

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 TiO_2 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 TiO_2 .

Il est déjà mentionnée dans la littérature que les propriétés de TiO_2 , 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 TiO_2 [17-19]. En dopant une couche mince de TiO_2 préparée par voie sol-gel, par des cations Mn^{2+} , 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 TiO_2 , et l'apparition de la phase rutile se fera aux basses températures. Nishide et al. [21] ont utilisé l'acide nitrique HNO_3 comme catalyseur pour préparer des films de TiO_2 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 TiO_2 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 de part, H-H.Wu et al [23] ont retrouvé que le dopage avec La^{3+} peut modifier la composition chimique de TiO_2 , 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⁺ excite 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 TiO₂ 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 TiO₂ non dopées et dopées au zinc (Zn). Lors de cette étude, nous appliquons les mêmes protocoles d'investigations.