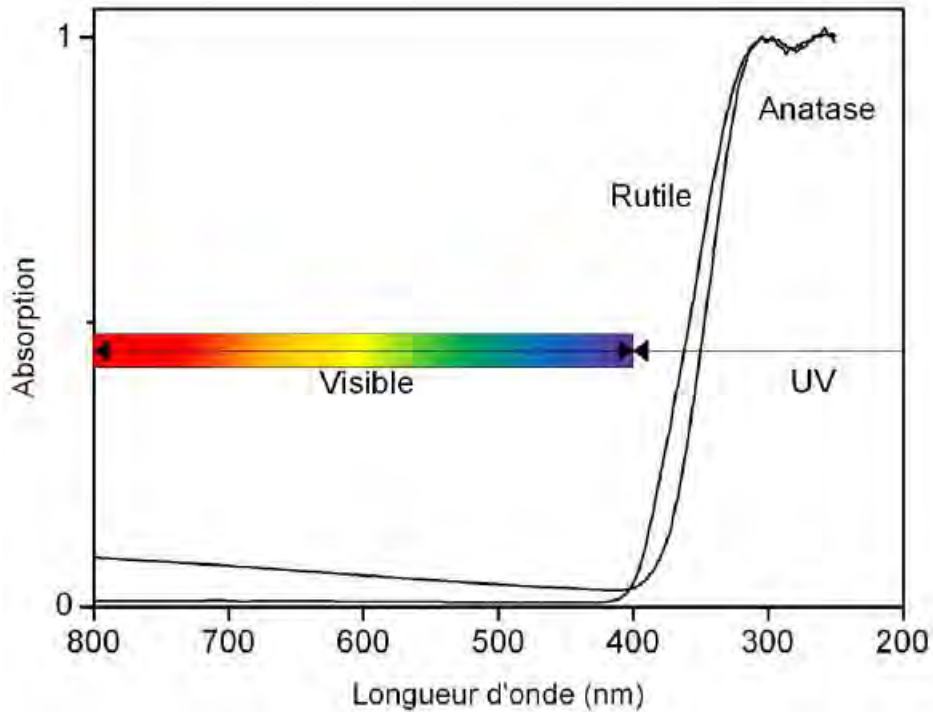


Figure I.1. Réflectance du dioxyde de titane [45].

I.3.3. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV, alors que sous la forme rutile, elle est de 3,02 eV [46]. Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo-catalytique [47,48], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [45, 8].

I.3.4. Propriétés photo-induites

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semiconducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [39]. Alors que les propriétés photo-induites du TiO_2 , préférentiellement sous la forme, ont été ainsi étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent soit être utilisés directement pour créer de

l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires [49], ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multi étapes [50,51]. Le TiO_2 exposé à la lumière UV est aussi site en tant que micro biocide, efficace pour la photo-élimination de bactéries [52] et de tumeurs [53].

I.3.5. Application dioxyde de titane comme capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne.

Les matériaux les plus utilisés comme détecteur sont les oxydes semi-conducteurs et principalement SnO_2 , ZnO , WO_3 et TiO_2 [54-56], ces derniers jouent un grand rôle dans cette filière étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité.

La figure I.2 illustre un schéma du dispositif de détection. D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable.

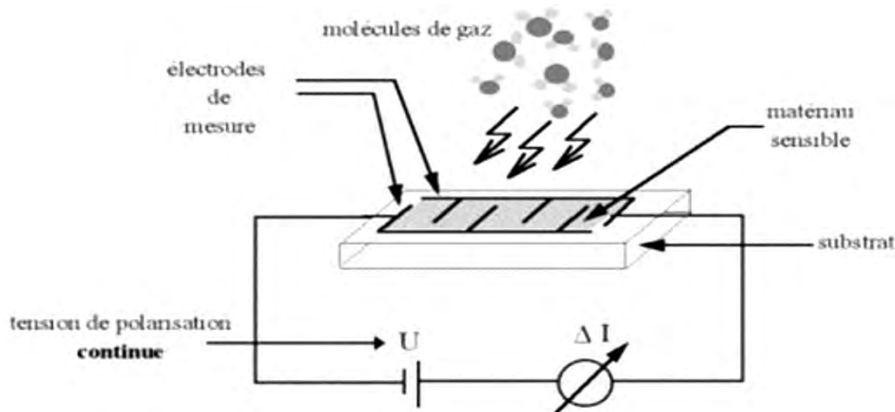


Figure. I.2: Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

Il a déjà été prouvé que les oxydes semi-conducteurs, auxquels on a ajouté des métaux tels que Pd, Pt, Au, Ru, Rh, et Ti, sont plus sensibles et sélectifs, et montrent un temps de réponse plus rapide à certains gaz [57].

Ceci s'explique par le fait que l'addition de métaux nobles à la surface des MOS forme des clusters métalliques sur la surface des grains d'oxyde et des sites d'absorption additionnels. Le développement de nanostructures d'oxyde mixte est une autre approche pour étudier la performance d'un capteur à base de TiO_2 .

Plusieurs auteurs ont montré que les hétérostructures entre deux oxydes métalliques peuvent entraîner l'augmentation de la sensibilité, de la sélectivité, du temps de réponse, et de la vitesse de régénération. Zhao et al. [55] ont augmenté la sensibilité à NO_2 en utilisant des couches minces de WO_3 dopés avec Al_2O_3 et TiO_2 . Les résultats obtenus sont une conséquence à la modification de la phase triclinique de WO_3 en phase tétragonale de WO_2 , entraînant ainsi une diminution de la taille des grains du matériau sensible.

1.4. Procédé sol-gel

Le procédé Sol-Gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [58], les monolithes et les fibres (figure. I.3). Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé [29]. Il donne aussi la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur, de déposer des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, ou des multi-composants en une seule opération. On peut déposer aussi les couches sur des grandes surfaces aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructure.

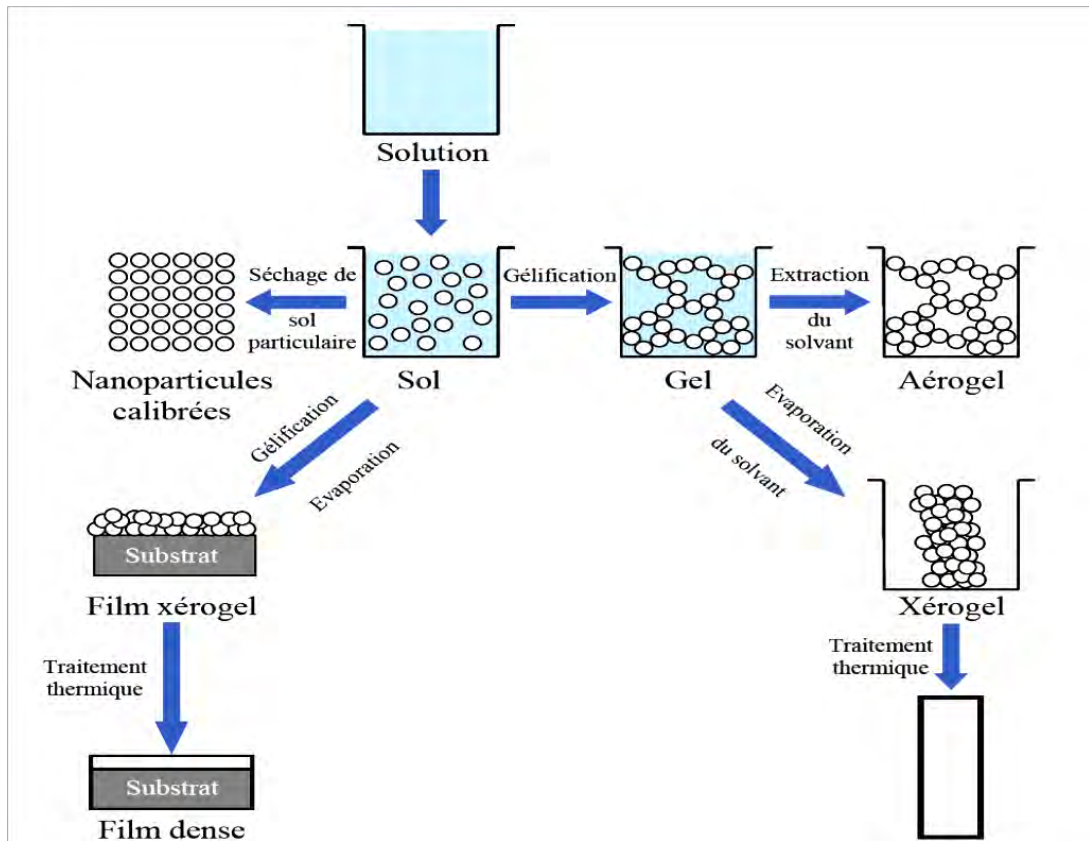


Figure. I.3: Étapes et potentiel de procédé sol-gel [59].

I.4.1.Principes physico-chimiques :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur.

I.4.2.Les différentes étapes des procédés Sol-Gel

Le principe de la voie Sol-Gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes :

- ✚ La première est l'élaboration d'une solution d'alkoxyde métallique.
- ✚ La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- ✚ La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

I.4.3. La chimie du procédé sol-gel

I.4.3.1. Le sol

On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvates et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types :

- ✚ électrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées,
- ✚ chimiques : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant,
- ✚ physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

I.4.3.2. Le gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [60]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

- ✚ *Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale)*
- ✚ *Les gels chimiques (voie polymérique)*

I.5. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel.

À partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été

utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [61].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.4, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [62]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

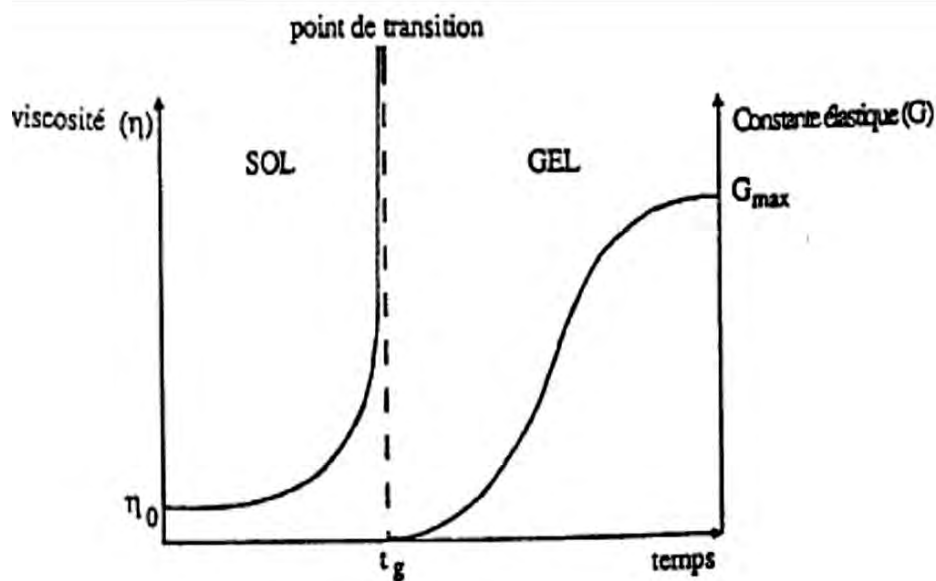


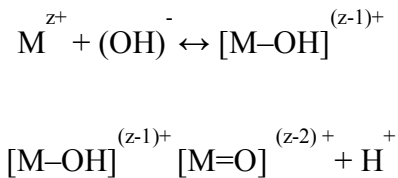
Figure. I.4 : Évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel; correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [63].

I.5.1. Préparation de la solution de déposition :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le composé central de la solution.

I.5.2. Solution à base d'un précurseur inorganique:

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{z+} sont captés par des molécules polaires H_2O . Une liaison $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée σ est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous savons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

- ✚ Ligand hydroxo $[M-(OH)]^{(z-1)+}$
- ✚ Un ligand Oxo: $[M=O]^{(z-2)+}$

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ conduisent à la formation des liaisons $(M-OH-M)$ ou $(M-O-M)$. Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

I.5.3. Solution à base d'un précurseur organique:

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1}) .

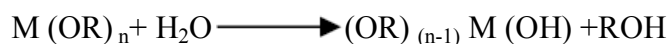
Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [29].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants.

La réaction chimique comprend deux étapes: l'hydrolyse et la condensation.

I.5.3.1. L'hydrolyse

Pour obtenir des oxydes à partir des alkoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements –OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles –OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :

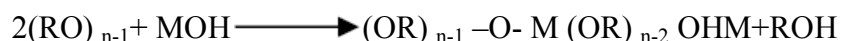


Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. À l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

Ces trois types de réaction se produisent également lorsque différents centres métalliques sont présents simultanément en solution. Dans ce cas les cinétiques de réactions des différents précurseurs gouvernent la structure du matériau oxyde final.

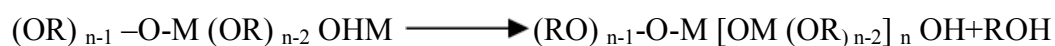
I.5.3.2. La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de *condensation*, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [64]. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence.



I.5.3.3. La polymérisation

Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Il s'agit dans ce cas de la polymérisation. Ces réactions se produisent si la coordinence du métal est insaturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal.

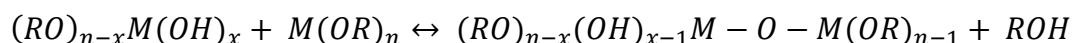


I.5.3.4. La polycondensation

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [65].

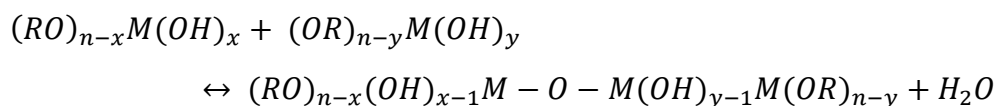
✚ Alcoxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.



✚ Oxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés :



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

Ces types de réaction se produisent également lorsque différents centres métalliques sont présents simultanément en solution. Dans ce cas les cinétiques de réactions des différents précurseurs gouvernent la structure du matériau oxyde final.

I.6. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

I.6.1. Nature du centre métallique et des alkoxydes

La réactivité chimique des alkoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [66]. En général la réactivité des alkoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. En conséquence, les alkoxydes des

métaux de transition sont plus réactifs ce qui est dû à leur faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [67]. Cependant, ces alkoxydes réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

I.6.2. Le taux d'hydrolyse (H)

C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel [68], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alkoxyde métallique : À ces deux paramètres nous pouvons ajouter le pH du milieu, la température et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations de complexant moléculaires (acétyla cétone, acide,...etc.) afin de diminuer la réactivité des alkoxydes des métaux de transition.

I.6.3. La transition sol-gel et ses produits finis

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono dispersés de grande pureté et homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés (tableau I.3). Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et couches minces (figure I.5) [29].

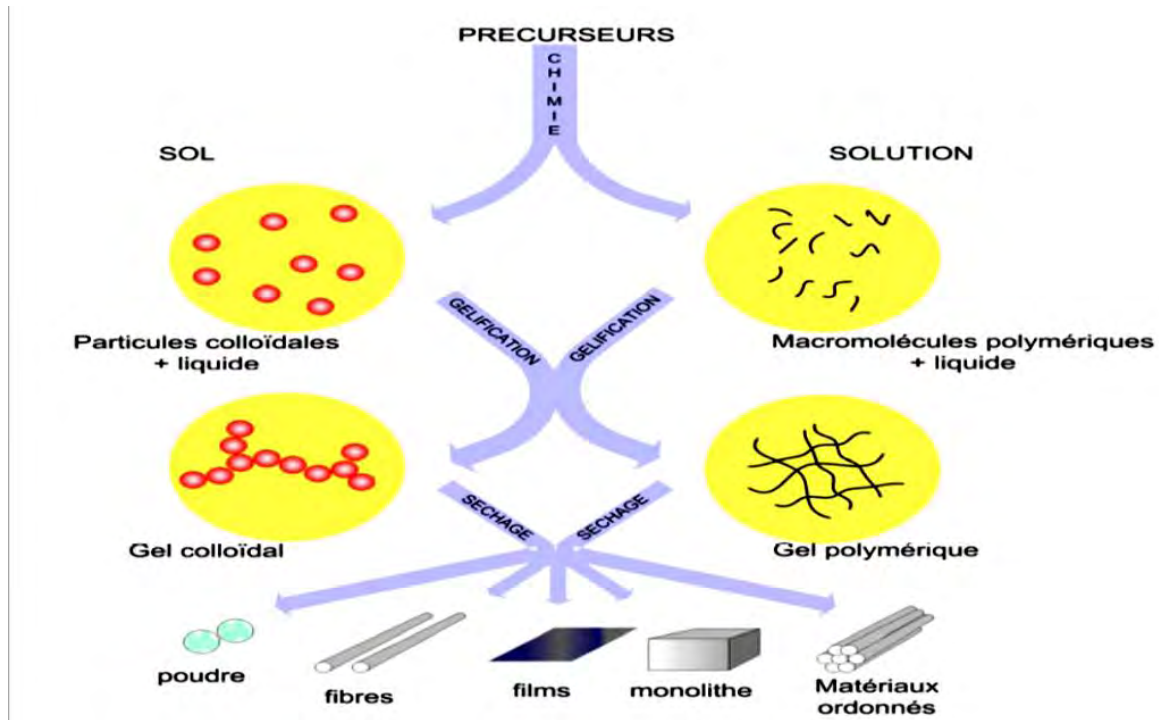


Figure. I.5. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par sol-gel [29].

I.7. Paramètres influant sur les couches minces

Dans le cas de couches minces, les étapes de gélifications et séchage sont extrêmement rapide du fait de la faible quantité de liquide déposé (typiquement quelques secondes), et généralement indissociables. Après dépôt d'une couche liquide, l'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymériques. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer et se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées (conditions acides). Dans un deuxième temps, l'interpénétration des chaînes polymériques favorise de nouvelles réactions de condensation, ce qui rigidifie progressivement le réseau inorganique et ralentit sa densification. L'évaporation finale du solvant aboutit à la formation de pores dans le réseau solide. Bien que cinétiquement très différent du cas des gels monolithiques, le séchage des gels en couches minces être lui aussi une étape critique. En effet, dans des conditions ambiantes de séchage la rapidité d'évaporation du solvant provoque la formation accélérée de contraintes capillaires intenses au sein de la couche. L'intensité de ces contraintes peut être supérieure à 100 MPa [69]. De plus, la présence du substrat nuit à

l'homogénéisation de ces contraintes dans l'épaisseur de la couche car le solvant ne peut s'évaporer que par la face externe en contact avec l'air. Il en résulte donc un gradient de contrainte qui fragilise mécaniquement la couche xérogel. De plus, l'adhésion de la couche sur le substrat s'oppose en partie à la relaxation des contraintes présentes dans la couche. Ces différents aspects font que des couches xérogel inorganiques dont l'épaisseur est trop importante (supérieure à quelques centaines de nanomètres).

I.8.Paramètres influant sur la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol–gel n'est pas réversible. Étant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [70]. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

I.8.1.Le traitement thermique

C'est le premier paramètre à considérer qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage.

Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides. Il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins haute température et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Dans le cas de xérogel monolithiques, un traitement à haute température permet l'obtention de matériaux vitreux (par exemple à base de silice) ou conduit à la fragmentation sous forme de nanoparticules qui peuvent ensuite être compactées sous la forme de céramiques denses. Dans le cas de couches minces obtenus à partir de sols particuliers, un traitement à basse température permet d'éliminer les résidus de solvants et d'améliorer l'adhérence de la couche sur le substrat. Si ce traitement est réalisé suffisamment à haute température, il produira une densification de la couche par frittage des particules initialement déposées. Ce frittage pourra s'accompagner éventuellement d'une cristallisation et d'une croissance cristalline des particules formant le matériau.

I.8.2. Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [71].

I.8.3. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Le choix du catalyseur : l'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction.

- Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR. Un pH acide accélère donc l'hydrolyse. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure dense (Voir la figure I.6).

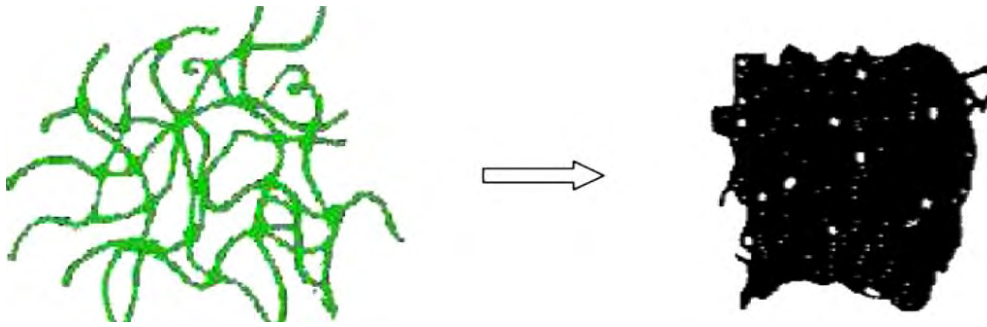


Figure. I.6 : Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse acide.

- L'anion OH⁻, attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison MO-M par condensation. Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) (Voir la figure I.7).

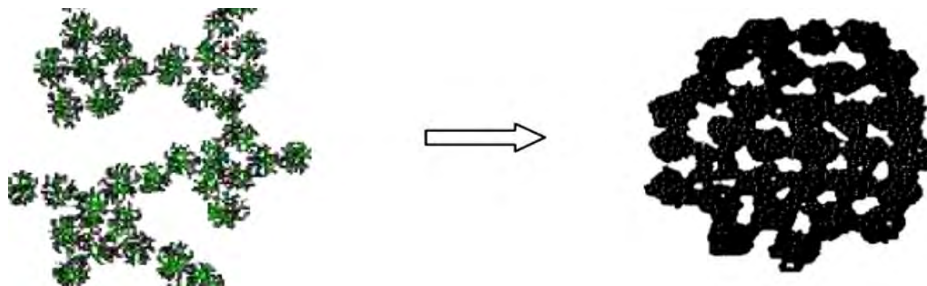


Figure. I.7 : Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse basique.

I.8.4. La vitesse de réaction

Peuvent être sensibles à la nature du solvant [72], pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

I.8.5. Influence de séchage

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-Gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même

temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-Gel poreux (figure I.8).

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

I.8.5.1.Xérogel

C'est un séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant 'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du Xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

I.8.5.2. Aérogel

C'est un séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [73].

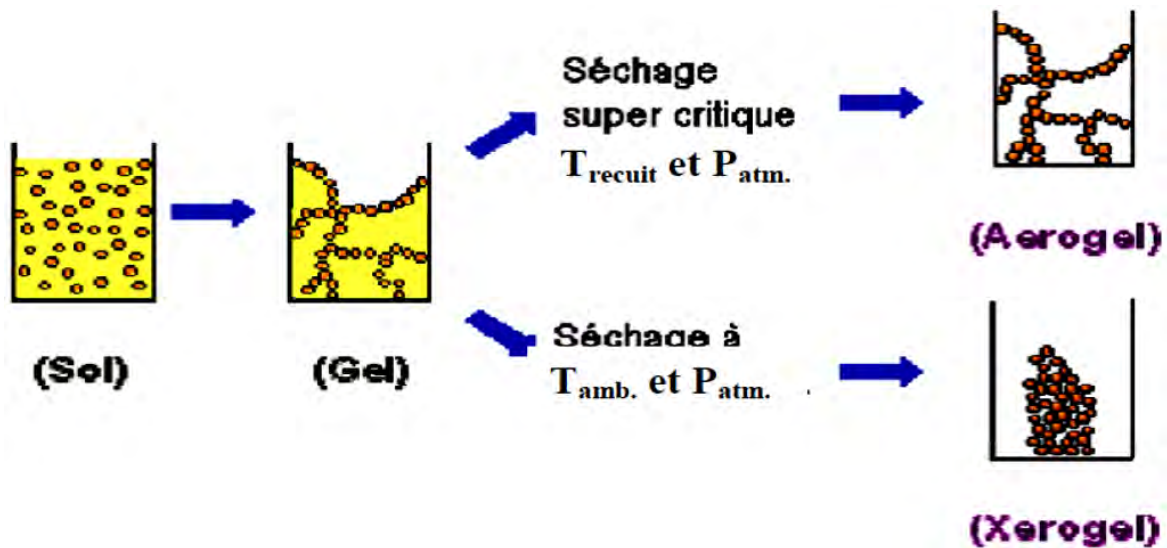


Figure.I.8. Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [73].

I.9. Les techniques de dépôt en solution des couches minces

I.9.1. Dépôt des couches minces par voie sol-gel ou dip-coating :

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité la mettre en oeuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Son principe est illustré sur la figure I.9, est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [74].

Les précurseurs et les espèces hydrolysées sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants, ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques remplis de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [29]. L'épaisseur du film, la vitesse d'évaporation et les forces en présence déterminent le temps de formation du dépôt.

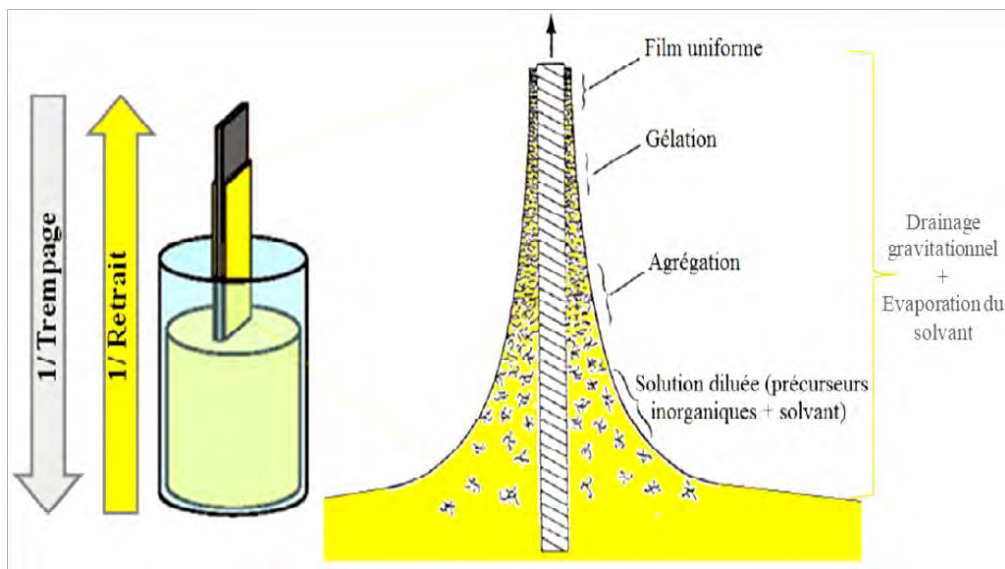


Figure. I.9. La formation d'un film par la méthode trempage-retrait « dip-coating » [7]

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [65]. La figure I.10 en rappelle les principaux aspects.

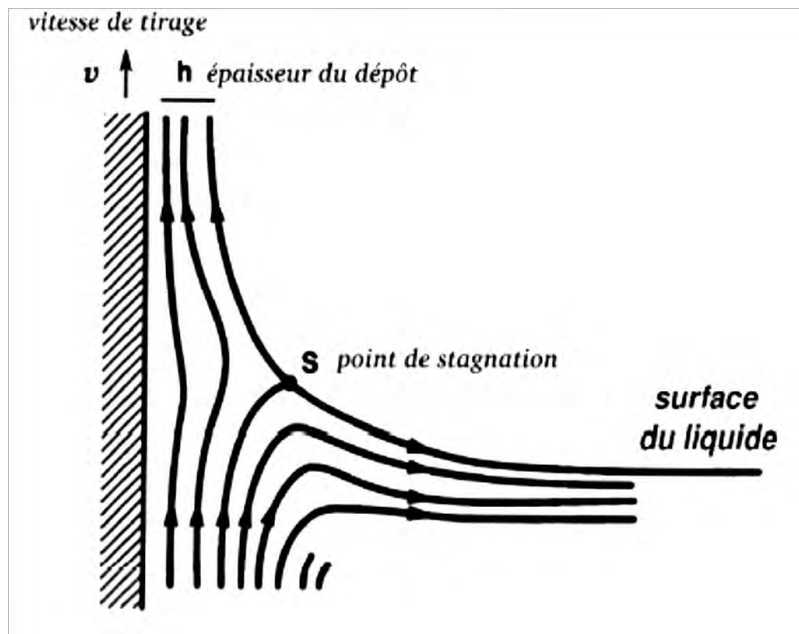


Figure I.10 : Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [29].

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé (figure.I.11).

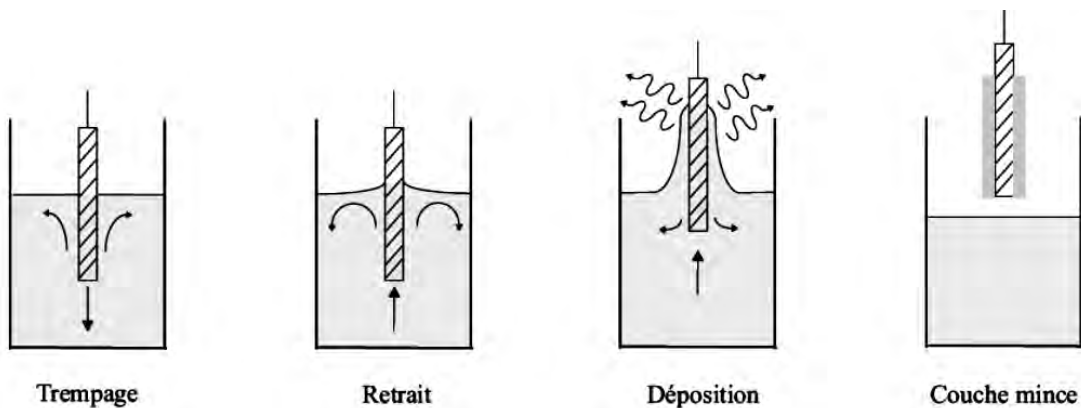


Figure I.11. Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).

I.9.2. Le séchage des couches minces :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Figure. I.12).

✚ Le séchage s'effectue à la température 100°C pendant 30min, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

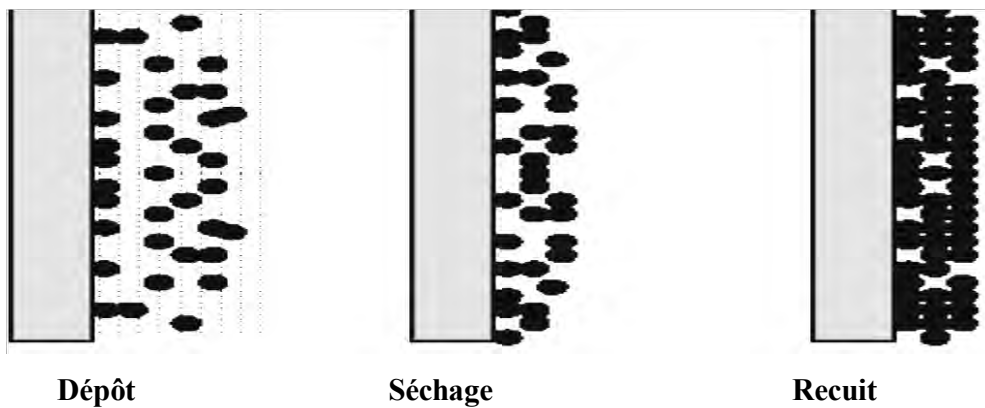


Figure I.12: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

I.9.3.L'influence de différents paramètres sur les couches

I.9.3.1. L'épaisseur des couches

Elle résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées, le rayon de courbure du ménisque devient moins important. L'épaisseur du couche déposé, notée d , est donnée par la relation suivante [7,75].

$$d = c \left(\frac{nU}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (I.1)$$

Avec :

- ✚ c une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien
- ✚ η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- ✚ U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$.
- ✚ ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$.
- ✚ g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$.

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [76] :

$$h = c \frac{(nU)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (I.2)$$

De ces relations, nous pouvons conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, les solutions décrites dans ce chapitre, permettent l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

I.9.3.2. Avantages du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel possède certains avantages suivants :

- ✚ La synthèse à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 1800-2000°C). Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible.
- ✚ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✚ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✚ La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple durant l'élaboration du sol.
- ✚ La porosité contrôlée du matériau obtenu qui permet un dopage du gel par imprégnation.

- ✚ Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.
- ✚ Faible coût énergétique.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes.

I.10. Autres méthodes de dépôt des couches minces

I.10.1. Centrifugation ou spin coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat [77]. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure I.13 :

- ✚ Le dépôt de la solution.
- ✚ Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- ✚ La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de Gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- ✚ L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

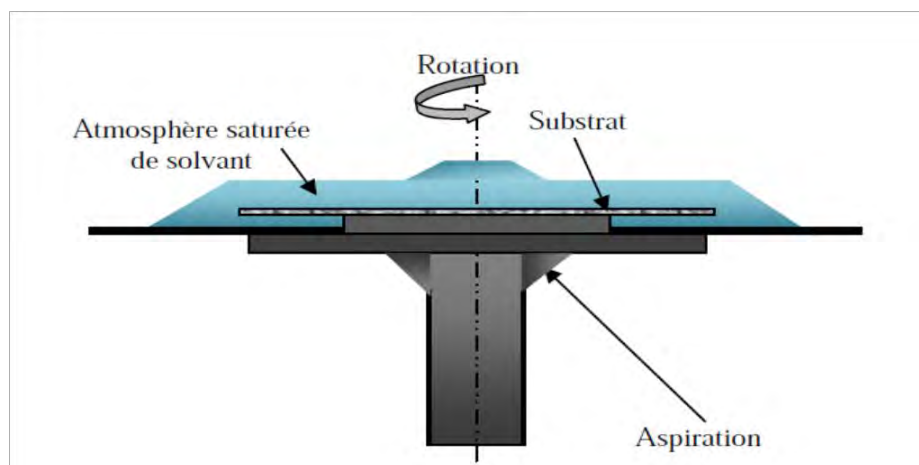


Figure I.13 : Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

I.10.2. Dépôt chimique en phase vapeur «CVD»

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [69]. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en oeuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

I.10.3. Spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [29].

I.10.4. L'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (Figure I.14). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [78]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces [29].

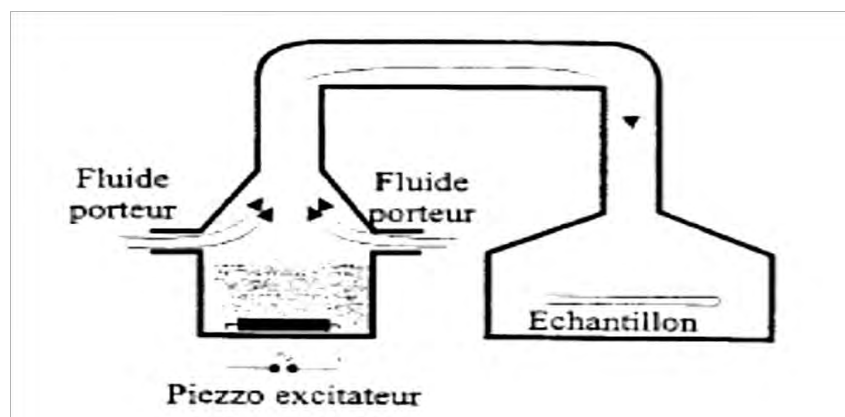


Figure I.14 : Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.

I.10.5. Pulvérisation cathodique ou sputtering

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionnés pour la CVD. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

✚ Pulvérisation cathodique directe

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [79]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

✚ Pulvérisation cathodique réactive

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive.

I.11. Le dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [80]. C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (figure I.15), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [6] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO_2 .

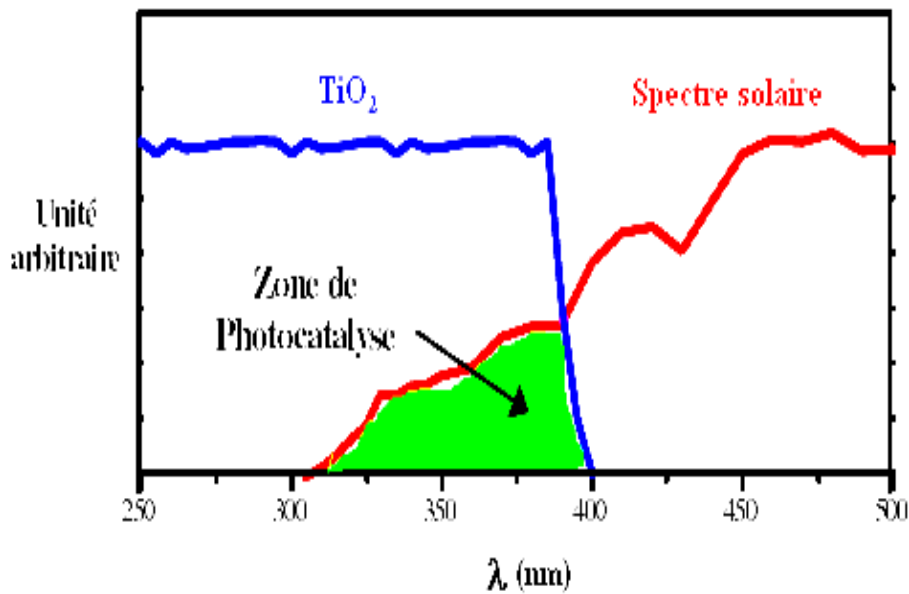


Figure I.15 : Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO_2 .

À cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

I.11.1. Dopage cationique

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [81] ; plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [82], Zirconium [83], Cérium [84], Manganèse, Chrome et Cobalt [85], Tungstène [86], Argent [87]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite [88], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [89].

I.11.2. Dopage anionique

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [5] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [6], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les chercheurs en photocatalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique

est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du TiO₂ : Azote N-TiO₂ [5,90], carbone C-TiO₂ [91], soufre S-TiO₂ [92,93], fluor [94], et du chlore [95].

I.11.3. Matériaux du dopage

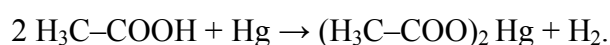
Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisés les métaux lourds pour doper le TiO₂.

I.11.3.1. Les métaux lourds

Le protocole relatif aux métaux lourds désigne par le terme « Métaux Lourds », les métaux de trace métalliques ou, dans certains cas les métalloïdes, et leurs composés qui sont stables et ont une masse volumique supérieure à 4.5 g.cm⁻³.

I.11.3.1.1. le mercure

Nous avons utilisé l'acétate de mercure (II) afin de doper le TiO₂, est un composé chimique de formule (H₃C-COO)₂ Hg. Il se présente sous la forme d'un solide blanc cristallisé très soluble dans l'eau. Il est utilisé comme réactif pour produire des organo-mercuriels à partir de composés organiques insaturés. Il peut être obtenu en faisant réagir directement de l'acide acétique H₃C-COOH sur du mercure Hg [96]:



I.11.3.1.2. le plomb

L'acétate de plomb (II) est un composé chimique se présentant soit sous la forme d'une poudre blanche (anhydre), soit sous la forme d'un cristal incolore (forme trihydratée). L'acétate de plomb est soluble dans l'eau, et dans la glycérine. Il forme des hydrates, dont le trihydrate d'acétate de plomb (II), Pb(CH₃COO)₂·3H₂O [97].

I.11.3.1.3 Le zinc

L'acétate de zinc est un composé chimique de formule Zn[OOCCH₃]₂ ayant souvent la structure d'un dihydrate Zn[OOCCH₃]₂·2H₂O. Les deux atomes d'oxygène du groupe acétate peuvent se lier à des ions métalliques de plusieurs façons et par plusieurs types de liaison.

L'acétate de zinc anhydre adopte une structure polymérique dans laquelle l'atome de zinc est coordonné à quatre atomes d'oxygène selon une géométrie tétraédrique, chacun de ces tétraèdres étant lié à ses voisins par les groupes acétate [97].

CHAPITRE II

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord la technique de dépôt utilisée dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 dopées aux éléments lourds :Hg, Pb et Zn, à savoir la méthode sol-gel dip-coating. Les conditions expérimentales fixées pour la réalisation de ces dépôts seront également détaillées. Dans une deuxième partie, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des films de TiO_2 dopé.

II.1. Élaboration des couches minces de TiO_2 par la méthode de trempage-tirage

II.1.1 Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste en nombreux travaux [8, 44,98]. Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité de la solution dans le béccher, car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descend à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La figure. II.1 illustre le dispositif de dépôt des couches minces par trempage-retrait. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la figure. II.2 : Le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes nécessaires à la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4-7). Le dépôt du film mince de TiO_2 est formé, après l'évaporation des solvants les plus volatils (8).



Figure II.1. Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au point au laboratoire).

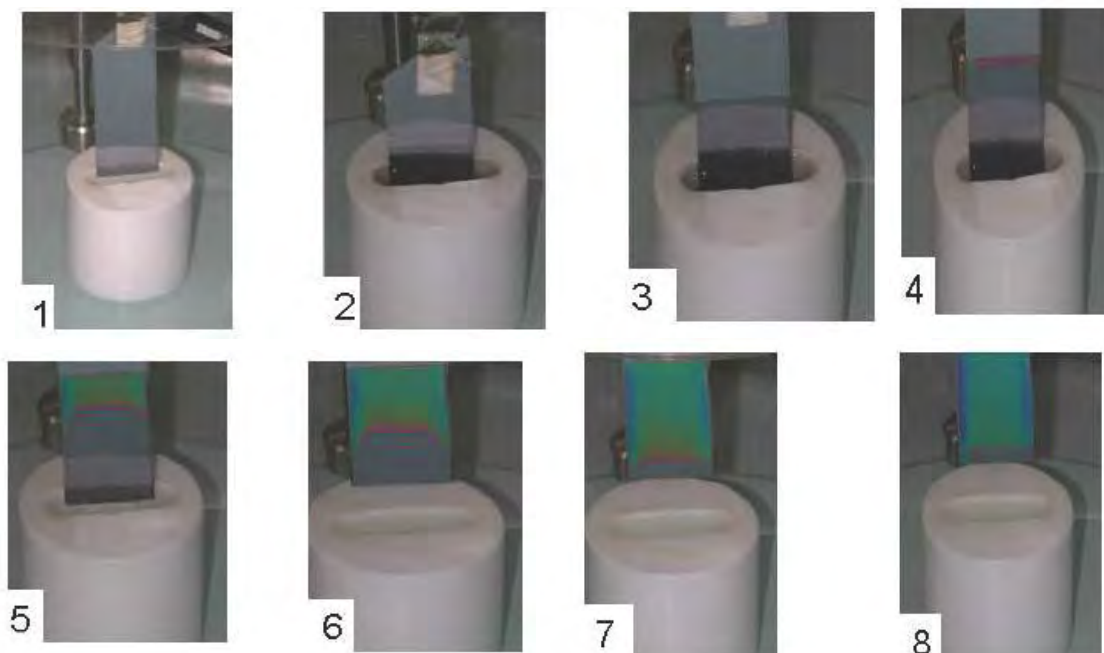


Figure. II.2. Les différentes étapes de la formation d'un dépôt d'une couche mince par la méthode de dip-coating.

II.1.2. Préparation de la solution de dépôt

II.1.2.1. Préparation de la solution d'oxyde de titane TiO_2

Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, le Tétrabutyl-Orthotitanate, (de formule chimique $Ti(C_4H_9O)_4$). La procédure de préparation inclut la dissolution du butanol (C_4H_9OH) comme dissolvant et d'acide acétique ($C_2H_4O_2$) comme catalyseur, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation [99], puis d'alkoxyde [100,70]. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Une fois l'élaboration de la solution est complet, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre. L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

La synthèse de l'oxyde de titane par voie sol-gel, en milieu organique, se fait selon la réaction de polycondensation.

II.1.2.2. Réaction de polycondensation

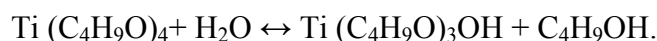
La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

- ✚ La réaction d'hydrolyse partielle.
- ✚ La réaction de condensation.

II.1.2.2.1. Hydrolyse partielle

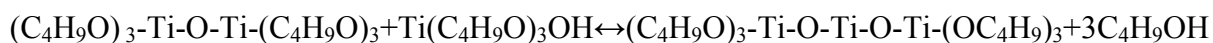
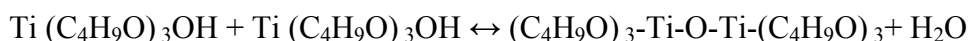
Par hydrolyse de l'alkoxyde de Titane $Ti-OR$, il y a formation de fonction Titanol ($Ti-OH$) et d'un alcool $R-OH$. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Titane, c'est le butanol (C_4H_9OH). Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau [29].

La solution de dépôt (alkoxyde + alcool correspondant) est appelée Sol. Cette réaction a pour but l'introduction de groupements fonctionnels actifs ($-OH$) dans la molécule du précurseur, plusieurs groupements $Ti(C_4H_9O)_3OH$ se forment en même temps :






II.1.2.2.2. Réaction de condensation

Par la condensation de la molécule de Titanol Ti–OH, il se forme des liaisons Titoxane Ti–O–Ti. Ces liaisons Titane–Oxygène conduisent à la formation du Gel [101,102].



Lors de ces réactions de condensation, il peut y avoir formation de différents types de molécules :

-  Ti–O–Ti.
-  Ti–O–Ti–O–Ti.
-  (Ti–O–Ti–O–Ti–O–Ti–O–Ti)n.

Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé Gel. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale TiO_2 . La cinétique de passage du Sol au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes où plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est prépondérant. Notons cependant que le solvant doit s'évaporer très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel le rendant fragile, cassant donc inutilisable. De plus, la fragilité de la couche mince est accrue lors de la densification, par traitement thermique, du matériau à cause du phénomène de retrait. Malgré toutes ces contraintes de synthèse, la méthode Sol–Gel permet d'obtenir des xérogels constitués d'un réseau inorganique, rigide et indéformable.

II.1.3. Préparation des solutions de dopage

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants. Pour réaliser le dopage, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux dopés, en effet, un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de dopage aisé des solutions élaborées.

Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice et le dopant qui peut être un précurseur alkoxyde ou un sel métallique [103,104].

Dans le cadre de notre travail les dopants utilisés ont l'acétate de mercure ((C₂H₃O₂)₂.2 Hg)), l'acétate de plomb ((C₂H₃O₂)₂+3H₂O)) et l'acétate de zinc ((Zn(C₂H₃O₂)₂+ 2H₂O)).

II.1.3.1. Préparation de la solution de mercure

Lors de cette étude, la solution du dopage est constituée l'acétate de mercure ((C₂H₃O₂)₂.2 Hg)) sous forme de poudre. La procédure de préparation (figure II.3) inclut la dissolution d'acétate de mercure dans l'acide acétique (C₂H₄O₂) comme catalyseur. Cette réaction est réalisée par agitation magnétique sous hotte pendant 3 heures, ainsi nous ajoutons de l'éthanol (CH₃CH₂OH) comme solvant et du HNO₃ afin de stabiliser cette solution. Ce dernier est transparent et légèrement visqueux.

II.1.3.2. Préparation de la solution de plomb

La solution du dopage de plomb est préparée de l'acétate de plomb ((C₂H₃O₂)₂+3H₂O)) sous forme de poudre. La procédure de préparation (figure II.4) inclut la dissolution d'acétate de plomb dans l'acide acétique (C₂H₄O₂) comme catalyseur. Avec l'agitation magnétique continu pendant 3 heures, nous ajoutons chaque fois des gouttes de l'éthanol (CH₃CH₂OH) comme solvant pour stabiliser la réaction chimique, enfin nous obtenus une solution transparente et légèrement visqueuse.

II.1.3.3. Préparation de la solution de zinc

La solution du dopage de zinc est composée de l'acétate de zinc ((Zn(C₂H₃O₂)₂+ 2H₂O)) sous forme de poudre. La procédure de préparation (figure II.5) inclut la dissolution d'acétate de zinc dans l'acide acétique (C₂H₄O₂) comme catalyseur. Nous agitions les solutions pendant 3 heures, avec l'ajoute des gouttes de l'éthanol (CH₃CH₂OH) comme solvant, nous obtenus une solution stable, transparente et légèrement visqueuse.

Une fois l'élaboration des solutions terminées, il est possible de doper l'oxyde de titane TiO₂ avec différents dopant (Hg, Pb et Zn) et de préparer les matériaux souhaités sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre (figure II.6).

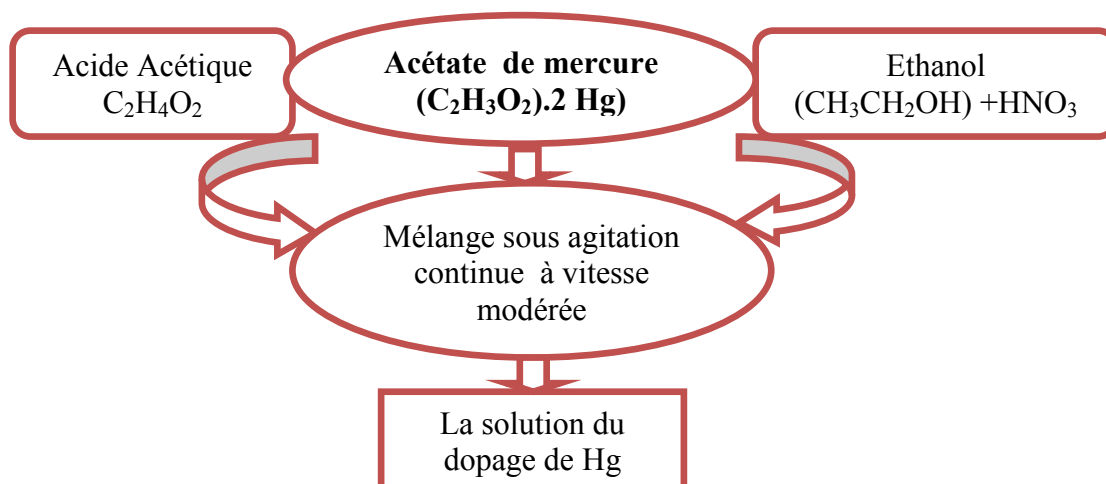


Figure II.3. Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage (Hg).

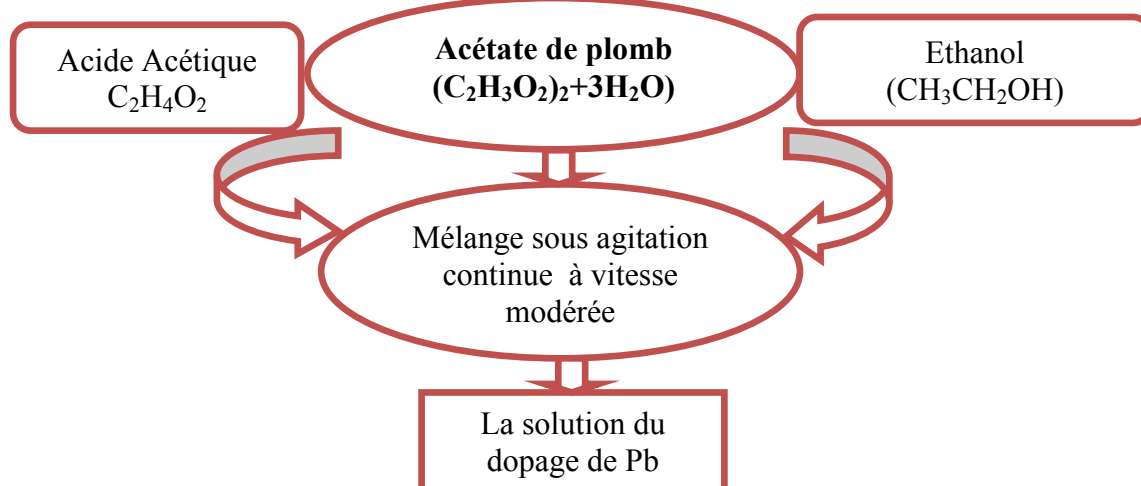


Figure II.4. Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage (Pb).

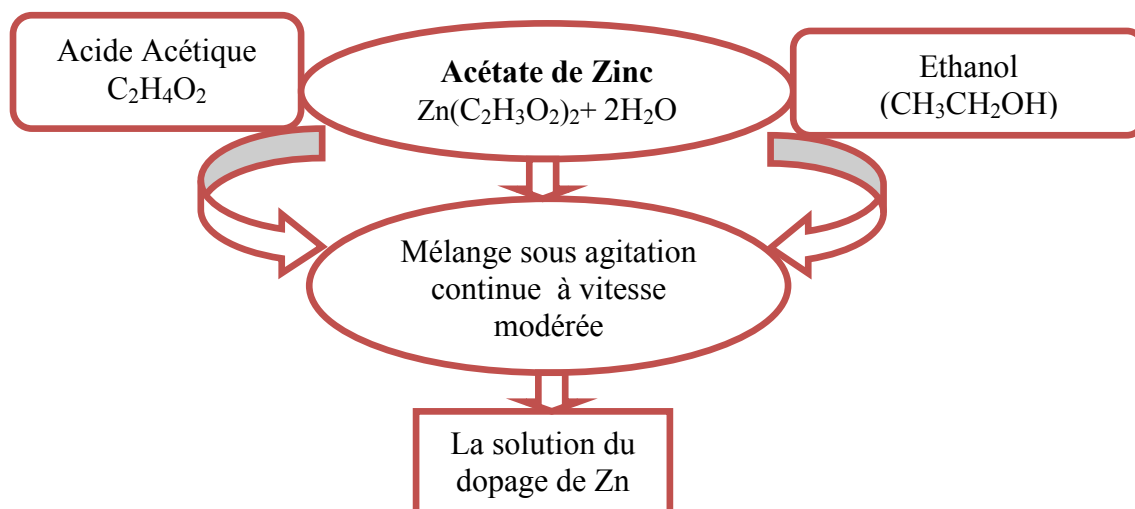


Figure II.5. Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de dopage (Zn).

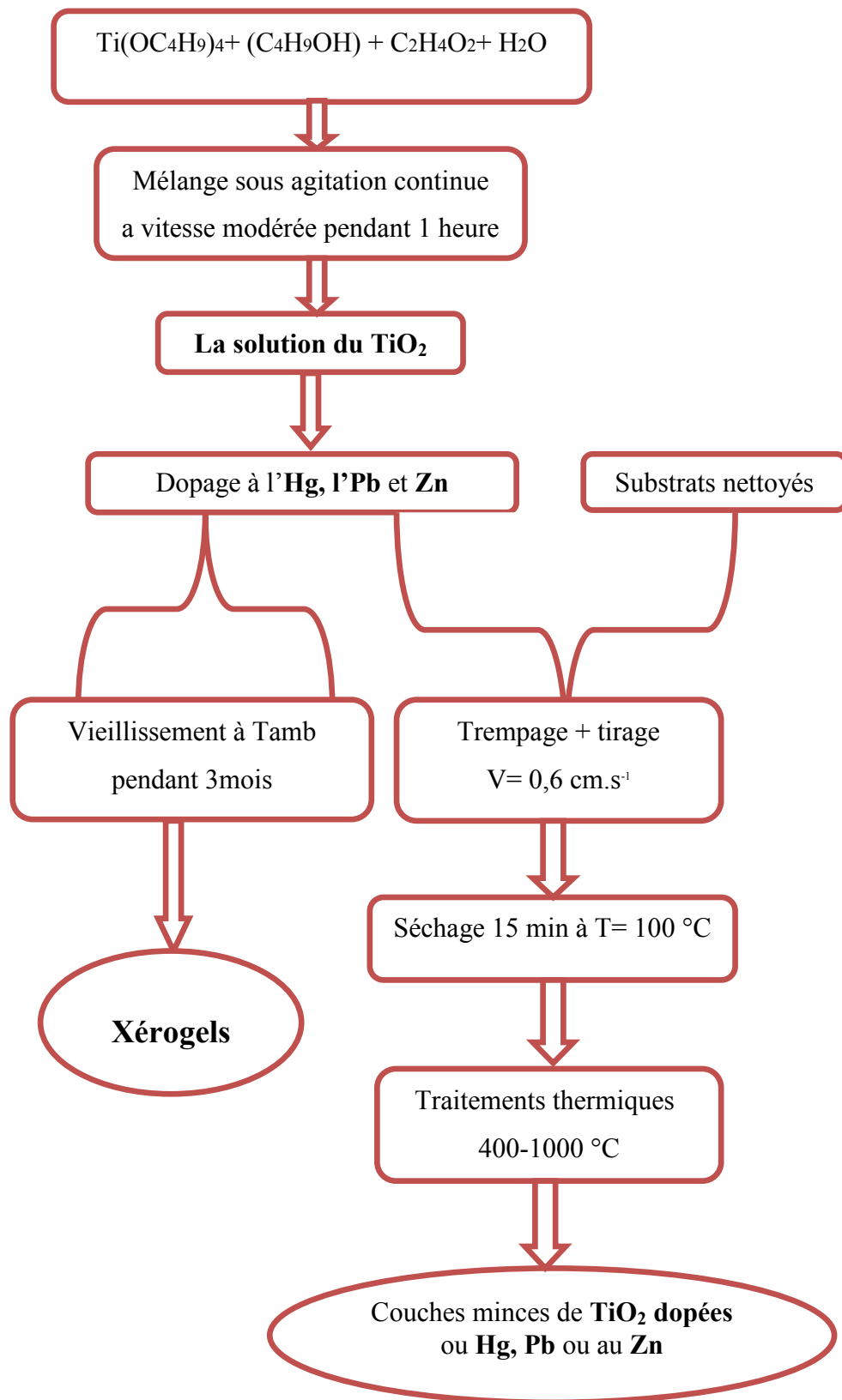


Figure II.6. Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane TiO₂ dopées et non dopées au Hg, Pb ou au Zn.

II.1.4.Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance. Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

II.1.4.1.Les lames de verres :

Les substrats sont des lames de verre; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est de 500°C. D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique des couches minces. Les lames de verre ont les dimensions suivantes :26 x 15 x 1 mm.

II.1.4.2.Les lames de ITO (Indium Thin Oxide)

Nous avons utilisé des substrats en ITO (Indium tin oxyde) de couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction. Ces substrats ont les mêmes dimensions que les substrats en verre.

II.1.4.3.Les lames de silicium :

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence.

II.1.5. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,513$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8nm$.

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- ✚ Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- ✚ Rinçage avec de l'eau distillée.
- ✚ Nettoyage avec le méthanol.
- ✚ Rinçage avec de l'eau distillée.
- ✚ Séchage des échantillons.

II.1.6. Optimisation des paramètres de dépôt

II.1.6.1. Dépôt des couches minces

Les substrats (lame de verre, ITO ou silicium) soigneusement lavé et séché sont trempés dans la solution de dépôt aux conditions de la salle de préparation (à la température ambiante et le taux d'humidité. Après 10 minutes de maintien dans la solution, nous les retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche mince de couleur blanchâtre se forme sur le substrat. Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la lumière d'une lampe de puissance de 500W pendant 15 minutes à une distance de 40 cm.

II.1.6.2. Séchage des couches minces

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Ti-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant).

La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures. Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés. C'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

II.1.6.3. Recuit des couches minces

Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, optiques et électriques de TiO₂. Le recuit des couches minces déposées sur des substrats soit en verre, silicium e/out en ITO se fait dans un intervalle de température allant de 400 à 500 °C dans le cas des substrats en verre ou ITO, alors que pour les substrats en silicium le recuit de celles-ci se fait entre 400-1000°C. Les échantillons sont chauffés avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹ pendant 2 heures.

II.2. Méthodes de caractérisation utilisées

II.2.1. Analyses physico-chimiques

II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

En 1912, W.L. Bragg a établi une formule extrêmement simple exprimant les conditions de diffraction des rayons X sur laquelle repose toute la radiocristallographie. Cette formule est connue sous le nom de « Loi de Bragg » et a la forme suivante :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (II. 1)$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire. λ Longueur d'onde des rayons X et θ représente l'angle de diffraction inter réticulaire (voir figure II.7).

À partir de la position des pics de diffraction, la loi de Bragg permet de déduire les distances inter réticulaires et, donc, de déterminer la structure cristallographique du matériau. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains.

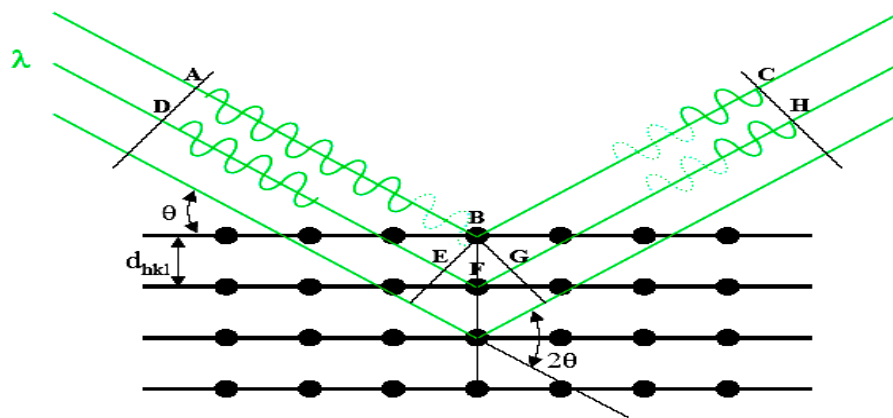


Figure II.7 : Principe de la DRX

II.2.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites

Des nombreuses études sont consacrées à la détermination de la taille des cristallites [105-108]. Mais la méthode la plus simple et la plus rapide est d'utiliser la formule de Scherrer [105] qui relie la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction selon la loi:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (II.2)$$

Où D est la taille des cristallites, β la largeur à mi-hauteur intrinsèque et K est une constante de valeur très proche de l'unité, égale 0,94.

II.2.1.1.2. Diffractomètre

Afin d'effectuer des mesures expérimentales de diffraction X, on a utilisé le diffractomètre à incidence rasante au niveau de centre de science de la matière MSC de Madison (USA). Qui est de type Bruker/Siemens Hi-Star 2D dimension. La tension d'accélération et le courant appliqués sont respectivement 40 kV et 30 mA avec une vitesse de 0.02°/10 seconde. En utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

II.2.1.2. Spectroscopie Raman

L'appareil utilisé pour la mesure des spectres Raman est un spectromètre Raman Confocal de type LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon de MSC (Madison, USA).

II.2.1.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92 pour suivre l'évolution structurale des poudres, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 520°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

II.2.1.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Perkin Elmer de MSC (Madison, USA) piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infra-rouge, qui caractérisent les échantillons. Les traitements des spectres se font à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrales' étendant de 2,5µm (3000 cm⁻¹) à 40µm (400 cm⁻¹).

II.2.1.5. Profilo-mètre

Nous avons utilisé un profilo-mètre (Dektak) pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125 mm.

II.3. La Microscopie

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les micrographies de la surface des couches ont été obtenues

par microscopie électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 6390LV de MSC (Madison, USA).

II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) est un instrument qui enregistre les variations des forces d'attraction interatomiques entre une fine pointe et la surface de l'échantillon. Les imageries AFM ont été effectuées en mode « contact » avec un microscope de type **Icon dimension de** MSC (Madison, USA) avec système de scanne digital Instrument équipé de pointes en nitrure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Ces mesures permettent aussi de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité **RMS** (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (II.3)$$

Où Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n le nombre de points de mesures.

II.4. Méthodes utilisées pour mesurer les propriétés optiques

Les mesures spectroscopiques permettent de déterminer les paramètres optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction), l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.4.1. Spectrométrie UV-Visible

La qualité optique des couches minces sol-gel TiO₂ non dopées et dopées déposées sur substrats vitreux transparent et aussi silicium, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission et en réflectance.

Les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission ont été réalisées au Centre de science de la matière sur un spectrophotomètre Jasco V-530 à double faisceau.

II.4.2.La Photoluminescence

Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans la couche et essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

Les spectres d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié. Dans notre étude de la photoluminescence de TiO₂ nous avons utilisé une lampe Néon émettant à une longueur d'onde de 325 nm (UV), cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band-gap de TiO₂ (357 nm).

II.4.3.Ellipso-spectromètre

L'ellipsomètre que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons est de type phase Uvisel Jobin Yvon dont la gamme spectral s'étale de 250 à 800 nm avec un angle d'incidence de 60°. L'appareil est constitué d'une source à laser, un polariseur, un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur.

II.5.Méthodes utilisées pour mesurer les propriétés électriques

II.5.1. Caractérisation de courant-tension : Détecteur de gaz

La caractérisation électrique I-V en polarisation directe et inverse a été réalisée en utilisant une source de tension modèle *ITEC 6121* avec un électromètre model *Keithley 6485* (figure. II.19). Les différents capteurs réalisés sont de type Schottky de structures Si / (TiO₂-Hg)/Ag et Si/ (TiO₂-Pb)/Ag, avec comme métal catalyseur l'argent. L'analyse est effectuée dans une enceinte étanche, les mesures ont faites à l'air ambiant, sous vide primaire (0.2 mbar) et sous le gaz CO₂, avec un débit de gaz 100 ppm.



Figure II.19: Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation électrique $I(V)$.

II.5.2. Potentiostat: cellule photovoltaïques

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode (Figure II.20).

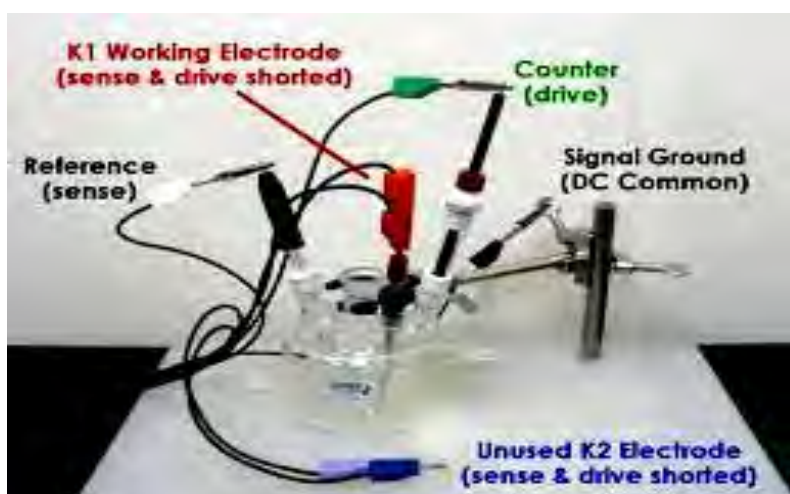


Figure. II.20: Une cellule à trois électrodes.

CHAPITRE II: Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

Le pilote délivre une tension qui varie alors soit comme une simple rampe, soit comme des balayages aller-retour si on désire observer l'évolution de cette caractéristique. Toutes les mesures sont effectuées à l'air. Pour les mesures sous éclairement, on utilise une lampe Xénon. À partir des courbes courant-tension dans l'obscurité et sous éclairement nous pouvons déterminer les paramètres des cellules photovoltaïques (I_{CC} , V_{OC} , i_{ff} et η).

CHAPITRE III

Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

Ce chapitre est centré sur la caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au mercure. Les observations des couches minces de TiO₂ dopées au Hg et traitées à des températures montrent que la modification de la composition chimique de couches par le dopage et les traitements thermiques conduisait à un changement de morphologie significatif. Nous sommes donc amenés à nous interroger sur l'évolution de la structure des couches minces obtenues,déposés sur différents substrats, en fonction des paramètres d'élaborations. Ce qui sera abordé par différentes techniques d'investigations (diffractions des rayons X, Raman, FTIR ,UV-visible,MEB et AFM).

III.1.Caractérisations structurales

L'étude des poudres et des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg et traitées à différentes températures a été réalisée à l'aide de différentes techniques d'investigation telles que : DSC, FTIR, DRX et μ -Raman, MEB, AFM et $I=f(V)$.

III.1.1. Caractérisation des solutions

Afin d'étudier la stabilité de la solution de dépôt, nous avons consacré à étudier l'effet du vieillissement du sol, sa viscosité et la mesure de PH, qui se traduisent par des changements en fonction du temps. Nous avons mesuré la viscosité et le PH de la solution à température ambiante pendant un temps allant d'un à 15 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau.III.1.

Tableau.III.1:*Variation de la viscosité et le PH du sol utilisé pour l'élaboration avec le temps.*

	<i>L'âge de la solution</i>	<i>η en (mPa.s)</i>	<i>PH</i>
<i>À T ambiante</i>	<i>Jour de la synthèse</i>	<i>8</i>	<i>4,25</i>
	<i>1 jour</i>	<i>22</i>	<i>4,12</i>
	<i>7 jours</i>	<i>52</i>	<i>3,34</i>
	<i>10 jours</i>	<i>64</i>	<i>3,01</i>
	<i>15 jours</i>	<i>130</i>	<i>2,25</i>

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que la viscosité évolue d'une façon significative en fonction du temps. Elle passe d'une valeur de viscosité égale 8 mPa.s, le jour de la synthèse à une valeur de 130 mPa.s de viscosité, pour le quinzième jour. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps, ce qui est en bon accord avec la littérature [109,110].

Après 60 jours de vieillissement de la solution, nous observons l'apparition des premiers précipités dans la solution dopée à 5% de mercure, alors que dans la solution non dopée les précipités apparaissent qu'après une année. Au bout de six mois, nous constatons que la solution dopée au mercure se transforme en poudre (Xérogel).

III.1.2.Caractérisation des poudres (Xérogels)

III.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de suivre l'évolution structurale des poudres de TiO₂ non dopée et dopées à 5% d'Hg en fonction de la température de recuit, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de celles-ci (Xérogels) par balayage à faible vitesse (5°C.min⁻¹) entre la température ambiante et 550 °C.

En général, les courbes d'analyse thermique DSC (figure.III.1) des xérogels de TiO₂ non dopé ainsi que celui dopé à 5% d' Hg montrent un comportement similaire dans leur perte de poids.

La figure.III.1.a correspond à la courbe d'analyse thermique de la poudre de TiO₂ non dopée, d'après celle-ci, nous constatons qu'elle est formée de deux pics : le premier pic endothermique s'étalant de 50 à 200°C est attribué à l'élimination de l'eau, de l'alcool adsorbé, à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide et aussi à des résidus de matières organiques provenant de la synthèse, alors que le second pic exothermique se développant de 220 à 445°C, est attribué à la cristallisation de l'oxyde de titane [111,112].

L'ajout de 5% de mercure dans la poudre (figure.III.1.b) provoque un décalage des deux pics endothermique et exothermique ; le pic endothermique s'étend de 50 à 150°C et le pic exothermique comporte un dédoublement allant de 200 à 445°C. Nous constatons que le

décalage des pics s'opère vers les basses températures et l'accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane par rapport à l'état non dopé. Cette analyse montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à 250°C est largement suffisant pour la cristallisation de la poudre de l'oxyde de titane dopée à l'Hg.

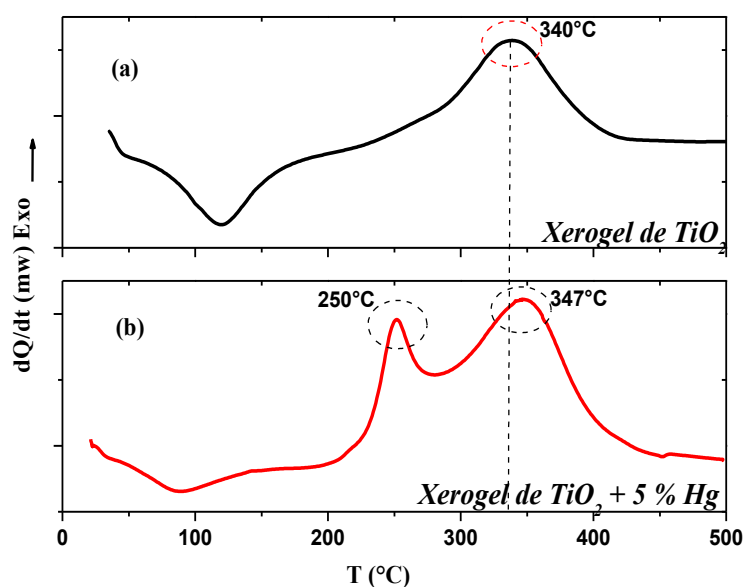


Figure.III.1. Courbe d'analyse thermique des Xérogels.

III.1.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)

Les figures.III.2a et 2b montrent l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X des xérogels de TiO_2 (Fig. 2a) non dopé ainsi que celui dopé avec l'Hg (Fig. 2b). La poudre d'oxyde de titane est obtenue après évaporation des composés organiques au cours d'un vieillissement naturel, pendant six mois à la température ambiante. Nous constatons que la poudre de TiO_2 non dopée est amorphe, par contre celle dopée à 5% d'Hg se cristallise selon les phases anatase et brookite [113,8].

Les conditions de travail jouent un grand rôle dans la synthèse des couches minces de TiO_2 [10,11]. Dans cette étude, lorsque nous utilisons l'acide acétique et l'acide formique comme catalyser, nous trouvons qu'il y a une formation des structures cristalline d'anatase et de brookite par contre d'autres chercheurs ont trouvé qu'elle est amorphe [114,115].

L'ajout de 5% Hg dans la solution de TiO₂ montre une grande prédominance des nanoparticules d'anatase. Le pic d'anatase le plus intense coïncide avec le plan (101) (taille de grain de 16 nm) et celui de la brookite correspond au plan (111) (taille de grain de 17 nm). Cela signifie que l'ajout d'Hg déclenche la cristallisation de l'oxyde de titane. Alors que, les auteurs [116, 117] ont montré que l'ajout des dopants dans la poudre de TiO₂ ne contribue à aucun changement de la morphologie de l'oxyde de titane.

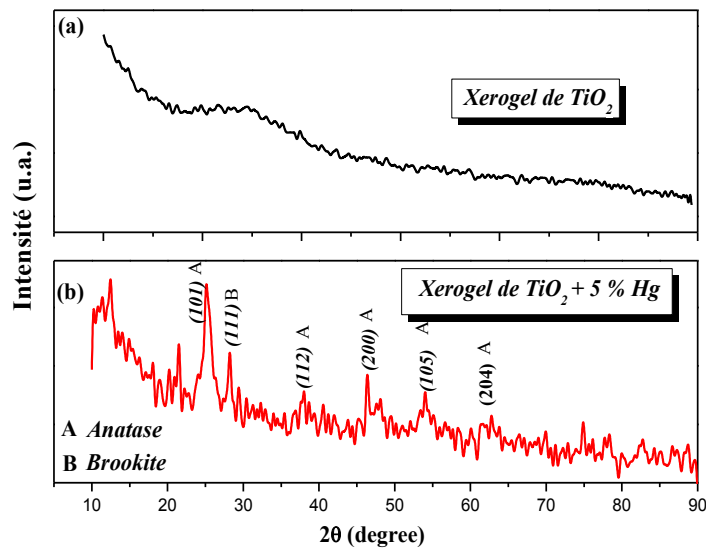


Figure.III.2.Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de TiO₂ non dopé (a) ainsi que celui dopé à 5% Hg(b).

III.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Hg aux basses températures

III.1.3.1.L'épaisseur des couches minces

Nous avons aussi mesuré les épaisseurs des couches minces obtenues grâce à un profilomètre. Le tableau.III.2 illustre les évolutions des épaisseurs mesuré en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que l'épaisseur mesurer croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage.

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

Tableau.III.2:Variation de l'épaisseur d mesuré en fonction de la température de recuit et de nombre des trempages de TiO₂ dopées à 5% d'Hg déposées sur substrats en verres.

	<i>L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm</i>			
<i>T</i> (°C)	<i>2 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>400</i>	<i>125</i>	<i>148</i>	<i>167</i>	<i>283</i>
<i>450</i>	<i>149</i>	<i>191</i>	<i>214</i>	<i>316</i>
<i>500</i>	<i>184</i>	<i>223</i>	<i>260</i>	<i>349</i>

III.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)

Afin de suivre les transformations structurales des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur l'ensemble des échantillons. Cette étude a pour but de d'étudier la structure des couches minces, ainsi de calculer la taille des cristallites à partir des diagrammes obtenus lors des mesures.

III.1.3.2.1.L'influence de l'épaisseur (nombre de trempages)

La figure.III.3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspond aux couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Hg et ayant subi un recuit à la température 400°C et pour différents nombres de trempages (2,4,6 trempages). Nous notons la présence de plusieurs pics de diffraction situés à 2θ (°) égal : 25.32, 35.47, 37.93, 41.81, 45.86, 48.35, 51.11, 54.17, 60.72. Ces derniers sont attribués aux plans : (101) (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116) correspondant à la structure Anatase du TiO₂. Sauf la raie qui apparaît à 30.79° est attribuée au plan (111) de la phase brookite.

Nous constatons aussi une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche (nombre de trempage). Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Donc l'intensité des raies caractéristiques d'anatase (101) et de brookite (111) augmentent au fur et à mesure que le nombre de trempages croît pour un recuit à 400°C, ce qui est en bon accord avec la littérature [9,100]. Nous remarquons aussi que la phase Anatase est obtenue dans un intervalle de température moins élevé que celui obtenu dans d'autres travaux [118].

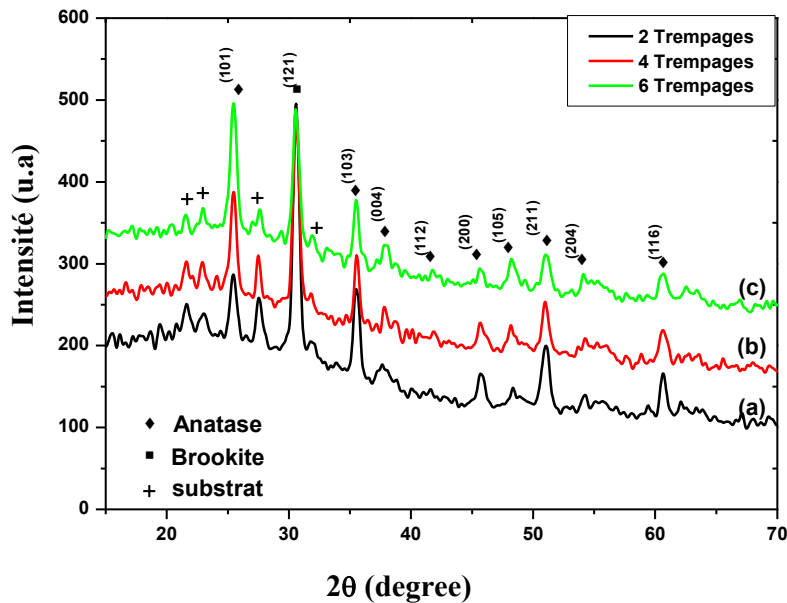


Figure III.3. Diagramme de diffraction des rayons X des différents nombres des trempages de TiO₂ dopées à 5% de Hg à température 400°C.

III.1.3.2.2. L'influence de la température de recuit

Les figures III.4 montrent l'évolution des diagrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de titane TiO₂ dopées à l'Hg, pour différentes températures de recuits 400°C, 450 et 500°C. L'analyse de ces diagrammes montre l'apparition d'un pic correspondant au plan (101), qui est attribuées à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane quel que soit la température de recuit, et en plus de la structure anatase, nous observons aussi la formation de la phase brookite et rutile. Pour la température égale à 450°C, nous notons l'apparition des phases brookite et rutile en plus de la phase anatase. À la température 500°C, on note l'augmentation de la phase rutile qui correspond aux plans (110), (111) et (221) simultanément avec la disparition de la phase brookite.

Ces résultats se traduisent par une croissance du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une diminution de la taille des grains à 450°C, puis celui-ci croît au fur et à mesure que la température augmente. Donc la température permet de contrôler la taille des nanoparticules formées. En revanche, nous remarquons que l'ajout du mercure diminue la taille des nanoparticules, cela s'explique par le fait que lorsque la taille diminue, celle-ci provoque une augmentation de la surface spécifique, et donc une élévation du nombre de sites actifs (mercure) à la surface des couches minces.

Néanmoins, la phase anatase devient prépondérante lors de la diminution de la taille, qui privilégie l'activité photo-catalytique [119,120].

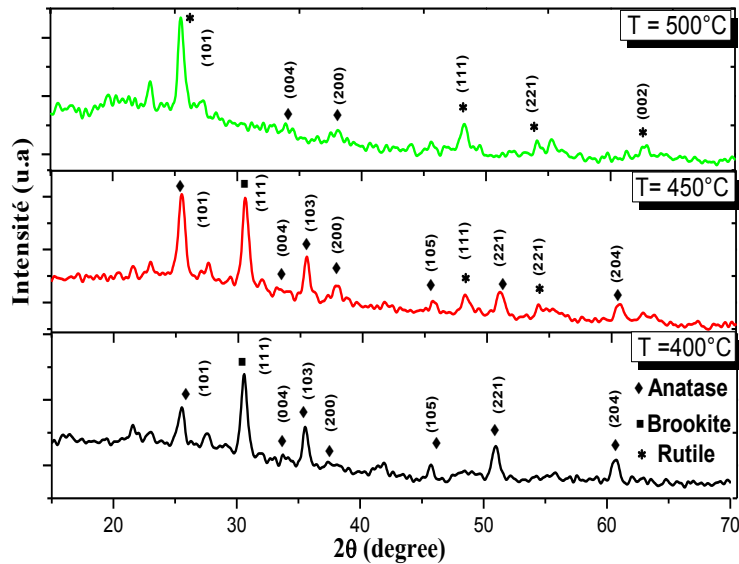


Figure III.4. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Hg traitées à différentes températures de recuit pour 4 trempages (a) :400°C, (b) :450°C, (c) :500°C.

III.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline :

Les diagrammes de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille moyenne des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé à 5 % Hg. Le diamètre moyen des nanocristaux est estimé en mesurant la FWHM (largeur à mi-hauteur) des pics des rayons X correspondants et en utilisant la formule de Scherrer [121] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (III.1)$$

Où :

- ✚ D (nm) : Taille apparente des cristallites;
- ✚ K est une constante égale à 0,94 ;
- ✚ λ (nm): Longueur d'onde de la raie k_α du cuivre (λ=1.542Å) ;
- ✚ β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ;
- ✚ θ l'angle de diffraction.

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

Les valeurs calculées de la taille des grains des Xérogels et des couches minces dopées à 5 % Hg, ainsi que les plans réticulaires sont illustres dans Tableau.III.3.

Tableau III.3. valeur de la Taille des grains et identification des raies de diffraction X des xérogels et des couches minces de TiO₂ dopées 5% Hg.

	<i>phase</i>		<i>(hkl)</i>	<i>d(nm)</i>
<i>Xérogel de TiO₂ non dopé</i>	<i>Amorphe</i>			
<i>Xérogels de TiO₂+ 5 % Hg non recuit</i>	<i>Anatase</i>		16	(101)
	<i>Brookite</i>		17	(111)
<i>Couches minces de TiO₂+ 5% Hg</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>phase</i>	<i>(hkl)</i>	<i>d(nm)</i>
	400°C	<i>Anatase</i>	(101)	13
		<i>Brookite</i>	(111)	12
	450°C	<i>Anatase</i>	(101)	15
		<i>Brookite</i>	(111)	13
		<i>Rutile</i>	(111)	7
	500°C	<i>Anatase</i>	(101)	18
		<i>Rutile</i>	(101)	5

III.1.3.3.Analyse des spectres Raman

La figure.III.5 expose les spectres Raman des couches minces de TiO₂ dopé à 5% Hg et recuits différentes température (400 °C,450°C et 500°C). Ils montrent des bandes de fortes vibration située à 144 cm⁻¹, 200 cm⁻¹,397 cm⁻¹,435 cm⁻¹,612 cm⁻¹,635 cm⁻¹et à 826 cm⁻¹. Les modes de vibration symétriques A_{1g}+2B_{1g}+3E_g correspondant à la phase anatases ont identifiés à 144 cm⁻¹ (E_g), 200 cm⁻¹ (E_g), 397 cm⁻¹ (B_{1g}) et 635 cm⁻¹(E_g). Les positions de ces bandes de vibrations ont en accord avec l'étude rapportée les auteurs [122]. Alors que, les bandes Raman attribuées à la phaserutile sont situées à 435 (E_g), 617 (A_{1g}) et à 824 cm⁻¹ (B_{2g}). Et enfin, nous remarquons que ces spectres Raman de couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg montrent un shift de position des pics. Ce dernier est attribué à la réduction dela taille des particules de TiO₂, le confinement des phonons, les défauts induit par l'oxygène etles effets de pression [123,124]. Les résultats des spectres Raman sont en bon accordavec ceux des rayons X.

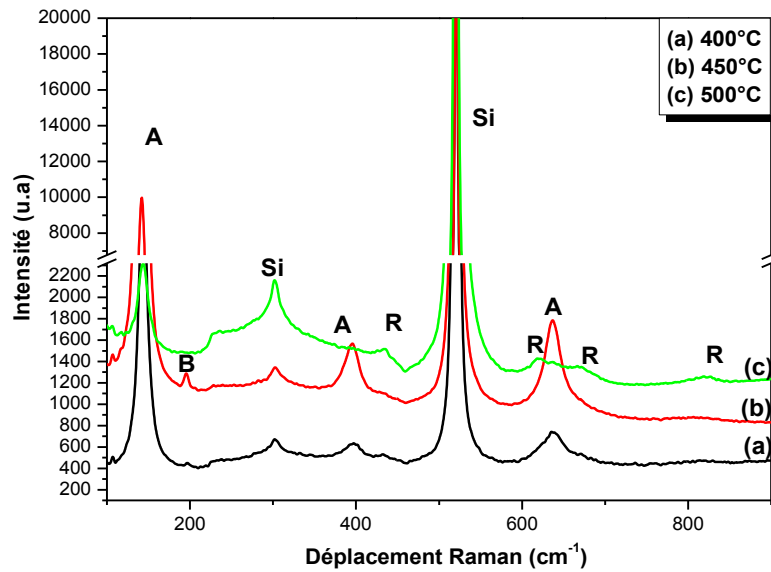


Figure.III.5. Spectres de Raman des couches minces de TiO₂ dopé 5 % Hg obtenues pour 4 trempages recuit à différentes températures.

III.1.3.4.Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

Les spectres de transmission pour l’FTIR sont obtenus par un balayage systématique entre 400 et 4000 cm⁻¹, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d’un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l’évolution des comportements du matériau provoqué par des traitements thermiques.

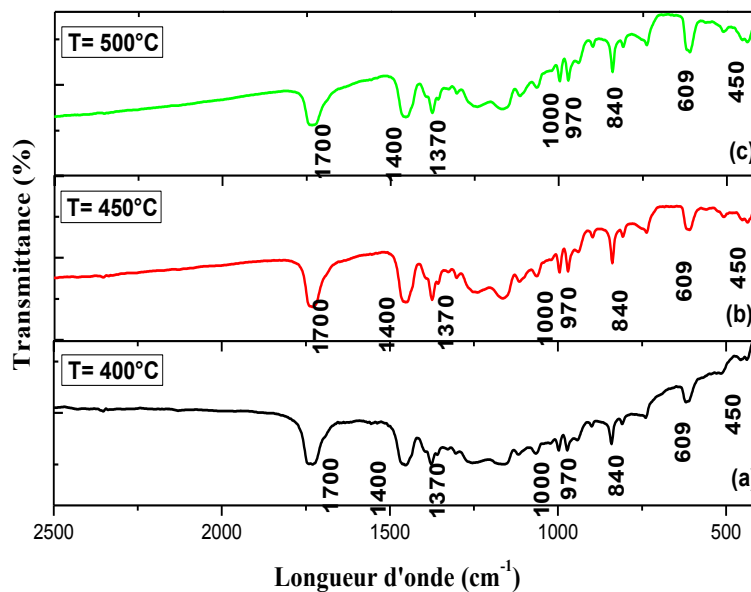


Figure III.6.Spectres Infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d’Hg pour 4 trempages et traitées à différentes températures de recuit.

La figure III.6 présente les résultats de spectroscopie infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Hg et déposées sur des substrats de silicium, obtenues pour différents trempages et différentes températures de recuit: 400 (a), 450 (b), et 500°C (c). Bien que ces spectres ont été obtenus que dans le domaine des fréquences entre 400 et 2500 cm⁻¹. Les pics qui se situent à 1700 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 970 cm⁻¹ et 840 cm⁻¹ caractérisent les vibrations des liaisons Ti-OH. Par contre, la bande positionnée à 609 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette Ti-O-Ti et enfin la bande située à 450 cm⁻¹ est attribuée à la liaison O-Ti-O. Ces deux dernières correspondent à la cristallisation du dioxyde de titane, ce qui est en bon accord avec la littérature [115,125-127]. L'élévation de la température de recuit provoque un léger déplacement des bandes vers les grands nombres d'onde et augmente aussi leur intensité. Ceci implique que le nombre des liaisons Ti-O-Ti devient prépondérant.

III.1.3.5.Observation de l'état de surface des films

III.1.3.5.1.Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.7 présente une série d'images MEB des couches minces de TiO₂ dopées au mercure (Hg) et traitées à 400 (a), 450°C (b), 500°C (c). Les images de MEB révèlent qu'elles sont composées de nombreuses nanostructures de forme sphérique et ils sont aléatoirement orientés.

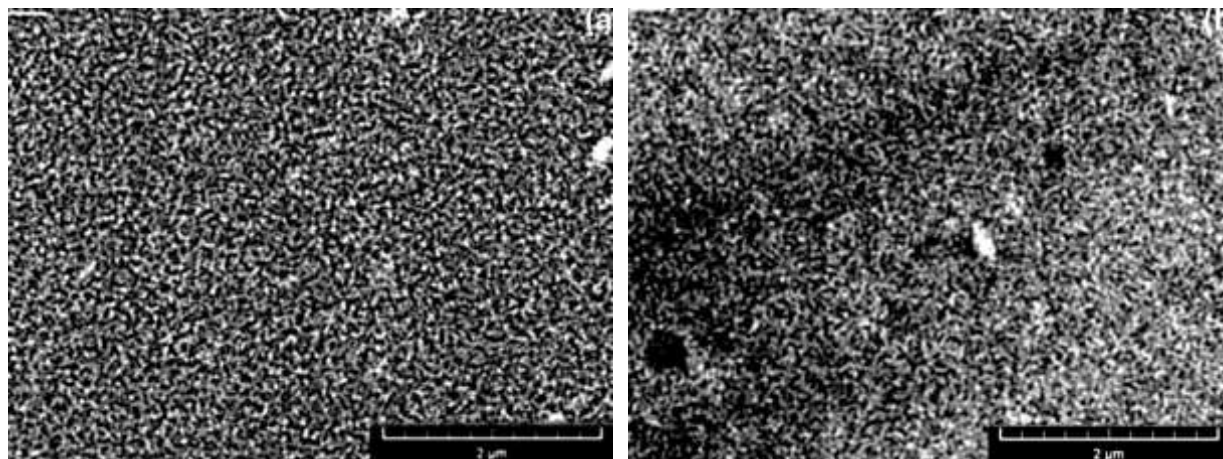
III.1.3.5.2.Microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de TiO₂ dopé à l'Hg en utilisant la microscopie à force atomique pour mettre en évidence certains effets sur la morphologie et la rugosité. Les micrographies des surfaces des couches minces obtenues par microscopie électronique à force atomique sont présentées dans la Figure.III.8. Elles justifient les observations faites par le MEB.

La figure.III.8 présente l'évolution de la rugosité de surface des films avec l'augmentation de la température (400°C à 500°C). Ceci est dû à la coalescence des nanoparticules et leurs orientations résultant de l'augmentation de la température de recuit avec l'apparition des particules beaucoup plus énergétiques. L'orientation de ces nanoparticules semble être liée à l'incorporation du mercure, puisque leur taille, leur densité

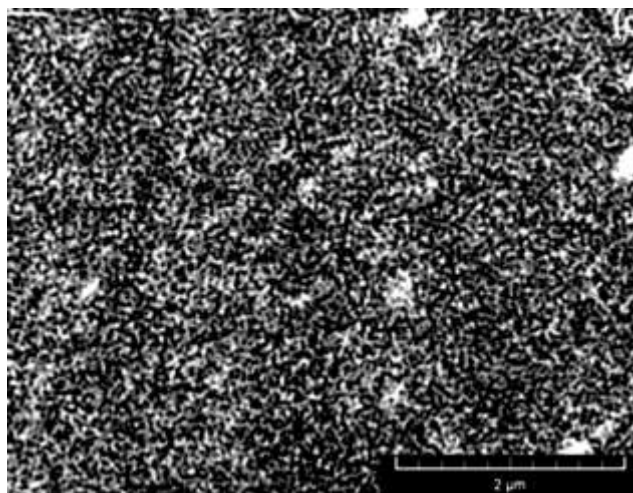
CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

et leur énergie augmentent. Tandis que, nous observons une augmentation de la rugosité en fonction de l'augmentation de la température, la taille des nanoparticules à la surface évolue différemment. Ce phénomène a été observé avec le microscope électronique à balayage. Pour les films synthétisés de 400°C à 500°C, nous observons deux types de grains à la surface des couches minces. La taille des nanoparticules est homogène. Ainsi, nous notons que ces observations sont en corrélation avec les résultats obtenus par XRD et MEB.



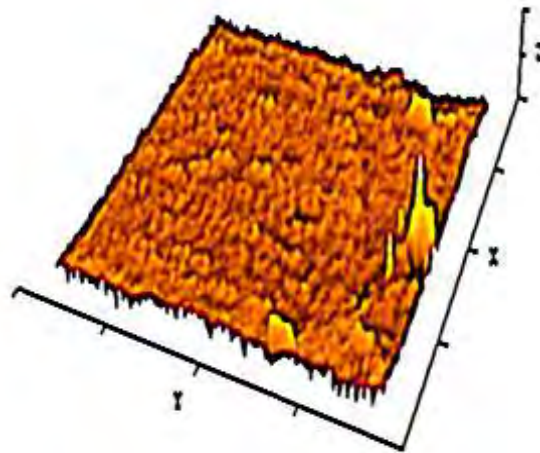
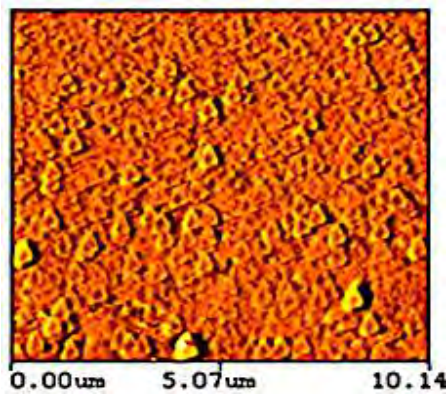
(a) 400°C

(b) 450°C

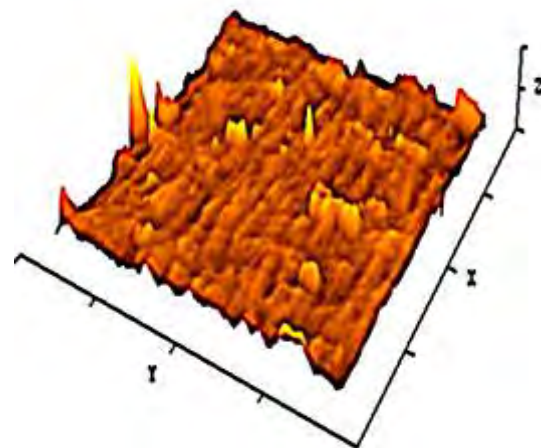
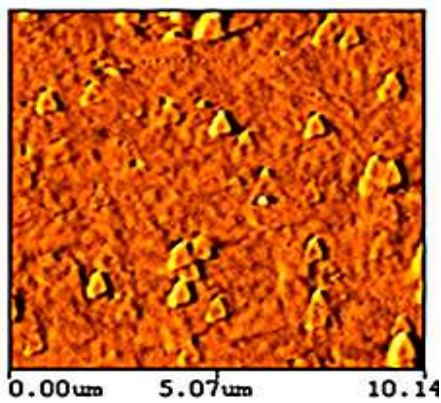


(c) 500°C

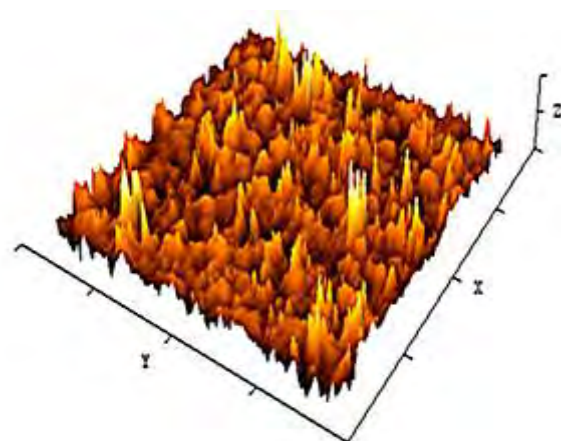
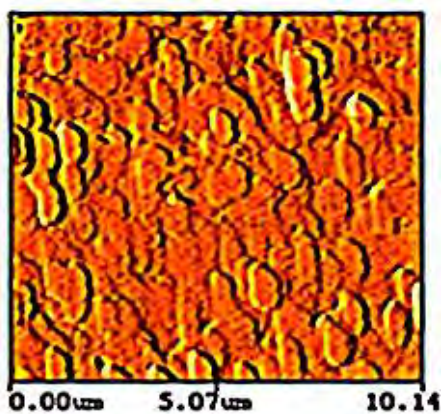
Figure.III.7.Image du MEB des couches minces de TiO₂ dopé au Hgobtenues pour 4 couches et différentes température du recuit (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C.



(a) 400°C



(b) 450°C



(a) 500°C

Figure.III.8. Image du AFM des couches minces de TiO₂ dopées au Hg, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 450°C, (b) 450°C, (c) 500°C.

III.1.3.6.Caractérisations optique

III.1.3.6.1.Spectrophotométrie UV-Visible en transmission et en réflexion

De notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T et la réflexion R, des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. L'exploitation de ce type de spectre, nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, le seuil d'absorption optique, le gap d'énergie, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

✚ Analyse UV-visible en mode transmission

La figure III.9 regroupe les spectres de transmission des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Hg dans une gamme de 300 à 800 nm. Les films sont obtenus à différentes températures de recuits allant de 400 à 500 °C et pour différents nombres de trempages : 2, 4, 6 et 8 trempages. Les courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la température sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- ✚ Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 350$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- ✚ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 50 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 370 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de TiO₂ dopées.

Les couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films d'oxyde de titane dopés au mercure sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet.

Nous remarquons aussi que l'augmentation du nombre de trempage conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les basses longueurs d'onde. Ces dernières sont probablement dû à l'augmentation des nanoparticules en nombre et en tailles. Ces bandes de fluctuations sont attribuées au phénomène d'interférence. De même, l'étalement des franges d'interférences croît avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci est attribué à la densification du matériau, qui se traduit par l'augmentation de son indice de réfraction et de son épaisseur.

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

La comparaison entre les spectres de transmission de 8 trempages (même épaisseur) de TiO₂ non dopées avec celles dopées à 5% de Hg (Figure.III.9) et traitées à différentes températures de recuit (400°C et 500°C), montre un décalage des spectres de transmittance de l'état dopé à 5% d'Hg vers le domaine des grandes longueurs d'onde >350 nm, ainsi qu'une augmentation de l'amplitude des franges d'interférences. Ceci implique, d'une part, une diminution du gap optique.

Cette diminution du gap est due probablement à l'augmentation de la quantité de matière (TiO₂) formé et à l'effet du mercure. Et d'autre part, au changement des niveaux donneurs des atomes interstitiels de titane, le changement de l'interaction entre les électrons de la bande de valence et celles de la bande de conduction et les électrons de la bande localisée (d) des ions de mercure substitués dans le réseau de TiO₂.

✚ Analyse UV-visible en mode réflexion

En réflexion, les couches minces de TiO₂ dopées à 5 % d'Hg présentent une grande diffusion de la lumière. Les figures.III.10 illustrent la réflexion des couches minces dopées à 5% d'Hg, traitées à différentes températures de recuit (400°C, 450°C et 500°C) et pour différentes épaisseurs (4 ,6 et 8 trempages). Nous remarquons que celles-ci produisent une grande réflexion dans le domaine d'UV-visible. Donc, nous pouvons conclure qu' il y a peu de perte de lumière par réflexion aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air, parce que les interfaces sont plus épaisses. Le dopage du TiO₂ avec du mercure réduit les pertes d'énergies et les couches minces deviennent de plus en plus réfléchissantes. Elles atteignent jusqu'à 65% de la lumière pour la longueur d'onde égale à 370 nm. Nous notons aussi l'existence des bandes d'interférence provoquée sûrement par l'absorbance de certaines couleurs. Le dopage à l'Hg et le nombre de trempage saffectent bien les spectres de réflexion, cette conséquence se traduit par un shift du spectre de réflexion vers les grandes longueurs d'onde (Figure.III.10). Ces premiers résultats sont très intéressants, elles peuvent améliorer le rendement de réflectivité des couches minces dopées au mercure.

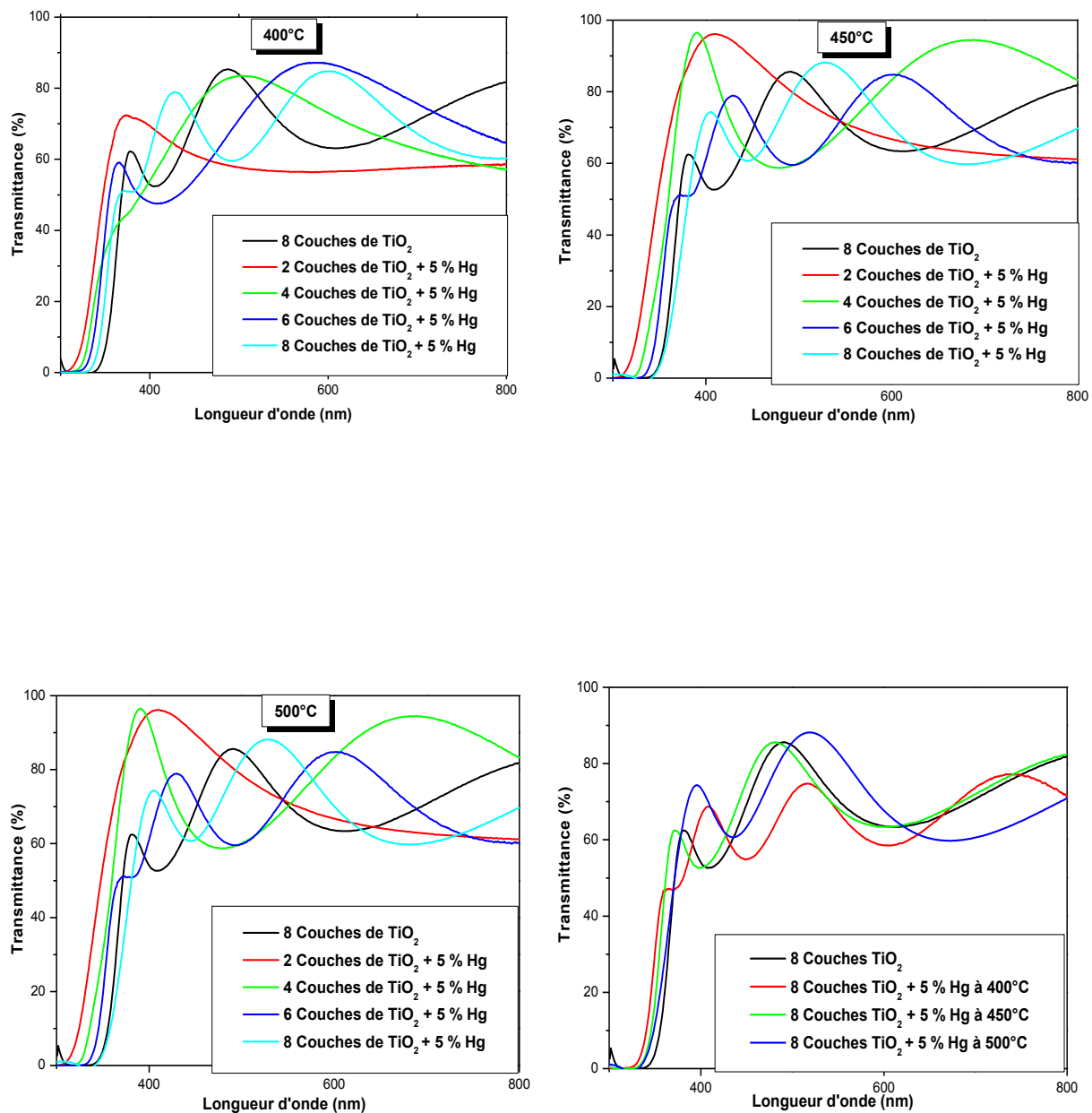


Figure III.9. Courbes de transmissions de différentes couches minces de TiO_2 dopées à l'Hg et traitées pendant 2h à 400°C, 450°C et 500°C.

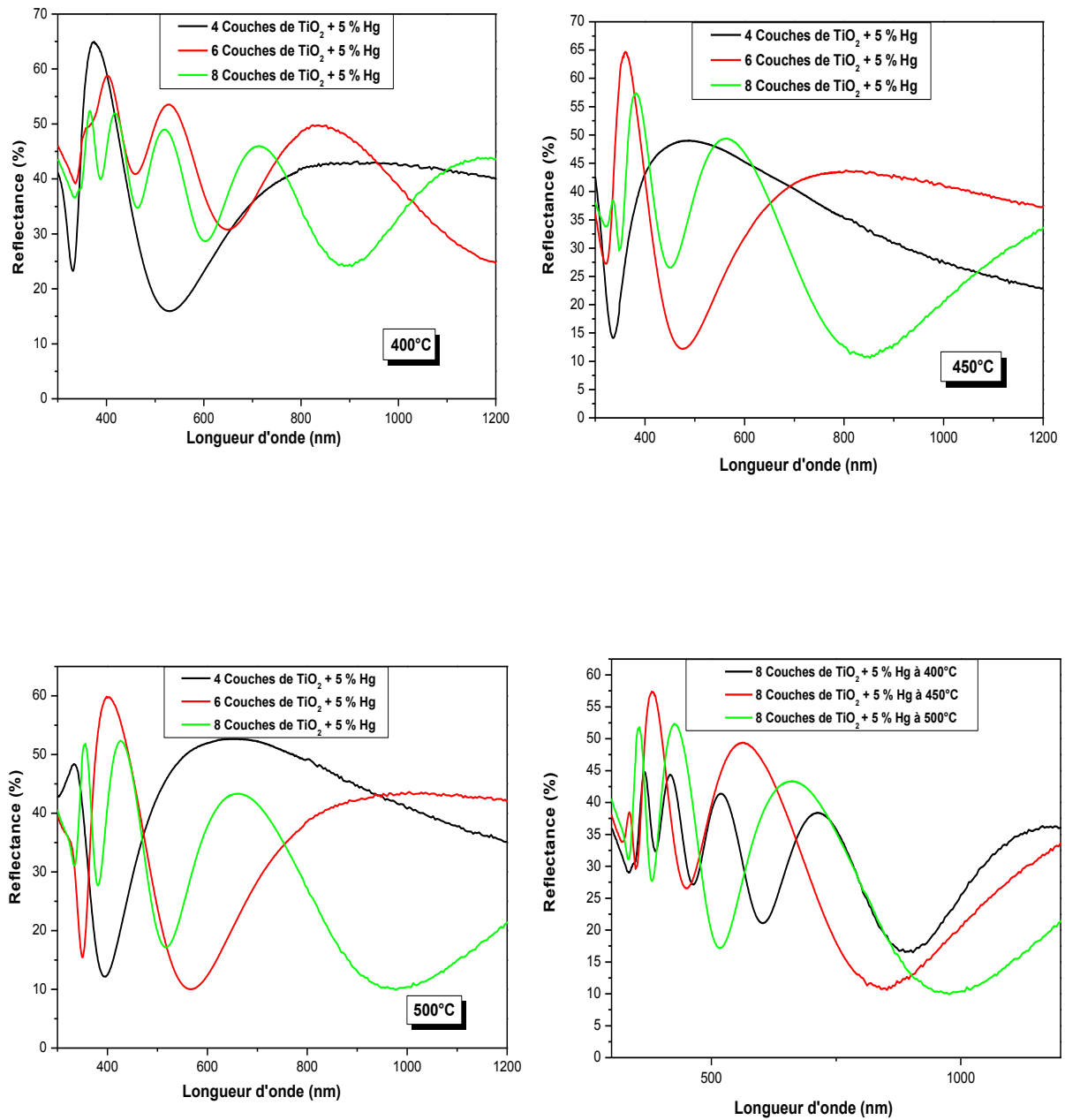


Figure.III.10. Spectres de réflexions de différentes couches minces de TiO_2 dopées à L'Hg et traitées à différentes températures de recuit, pendant 2h.

Ces dernières peuvent être utilisées comme des cellules solaires grâce à l'augmentation du rendement de réflectivité et la création d'un champ électrique nécessaire pour la séparation des porteurs photo-générés. Ce phénomène est attribué au taux d'avancement de la formation de la phase anatase et à l'augmentation de la taille des grains [10].

III.1.3.6.2.Ellipsométrie

Nous avons déterminé les constantes optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction) et l'épaisseur de l'échantillon à l'aide d'un ellipsomètre. Le rapport ellipsométrique est défini par la relation suivante [128] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = (\tan \phi) \cdot e^{i\Delta} \quad (III.2)$$

Où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion pour la lumière polarisée parallèle (p) et perpendiculaire au plan (s) de l'échantillon d'incidence respectivement.

L'étude des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg et traitées à différentes température de recuit par ellipsométrie va nous conduire à déterminer l'effet de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés optiques de celles-ci

Les paramètres optiques n et k sont à partir de la loi de dispersion des Forouhi et Bloomer [129].

Le coefficient d'extinction k caractérise l'atténuation de l'énergie lumineuse incidente lors de sa traversé du matériau [130], ce coefficient est proportionnel à l'absorption optique comme le montre la relation (III.3) :

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha(\lambda) \quad (III.3)$$

L'indice de réfraction quant à lui caractérise l'atténuation de la vitesse de propagation de l'onde lumineuse lorsqu'elle traverse le matériau. L'indice de réfraction complexe est défini par :

$$n = n_r + in_i \quad (III.4)$$

La partie imaginaire de n correspond au coefficient d'extinction, donc il s'écrit :

$$n = n + ik \quad (III.5)$$

a) Calcul des paramètres optiques

+ Indices optiques:

L'évolution des indices optiques n, k des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg en fonction de la longueur d'onde est illustré sur la figures.III.11. Les échantillons sont traités à 500°C etobtenues pour différents trempages.

Nous remarquons à partir des courbes (figure.III.12a et figure.III.12b) que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction varient en fonction du nombre de trempage (épaisseur). L'indice de réfraction augmente au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Alors que le coefficient d'extinction diminue. Cette allure est semblable à celle de la courbe figure.III.12c.

À partir de ces résultats, nous constatons que l'introduction du mercure comme dopant influe sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. La diminution du coefficient d'extinction indique que les couches minces possèdent une meilleure transparence.

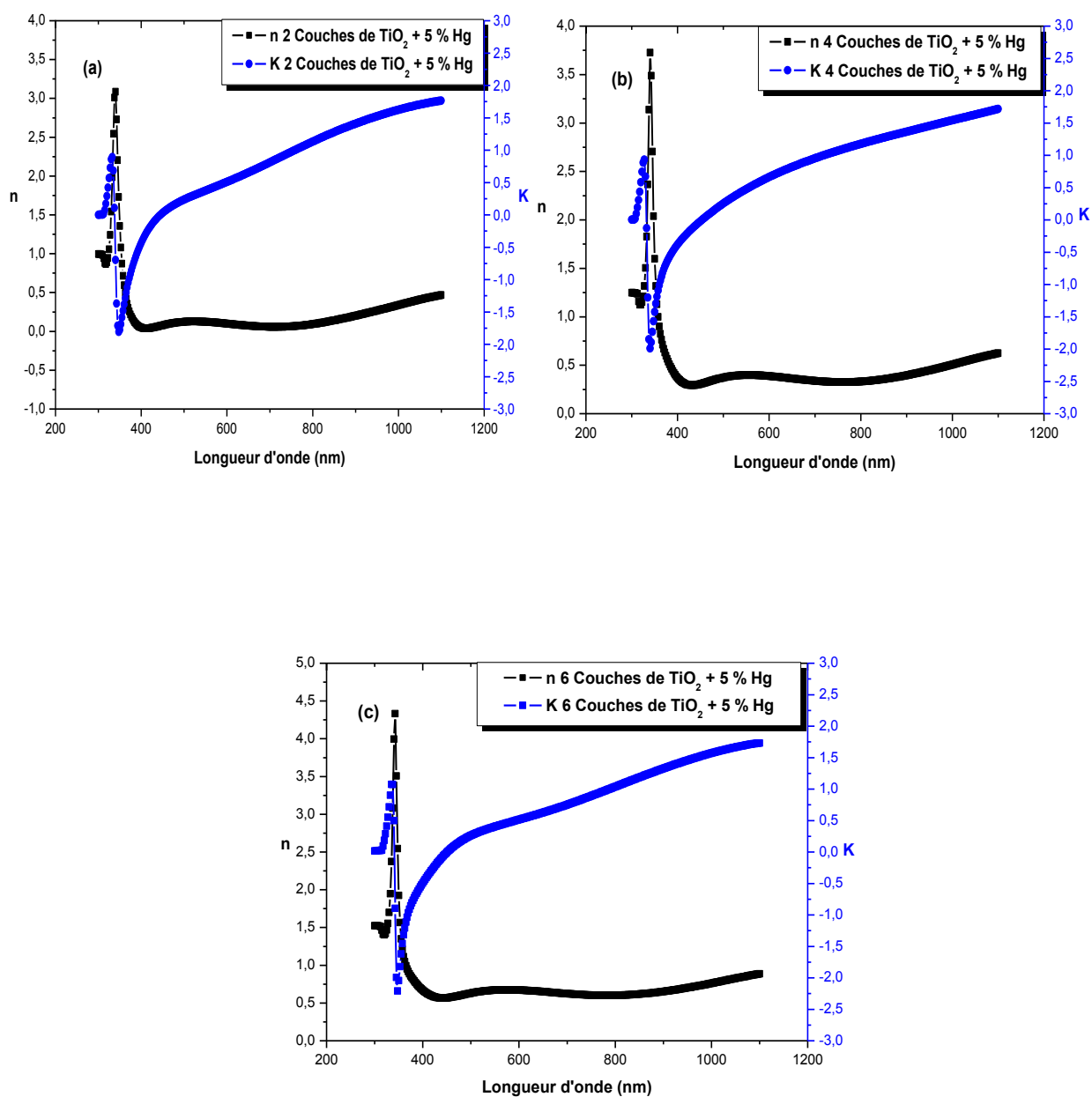


Figure.III.11. Indices optiques des couches minces de TiO_2 dopé 5 % Hg en fonction l'épaisseur, obtenues par SE pour différents nombre de trempages traité à 500°C .

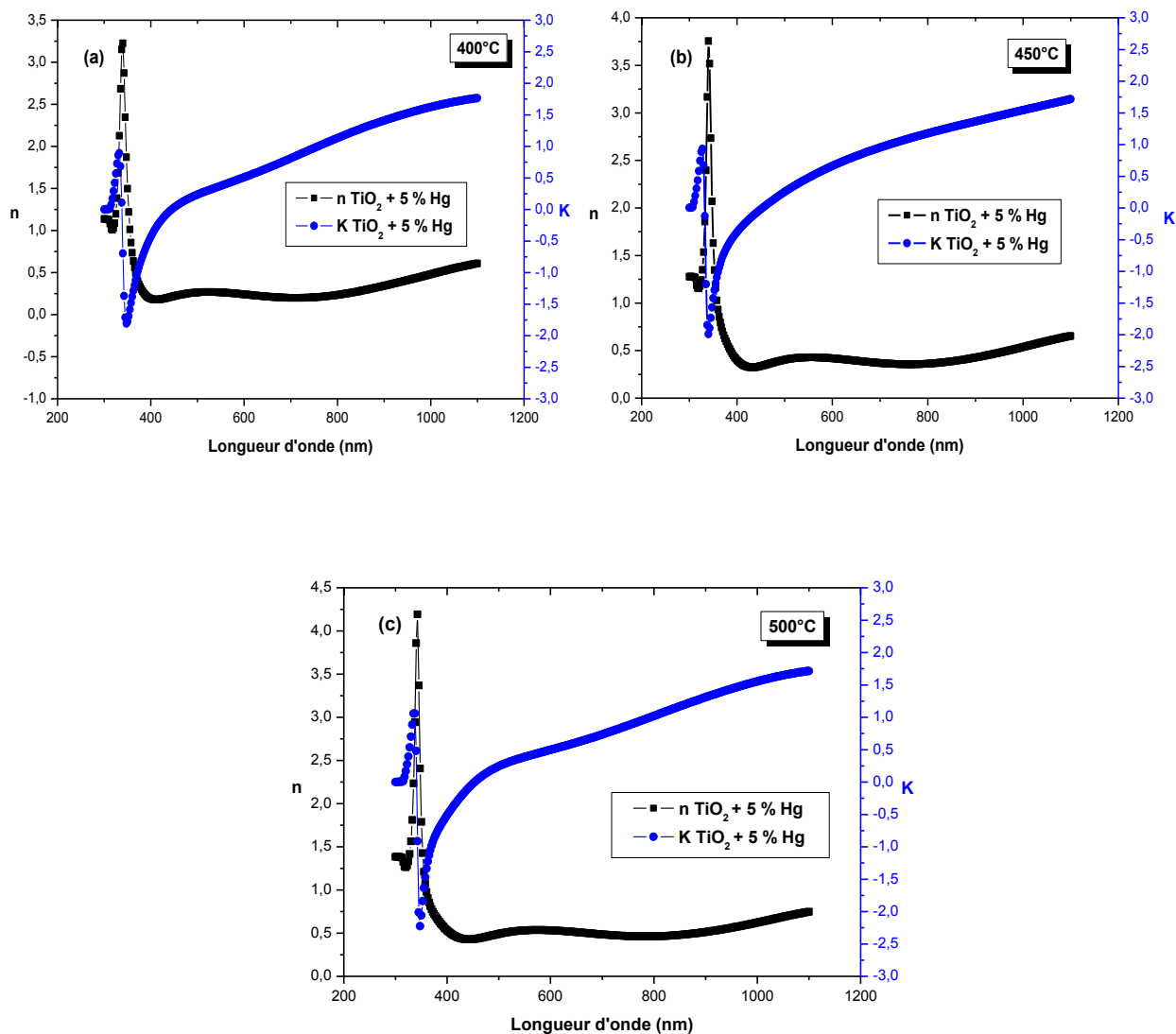


Figure.III.12. Indices optiques n et k des couches de TiO_2 dopé à 5 % Hg en fonction de longueur d'onde, obtenues par SE : (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°.

Les courbes de la figure.III.12 affichent que l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) changent en fonction de la longueur d'onde. Nous observons une augmentation remarquable des valeurs des indices optiques en fonction de l'élévation de la température de recuit. Après les recuits thermiques effectués entre 400°C et 500°C, nous constatons que l'indice de réfraction croît très rapidement avec l'augmentation de la température de recuit. Dans le domaine de l'ultra-violet, la valeur de k est élevée étant donné une forte absorption dans cette région, alors que dans le domaine du visible la valeur de celui-ci chute jusqu'à une valeur minimale puis elle croît de nouveau en se déplaçant vers le domaine d'infrarouge, ceci indique que les couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg sont transparentes dans le visible. Dans ce dernier domaine, la valeur de n augmente jusqu'à une valeur maximale puis elle diminue en progressant vers l'infrarouge. La valeur de n est élevée étant donné la forte absorption dans cette région. Elle augmente au fur et à mesure que la température augmente, c'est ce qui explique l'allure de la courbe dans la région UV.

Cette allure est analogue à celle de la courbe de la figure III. 9. En effet, la réflexion chute dans le visible provoquant ainsi une forte absorption des électrons libres, qui forment le plasma selon la théorie de Drude [131]. À partir de ce seuil, toutes les propriétés optiques changent et la réflexion augmente suite à l'accroissement de l'indice de réfraction. Ces résultats laissent prévoir une absorption élevée des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg dans le proche UV ainsi qu'une grande transparence dans le visible.

b) Gap optique des couches minces

L'énergie de gap des films minces de TiO₂ a été obtenue grâce à des mesures d'absorption. À partir des valeurs du coefficient d'extinction k, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption α , suivant la relation :

$$\alpha = \left(\frac{4\pi K}{\lambda} \right) \quad (III. 6)$$

D'après le modèle de Tauc, la variation du coefficient d'absorption peut se diviser en deux régions distinctes:

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

- ✚ Une région de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda=350 \text{ nm}$.
- ✚ Une région de faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation [132] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III.7})$$

Où B =constante, m =0,5 ou 2 est un coefficient qui dépend du type de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

D'après les calculs de structure électronique, le TiO₂ possède un gap indirect de 3.2 eV, donc m = 2.

La figure.III.13 illustre la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) des couches minces de TiO₂ non dopées et celles dopées au mercure, traitées à différentes températures et pour différents trempage. Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde au fur et mesure que la température de recuit augmente. Par contre sur la Tableau III.4, nous remarquons une diminution de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou / et le nombre de trempage augmente. Cette diminution peut être reliée à la taille de grains qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque donc une réorganisation de la structure. Donc, nous pouvons établir que le dopage de TiO₂ avec le mercure entraîne une diminution de la bande interdite de 3,05 eV (TiO₂ pur) à 2,07 eV (TiO₂ dopé à l'Hg).

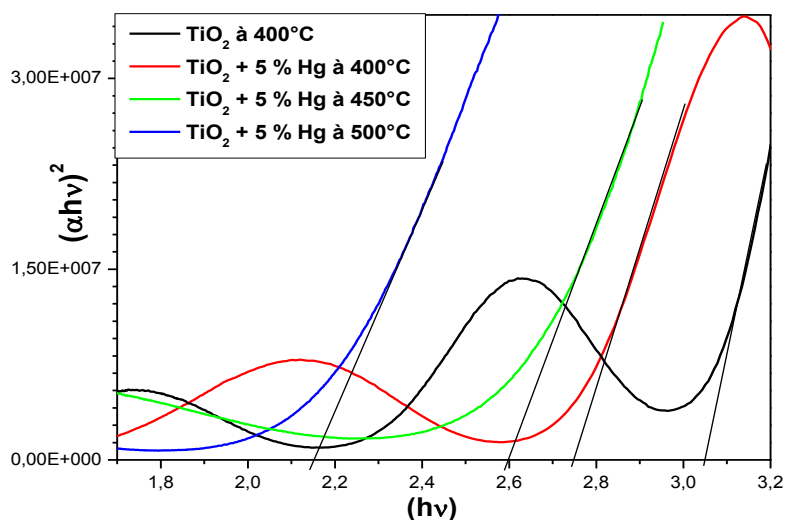


Figure III.13.Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$.

Tableau. III.4 Variation de la bande interdite des couches minces de TiO₂ dopé Hg en fonction nombre de trempage et la température de recuit.

	Le Gap Optique (eV)			
	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
400°C	3,66	3,45	3,32	2,67
450°C	3,32	3,24	3,13	2,44
500°C	3,17	2,83	2,69	2,07

III.1.3.6.3.Photoluminescence

Les figures III.14a et III.14b illustrent l'évolution du spectre de photoluminescence des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg, traitées à différentes températures (400-500°C) et nombres de trempages (4, 6, 8) exposent une large bande, qui s'étalent de 400 nm (2 eV) à 500 nm (3,1 eV) dans la région de l'UV, nous remarquons trois bandes des émissions centrées à 406,30 nm (3,06 eV), 436,50 nm (2,82 eV) et 489,09 nm (2,52 eV). La bande d'émission localisée à 406,30 nm (3,06 eV) est attribuée à l'émission de la bande verte de recombinaison du porteur photo-généré liée à la transition de bande à bande. Toutes ces bandes de luminescence ont des énergies inférieures à celle correspondant au TiO₂ pur (3,67 eV). Alors que, l'émission située autour de 436,50 nm (2,82 eV) peut être attribuée au phonon qui accompagne à l'émission bleu de recombinaison d'excitons libres [125,133,134].

Par contre, le pic centré autour de 489,09 nm (2,52 eV) est affecté au dopant Hg. Il est clair que les couches minces de TiO₂ dopées au mercure possèdent un comportement de photoluminescence différent de celui du TiO₂. Nous remarquons aussi que l'intensité PL des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg croît avec l'augmentation de la température et l'épaisseur. Ces résultats montrent que les couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg peuvent être utilisées dans le domaine de photo-catalytique.

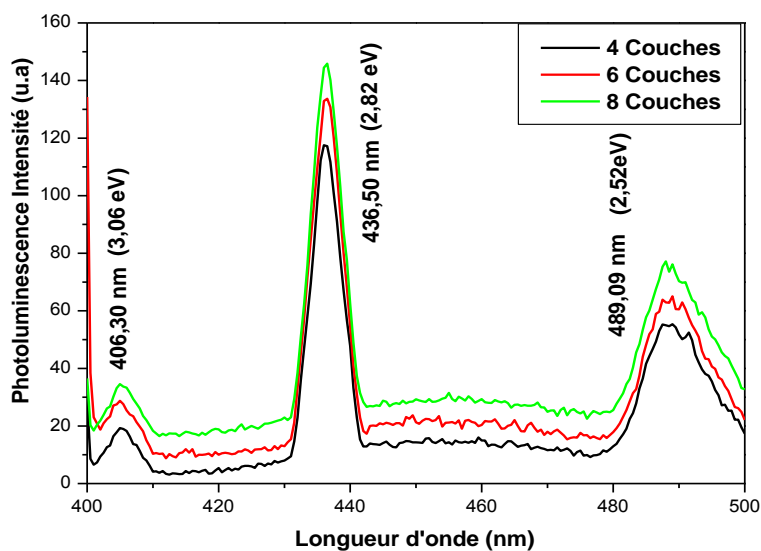


Figure III.14a. Spectres de Photoluminescences de couches minces de TiO₂ dopées à 5% d' Hg, traitées à 400°C pendant 2h et pour différents trempages.

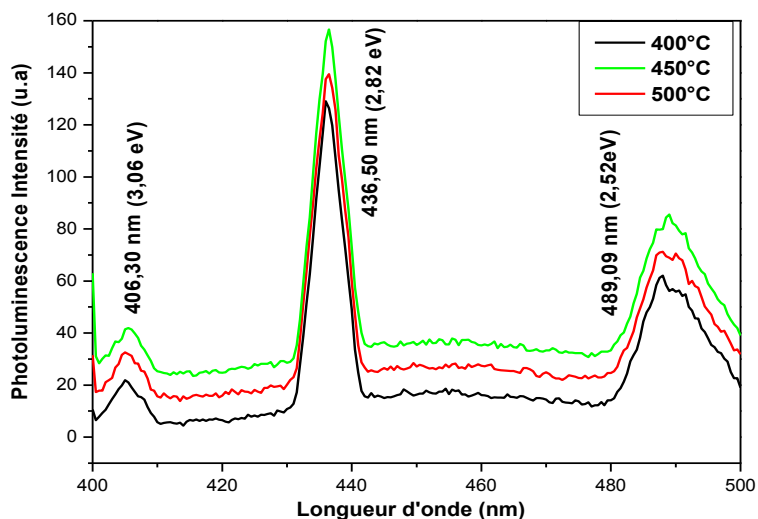


Figure III.14b. Spectres de Photoluminescences de différentes couches minces de TiO₂ dopées à l' Hg et traitées à différentes températures pendant 2h.

III.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Hg,aux hautes températures

III.1.4.1.L'épaisseur des couches minces

Le tableau.III.5 illustre l'évolution des épaisseurs des films en fonction de la température de recuit par un profilomètre. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en silicium, puis traitées à différentes températures : 600, 800 et 1000°C, pour un même nombre de trempage (4 trempages). Nous observons que les recuits à hautes températures (600, 800 et 1000°C) provoque une diminution de l'épaisseur des couches minces.

Tableau.III.5:*Variation de l'épaisseur mesurée d en fonction de la température de recuit déposées sur substrats en silicium.*

<i>T</i> <i>(°C)</i>	<i>L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm</i>
<i>600</i>	<i>226</i>
<i>800</i>	<i>147</i>
<i>1000</i>	<i>83</i>

III.1.4.2.Diffraction des rayons X (XRD)

Nous avons suivi l'évolution structurale des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg en fonction de la température de recuit (600, 800 et 1000°C) et du nombre de trempages (2, 4, 6 et 8).

III.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit

La figure III.15 montre l'évolution des diagrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de titane TiO₂ dopé à 5% d'Hg, pour 4 trempages et différentes températures de recuits : 600°C, 800°C et 1000°C. En analysant les diagrammes obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies bien définies situées à 2θ : 24.66°,27.01°,39.54°,43.78°,45.58°, 47.39°,47.84°,49.82°, 56.40°, qui correspondent respectivement aux plans (002), (100), (112), (111), (210), (211), (200) , (105) et (220) , ce qui implique que tous les échantillons traité sont bien cristallisés.

À partir de la température de recuits égale à 600°C : L'analyse de ces diagrammes montre l'apparition des pics correspondant à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane. Par contre à la température 800°C, nous constatons en plus de la formation de la phase rutile, la structure anatase.

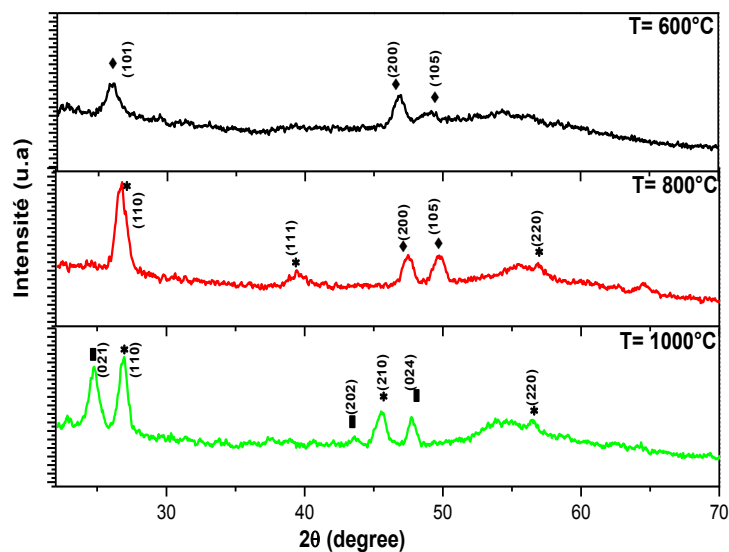


Figure III.15. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Hg ,traitées à différentes température de recuit et pour 4 trempages.
◆ : anatase, * : rutile, ■ : HgTiO₃.

A la température de 1000°C, nous remarquons la disparition de la phase anatase et la formation de la phase rutile qui croit au dépend de celle-ci et la présence de la phase pérovskite HgTiO₃ ainsi que la formation des amas de nanotubes. La phase pérovskite HgTiO₃ est formée grâce au mélange entre le dioxyde de titane (TiO₂) et le mercure (Hg). En effet, la présence de la raie correspondante à la phase pérovskite HgTiO₃ signifie que la quantité de précurseur de mercure introduite initialement à bien réagi avec la matrice du TiO₂. Certaines raies des rayons X correspondent aussi à la présence des nanotubes d'oxyde de titane [135,136]. Nous observons également que l'intensité des raies caractéristiques augmente au fur et à mesure que la température de recuit croît. Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains.

III.1.4.3.Analyse des Spectres Raman

La figure.III.16 étale les spectres Raman correspondant aux échantillons étudiés dans les mêmes conditions que la diffraction de rayons X. Les spectres Raman obtenus des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d’Hg, présentent des larges bandes de vibration de faibles et fortes intensités. L’augmentation du signal Raman permet de discerner plusieurs bandes, se trouvant chacune aux environs 143, 198,229, 304,394, 443, 520 et 642 cm⁻¹. Il faut noter que, d’une part, les bandes de Raman situées à 198 et 394 cm⁻¹ correspondent à la position de la bande Raman de la phase d’anatase [137] et d’autre part, les autres bandes rangées à 143, 304,450 et 642 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibration de la phase rutile [138]. Quant aux autres bandes, qui sont positionnées à 229 cm⁻¹, 443 cm⁻¹, 642 cm⁻¹, elles sont probablement attribuées aux nanotubes d’oxyde de titane dopé à Hg (HgTiO₃). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par les rayons X.

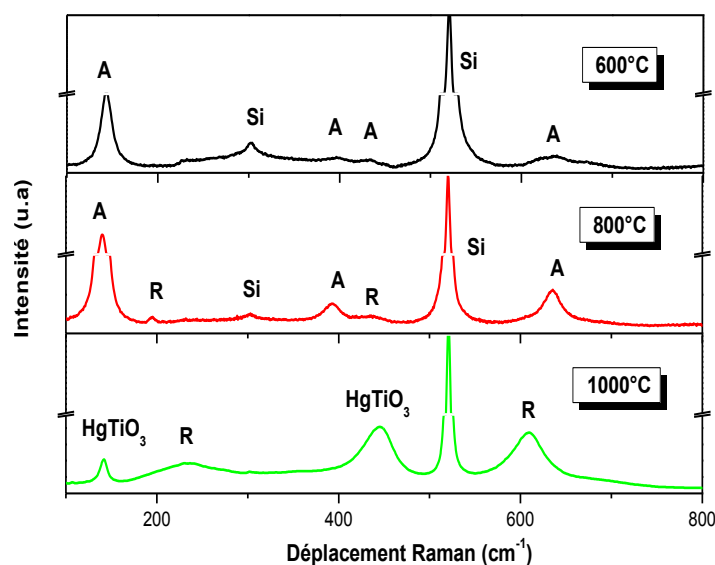


Figure.III.16.Spectres Raman des couches minces des couches minces de TiO₂ dopé à 5%Hg, obtenues à différentes températures de recuit (600, 800, 1000°C) pour une même épaisseur.

III.1.4.4.Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure III.17 illustre les spectres infrarouges des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d’Hg, déposées sur des substrats en silicium, traitées à différentes températures de recuit allant de 600°C à 1000°C et maintenues pendant 2 heures.

Les bandes situées au voisinage de 1590 à 1440 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des liaisons Ti-OH et les autres bandes correspondant à l'état de TiO₂ dopé à l'Hg. Elles se situent à 750,640 et 350 cm⁻¹. Les modes de vibration de ces dernières liaisons sont attribuées aux squelettes Ti-O-Ti et de la liaison O-Ti-O. Alors que, les intensités des bandes de vibrations situées au voisinage de 980, 512 et 350 cm⁻¹ augmentent en fonction de l'élévation de la température de recuit.

Par contre, la bande située à 510 cm⁻¹ qui est associée probablement aux matériaux hybride organique-inorganiques contenant la liaison Hg-C. Nous notons aussi une forte vibration rangée à 980 cm⁻¹, qui est typique à la bande de vibration des groupes de composition acétate de mercure Hg(RCH₂)₂ [139]. En outre, des liaisons de Ti-O-Ti sont brisées, alors que d'autres liaisons d'espèce Ti-O-Hg et Ti-OH se forment grâce à l'effet du Mercure et à leur dépend. Les nouvelles liaisons provoquées par ces phénomènes sont les bandes Ti-O-Ti, Ti-O-Hg et Ti-OH. Ceci implique que, le nombre des liaisons caractéristique de la cristallisation du dioxyde de titane croît en fonction de la température et causant ainsi la formation et la croissance des nanotubes de TiO₂ dopé à l'Hg. Nous pouvons conclure que le dopage avec le mercure augmenter le taux de cristallinité de l'oxyde de titane (TiO₂) et la formation des nanotubes par rapport à l'état non dopé.

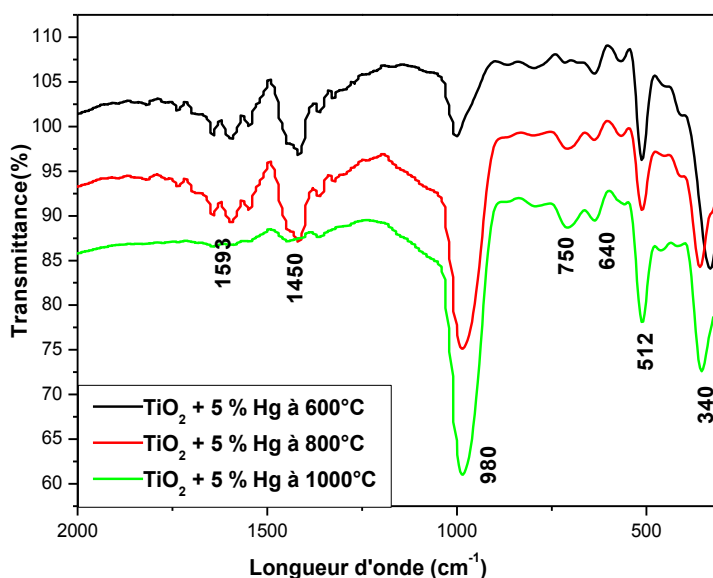


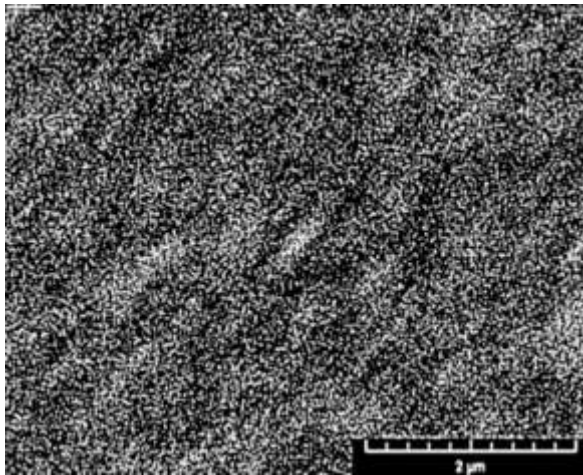
Figure III.17. Spectres Infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg, traitées à différentes températures de recuit (600, 800, 1000°C).

III.1.4.5.Microscopie électronique à balayage (MEB)

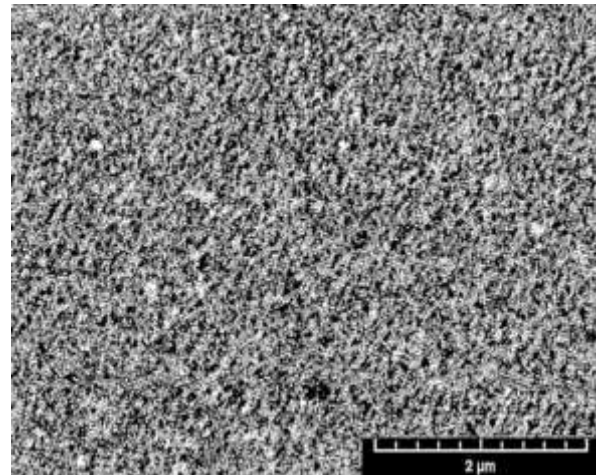
III.1.4.5.1.L'influence de la température de recuit

La figure.III.18 illustre les micrographies MEB des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg et traitées à des températures : 600, 800 et 1000°C. Nous observons que la structure des échantillons observés varie en fonction de la température de recuit.

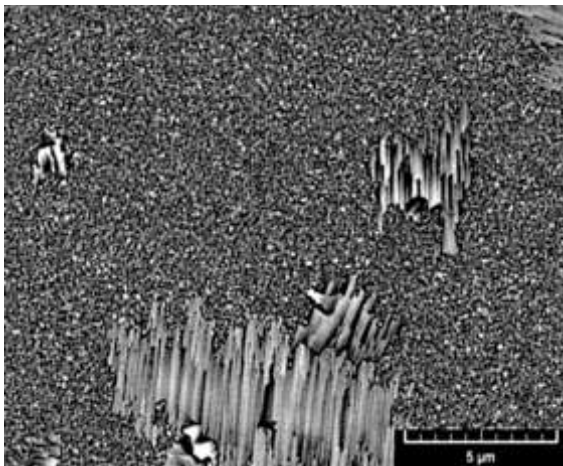
Sur la micrographie des couches minces traitées à 600°C (Figure.III.18a), nous observons une structure sous forme de nanostructures enchevêtrés. Ces derniers augmentent en fonction de la température de recuit et ils sont reliés aux particules voisines de formes arrondies. Nous pouvons cependant supposer que le début de formation de ces nanostructures se déclenche à basse température et leur croissance se complète à haute température. Ces résultats sont en bonne corrélation avec la littérature [140-142]. Alors qu'à la température 800°C, nous constatons que ces nanostructures commencent à se transformer en nano-feuilles (Figure. III.18b). Par contre à la température 1000°C, nous remarquons une morphologie particulière constituée des nanoparticules et des nanotubes (Figure.III.18c). Les nanoparticules possèdent des diamètres qui varient dans l'intervalle de 26 - 60 nm pour la phase rutile et 35–80 nm en ce qui concerne la phase HgTiO₃. Et enfin, les nanotubes ont des diamètres qui varient de 50 à 400 nm.



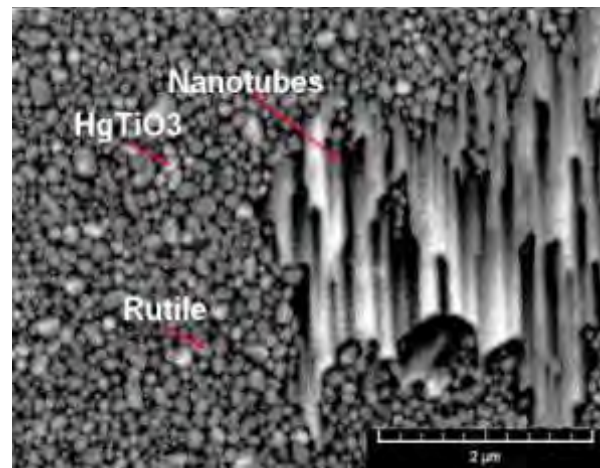
(a) 600°C



(b) 800°C



(c) 1000°C



(d) 1000°C

Figure.III.18. Image du MEB des couches minces de TiO_2 dopé à 5 % Hg, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°C, (c) et (d) 1000°C.

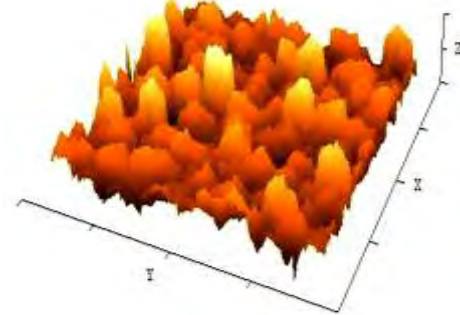
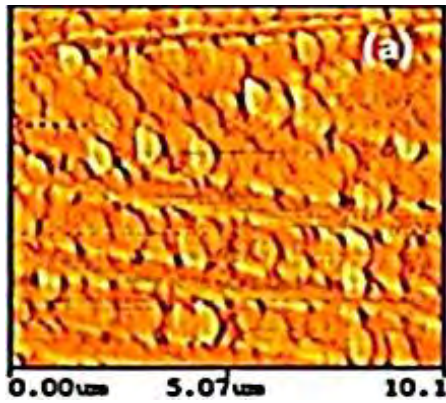
III.1.4.6.Microscopie à force atomique (AFM)

La figure.III.19 illustre les micrographies obtenues par l'AFM en 2D et 3D dimensions. En général, nous observons sur celles-ci la formation des nanoparticules et des nanotubes. Nous remarquons aussi que la croissance de la taille des nanoparticules varie en fonction de la température et à l'effet d'incorporation du mercure dans la matrice de l'oxyde de titane. Au fur et à mesure que la température de recuit s'élève (600°C-1000°C), nous constatons que leurs tailles et densité changent en fonction de ces deux paramètres (température et la quantité de mercure incorporée dans le film). Aux températures de recuit 600°C (Figure.III.19a) et 800°C (Figure.III.19b), les micrographies révèlent de nombreux nanostructures, qui sont organisés selon une certaine direction.

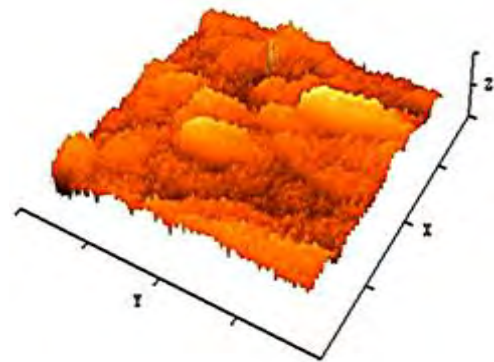
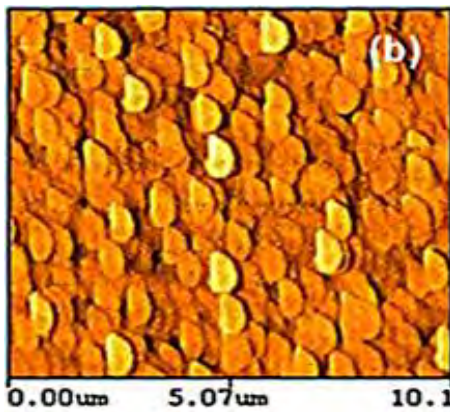
Alors qu'à la température 1000°C (Figure.III.19c), nous distinguons des nanostructures qui sont organisés suivant un agencement de nanotubes dépendant des nanoparticules de la phase anatase, rutile et la phase titanate de mercure. L'effet de l'augmentation de température du recuit de 600°C à 1000°C, se manifeste par une augmentation de la densité de ces nanotubes avec une plus grande uniformité. Nous remarquons aussi que les couches minces obtenues sont sans craquement, mais nous assistons à une augmentation de la rugosité surfacique de celles-ci quand la température de recuit augmente (Tableau III.6). La coalescence de ces grains devient très importante avec l'accroissement de la température.

Tableau III.6: Les valeurs de la rugosité minimal (RMS) des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg ,pour différentes températures de recuit (400-1000°C).

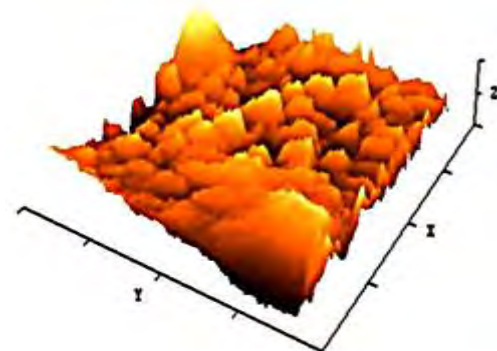
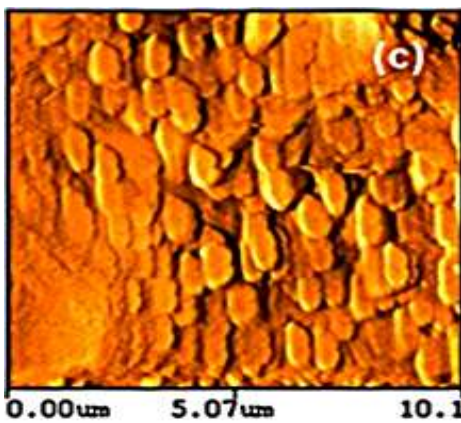
TiO ₂ + 5 % Hg	Température (°C)	400°C	450°C	500°C	600°C	800°C	1000°C
	RMS (nm)	2,1591	5,1212	9,9638	12,4376	16,1791	21,5639



(a) 600°C



(b) 800°C



(c) 1000°C

Figure.III.19. Image du AFM en 2D et 3D des couches minces de TiO₂ dopées au Hg, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°, (c) 1000°C.

III.1.4.7.Propriétés optiques

III.1.4.7.1.Analyse UV-visible en réflexion

Les spectres de réflexions des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Hg sont représentés sur la figure.III.20. Les films ont la même épaisseur (4 trempage), et sont traités aux températures 600, 800 et 1000°C. Ces courbes montrent l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces. Elles présentent en plus de l'absorption fondamentale du TiO₂ dopé au mercure vers 370 nm, une nouvelle absorption dans le domaine 400-500 nm du visible. L'absorption fondamentale correspondant à la transition électronique de la bande de valence de l'oxygène vers la bande de conduction du titane [123,124,143]. Alors que, la seconde absorption est due probablement à l'ajout du mercure dans la matrice de l'oxyde de titane.

Nous remarquons un décalage des spectres de réflectance de l'état dopé à 5% d'Hg vers les grandes longueurs d'onde, ceci conduit à une diminution du gap optique. Cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains, qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque une réorganisation de la structure en nanoparticules et nanotubes.

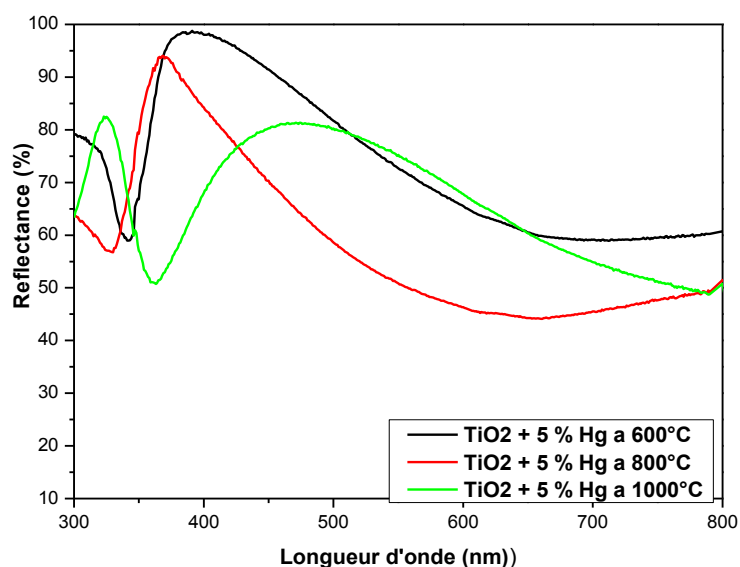


Figure III.20. Spectres de réflexions de différentes couches minces de TiO₂ dopées au Hg et traitées à différentes températures (600, 800 et 1000°C) pendant 2h.

III.1.4.7.2.Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg et traitées à différentes températures sont rassemblés sur la figure.III.21. Nous distinguons la présence de quatre bandes émissions UV relativement intenses. Elles sont situées à 544, 585, 612 et 637 nm, correspondant respectivement aux énergies 4.38, 4.72, 4.93 et 5.14 eV. Nous notons que celle localisée à 544 nm (4,38 eV) est attribuée à l'émission de la bande verte de recombinaison du porteur photo-généré liée à la transition de la bande à bande (3d-3d) du mercure. Alors que, l'émission localisée autour de 585 nm (4,72 eV) correspond au phonon qui conduit à l'émission jaune de recombinaison d'excitons libres [134,144,145]. Par contre, les pics centrés autour de 612 nm (4,93 eV) et 637 nm (5.14 eV) peuvent être attribué à l'Hg d'émission de bandes orange et rouge [146]. Toutes ces bandes de luminescence ont des énergies supérieures à celles obtenues pour le TiO₂ non dopé (3,67 eV). L'intensité PL de couches de TiO₂ dopé à l'Hg augmente avec la croissance de la température du traitement et elle dépend aussi de la structure des couches minces, de la taille des particules. Il est généralement admis que les états de surfaces jouent un rôle déterminant sur les spectres de photoluminescence des nanostructures. Ceci est expliqué par l'effet du confinement résultant du rapport surface volume qui augmente avec la nano-structuration des couches minces.

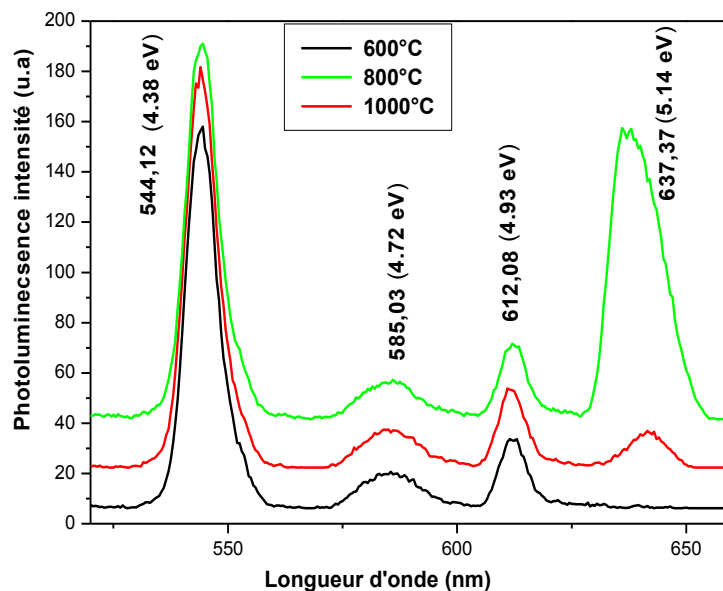


Figure III.21.Spectres de Photoluminescences de différentes couches minces de TiO₂ dopées à l'Hg et traitées à différentes températures (600, 800 et 1000°Cpendant 2h.

Toutes les bandes observées correspondent respectivement aux phases d'anatase, de rutile et d' HgTiO₃ des couches minces de TiO₂ dopées au mercure et elles sont attribuées aux émissions des excitons libres [147]. Cependant, les résultats de PL (Figure.III.21) montrent une croissance verticale des nanostructures uniformes sans défauts des couches minces de TiO₂ dopé à l'Hg.

III.1.4.8.Propriétés électriques

III.1.4.8.1. Courant-tension $I=f(V)$: Détection de gaz

Afin d'étudier la possibilité de détecter les gaz, les structures préalablement caractérisées structuralement, électriquement et optiquement ont été utilisées. La mesure de courant-tension $I=f(v)$ a été effectuée à vide et à l'air libre et sous atmosphère gazeuse par l'injection du gaz CO₂. La figure III.22 présente la réponse électrique de la couche mince de TiO₂ dopée à 5% d'Hg (TiO₂-Hg/Ag) en présence et l'absence du gaz CO₂.

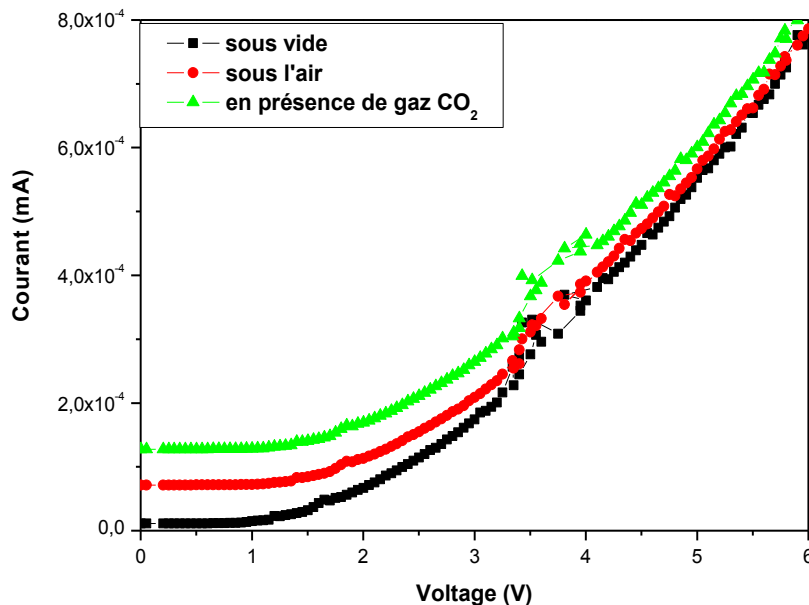


Figure III.22: Mesure de Courant-tension de (TiO₂: 5 % Hg) sous vide, sous air et en présence du gaz CO₂.

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que la présence de gaz CO₂ engendre un shift dans les caractéristiques électriques essentiellement en polarisation directe (Id) du au faite que le matériau utilisé est de type (p). En polarisation inverse aucune variation du courant n'a été enregistrée. Donc, cette différence entre les courbes indique que la couche de Si/ (TiO₂-Hg)/Ag est sensible à la présence du gaz CO₂ et peut alors présenter un intérêt dans la détection de gaz. À partir de ce résultat, nous avons tenté d'étudier la réponse de ce même échantillon lors de changement de pression du gaz CO₂ injecté de 1 à 5 ppm. Les résultats sont illustrés sur la figure III.23.

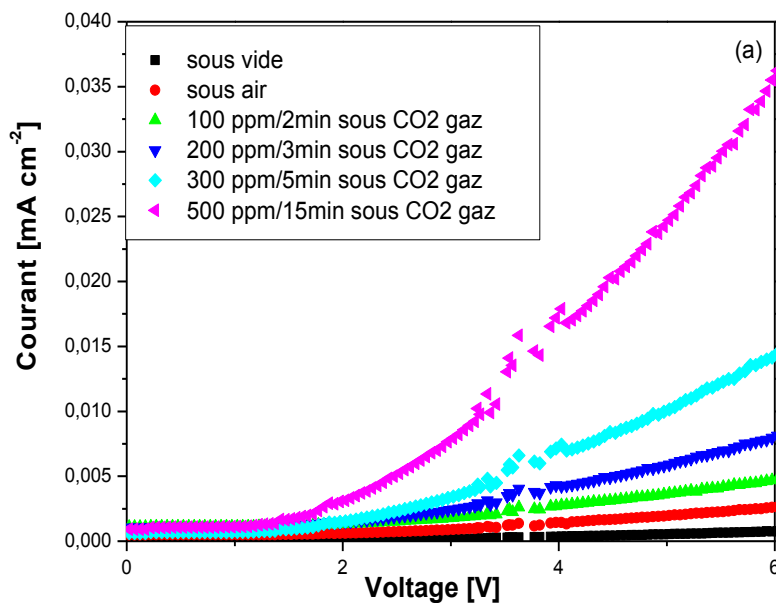


Figure III.23: Mesure de courant-tension de (TiO₂: 5 % Hg) en présence du gaz CO₂ avec différentes pressions.

La figure III.23 montre un décalage apparent entre les courbes de courant-tension prises sans et avec injection de gaz CO₂ avec différentes pressions. Cette différence entre les réponses électriques prouve la sensibilité des couches minces de TiO₂ dopées au mercure en présence du gaz CO₂ et également à l'effet de la pression du gaz injecté sur la réponse électrique de la couche mince.

Nous remarquons que toutes les courbes sont situées au-dessus de la courbe de référence (prise avant l'injection de gaz), ce qui confirme que le CO₂ est un gaz oxydant. De plus, nous notons que le courant Id augmente, lorsqu'on passe de 1 ppm à 5 ppm. La détection du gaz la plus appropriée est celle enregistrée à la pression de 5 ppm, étant donné qu'elle donne la meilleure réponse aux mesures du courant.

CHAPITRE III:Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Mercure (Hg)

Nous remarquons une augmentation du courant au fur et à mesure que la pression passe de 1 ppm à 5 ppm. Nous pensons que ce résultat indique un régime de saturation de la surface de la couche mince par le gaz adsorbé. C'est le principe même de la détection de gaz qui fait intervenir une adsorption des molécules du gaz à la surface de la couche mince, or arriver à un certain seuil, la couche mince sensible, devient saturée et adsorbe de moins en moins de molécules de gaz jusqu'à atteindre le maximum qui se traduit par la présence total de sensibilité de celle-ci face à la présence du gaz.

CHAPITRE IV

Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Plomb (Pb)

Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Plomb (Pb)

IV.1. Caractérisations structurales

IV.1.1. Caractérisation des Solutions

Cette partie est consacrée à mesurer la viscosité et le PH de la solution de dépôt. Pour cela, nous avons contrôlées, successivement le jour, le lendemain, après sept jours, 10 jours et le quinzième jour de la synthèse de la solution, et ceci dans les mêmes conditions expérimentales: Les mesures de la viscosité et du PH de la solution durant les 15 jours ont été pratiquées à la température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

Le tableau. IV.1 montre une augmentation significative de la viscosité en fonction du temps. Elle passe d'une valeur de 12 mPa.s, le jour de la synthèse à une valeur de 160 mPa.s après 15 jours. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions chimiques. Elles favorisent ainsi la gélification de la solution avec le temps.

Tableau. IV.1: Variation de la viscosité et le PH de la solution de dépôt.

	L'âge de la solution	η en (mPa.s)	PH
À T ambiante	0 jour	12	4,33
	1 jour	34	4,24
	7 jours	76	3,12
	10 jours	83	3,2
	15 jours	160	3,01

IV.1.2. Caractérisation des poudres (Xérogels)

IV.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous notons qu'au bout de 90 jours d'exposition de la solution de dépôt à la température ambiante, elle devient sous forme poudre de couleur jaunâtre. L'analyse par la fluorescence X de celle-ci, après vieillissement, montre qu'elle contient le titane, le Pb et l'oxygène, ainsi que d'autres éléments organiques.

Afin de suivre son évolution structurale en fonction de la température, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC), par balayage à faible vitesse ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) entre la température ambiante et 550°C .

D'après la courbe d'analyse thermique (Figure IV.1), nous constatons deux singularités :

- ✚ Un pic endothermique s'étalant de 50 à 250°C : présente un comportement similaire dans leur perte de poids. En général, il est attribué à l'élimination de l'eau, l'alcool adsorbé et à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide et aussi à des résidus de matières organiques [148-150] provenant de la synthèse.
- ✚ Un pic exothermique : qui correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane [44]; l'ajout de 5% de plomb dans la poudre provoque le décalage des pics endothermique et exothermique. Le pic endothermique s'étale de 50 à 150°C , alors que le pic exothermique transforme en trois pics qui se montrent entre 180 - 445°C . Nous constatons que les deux premiers pics se décalent vers les basses températures, alors que le troisième se déplace vers les hautes températures. Nous pouvons conclure que l'ajout de Pb provoque l'accélération de la cristallisation de l'oxyde de titane. Cette analyse montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à 180°C est largement suffisant pour la cristallisation de la poudre d'oxyde de titane dopée au Pb.

IV.1.2.2. Diffraction des rayons X

La figure IV.2 illustre l'évolution des diagrammes des rayons X des xérogels de TiO₂ non dopé ainsi que celui dopé à 5% de Pb et obtenue après un vieillissement de trois mois à la température ambiante. La figure IV.2.a décrit l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X du xérogel d'oxyde de titane non dopé, nous constatons dans ce cas que la structure est amorphe. Mais lorsqu'on ajoute 5% de Pb (figure IV.2.b), nous obtenons en plus de la phase amorphe une structure cristalline avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101) (taille de grain de 15,42 voir tableau IV.3). Cela signifie que l'ajout du plomb favorise aussi comme le mercure la cristallisation de l'anatase.

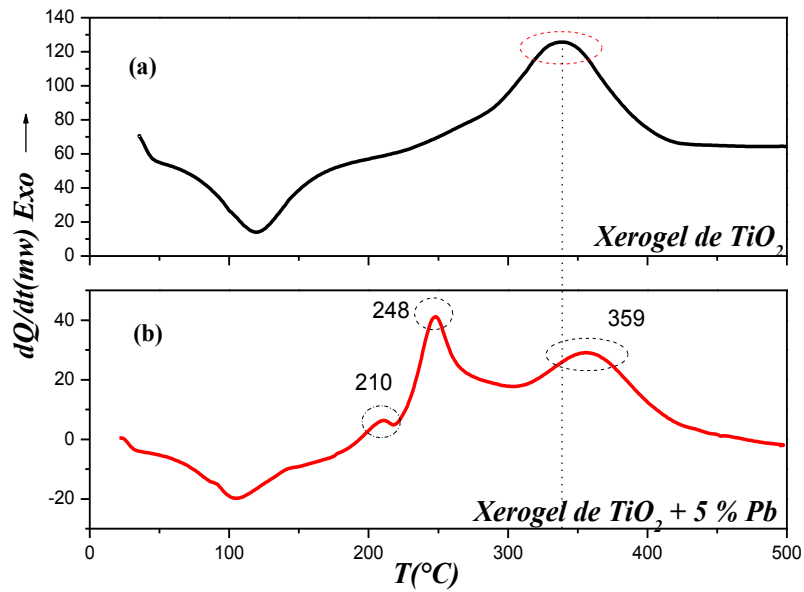


Figure. IV.1. Courbe d'analyse thermique des Xérogels.

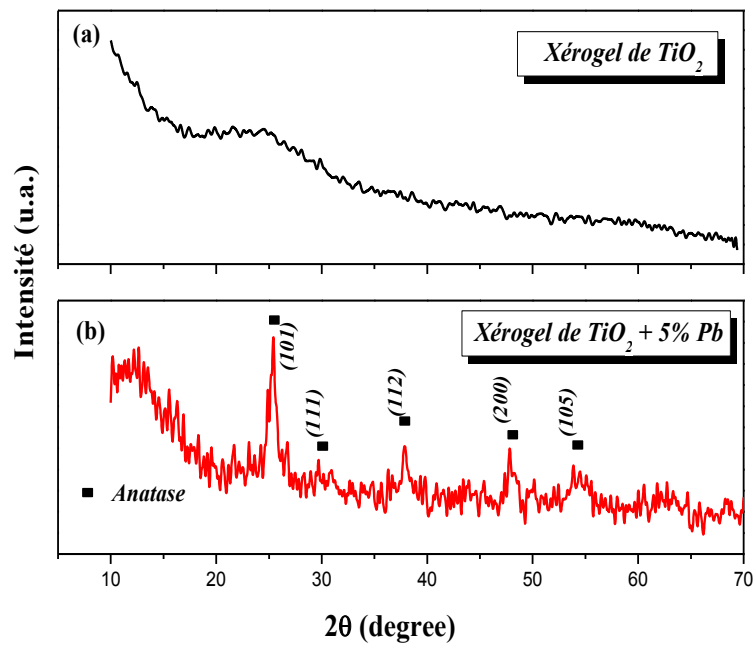


Figure. IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de TiO_2 : (a) non dopé ; (b) dopé à 5% Pb.

IV.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Pb aux basses températures

Nous avons mesuré les épaisseurs des couches minces obtenues (Figure. IV.3). Les résultats sont consignés dans le tableau IV.2. D'après ce dernier, nous observons que l'épaisseur croît avec l'élévation de la température de recuit et le nombre de trempage.

Tableau. IV.2: Variation de l'épaisseur d mesuré en fonction de température de recuit et de nombre des trempages de TiO₂ dopées à 5% d'Pb déposées sur substrats en verres.

	<i>L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm</i>			
<i>T (°C)</i>	<i>2 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>400</i>	<i>127</i>	<i>145</i>	<i>169</i>	<i>286</i>
<i>450</i>	<i>149</i>	<i>183</i>	<i>217</i>	<i>329</i>
<i>500</i>	<i>187</i>	<i>227</i>	<i>272</i>	<i>383</i>

IV.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)

IV.1.3.2.1. L'influence de l'épaisseur (nombre de trempages)

Sur la figure. IV.3, nous avons superposé les diagrammes des rayons X des échantillons, obtenus pour différents nombres de trempages (2, 4, 6), traités à la température de 400°C et maintenu pendant 2 heures. Les résultats des rayons X montrent, que les couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Pb se cristallisent sous la forme d'anatase. Les pics correspondant à cette phase apparaissent vers $2\theta = 24.88^\circ$, 41.56° , 45.28° et 53.12° et sont assignés aux plans (101), (112), (105) et (200). Nous remarquons aussi que l'intensité de ces pics augmente avec le nombre de trempage. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'anatase augmente avec l'accroissement de l'épaisseur, alors que le rétrécissement de ces pics annonce le fait que le grain d'anatase croît.

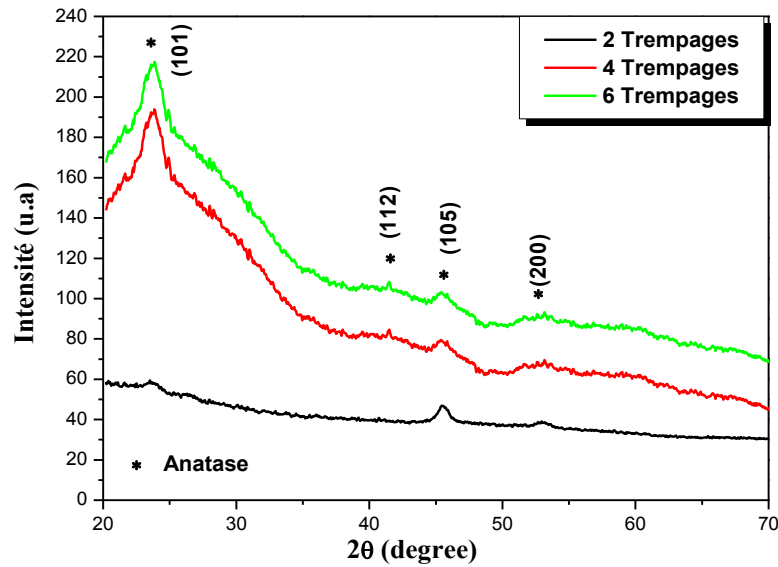


Figure. IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X des différents nombres des trempages de TiO₂ dopées à 5% de Pb à température 400°C. +: substrat, *: anatase.

IV.1.3.2.2. L'influence de la température de recuit

Par contre la figure IV.4 montre le changement structural des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Pb en fonction de la variation de la température de recuit (400, 450 et 500°C). Nous notons sur le diagramme des rayons X, la présence de plusieurs raies de diffraction, qui sont situées à $2\theta = 25.20, 37.18, 45.40, 48.19$ et 61.36° . Ces pics sont attribués à la diffraction des plans de la phase anatase : (101), (112), (105), (200), (204). On assiste aussi à une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de la température de recuit (Figure.VI.5.a, b et c). Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains.

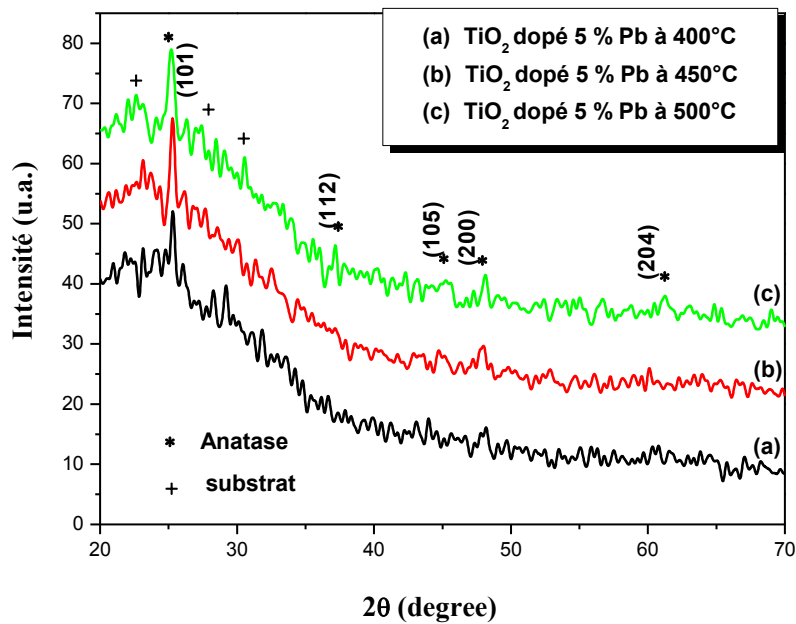


Figure. IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 dopées à 5% de Pb traitées à différentes température de recuit pour 4 trempages. (a) :400°C, (b) :450°C, (c) :500°C. ★: Anatase. +: Substrat.

IV.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline

Les tableaux IV.3 représentent l'évolution de la taille moyenne des Xérogels et des cristallites de l'oxyde de titane dopé à 5% de Pb en fonction de la température de recuit. La taille a été estimée à partir de l'équation de Scherrer. Nous constatons qu'au fur et à mesure que la température de recuit augmente, la taille des cristallites de la structure anatase croît en fonction de celle-ci.

Tableau. IV.3 : valeur de la Taille des grains et identification des raies de diffraction X des xérogels et des couches minces de TiO₂ dopées au 5% Pb.

	<i>Phase</i>		<i>(hkl)</i>	<i>d(nm)</i>
<i>Xérogel TiO₂ non dopé</i>	<i>Amorphe</i>			
<i>Xérogel TiO₂ +5 % Pb non recuit</i>	<i>Anatase</i>		<i>15, 42</i>	<i>(101)</i>
<i>Couches minces TiO₂ +5% Pb</i>	<i>Température</i> °C	<i>phase</i>	<i>(hkl)</i>	<i>D(nm)</i>
	<i>400°C</i>	<i>Anatase</i>	<i>(101)</i>	<i>27,25</i>
	<i>450°C</i>	<i>Anatase</i>	<i>(101)</i>	<i>35,67</i>
	<i>500°C</i>	<i>Anatase</i>	<i>(101)</i>	<i>51,67</i>

IV.1.3.3. Analyse des spectres Raman

La figure IV.5 illustre la superposition des spectres Raman des échantillons de TiO₂ dopées à 5 % Pb et traités à différentes températures (400, 450 et 500 °C). Ces spectres montrent l'influence de la température sur la formation la phase anatase. Ils exhibent les mêmes phénomènes que ceux observés sur les diagrammes des rayons X. Les spectres montrent une série de bandes de vibration repérées vers 144, 197, 304, 397, 435, 520,640 et 820 cm⁻¹. Où, les bandes situées à : 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹, sont attribuées aux modes de vibrations E_g de la phase anatase. Alors que les autres modes de vibrations correspondent au substrat de silicium. Lorsqu'on augmente la température et le nombre de trempages, nous remarquons une élévation de l'intensité des pics. Ces bandes deviennent de plus en plus intenses et sont mieux définies, ce qui dénote une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains

IV.1.3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure IV.6 montre les spectres infrarouges des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Pb, obtenues pour différentes températures de recuit. Les spectres présentent des bandes situées au voisinage de : 1450 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 970 cm⁻¹ et 835 cm⁻¹ caractérisent ainsi les vibrations des liaisons Ti-OH. Quant à la bande se trouvant à 610 cm⁻¹, elle est affectée au mode de vibration des liaisons du squelette Ti-O-Ti et enfin la bande à 450 cm⁻¹

¹est attribuée à la liaison O-Ti-O. Ces deux dernières bandes correspondent à la cristallisation du dioxyde de titane, ce qui est en bon accord avec beaucoup de travaux [115,151-153].

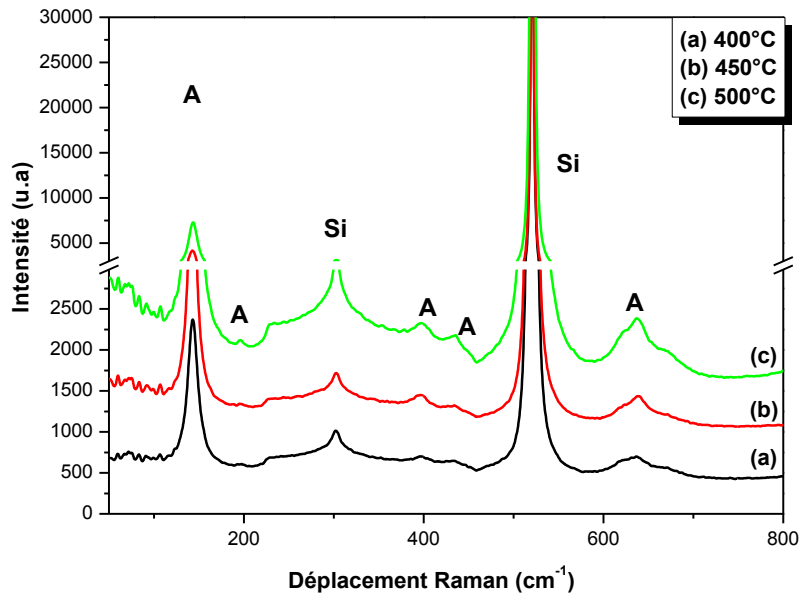


Figure. IV.5. Spectres de Raman des couches minces de TiO_2 dopées à 5 % Pb, obtenues pour 4 trempages et recuit aux températures 400, 450 et 500°C.

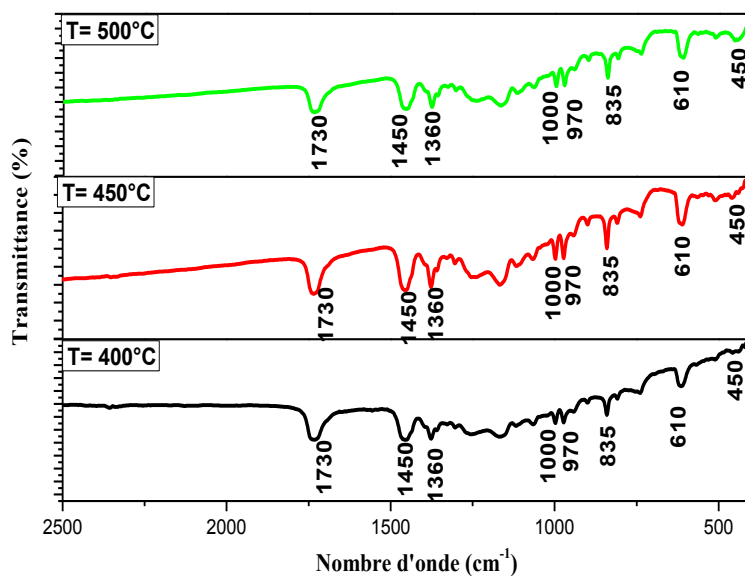


Figure. IV.6. Spectres Infrarouge des couches minces de TiO_2 dopées à 5% Pb, pour 4 trempages et traitées à différentes températures 400, 450 et 500°C.

IV.1.3.5. Observation de l'état de surface des films

IV.1.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

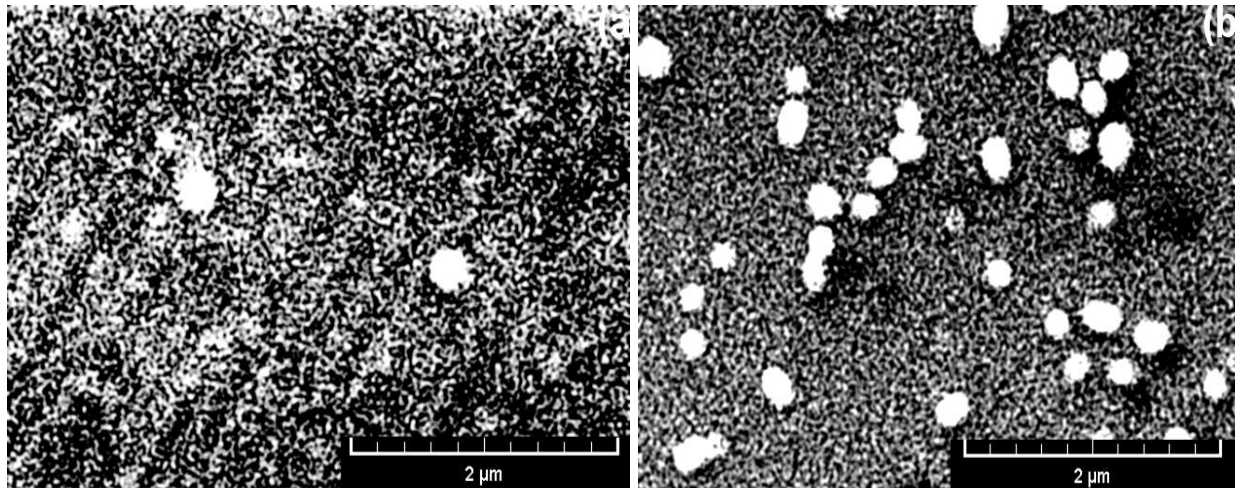
✚ L'influence de la température de recuit

Les micrographies (Figure IV.7) montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon, et ceci quel que soit la température de recuit et le nombre de trempages. Ces observations traduisent le fait que les contraintes causées lors des traitements thermique des échantillons ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de la surface des couches minces.

Les figures. IV.7 (a), (b) et (c) montrent la morphologie de surface des couches minces de TiO₂ dopées au plomb et traitées aux températures 400, 450 et 500°C. Ces micrographies montrent une structure nano-poreuse avec un amas des nanoparticules. Cependant, la figure IV.7 (a) illustre que les grains sont de forme sphérique, mais l'augmentation de la température de recuit provoque la croissance de la taille des grains et la cristallisation des couches minces, et les grains s'allongent, puis prennent la forme d'aiguille (figure IV.7.c). Après recuit à 450°C, nous distinguons sur matrice des nanoparticules d'anatase et des particules de plomb, qui apparaissent sous forme de taches blanches (figure IV.7.b). Ces figures montrent une dispersion relativement homogène des nanoparticules de TiO₂ dopés au Pb, ainsi qu'une répartition bimodale de la taille de ces particules (figure IV.7.b).

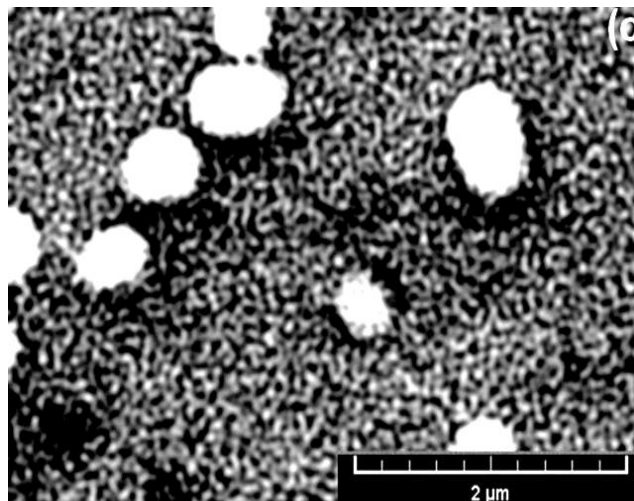
IV.1.3.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse de la surface par AFM de couches minces de TiO₂ dopées au Pb étale les modifications de la morphologie des couches minces causées par les recuits à 400, 450 et 500°C. Nous observons sur les figures. IV.8 (a, b, c), la formation des particules et des nanotubes d'anatase en forme d'un triangle. Après un traitement à 500°C, la figure VII.1.c montre une croissance et une dispersion significative des nanotubes en forme triangulaire et une diminution du nombre des particules. Ces observations suggèrent qu'à 500°C la mobilité des atomes de plomb est suffisante pour permettre la coalescence de petites particules voisines provoquant ainsi la formation de nanotubes en forme triangulaire. Donc, l'augmentation de la température de recuit de 400 à 500 ° C provoque l'accroissement de la rugosité de surface (RMS), qui passe de 1,35 nm à 2,37 respectivement. L'augmentation de la rugosité est due à l'augmentation de la taille des nanoparticules et des nanotubes.



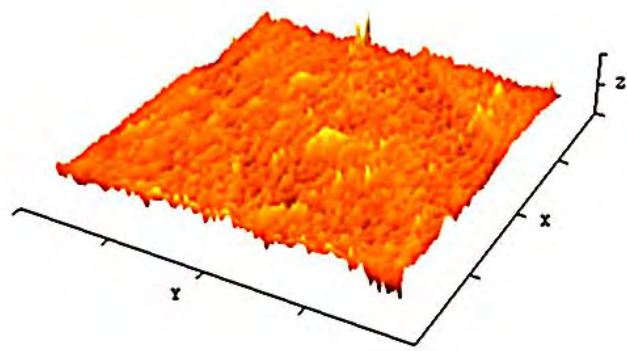
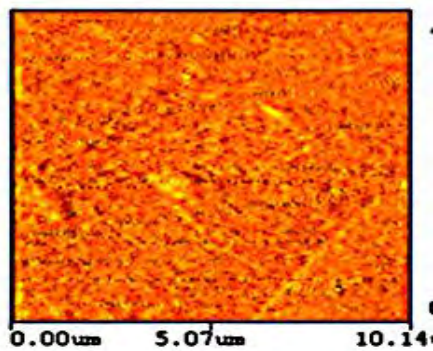
(a) 400°C

(b) 450°C

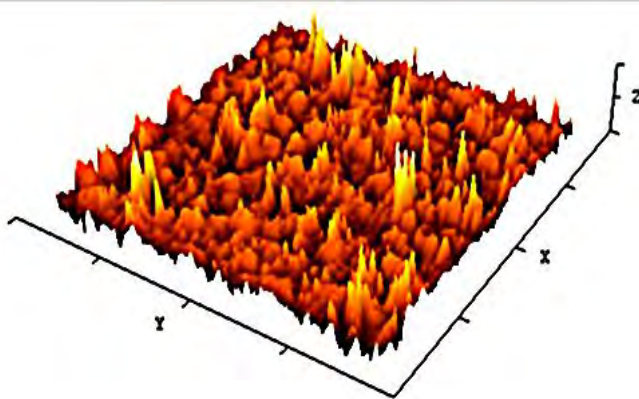
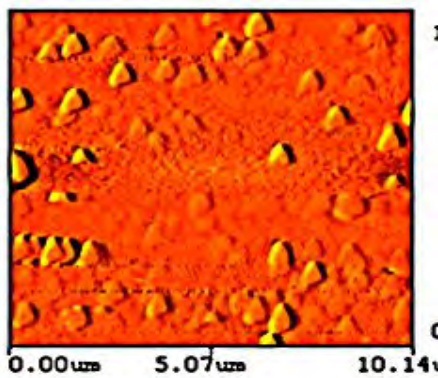


(c) 500°C

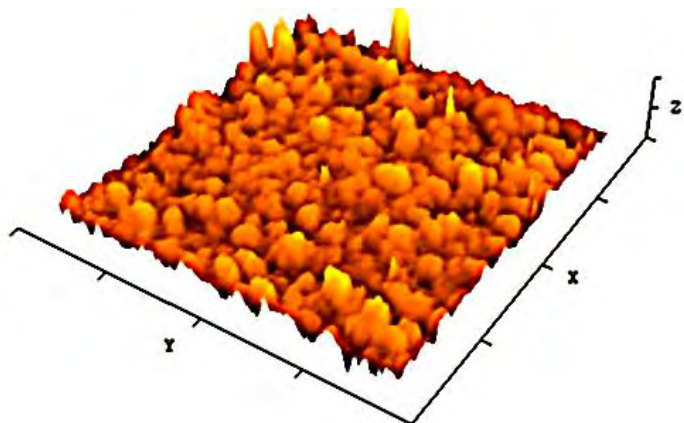
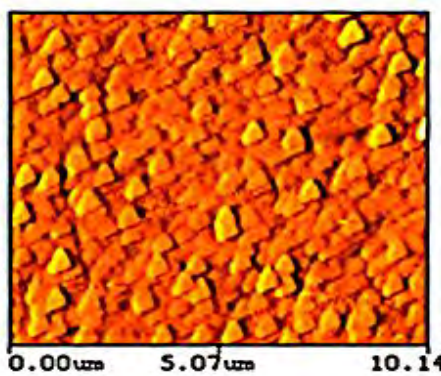
Figure. IV.7. Image du MEB des couches minces de TiO_2 dopées au Pb obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 450°C, (b) 450°C, (c) 500°C.



(a) 400°C



(b) 450°C



(c) 500°C

Figure. IV.8. Image du AFM des couches minces de TiO₂ dopées au Pb, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 450°C, (b) 450°C, (c) 500°C.

IV.1.3.6. Caractérisations optique

IV.1.3.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible en transmission et en réflexion

✚ Analyse UV-visible en mode transmission

La figure IV.9 regroupe les spectres de transmission et de réflexion des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Pb dans une gamme de 350 à 800 nm. Ces courbes montrent l'influence de l'épaisseur et la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique. Dans la gamme de longueur d'onde 350-800 nm, nous observons des franges d'interférence qui sont caractérisées par des ondulations des courbes (figure IV.9), et sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ceci implique que les films obtenus sont homogènes et de surfaces lisses. Alors, nous pouvons conclure que les films obtenus de TiO₂ sont transparents et uniformes. Les figure IV.9 montrent que la transmittance des couches minces d'oxyde de titane non dopées et dopées à 5% de Pb, pour 8 trempages, augment en fonction de la température de recuit elle est de l'ordre de 50 à 97 % pour l'ensemble des films, en même elle se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ce dernier est dû probablement à l'incorporation du plomb dans TiO₂, provoquant d'une part un changement structural et une augmentation de la taille des nanoparticules et des nanotubes. Et, d'autre part, un accroissement significatif de l'épaisseur et de l'indice de réfraction [19].

✚ Analyse UV-visible en mode réflexion

Les spectres de réflexion donnés des couches minces de TiO₂ dopées au Pb, traitées dans l'intervalle de températures 400-500°C et pour différentes épaisseurs (Figure. IV.10). Ils présentent en plus de l'absorption fondamentale du TiO₂ vers 370 nm, une nouvelle absorption dans le domaine 400-500 nm du visible. La première vers 370 nm correspond à la transition électronique de la bande de valence de l'oxygène vers la bande de conduction du titane [154]. Elle est pratiquement identique que dans le TiO₂ non dopé et elle affecte de la même façon la structuration du réseau d'accueil. Cette conclusion corrobore les résultats de la diffraction du rayon X, qui indiquent que TiO₂ dopé cristallise dans différentes phases. Dans le cas du TiO₂ dopé au plomb, l'absorption dans le domaine du visible est attribuée à la transition électronique de l'orbitale 3d du plomb à la bande de conduction du titane. Cette transition met en jeu une énergie plus faible que celle correspondant à l'absorption vers 370 nm : l'énergie de l'orbitale 2p de l'oxygène est plus faible que celle de l'orbitale 3d de plomb. Il est raisonnable de penser que l'absorption de nos échantillons dans le domaine 400-500 nm résulte de la présence du plomb dans l'oxyde de titane.

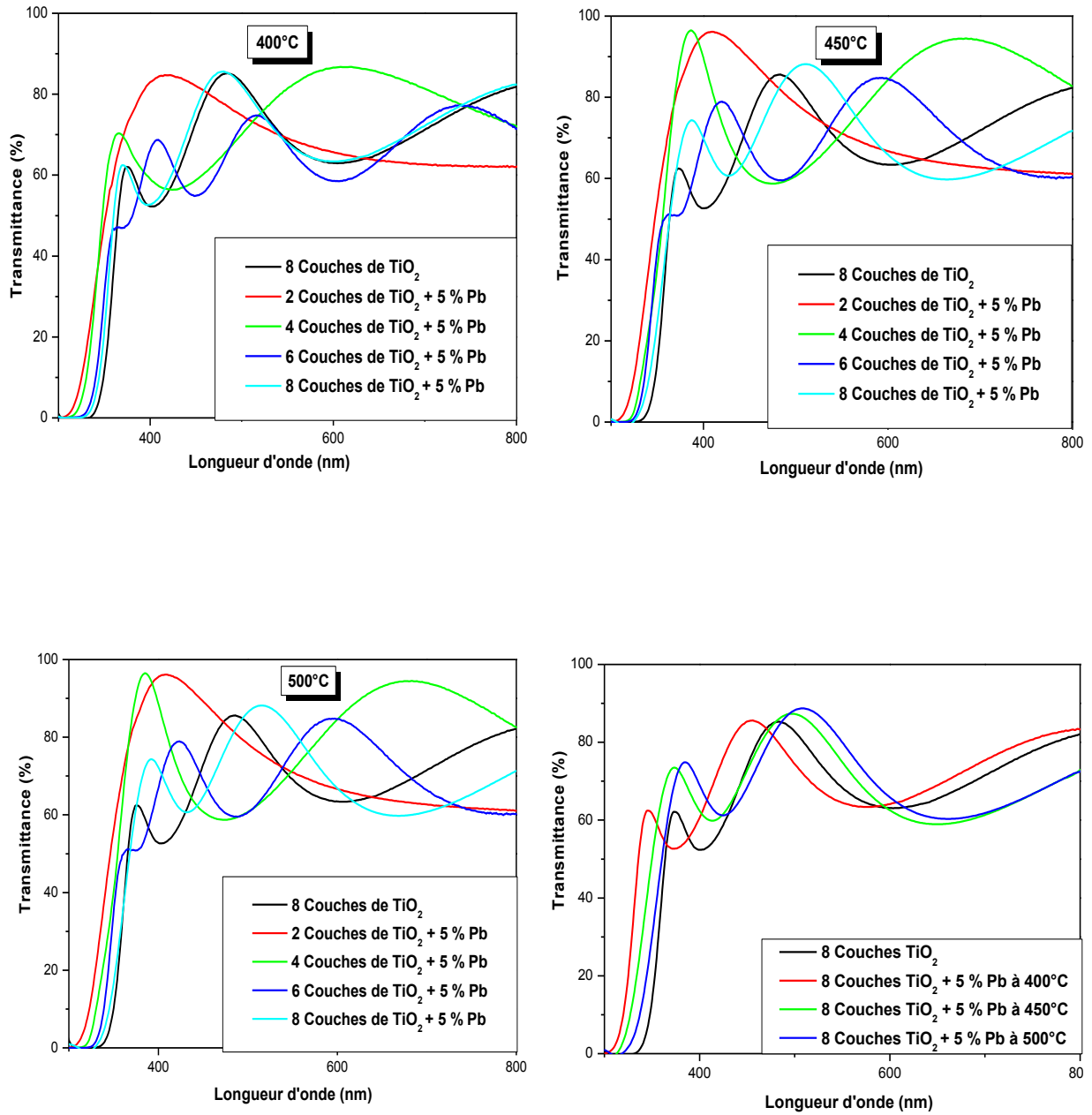


Figure IV.9. Courbes de transmissions de TiO_2 dopés au Pb pour différents nombres de trempages : 3, 4, 6 et 8 trempages et traitées pendant 2h à 400°C, 450°C et 500°C.

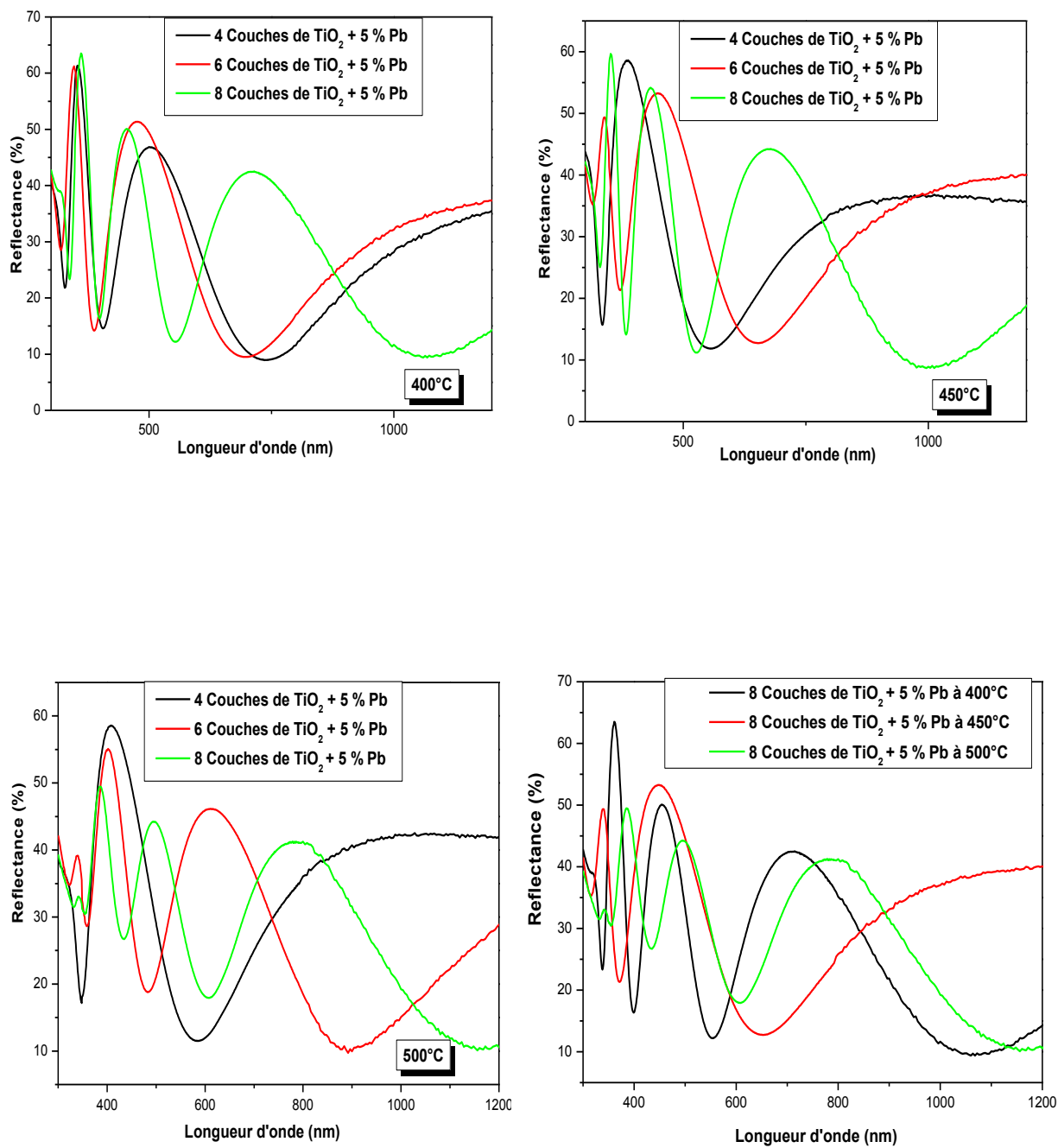


Figure. IV.10. Spectres de réflexions de TiO_2 dopés pour différents nombres de trempages : 3, 4, 6 et 8 trempages

IV.1.3.6.2. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie effectuées sur nos échantillons permettent d'accéder aux constantes optiques ainsi qu'aux profils des indices de réfraction et des coefficients d'extinctions en fonction de la longueur d'onde.

✚ Indices optiques

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 [9,155], mais il varie en fonction des conditions d'élaboration pour les couches minces.

Selon les courbes figure IV.11, nous notons que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction changent en fonction de la longueur d'onde. Cependant dans le domaine de l'ultra-violet nous constatons que l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) sont élevés, étant donné la forte absorption dans cette région. Alors que dans le visible, nous observons une nette augmentation de l'indice de réfraction n en fonction de l'épaisseur des couches. Cette augmentation corrèle avec les observations faites par l'AFM et confirme le mécanisme de densification du film accompagnant la croissance des grains [156]. Alors que la valeur de k chute jusqu'à une valeur minimale puis elle augmente de nouveau en se déplaçant vers l'infra-rouge, ceci indique que les couches minces dopées au Pb sont transparentes dans le visible.

L'évolution des indices optiques pour les couches minces de TiO₂ dopé à 5 % de Pb en fonction de la température de recuit est illustrée sur les figures IV.12a, 12b et 12c.

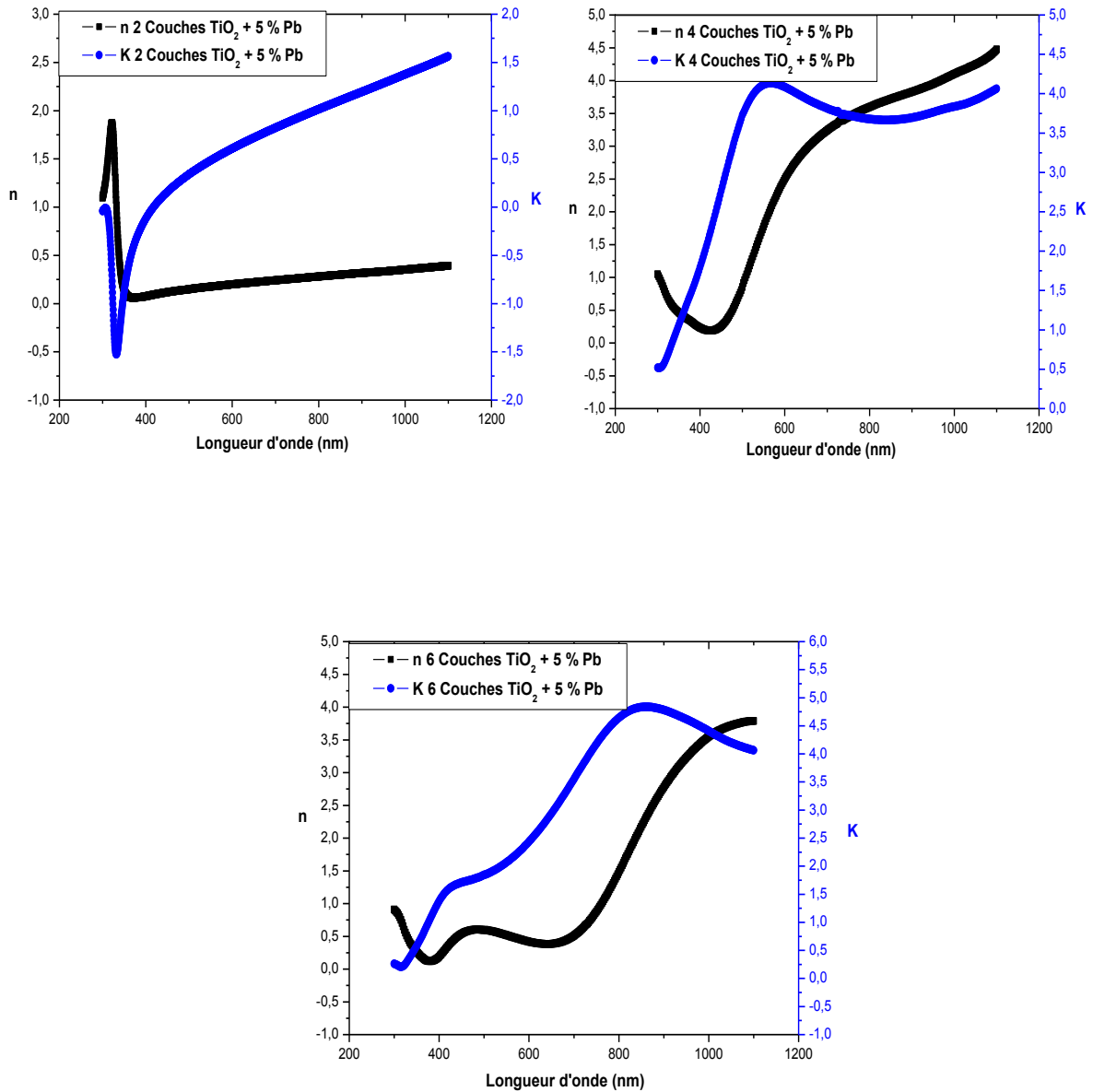


Figure. IV.11. Indices optiques n et k des couches minces de TiO_2 dopées à 5 % de Pb en fonction de longueur d'onde, obtenues par SE pour différents nombre de trempages et traitées à $500^\circ C$.

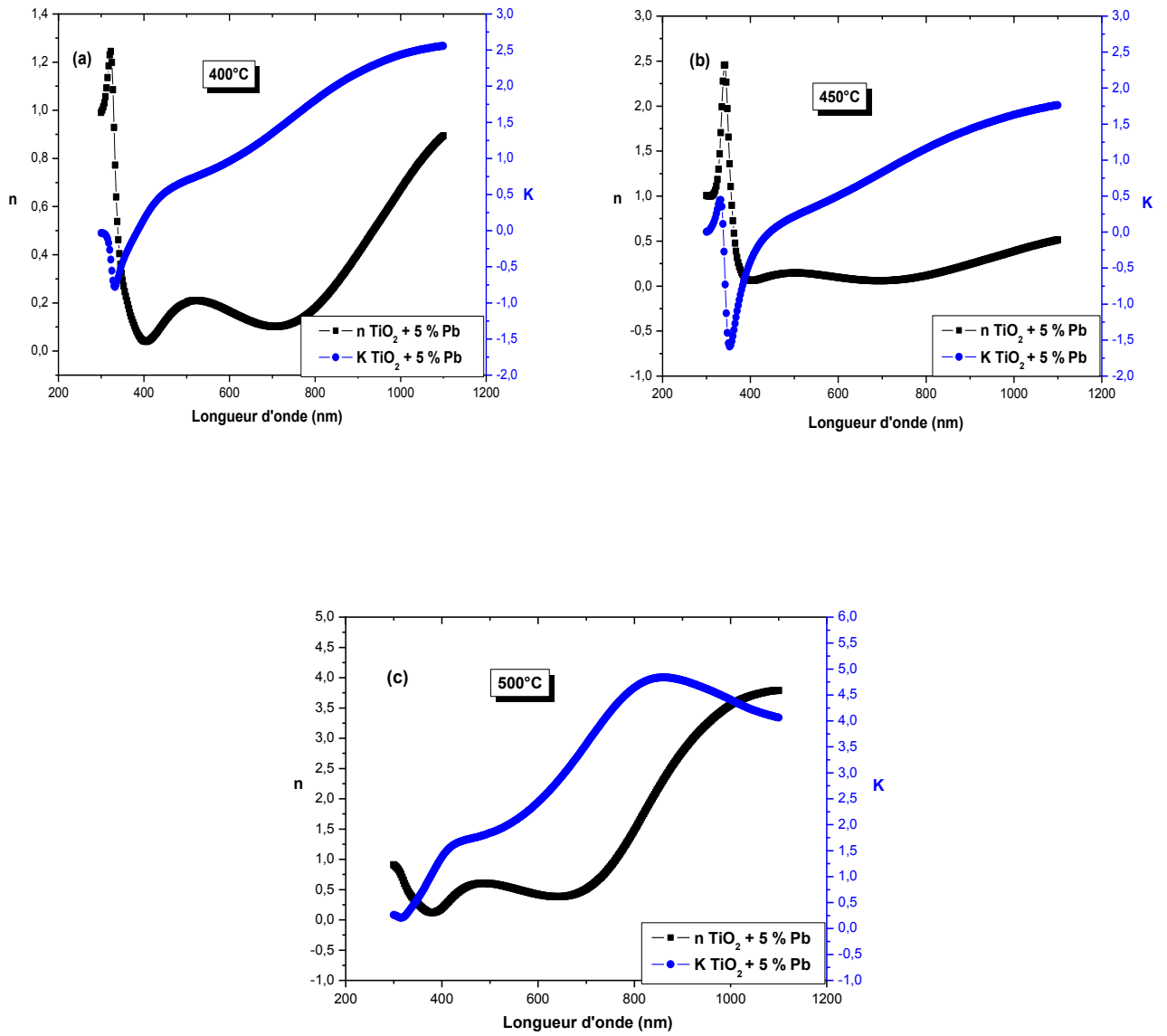


Figure. IV.12. Indices optiques des couches minces de TiO_2 dopées à 5 % de Pb en fonction de la longueur d'onde, obtenues par SE et traitées à : (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C.

Les mesures expérimentales (figure IV.12) montrent une augmentation remarquable des valeurs des pics des indices optiques avec l'élévation de la température de recuit de 400°C à 500°C. A la température de recuit 400°C ; l'indice de réfraction (1,36) varie très faiblement en fonction de la longueur d'onde. Par contre, il atteint la valeur de 2,11 pour la température de recuit 450°C. Il est évident que les films traités à 400°C possèdent une valeur faible de l'indice de réfraction à cause de leur élaboration par la méthode Sol-Gel. Celle-ci utilise la chimie douce, qui est composée des éléments organiques, provoquant ainsi une influence considérable sur la cristallinité et les propriétés optiques des films d'oxyde de titane dopés au Pb [157]. Alors que, le traitement thermique à 500°C provoque une augmentation de l'indice et atteint une valeur de l'ordre de 3,60.

Il faut aussi noter que la réponse ellipso-métrique du phénomène de réfraction est sensible à la rugosité de surface. De ce fait, la variation de la température durant les traitements thermiques entraîne des contraintes thermiques sur la surface, dont le rôle serait probablement de relaxer la surface. Ceci influe sur la rugosité qui, à son tour, affecte l'indice de réfraction. En ce qui concerne, le coefficient d'absorption k , nous observons une faible augmentation dans les échantillons traités à 400°C (k prend des valeurs faibles). Mais à partir de 450°C, nous constatons une variation brutale dans l'évolution des valeurs de k . Ceci peut être due au fait que tous les éléments volatiles ont disparu.

Gap optique des couches minces

Le gap optique est estimé à partir des spectres de réflexion (Figure. IV.13), nous notons que la valeur du gap optique des couches mince de TiO_2 dopées au Pb diminue en fonction de la température de recuit et du nombre de trempages. Cette diminution des valeurs des gaps optiques est une conséquence de l'effet du plomb sur la matrice de l'oxyde de titane. Elle est aussi reliée à l'élévation de la taille de grains en fonction de la température de recuit. Lorsque la température de recuit augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître et provoque une réorganisation de la structure. D'après le tableau IV.4, nous relevons que les valeurs de la bande interdite passent de 3.69 à 2.87 eV au fur et à mesure que la température de recuit augment.

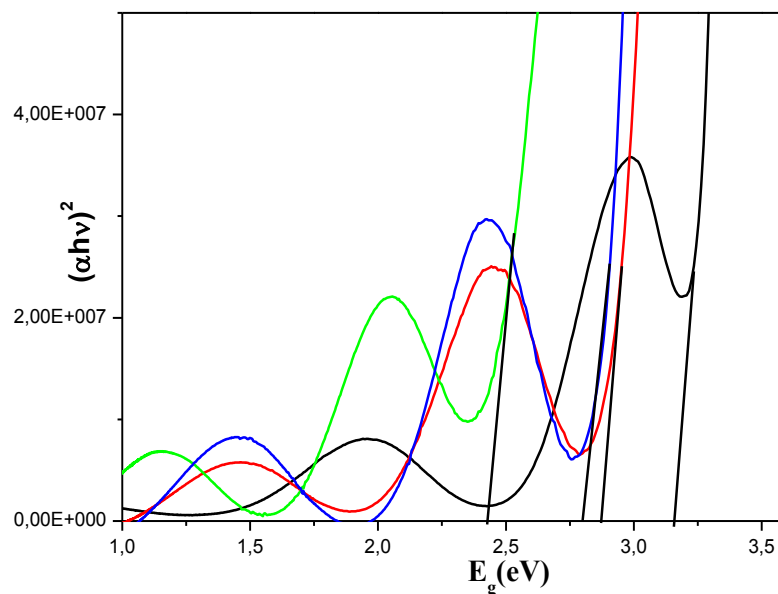


Figure IV.13. Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

Tableau. IV.4. Variation de la bande interdite en fonction nombre de trempages et la température de recuit.

	Le Gap Optique (eV)			
	<i>3 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>	<i>8 Trempages</i>
<i>400°C</i>	<i>3,69</i>	<i>3,64</i>	<i>3,5</i>	<i>3,42</i>
<i>450°C</i>	<i>3,45</i>	<i>3,40</i>	<i>3,22</i>	<i>3,11</i>
<i>500°C</i>	<i>3,20</i>	<i>3,12</i>	<i>2,95</i>	<i>2,87</i>

IV.1.3.6.3. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence de couches minces de TiO₂ dopées au Pb sont représentés sur les figures IV. 14a et 14b. Nous distinguons la présence des bandes relativement intenses centrées à 405,30 nm (2,53 eV), 430,30 nm (2,84 eV) et 480,88 nm (3,06 eV). Toutes ces bandes de luminescence sont situées à des énergies inférieures à celles obtenues pour le TiO₂ non dopé. En partie, la bande relativement large est attribuée à l'émission de la bande verte dans le domaine visible. L'intensité de l'émission des couches minces de TiO₂ dopée au Pb diminue avec l'augmentation du nombre de trempage (figures IV.14.a). Cette diminution dépend de la quantité de matière, de la qualité des cristallites ou bien la présence des phases.

Selon la figure IV.14.b, nous signalons que l'intensité PL des couches minces de TiO₂ dopées au Pb diminue avec la croissance de la température. Elle dépend aussi de la structure, de la taille des nanoparticules et de la forme des nanotubes qui augmentent avec l'élévation de la température de recuit. Ces résultats ont également été observés au MEB et à l'AFM. Le PL d'anatase et du rutile a été interprétées comme des émissions des transitions de recombinaison du porteur photo-généré liée à la transition de la bande à bande. Sauf pour la bande située à 3,06 eV, qui est proche du gap optique du TiO₂. Elle est due à l'émission de la bande voisine à la bande des émissions du gap du TiO₂ et comme celle d'émissions des excitons libres. La matrice joue donc un rôle important dans l'émission de luminescence de par son couplage plus au moins important avec la cristallite. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux des auteurs [19, 147,158].

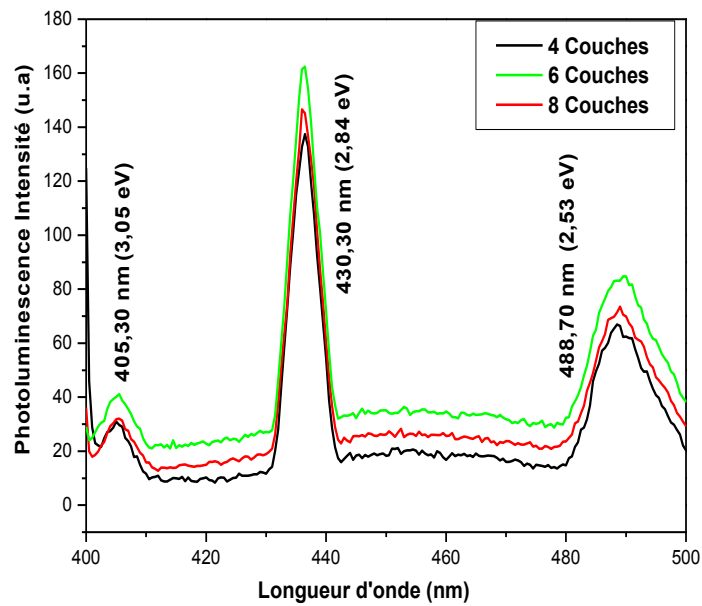


Figure. IV.14a. Spectres de Photoluminescences de couches minces de TiO_2 dopées à 5% de Pb, pour différents trempages et traitées pendant 2h à 400°C.

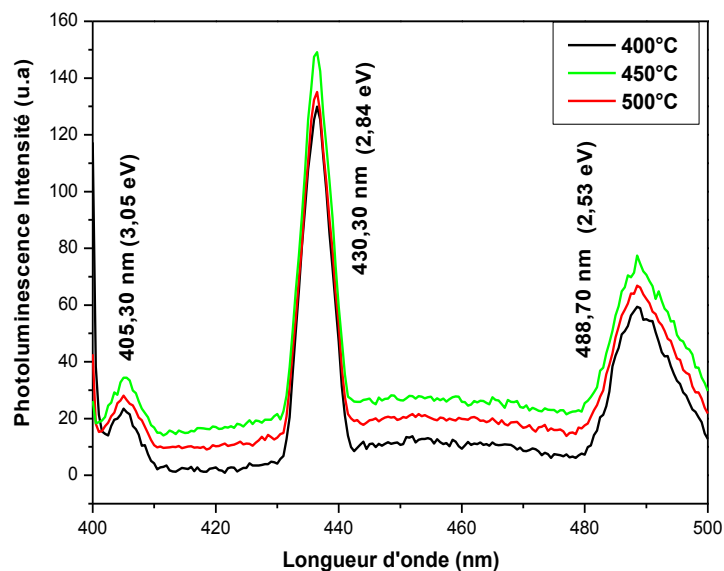


Figure. IV.14b. Spectres de Photoluminescences de différentes couches minces de TiO_2 dopées au Pb et traitées pendant 2h à 400°C, 450°C et 500°C.

IV.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Pb, aux hautes températures

IV.1.4.1. L'épaisseur des couches minces

Aux hautes températures de recuit (600-1000°C), nous avons déposés les couches minces sur des substrats en silicium, nous remarquons, selon le tableau IV.5, que l'épaisseur de la couche mince diminue au fur et à mesure que la température de recuit croît.

Tableau. IV.5: Variation de l'épaisseur mesurée d en fonction de la température de recuit des couches minces de TiO₂ dopées à 5% d'Pb.

T (°C)	L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm
600	209
800	128
1000	78

IV.1.4.2. Diffraction des rayons X (XRD)

IV.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.15) illustrent l'évolution structurale des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Pb en fonction de la température de recuit (600, 800 et 1000°C). Nous notons la présence des raies de diffraction situées à 2θ (°) : 24.90, 35.36, 45.40, 46.25, 52.30, 53.79 et 62.08°, qui sont attribués à la phase anatase et correspondant respectivement aux plans : (101), (103), (112), (200), (105), (211) et (204). En revanche, il est intéressant de noter la subsistance des raies apparaissant à 2θ (°) : 27.27, 36.46, 39.56, 57.41°, qui sont caractéristiques aux plans (100), (101), (111) et (211) de la phase rutile. Comme la phase pérovskite PbTiO₃ apparaît à haute température à 2θ (°) : 41.17, 44.40, 45.56, 54.72 et 64.80 correspondant aux plans (110), (111), (200), (211), (202). Alors que certains auteurs [159,160] ont montré que celle-ci se forme entre 400-600°C.

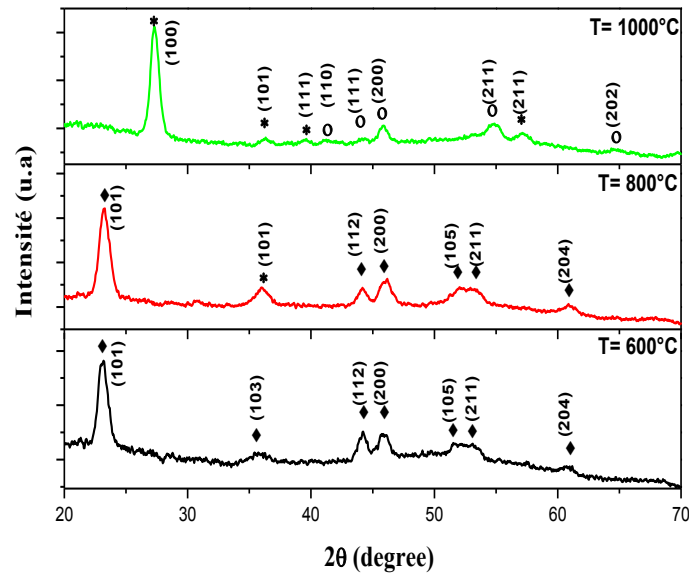


Figure IV.15. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Pb, traitées à différentes température de recuit et pour 4 trempages. ♦ : Anatase, * : Rutile, o : PbTiO₃

IV.1.4.3. Analyse des Spectres Raman

Selon la figure IV.16, nous notons la présence de pics additionnels à ceux des structures Anatase et rutile. En effet, l'incorporation du Pb dans la matrice du TiO₂ provoque l'apparition des pics relatifs aux modes de vibration des liaisons Pb-Ti. Les pic qui sont situés à 142 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 435 cm⁻¹, 440 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹, correspondent au mode de vibration de la structure de TiO₂ (Figure III.16. a et b) pour les températures 600°C et 800°C. Cependant, les bandes localisées à 198 et 395 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹ correspondent à la phase d'anatase [122] et les autres qui sont situées à 142 cm⁻¹, 230 cm⁻¹ et 440 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibration de la phase rutile [138]. À la température de recuit 1000°C (Figure III.16.c), nous observons en plus des pics du rutile, l'apparition d'autres pics situés à 235 et 608 cm⁻¹ correspondant aux modes de vibrations de la structure Pb-Ti. Ces résultats indiquent la formation de la phase pérovskite de PbTiO₃ [161,162].

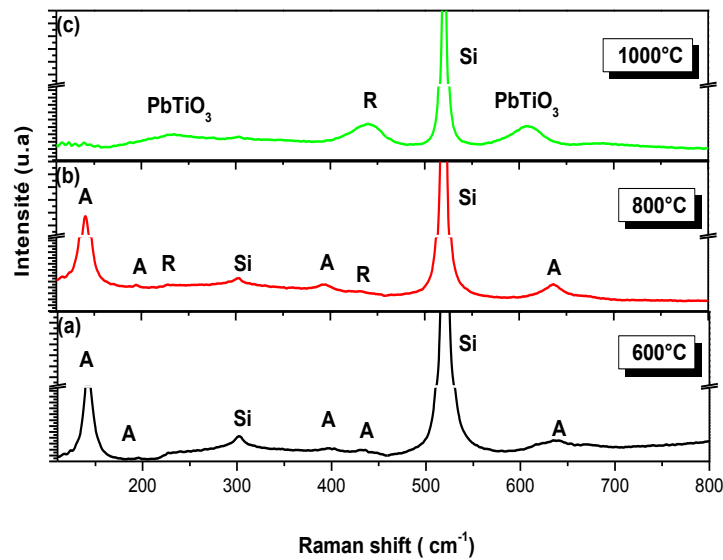


Figure. IV.16. Spectres de Raman des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % de Pb, obtenues pour 4 trempages et recuit aux températures entre 600, 800 et 1000°C.

IV.1.4.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure IV.17 illustre les spectres infrarouges des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Pb, déposées sur des substrats en silicium et traitées à différentes températures de recuit (600, 800 et 1000°C) maintenues pendant 2 heures. Les spectres présentent plusieurs bandes, ceux situées au voisinage de 980 cm⁻¹ et 736 cm⁻¹ caractérisent les vibrations des liaisons C-O-Ti et C-O-Pb [163,164], une bande à 514 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette Ti-O d'oxyde de titane et enfin la bande localisée à 350 cm⁻¹ est affectée à la liaison O-Ti et Pb-O. Cette dernière correspond à la cristallisation de la phase titanate de plomb, ce qui est en bon accord avec la littérature [163-165].

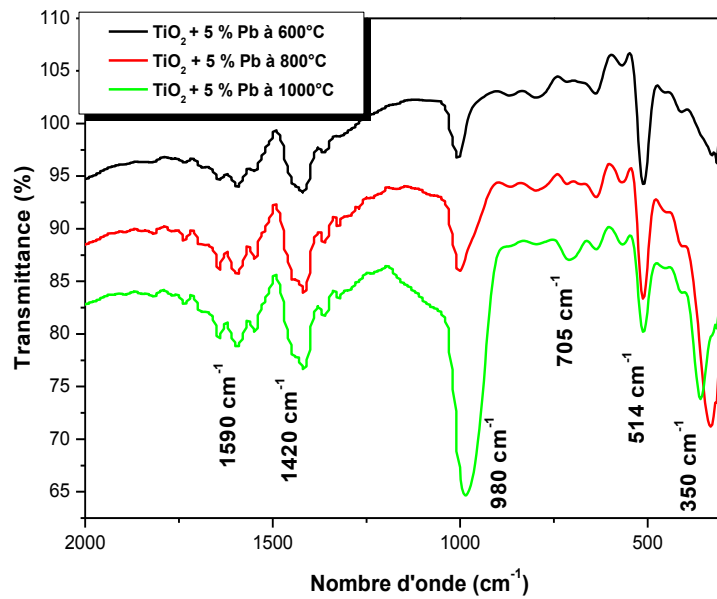


Figure IV.17. Spectres Infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Pb, traitées à différentes températures de recuit (600, 800 et 1000°C).

IV.1.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

IV.1.4.5.1. L'influence de la température de recuit

Pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la température de recuit, nous avons réalisé une étude microstructurale au MEB des échantillons traités à 600, 800 et 1000°C. Les micrographies obtenues sont présentées sur les figures IV.18a, IV.18b, IV.18c, IV.18d. Ces résultats révèlent la présence des nanoparticules et des nanopores.

La possibilité de diffusion des atomes de plomb entre les particules de TiO₂ devient prépondérante avec l'augmentation de la température de recuit et elle est thermodynamiquement moins stable. Cette diffusion s'effectue préférentiellement entre les particules voisines. Le rayon atomique de plomb Pb⁺² (1,54 Å) est plus grand que celui de titane Ti⁺⁴ (0,53 Å), donc les atomes du Pb vont se substituer aux atomes de Ti dans la matrice de TiO₂. A la température de recuit 1000°C (Figure. IV.18c et IV.18d), nous observons sur les micrographies en plus de la phase rutile, la présence de la phase pérovskite de titanate de plomb (PbTiO₃) pour formée de structure sous forme nanotubes.

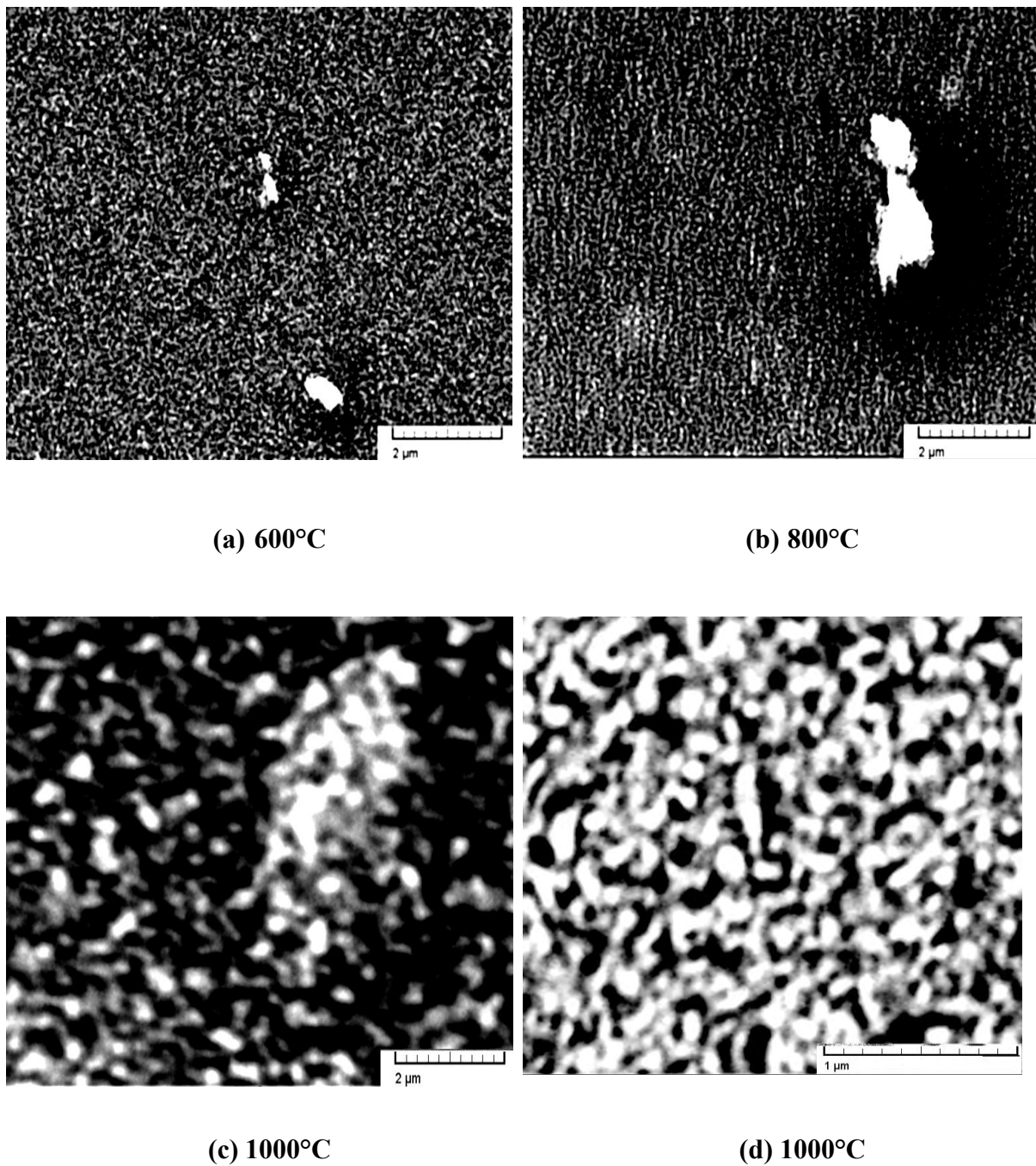


Figure. IV.18. Image du MEB des couches minces de TiO₂ dopées au Pb, obtenues pour 4 couches et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°C, (c et d) 1000°C

IV.1.4.6. Microscopie à force atomique (AFM)

La figure. IV.19 montre la morphologie des films, en deux et trois dimensions associée aux températures de recuit 600, 800 et 1000°C. L'observation des micrographies met en évidence la présence d'une surface poreuse avec des grains une forme colonnaire. Selon cette figure, nous constatons, que l'augmentation de la température de recuit conduit à la croissance de la taille des nanoparticules et des nanotubes. Cette évolution de l'influence du Pb sur la taille s'explique par l'effet de celui-ci sur la transformation et la cristallisation de phase anatase à celle du rutile, ainsi à la coalescence des nodules entre eux.

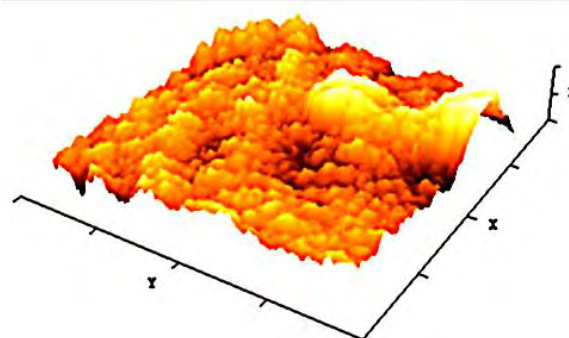
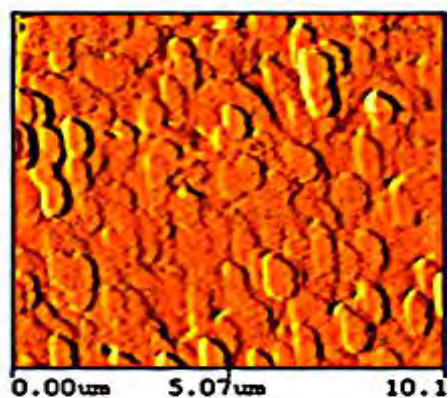
Ces derniers ont également un impact évident sur l'état de surface des échantillons. En effet, la rugosité (RMS) augmente au fur et à mesure que la température de recuit croît (Tableau IV.5). Ainsi, la croissance des nanoparticules et des nanotubes conduit à une augmentation de la rugosité, comme cela est déjà mentionnée dans la littérature [57, 166,167].

Tableau IV.5 : Les valeurs de la rugosité minimal (RMS) des couches minces de TiO₂ dopées au Pb, pour différentes température de recuit (400-1000°C).

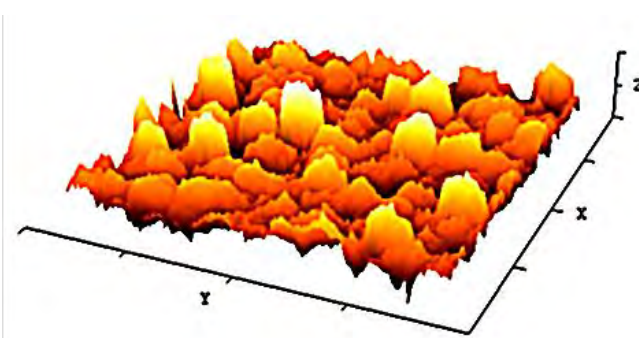
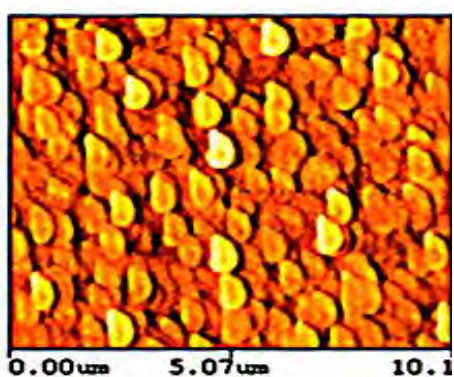
TiO₂ + 5 % Pb	<i>Température °C</i>	<i>400</i>	<i>450</i>	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>800</i>	<i>1000</i>
	<i>RMS (nm)</i>		<i>1,35</i>	<i>1,65</i>	<i>2,37</i>	<i>6,21</i>	<i>9,20</i>

Cette différence constatée dans l'état de surface des couches minces de TiO₂dopées au Pb semble être cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la température : une rugosité plus élevée est souvent associée à une meilleure cristallisation.

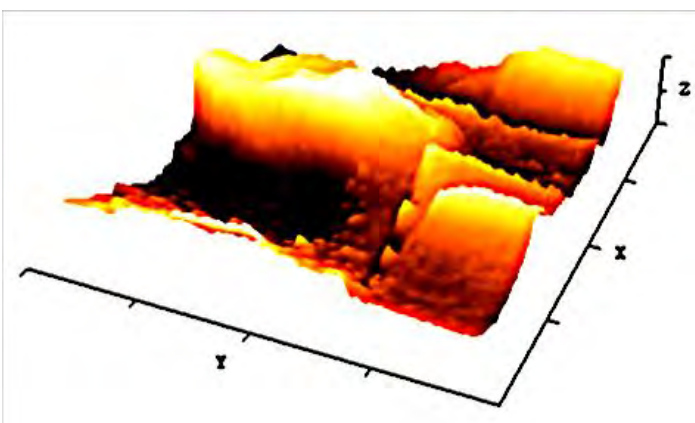
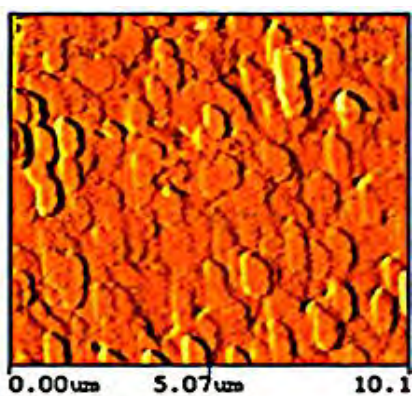
Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés précédemment. Or, nous pensons que sur le plan morphologique, le dopage du TiO₂ à 5% de Pb provoque de faible rugosité, et donc une bonne structuration de la couche mince dopée à 5% de Pb. Il peut se révéler un avantage pour les propriétés optiques des couches minces.



(a) 600°C



(b) 800°C



(c) 1000°C

Figure. IV.19. Image du AFM en 2D et 3D des couches minces de TiO_2 dopées au Pb, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°, (c) 1000°C.

IV.1.4.7. Propriétés optiques

IV.1.4.7.1. Analyse UV-visible en mode réflexion

La figure. IV.20 (a, b et c) représente les spectres de réflexions de couches minces de TiO₂ dopées au Pb et traitées aux températures 600, 800 et 1000°C. Les spectres de réflexions montrent plusieurs bandes d'absorption, la bande située entre 350-500 nm est liée à la morphologie de la structure de TiO₂. Ces résultats sont en corroboration avec les travaux [168]. À la température de recuit 600°C ; la morphologie est constituée de deux phases anatase et rutile. Par contre aux autres températures, elle est formée en plus de ces deux phases, de la phase PbTiO₃. Nous notons sur ces spectres un shift vers les grandes longueurs d'onde, Ceci est due probablement à l'incorporation du plomb dans la matrice de TiO₂. Ces résultats révèlent que l'addition du Pb dans la matrice de TiO₂ provoque une décroissance du gap optique et un shift de la bande d'absorption vers la région visible du spectre solaire. Ces résultats est en accord avec celle trouvées dans la littérature [19]. Donc, nous pouvons conclure que le dopage au plomb cause une diminution du gap optique de TiO₂ et il améliore ainsi les propriétés optiques de l'oxyde de titane.

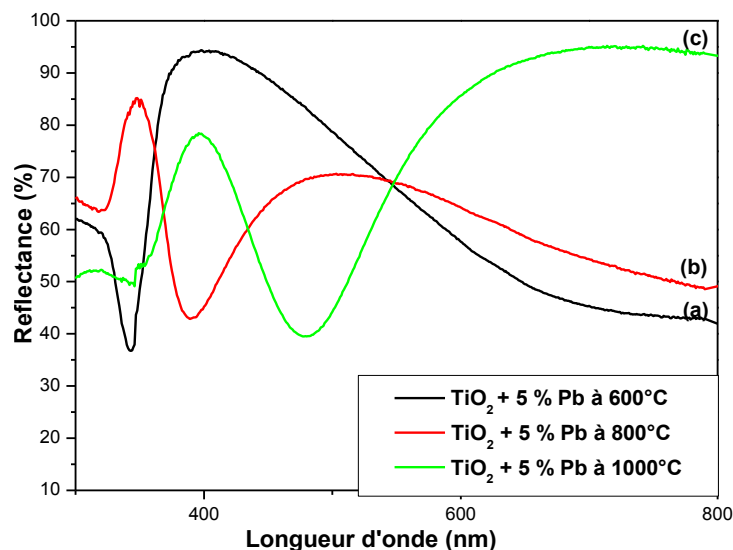


Figure IV.20. Spectres de réflexions de différentes couches minces de TiO₂ dopées au 5 %Pb et traitées pendant 2h aux températures 600, 800 et 1000°C.

IV.1.4.7.2. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des couches minces de TiO₂ dopées au Pb et traitées aux températures 600, 800 et 1000°C sont représentés sur la figure IV.21. Nous distinguons la présence de quatre bandes émissions UV relativement intenses. Elles sont situées à 543,57 nm (2,27 eV), 584,36 nm (2,12 eV), 612,01 nm (2,02 eV) et 642,23 nm (1,92 eV), respectivement. L'intensité PL des couches minces de TiO₂ dopées aux Pb croît avec l'élévation de la température de recuit. Alors que l'addition du plomb dans la matrice du TiO₂ provoque un décalage des bandes d'émissions vers les grandes longueurs d'onde (faible énergie). En plus de l'émission verte et jaune, nous remarquons un déplacement des courbes vers le domaine d'UV visible. Ces bandes des émissions sont attribuées aux émissions des excitons de plomb provoquant des niveaux d'impuretés dans la matrice de TiO₂ [169-171].

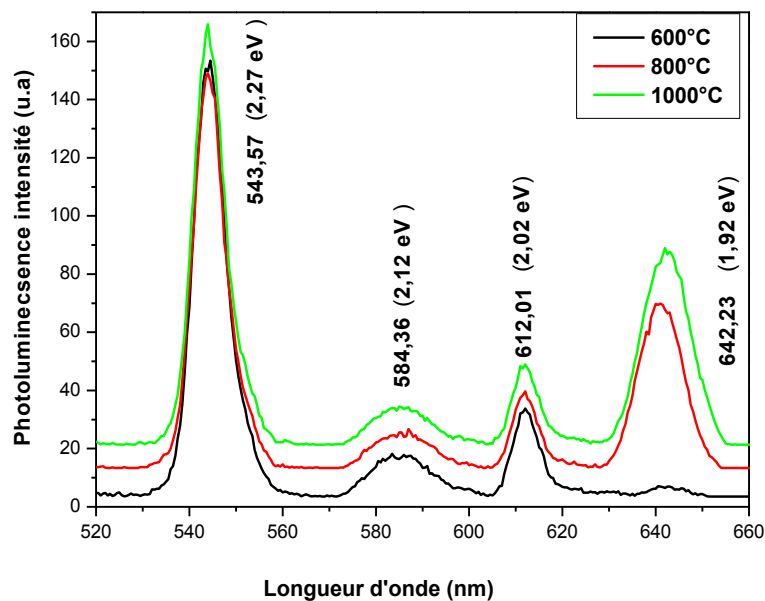


Figure IV.21. Spectres de Photoluminescences de différentes couches minces de TiO₂ dopées au Pb et traitées pendant 2h aux températures 600, 800 et 1000°C.

IV.1.4.8. Propriétés électriques

IV.1.4.8.1. Courant-tension $I=f(V)$: Détection de gaz

La figure IV.22 présente la réponse électrique des couches minces TiO₂ dopées au Pb, en présence et absence du gaz CO₂. Nous remarquons un décalage entre les trois courbes de courant-tension prise sur l'échantillon avant et après injection du gaz CO₂. Sachant qu'un détecteur est défini comme étant un matériau dont au moins une de ses propriétés change

lorsqu'il est soumis à un environnement gazeux et généralement on parle de propriétés électriques et plus particulièrement de résistance électrique. Donc, cette différence entre les courbes indique que les couches minces de TiO_2 dopées au Pb sont sensibles à la présence du gaz CO_2 et peuvent alors présenter un intérêt dans la détection de gaz.

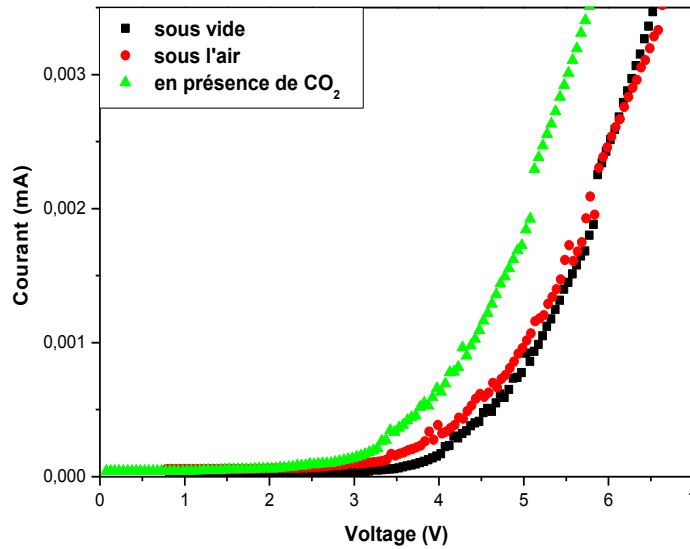


Figure IV.22: *Mesure de Courant-tension de (TiO_2 : 5 % Pb) sous vide, sous air et en présence du gaz CO_2 .*

À partir de ces résultats, nous avons tenté d'étudier la réponse de ces échantillons lors du changement de pression du gaz CO , injecté de 1 ppm à 5 ppm. Les résultats sont présentés sur la figure IV.23.

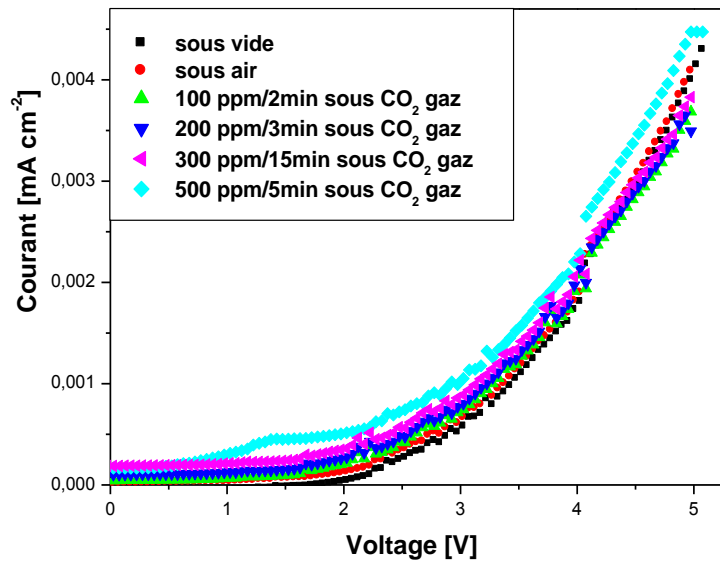


Figure IV.23: Mesure de courant-tension de (TiO_2 : 5 % Pb) en présence du gaz CO_2 avec différentes pressions

Les courbes courant-tension $I=f(V)$ illustrent un décalage entre les courbes prises sans, avec injection de gaz CO_2 et à différentes pressions (figure IV.27). Cette différence entre les réponses électriques prouve la sensibilité des couches minces en présence du gaz CO_2 et également l'effet de la pression du gaz injecté sur la réponse électrique des couches minces de TiO_2 dopées au Pb. Lors du passage de la pression de 1 ppm à 5 ppm, nous notons que le courant augmente. Ces résultats montrent un régime de saturation de la surface des couches minces par le gaz adsorbé. Donc, la meilleure réponse est obtenue à la pression de 5 ppm dans le cas des couches minces de TiO_2 dopées au Pb. Celles-ci sont alors susceptibles d'être utilisées dans la détection des faibles concentrations de gaz CO_2 . Ce résultat offre une perspective de réaliser des détecteurs très sensibles à la moindre petite fuite de gaz, d'autant plus que l'expérience a montré que les couches minces reviennent à leur état initial après disparition du gaz injecté.

CHAPITRE V

Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Zinc (Zn)

Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Zinc (Zn)

V.1. Caractérisation structurales

V.1.1. Caractérisation des solutions

Les résultats de la viscosité et du PH de la solution du dépôt sont consignés dans le Tableau V.1. Les mesures ont été effectués régulièrement chaque jour jusqu'au quinzième jour de la synthèse de la solution. Les résultats obtenus montrent une augmentation considérable de la viscosité, elle passe d'une valeur de 10 mPa.s, le jour de la synthèse à une valeur de 95 mPa.s le quinzième jour de celle-ci.

Tableau. V.1: Variation de la viscosité et du PH de la solution du dépôt.

Température	L'âge de la solution	η en (mPa.s)	PH
<i>ambiante</i>	<i>0 jour</i>	<i>10</i>	<i>3,27</i>
	<i>1 jour</i>	<i>12</i>	<i>3,12</i>
	<i>7 jours</i>	<i>28</i>	<i>3,04</i>
	<i>10 jours</i>	<i>45</i>	<i>2,34</i>
	<i>15 jours</i>	<i>95</i>	<i>2,10</i>

V.1.2. Caractérisation des poudres (Xérogels)

V.1.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de suivre son évolution structurale avec la température, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC), par balayage à faible vitesse ($5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) entre la température ambiante et 700°C (Figure. V.1).

Les courbes d'analyse thermique des xérogels de TiO₂ non dopé (figure.V.1.a) ainsi que celle dopé avec 5% de Zn (figure.V.1.b) montrent un comportement différent dans leur perte de poids. Pour le cas non dopé on observe un pic endothermique centré à 120°C dû à la déshydratation des matières organiques comme l'eau et l'alcool et butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion des éléments organiques; et un pic exothermique centré à 340°C pour le Xérogel de TiO₂ correspond à la cristallisation de l'oxyde de titane.

Pour les Xérogels de TiO_2 dopé à 5 % Zn, nous remarquons la formation de quatre pics endothermiques et deux pics exothermiques. Les pics endothermiques centrés à $100^\circ C$, $250^\circ C$ et $290^\circ C$ sont attribués à l'élimination de l'eau et de l'alcool adsorbé et à la décomposition thermique du butanol ainsi que la carbonisation ou la combustion de l'acide et aussi à des résidus de matières organiques, à l'exception de celui localisé à $634^\circ C$ qui est attribuer à la formation de la phase $ZnTiO_3$. Solmaz et al [172] ont trouvé que la phase $ZnTiO_3$ se forme à partir de la température $600^\circ C$, alors que, Z. Liu et al [173] ont montré qu'à une température inférieure de $645^\circ C$ la phase $ZnTiO_3$ se décompose en phases Zn_2TiO_4 et rutile. Les deux pics restant sont exothermiques et centrés à $420^\circ C$ et $560^\circ C$. Ces derniers correspondent à la cristallisation de l'oxyde de titane [111, 112, 174].

Cette analyse montre un recuit à une température égal ou supérieur à $350^\circ C$ est largement suffisant pour la cristallisation de la poudre d'oxyde de titane dopée au Zn. Nous pouvons donc conclure que l'introduction du zinc dans le TiO_2 retard la cristallisation d'oxyde de titane et la décomposition des composés organiques résiduels.

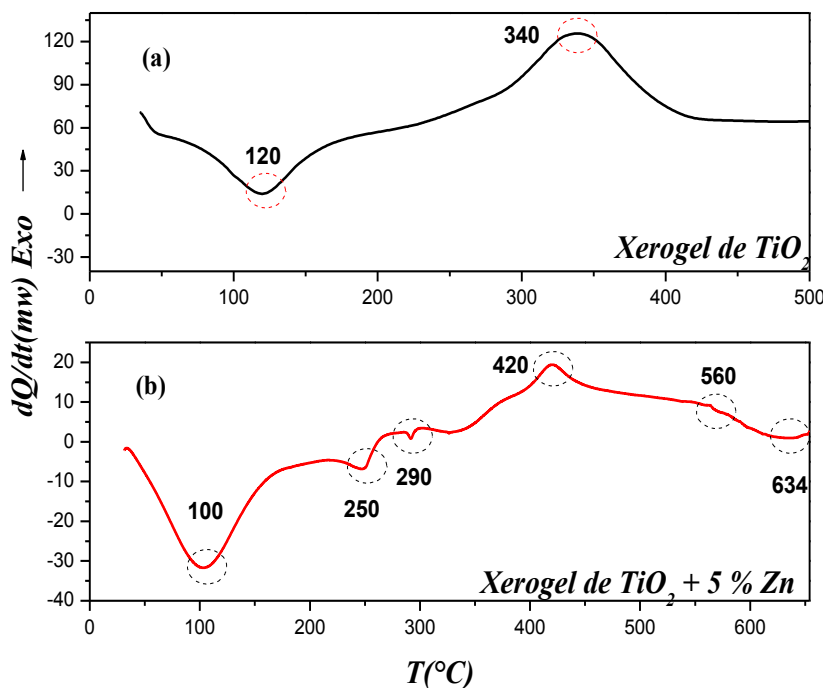


Figure. V.1 Courbe d'analyse thermique des Xérogels

V.1.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)

La figure V.2 montre l'évolution des diagrammes des rayons X des xérogels de TiO₂ non dopé (Figure V. 2.a) et celui dopé au Zn (Figure V.2.b). L'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de titane non dopé, obtenu après un vieillissement à l'air pendant 6 mois, montre que la structure de celle-ci est amorphe (Fig. V.2a). Alors que, l'ajoute de 5% de Zn (Fig. V.2b) dans le TiO₂ conduit à la formation de la structure cristalline avec une grande prédominance d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101). Donc, le dopage du TiO₂ à de 5 % Zn provoque un changement de la structure cristalline des phases, la taille des grains et la distribution de la morphologie [175].

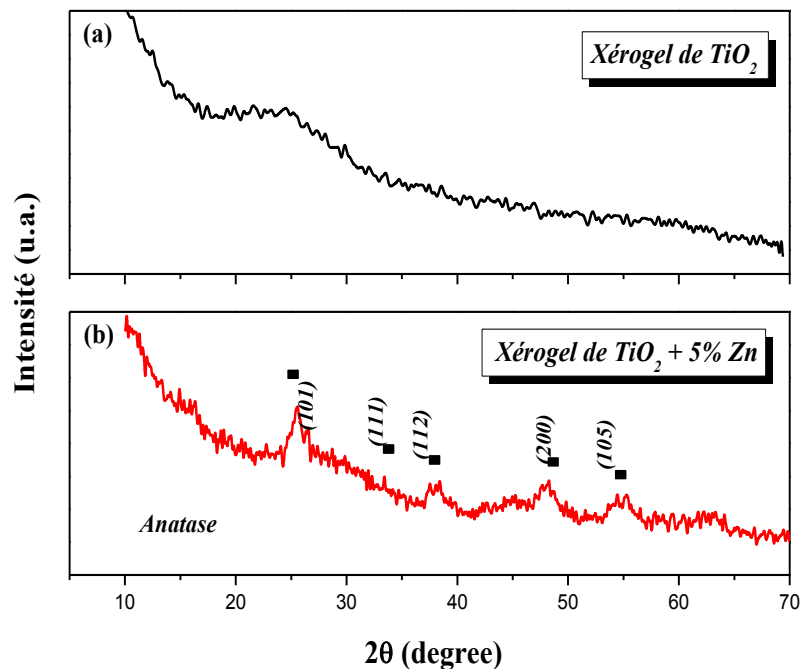


Figure. V.2 Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de TiO₂ non dopé (a) ainsi que celui (b) dopé à 5% Zn.

V.1.3. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Zn, à basse température

Le tableau. V.1 illustre les épaisseurs des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn, déposées sur des substrats en verre et recuits dans l'intervalle de températures 400-500°C. Nous notons que les épaisseurs évoluent avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage .

Tableau. V.1: Variation de l'épaisseur des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn en fonction de la température de recuit et du nombre des trempages

T (°C)	L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm			
	2 Trempages	4 Trempages	6 Trempages	8 Trempages
400	112	154	172	238
450	133	179	190	272
500	162	220	232	294

V.1.3.2. Diffraction des rayons X (XRD)

V.1.3.2.1. L'influence de l'épaisseur (nombre de trempages)

Les diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn, recuit à la température 400°C pendant 2 heures et pour différents nombres de trempages (2, 4, 6 trempages) montrent que toutes les couches minces cristallisent en structure anatase (Figure V.3). Nous enregistrons plusieurs pics de diffraction correspondant à celle-ci et les pics correspondant sont situés à 2θ (°) égal : 25.32, 35.47, 37.93, 41.81, 45.86, 48.35, 51.11, 54.17, 62.72°. Ils sont attribués aux plans : (101) (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204). L'intensité des pics croît rapidement avec l'augmentation du nombre de trempage (épaisseur). Ce résultat est une conséquence de l'élévation du taux de cristallinité du matériau.

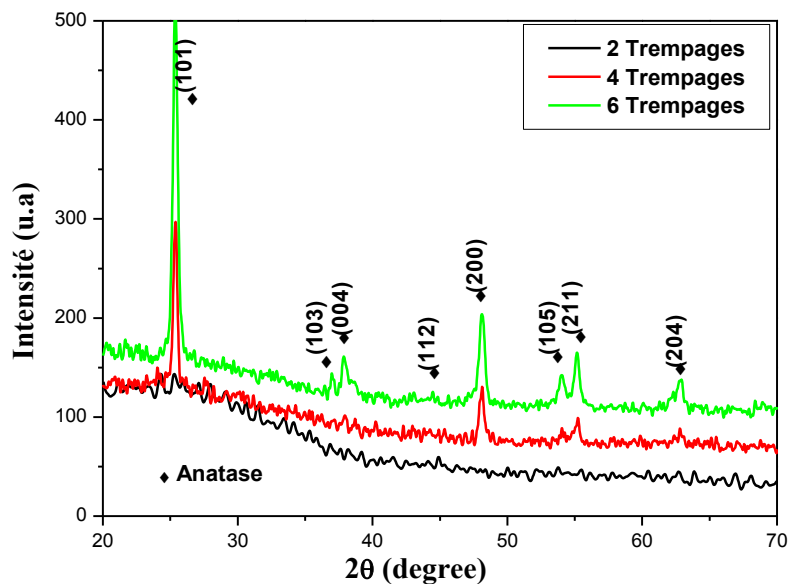


Figure. V.3. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Zn et traitées à la température 400°C.

V.1.3.2.2. L'influence de la température de recuit

L'évolution structurale des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn pour les températures de recuit : 400 (a), 450 (b) et 500°C (c) sont représenté sur la figure V.4. Nous observons divers plans réticulaires de la phase anatase et la phase titanate de zinc (ZnTiO₃) : (210), (101), (104), (004), (200), (116), (105), (204). L'observation des pics correspondant à la phase titanate de zinc est due à l'introduction des ions de Zn²⁺ dans la matrice de TiO₂. Il été indiqué que le zinc peut occuper les sites interstitielle dans le TiO₂, comme le rayon atomique de Zn²⁺ (0,74 Å) est grand que celui du Ti⁴⁺ (0,61 Å). Pareillement, nous remarquons que l'intensité des pics s'accroît rapidement en fonction de l'élévation de la température de recuit de 400°C à 500°C (Fig.V.a, Fig. V.5 b et V.5c). Cette élévation se traduit par l'augmentation du taux de cristallisation. Ces résultats sont en harmonie avec les travaux de Y. Wang et al. [176]. Cependant d'autres auteurs [177] ont montré que les couches minces de l'oxyde de titane dopées au Zn cristallisent à 800°C en phases anatase et titanate de zinc (ZnTiO₃).

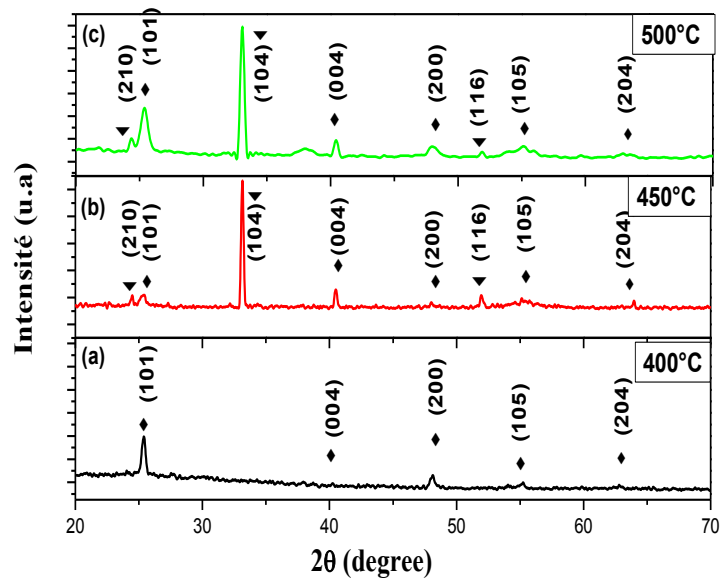


Figure .V.4. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Zn, traitées à différentes température de recuit pour 4 trempages. ◆: Anatase, ▼ : ZnTiO₃.

V.1.3.2.3. Détermination de la taille du cristalline

La taille des cristallites de l'oxyde de titane dopé à 5% de Zn en fonction de la température de recuit sont regroupés dans le tableau V.2. La taille a été estimée à partir de l'équation de Scherrer. Nous remarquons que la taille des cristallites diminue en fonction de la

température de recuit. Ces résultats en accord avec les résultats rapporté par J.-J. Zou et al [178].

Tableau. V.2 : valeur de la taille des grains et identification des raies de diffraction X des xérogels et des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn.

	Température (°C)	phase	(hkl)	d(nm)
<i>Xérogel de TiO₂ non dopé</i>		<i>Amorphe</i>		
<i>Xérogels de TiO₂ dopés à 5 % Zn</i>		<i>Anatase</i>	(101)	17,50
<i>Couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn</i>	400	Anatase	(101)	33,74
		ZnTiO ₃	(104)	84,72
	450	Anatase	(101)	25,31
		ZnTiO ₃	(104)	85,09
	500	Anatase	(101)	17,87
		ZnTiO ₃	(104)	53,28

V.1.3.3. Analyse des spectres Raman

La figure V.5 présente les spectres Raman de couches minces de TiO₂ dopées au Zn et traitées à différentes températures (400°C, 450°C et 500°C). Comme, on peut voir sur la figure. V.5, plusieurs modes de vibration correspondant à la phase anatase E_g, B_{1g} et A_{1g}, et ils sont centrés à : 144 cm⁻¹, 199 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ et 638 cm⁻¹ [179,180]. Au vu de ces résultats, nous notons que la cristallisation des couches minces s’amorce à partir de la température de recuit égale 400°C. A la température de recuit 500°C, nous observons que les pics associés aux vibrations des modes E_g de l’anatase sont bien résolus et beaucoup plus intense.

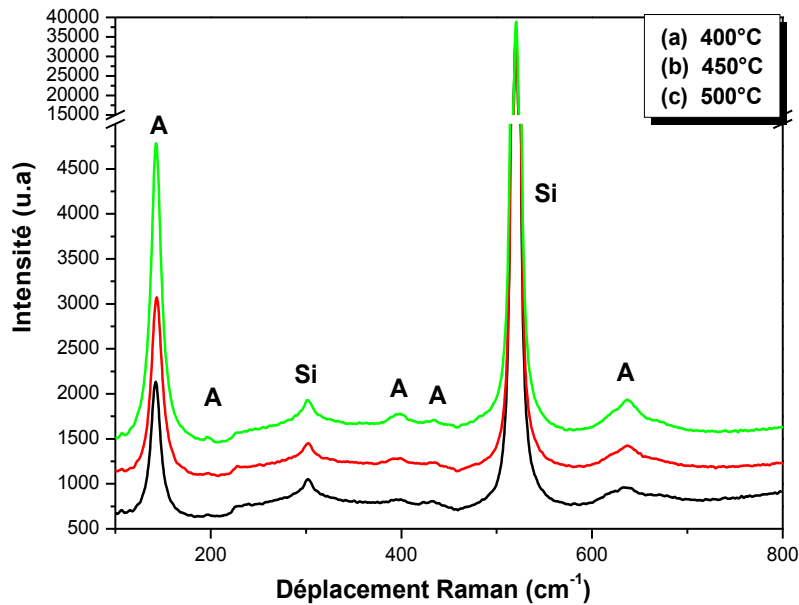


Figure. V.5. Spectres de Raman des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn, obtenues pour 4 trempages et traitées 400, 450 et 500°C.

V.1.3.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure V.6 représente les spectres infrarouges des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn et recuit à différentes températures (400°C, 450°C et 500°C). Les spectres montrent une bande située environs de 2070 cm⁻¹, qui est attribuée aux vibrations de groupements hydroxyles OH des molécules de l'eau. Tandis que les vibrations à 1650 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, 900 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ caractérisent les vibrations des liaisons Ti-OH. Alors que, les autres bands situées à 510 cm⁻¹ et 420 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibration des liaisons de Ti-O-Ti et O-Ti-O. Ces dernières vibrations sont attribuées à la cristallisation du dioxyde de titane et aux vibrations Zn-Ti-O [127,181-183].

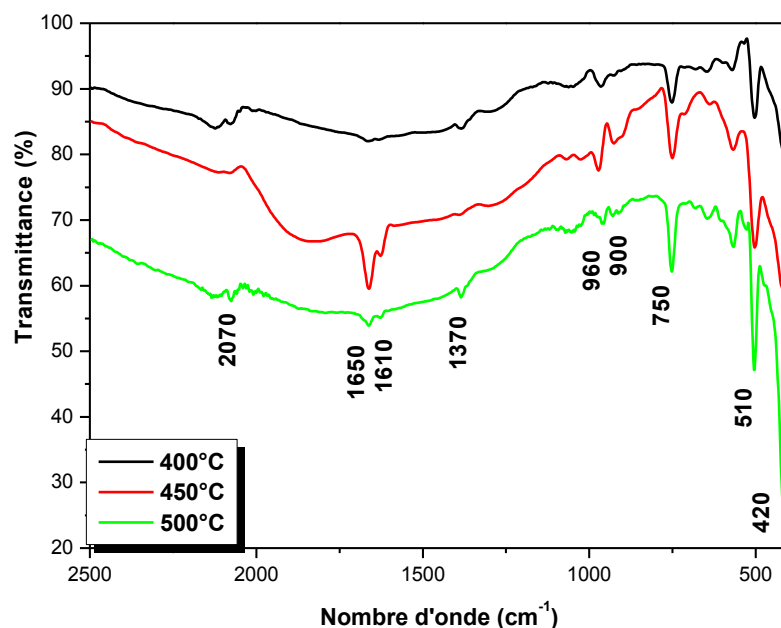


Figure. V.6. Spectres Infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn, pour 4 trempages et traitées à 400, 450 et 500°C.

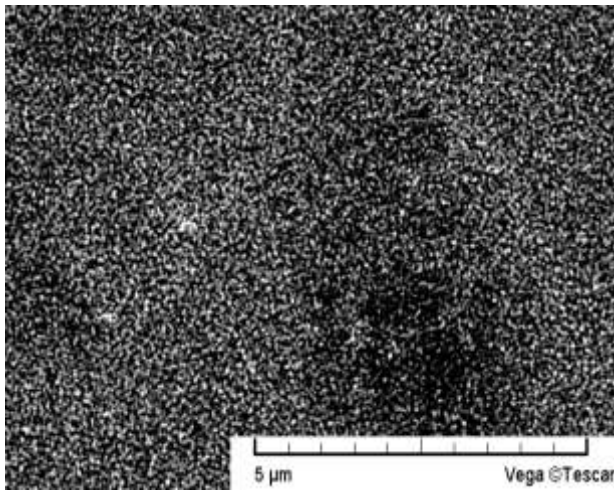
V.1.3.5. Observation de l'état de surface des films

V.1.3.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

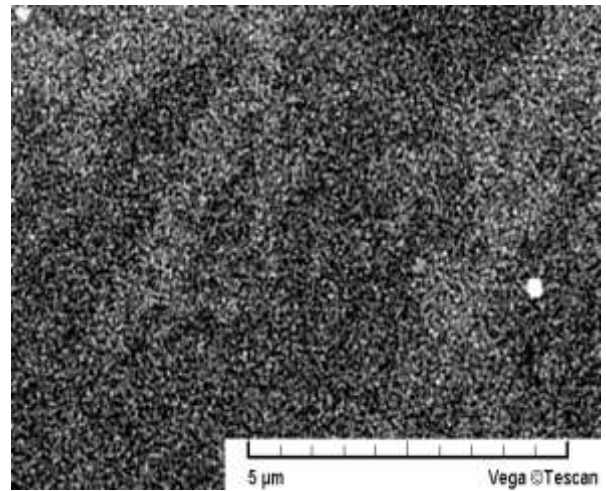
La figure V.7 illustre les micrographies des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn. Nous observons sur celle-ci une répartition homogène des nanoparticules. Ces derniers varient avec l'augmentation de la température de recuit. Nous notons en plus de l'effet de la température du traitement, une forte influence du zinc sur la morphologie de couches minces de TiO₂, de la taille des particules et la formation de la phase hexagonale ZnTiO₃.

V.1.3.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

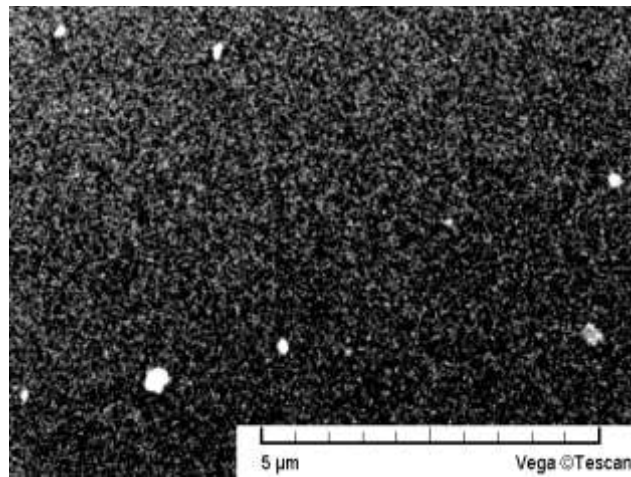
La figure. V.8 représente les images AFM à 2D et 3D des couches de TiO₂ dopées à 5% Zn. Sur les images 2D et 3D des couches minces, nous retrouvons les mêmes structures que ceux considérées par MEB, et nous observons aussi des amas des nanoparticules ainsi que des nanotubes qui ont des bases de demi-cercle fluctuant avec la température de recuit. Nous notons également que l'accroissement de la température de recuit et dopage au Zn provoquent la diminution de la taille des nanoparticules. La rugosité (RMS) de ces couches minces augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente, elle passe de 1,6 nm pour la température de recuit 400°C à 3,1 nm pour celle de 500°C.



(a) 400°C

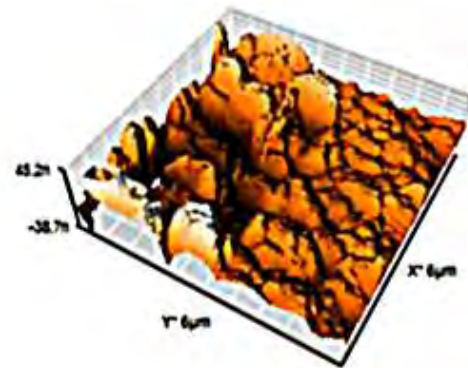
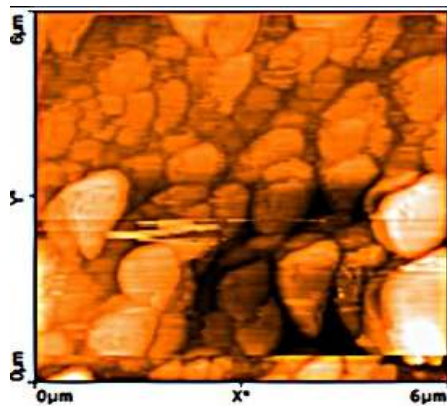


(b) 450°C

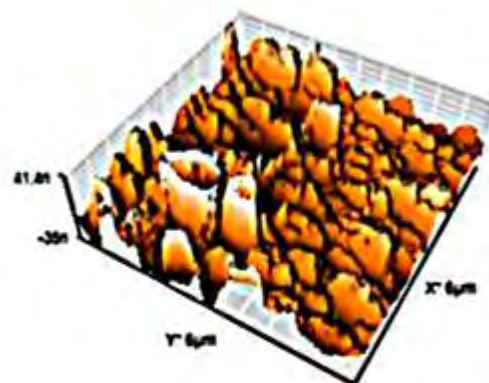
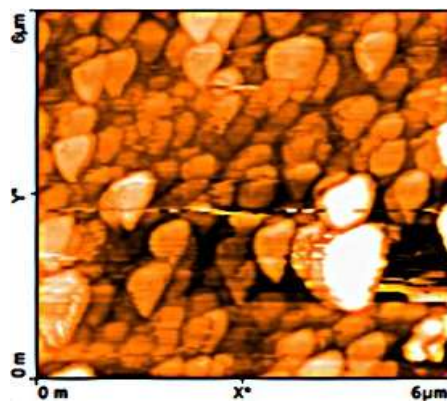


(c) 500°C

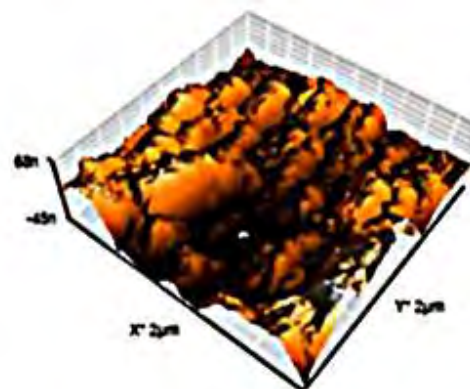
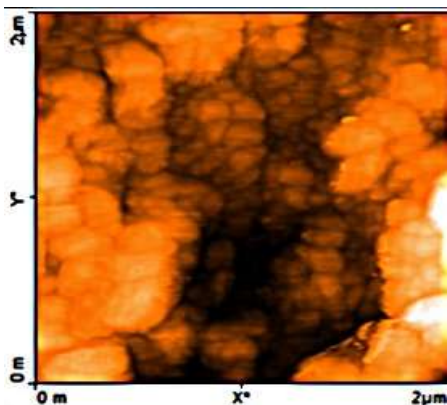
Figure V.7. Micrographies des couches minces de TiO₂ dopées au Zn, obtenues pour 4 trempages et différentes températures du recuit : (a) 450°C, (b) 450°C, (c) 500°C.



(a) 400°C



(b) 450°C



(c) 500°C

Figure V.8. Image du AFM des couches minces de TiO_2 dopé à 5 % Zn, obtenues pour 4 trempages et différentes températures de recuit: (a) 450°C, (b) 450°C, (c) 500°C

V.1.3.6. Caractérisation optique

V.1.3.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les caractérisations optiques ont été basées sur la de spectrophotométrie UV-Visible en mode transmission et en mode réflexion. En effet, comme il a été détaillé dans les chapitres précédents, l'exploitation des spectres nous permet de calculer les épaisseurs des films, ainsi que d'autres paramètres optiques tels que : seuil d'absorption optique, le gap d'énergie, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

✚ Analyse UV-visible en mode transmission

Sur la figure V.9, nous avons regroupés les spectres de transmission de TiO₂ dopées à 5% de Zn. Les films sont obtenus à différentes températures de recuits allant de 400 à 500 °C et pour différents nombres de trempages : 2, 4 et 6 trempages. Les spectres montrent l'influence de l'épaisseur et la teneur du dopant sur les propriétés optiques des couches minces de TiO₂. Le dopage au zinc, l'élévation de la température de recuit et l'épaisseur influence sur l'amplitude de transmission des courbes dans la gamme 300 et 800 nm. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous observons des franges d'interférences, qui deviennent prépondérantes en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur.

Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues aux multiples réflexions du rayonnement sur les deux interfaces du film. Nous notons un shift sur les spectres vers les grandes longueurs d'onde, qui est due à l'incorporation du zinc dans la matrice de TiO₂.

✚ Analyse UV-visible en mode réflexion

La figure V.10 présente la réflexion des couches minces traitées à différentes températures de recuit 400°C, 450°C et 500°C et à différents nombres de trempages (2, 4 et 6 trempages) dans la gamme de longueur 300-1200 nm. Sur la figure V.10, nous observons une forte augmentation de la réflexion dans la gamme UV-visible, puis elle diminue graduellement avec la croissance de la longueur d'onde. Nous constatons aussi que les franges de fluctuation s'intensifient avec l'élévation du nombre de trempages (épaisseur) et se réduisent avec l'augmentation de la température de recuit. L'effet de dopage de zinc est bien visible sur les spectres de réflexions par l'observation du décalage de spectres vers les grandes longueurs du à la l'introduction de Zn dans la matrice du TiO₂.

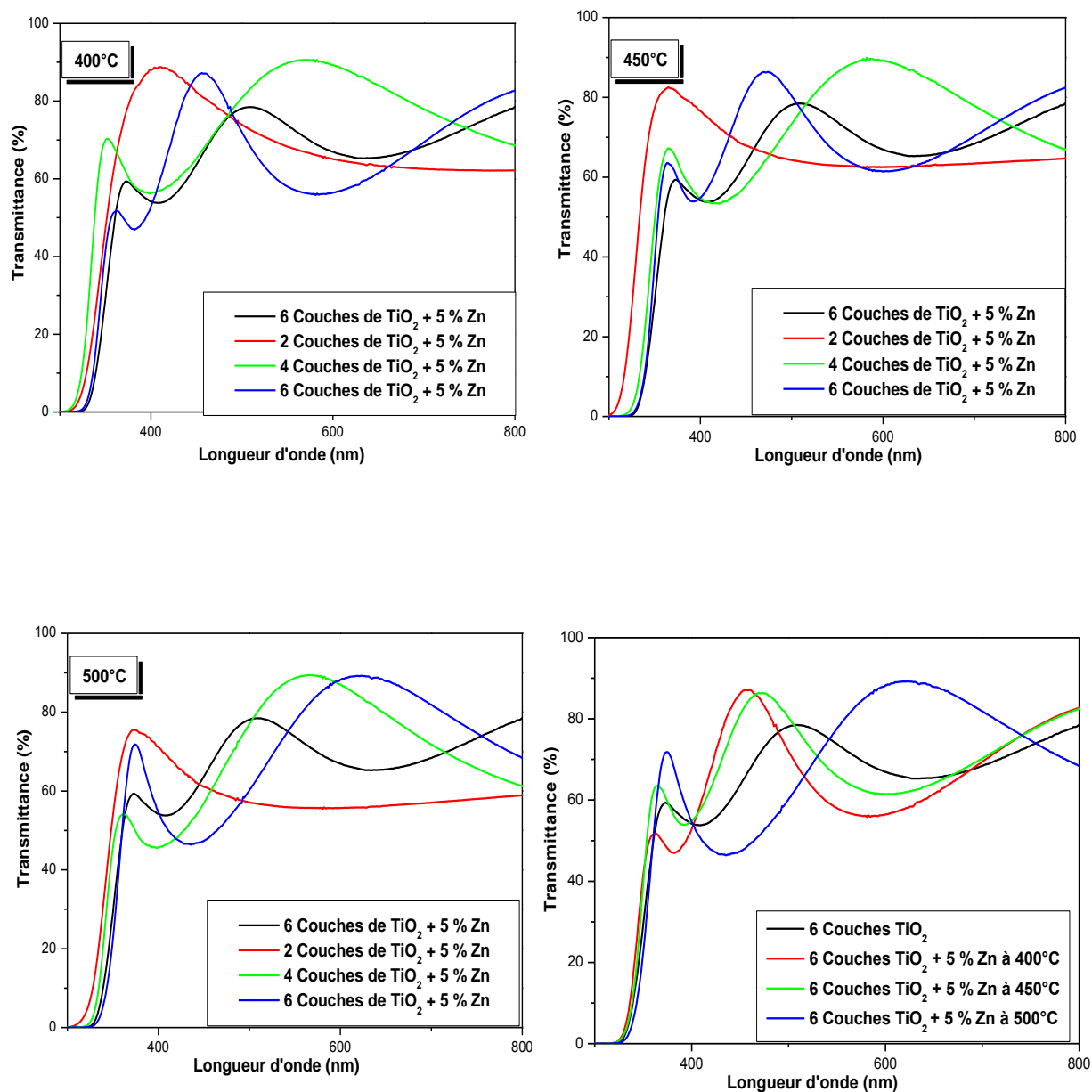


Figure. V.9. Courbes de transmissions de différentes couches minces de TiO_2 dopées au Zn et traitées pendant 2h à 400°C, 450°C et 500°C.

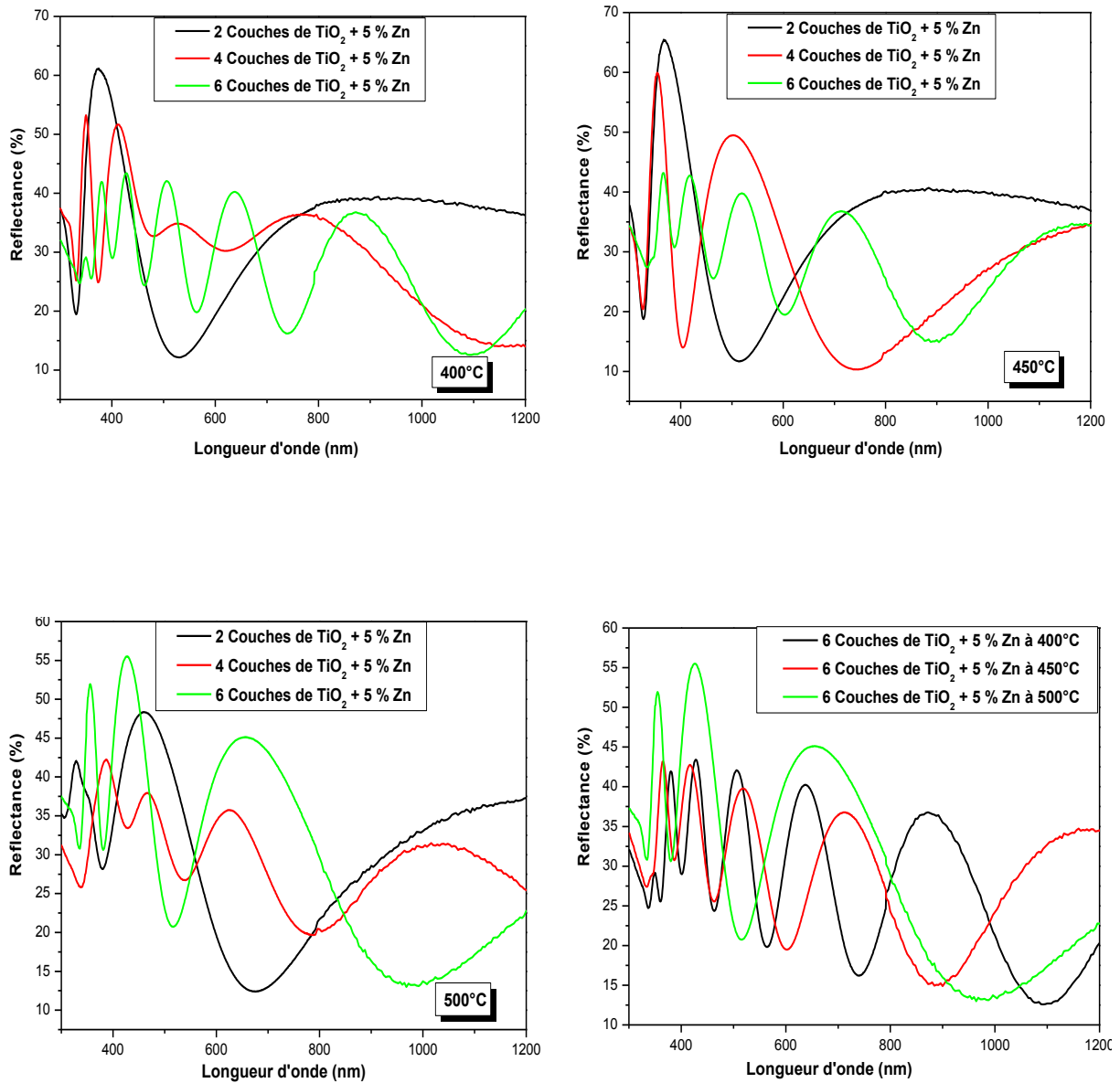


Figure. V.10. Spectres de réflexions de différentes couches minces de TiO_2 dopées au Zn et traitées à 400°C, 450°C et 500°C pendant 2h.

V.1.3.6.2. Ellipsométrie

✚ Calcul des paramètres optiques

Les figures V.11 et les figures V.12 illustrent les évolutions des constantes optiques (indices de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k)) des couches minces de TiO₂ dopées au Zn, en fonction de l'épaisseur et de la température de recuit, dans la gamme de longueur d'onde 200-1200 nm. Nous notons des variations de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde, ou dans le domaine UV-visible l'indice de réfraction croît, alors que le coefficient d'extinction décroît, et puis les deux constantes optiques (n et k) s'intensifient vers l'infrarouge. Nous relevons que la température de recuit influe aussi sur les constantes optiques (l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction), et nous remarquons que dans la région UV-visible l'indice de réfraction augmente considérablement et par contre le coefficient d'extinction diminue au fur à mesure que la température varie de 400°C à 500°C.

Cette augmentation de l'indice de réfraction peut être principalement attribuée à un arrangement et une augmentation de la taille des grains pendant le traitement thermique des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn.

a) Gap optique des couches minces

Nous observons sur le tableau V.3 que le gap optique décroît en fonction de l'épaisseur et la température de recuit. Cette diminution de gap optique de couches minces TiO₂ dopées au Zn est due à l'effet de dopage du Zinc introduit dans les couches minces d'oxyde de titane. D'ailleurs les auteurs [184] ont eux aussi révèlent que l'introduction de Zinc dans la matrice de TiO₂ réduire le gap optique et amélioré les propriétés solaire des films. La valeur de la bande interdite des couches minces passe de la valeur 4,67 eV à 2,67 eV.

Tableau. V.3. Variation de la bande interdite en fonction du nombre de trempage et de la température de recuit.

	Le Gap Optique (eV)		
	<i>2 Trempages</i>	<i>4 Trempages</i>	<i>6 Trempages</i>
400°C	4,67	3,88	3,79
450°C	4,23	3,56	3,27
500°C	3,69	3,35	2,67

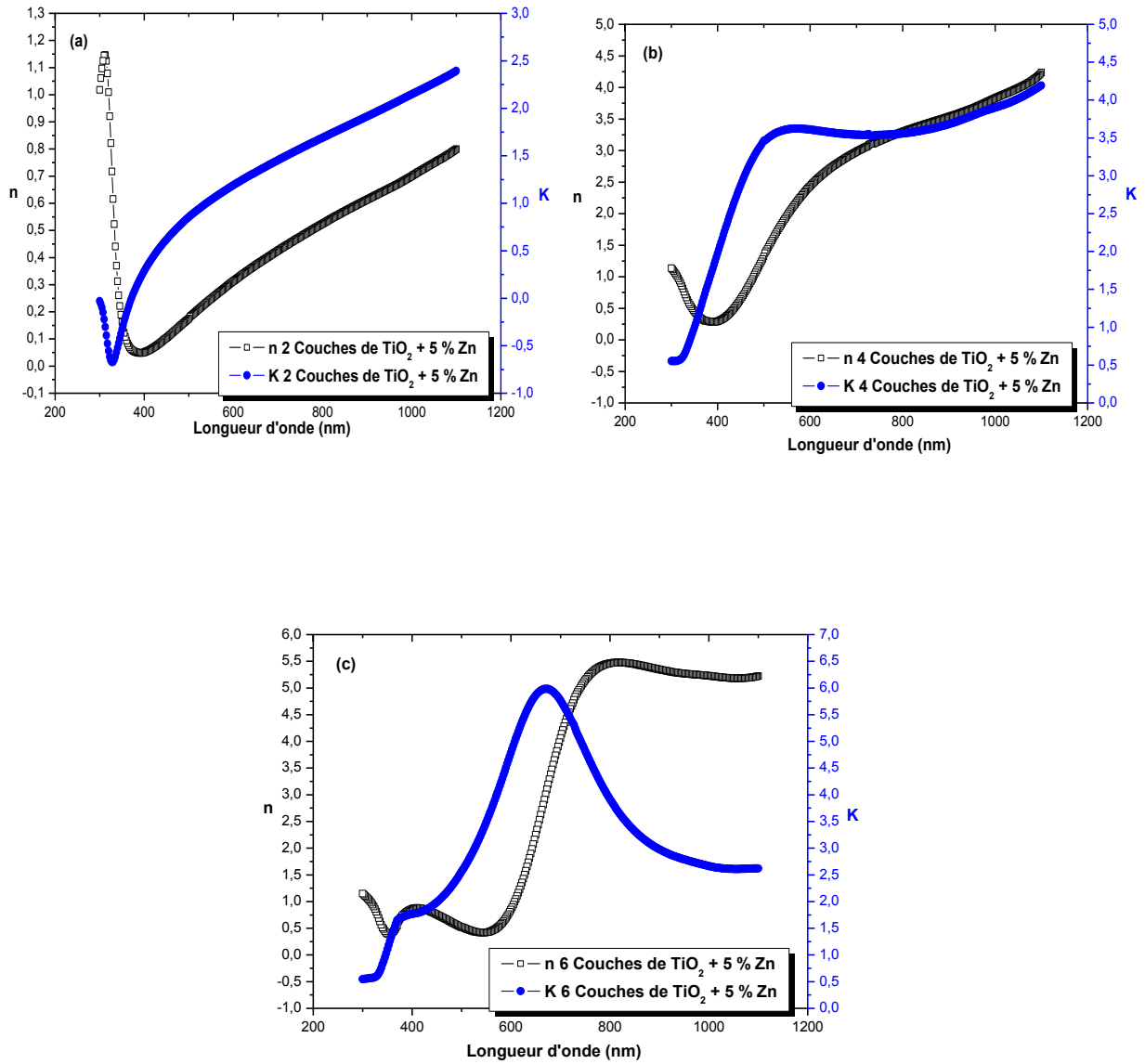


Figure. V.11. Indices optiques des couches minces de TiO_2 dopées à 5 % Zn, obtenues par SE pour différents nombre de trempages traitées à 500°C .

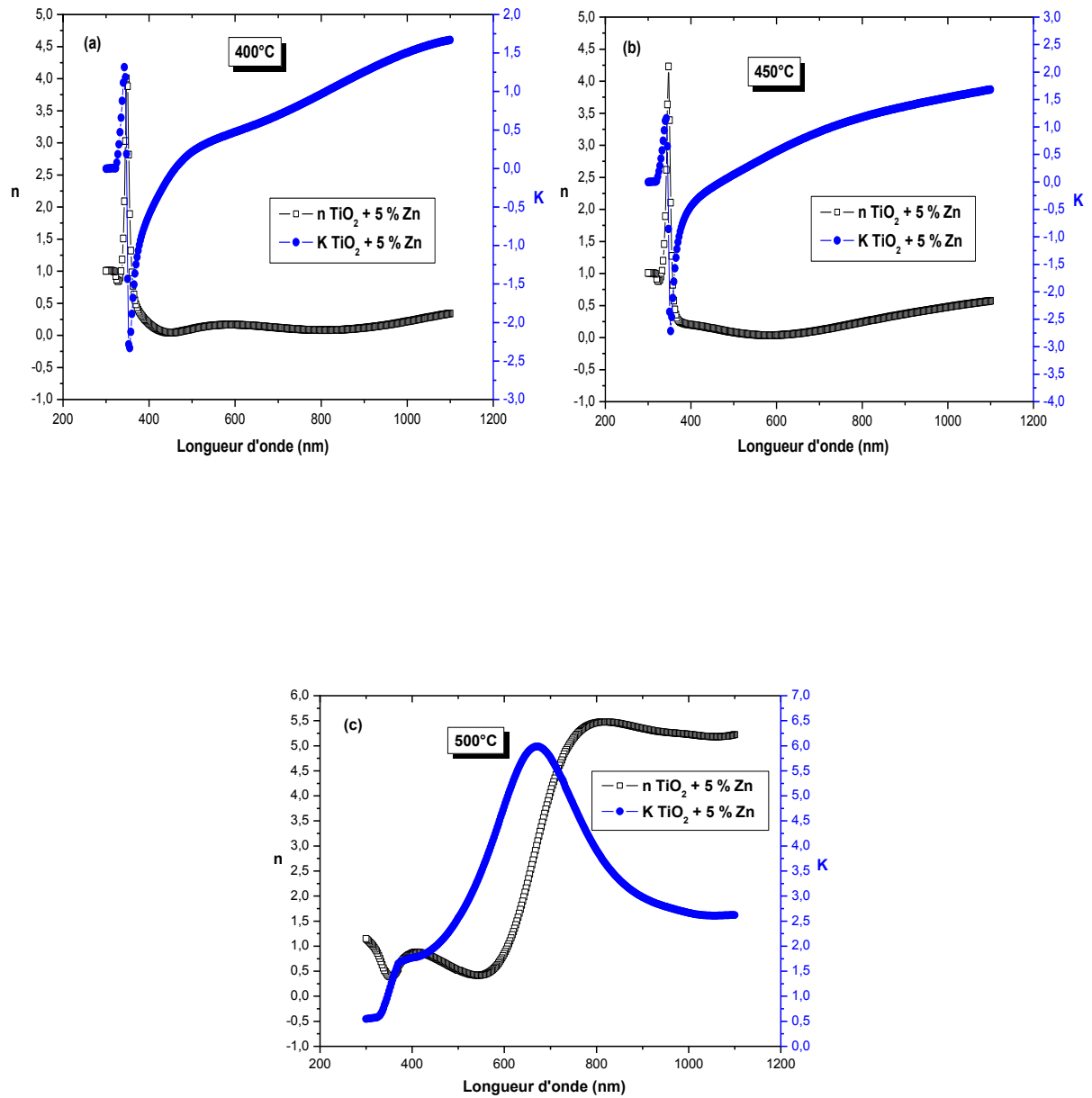


Figure. V.12. Indices optiques des couches minces de TiO_2 dopées à 5 % Zn, obtenues par SE : (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C.

V.1.3.6.3. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence de couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées aux températures 400, 450 et 500°C, pour différents nombre de trempages (2, 4 et 6) sont présentés sur les figure V.13a et figure V.13b. Toutes les figures montrent trois émissions centrées entre 400 et 500 nm, ces émissions sont attribuées aux couches minces de TiO₂ dopées au Zn. Elles sont dues à l'excitation entre band-band et la bande de valence ainsi qu'à la bande de conduction [185,186]. Nous notons, sur les figures, que l'intensité des pics diminue avec l'effet du dopage au Zinc, et elle diminue avec l'accroissement de l'épaisseur et la température de recuit.

Cette diminution est provoquée par l'influence du dopant, qui perturbe la surface de TiO₂ par la séparation de la combinaison photo-génération électron-lacune. Ceci est une conséquence de l'ajout du Zinc dans la matrice de TiO₂, qui crée des défauts sur la surface de couches minces et génère des charges paires électron-lacune causant la diminution de l'intensité de la photoluminescence. Ces résultats sont en bonne corrélation avec d'autres travaux [186-188].

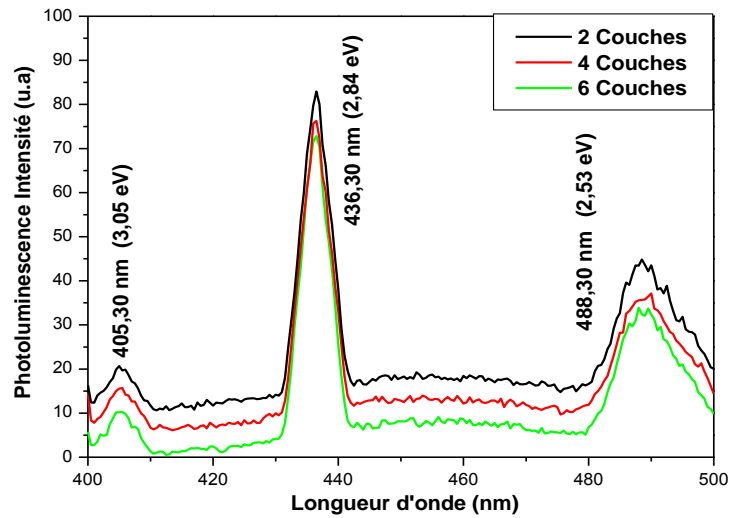


Figure. V.13a. Spectres de Photoluminescences de couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Zn, pour différentes trempages et traitées à 400°C pendant 2h.

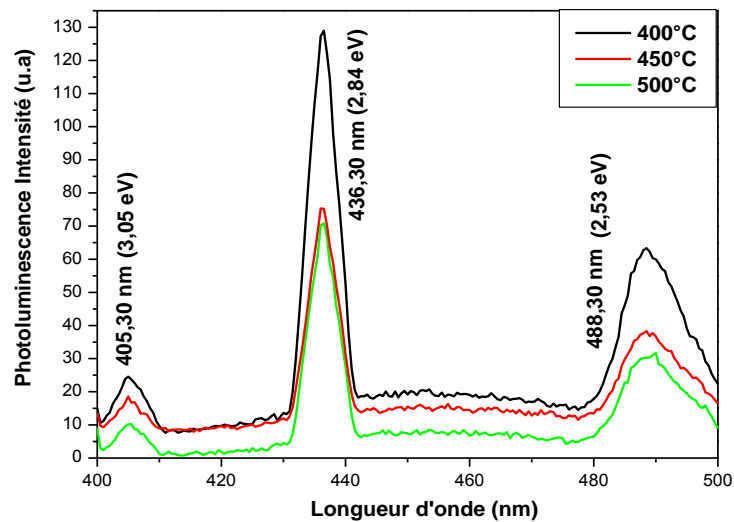


Figure. V.13b. Spectres de Photoluminescences de différentes couches minces de TiO₂ dopées au Zn et traitées à: 400°C, 450°C et 500°C pendant 2h.

V.1.4. Caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées au Zn, aux hautes températures

Sur le tableau V.4 sont consignées les épaisseurs mesurées des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées à 600, 800 et 1000°C. Nous constatons, comme dans le cas des couches minces dopées à l'Hg et au Pb, la diminution de l'épaisseur en fonction de l'élévation de la température de recuit.

Tableau. V.4: Variation de l'épaisseur des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn.

<i>T</i> <i>(°C)</i>	<i>L'épaisseur mesurée d (± 0.1) nm</i>
<i>600</i>	<i>230</i>
<i>800</i>	<i>165</i>
<i>1000</i>	<i>102</i>

V.1.4.2. Diffraction des rayons X

V.1.4.2.1. L'influence de la température de recuit

La figure V.14 montre les diagrammes de diffraction des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn, pour 4 trempages et traitées à différentes températures de recuits : 600, 800 et 1000°C. A température 600°C, nous observons des raies de diffraction situées à 2θ(°) : 24.70°, 32.47°, 37.55°, 45.61°, 47.43°, 53.50° et 54.91° qui sont attribués à la phase anatase et la phase titanate de zinc (ZnTiO₃) correspondant respectivement aux plans : (101), (104), (004), (202), (200), (105), (211) [189]. Par contre aux hautes températures 800°C et 1000°C, nous constatons que la phase anatase s'est transformée complètement en phase rutile et phase Zn₂TiO₄.

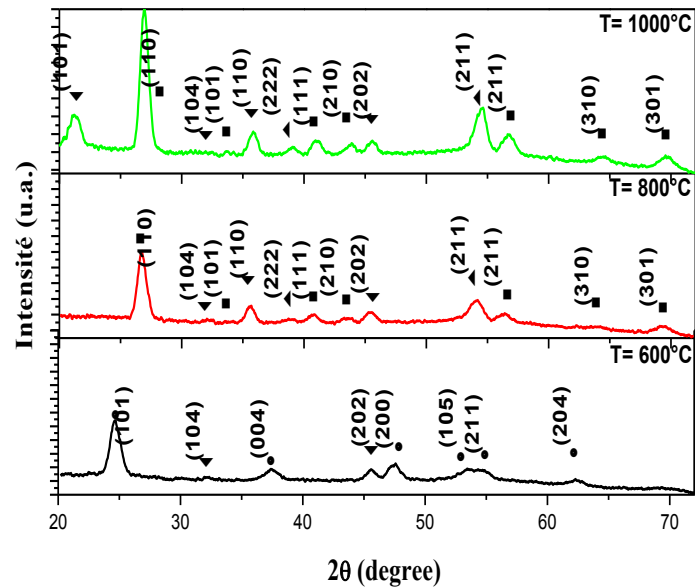


Figure. V.14. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO₂ dopées à 5% de Zn traitées à différentes température de recuit pour 4 trempages. ● : Anatase, ■ : Rutile, ▼ : ZnTiO₃, ◄ : Zn₂TiO₄.

V.1.4.3. Analyse des Spectres Raman

La figure V.15 étale les spectres Raman des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées dans l'intervalle de températures allant de 600 à 1000°C. À la température de recuit de 600°C, nous relevons uniquement les vibrations de la phase anatase et de celle de titanate de zinc (ZnTiO₃). La présence de la phase ZnTiO₃ confirme l'effet de dopage de Zinc sur les films de TiO₂. À partir de la température de 800°C, les spectres Raman font apparaitre, d'une part la présence de deux pics de vibrations qui exhibe 2 bosses situées à 138 cm⁻¹, 239 cm⁻¹. Et d'autres part, deux pics, qui sont relativement bien résolus et localisés à 445 cm⁻¹ et 612 cm⁻¹ et, correspondent à la phase ZnTiO₃ et la phase rutile respectivement. Pour la température de recuit 1000°C, nous remarquons sur les spectres Raman la présence des pics de vibrations correspondant aux phases rutile, ZnTiO₃ et Zn₂TiO₄. En guise de conclusion, nous pouvons dire que l'ajout du zinc dans la matrice de TiO₂ généré la transformation de la phase anatase-rutile à une basse température égale 600°C et aux températures supérieures à celle-ci il provoque, en plus de formation de la phase rutile, la constitution des phases ZnTiO₃ et Zn₂TiO₄.

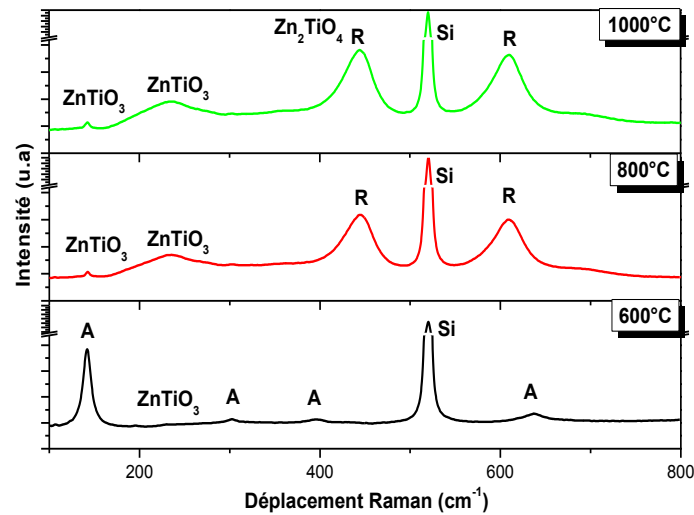


Figure. V.15. Spectres de Raman des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn, obtenues pour différentes températures de recuit (600, 800, 1000°C) pour 4 trempages.

V.1.4.4. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La figure.V.16 présente les spectres infrarouge de couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées à différentes températures de recuit 600, 800 et 1000°C. Les bandes situées au voisinage de 1180 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations Ti-OH [190]. Alors que, les bands placées à 920 cm⁻¹, 750 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 514 cm⁻¹, 430 cm⁻¹ caractérisent les vibrations des liaisons Zn-O-Ti, Ti-O et Zn-O. Par contre, la band situé à 514 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration Ti-O de titanate de zinc (ZnTiO₃) [191-193]. Tandis que, la band de vibration localisée à 430 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de poly-hydrate ZnO₄ [182, 183,194-196].

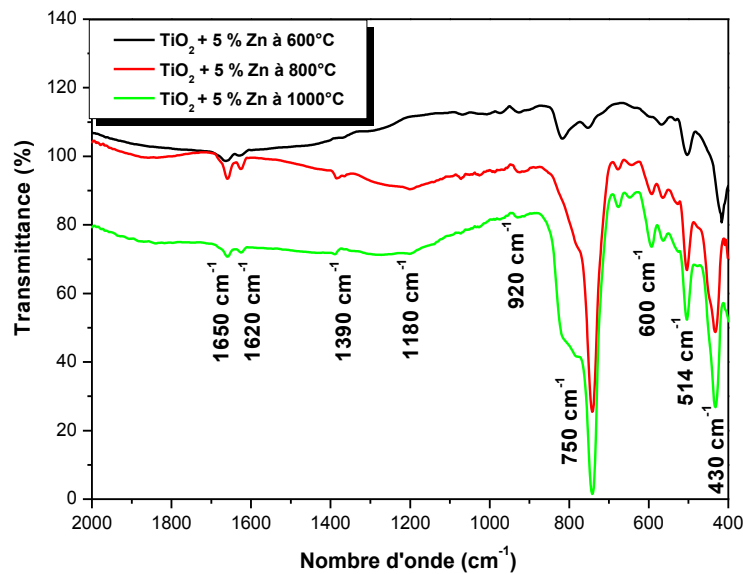


Figure. V.16. Spectres Infrarouge des couches minces de TiO₂ dopées à 5% Zn, traitées à différentes températures de recuit : 600, 800 et 1000°C.

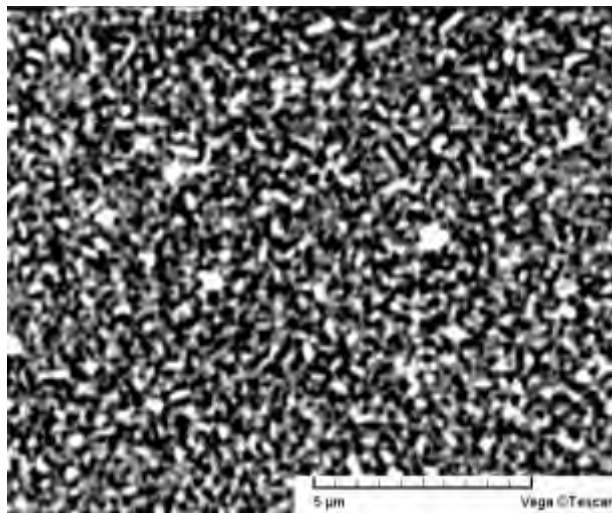
V.1.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

V.1.4.5.1. L'influence de la température de recuit

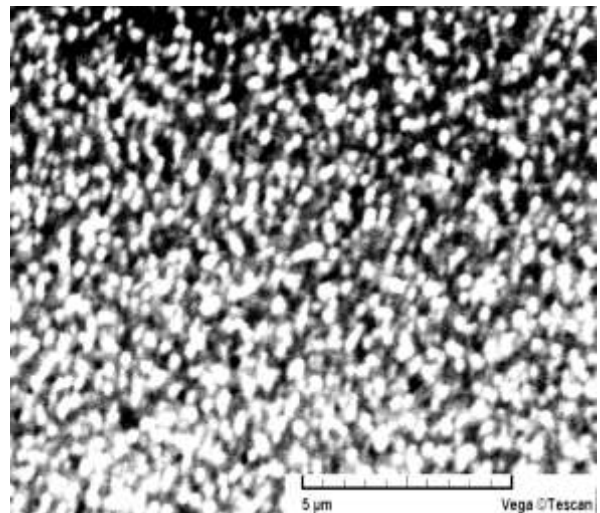
Les couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. La figure V.17 représente la morphologie de surface des couches minces traitées à différentes températures (600°C-1000°C). Sur toutes les micrographies, nous observons que les couches minces présentent des structures de cristallisation. A la température 600°C, nous constatons que la micrographie (Figure V.17.a) montre une structure poreuse. Aux hautes températures celles-ci révèlent des nanostructures sous forme des rodes ou bien des nanofils. Nous notons l'apparition de différentes formes en fonction de l'élévation de la température de recuit. Nous constatons que les nanopores sont liés aux joints de grain des couches minces traitées à la température 600°C (Figure V.17.a). Aux températures 800 et 1000°C, la surface des films devienne granulaire et les grains évoluent régulièrement, ou les petits grains commencent à coalescer entre eux pour donner naissance à des gros grains sous forme de nanofils. La taille de ces nanofils augmente avec l'élévation de la température de recuit (Fig. V.17.b et 17.c). L'augmentation de la température de recuit augmente l'agglomération des grains avec l'augmentation de la mobilité de surface qui permet la formation de gros grains en limitant la densité de joints de grains et les grains deviennent plus en plus des fils (Fig. V.17.c et 17.d).

V.1.4.6. Microscopie à force atomique (AFM)

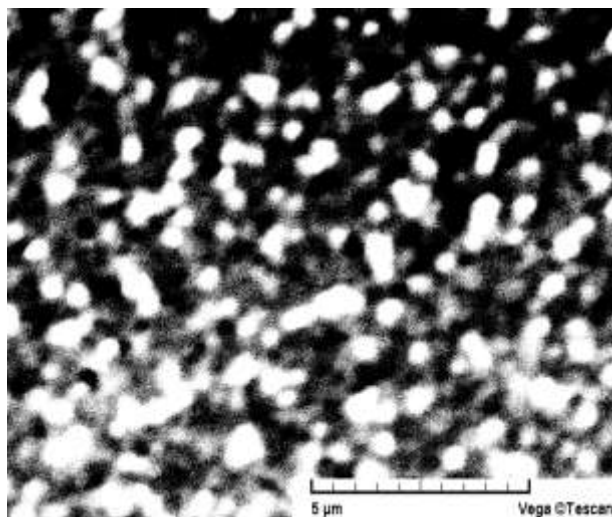
Les micrographies des surfaces des couches de TiO₂ dopées à 5 % Zn obtenues par microscopie électronique à force atomique sont présentées dans la figure V.18. Cette dernière présente l'évolution de la rugosité de la surface des films en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Ceci est dû à la coalescence des grains résultant de l'augmentation de la température provoquant la croissance des particules beaucoup plus énergétiques. Tandis que, nous observons aussi l'augmentation de la rugosité en fonction de la température de recuit et la taille des grains à la surface évolue différemment (Figure. V.18 a et V.18 b). Pour la haute température, nous constatons que la taille des grains est inhomogène et leurs formes deviennent de plus en plus des rodes ou bien des fils sur la surface des films (Figure.V.18c et Figure.V.18d).



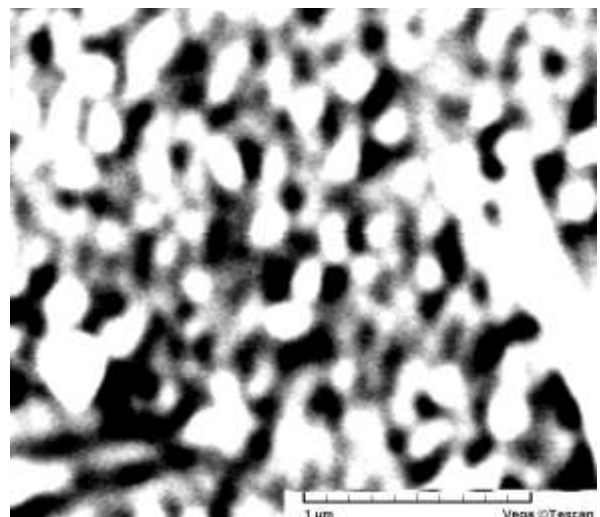
600°C (a)



800°C (b)

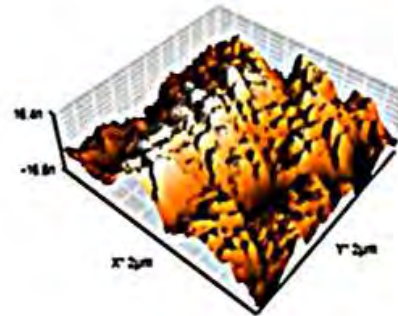
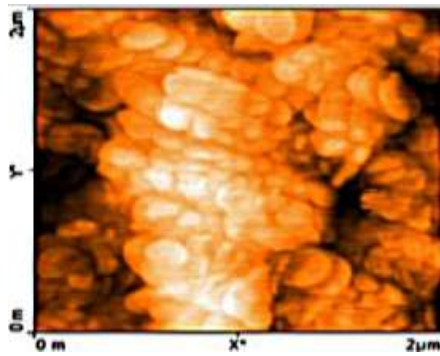


1000°C (c)

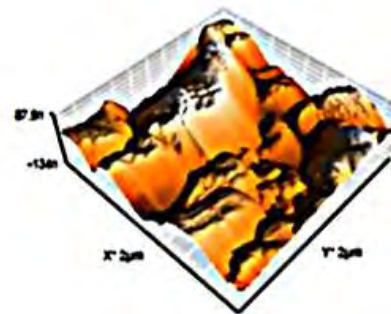
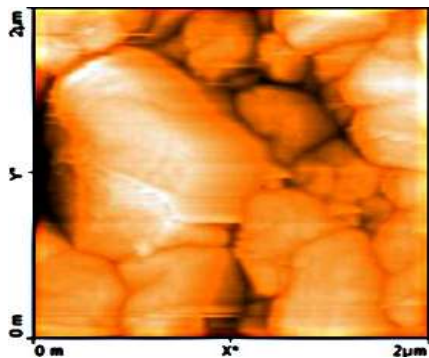


1000°C (d)

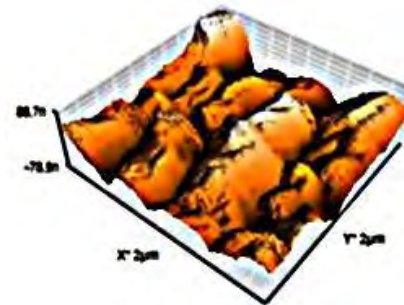
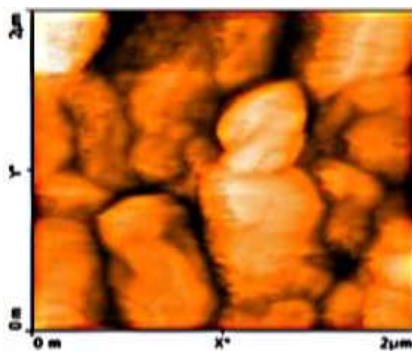
Figure V.17. Micrographies des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn, obtenues pour 4 couches et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°C, (c) et (d) 1000°C.



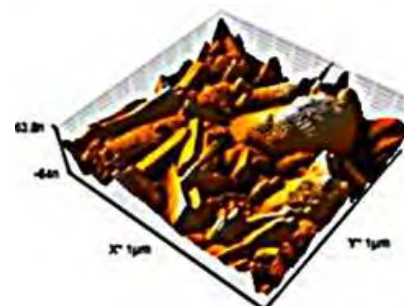
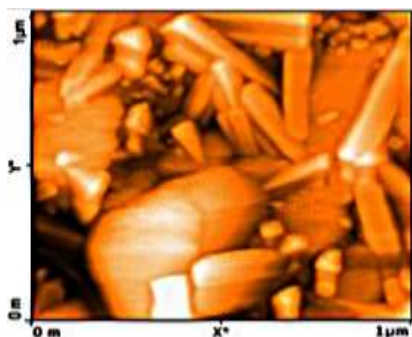
(a) 600°C



(b) 800°C



(c) 1000°C



(d) 1000°C

Figure V.18. Micrographie AFM en 2D et 3D des couches minces de TiO₂ dopées au Zn, obtenues pour 4 trempages et différentes température du recuit (a) 600°C, (b) 800°, (c) et (d) 1000°C.

Sur le Tableau. V.5, nous avons regroupé la rugosité (RMS) des couches de TiO₂ dopées au Zn, pour les différentes températures de recuit.

Tableau. V.5 : Les valeurs de la rugosité minimale (RMS) des couches de TiO₂ dopées à 5 % Zn, pour différentes température de recuit (400-1000°C).

TiO ₂ + 5 % Zn	Température (°C)	400°C	450°C	500°C	600°C	800°C	1000°C
	RMS (nm)	1,6	2,3	3,1	9,5	20,3	35,7

Sur le tableau. V.5, nous notons que la rugosité augmente avec la température de recuit. Cela est dû à la taille des grains des films qui augmente avec la température de recuit. La taille des grains devient plus large et les formes des particules évoluent de façon de plus en plus régulières. L'accroissement de la température de recuit conduit à une mobilité importante de la surface, et permet donc la formation de gros grains en limitant la densité de joints de grains. Ce comportement est connu et a été également remarqué dans le cas de travaux de S. Yuan et al. [197].

V.1.4.7. Propriétés optiques

V.1.4.7.1. Analyse UV-visible en réflexion

L'analyse UV- visible en réflexion de couches minces de TiO₂ dopées au 5 % Zn en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure V.19. Les spectres de réflexion montrent une forte absorption à la longueur d'onde inférieure à 400 nm. Nous constatons sur les spectres un shift vers les grandes longueurs. Ce phénomène est dû à l'introduction de zinc dans la matrice de TiO₂, qui excite l'absorption de la lumière dans le domaine visible et aussi accompagné d'une diminution de gap optique.

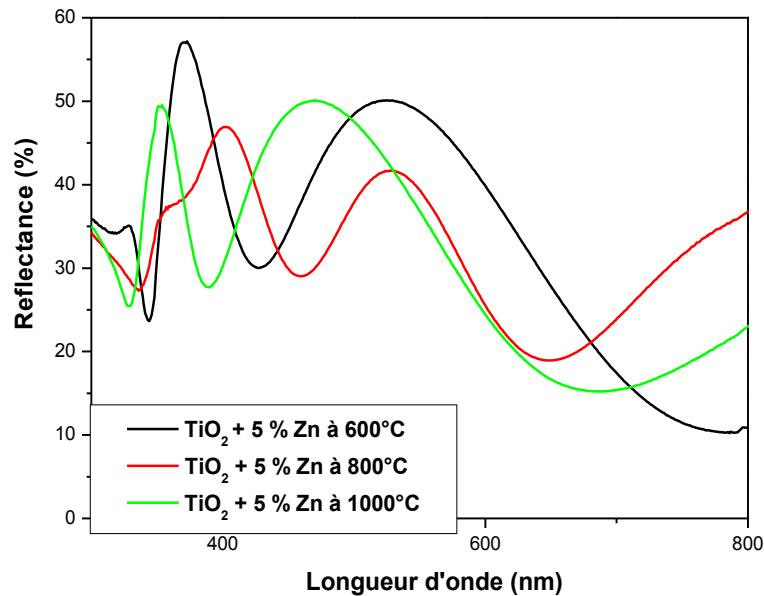


Figure. V.19. Spectres de réflexions de différentes couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées à 600°C, 800°C et 1000°C pendant 2h.

V.1.4.7.2. Photoluminescence

La photoluminescence de couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn et traitées dans le domaine de températures 600-1000°C est illustrée sur la figure V.20. Nous remarquons quatre bandes d'émissions situées à 543,57, 586,09, 612,16 et 642,23 nm, correspondant respectivement aux énergies 2,27, 2,12, 2,02 et 1,93 eV. Les spectres d'intensité PL des couches minces de TiO₂ dopées au Zn augmentent en fonction de la température de recuit et le dopage provoque le décalage des bandes d'émissions vers les grandes longueurs (faibles énergies) [207]. Les bandes d'émissions sont reliées à l'excitation de la surface (les impuretés, les défauts, les lacunes de l'oxygène). Cette excitation est causée par l'ajout du zinc dans la matrice de TiO₂, créant ainsi un champ de recombinaison du porteur de charge photo-généré (électron-lacune).

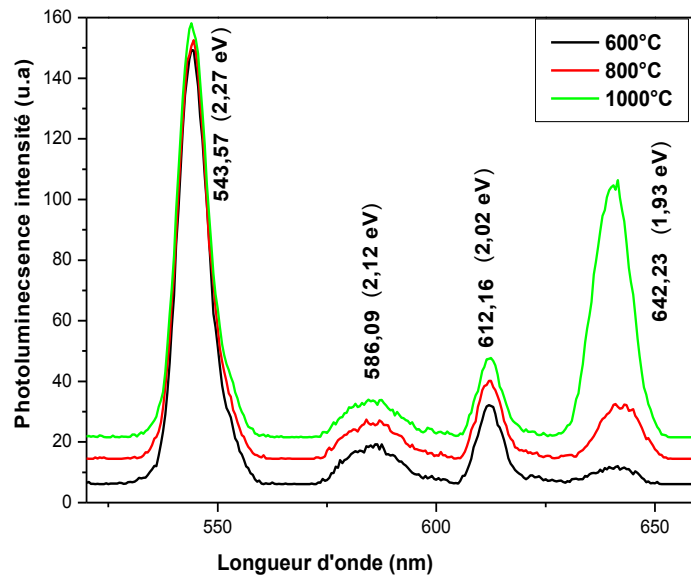


Figure. V.20. Spectres de Photoluminescences des couches minces de TiO₂ dopées au Zn et traitées entre 600°C et 1000°C pendant 2h.

V.1.4.8. Propriétés électriques

V.1.4.8.1. Potentiostat: cellule photovoltaïques

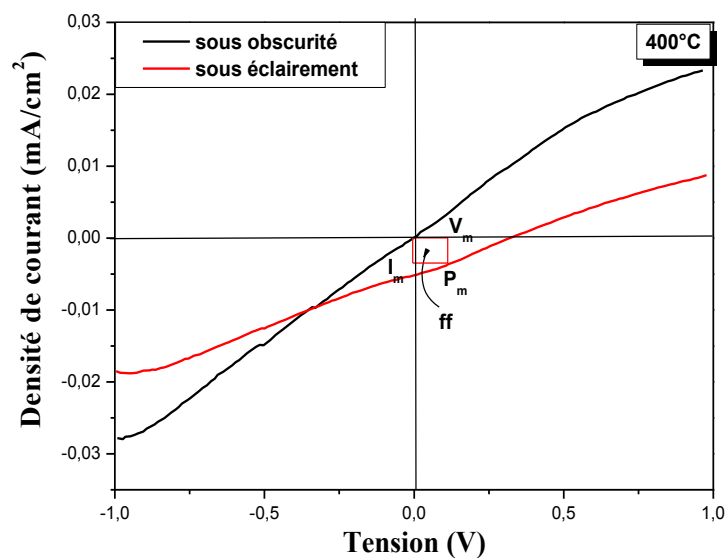
La cellule photovoltaïque des couches minces de TiO₂ dopées à 5 % Zn est constituée d'un système de trois électrodes immergées dans un électrolyte. Ce dernier est constitué de 1 mole de perchlorate de lithium (C₄LiO₄) dissoute dans du carbonate de propylène. Une cellule à trois électrodes est composée d'une électrode de travail (l'échantillon), du graphite comme contre électrode et une électrode de référence Hg/Hg₂Cl₂. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat pour étudier la réponse électrique $I=f(V)$.

La figure V.21 présente la caractéristique $I=f(V)$ des couches minces d'oxyde de titane dopées au zinc, déposé sur les substrats d'ITO, traitées à différentes températures de recuit: 400, 450, et 500 °C, obtenues sous obscurité et sous éclairage. Nous observons que le courant (I) décroît avec le potentiel (V) et ceci au fur et à mesure que la température du recuit augmente. Cette perte de courant peut être attribuée à la destruction des pores et la densification des couches. En général l'allure $I = f(V)$ est identique à celle que donnerait un semi-conducteur de type n; ceci montre que l'interface des couches minces a un comportement à caractère semi-conducteur de type n.

Nous remarquons que les pics sont bien définis dans les diagrammes de voltamétries cyclique et leurs positions sont fonction de la température du recuit. La détermination des paramètres (I_{cc} , V_{oc} , I_m , V_m et P_m) à partir des spectres nous permet de calculer le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque. Les valeurs des paramètres photovoltaïques des cellules sont regroupées dans le Tableau V.6.

Tableau. V.6 : Paramètres photovoltaïques des cellules sous éclairement.

	<i>4 couches/400°C</i>	<i>4 couches/450°C</i>	<i>4 couches/500°C</i>
V_{oc} (V)	0,31	0,29	0,25
I_{cc} (mA.cm ⁻²)	0,0050	0,0087	0,0036
V_m (V)	0,12	0,15	0,008
I_m (μA.cm ⁻²)	0,0036	0,0051	0,0026
P_m	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
FF	0,27	0,30	0,023
η (%)	4,18	2,29	0,0478



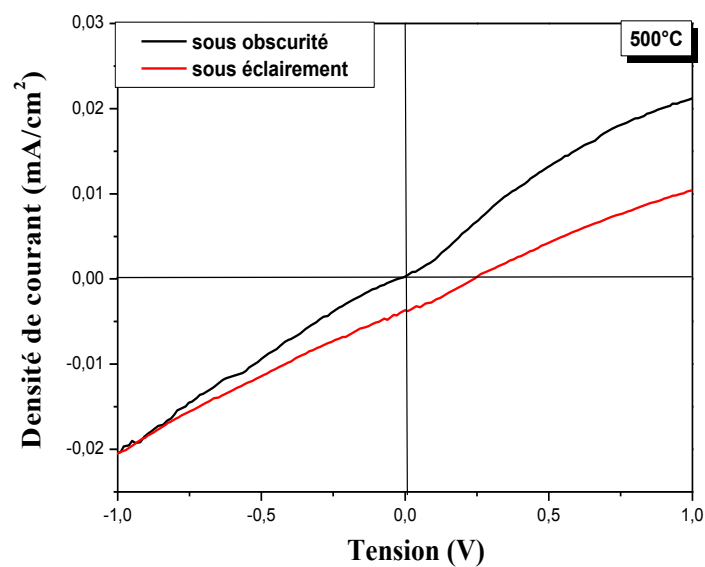
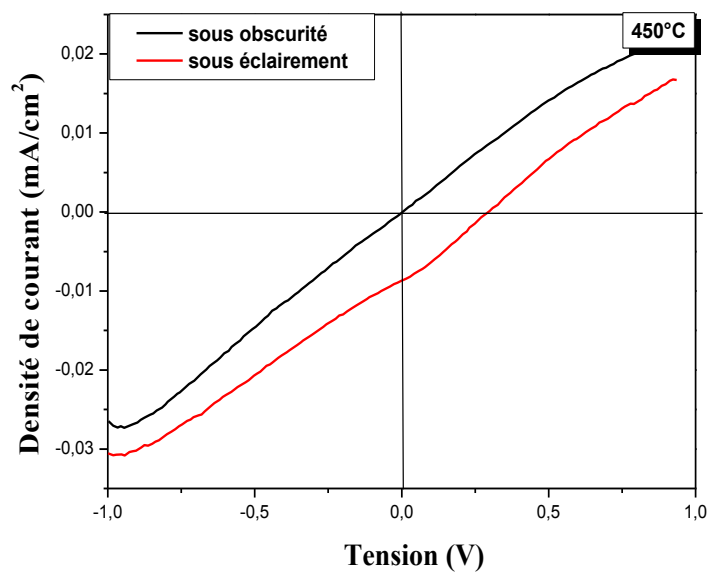


Figure V.21 : Caractéristiques I-V des cellules ITO / TiO_2 dopé 5 % Zn sous obscurité et sous un éclairage.

La figure. V.22 représente les voltammogrammes cyclique des cellules de couches minces d'oxyde de titane dopées à 5% Zinc, traitées à différentes températures de recuit ($400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ et $500^{\circ}C$) et obtenues sous obscurité et sous éclairement. Nous constatons que la densité de courant (I) augmente au fur à mesure que la température croît. La densité passe de la valeur $0,01$ (mA) pour la température $400^{\circ}C$ à $0,03$ (mA) pour celle de $500^{\circ}C$, quant au potentiel, il varie entre -1 V à 1 V. Nous observons aussi un décalage important entre les spectres obtenues sous obscurité et sous éclairement. Cette disparité du courant entre les spectres indique un bon passage de celui-ci entre les deux électrodes c'est à dire une bonne propriété électrique qui influe sur le rendement de la cellule. Nous pouvons conclure que le dopage au zinc améliore les propriétés caractéristique courant- tension et augmente le rendement de la cellule [208]. Ce qui indique que ce modèle est très proche du comportement réel de la cellule solaire.

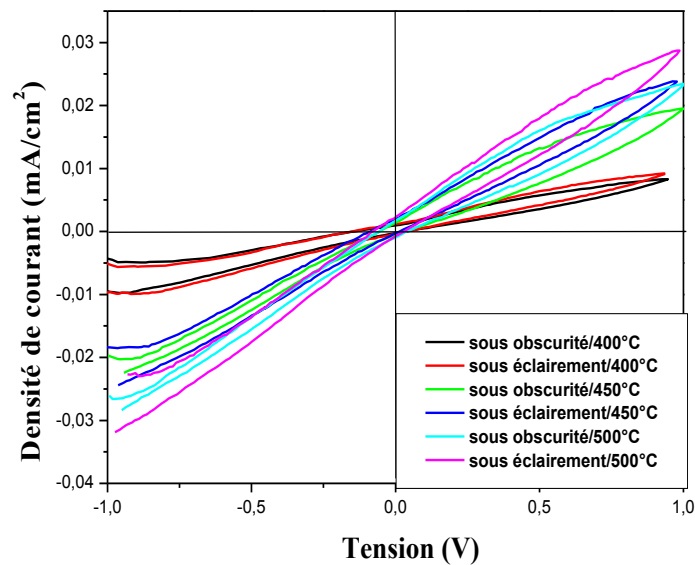


Figure.V.22 : Voltammogramme cyclique des cellules ITO / TiO_2 dopées à 5 % Zn, obtenues sous obscurité et sous un éclairement.

Conclusions Générales

Au cours de ce travail, nous avons élaborés et caractérisés les couches minces et les poudres de TiO_2 non dopées et dopées aux éléments lourds tels que : le mercure, le plomb et le zinc, obtenues par la voie sol-gel. Les films ont été traités aux basses et hautes températures. Nous avons optimisés aussi les différentes conditions de dépôt et de travail comme : la teneur du dopant, l'épaisseur et la température de recuit afin d'améliorer les propriétés physico-chimique des couches minces obtenues.

Nous avons préparé la solution de TiO_2 et puis les trois autres solutions de TiO_2 dopées aux éléments lourds (Hg, Pb et Zn). Les résultats montrent que les solutions sont homogènes et stables dans le temps, nous remarquons que la solution de TiO_2 dopée à 5 % Pb est plus visqueuse que celles dopées aux autres éléments.

Les xérogels et les couches minces de TiO_2 dopées à 5% Hg, 5% Pb et 5% Zn sont caractérisées par différentes techniques d'investigations tels que: l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), Raman, FTIR, MEB, AFM, UV-Visible-NIR spectrophotométrie, l'ellipsométrie, la photoluminescence et $I=f(\nu)$.

Cas du dopage de TiO_2 avec 5% Hg, nous constatons que:

- ✚ L'analyse thermique du xérogel par la DSC montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à 250°C est largement suffisant pour la cristallisation de celui-ci.
- ✚ La DRX du xérogel de TiO_2 dopé indique que celui-ci cristallise selon les structures anatase et brookite, contrairement à celui de l'état non dopé qui est amorphe.
- ✚ La DRX des couches minces dopées présentent que les films cristallisent en anatase et brookite aux basses températures, par contre aux hautes températures, nous remarquons l'apparition des phases suivantes : le rutile et le titanate de mercure (HgTiO_3).
- ✚ Les micrographies MEB et de l'AFM des films dopés montrent que l'augmentation de la température de recuit mène à la formation des nanoparticules, nano-feuilles et nanotubes, qui sont dus à l'incorporation de mercure dans la matrice de l'oxyde de titane.
- ✚ Les films dopés sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Nous remarquons aussi d'une part une diminution du gap optique de 3,05 eV (TiO_2 pur) à 2,07 eV (TiO_2 dopé 5 % Hg) et d'autre part l'augmentation de l'indice de réfraction au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, alors que le coefficient d'extinction diminue.

- ✚ La photoluminescence des couches minces dopées augmente avec l'augmentation de la température de recuit et les spectres de celle-ci se déplacent vers les grandes longueurs ; présentant ainsi la possibilité d'opérer dans le domaine visible.
- ✚ Et enfin, les couches minces dopées sont aussi sensible aux faibles quantités de gaz CO₂ injectées.

Alors que dans le cas du dopage de TiO₂ à 5 % Pb, nous observons que :

- ✚ L'analyse thermique du xérogel montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à 180°C est largement suffisant pour la cristallisation de celui-ci.
- ✚ La DRX du xérogel de TiO₂ dopé indique que celui-ci cristallise uniquement en structure anatase.
- ✚ L'évolution de DRX des couches minces dopées indique que les films cristallisent en structure anatase aux basses températures, par contre aux hautes températures nous remarquons l'apparition des phases rutile et titanate de Plomb (PbTiO₃).
- ✚ Les micrographies MEB montre que l'augmentation de la température de recuit mène à la formation des nanoparticules de structure nano-prouesse et des nanotubes alors que l'AFM montre la croissance de la taille de ces derniers.
- ✚ La photoluminescence de couches minces de TiO₂ dopées au plomb illustre différentes bandes d'émission et elle diminue avec l'accroissement du nombre de trempage et la température de recuit.
- ✚ Les couches minces dopées au Pb sont aussi sensible à la présence du gaz CO₂.

Enfin dans le cas du dopage avec 5% Zn, nous notons aussi que:

- ✚ L'analyse thermique du xérogel montre qu'un recuit à une température égal ou supérieur à 350°C est largement suffisant pour la cristallisation de celui-ci.
- ✚ La DRX du xérogel de TiO₂ dopé indique que celui-ci cristallise aussi en structure anatase.
- ✚ La DRX des couches minces dopées montre que les films cristallisent en anatase et titanate de zinc (ZnTiO₃) aux basses températures, alors qu'aux hautes températures nous remarquons l'apparition de la phase rutile et la phase Zn₂TiO₄.
- ✚ Les micrographies MEB et AFM des films dopés montrent que l'augmentation de la température de recuit mène à la formation des structures poreuses, nanorodes et nanofils.
- ✚ L'analyse UV-Vis-NIR des couches minces dopées montrent que l'élévation de la température de recuit et l'épaisseur influent sur l'amplitude de transmission. Nous notons

un shift sur les spectres vers les grandes longueurs d'onde, qui est due à l'incorporation du zinc dans la matrice de TiO_2 . Les deux constantes optiques (n et k) augmentent avec le nombre de trempage et la température de recuit.

- ✚ La photoluminescence des couches minces dopées diminue en fonction l'épaisseur et augmente en fonction de la température de recuit.
- ✚ L'étude des réponses électrique $I=f(V)$ des couches minces dopées sous obscurité et sous éclairage montre que les propriétés électriques de celles-ci deviennent prépondérantes.

دراس تقيرات ارباع نصل رل تقيرة على ليخصائص فلويزاي لي اقبش رايح لقريقة لالفريني تان TiO_2

لمخص

أهذف هزا أع هئ ارحضش و انفساح بشرط شل لوج لانس ذررا TiO_2 (غش اطعح و اطعحت اعطش ك مجت طهرتك وئس طاص و طرنك طش مح sol-gel ست اسرع لي نمح dip-coating انتوح ع أنواع خفوح الأوساط هاطن خاج ، أسوي و ITO . و فوا أسثة، اسوخ ذانم، اخ روج ا خفوح راج : Rama , DRX , FTIR, Spectroscopie de Potentiel électrochimique, DSC ,UV-Visible, Profilo-mètre, AFM ,MEB, Photoluminescence.

إرطاح أرحظ ع ه ا DSC و DRX ي Xérogels بت بد اذطع لانس ذررا اطع طهرتك وئس طاص ادي إ دس ش فعتي س TiO_2 ا رطع ب لانس دطس نكفم ادي إ ذاخ شربكي س ف ا خض اشراط شل لمح فم ذنكي س ف فيت، اخ TiO_2 فديس اخ لوج اسج ا بخصح ، ا فديس اخ لوج اسج اع ا ح ع طوس طوس خ نذج نوع كفتي ع رطع و هذ ارطاح و زه و خذخت راج Rama و FTIR .

مذ اطمشخ ارطاح ارحظ ع ه ا اي شوسوي ب ا اشراط شل لوج اطع ح فوي . ت، اخ خفوح فوخس ح سة نوع رطع و بس خ لوج اسج . ف ا ح رطع طهرتك ال ح ع طوس ت ح ع شري خس ا خذل مح نانوروشح , nanoparticules , nano-feuilles , nanotube ا ف ا ح رطع تائس طاص ال ح ع طوس ت ح ع شري nano-prouesse و nanotubes و ح ا ح رطع نطن نكفني س ف شري poreuse و nanofils nanorodes . حئي س ا خ ص ذ ع اسف اع س خ ح اسج ر ذ بشرط ح . و ا ا طس ح , AFM ، اثار د نطاح MEB.

الي نطاح راج اطف بار، ف ادينيق نكفسد و اشري وذ حد الاخش و ellipsométrie و photoluminescence بت بد ا نوع رطع و بس خ لوج اسج و اشراط ح س ا خطايض نكطش ح ، اسف اع ه ا اش ص ذ بارح، و انف اع ع ا المناس و افه ح نكطش ة، من نادر خشي، و ذ ا ا راحي ا الإزاح نحو الاخش. فعي ا ذى ح ذ بيوس اخ و ا ذ هذ ارطاح ارحظ ع ه ا ذ ح فصي PL.

راج $I = f(v)$ اشراط ني ع ا رطع ح س خطايض اشراط شل لوج ح ت تي اسوخ ذا ه ا ف ا شرف ع اغاص او ف ادي اخ ح فصي ح .

لللممات هتحي ة : Sol-Gel ، بشرط ح لوج ، Nanostructures ، طع TiO_2 ، الويق إلرصاص ، الزنك .

Study of the influence of the effects of heavy elements on the physical properties of TiO₂ thin films

Abstract

This work is focused on preparation and characterization of thin layers of titanium oxide (TiO₂) undoped and doped with heavy elements such as mercury, lead and zinc prepared by sol-gel method and deposited on various substrates (glass, silicon and ITO). In this study we used various investigative techniques: XRD, Raman spectroscopy, FTIR, UV-Visible-NIR, Photoluminescence, Profilo-meter, SEM, AFM and spectroscopy Electrochemical potential.

DSC and XRD results show that the doping TiO₂ xerogels with Hg and Pb accelerated crystallization compare of these doping with Zn which causes a delay of the crystallization of titanium oxide. The doped thin films obtained crystallize at low temperature on the titanium oxide structures, but with the increasing annealing temperature we distinguish the appearance of new phases corresponding to the doping elements this according to the type dopant. Raman and FTIR spectra confirm the results obtained by XRD and Raman spectroscopy by the appearance of vibrational bands corresponding to the same phases.

The micrographs of doped thin films show a morphology consisting of various nanostructures varied depending on the nature of the dopant and the annealing temperature. Thin films of TiO₂ doped Hg crystallizes in the form of nanoparticles, nano-sheets and nanotubes, the doping by Pb crystallizes with nano-structure of nonporous, nanotubes while doping with zinc shows the crystallization of the films with porous, nanowires and nanorodes structure. The grain size increases as the annealing temperature increases. The AFM images correlates the observations of SEM are composed of many nanostructures with high density.

Characterizations by UV-Visible-NIR spectrophotometry, ellipsométrie and the PL spectroscopy show that the nature of dopant and the annealing temperature and the thickness of films can improve the optical properties of TiO₂. Firstly, the elevation of these parameters increases the transmittance, the refractive index and decreases the optical gap; on the other hand, the doping effect causes a shift to larger lengths. This discrepancy confirmed the results obtained by photoluminescence (PL).

Characterizations $I = f(v)$ of the thin films shows that the doping improve the properties of thin films they can be used in different application such as gas sensing and the photovoltaic field.

Key Words: Sol-Gel, Thin films, nanstructures, TiO₂ doped, Mercury, Lead, Zinc.

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) non dopées et dopées aux éléments lourds tels que : le mercure, le plomb et le zinc obtenues par voie sol-gel et déposées sur différents substrats (verre, silicium et ITO). Lors de cette étude, nous avons utilisées différentes techniques d'investigation: DRX, Spectroscopie Raman, FTIR, UV-Visible, Photoluminescence, Profilo-mètre, MEB, AFM, Spectroscopie de Potentiel électrochimique.

Les résultats de la DSC et la diffraction des rayons X des xérogels montrent que le dopage de TiO_2 à l'Hg et au Pb accéléré la cristallisation de l'oxyde de titane, par contre celui au Zn provoque l'effet contraire. Nous notons qu'aux basses températures les couches minces dopées obtenues cristallisent suivant les structures d'oxyde de titane, alors qu'aux températures élevées, nous observons l'apparition de nouvelles phases. Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la DRX.

Les micrographies des couches minces dopées révèlent une morphologie constituée de différentes nanostructures qui varie en fonction de la nature du dopant et la température de traitement. Les couches minces dopées au mercure ont des structures de formes : nanoparticules, nano-feuilles et nanotubes. Alors que celles dopées au plomb possèdent des structures de formes : nano-prouesse et nanotubes. Tandis que, les films dopés au zinc ont des structures différentes à celles des précédentes et elles ont des formes : poreuse, nanorodes et nanofils. Les images AFM corrélient l'observation de MEB.

La caractérisation par UV-Visible-NIR spectrophotométrie, l'ellipsométrie et PL spectroscopie montrent que la nature du dopant, la température de recuit et l'épaisseur permettent d'améliorer les propriétés optiques du TiO_2 . La croissance de ces deux derniers paramètres augmente le coefficient de transmission, l'indice de réfraction et diminue le gap optique. Alors que, les effets des dopants provoquent un décalage des spectres vers les grandes longueurs. Ce décalage est confirmé par les résultats obtenus par la photoluminescence (PL).

La caractérisation $I = f(\nu)$ des couches minces montre que le dopage améliore les propriétés des couches minces et elles peuvent être utilisées comme capteur de détection des gaz et cellules photovoltaïques.

Mots clés : Sol-gel, Couches minces, Nanostructures, TiO_2 dopé, Mercure, Plomb, Zinc.

- [1] S.H.J. cong, J.K.Kim, S.H.Shim.B.T.Lee, Vacuum 76 (2004) 507.
- [2] Z.Jiwei,Y.Tao,Z.Liangying,Y.Xi, ceram.Int.25 (1999) 667.
- [3] K.M.Chen, A.W.Sparks, H .C.Luan, D.R.Lim ,K.Wada ,L.C.Kimerling,Appl.Phys.Lett.75 (1999) 3805.
- [4] C.Byun, Y.Kim, W.j.Lee, B.W.Lee, Jpn.J.Appl.Phys.36 (1997) 5588.
- [5] S. Sato, Chemical Physics Letters, 1986. 123(1-2): p. 126-128.
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., Science 2001. 293(5528) 269 – 271
- [7] N. Serpone, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 24287
- [8] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Materials 30 (2007) p. 645
- [9] R. Mechiakh, R. Bensaha, C.R. Physique. 7 (2006) 464.
- [10] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, , H. Sedrati, R. Bensaha, J. Sol-Gel SciTechnol, 2011, 59:546.
- [11] H. Bensouyad , H. Sedrati , H. Dehdouh , M. Brahimi , F. Abbas , H. Akkari , and R. Bensaha, J. Thin Solid Films. 519 (2010) 96–100.
- [12] H.Dehdouh, Thèse de magister, Université de Constantine (2009).
- [13] B.Toubale, Thèse de magister, Université de Constantine (2009).
- [14] H.Sedrati, R.Bensaha, M.Brahimi, H.Dehdouh, H.Bensouyad, F.Abbas, B.Toubal, J.material science, MSAIJ, 9(3), 2013 (113-118).
- [15] N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan. A.M. Mills, M.J. Ryan, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2358.
- [16] R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel, E. Haro. J. Mater. Res. 12 (1997) 439.
- [17] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 155.
- [18] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou,J. Applied Surface Science 257 (2011) 9103–9109.
- [19] M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 201–210
- [20] R. Arroyo, G. Cordoba, V.H. Lara. J. Mater. Lett. 54 (2002) 397.
- [21] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, J. Mater. Sci. 35 (2000) 465.
- [22] T. Nishide, F. Mizukam. J. Ceram. Soc. 100 (1992) 1122.
- [23] H-H.Wu, L-X. Deng, S-R. Wang, B-L. Zhu,W-P. Huang, S-H. Wu, and S-M.Zhang; Journal of Dispersion Science and Technology, 31:1311–1316, 2010

- [24] Xu, J.C., Lu, M., Guo, X.Y., and Li, H.L. (2005) *J. Mol.Catal. A*, 226: 123–127.
- [25] N. K. Shrestha, M.Yang, Y-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 254–257
- [26] M. Grätzel; *J. Photochem. Photobiol. C*, 4 (2003) 145.
- [27] K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067.
- [28] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass* Springer Heidelberg 1997.
- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [30] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; n°32, p.33-177 (2004).
- [31] D.F.Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier, New York, 1993, p.93.
- [32] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, J; *Nanopart. Res.* 1 (1999) 439.
- [33] J. F. Marucco and B. Poumellec, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 709.
- [34] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehnig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, *Surface science*, 139 (1984) 333.
- [35] Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [36] D'Ans J, Ten Bruggengate P, Eucken A, Joos G, Roth W.A, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [37] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [38] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [39] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*. 238 (1972) 37.
- [40] R. J. G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, (1968).
- [41] S. Vives, C. Meunier, *Ceramics International* 34 (2008) p. 37.
- [42] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Thin Solid Films* 515 (2006) p. 674.
- [43] S. D. Mo and W. Y. Ching, *Physical Review B*, 51(19) (1995) 13023-13032.
- [44] R. Mechiakh, Thèse de doctorat, Université de Constantine, laboratoire de céramique, 2007.
- [45] Lei Miao, Sakae Tanemura, Shoichi Toh, Kenji Kaneko, Masaki Tanemura, *Applied Surface Science* 238 (2004) p.175.
- [46] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) p. 912.
- [47] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3481.

- [48] Chrétien, A. and Freundlich, W. Masson et Cie, 9(1963) 1.
- [49] M. Grätzel, CRC press: Boca Raton Fl., 1989.
- [50] K. Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 1067.
- [51] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, Nature, 395 (1998) 583.
- [52] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; Prog. Solid State Chem, p.33-177 (2004).
- [53] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; J. Photochem. Photobiol., A, p.203-214 (2006).
- [54] Litter, M.I., Applied Catalysis B: Environmental, 1999. 23: p. 89-114.
- [55] Y. Zhao, Z.C. Feng, Y. Liang,, Sensors and Actuators B: Chemical, 66 (2002) 171.
- [56] Bahtat A, Bouderbala M, Bahtat M, Bouazaoui M, Mugnier J, Druetta M., Thin Solid Films 323 (1998) p. 59.
- [57] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, Solid State Ionics 176 (2005) p.2285.
- [58] T. Kanki, R.W. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 83 (2001) 1184.
- [59] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. of Non-Crystal. Solids. 100 (1988) 65
- [60] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst.Solids, 48 (1982) 11.
- [61] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [62] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997) 859.
- [63] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, Molecular Characterisation of Composites Interfaces, New York, 1985.
- [64] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, J. Optics. 23 (1992) 215.
- [65] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. Chem. Eng. Sci., 29(1974) 389.
- [66] F. Flory, L. Escoubas, Quantum Electr. 28 (2004) 89.
- [67] O. Guise, J.T. Yates, Jr. And J. Levy, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 171902.
- [68] J.R.R. Bortoleto, H.R. Guitierrez, M.A. Cotta, J. Bettini, L.P. Cardoso, Appl. Phys. Lett 82 (2003) 3523.
- [69] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, Ann. Phys, C1 (1997) 153.
- [70] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [71] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983)
- [72] Li, D., Haneda, H., Hishita, S., and Ohashi, N. , *Chem. Mater.* , 2005. **17**: p. 2596.
- [73] Gonzalez, R.J., Zallen, R. and Berger, H., Phys. Rev. B 1997. 55 p. 7014.

- [74] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 (1992) 424-436.
- [75] Taoda, H., *Book on Photocatalysis Nikan Kougyou*, Tokyo, 2002: p. 124.
- [76] L.D. Landau, B. Levich, *Acta Physicochim.* 17 (1942) 42.
- [77] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [78] K. S. Yao , T.C. Cheng, S.J. Li, L.Y. Yang , K. C. Tzeng, C. Y. Chang, Y. Kod, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) p. 922.
- [79] Chiaki Ohara, Teruhisa Hongo, Atsushi Yamazaki, Toshio Nagoya. *Applied Surface Science* 254 (2008) 6619–6622.
- [80] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2596.
- [81] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., *J.Phys.Chem. B*, 110 (2006) 6804.
- [82] C.Y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, and D. W. Bahnemann, *C. R. Chimie*, 9 (2006)761.
- [83] Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al.,*Applied Catalysis B: Environmental*,. 74 (2007) 83.
- [84] C. Fan, P. Xue, and Y. Sun, *Journal of Rare Earths*, 24(2006) 309.
- [85] E. B. Gracien, J. Shen, , X.R. Sun, D. Liu et al., *Thin Solid Films*,. 515 (2007) 5287.
- [86] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, et al., *Sensors Actuators B*, 93 (2003) 495.
- [87] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, and A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1457.
- [88] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, et al., *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 569.
- [89] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, et al., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637.
- [90] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, 40 (2001) 561.
- [91] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, et al., *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 5709.
- [92] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483.
- [93] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6004.

- [94] S. W. Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1803.
- [95] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 8511.
- [96] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90, 2009^e éd., Relié, p. 2804.
- [97] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 89, 2009^e éd., p. 10-203.
- [98] H. Bensouyad, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2011).
- [99] C. Legrand–Buscema et al, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [100] R. Mechiakh, R. Bensaha, *M. J. Condensed. Mater.* 7 (2006) 54.
- [101] R. E. Timms, *Journal of Chemical Society*, 1972, A. (1969).
- [102] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Molecular Characterisation of Composites Interfaces*, New York, 1985.
- [103] M. Nogami, M. Tomozawa, *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (1986) 99.
- [104] M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, *Journal of Materials Science*, 14 (1979) 607.
- [105] P. Scherrer, *Math. Phys. K1*, (1918)98
- [106] H. P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons, NY, 642(1974)
- [107] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittermeijer, A.B.P. Vogels, *Journal of Applied Crystallography* 15(1982)308
- [108] B.E. Warren, B.L. Averbach, *Jour. of Appl. Phys.* 21(1950)595
- [109] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135 (1989), 131.
- [110] H. Cattet, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [111] B. Oregan, M. Gratezl, *Nature* 353 (1991) 737.
- [112] U. Diebold *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- [113] V.A. Sakha, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 195.
- [114] M. Ivanda et al, *Journal of Molecular structure*, 480 (1999) 645.
- [115] Music S, Gotic M, Ivanda M, Popovic S, Turkovic A, Trojko R, Sekulic A, Furic K (1997) *Mater Sci Eng B* 47:33.
- [116] Athapol Kitiyanan et Susumu Yoshikawa, *Journal of Materials Letters* 59 (2005) 4038 - 4040.
- [117] B. Neppolian et al. / *Journal of Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 264–271.
- [118] F. Lequèvre, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001).

- [119] Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., and KuboKawa, Y., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: p.4305-4310.
- [120] Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38 : p.373-379.
- [121] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [122] T. Ohsaka, *J. phys. Sco. Jpn.* 48 (1980) 1661.
- [123] Bersani D, Antonioli G, Lottici PP, Lopez T. *J Non-Cryst Solids* 1998;175:232–4.
- [124] Bersani D, Lottici P, Ding XZ. *Appl Phys Lett* 1998;72:73–5.
- [125] M.-H. Liao et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2020.
- [126] Y. Xie, X. Liu, A. Huang, C. Ding, P.K. Chu, *Biomaterials* 26 (2005) 6129.
- [127] Mc. Devitt and al, *Spectrochimica. Act.* 20 (1964) 799.
- [128] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, Amsterdam), (1977).
- [129] A. R. Forouhi, I. Bloomer, *Phys. Rev. B*, 34, 7018 (1986).
- [130] Young Ran Park, Kwang Joo Kim, *Thin Solid Films* 484 (2005) p. 34
- [131] P. Drude, *Ann. Phys.* 3 (1900) p. 369.
- [132] L. R. Paez, J. Matousek, *Ceramics-Silikaty* 47 (1) 28-31 (2003)
- [133] S. Yu, C. Wang, J. Yu, W. Shi, R. Deng, H. Zhang, *Nanotechnology* 17(2006)3607.
- [134] C.L. Jiang, W.Q. Zhang, G.F. Zou, W.C. Yu, Y.T. Qian, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1361.
- [135] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng, *Advanced Materials* 14, n°17, 1208-1211 (2002).
- [136] JCPDS PDF-2 Release 2001, ICDD, Newtown Square, Pa, USA, 2001.
- [137] Guang-Rui Gu, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin Li, Yong-Nian Zhao, *Vacuum* 71 (2003) 487-490.
- [138] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C.E. Bottani, C. Ducati, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 045416.
- [139] C. Sourisseau and B. Pasquier, *J. Organomet. Chem.* 39 (1972) 51.
- [140] Yuan Zhong-Yong, Su Bao-Lian, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (1-3), 173-183 (2004).
- [141] W. Smith, S. Mao, G. Lu, A. Catlett, J. Chen, and Y.-P. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 485, 171 (2010).
- [142] T.A. Kandiel, R. Dillert, A. Feldhoff, and D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* 114, 4909 (2010).

- [143] Kelly, Sean, Pollak, Fred H., Tomakiewicz, Micha, 1997. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 2730–2734
- [144] Y.C.Kong, D.P.Yu, B.Zhang, W.Fang, S.Q.Feng, *Appl.Phys.Lett.*78(2001)407.
- [145] Z.X.Fu,B.X.Lin,G.H.Liao,Z.Q.Yu,*J.Cryst.Growth* 193 (1998)316.
- [146] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, 1996.
- [147] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, *Solid State Commun.*, 87 (1993) 847.
- [148] R. Pérez-Hernandez, A. Gomez-Cortes, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Diaz, *Catal. Today* 107/108 (2005) 149.
- [149] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45(1992) 13244.
- [150] I.A. Montoya, T. Viveros, J.M. Dominguez, L.A. Channels, I. Schifter, *Catal. Lett.* 15 (1992) 207.
- [151] Ocana M, Fornes V, Serna JV (1988) *J Solid State Chem* 75:364
- [152] Djaoued Y, Badilescu S, Ashrit PV (2002) *J Sol–Gel Sci Technol* 24:247
- [153] Tian J, Wang J, Dai J, Wang X, Yin Y (2009) *Surf Coat Technol* 204:723
- [154] M. Benmami, K. Chhor et A. V. Kanaev, *Chem. Phys. Letters*, 422, 552, 2006.
- [155] M. M. Hasan et al ,*Proceedings Of World Academy Of Science, Engineering and Technology* vol.30, pp.1307-6884, 2008.
- [156] S.Chopraa, S.Sharmaa, T.C. Goelb, R.G. Mendiratta, *Applied Surface Science* 236 (2004) 321–327
- [157] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Polyhedron* 17 (1998) p. 3131.
- [158] K. M.Krishna , M. M.Rahman , T. Miki , T. Soga ,K. Igarashi , S. Tanemura , M.Umeno, *Applied Surface Science* 113-114(1997) 149-154.
- [159] X.G. Tanga, H.K. Guob, Q.F. Zhou, and J.X. Zhang. *NanonoStructured Materials*, Vol. 10. No. 2 pp. 161-168.1998
- [160] V. Stankus, J. Dudonis, *Mater. Sci. Eng. B*109 (2004) 178.
- [161] Blum JB. *Mater. Lett.* 1985; 3: 360.
- [162] Taguchi I, Pignolet A, Wang L, Proctor M, Levy F, Schmid PE.*J. Appl. Phys.* 1993; 73: 394.
- [163] Phonthammachai N, Chairassamee wong T,Gulari E, Jamieson A Wong kasemjit S. J. *Metals Min. Mater.*, Chulalongkorn Univ. 2002;12: 23.
- [164] Yoko T, Kamiya K, Tanaka K. *J. Mater. Sci.* 1990; 25: 3922.
- [165] Yu DS, Han JC, Ba L. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2002; 81: 2.
- [166] Oja, A. Mere a, M. Krunks, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Thin Solid*

Films 515 (2006) p. 674.

[167] R. Garcia and R. Perez, Surf. Sci. Rep. 47 (2002) p. 197.

[168] H.O.Finklea (ed.).Semiconductor Electrodes.Studies in Physical and Theoretical Chemistry.Vol.55.Elsevier.Amsterdam.1988.P.43.

[169] K.S.Chandra Babu,D.Singh and O.N.Srivastava,Semicond.Sci.Technol.5(1990)364.

[170] K.M.Krishana,M.sharon and M.K.Mishra,J.Electronal.Chem,391(1995)93.

[171] L.Kavan and M.Gratzal, Electrochim.Acta.40 (1995)643.

[172] Solmaz Ghanbarnezhad, Ali Nemati, Maryam Abolfazli, International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT) ISSN: 2249 – 8958, Volume-2, Issue-3, February 2013

[173] Z.Liu, D. Zhou, S. Gong, H.Li, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 840–845

[174] C. Marinescu, A. Sofronia,C. Rusti,R. Piticescu ,V. Badilita,E. Vasile,R. Baies ,S. Tanasescu, J Therm Anal Calorim (2011) 103:49–57.

[175] M.P. Seabra, I.M. Miranda Salvado, J.A. Labrincha, journal of Ceramics International 37 (2011) 3317–3322.

[176] Y. Wang, X.Xue, H. Yang, journal of Vacuum 101 (2014) 193-199.

[177] S.Ke, X.Cheng, Q.Wang, Y.Wanga, Z.Pan, Journal of Ceramics International 40(2014)8891–8895.

[178] J.-J. Zou , B. Zhu, L.Wang, X.Zhang, Z. Mi Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 286 (2008) 63–69.

[179] U. Balachandran, N.G. Eror, Journal of Solid State Chemistry 42 (3) (1982) 276–282.

[180] L.Yang, Y.Zhang, W.Ruan, B.Zhao, W.Xu, J.R.Lombardi, Journal of Raman Spectroscopy 41(7) (2010) 721–726.

[181] A. Larbot, I.Laaziz, J. Marignan and J.F. Quison, Non-crystall. Solids, 157, 148, (1992).

[182] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, A. Staneva, L. Alexandrov, M. Mancheva, R. Yordanova, C. Dushkin, N. Kaneva, C. Iliev, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 44, 3, 2009, 235-242.

[183] M. Mancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Journal of the Alloys Compound. 509, 1, 2011, 15-20.

[184] A.H. Ghanbari Niaki, A.M. Bakhshayesh, M.R. Mohammadi, journal of Solar Energy 103 (2014) 210–222.

- [185] L. Jing, H. Fu, B. Wang, D. Wang, B. Xin, S. Li, J. Sun, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, 62, 282.
- [186] J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng, X. J. Zhao, J. C. Yu, W. K. Ho, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13871
- [187] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 1995, 95, 735.
- [188] L. Jing, X. Sun, B. Xin, B. Wang, W. Cai, H. Fu, *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 3375
- [189] J. Yang, J. H. Swisher, *Mater. Charact.* 37 (1996) 153–159.
- [190] P. F. Greenfield, Z. Ding, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4815.
- [191] E. Yurchenko, G. Kustova, S. Bacanov, *Vibrational spectroscopy of inorganic compounds*, Nauka, 1981, (in Russian).
- [192] B. G. Shabalin, *Synthesis and IR Spectra of Some Rare and New Titanium and Niobium Minerals*, *Mineral. Zh.*, 4, 1982, 54-61.
- [193] I. Othman, R. M. Mohamed, F. M. Ibrahim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 189 (2007) 80.
- [194] M. Andres-Verges, M. Martinez-Gailego, *J. Mater. Sci.*, 27, 1992, 3756-62.
- [195] S. Yuan, Y. Zhang, W. Liu, W. Zhang, *J. Electrochimica Acta* 116 (2014) 442– 446
- [196] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 13669.
- [197] T-T. Duong, H-J Choi, S-G Yoon. *Journal of Alloys and Compounds* 591 (2014) 1–5



Full paper/Mémoire

Effect of Hg²⁺ doping and of the annealing temperature on the nanostructural properties of TiO₂ thin films obtained by sol–gel method



Effets du dopage à Hg²⁺ et de la température de recuit sur les propriétés nanostructurelles de couches minces de TiO₂ obtenues par procédé sol–gel

Fouzia Abbas^a, Rabah Bensaha^{a,*}, Hassimi Taroré^b

^a Laboratoire de céramiques, Université Constantine-1, route Ain El Bey, 25000 Constantine, Algeria

^b Department of Chemistry, Wisconsin–Whitewater University, 800, W. Main Street, Whitewater WI 53190-1790, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 October 2013

Accepted after revision 6 March 2014

Available online 8 October 2014

Keywords:

TiO₂–Hg

Sol–gel

Structural properties

Nanostructures

Nanotubes

Optical properties

ABSTRACT

This work is a study of Hg²⁺-doped TiO₂ thin films deposited on silicon substrates prepared by sol–gel method and treated at temperatures ranging between 600 to 1000 °C for 2 h. The structural and optical properties of thin films have been studied using different techniques. We analyzed the vibrations of the chemical bands by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and the optical properties by UV–Visible spectrophotometry (reflection mode) and photoluminescence (PL). The X-ray diffraction and Raman spectra of TiO₂ thin films confirmed the crystallization of the structure under the form of anatase, rutile, mercury titanate (HgTiO₃) as a function of the annealing temperature. The observation by scanning electron microscopy (SEM) showed the changing morphology, with respect to nanostructures, nanosheets, nanotubes, with the annealing temperature. The diameters of nanotubes ranged from 50 nm to 400 nm. The photoluminescence and reflectance spectra indicated that these structures should enhance photocatalytic activity.

© 2014 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Ce travail étudie des couches minces de dioxyde de titane dopées au mercure(II), déposées sur des substrats en silicium préparés par un procédé sol–gel et traitées dans un domaine de température compris entre 600 et 1000 °C pendant 2 h. Les propriétés structurales et optiques des couches minces obtenues ont été étudiées en utilisant différentes techniques d'investigation. Nous avons analysé les bandes de vibration des liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et les propriétés optiques par spectrophotométrie UV–Visible (en mode réflexion) et par photoluminescence (PL). La diffraction des rayons X et les spectres Raman des couches minces de TiO₂ confirment la cristallisation et la formation des films sous forme de nanoparticules d'anatase, de rutile ainsi de titanate de mercure (HgTiO₃), et ceci au fur et à mesure de la croissance de la

Mots clés :

TiO₂–Hg

Sol–gel

Propriétés structurales

Nanostructures

Nanotubes

Propriétés optiques

* Corresponding author. Laboratoire de céramiques, Université Constantine-1, route Ain El Bey, 25000 Constantine, Algeria.
E-mail address: Bensaha@umc.edu.dz (R. Bensaha).

température de recuit. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la morphologie des couches minces change en fonction de la température de recuit : d'abord nanostructures, puis nanofeuillets, et enfin nanotubes. Les diamètres des nanotubes varient de 50 nm à 400 nm, alors que la photoluminescence et les spectres de réflectance indiquent que ces structures peuvent améliorer l'activité photocatalytique des matériaux obtenus.

© 2014 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

Since the discovery of nanotubes of carbon by Iijima in 1991 [1], such nanomaterials have attracted great attention. In particular, TiO₂-based nanotubes have been intensively studied for potential nanoscale electronics, optoelectronics, and biochemical-sensing applications due to their high refractive index, chemical stability, and superior photocatalysis activity [2–5]. Early on, Zwilling et al. reported that when metallic titanium is subjected to anodization in fluoride-containing electrolytes, its surface becomes porous [6,7]. A decade later, Grimes and coworkers first reported the formation of uniform titania nanotube (NT) arrays via anodic oxidation of Ti in an HF electrolyte [8]. Since then, numerous methods have been developed to prepare 1-D titania nanomaterials. These include the preparation by sol–gel process [9,10] or nanoporous alumina template [11,12], hydrothermal processes [4,13], seeded growth [14,15]. However, the lengths of the nanotubes were limited to 500 nm. This limitation was attributed to the chemical dissolution of Ti as well as of TiO₂ into the electrolytic solution. Later several groups studied these limitations and successfully synthesized nanotube arrays of lengths up to several microns by varying the pH of the solution [16,17]. Paulose et al. [18] synthesized TiO₂ nanotube arrays of lengths up to thousands of micrometers on titanium foils. Using a sol–gel approach, Hoyer [19] prepared TiO₂ nanotubes with diameters of 70–100 nm. Smaller TiO₂ nanotubes with diameters of about 8 nm were reported, whose structure was considered as anatase phase [20] or anatase–rutile phase [21]. More recently, highly ordered TiO₂ nanowire arrays have been reported with the structure of the anatase phase [22]. There are a variety of reported methods for making TiO₂ nanotubes and most of the research shows that nanotube properties depend on the particle size and structure of the TiO₂ precursor. Yutao Ma et al. synthesized nanotubes with diameters of 2–10 nm using sonication [23]. Hydrogen titanate H₂Ti₅O₁₁ was found to be the dominant nanotubes phase by Yuan et al., and sodium titanate Na_xH_{1-x}Ti₃O₇, $x \sim 0.75$ by Poudel et al. [24].

Up to now, the sol–gel method is a relatively simple technique that can be easily used to fabricate uniform one-dimensional nanostructures such as nanotubes, nanowires, nanosheets, and nanobelt arrays. In addition, we utilize the sol–gel reaction of a TiO₂ precursor to form a well-aligned, discrete and free-standing TiO₂ nanotube array by controlling the rate of hydrolysis in the reaction [25,26]. Compared to other techniques, the sol–gel process

involves low cost and high throughput, the most significant factors for practical use.

Nanotubes have a large specific surface area available for the absorption of photons compared to the bulk material, while also providing channels for enhanced electron transfer, thus enhancing photovoltaic and photocatalytic activity [27]. A notable example is the activation of TiO₂ for photovoltaics with visible light, by doping it with various transition metals and their oxides. For example, we have reported that the doping of TiO₂ with Cr significantly enhanced the photocatalytic activity in the visible region [28]. Xu et al. reported that Zn-doped TiO₂ showed higher photocatalytic activity than TiO₂ [29]. Ni-doped TiO₂ have been studied extensively as a visible photocatalyst by Nabeen et al. [30]. Zhengchao et al. and Galstyan et al. showed that the doping of TiO₂ with Nb enhances photocatalytic and gas sensor activity [31,32]. Furthermore, the use of Au-doped TiO₂ nanotube arrays utilized as chemical sensors and biosensors have been given great attention [33]. In fact, there is great variation in the reported structures and chemical composition of TiO₂ nanotubes, and there is yet no full explanation for the general shape and formative mechanism of the nanotubes.

The aim of this study is to investigate the effect of Hg²⁺ doping and of the annealing temperature in TiO₂ nanotubes (NTs) formation using tetrabutyl-orthotitanate and mercury acetate precursors. In this study, the TiO₂ thin films doped with mercury Hg²⁺ ions were prepared by a sol–gel dip-coating method under heat treatment between 600 and 1000 °C. Moreover, the morphology, structure and optical properties of thin films of TiO₂ doped with Hg²⁺ allow us to examine the influence of Hg²⁺ doping and of the annealing temperature on the nanotubes' growth. Recently, extensive research has been conducted on the synthesis of TiO₂-doped nanotubes because of their improved properties compared to those of undoped ones. This work is the first report of titanium oxide nanotubes doped with mercury Hg²⁺ ions with a view to promising applications in photocatalysis activity.

2. Experimental

2.1. Synthesis method

2.1.1. Synthesis of Hg²⁺-doped TiO₂

In this study, nanocrystalline undoped TiO₂ and Hg²⁺-doped TiO₂ thin films were prepared by the sol–gel dip-coating techniques, which is based on the hydrolysis of alkoxides, in alcoholic solutions, in the presence of an acid

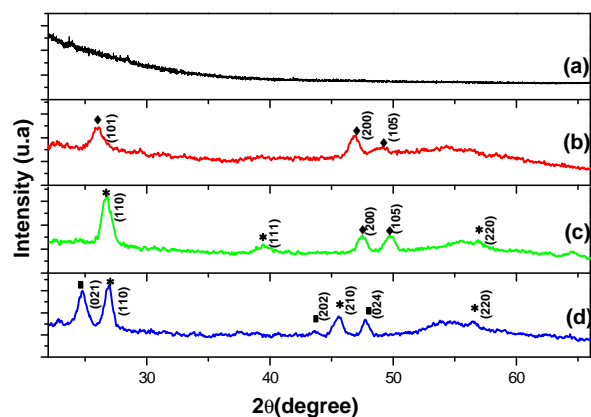


Fig. 1. (Color online). Evolution of diffraction patterns of 5% Hg-doped TiO₂ thin films before annealing (a) and obtained at various annealing temperatures [(b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C]: ◆: anatase; *: rutile; ■: HgTiO₃.

catalyst, in three steps. The first step consists in the dissolution in 1 mol of butanol (C₄H₉OH) as a solvent of 4 mol of acetic acid (CH₃COOH), 1 mol of distilled water, and 1 mol of tetrabutyl-orthotitanate (C₄H₉O)₄Ti [34]. In the second step, a solution of Hg²⁺ was prepared by dissolving 1 mol of acetate mercury salt (C₂H₃O₂)₂Hg in HNO₃ and 2 mol of acetic acid (95%). In the third step, the solutions of TiO₂ were doped with 5% of an Hg²⁺ solution. The concentration of the Hg ions is $x=5$, where x is the atomic percent of the Hg ion and is defined as $x = [\text{Hg}/(\text{Ti} + \text{Hg})] \times 100$. Subsequently, 5% of Hg-contained solutions were added into the TiO₂ sols. Then, the resultant yellowish transparent solutions were ready to use.

The TiO₂ thin films doped with Hg²⁺ were deposited on silicon (001) substrates by dip-coating. The substrates are immersed in the coating solution and then withdrawn at a regulated speed of 6.25 cm·s⁻¹. After each coating, thin films were dried for 30 min at a distance of 40 cm from a 500-W light source. The drying temperature of the light source is approximately equal to 100 °C. Subsequently, thin films were heat treated in the temperature range from 600 to 1000 °C with a temperature increase rate of 5 °C min⁻¹ in the furnace under air atmosphere for 2 h.

2.2. Characterizations of Hg²⁺-doped TiO₂

The structure of the films of Hg²⁺-doped TiO₂ was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker/Siemens Hi-Star 2d Diffractometer and Cu K α radiation. The patterns were scanned at room temperature over the angular range $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ with steps of 0.02°. The Raman spectra were recorded at room temperature using an Aramis Horiba Jobin Yvon Confocal Raman Microscope LabRAM HR combined with a Raman-IR microanalytical spectrometer equipped with a motorized xy stage and an autofocus. The spectra were generated with the 632.8-nm He-Ne laser excitation. The spectral resolution of this apparatus is estimated to be less than 0.5 cm⁻¹ for a slit aperture of 150 μm and a confocal hole of 300 μm . The FTIR spectra were obtained with a Fourier Transform

Infrared Spectrometer (PerkinElmer). The scanning wavelength in the infrared domain was 4000–400 cm⁻¹. The morphological study was performed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) (JEOL, JSM-6700). A Veeco Dektak 3ST Auto 1 surface profiler was used to determine film thickness. The optical properties of the films were examined using a photoluminescence (PL) measurements made with a Jobin Yvon-Spex spectrofluorometer (Fluorolog version-3; Model FL3-11) with a 450-W high-pressure xenon arc lamp as the excitation source. PL excitation and emission spectra were acquired at room temperature for a spectral resolution of 0.2 nm and a slit width of 0.25 mm. Further optical characterization of the samples was done by UV-vis reflectance spectrophotometer (JASCO). The reflectance spectra were taken over the range 800–200 nm.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

3.1.1. XRD and Raman analysis

Fig. 1 shows XRD patterns of the TiO₂ thin films doped with 5% of Hg²⁺ before annealing (Fig. 1a), obtained at different annealing temperatures: 600 °C (Fig. 1b), 800 °C (Fig. 1c), and 1000 °C (Fig. 1d). As illustrated in Fig. 1a, untreated Hg²⁺-doped TiO₂ thin films exhibit an amorphous structure. However, at an annealing temperature of 600 °C, the Hg²⁺-doped TiO₂ thin films start to crystallize (Fig. 1b) with an anatase phase of titanium oxide [35]. In addition to the anatase phase, the presence of rutile can be observed (Fig. 1c) [36]. Both continue to coexist at the temperature of 800 °C. At the temperature of 1000 °C, complete transformation into the rutile phase has taken place. Furthermore, the crystalline phase of compounds formed by Hg²⁺ ions was indicated in peaks corresponding to the mercury titanate (HgTiO₃) phase (Fig. 1d) [37,38]. In our case, we obtain this structure from titanium alkoxide and mercury acetate by a sol-gel method in the air, but in other cases mercury titanate (HgTiO₃) can be prepared from HgO and TiO₂ at high pressure [39]. This means that Hg²⁺ ions are indeed doped into the structure of titanium oxide and that the doping amount of Hg²⁺ ions maybe change the structure of thin films of TiO₂ and provoke a partial nanotube formation which generates from rutile and mercury titanate (HgTiO₃) phases. In fact, the intensity of the characteristic peaks increases with increasing the annealing temperature and grain sizes, the size of TiO₂ nanoparticles being estimated using Scherrer's equation [40]. The computed values of grain sizes are given in Table 1.

The Hg²⁺-doped TiO₂ thin films were further characterized by Raman spectra, which are shown in Fig. 2. The Raman spectra (Fig. 2a and b) show vibration modes of the tetragonal anatase phase identified at 143, 198, 396, 447, and 638 cm⁻¹. Similar positions were also observed in previous reports for anatase phase [41]. At an annealing temperature of 800 °C, the intensity of the peaks of anatase decreases and rutile phase is observed (see Fig. 2b). It is well known that the bands centered around 234, 430 and

Table 1
Influence of the annealing temperature on the average particle size of Hg-doped TiO₂ film, observed by XRD and SEM analyses.

T (°C)	DRX analysis calculated			SEM analysis estimated
	Phase	(hkl)	Average particle size (nm)	Average particle size (nm)
600	Anatase	(101)	49	/
	Anatase	(200)	11	/
800	Rutile	(110)	30	/
	Anatase	(200)	24	/
1000	Rutile	(110)	34	20–60
	HgTiO ₃	(021)	39	35–80
	Nanotube	/	/	50–400

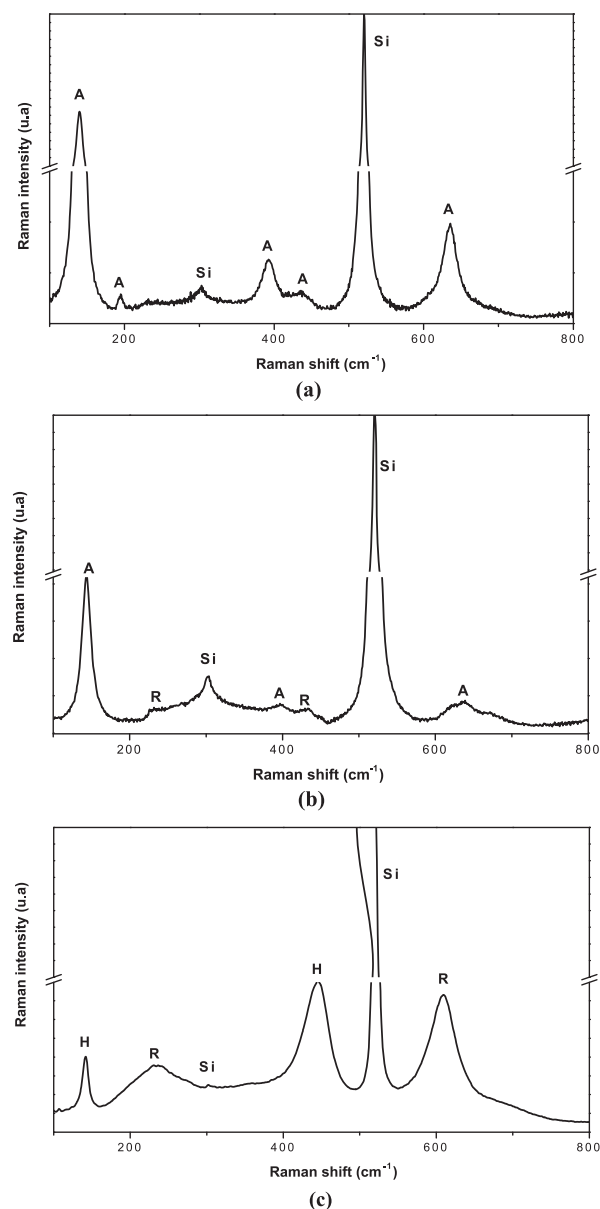


Fig. 2. Raman spectra of the 5% Hg-doped TiO₂ thin films obtained at annealing temperatures of 600 °C (a), 800 °C (b) and 1000 °C (c): A: anatase; R: rutile; H: HgTiO₃; Si: substrate.

609 cm⁻¹ can be attributed to the vibration modes of rutile phase [42]. Moreover, these peaks also are assigned to the characteristic phonon mode of titanium oxide nanotubes reported by [43,44]. In Fig. 2c, there are two new peaks located at 141 and 445 cm⁻¹ in the Raman spectra of Hg²⁺-doped TiO₂ thin films annealed at 1000 °C. These peaks are clearly attributed to the mercury titanate phase (HgTiO₃). The presence of the bands characteristic of mercury vibration modes in the Raman spectra reveals that this material segregates there in TiO₂. The latter observations are in good agreement with XRD results.

3.1.2. FTIR analysis

Fig. 3 shows the infrared absorption spectrum of the 5% Hg²⁺-doped TiO₂ thin films annealed at different temperature (600–1000 °C). These spectra were used for the detection of the presence of functional groups in the material. The absorption band at 980 cm⁻¹ and 750 cm⁻¹ is due to the stretching vibration of Ti–OH [45,46]. The band around 650 cm⁻¹, 512 cm⁻¹ was attributed to the vibration mode of Ti–O–Ti bond [47] and another band appears around 350 cm⁻¹, this is the O–Ti–O band corresponding to the crystalline of titanium in the anatase form [48,49]. Also, the bands at 512 cm⁻¹ and 750 cm⁻¹ are presented as vibration modes of mercury titanate (HgTiO₃) [39]. In addition, some Ti–O–Ti bridges were broken, while other Ti–OH bonds are formed depending on the amount of Hg²⁺

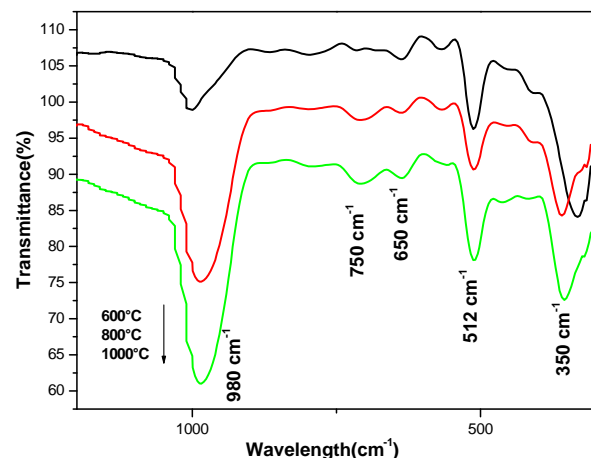


Fig. 3. (Color online). FTIR spectra of 5% Hg-doped TiO₂ thin films, obtained at various annealing temperatures (600, 800, 1000 °C).

ions. This is possibly linked to the formation of nanotubes by dehydration of Ti–OH bonds. As the annealing temperature increases, this band becomes sharper, suggesting that the Ti–OH bonds convert into a strong network of Ti–O–Ti in the TiO₂ skeleton. Also, Ti–O–Ti bonds or Ti–O–H–O–Ti hydrogen bonds were generated. This implies that the number of bonds characteristic of the crystallization of titanium dioxide increases with the annealing temperature and results in the formation of an Hg²⁺-doped TiO₂ nanotubes structure comparable to that of the undoped one [34]. The FTIR study confirms the Raman and XRD results.

3.1.3. SEM analysis

Fig. 4 shows SEM micrographs of TiO₂ thin films doped with 5% Hg and annealed at different temperatures (600 to 1000 °C). The SEM investigations showed that the structure of the thin films changes depending on the annealing temperature. The micrographs of the thin films treated at 600 °C (Fig. 4a) contain structures in the form of tangled nanostructures due to agglomerates of round-shaped nanoparticles of anatase with preferred orientation. These nanoparticles begin to transform into nanosheets from the anatase and rutile phases at the temperature of 800 °C (Fig. 4b). At temperatures higher than 1000 °C (Fig. 4c and d), a specific morphology is reported, including nanoparticles of rutile, HgTiO₃, and nanotubes, and it is stated that the structure of the nanosheets bends and rolls to form nanotubes, as reported by [50]. The SEM micrograph

observations are in good correlation with the results found by XRD and the Raman spectra. The nanoparticles have diameters of about 20–60 nm for the rutile phase and about 35–80 nm for the mercury titanate phase (HgTiO₃). Hence, the nanotubes have diameters ranging between 50 and 400 nm, approximately.

At a temperature of 1000 °C, these nanosheets will be transformed into nanotubes from the nanoparticles of rutile and the HgTiO₃ phase (Fig. 4c). So, in this case, the nanosheets roll up and form nanotubes. Indeed, the annealing temperature and doping by mercury ions can interrupt initially the structuring of TiO₂ particles: 3D loading octahedra TiO₆ exfoliated into layered crystalline sheets. Such TiO₂ sheets act as supports to adsorb mercury nanoparticles. According to the scroll mechanism, during the reaction, the octahedra were broken and a zigzag structure was formed when the free octahedra shared edges between the Ti⁴⁺ ions with the formation of hydroxy-bridges, leading to the growth of another phase. The crystalline sheets formed by the lateral growth and the formation of oxo-bridges between the Ti centers (Ti–O–Ti bonds) in the direction cooperated, increasing the tendency of the sheet to roll up in order to saturate these bonds dangling from the surface and lower the total energy, resulting in the formation of TiO₂ nanotubes [51].

There are few comparative studies on the mechanisms of nanotube formation by the sol–gel method in the literature. This is the reason why we wanted first of all to analyze the effect of doping and of the annealing

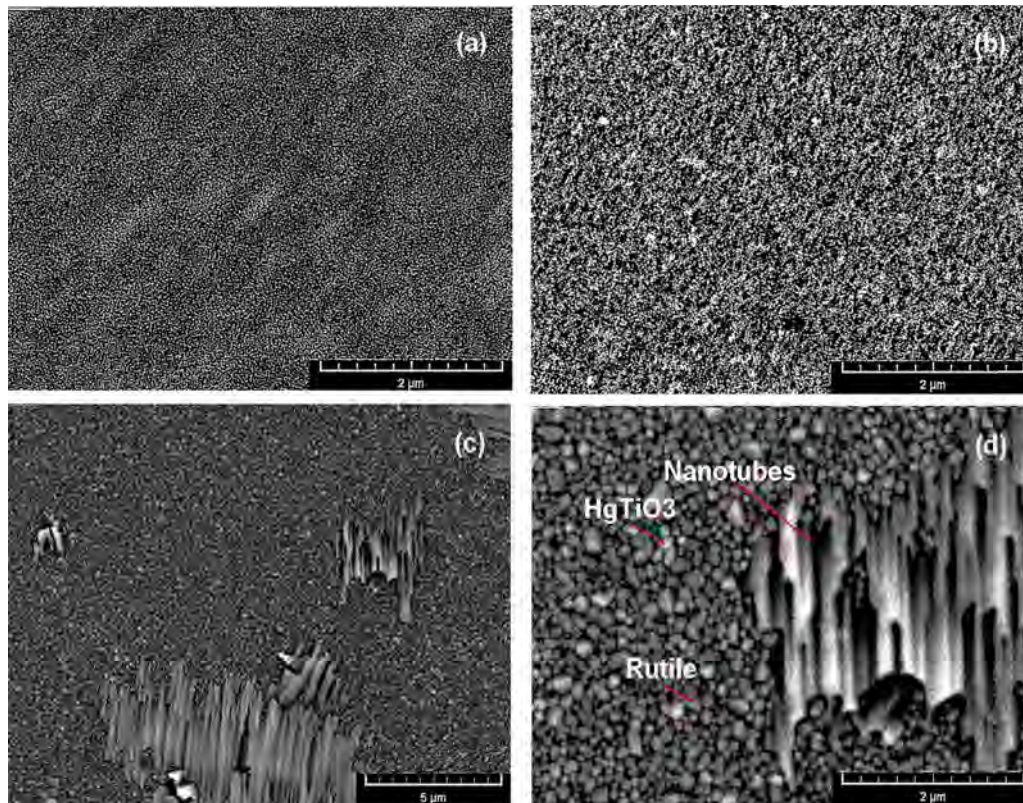


Fig. 4. (Color online). SEM micrographs of Hg-doped TiO₂ thin films obtained at various annealing temperatures: (a) 600 °C, (b) 800 °C, and (c,d) 1000 °C.

temperature on the formation and growth of nanotubes. After heat treatment at different temperatures, we began to observe the formation of clusters of nanotubes, which consist of nanostructures on primary, second and third growth of nanoparticles (Fig. 4c). It is conjectured that the nanoparticles of rutile and HgTiO_3 phases generate the formation and growth of nanotubes. Based on the SEM micrographs, we can conclude that annealing at 1000°C is not yet enough to completely transform all the nanoparticles into nanotubes. This means that the reaction leading to nanotube formation is still incomplete at 1000°C (Fig. 4d). Therefore, in our case, this temperature is not sufficient to transform all the nanoparticles into Hg^{2+} -doped TiO_2 nanotubes. However, other studies show that those nanotubes can form at low temperatures [52].

In our studies, at annealing temperature from 600 to 1000°C , we were able to form nanoparticles and nanosheets at low temperatures (600 – 800°C) and nanotubes at high temperature (1000°C). These results disagree with previous works that found that at high temperature nanosheet and nanotube structures are destroyed and changed into that of a composite of nanorods and nanoparticles [53,54].

4. Optical analysis

4.1. Reflectance

The reflectance spectra recorded for the Hg^{2+} -doped TiO_2 thin films annealed at different temperatures are shown in Fig. 5. For annealing temperatures ranging between 600°C and 1000°C , the reflectance reaches 90% in the visible region. It can be seen that an increase in the annealing temperature and mercury doping cause, in addition to the fundamental absorption of TiO_2 (around 370 nm), another absorption peak between 400 and 500 nm , which is probably due to the effect of the doping (Hg^{2+}) ions. The absorption peak located at 370 nm corresponds to the electronic transition from the valence band of oxygen ($2p$ orbital of oxygen: $\text{O}2p$) to the

conduction band of titanium [55]. This absorption band also reveals TiO_2 nanotubes (370 nm) compared to pure bulk anatase (373 nm) [56], while the absorption in the range from 400 to 500 nm is caused by the doping of TiO_2 thin films with Hg^{2+} . We also note that the Hg^{2+} -doped reflectance spectra show a slightly to longer wavelength with increasing the annealing temperature, associated with a dramatic decrease in the optical gap (3.51 to 3.10 eV) because the rutile phase has lower optical band gap compared to the anatase one. The band gap was determined using the equation in [57]; there is decreasing trend of the band gap with increasing the annealing temperature. This reflects an anatase-to-rutile phase transformation. The lower band gap of the rutile phase makes the absorption edge around the visible region. The decrease in band gap values of the nanotubes compared to those previously reported can be attributed to the presence of oxygen vacancies created by the chemisorbed hydroxyl groups. As inferred from the FTIR analysis, the presence of hydroxyl group on the surface of TiO_2 nanotubes creates oxygen vacancies, whereas the aggregation of the vacancies provokes a decrease in band-to-band transition energy.

We think that the effect of Hg^{2+} on TiO_2 can be distinguished from the reorganization of nanostructures as nanotubes. This decrease might be the result of the change in film density and of an increase in grain size. The band gap reduction is favorable to the enhanced photocatalytic application of TiO_2 in the visible region.

4.2. Photoluminescence

Fig. 6 shows the PL spectra of the samples annealed at different temperatures (600 – 1000°C). From Fig. 6, it is clear that the three samples have different photoluminescence behaviors. For the TiO_2 thin film doped with Hg^{2+} deposited on the Si substrate, the spectra, once deconvoluted, revealed the presence of four main PL bands based on ultraviolet and red emission. The bands are located at 544.12 nm (4.38 eV), 585.05 nm (4.72 eV), 612.06 nm (4.93 eV) and 637.37 nm (5.14 eV), respectively.

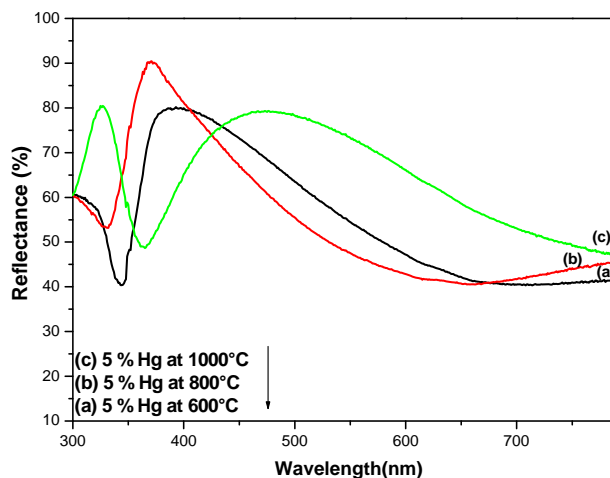


Fig. 5. (Color online). Reflectance spectra of the Hg -doped TiO_2 thin films obtained at annealing temperatures of 600°C (a), 800°C (b), and 1000°C (c).

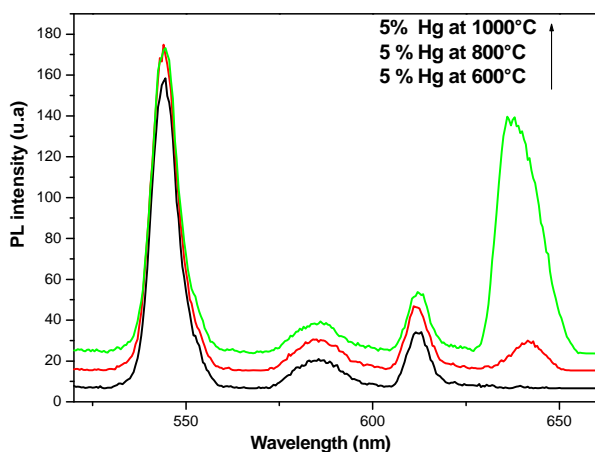


Fig. 6. (Color online). PL spectra of the Hg-doped TiO₂ thin films obtained at annealing temperatures of 600, 800 and 1000 °C.

The bands around 544.12 nm are due to a green–yellow emission from the transition charge-carrier trapping of Hg²⁺-doped TiO₂, while the yellow emission localized around 585.05 nm is associated with phonon emission in the yellow region from a recombination of free excitons [56]. The peaks centered around 612.06 nm and 637.37 nm can be attributed to red emission bands from the indirect transition of Hg²⁺-doped TiO₂ thin films. The valence band and conduction band of Hg²⁺-doped TiO₂ arose from O-2p and Ti-3d electrons, respectively. For TiO₂ nanotubes, because of the high surface-to-volume ratio, substantial numbers of Hg²⁺ ions are exposed at the surface. As evidenced by FTIR studies, a sufficient number of them exist as O–Ti–OH. The presence of Ti–OH bonds distorts the TiO₆ octahedra and introduces localized energy states within the band gap. These charge-carrier trapping surface states, with different energy levels, become luminescent centers. Consequently, all these bands have higher bands gaps compared to the undoped one (3.67 eV).

The PL intensity of thin films of TiO₂ doped with Hg²⁺ increases with increasing the annealing temperature and it also depends on the structure of thin films and the size of the nanoparticles [58]. It is generally accepted that surface shape plays an important role in the photoluminescence spectra of nanostructures. This is explained by the effect of electron confinement related to the surface and the volume. Furthermore, the red shift observed is induced by a charge transfer from anatase to rutile. This gradual emission increase in the near-infrared NIR luminescence intensity is attributed to the phase transformation caused by the formation of the rutile phase at elevated temperature and the ultimate collapse of the TiO₂ nanotubes. In our case, as the temperature increases, phase conversion starts at 600 °C and one obtains a mixed structure at a higher temperature, i.e. 1000 °C. At the same time, shallow traps and defect levels may be present in the depth of the band gap, which may develop other sub-bands around a central peak that mainly originates from the morphological distribution of the nanostructures. The results of PL (Fig. 6) are consistent with the FTIR and reflectance data and with SEM observations.

5. Conclusion

In the present work, we have successfully prepared and characterized thin films of TiO₂ doped with Hg²⁺ using a sol–gel dip-coating technique. XRD, FTIR and Raman spectroscopy studies reveal that the films crystallize in different structures, anatase, rutile, mercury titanate (HgTiO₃) and nanotube phases as a function of the annealing temperature (600–1000 °C). Moreover, in this work, we discussed extensively the effects of Hg²⁺ doping and of the annealing temperature on the formation and growth of nanostructures. At a higher temperature (1000 °C), we observed the growth of arrays of nanotubes of Hg²⁺-doped TiO₂. These arrays contain nanostructures on primary, second and third growth of nanoparticles. From these arrays of nanostructures, we believe that the growth of nanotubes is generated. SEM observation confirms that we have nanostructures, with nanoparticle, nanosheet and nanotube morphologies. The diameters of the nanotubes formed are in the range of around 50–400 nm. PL and reflectance studies predict an increase in photocatalytic activity for doped films compared to undoped ones because of the presence of defect states due to Hg²⁺ and to the higher annealing temperature.

References

- [1] S. Iijima, *Nature* 56 (1991) 354.
- [2] J.M. Mačak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2100.
- [3] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 942.
- [4] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, *Electrochemistry* 70 (2002) 418.
- [5] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small* 3 (2007) 300.
- [6] V. Zwillling, M. Ancourtner, E.D. Ceretti, *Electrochim. Acta* 45 (1991) 921.
- [7] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.-Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629–637.
- [8] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331.
- [9] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S.P. Ringer, D.Y. Song, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1310.
- [10] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281.
- [11] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2971.
- [12] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 167.
- [13] J.T. Jiu, F.M. Wang, S. Isoda, M. Adachi, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1506.
- [14] S.I. Na, S.S. Kim, W.K. Hong, L.W. Park, J. Jo, Y.C. Nah, T. Lee, D.Y. Kim, *J. Electrochim. Acta* 53 (2008) 2560.
- [15] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghokov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1133.
- [16] J. Wang, Z. Lin, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1257–1261.
- [17] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small* 3 (2007) 300–304.
- [18] M. Paulose, H.E. Prakasham, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14992–14997.
- [19] P. Hoyer, *Langmuir* 12 (1996) 141.
- [20] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.
- [21] S.L. Zhang, J.F. Zhou, Z.J. Zhang, Z.L. Du, A.V. Vorontsov, Z.S. Jin, *Chin. Sci. Bull.* 45 (2000) 1533.
- [22] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1125.
- [23] Y. Ma, Y. Lin, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, *J. Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 237–243.
- [24] B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z.F. Ren, *Nanotechnology* 16 (2005) 1935–1940.
- [25] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
- [26] S.-S. Kim, C. Chun, J.-C. Hong, D.-Y. Kim, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 370.

- [27] K. Uchiyama, M. Yoshida, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* 7 (1998) 607–608.
- [28] S.M. Zhang, Y.Y. Chen, Y. Yu, H.H. Wu, S.R. Wang, B.L. Zhu, W.P. Huang, S.H. Wu, *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 871–876.
- [29] J.C. Xu, M. Lu, X.Y. Guo, H.L. Li, *J. Mol. Catal. A* 226 (2005) 123–127.
- [30] K.S. Nabeen, Y. Min, N. Yoon-Chae, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 254–257.
- [31] X. Zhengchao, L. Qi, G. Shian, S. Jianku, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (10) (2012) 865–870.
- [32] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, A. Vomiero, L. Borgese, E. Bontempi, G. Sberveglieri, *Nanotechnology* 23 (2012) 235706.
- [33] Zhijuan Zhang, Yibing Xie, Zao Liu, Fei Rong, Yong Wang, Degang Fu, *J. Electroanal. Chem.* 650 (2011) 241–247.
- [34] H. Bensouyad, H. Sedrati, H. Dehdouh, M. Brahimi, F. Abbas, H. Akkari, R. Bensaha, *J. Thin Solid Films* 519 (2010) 96.
- [35] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1969, [Card 21-1272].
- [36] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1969, [Card 21-1276].
- [37] A.W. Sleight, C.T. Prewitt, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 509.
- [38] Y.J. Shan, Y. Inaguma, H. Tetsuka, T. Nakamura, L.J. Gauckler, *Ferroelectrics* 337 (2006) 71.
- [39] I. Alexander, Lebedev, *Phase Transit.* 86 (5) (2013) 442–453.
- [40] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA, USA, 1978.
- [41] G. Guang-Rui, L. Ying-Ai, T. Yan-Chun, H. Zhi, L. Jun-Jie, Y. Hong, L. Wei-Qin, Z. Yong-Nian, *J. Vacuum* 71 (2003) 487–490.
- [42] H.L. Ma, J.Y.Y. Ang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7497.
- [43] X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 9 (10) (2003) 2229–2238.
- [44] Z. Tang, L. Zhou, L. Yang, F. Wang, *J. Alloys Compd.* 481 (1–2) (2009) 704–709.
- [45] M.H. Liao, C.H. Hsu, D.H. Chen, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2020.
- [46] Y. Xie, X. Liu, A. Huang, C. Ding, P.K. Chu, *J. Biomater.* 26 (2005) 6129.
- [47] N.T. McDevitt, W.L. Baun, *J. Spectrochim. Acta* 20 (1964) 799.
- [48] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic, *J. Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 33.
- [49] J. Tian, J. Wang, J. Dai, X. Wang, Y. Yin, *J. Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 723.
- [50] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 982–985.
- [51] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370.
- [52] R. Hahn, A. Ghicov, J. Salonen, V. Lehto, P. Schmuki, *Nanotechnology* 18 (2007) 105604 [4 p.].
- [53] T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi, Watanabe, *Chem. Mater.* 9 (1997) 602–608.
- [54] C.-C. Tsai, H. Teng, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4352–4358.
- [55] M. Benmami, K. Chhor, A.V. Kanaev, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 552.
- [56] A. Serra, A. Genga, D. Manno, G. Micocci, T. Siciliano, A. Tepore, R. Tafuro, L. Valli, *Langmuir* 19 (2003) 3486–3492.
- [57] B. Oregan, M. Gratezl, *Nature* 353 (1991) 737.
- [58] W. Smith, S. Mao, G. Lu, A. Catlett, J. Chen, Y.-P. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 171.



Hg-doped TiO₂ nanostructures thin film prepared by sol–gel method for gas sensing applications: Correlation between the structural and electrical properties



F. Abbas^a, R. Bensaha^{a,*}, H. Taroré^b

^a Ceramic Laboratory, University of Constantine 1, Department of Exact Sciences, Route Ain El Bey, 25000 Constantine, Algeria

^b Department of Chemistry, University of Wisconsin–Whitewater, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2014

Accepted 16 January 2015

Keywords:

Thin films

TiO₂

Sol–gel

Nanostructures

Gas sensing

ABSTRACT

Hg-doped TiO₂ and undoped thin films have been synthesized from mercury acetate and titanium tetrabutyl-orthotitanate precursors deposited on silicon substrates using a sol–gel dip-coating technique. Annealing temperatures and layer thickness were found crucial for thin films nanostructures morphology which was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman and FTIR spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM) and Atomic force microscopy (AFM). XRD, Raman and FTIR results show that the 5% Hg doping shows crystallization at lower annealing temperatures. After heat treatments of thin films at 450 °C, the anatase–rutile transformation takes place with annealing temperature. The average crystallite size of the doped TiO₂ films was increased with annealing temperature and was about 20 nm. SEM and AFM reveal nanostructures surface agglomerates of TiO₂ doped Hg nanoparticles arranged with preferred orientation. The electrical properties of TiO₂ doped thin films were investigated by current–voltage (*I*–*V*) characteristics. These nanostructures arrays exhibit excellent sensitivities with the increase of CO₂ concentration at room temperature. Current–voltage analysis indicated that the enhanced gas sensitivity is probably due to the high surface/volume ratio of this nanostructure material in combination with the remarkable effect of Hg doping in TiO₂.

© 2015 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium dioxide nanostructures are regarded as promising functional materials for their potential applications such as gas sensors, microelectronics, photovoltaic devices and ultraviolet blockers [1–4]. Titanium dioxide (TiO₂) possesses a number of attractive properties: its wide band gap (3.2 eV for anatase), non-toxicity, transparency in the visible, high refractivity and dielectric constant. It is also an n-type semiconductor material with high chemical stability and good performance in its response rate. It seems to be equally promising for gas sensing applications especially for reducing gases because the change in electrical resistance under different conditions. TiO₂ nanostructures have been synthesized by various techniques, including electron-beam evaporation [5], chemical coprecipitation [6], metal–organic decomposition (MOD) [7], plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [8] and solution-based methods [9]. Among these, sol–gel is one of

the most successful methods, its simplicity and speed, the possibility of coating the both sides and forming multilayer and mixed layers under different preparation conditions, which allows controlling parameters of the nanostructures [10]. Earlier, Saini et al. [11] have investigated the structural properties of TiO₂ thin films by the sol–gel technique; an important consideration is the transformation of the metastable brookite and anatase phases into the stable rutile phase on heating. Anatase phase demonstrate a higher sensitivity compared to rutile phase, the sensor response to various gases has been tested in [12]. Garzella et al. studied the electronic interaction, size and surface area produced by sol–gel processing for enhancing the gas sensing response of ethanol gas [13]. Also, there have been very recent reports of gas sensing properties of TiO₂ prepared by Liquid Phase Deposition (LPD) toward NH₃ gas sensing [14]. The titanium doped with various transition metals such as Pt [15], La [16], Ga [17], Nb [18] and Au [19] have been reported to increase its characteristic of sensor response. However, Wang et al. reported the effect of addition of Au, Pd, Ag and Pt on the sensing properties of α-Fe₂O₃ sensors toward H₂S gas [20]. Bahadur et al. investigated the effect of Ag-doped TiO₂ toward detection of acetone and LPG sensor [21].

* Corresponding author. Tel.: +213 771264138.

E-mail address: Bensaha@umc.edu.dz (R. Bensaha).

In the present study, we report the study of the structure, surface and electrical (gas sensing) properties of Hg-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique as a function of effect doping and annealing temperature. Structural evolutions with annealing temperature are investigated by X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy FTIR and confirmed Spectroscopy. SEM and AFM reveal formation of nanostructures with preferred orientation. Finally, the sensing properties of the obtained thin films are investigated using current-voltage (*I*-*V*) characteristics. In our study, we obtained an excellent response of TiO₂ toward detection of CO₂ gas, which establishes that Hg metal addition have a large effect on microstructures for detection of these gas. This is also an important pursuit of current research.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of the coating solutions

Hg-doped TiO₂ thin films were prepared by the sol-gel dip coating technique, which is based on the hydrolysis of alkoxides in alcoholic solutions in the presence of an acid catalyst. The procedure of preparation includes the dissolution of one mole of butanol (C₄H₉OH) as solvent and four moles of acetic acid (C₂H₄O₂), one mole of distilled water is added as well as one mole of tetrabutyl-orthotitanate (C₄H₉O)₄Ti. Mercury acetate (C₂H₃O₂)₂Hg was used as the precursor for Hg. The concentration of the Hg ions is $x=5$, where x is the atomic percent of the Hg ion and is defined as $x = [\text{Hg}/(\text{Ti} + \text{Hg})] \times 100$. Subsequently, 5% of Hg-contained solutions were added into the TiO₂ sols. After stirring at room temperature for 24 h, the Hg-added TiO₂ sols were dip-coated on silicon substrate.

2.2. Preparation of TiO₂-doped coatings

The substrate of silicon was lowered into the coating solution and then withdrawn at a regulated speed of 0.625 cm s⁻¹. After each coating, the films were first dried at 100 °C for 15 min. After 4 coatings (4 dippings) the films were then heat-treated at different temperatures ranging between 400 and 500 °C with an increasing temperature rate of 5 °C min⁻¹ for 2 h in furnace and under air atmosphere.

2.3. Material characterization

X-ray of thin films diffraction was performed by Bruker/Siemens Hi-Star 2d Diffractometer, using a Cu K_{α1} radiation. The patterns were scanned at room temperature, over the angular range ($2\theta = 20\text{--}70^\circ$), with a step length of 0.1° 2θ and counting time of 1 s step⁻¹. The Raman spectra were recorded at room temperature using a Jobin-Yvon Labram HR combined Raman-IR microanalytical spectrometer equipped with a motorized xy stage and autofocus. The samples are excited with a 632.8 nm wavelength with an output of 20 mW. FT-IR spectra for the samples were carried out using FTIR spectrometer (GENESIS II DTGS) in the range of 4000–400 cm⁻¹. The surface morphology study was performed using scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM 6390LV) and Atomic force microscopy (AFM) in tapping mode configuration by a Topometrix TMX 2000 Explorer AFM.

The device sensors were fabricated by in situ growth of Hg-doped TiO₂ nanostructures on surfaces coated with previously deposited Ag inter digitated electrodes (A schematic illustration of the contact systems is given in Fig. 1). The response of the thin film to CO₂ gas was tested in a sealed test chamber. A computerized gas calibration system incorporating a multimeter was used to detect film conductance changes. The conductance change of the sensor was recorded using the voltage-amperometric technique. A

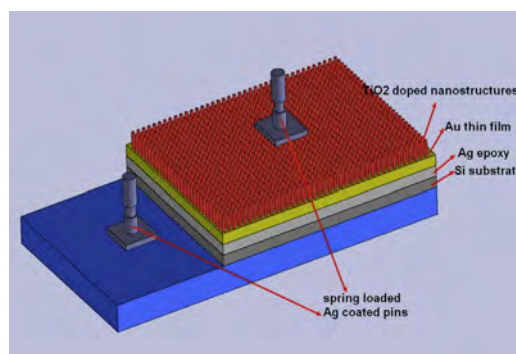


Fig. 1. A schematic illustration of the contact systems of device sensors.

constant potential from -6V to 6V was applied, while a picoammeter, Keithley 6485A, measured the sensitivity variation as a function of time. A constant flux of synthetic air of 0.5 L/min was used as the gas carrier and the desired concentration of CO₂ was mixed from certified gas cylinder and an ammeter was used to monitor the change of the electrical current upon turning the test gases on and off. The sensing characteristics were investigated only for the sample annealed at 400 °C; the electrical current in air and in gas was measured in the CO₂ concentration range between 100 ppm and 500 ppm.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

3.1.1. X-ray diffraction

Fig. 2 shows the XRD patterns recorded for 5% Hg-doped TiO₂ thin films deposited on Si substrates with 4 dippings annealed at various temperatures (400–500 °C). All the XRD spectra show a peak corresponding to (1 0 1) plane of anatase. The relative intensities of peaks increase with increasing annealing temperature, indicating greater crystallinity. After annealing at 450 °C, the presence of rutile can be observed in addition to that of anatase and brookite phases. It can be concluded that Hg dopant and increasing of annealing temperature not only increase the transformation anatase to rutile phase but also enhanced crystal growth (Table 1). Earlier, Legrand-Buscema et al. [22] have reported structural and morphological studies of TiO₂ thin films deposited on Si substrates by sol-gel method. They observed that the TiO₂ films exhibit anatase phase if the films annealed in the range of 400–700 °C, and a combination of rutile and anatase if annealed at 800 °C or higher. However, in our study the crystallinity of TiO₂ thin films doped with Hg is driven

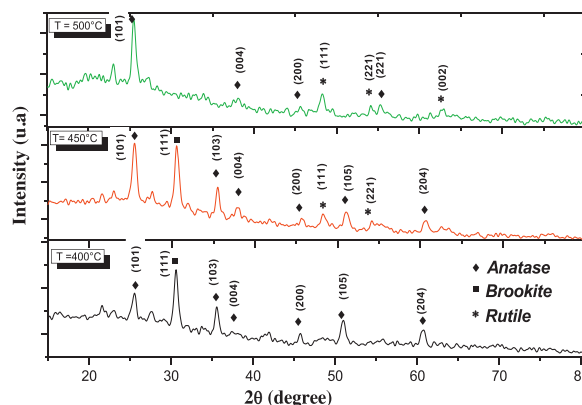


Fig. 2. Evolution of diffraction patterns of TiO₂ thin films doped 5% Hg, obtained at various annealing temperatures (400, 450, 500 °C) for same thickness.

Table 1

Structural parameters of TiO₂ thin films doped with Hg, for different annealing temperatures and same thickness.

Thin films of TiO ₂ +5% Hg	Thickness	Temperature (°C)	Phase	d (nm) (hkl)			
				d (nm)	(hkl)		
Same thickness	400 °C		Anatase	12.34	(1 0 1)		
			Brookite	11.53	(1 1 1)		
			Anatase	13.82	(1 0 3)		
			Anatase	2.98	(0 0 4)		
			Anatase	11.29	(1 1 2)		
			Anatase	12.30	(1 0 5)		
			Anatase	10.49	(2 0 4)		
			Anatase	13.63	(1 0 1)		
			Brookite	10.88	(1 1 1)		
			Anatase	10.99	(1 0 3)		
			Anatase	6.17	(0 0 4)		
			Rutile	7.93	(1 1 1)		
	450 °C		Anatase	7.93	(1 0 5)		
			Rutile	3.57	(2 2 1)		
			Anatase	10.07	(2 0 4)		
			Anatase	14.83	(1 0 1)		
			Rutile	5.22	(1 1 0)		
			Anatase	9.61	(0 0 4)		
			500 °C		Anatase	8.71	(2 0 0)
					Rutile	7.28	(1 1 1)
					Anatase	7.42	(1 0 5)
					Rutile	10.79	(2 2 1)
					Anatase	8.52	(2 0 4)
					Anatase	8.52	(2 0 4)

to a lower temperature between 400 and 500 °C. These results are in agreement with this reported by Reidy et al. [23]. They found that by the addition of Co, Mn and V the anatase to rutile phase transformation occur at a lower temperature, while the addition of dopants such as Si, Zr and Al elevate temperature of phase transformation anatase to rutile. Besides, the difference between our results and the previous one of Zhang et al. [24] leads us to conclude that the kinetics of the anatase to rutile transformation depends significantly on the method of preparation, the nature of the precursors and the peptization temperature.

3.1.2. Raman spectroscopy analysis

Fig. 3 shows Raman spectra of 5% Hg-doped TiO₂ thin films for the same sample analyzed with XRD. They show strong sharp bands at 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 235 cm⁻¹, 302 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 435 cm⁻¹, 520 cm⁻¹, 620 cm⁻¹, 635 cm⁻¹, 674 cm⁻¹ and also at 820 cm⁻¹. The symmetric modes of vibration A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g of the tetragonal anatase phases are identified at 144 (E_g), 197 (E_g), 397 (B_{1g}), 520 (B_{1g}), and 635 (E_g). The observed band positions for the anatase phase are in agreement with previous study reported by Ohsaka et al. [25]: 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}), and 639 cm⁻¹. The Raman bands corresponding to the rutile phase are also reported by Ohsaka et al. at 450 (E_g), 635 (A_{1g}), and at 790 cm⁻¹ (B_{2g}). These three peaks are coincident with those of fundamental vibrational modes of the rutile TiO₂

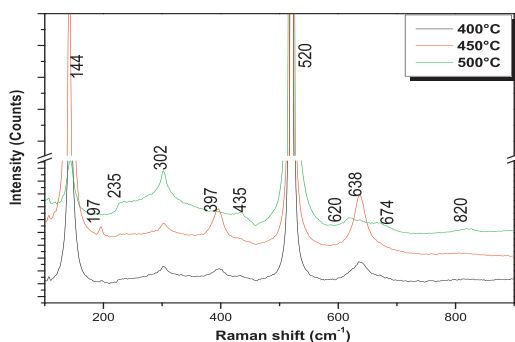


Fig. 3. Raman spectra of the Hg-doped TiO₂ thin films obtained at various annealing temperatures (400, 450, 500 °C) for same thickness.

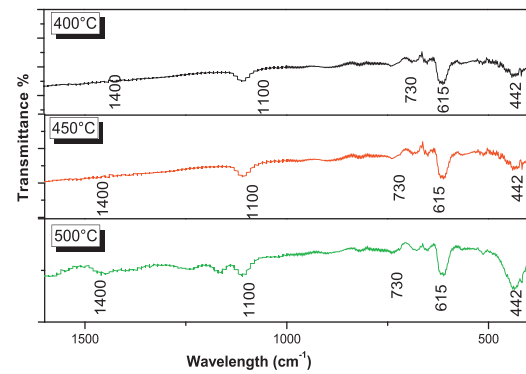


Fig. 4. FTIR spectra of the Hg-doped TiO₂ thin films obtained at various annealing temperatures (400, 450, 500 °C) for same thickness.

phase reported at 235 (E_g), 302 (E_g), 435 (E_g), 620 (A_{1g}), 674 (B_{1g}), 826 (B_{2g}) by Kelly et al. [26]. Broad peaks at 950 cm⁻¹ observed in 5% Hg-doped TiO₂ thin films may be due to organic residues left from the sol-gel process. The Raman spectra of thin films of TiO₂ doped with 5% Hg showed peak shifts maybe attributed to an increase in TiO₂ particle size. The results of Raman spectra are in good agreement with XRD results discussed above.

3.1.3. FTIR analysis

Fig. 4 shows the infrared absorption spectrum of the 5% Hg-doped TiO₂ thin films annealed at different temperature (400–500 °C). The peaks at 1400, 1100 and 730 cm⁻¹ correspond to the vibration mode of Ti–OH [27,28]. The band around 615 cm⁻¹ was attributed to the vibration mode of Ti–O–Ti bond [29] and another bond appears around 442 cm⁻¹, this is the O–Ti–O band corresponding to the crystalline titania in the anatase form [30–33]. The intensity peaks increases as annealing temperature increase, this may be due to the fact that the presence of Hg exciting the crystallization of titanium oxide.

3.2. Microstructure properties

3.2.1. SEM analysis

Fig. 5(a–c) shows surface micrographs of 5% Hg-doped TiO₂ thin films, grown on silicon substrates and annealed at different temperatures 400–500 °C. From these images it can be seen that a structure involving an association of TiO₂ nanostructures and dispersed Hg nanoparticles with a diameter of 20 nm, in which nanostructures rod-like objects coexist with a significant fraction of nearly spherical particles (Fig. 5a). The nanoparticles in (Fig. 5b) are self-organized in a directional order perpendicular to the surface of the substrate. As the annealing temperature is increased, the crystallization of Hg-doped TiO₂ films is also found to be increased (Fig. 5c). This is due to the introducing of Hg in TiO₂ films, by increasing of the annealing temperature, the densification of the nanoparticles increase, which resulted in the formation of compact anatase and rutile phase.

Thus, the SEM investigations corroborate the results of XRD and confirm that a highly ordered array structure of TiO₂ nanostructures modified by Hg nanoparticles was successfully obtained.

3.2.2. AFM analysis

In order to verify the surface morphology, 2D and 3D AFM images were obtained for the same samples of 5% Hg-doped TiO₂ annealed at temperature ranging between 400–500 °C (Fig. 6(a–c)). The image presents a surface nanostructures composing of anatase and rutile phase. The average size of these nanostructures of TiO₂ doped Hg is also about 20 nm. The average grain size of the films can be improved to a limited extent by doping and annealing

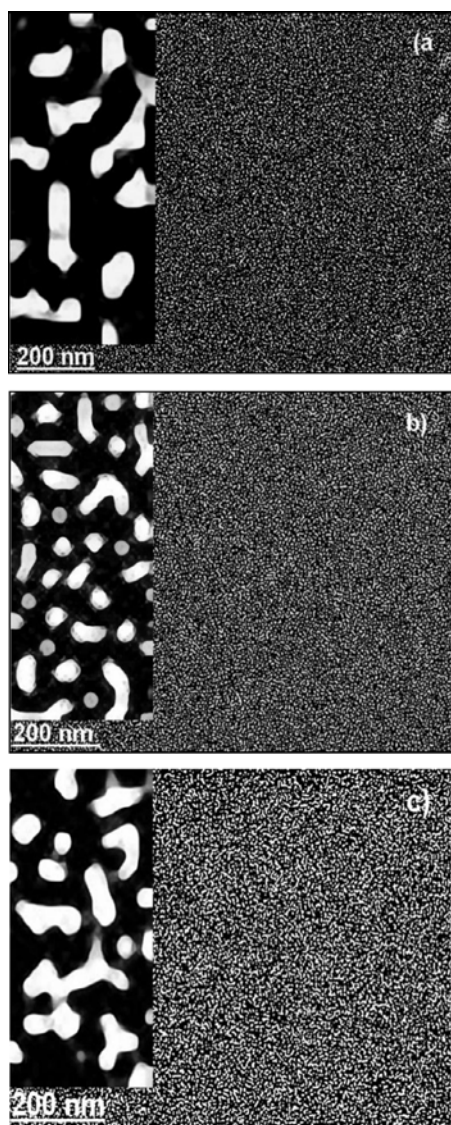


Fig. 5. SEM micrographs of the 5% Hg-doped TiO₂ thin films obtained at various annealing temperature: (a) 400 °C, (b) 450 °C and (c) 500 °C.

temperature. It is found that with an amount (5%) and annealing temperature between 400 °C and 500 °C, the average grain size of the TiO₂ film effectively increases. It was also important to note that the roughness values also evaluated from this image which is equal to 0.25 nm, 2.62 nm and 3.50 nm for annealing temperature 400 °C, 450 °C and 500 °C, respectively. As expected, these images are similar to those obtained by SEM. It is clear that the as-deposited nanostructure consists of nanoparticles of Hg-doped TiO₂ arranged in preferred orientation, and which agglomerates grow with increase of annealing temperature (Fig. 6c). We should emphasize that the presence of such nanostructures provides additional active surface area to the anatase and rutile, which could have potential uses in the fabrication of response gas sensors [34,35].

3.3. Electrical properties

3.3.1. Gas sensing response

Fig. 7 shows the response current to different CO₂ concentrations of 5% Hg-doped TiO₂ thin film, we tested only the sample annealed at temperature 400 °C. The sample shows n-type semiconductor behavior, increasing conductivity with increasing CO₂ concentration due to generation of electrons. The n-type behavior

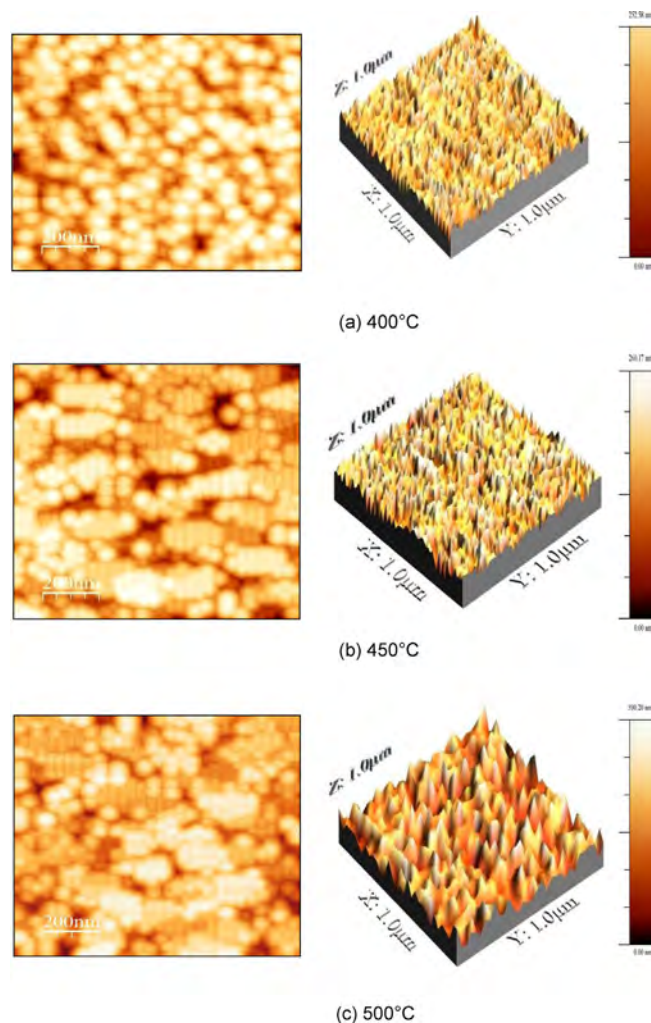


Fig. 6. AFM surface morphology images of the Hg-doped TiO₂ thin films annealing temperatures of 400 (a), 450 (b), 500 °C (c).

can be explained based on the concentration of oxygen vacancies [36]. *I–V* curve in air was typical for Schottky diode [37]; since the current increased slightly with an increase in voltage under forward bias condition it remained almost unchanged under reverse bias. This character implies between Ag electrode and TiO₂. The difference in *I–V* curve between air and in CO₂ gas predicted a large change in current upon exposure to high sensitivity to CO₂ concentrations (Fig. 7). The gas sensing mechanism of TiO₂ thin films treated here is the same mechanism used in previous methods for sensing CO₂ gas (anatase and rutile phase) as reported by [37,38].

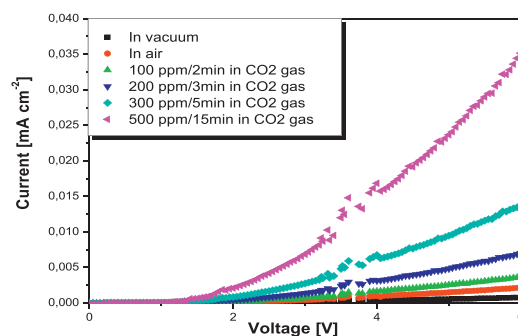


Fig. 7. *I–V* characteristics of Hg-doped TiO₂ thin films sensor at 400 °C measured in different atmosphere under a forward bias voltage of 6 V.

As comparison with pure TiO₂ was rather insensitive toward CO, as was shown also by Teleki et al. [38] for an anatase titania sensor. The high sensitivity of Hg-doped TiO₂ thin film compared with TiO₂ pure can be explained by the presence of nanostructures. The nanostructures allow gaseous CO₂ to diffuse into TiO₂ thin films and excite the active sites, these fact may be lead to increase the CO₂ sensitivity of Hg doped TiO₂ thin films. This study of gas sensing of CO₂ of Hg-doped TiO₂ thin films at different annealing temperature draw attention to an important aspect involving response of the test gas and reactivity of the sensor material. Therefore the study of this kind opens the room for a further dopant in TiO₂ can be used to prepare sensor arrays for the detection of gases selectively.

4. Conclusion

In this study, we have reported on the preparation and characterization of nanostructures, particularly nanostructures of Hg-doped TiO₂ thin films prepared on Si substrates by a sol–gel dip-coating method. The effects of annealing temperature and addition of mercury on structural properties of TiO₂ films were extensively examined. XRD, Raman and FTIR analysis confirm that 5% Hg-doped TiO₂ thin films exhibit enhanced crystallization at lower annealing temperature, accompanied by an increase in grain size was about 20 nm. SEM analysis of 5% Hg-doped TiO₂ thin films annealed between 400 °C and 500 °C revealed agglomerates of nanostructures objects coexisting with spherical Hg nanoparticles arranged in preferred orientation. AFM images of the surfaces of the doped films verified this, and, showed that the agglomerates grew with annealing temperature, presenting more nanostructures morphology and thus additional active surface for the film.

The 5% Hg-doped TiO₂ thin films were tested as CO₂ sensors by measuring their current–voltage behavior as diodes in a flow chamber with prescribed concentrations of CO₂ in ambient air. Exposure of the doped TiO₂ thin films to CO₂ resulted in large reproducible increases in current and show enhancement of this effect compared to undoped films. The results of this study will expedite the realization of nanostructures for gas sensors that can be used in various applications.

References

- [1] J. Goldberger, R. Fan, P.D. Yang, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 239–248.
- [2] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E.F. Pinel, M.A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, P.D. Cozzoli, *J. Nano Lett.* 7 (2007) 1386–1395.
- [3] R.Z. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10382–10388.
- [4] Z.V. Saponjic, N.M. Dimitrijevic, D.M. Tiede, A. Goshe, X. Zuo, L.X. Chen, A.S. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, *J. Adv. Mater.* 17 (2005) 965–971.
- [5] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, N.C. Das, *J. Thin Solid Films* 360 (2000) 96.
- [6] M. Carotta, A. Cervi, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, D. Puzzovio, *J. Sens. Actuators B: Chem.* 133 (2008) 516–520.
- [7] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, X. Yao, *J. Appl. Surf. Sci.* 2111 (2003) 244–249.
- [8] Y. Liu, W. Zhu, O. Tan, Y. Shen, *J. Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 171–176.
- [9] A. Taurino, M. Epifani, T. Tocchio, S. Iannotta, P. Siciliano, *J. Thin Solid Films* 436 (2003) 52–63.
- [10] J. Medina-Valtierra, M.S. Cardenas, C.F. Reyes, S. Calixto, *J. Mex. Chem. Soc.* 50 (2006) 8.
- [11] K.K. Saini, S.D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2469.
- [12] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, S. Hirano, *J. Sens. Actuators B: Chem.* 62 (2000) 55–66.
- [13] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *J. Sens. Actuators B: Chem.* 68 (2000) 189–196.
- [14] V.B. Georgieva, P.L. Stefchev, P.K. Stefanov, Z.G. Raicheva, M.J. Atanasov, Y.V. Lazarov, *AIP Conf. Proc.* 1203 (January) (2010) 1068–1073.
- [15] H.-M. Lin, C.-H. Keng, C.-Y. Tung, *J. Mater.* 9 (1997) 747–750.
- [16] A.M. Ruiz, A. Cornet, J.R. Morante, *J. Sens. Actuators B* 111–112 (2005) 7–12.
- [17] M. Ferroni, M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, et al., *J. Sens. Actuators B: Chem.* 77 (2001) 163.
- [18] M.Z. Atashbar, H.T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, R. Lamb, *J. Thin Solid Films* 326 (1998) 238–244.
- [19] L. Madler, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 115–120.
- [20] Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, *J. Sens. Actuators B* 131 (2008) 183–189.
- [21] N. Bahadur, K. Jain, R. Pasricha, Govind, S. Chand, *J. Sens. Actuators B* 159 (2011) 112–120.
- [22] C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach, *J. Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
- [23] D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1527.
- [24] H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield, *J. Nano Lett.* 1 (2001) 81.
- [25] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–328.
- [26] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomakiewicz, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2730–2734.
- [27] M.H. Liao, C.H. Hsu, D.H. Chen, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2020.
- [28] Y. Xie, X. Liu, A. Huang, C. Ding, P.K. Chu, *J. Biomater.* 26 (2005) 6129.
- [29] N.T. McDevitt, W.L. Baun, *J. Spectrochim. Acta* 20 (1964) 799.
- [30] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic, *J. Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 33.
- [31] M. Ocana, V. Fornes, J.V. Serna, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 364.
- [32] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 24 (2002) 247.
- [33] J. Tian, J. Wang, J. Dai, X. Wang, Y. Yin, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 723.
- [34] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, *J. Adv. Mater.* 15 (2003) 624–627.
- [35] L. Francioso, A.M. Taurino, A. Forleo, P. Siciliano, *J. Sens. Actuators B* 130 (2008) 70.
- [36] K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *J. Sens. Actuators B: Chem.* 77 (2001) 472.
- [37] S. Tonomura, T. Matuoka, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980) 1585–1590 (in Japanese).
- [38] A. Teleki, S.E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma, *J. Sens. Actuators B: Chem.* 119 (2006) 683–690.