République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université du 20 Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie Electrique



N° d'ordre :..... Série :....

# THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## **DOCTEUR EN SCIENCES**

Spécialité: Electronique

Par :

# **BENKARA SALIMA**

# THEME

# Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés

Soutenue le : 13 Février 2014

Devant le Jury composé de :

| Président :    | N. DEROUICHE | M. C. A    | U. Skikda        |
|----------------|--------------|------------|------------------|
| Rapporteur :   | S. ZERKOUT   | Professeur | U. Skikda        |
| Examinateurs : | L. ZIGHED    | M. C. A    | U. Skikda        |
|                | M. LEDRA     | M. C. A    | C. U. de Mila    |
|                | F. KERROUR   | M. C. A    | U. Constantine 1 |

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Céramiques de la Faculté des Sciences de l'université de Constantine 1 sous la direction de monsieur S. Achour, Professeur au Département de Physique de l'université de Constantine.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse le professeur Zerkout Salah, de m'avoir confié ce sujet intéressant ainsi que pour ses conseils avisés.

Je remercie également Monsieur N. DEROUICHE Maître de Conférences, à l'université de Skikda, qui ma fait l'honneur de s'intéresser à ce travail proposé, et de présider le jury.

J'adresse un remerciement particulier à Madame L. ZIGHED, Maître de Conférences, à l'université de Skikda, pour sa participation au jury de thèse comme examinateur.

Je voudrais aussi témoigner toute ma gratitude à. Messieurs M. LEDRA, Maître de Conférences, au centre universitaire de Mila, et F. KERROUR, Maître de Conférences à l'université de Constantine 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier le professeur Nouar Tabet directeur de laboratoire de science de surface, département de physique, King Fahd University of Petrolium and Minerals (KFUPM), Arabie Saoudite, pour l'ensemble des caractérisations des échantillons fait au sein de son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement le Professeur AIDA Med Salah de l'université de Constantine pour son aide précieuse, ces compétences, ses qualités humaines et son optimisme qui m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années.

Je voudrais remercier les thésards et les enseignants de l'équipe de laboratoire de Céramiques à l'université de Constantine.

Que Houda -ma chère amie et sœur- trouve ici toute ma gratitude. Elle qui a su me supporter durant mes moments de stress pendant ces années de thèse. Je me dois de la remercier ainsi que son mari Mohamed, de leur patience et de leur soutien indéfectible à toutes épreuves.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents dont les prières, la tendresse et le soutien moral m'ont été très précieuse. Merci à mes sœurs et mes frères, pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

| Liste des figures                                                                           | i     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Liste des tableaux                                                                          | iii   |
| Introduction Générale                                                                       | 1     |
| Chapitre I : Synthèse bilbliographique sur les nanomatériaux                                |       |
| Introduction                                                                                | 4     |
| 1 Les nanomatériaux                                                                         | 4     |
| 1.1 Classement des nanomatériaux                                                            | 4     |
| 1.2 Origine des nano-objets                                                                 | 5     |
| 2 Propriétés des nano-objets                                                                | 5     |
| 3 Secteurs industriels et nanomatériaux                                                     | 7     |
| 4 Matériaux à base de nanotubes                                                             | 8     |
| 5 Le dioxide de titane                                                                      | 15    |
| 5.1 Caractéristiques de TiO <sub>2</sub>                                                    | 15    |
| 5.2 Structures nanoporeuses du titane                                                       | 16    |
| 5.3 Stabilité des phases cristallines à l'échelle nanométrique                              | 17    |
| 5.4 Influence de la taille des cristallites                                                 | 17    |
| 5.5 Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de $TiO_2$            | 18    |
| 5.6 Les différents travaux liés aux nanotubes de TiO <sub>2</sub> selon leurs applications. | 19    |
| 5.7 Performance du détecteur de gaz par le dopage                                           | 22    |
| Conclusion                                                                                  | 25    |
| Références                                                                                  | 26    |
| Chapitre II: Les différentes techniques de synthèse des nanomatéria                         | aux   |
| Introduction                                                                                |       |
| 1 Les méthodes d'élaboration                                                                | 32    |
| 2 La technique d'oxydation anodique                                                         | 34    |
| 2.1 Principe de l'anodisation                                                               |       |
| 2.2 Processus de conduction                                                                 |       |
| 2.3 Travaux rapportés sur l'anodisation et les quatre générations de NTs de tita            | ane36 |

### SOMMAIRE

|          | 2.4 Anodisation à base d'acide HF                                                  |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
|          | 2.5 Anodisation à base d'électrolyte neutre                                        |    |
|          | 2.6 Anodisation à base d'électrolyte organique                                     | 40 |
|          | 2.7 L'influence de la méthode d'anodisation sur la structure cristalline de titane | 41 |
| 3 La te  | echnique hydrothermale                                                             | 42 |
|          | 3.1 Définition et principe                                                         | 42 |
|          | 3.2 Avantage du processus hydrothermal                                             | 42 |
|          | 3.3 Conception et caractéristiques de l'appareil hydrothermique                    | 43 |
|          | 3.4 Les matériaux avancés et le processus hydrothermal                             | 45 |
| Conclu   | ision                                                                              | 50 |
| Référe   | nces                                                                               | 51 |
|          | Chapitre III: Dispositifs expérimentaux et caractérisation                         |    |
| Introdu  | uction                                                                             | 54 |
| 1 Les n  | natériaux utilisés pour le dépôt                                                   | 54 |
|          | 1.1 Le Titane (Ti)                                                                 | 54 |
|          | 1.2 Nitrate de Zinc hexahydraté                                                    | 55 |
|          | 1.3 Chlorure d'étain dihydraté                                                     | 56 |
| 2 Les te | echniques d'élaboration                                                            | 56 |
|          | 2.1 Préparation des substrats                                                      | 56 |
|          | 2.2 Formation des nanotubes (NTs) d'oxyde de Titane                                | 57 |
|          | 2.3 Préparation des nanofilms d'oxyde de titane dopé par Sn                        |    |
|          | 2.4 Préparation du nanocomposite ZnO/TiO <sub>2</sub>                              | 59 |
|          | 2.5 Préparations du nanocomposite $ZnO/TiO_2$ dopé Sn                              | 60 |
| 3 Méth   | nodes de caractérisation                                                           | 60 |
|          | 3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)                                      | 61 |
|          | 3.2 Analyse Dispersive en Energie (EDS)                                            | 62 |
|          | 3.3 Diffraction des rayons-X (DRX)                                                 | 63 |
|          | 3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)                                        | 64 |
|          | 3.5 Mesures électriques                                                            | 65 |
|          | 3.6 Spectroscopie Raman                                                            | 66 |
|          | 3.6.1 Le principe                                                                  | 67 |
|          | 3.6.2 Dispositif expérimental                                                      |    |

| 3.7 Mesures de détection d'hydrogène                        | 69        |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| Conclusion                                                  | 69        |
|                                                             | (0        |
| Keterences                                                  |           |
| Chapitre IV: Resultats et discussion                        |           |
| Introduction                                                | 70        |
|                                                             |           |
| 1 Etude des nanotubes de TiO <sub>2</sub>                   |           |
| 1.2 Propriétés morphologiques de NTs de TiO.                |           |
| 1.2 Mécanisme de formation de papotubos de titano           | רד /      |
| 2 Etudo dos ponotubos do TiO, doné por Sp                   |           |
| 2 Etude des handtubes de 1102 dope par 51                   |           |
| 2.2 A polyso per spectroscopio Roman de TiO, depé per Sp    |           |
| 2.2 Anaryse par spectroscopie Kaman de $110_2$ dopé par Sir |           |
| 2.5 Proprietes morphologiques de $110_2$ dope Sir           |           |
| 2.4 Analyse EDS                                             | ۲۶        |
| 3 Etude des hanocompose de $\Sigma h0/110_2$                |           |
| 3.2 Propriétés morphologiques de ZnO/TiO                    | 00        |
| 3.3 Analyse EDS                                             |           |
| 3.4 Applyse YDS                                             |           |
| 3.5 Analyse ArS                                             | 03        |
| 3.5 Anaryse par Spectroscopie Kaman                         | ، ۵<br>۹۵ |
| 2.7 Mésonisme de greissence de l'oyude de Zine              |           |
| 4 Etudo dos ponocomposó do ZnO/TiO, dopó Sn                 |           |
| 4 Etude des hanocompose de $\Sigma nO/11O_2$ dope Sil       |           |
| 4.1 Analyse DRA                                             |           |
| 4.2 Proprietes morphologiques de $ZnO/11O_2$ dope Sn        |           |
| 4.3 Analyse EDS                                             |           |
| 5 1 Descrifté de détection de l'herdres de                  |           |
| 5.1 Propriete de detection de l'hydrogene                   |           |
| 5.2 Mecanisme de detection de gaz                           |           |
|                                                             |           |
| Keierences                                                  |           |
| Conclusion Générale                                         |           |

### LISTE DES FIGURES

| Figure I.1   | Rapport surface/volume et fraction des molécules présentes à la<br>surface de la particule en fonction du diamètre de la particule (pour<br>une particule sphérique)                                                                                                                                                                                                                   | 6  |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.2   | A gauche : feuillet de graphène. A droite : nanotube de carbone                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 9  |
| Figure I.3   | Mailles cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 16 |
| Figure II.1  | <br>Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 32 |
| Figure II.2  | Schéma de la cellule électrochimique de l'échantillon Ti anodisé                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 35 |
| Figure II.3  | Distribution du pH le long du nanotube                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 37 |
| Figure II.4  | Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 45 |
| Figure II.5  | Schéma de formation de nanotube de $TiO_2$ par un processus hydrothermal alcalin                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 47 |
| Figure III.1 | Le spectre de diffraction des rayons X de Ti                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 55 |
| Figure III.2 | a) Schéma de principe de la technique d'anodisation de Titane, b) Le<br>montage d'anodisation réalisé au laboratoire                                                                                                                                                                                                                                                                   | 58 |
| Figure III.3 | Autoclave en Téflon contenant de la solution préparée                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 59 |
| Figure III.4 | Poire de diffusion                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 61 |
| Figure III.5 | Plans réticulaires                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 63 |
| Figure III.6 | Schéma de principe de la méthode de quatre pointes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 66 |
| Figure III.7 | Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion<br>Raman                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 68 |
| Figure IV.1  | Spectres de diffraction des rayons X de nanotubes de $TiO_2$ avant et après le recuit                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 71 |
| Figure IV.2  | Image MEB de nanotubes de $TiO_2$ (a) : surface contient des fissures,<br>(b) : anodisation non complète, (c) : couche poreuse régulière                                                                                                                                                                                                                                               | 72 |
| Figure IV.3  | Schéma de l'évolution du nanotube à une tension d'anodisation<br>constante: (a) formation d'une couche d'oxyde, (b) la formation des<br>stands sur la couche d'oxyde, (c) la croissance de la fosse dans les<br>pores, (d) la région métallique entre les pores subit une oxydation et<br>dissolution, (e) des nanotubes entièrement développé avec une vue de<br>dessus correspondant | 74 |

| Figure IV.4  | Diffractomètres de TiO <sub>2</sub> dopé par Sn avec différentes concentrations de chlorure d'étain $SnCl_2 2H_2O$ : (a) 0 mM; (b) 1 mM; (c) 2 mM, (d) 4mM, (e) 5 mM et (f) 6mM | 75 |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure IV.5  | Déplacement Raman de TiO <sub>2</sub> pur et dopé par Sn                                                                                                                        | 78 |
| Figure IV.6  | Image MEB des nanotubes de TiO <sub>2</sub> dopé par Sn (TiO <sub>2</sub> + 4Sn)                                                                                                | 79 |
| Figure IV.7  | Analyse EDS de TiO <sub>2</sub> dopé par Sn                                                                                                                                     | 80 |
| Figure IV.8  | Diffractomètres de $ZnO/TiO_2$ aux différentes températures hydrothermales : (a) à 80 ° C, (b) à 100 ° C et (c) à 160 ° C                                                       | 81 |
| Figure IV.9  | Diffractomètres de $ZnO/TiO_2$ avec différentes concentrations d'ammoniaque :(a) 0,3 M et (b) 0,4 M                                                                             | 82 |
| Figure IV.10 | Diffractomètres de ZnO/TiO <sub>2</sub> avec différentes concentrations de nitrate de Zinc ( $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ): (a) 20 mM; (b) 30 mM; and (c) 40 Mm                          | 83 |
| Figure IV.11 | Image MEB de nanocomposite $TiO_2/ZnO$ : des nanotubes recouverts d'une couche d'oxy-hydroxyde                                                                                  | 84 |
| Figure IV.12 | (a):Image MEB de ZnO/TiO <sub>2</sub> , (b) : Analyse EDS des éléments, (c) : Le spectre d'analyse EDS                                                                          | 85 |
| Figure IV.13 | (a) Spectre Survey de nanocomposite ZnO/TiO <sub>2</sub> , (b) le spectre XPS de<br>Ti 2p, (c) le spectre XPS de Zn 2p, et (d) le spectre XPS de O 1s                           | 86 |
| Figure IV.14 | Déplacement Raman de Ti $O_2$ pur et dopé par différentes quantités de Zn                                                                                                       | 88 |
| Figure IV.15 | Diffractomètres de $ZnO/TiO_2$ dopé par Sn avec différentes concentrations de chlorure d'étain $SnCl_2 \ 2H_2O$ : (a) 0,2 mM; (b) 2 mM; et (c) 4 Mm                             | 91 |
| Figure IV.16 | Image MEB de nanorods ZnO/ NTs de TiO <sub>2</sub> dopé par Sn: (a) 2 mM; et (b) 4 Mm                                                                                           | 92 |
| Figure IV.17 | Spectre EDS de ZnO/TiO <sub>2</sub> dopé par Sn                                                                                                                                 | 92 |
| Figure IV.18 | Analyse EDS de plusieurs agglomérats de ZnO/TiO <sub>2</sub> dopé par Sn                                                                                                        | 93 |
| Figure IV.19 | <i>Réponses dynamiques de ZnO/TiO</i> <sub>2</sub> <i>dopé Sn exposés à 1% de H</i> <sub>2</sub> <i>à la température de fonctionnement de : (a) à 100 ° C et (b) 160 ° C</i>    | 95 |

### LISTE DES TABLEAUX

| Tableau I.1   | Caractéristiques de TiO <sub>2</sub>                      | 15 |
|---------------|-----------------------------------------------------------|----|
| Tableau III.1 | Propriétés intrinsèques de Titane                         | 54 |
| Tableau III.2 | Propriétés intrinsèques de Nitrate de Zinc                | 55 |
| Tableau III.3 | Propriétés intrinsèques de chlorure d'étain II            | 56 |
| Tableau IV.1  | Fréquence des bandes Raman de TiO <sub>2</sub> cristallin | 77 |
| Tableau IV.2  | Fréquence des bandes Raman de ZnO cristallin              | 87 |
| Tableau IV.3  | Les valeurs mesurées de la résistance                     | 89 |

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La nanotechnologie et la science des nanomatériaux et nanocomposites ont connu un développement croissant au cours de la dernière décennie, grâce à leurs tailles nanométriques. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées [1].

Un nanomatériau (ou un matériau nanophasé) peut être défini comme un solide dont l'une au moins des dimensions est nanométrique. Les nanomatériaux sont classés en quatre types :  $\partial D$  (nanoparticules), 1D (nanofils, nanotubes), 2D (couches minces/multicouches dont l'épaisseur est nanométrique) et 3D (matériaux comportant des nanocristallites) [2].

Au cours de ces dernières années, le challenge de la communauté scientifique est d'aboutir à des structures auto-organisées telle que les nanotubes. La morphologie nanotubulaire est considérée comme particulièrement intéressante avec des propriétés physiques et chimiques originales et des champs d'application élargis. A ce titre, le titane se présente comme un excellent élément, avec l'avantage d'être peu onéreux et particulièrement stable dans les milieux environnants, il connaît un regain d'intérêt depuis que sa synthèse à l'état nanotubulaire ou de films nanostructurés est bien maîtrisée. Il est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications.

De manière générale: une structure nanotubulaire avec des tubes alignés perpendiculairement à la surface doit favoriser le transport de charge à travers la couche de  $TiO_2$  jusqu'au substrat et se développe une grande surface des tubes entraînant la présence d'un nombre important de joints de grain et augmente l'aire de l'interface atmosphère/TiO<sub>2</sub>, se qui améliore considérablement les propriétés sensorielles de ce matériau.

Parmi les oxydes importants du point de vue applications se trouve aussi l'oxyde de zinc, qui fait partie des matériaux semi-conducteurs ayant à la fois des propriétés optiques, chimiques et piézoélectriques intéressantes. Il est ainsi considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications allant de l'optoélectronique à l'électromécanique en passant par les détecteurs de gaz.

Afin d'exploiter bien les propriétés physiques de ces matériaux, une bonne stratégie est de coupler ces deux oxydes pour former un nanocomposite de ZnO/TiO<sub>2</sub>. Les recherches ont prouvé que l'utilisation du TiO<sub>2</sub> nanocristallin couplé avec le ZnO nanométrique pourrait améliorer leur efficacité photocatalytique en raison de l'effet synergique sur les propriétés photocatalytiques [3]. En outre, les nanocomposites ZnO/TiO<sub>2</sub> ont une forte interaction physique et chimique avec les espèces adsorbées et par conséquent ces nanocomposites ont de nombreuses applications en tant que matériaux de détection de gaz, des films antistatiques, des dispositifs à ondes acoustiques de surface, des catalyseurs et des revêtements antiréfléchissants dans les cellules solaires.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro - ou nanostructurés, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'oxydation anodique et le processus hydrothermal.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanotubes.

Les principaux buts poursuivis à travers cette étude sont :

- La maîtrise de la technique d'anodisation et par conséquent l'optimisation des paramètres de formation d'un réseau auto-organisé de nanotubes de TiO<sub>2</sub> hautement ordonné et cristallisé;
- Optimisation des conditions d'élaboration de nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par l'oxyde d'étain;
- Synthèse des solutions de nitrate de Zinc et chlorure d'étain utilisés pour le dopage de TiO<sub>2</sub>, à l'aide d'un autoclave réalisé au sein du laboratoire ;
- Optimisation de l'influence des conditions et paramètres de dépôt, notamment la température hydrothermale, la concentration du précurseur et du solvant et la concentration du dopant;
- Etude des propriétés morphologiques, cristallines, et sensorielles des nanotubes de TiO<sub>2</sub> et du nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par l'oxyde d'étain et non dopé.

Notre travail de thèse est constitué de quatre principaux chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

- Dans le premier chapitre nous aborderons d'abord les notions nécessaires sur les nanomatériaux leurs classements, origines, propriétés et domaine d'application.
  Ensuite nous présentons une revue bibliographique des différents travaux liés à la formation des nanomatériaux de nanostructures de 1D. Un intérêt particulier a été accordé aux nanotubes de titane, nous décrirons en détail son état de l'art.
- Le second chapitre décrit brièvement les différentes techniques d'élaboration et en détaille les techniques adoptées pour fabriquer les nanofilms qui sont : l'anodisation et le processus hydrothermal.
- La synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par oxydation anodique et la préparation de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn et non dopé par la voie hydrothermique ainsi que la caractérisation des films obtenus, sont détaillés dans le chapitre trois.
- Le chapitre IV présente les différents résultats obtenus. Les propriétés structurales, morphologiques électriques et sensorielles des nanotubes de TiO<sub>2</sub> et nanocomposite ZnO/ TiO<sub>2</sub> pur et dopé par Sn ont été étudiées par différentes techniques : DRX, Spectroscopie Raman, MEB, EDS, XPS et la méthode de quatre pointes.

#### **Référence :**

- [1] C.T. Wang, S.H. Ro, "Surface nature of nanoparticle gold/iron oxide aerogel catalysts", Journal of Non-Crystalline Solids, 352 1 (2006) 35.
- [2] A. Carné, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch "Nanoscale metal-organic materials", Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 291.
- [3] S.G. Yang, X. Quan, X.Y. Li, Y.Z. Liu, S. Chen, G.H. Chen, "Preparation, characterization and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, ZnO/TiO<sub>2</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation ", Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 659.

# Chap I

# Synthèse bibliographique sur les

# nanomatériaux

#### **INTRODUCTION**

Ce chapitre présente les notions de base indispensables à la compréhension du sujet. Nous aborderons d'abord les notions nécessaires sur les nanomatériaux leurs classements, leurs origines, leurs propriétés et domaine d'application. Ensuite nous présentons une revue bibliographique des différents travaux liés à la formation des nanomatériaux de nanostructures d'une dimension (1D). Un intérêt particulier a été accordé aux nanotubes de titane, nous décrirons en détail son état de l'art.

#### 1. LES NANOMATERIAUX

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de « nanomatériaux ». Ils sont constitués de particules ou de granulés manufacturées dont la taille est inférieure à 100 nm selon le comité SCENIHR en 2010 (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) qui se réunit tous les ans à la demande de la Commission Européenne.

De nombreux auteurs croient que les nanomatériaux comme des matériaux dont la structure interne a des dimensions nanométriques ne sont guère quelque chose de nouveau à la science. Toutefois, on s'est rendu compte que certaines formations d'oxydes, de métaux, de céramiques, et d'autres substances sont des nanomatériaux. Par exemple, le carbone ordinaire (noir) a été découvert au début de 1900, il est entré en exploitation commerciale en 1940. Toutefois, ce n'est que récemment qu'il est devenu clair que les particules constituant cette substance sont nanométriques.

#### 1.1 Classement des nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation [1]:

- Nanomatériaux de dimension 0 (*0D*) : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

- Nanomatériaux de dimension 1 (1D): matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

- Nanomatériaux de dimension 2 (2D) : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

- Nanomatériaux de dimension 3 (3D): matériaux comportant des nanocristallites.

#### 1.2 Origine des nanomatériaux :

On distingue plusieurs types d'origine pour les nanomatériaux :

Les nanomatériaux d'origine naturelle : ils sont produits par différents phénomènes dont la condensation de gaz dans l'atmosphère, mais aussi l'activité volcanique, les feux, les marées, l'érosion...

> Les nanomatériaux d'origine anthropique, produits du fait des activités humaines.

Ces derniers peuvent eux-mêmes être divisés en 2 catégories :

- Les nanomatériaux d'origine non intentionnelle : ils peuvent être générés par la combustion des moteurs, les industries, les procédés métallurgiques...
- Les nanomatériaux manufacturés, produits intentionnellement pour être utilisés.

La présente étude traitera plus spécifiquement ce dernier type de nano-objets.

#### 2. PROPRIETES DES NANOMATERIAUX

La réactivité chimique des nanomatériaux est susceptible d'être fortement modifiée lorsqu'ils sont comparés à celles de taille micrométrique ou supérieure.

Le nombre d'atomes en surface du nanomatériau est fortement supérieur à l'état nanométrique comparé à l'état micrométrique. Comme on peut le voir sur la figure I.1.

Plus la taille d'une particule diminue plus le nombre d'atomes se trouvant en surface ou subsurface augmente. Cette importante fraction d'atomes en surface va avoir pour conséquence de modifier significativement les propriétés atomiques, électroniques, physico-chimiques et également la réactivité des nanomatériaux par rapport aux mêmes matériaux mais de taille micrométrique. L'énergie d'activation (quantité d'énergie à apporter à un composé pour provoquer une réaction chimique), croît lorsque la taille diminue. C'est également le cas de la surface spécifique.



*Figure I.1 :* Rapport surface/volume (en bleu) et fraction des molécules présentes à la surface de la particule (en rouge) en fonction du diamètre de la particule (pour une particule sphérique). A la fois le rapport surface/volume et la fraction des molécules présentes à la surface augmentent lorsque la taille de la particule diminuent [2].

#### - Toutes les nanoparticules manufacturées sont-elles uniques ?

L'engouement pour les nanotechnologies et les nanoparticules vient du fait qu'elles possèdent des propriétés uniques par rapport aux matériaux macroscopiques de même nature. Un exemple de minéraux dont le comportement change fortement entre l'échelle macroscopique et nanométrique est le cas de l'or [3].

L'or est connu pour être inaltérable, ses propriétés chimiques lui conférant une résistance exceptionnelle à l'oxydation. L'or macroscopique ne permet donc pas de catalyser des réactions chimiques. Mais à l'échelle du nanomètre, l'or peut devenir extrêmement réactif. Il est montré que des nanoparticules d'or inférieures à 5 nm de diamètre deviennent de très bons catalyseurs [3].

Mais des questions se posent sur l'origine de ces changements de propriétés à l'échelle nanométrique. La réponse est donnée par plusieurs auteurs qui confirment que les propriétés des nanoparticules dépendent fortement de leurs dimensions [4, 5].

Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs industriels et faire partie de notre quotidien. On détaillera dans le paragraphe suivant les secteurs industriels les plus importants concernés par le développement de nanomatériaux.

#### 3. LE SECTEUR INDUSTRIEL ET LES NANOMATERIAUX

- Premier secteur à s'approprier le nano-monde, l'électronique cherche à repousser toujours plus loin la taille de ses composants élémentaires : les transistors. La barre des 100 nanomètres étant franchie depuis 2002, les ingénieurs sont à présent confrontés à toutes les difficultés inhérentes à l'utilisation d'objets aux propriétés plus quantiques que physiques.
- Avec un marché mondial estimé à 340 milliards de dollars d'ici 2015, d'après une étude de la Commission Européenne 9, les nanomatériaux (matériaux comportant des nano-objets) regroupent des secteurs comme l'aéronautique, l'automobile et l'espace.

Les débouchés potentiels sont nombreux, même si peu de prototypes peuvent encore espérer s'imposer sur le marché. Résistance à la traction à l'aide d'argile nanométrique, imperméabilité au gaz plus importante du nanocomposite à base de polyamide et d'argile, béton autonettoyant et dépolluant grâce au  $TiO_2$ nanométrique, aérogels super-isolants... sont des exemples de propriétés, envisagées ou bien déjà réalisées, que peuvent avoir les nanomatériaux.

Bien qu'encore très largement au stade expérimental, la nanomédecine a un énorme potentiel devant elle. Il existe, à l'heure actuelle, plusieurs nanomédicaments commercialisés, principalement dans le domaine de la cancérologie, même si d'autres domaines sont ciblés. Par exemple, on peut citer la délivrance de substances actives via l'enrobage dans des nanocapsules pour un meilleur ciblage des cellules à traiter, la visualisation de tumeurs rendue possible grâce à des nanoparticules d'oxyde de fer, des diagnostics plus précoces et précis.

Les applications liées à **l'environnement** ne sont pas en reste: sont envisagées des applications telles qu'augmenter l'autonomie des voitures électriques grâce à des nanoparticules de phosphate de fer lithié (meilleur conducteur que le cobalt actuellement utilisé), retenir les médicaments grâce à des membranes de filtration d'eaux usées contenant des nanoparticules, ou encore d'ajouter du  $TiO_2$  dans des cellules solaires pour accroître leur efficacité.

Enfin, et bien qu'il soit difficile de savoir ce qu'il en est exactement, la Défense militaire investit lourdement dans le secteur des nanotechnologies. En 2010, le ministère de la Défense américaine a reçu plus d'un quart (soit environ 436 millions de dollars) du budget alloué par le gouvernement américain aux nanotechnologies. L'arsenal nanotechnologique serait, à terme, très diversifié : caméras multispectrales, lasers, détecteurs chimiques, blindages et armures n'en sont que des exemples.

#### 4. MATERIAUX A BASE DE NANOTUBES:

Bien que l'objectif du présent travail est les matériaux nanostructurés à une dimension (NM 1D), et en particulier les nanotubes. On désigne par nanotube les nano-objets longilignes dont le diamètre va d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres et leur longueur de 500 à 10.000 nanomètres.

Notre étude a porté sur un nanomatériau sélectionné du fait de son importance dans les applications et les développements actuels : les **nanotubes de titane (NTs) TiO<sub>2</sub>** dopés par les nanoparticles **d'oxyde de Zinc et d'étain.** 

Avant d'aborder ces nano-oxydes, on va présenter un état de l'art des différents matériaux à base de nanotubes.

#### 4.1 Les nanotubes de carbone (NTC) :

Depuis leur découverte dans les années 90, les propriétés exceptionnelles des NTC (mécaniques, électriques, thermiques et chimiques) n'ont cessé de donner lieu à des travaux de recherche. Leur structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur luimême. Le graphène est un cristal bidimensionnel monoplan (Figure I.2).

Deux catégories sont habituellement distinguées : les nanotubes de carbone monofeuillet/parois (SWNTC, Single Wall NanoTube) et les nanotubes de carbone multifeuillets/parois (MWNTC, Multi Wall NanoTube). Les MWNTC formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules nommées fullerène à chaque extrémité.



*Figure I.2* : A gauche : feuillet de graphène. A droite : nanotube de carbone.

Ces nanotubes de carbone sont flexibles, résistants, très bon conducteurs, et légers. Ils peuvent résister à de très grandes forces de tension et de compression. Les scientifiques qui ont étudié les fullerènes ont reçu le prix Nobel de Chimie en 1997 [6, 7]. Depuis lors, le nombre de types découverts des fullerènes a considérablement augmenté, atteignant plusieurs milliers à ce jour.

#### 4. 2 Les nanotubes d'oxyde d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a attiré considérablement l'effort de recherche. Il a une structure cubique centrée  $(a = 10,12 \text{ A}^{\circ})$  avec une bande interdite directe de 3,75 eV. La large bande interdite donne à In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une transparence optique élevée et en fait lui rend un matériau important pour l'électronique conductrice transparente. En fait, il a été largement utilisé comme chauffe-fenêtres, les cellules solaires et les écrans à cristaux liquides [8]. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructurés tels que les nanotubes a été synthétisé avec succès par le procédé CVD, reporté par X. P. Shen et al [9]. Les nanotubes de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont bien aligné et ayant un diamètre dans la gamme de 100-300 nm et des longueurs allant jusqu'à plusieurs dizaines de microns.

L. Xu et al [10] ont synthétisés des nanotubes et nanowires (NTs/NWs ) de  $In_2O_3$  par electrospinning. Les NTs ont un diamètre extérieur moyenne de ~ 80 nm et une épaisseur de parois ~ 15 nm, tandis que les NWs avaient un diamètre d'environ 120 nm. Les propriétés sensorielles du NTs/NWs préparé ont été examinées pour le gaz  $H_2S$ ; les résultats montrent une excellente sensibilité et stabilité.

#### 4.3 Les nanotubes d'oxyde de gallium (S-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :

L'oxyde de gallium ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a une structure cristalline monoclinique et une largeur de bande large (4,9 eV). Sa stabilité chimique et thermique remarquable rend approprié pour de nombreuses applications telles que les capteurs d'oxygène à haute température [11], la jonction à tunnel magnétique, et un matériau conducteur transparent aux UV. Dans le travail réalisé par Chang et al. [12], le procédé CVD catalytique thermique est utilisé pour préparer des nanotubes de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces nanotubes dopé par Zn ont été étudié pou améliorer les performances des transistors FET.

#### 4. 4 Les nanotubes d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>:

L'oxyde d'étain un semi-conducteur de type n à large bande interdite 3.6 eV, se cristallise avec une structure tétragonale de type rutile.

Les propriétés électriques et optiques particulières d'oxyde d'étain permettent un grand nombre d'applications notamment dans l'électronique conductrice transparente et les capteurs chimiques. Z. Li et al [13] ont préparé des nanotubes de  $SnO_2$  par la technique de chauffage par induction à haute fréquence. Les nanotubes ont été élaborés sur des substrats de silicium, en utilisant la poudre de  $SnO_2$  et du graphite comme source. Leurs diamètres allant de 50 à 100 nm et des longueurs jusqu'à des dizaines de micromètres. Les échantillons montrent de bonnes propriétés à émission de champ avec un courant d'émission relativement stable. Ce type de nanotubes peut être appliqué comme émetteurs de champ dans les affichages ainsi que des dispositifs électriques à vide.

Des nanotubes de  $SnO_2$  présentaient une forte sensibilité envers le gaz d'éthanol ont été fabriqué par G.X.Wang et al [14] par la technique sol-gel. Les nanotubes de  $SnO_2$ préparés sont polycristallins avec un diamètre extérieur de 200 nm, un diamètre intérieur d'environ 150 nm et une longueur qui s'étend à quelques dizaines de micromètres.

#### 4. 5 Les nanotubes d'oxyde de Fer (r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme la phase la plus stable d'oxyde de fer dans des conditions ambiantes, (Eg = 2,2 eV) est largement utilisée pour les catalyseurs, optique non linéaire, capteurs de gaz, etc. L. Son et al. [15] ont montré l'utilisation des nanotubes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tant que catalyseur pour la décomposition thermique de perchlorate d'ammonium à basse température. H. Shan et al. [16] ont synthétisés par le procédé d'électrospinning des nanotubes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purs et dopés par le Lanthane (La) (5% en masse, 7% en masse et 10% en masse). Les propriétés de détection d'acétone à 240° C pour les nanotubes dopés sont améliorées par rapport au non dopé. La réponse des nanotubes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par 7% en masse de « La » à 50 ppm d'acétone est d'environ 26, ce qui est 10 fois plus grande que celle des nanotubes pures. Le temps de réponse et de récupération pour le même échantillon est d'environ 3 et 10 s, respectivement. Par ailleurs, les nanotubes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par 7% en masse de La, montrent une bonne sélectivité à l'acétone.

#### 4. 6 Les nanotubes d'oxyde de Cuivre CuO:

Oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p avec une largeur de bande étroite (1,2 eV) qui présente un certain nombre de propriétés intéressantes. CuO a été largement étudiée en raison de son lien étroit avec les supraconducteurs à haute température. Il peut être utilisé en tant que catalyseur hétérogène efficace pour convertir des hydrocarbures complètement en dioxyde de carbone et de l'eau [17].

Au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches ont été développées. C. Li et al. [18] propose une méthode chimique facile à base de solution pour la synthèse des nanotubes de CuO décorés par des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. Le composite a montré une meilleure durabilité et une performance à taux élevé que CuO ou SnO<sub>2</sub> pure.

Nous rapportons un capteur de glucose ampérométrique non enzymatique à base de nanotubes d'oxyde de cuivre (CuO) et du graphène électrode [19]. Le capteur-rendu a été appliquée pour déterminer les niveaux de glucose dans le sérum humain avec des résultats satisfaisants.

#### 4.7 Les nanotubes d'oxyde de Cadmium CdO:

Parmi les matériaux conducteurs transparents, l'oxyde de cadmium CdO, est un semiconducteur de type n avec une largeur de bande interdite de 2,16 eV à température ambiante. Plusieurs méthodes sont développées pour fabriquer les nanotubes de CdO. H.B. Lu et al. [20] ont réalisé avec succès des nanotubes (NTs) de CdO ayant un diamètre moyen de 50 nm par évaporation thermique en utilisant la poudre Cd sans aucun catalyseur. Ce type de NTs pourrait trouver des applications prometteuses dans la catalyse, capteurs de gaz, nano-optique et l'encapsulation de la matière active.

#### 4.8 Les nanotubes d'oxyde de Vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

Avec une largeur de bande de 2,3 eV, le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) attire beaucoup d'attention pour ses applications en électrochimie et en spintronique.

Les nanotubes de  $V_2O_5$  ont été préparés par plusieurs méthodes telles que le processus hydrothermal adopté par C. Huang et al. [21]. D'après les résultats, il est indiqué que lors du traitement hydrothermique, le réarrangement de la structure de l'oxyde de vanadium conduit à la formation de nanotubes de  $VO_X$  de structure lamellaire en raison de la présence d'espèces ioniques de  $V^{4+}$ .

M. Yu et al. [22] ont synthétisés des NTs d'oxyde de vanadium en utilisant la poudre de  $V_2O_5$  comme précurseur via la voie hydrothermale. Les NTs préparés présentent une excellente sensibilité de détection de vapeur d'éthanol. La réponse au vapeur d'éthanol et au gaz NO<sub>2</sub> à 80° C confirme que les échantillons sont de type p, qui est associée à la présence des molécules d'amines protonées dans les NTs de  $V_2O_5$ . Mais il devient de type n à 260° C provenant de la décomposition des molécules d'amines protonées. Les NTs de type p ont un potentiel pour le développement de nouveau capteur de gaz.

#### 4. 9 Les nanotubes d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

C. li et al. [23] ont mené une étude expérimentale porté sur l'oxyde d'aluminium en fabriquant des nanotubes de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par évaporation physique simple en utilisant la poudres d'aluminium pure à 1000° C. Les nanotubes ont un diamètre inférieur à 100 nm et des longueurs jusqu'à plusieurs microns. Les mesures de cathodoluminescence ont révélé une forte bande de luminescence dans la gamme de longueur d'onde de 280-380 nm centrée à 330 nm, qui pourraient être attribués à des lacunes d'oxygène dans NTs de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. 10 Les nanotubes d'oxyde de Zircon ZrO<sub>2</sub>:

Ce travail relève d'une approche de fabrication rapide pour atteindre des nanotubes de zircone ( $ZrO_2$ ). Ils ont été obtenus par la technique d'anodisation électrochimique. Le substrat zircon Zr gravé chimiquement dans un électrolyte d'éthylène glycol contenant de petites quantités de fluorure [24]. Les nanotubes étaient très réguliers et ordonné par une distribution de taille de pores étroite. Ils été bien structurés et formés dans un délai très court et ont un diamètre moyen de 32,8 nm et une longueur d'approximativement 2,3 µm.

#### 4. 11 Les nanotubes d'oxyde de Tungstène WO<sub>3</sub>

C.C. Chen el al. [25] ont préparé des nanotubes de WO<sub>3</sub> sur AAO (Anodique Aluminium Oxidation) par la synthèse sol-gel, destinés à l'application photocatalytique. Leur diamètre va de 200 à 300 nm. Ils ont observé que les NTs de WO<sub>3</sub> sont amorphes aux températures de recuit de 200° C et 300° C. Au dessus de 400° C. La structure est devenue cristalline par l'apparition des plans (110), (111), (002), (022), (222), et (004) de la phase -WO<sub>3</sub>.

#### 4. 12 Les nanotubes d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>:

Les nanotubes de CeO<sub>2</sub> fabriqués avec succès par C. Zhigang et al. [26] par une méthode simple basée sur le dépôt de couche par couche. Les nanotubes de CeO<sub>2</sub> obtenus ont un diamètre uniforme allant de 20 - 40 nm. La température de calcination joue un rôle critique dans la formation des nanotubes. D. Zhang et al. [27] ont également préparé des NTs de CeO<sub>2</sub> en utilisant les NTs de Carbone comme template par le procédé de dépôt en phase liquide. Les NTs obtenus avec une phase cubique à faces centrées polycristallin ont un diamètre uniforme allant de 40 à 50 nm. Les NTs de CeO<sub>2</sub> sont constitués de nombreux petits nanocristallites interconnectés d'environ 10 nm de taille. Le prétraitement des nanotubes de carbone et la température de calcination ont été confirmés comme étant les facteurs essentiels qui déterminent la formation des nanotubes de CeO<sub>2</sub>.

#### 4. 13 Les nanotubes d'oxyde de Zinc ZnO:

Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI présentant une large bande interdite directe Eg = 3.37 eV (à température ambiante) correspondant à une transition dans le proche ultra-violet (UV) et a une forte énergie de liaison des excitons (60 meV) [28].

La large bande interdite du ZnO lui confère d'intéressantes propriétés optoélectroniques, avec la réalisation de détecteurs ultraviolets mais également avec la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou dans l'ultraviolet [29].

J. Yang et al. [30] ont obtenu un réseau de nanotubes de ZnO fortement orientées sur des substrats de verre ITO par électrodéposition et la dissolution sélective. Le processus est à faible consommation d'énergie, facile à utiliser et non destructif à l'environnement. Les nanotubes de ZnO ont été obtenus par la dissolution sélective des nanorods de ZnO

électrodéposés dans une solution d'hydroxyde de potassium. Ces nanotubes auto-assemblés sur un substrat de verre ITO (Indium doped Tin Oxide) peuvent être potentiellement utilisé comme des nanomatériaux pour les dispositifs photoniques et électroniques, tels que les cellules solaires sensibles à colorants et les diodes émettrices de lumière.

S. Cho et al. [31] ont synthétisé de nanotubes de ZnO avec des épaisseurs de la paroi contrôlable en utilisant le procédé ALD (Atomic Layer deposition) combiné avec des templates organiques pour la croissance des nanotubes. Ils ont réussi à résoudre le problème de l'effondrement des nanotubes de ZnO, en utilisant une paroi mince, pendant l'élimination des templates en adoptant le processus du plasma d'O<sub>2</sub> et le processus de recuit thermique. Ils ont également étudié la réponse de ces nanotubes de ZnO à la présence du gaz d'éthanol en fonction de l'épaisseur des parois. Ils ont obtenu une réponse électrique élevée de ces Nts pour des parois de 10 nm pour 100 ppm d'éthanol à 450° C par rapport à celle obtenue par [32] dans les mêmes conditions.

Y. Liu et al. [33] ont fabriqué un capteur de gaz  $H_2$  à base de NTs de ZnO synthétisés par les techniques d'électrospinning et la pulvérisation. La réponse du capteur à base de nanotubes alignés à 100 ppm de  $H_2$  augmente de 2,3 à 3,6 lorsque la température augmente de 200 à 400° C. Ces résultats sont bien améliorés par rapport à celle trouvés pour un film de ZnO préparé dans les mêmes conditions.

B.-R. Huang et al. [34] ont démontré que la structure tubulaire donne une meilleure réponse dans la détection du gaz par rapport au nanorods de ZnO (NRsZ). Ces derniers sont d'abord synthétisé en utilisant le processus chimique à base d'une solution aqueuse à 90° C pendant 3 h, puis refroidit en maintenant la température constante à 50° C pendant 6, 12 et 18 h. Les NRsZ sont ensuite transformés au NTsZ après le processus d'auto-attaque chimique sélective à basse température.

La détection de  $H_2$  de NRsZ et de NTsZ est ensuite mesurée pour des concentrations de 5 à 500 ppm à la température ambiante. Les NTsZ peuvent fournir une zone de surface plus grande que les NRsZ pour l'adsorption des ions de gaz supplémentaires, de même que d'autres lacunes d'oxygène pour détecter efficacement les ions de gaz, lorsque le temps augmente de 6 à 18 h. On constate que la réponse à l'hydrogène pour les capteurs NTsZ est environ 2 fois plus élevée (13,1%, à 500 ppm) que celle du capteur NRsZ à la température ambiante. Le capteur NTsZ pour t = 18 h présente plus de lacunes d'oxygène et fourni la meilleure réponse pour la détection d'hydrogène (29,6%, à 500 ppm).

#### 5. LE DIOXYDE DE TITANE

Le titane est un métal léger, blanc argenté et ductile. Il est classé dixième en terme d'abondance. La masse de l'écorce terrestre en contient 0,43 % (principalement sous forme d'ilménite FeTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>). La production du titane métallique s'élève à environ 200.000 tonnes. Les composés du titane ne sont pas toxiques.

#### 5.1 Caractéristiques de TiO<sub>2</sub> :

 $TiO_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ( $TiO_2$ -B) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau I.1).

| Nom                                                              | Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania |                      |                |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|----------------|
| Formule chimique                                                 | TiO <sub>2</sub>                                 |                      |                |
| Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>                                | 79,890                                           |                      |                |
| Apparence                                                        | Solide blanc                                     |                      |                |
| Phase cristalline                                                | Anatase                                          | Rutile               | Brookite       |
| Système cristallin                                               | Quadratique                                      | Quadratique          | Orthorhombique |
| Groupe                                                           | P4 <sub>2</sub> /mnm                             | I4 <sub>1</sub> /amd | Pbca           |
| a(°A)                                                            | 3,785                                            | 4,5933               | 9,182          |
| b(°A)                                                            | 3,785                                            | 4,5933               | 5,456          |
| c(°A)                                                            | 9,514                                            | 2,9592               | 5,143          |
| Densité                                                          | 4,27                                             | 3,89                 | 4,12           |
| Volume d'espace par<br>unité TiO <sub>2</sub> (°A <sup>3</sup> ) | 31,0                                             | 34,1                 | 32, 2          |

Tableau I.1 Caractéristiques de TiO<sub>2</sub>

Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub>. Leurs structures sont présentées dans la figure I.3. Dans le rutile, les ions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques.

Les octaèdres  $TiO_6$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile et 1,93Å dans l'anatase. La brookite (Br) a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure I.3).



Figure I.3 Mailles cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO<sub>2</sub>.

#### 5. 2 Structures nanoporeuses d'oxyde de titane :

Par rapport aux structures nanoporeuses qui se développent sur l'aluminium, celle du titane sont relativement récentes. Longtemps, il a été considéré que la croissance de  $TiO_2$  nanoporeux ; par anodisation de titane, était impossible. L'une des raisons était liée à la forte stabilité chimique de  $TiO_2$  et au fait que peu de composants inorganiques, principalement l'acide HF et le  $H_2O_2$  pouvaient dissoudre chimiquement le titane.

Des structures nanoporeuses auto-organisées de TiO<sub>2</sub>, d'une épaisseur de 100 nm ont été obtenues pour la première fois par le groupe français Zwilling et Draque-Ceretti en 1999 [35, 36]. L'analyse des structures obtenues a révélée que les couches formées étaient composées essentiellement de nanotubes et non nanopores, d'où l'appellation « nanotubes » pour ce type de nanostructures. Cette découverte a eu un impact extraordinaire sur la communauté scientifique internationale et depuis, plusieurs recherches ont été entamées, ayant pour but la consolidation du processus de conception et de l'émergence de nouvelles applications.

#### 5.3 Stabilité des phases cristallines à l'échelle nanométrique :

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standards. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang et al. [37] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Cela s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gribb et al. [52], l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de  $TiO_2$  lorsque les cristaux sont de taille nanométrique.

#### 5.4 Influence de la taille des cristallites :

La transition de phase peut être affectée par la taille des particules, Kim et al. [39] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al. [52] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible. Basée sur la différence d'énergie de surface entre anatase et rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique.

A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des germes est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile. L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 700° C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile.

#### 5. 5 Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> :

La croissance des couches nanotubulaires dépend de plusieurs facteurs. Nous citons principalement le potentiel, le pH, la température et la concentration des constituants du bain électrolyte.

#### 5.5.1 Influence du potentiel :

Le potentiel appliqué est étroitement lié au champ électrique. Ce dernier a pour rôle essentiel le transport des espèces ioniques à travers l'oxyde formé sur le substrat de Ti et donc sa croissance.

La croissance du nanotube exige une dissolution permanente de l'oxyde. Pour maintenir une croissance continue et ordonnée d'une couche nanotubulaire, le champ électrique doit également être maintenu constant [40].

Le facteur clé contrôlant le diamètre du tube est le potentiel d'anodisation. Des faibles diamètres ont été obtenus à des faibles potentiels. Certains auteurs ont même réussi à synthétiser des couches à des potentiels inférieurs à 20 V dans des électrolytes à base d'acide fluorhydrique [41], 5 V dans un mélange d'acide chromique et d'acide fluorhydrique et même à 1 V dans HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [42].

#### 5.5.2 Influence de la concentration de Fluor :

Les fluors sont des espèces capables de dissoudre le  $TiO_2$ , il est évident qu'ils aient un rôle essentiel dans la formation du tube. Une concentration adéquate d'ions de fluor est nécessaire à la formation des couches nanotubulaires. La concentration en ions de fluorures, nécessaire à la croissance des tubes dans des électrolytes aqueux, doit être comprise entre 0.1 et 0.3 M [40, 41]. En dehors de cette gamme, la conception de nanotubes n'est plus possible.

Pour des électrolytes purement organique, la gamme de concentration peut être prolongée vers des concentrations plus élevées (jusqu'à 0.5 Mol) [43] mais il est difficile de préparer ces électrolytes à cause de la faible solubilité des fluorures.

#### 5.5.3 Influence du pH :

Comme déjà évoqué précédemment la structure nanotubulaire est le résultat d'une compétition entre 3 réactions qui sont : l'oxydation du titane, la dissolution de l'oxyde assistée par un champ électrique et sa dissolution chimique due à la présence des ions de fluor. En plus de ces réactions, la distribution du pH le long du tube joue un rôle non négligeable dans la formation des nanotubes. Il est évident que l'épaisseur des couches nanotubulaires dépend de la nature da la solution électrolytique. (Organique, aqueuse ou neutre).

En d'autre terme, pendant l'anodisation dans un milieu acide contenant les ions fluorures, la vitesse de dissolution de  $TiO_2$  est élevée ; la longueur des nanotubes est donc faible. Gong et al [41] dans leur travail ont obtenu des réseaux des nanotubes de  $TiO_2$  dans un électrolyte à base d'acide HF dont l'épaisseur de la couche nanotubulaire comprise entre 500 et 600 nm. Par contre dans un milieu électrolytique organique ou aqueux neutre ; où l'acide fluorhydrique HF est remplacé par des sels fluorures, la vitesse de dissolution de  $TiO_2$  est réduite entrainant une croissance des nanotubes de longueurs relativement plus élevée excédant 2  $\mu$ m d'épaisseur [44].

#### 5.5.4 Influence de la température :

La température d'anodisation a un effet non négligeable dans la formation de nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Pour des électrolytes organiques (glycol par exemple) la température a une influence importante sur la viscosité et la morphologie résultante. Alors que pour d'autres électrolytes aqueux ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F), les températures ambiantes sont les plus appropriées pour obtenir des couches nanotubulaires [40].

#### 5. 6 Les différents travaux liés aux nanotubes de TiO<sub>2</sub> selon leurs applications:

Les nanotubes de dioxyde de titane synthétisés par plusieurs méthodes ont fait l'objet de nombreuses et profondes recherches pour diverses applications. L. Cui et al. [45] ont synthétisés avec succès des nanotubes de  $TiO_2$  grâce à une méthode simple, l'hydrothermal à micro-ondes. La concentration du NaOH, le temps de réaction, la température hydrothermale, et la température de calcination ont des effets remarquables sur la morphologie, ainsi que la structure cristalline des nanotubes. Les nanotubes calcinés à la température de 550° C sont d'une phase anatase polycristalline, leurs diamètre est d'environ 10 nm et de plusieurs dizaines de nanomètres de longueur. Le chauffage par micro-ondes peut réduire de façon significative le temps de réaction.

#### 5. 6. 1 Les cellules solaires à colorant (Dye-sensitized solar cell (DSSC)) :

E.V.A. Premalal et al. [46] ont utilisé les NTs de TiO<sub>2</sub> comme des cellules solaires à colorant (DSSC). Par bain chimique, ils ont préparé des NTs verticales uniformes environ 500 nm de longueur, épaisseur de 80 nm et 45 nm de diamètre de pore. Le DSSC donne une efficacité de conversion solaire de l'électricité de 2,46 % et augmente à 3,48 % par le traitement de TiCl<sub>4</sub> qui fait augmenter la couverture colorant à 30 %. L'introduction des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> entre les NTs de TiO<sub>2</sub> augmente systématiquement la couverture de colorant et l'efficacité de collection à une valeur maximale de 8,53 %.

#### 5. 6. 2 L'activité photocatalytique :

Comme photocatalyste : les UV adsorbés à la surface du  $TiO_2$  nanométrique permettent d'oxyder l'eau en  $O_2$  et  $H_2$  (phénomène connu sous le nom d'effet Honda Fujishima, découvert en 1967 par Akira Fujishima [47]). Il peut également oxyder l'oxygène ou la matière organique, ce qui fait qu'il est également incorporé dans les peintures, ciments ou fenêtres pour ses propriétés autonettoyantes, bactéricides ou désodorisantes.

Une étude expérimentale faite par H. Li et al. [48] sur l'activité photocatalytique des NTs de TiO<sub>2</sub>. Ces derniers sont préparés par la méthode d'anodisation. Le diamètre moyen et la longueur des nanotubes sont d'environ 80 à 100 nm et 4,89  $\mu$ m, respectivement. Ils ont examiné l'effet de la température de recuit, le PH et la concentration du colorant sur la photodégradation de méthyle orange (MO) sous illumination UV, qui c'est améliorée beaucoup et atteint un taux élevé de 41,8 %.

L'introduction d'ions métalliques dans le réseau de  $TiO_2$  peut influer de manière significative sur la photoactivité et la vitesse de transfert de charge. P. Bouras et al. [49] ont utilisé comme dopants des ions  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Co^{2+}$  qui introduisent des niveaux d'énergie très variables dans le diagramme de bandes de  $TiO_2$ . L'état d'énergie de  $Fe^{3+}$  est localisé dans la bande interdite de  $TiO_2$  et dans les 3 cas le dopant permet de déplacer le seuil d'absorption vers le domaine du visible.

#### 5.6.3 Electrodes pour batteries rechargeables et supercapacité :

Certaines variétés de  $TiO_2$  sont susceptibles de stocker des ions de lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs. Les batteries, les supercondensateurs et les condensateurs sont tous des systèmes capables de stocker de l'énergie.

Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> comme électrodes pour batteries rechargeables au lithium sont testés par J.H. Kim et al. [50]. Les analyses de voltamogrammes cycliques indiquent qu'il ya un stockage capacitif considérable de Li<sup>+</sup> associé à la surface des NT. Les paramètres morphologiques des NT (tels que le diamètre de pore, épaisseur de paroi, et le facteur de rugosité) s'avèrent avoir des effets significatifs sur la cinétique insertion/extraction des ions de Li et la performance des électrodes dans les batteries ion-lithium.

#### 5.6.4 Génération de l'hydrogène par la décomposition de l'eau:

Il ya des décennies que les nanoparticules de dioxyde de titane ont été utilisé pour décomposer l'eau en  $H_2$  et  $O_2$  sous la lumière UV [51, 52]. Une membrane de NTs d'oxyde de titane Ti $O_2$  est immergée dans un électrolyte aqueux et irradié avec de la lumière du soleil, une énergie suffisante est générée pour photoélectrolyser l'eau en hydrogène et oxygène. La décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène par l'énergie solaire offre une propre source d'énergie portable [51].

L'efficacité de la décomposition de l'eau (PhotoelectrocChemical Efficiency (PCE)) est examinée sous l'irradiation UV par T. Tayirjan et. al [53] sur des Nts de titane de diamètre allant de 30-100 nm et de longueur de 3-12  $\mu$ m préparés par la méthode d'anodisation assistée par sonication. Les résultats montrent une très forte PCE pour la génération de l'hydrogène estimée à 29 %. Ce qui est en accord avec les résultats rapportés par [54].

#### 5. 6. 5 Capteur d'hydrogène:

Les réseaux de nanotubes de  $TiO_2$  ont été explorés pour détecter l'hydrogène [55], la lumière ultraviolette [56], l'humidité [57], les composés organiques volatils [58], l'oxygène [59], le glucose et l'immunoglobuline de lapin G [60] et la valeur du pH [61]. Parmi ces applications, la détection de concentration d'hydrogène est intéressante pour l'utilisation de

l'hydrogène en tant qu'une source d'énergie. Le mécanisme de détection d'hydrogène est considéré comme un processus de chimisorption d'atomes d'hydrogène sur la surface du réseau de nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Une charge partielle est transférée de l'hydrogène à la bande de conduction du dioxyde de titane, ce qui crée une couche d'accumulation d'électrons sur la surface du nanotube qui augmente la conductivité électrique.

Les sensibilités des capteurs dépendent principalement des paramètres physiques et chimiques, telles que le diamètre, le type de cristaux, l'épaisseur des parois et des nervures intertubulaire. La sensibilité augmente lorsque l'épaisseur de la paroi et le diamètre diminue.

Un capteur d'hydrogène à base de NTs de TiO<sub>2</sub> a été développé avec succès par un nouveau procédé de fabrication utilisant l'ALD (atomic layer deposition) combiné avec AAO template [62]. La réponse du capteur déterminée par  $R_{air}/R_{gaz}$  est de valeur 100 pour 1000 ppm du H<sub>2</sub> à la température de 100° C. En outre, le capteur à base de NTs de TiO<sub>2</sub> a montré une forte sélectivité pour H<sub>2</sub> par rapport aux autres gaz réducteurs notamment NH<sub>3</sub>, CO et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

De ces résultats, il est potentiellement prévu que les NTs de  $TiO_2$  fabriqué dans ce travail présentent un meilleur candidat pour les capteurs d'H<sub>2</sub> comme application pratique par rapport aux capteurs à base d'autres oxydes métalliques.

S. Erdem et. al [63] ont mesuré la réponse du gaz  $H_2$  déterminée par le rapport (I-I<sub>0</sub>)/I<sub>0</sub> du capteur à base de NTs de TiO<sub>2</sub> exposés à 1000 ppm d'H<sub>2</sub> dans la gamme de température de 20°-150° C, ils ont trouvé une sensibilité de valeur 20 à la température ambiante et qui augmente avec l'augmentation de la température.

Varghese et al. [64] ont fabriqué des NTs de  $TiO_2$  par le processus d'anodisation capables de détecter l'hydrogène à une température inférieur à 180° C, ils ont constaté que la sensibilité des NTs de  $TiO_2$  avec un diamètre de 46 nm est plus élevée que celle de diamètre 76 nm. Les capteurs ont montré une forte sélectivité à H<sub>2</sub> par rapport au CO, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

A fin d'accroître la réponse du capteur, plusieurs dopants ont été utilisé.

#### 5.7 Performance du détecteur de gaz par le dopage :

Il a déjà été prouvé que les oxydes semiconducteurs, 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 [65]. 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. [66] ont augmenté la sensibilité à NO<sub>2</sub> en utilisant des couches minces de WO<sub>3</sub> dopés avec  $Al_2O_3$  et TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont dus à la modification de la phase triclinique de WO<sub>3</sub> en phase tétragonale de WO<sub>2.9</sub>, entraînant une diminution de la taille des grains du matériau sensible.

Ruiz et al. [67] ont montré que  $TiO_2$  dopé avec  $Nb_2O_5$  a une sensibilité augmentée pour CO, tandis que la sensibilité à l'éthanol est complètement inhibée. Dans le premier cas l'augmentation dans la sensibilité à CO est basée sur la formation de nouveaux états électroniques dus au comportement type donneur de Nb tandis que l'inhibition de la sensibilité à l'éthanol est due aux propriétés acidifiantes du Niobium, favorisant la déshydratation de l'éthanol

B. Shouli et al. [68] ont synthétisé des nanocomposites constitué de :  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $In_2O_3$ . Les tests de détection de CH4 ont montré que ces nanocomposites présentaient une forte réponse et sélectivité de la détection de CH4 à des températures de fonctionnement comprises entre 200° C et 250° C et la réponse dépend de la composition des matériaux composites, la température de calcination, la température de fonctionnement et de la concentration du gaz dans l'air.

Z. Wen, L. et Tian-mo et. al. [69] ont préparé un nanocomposite de  $SnO_2$  et  $TiO_2$  dopé-Ag par la méthode sol-gel et ils ont étudié les propriétés de détection de gaz. Parmi les différents composés organiques volatils (COV) : l'éthanol, le méthanol, l'acétone et le formaldéhyde ont été examinés, le capteur présente une sélectivité remarquable à chaque COV à température de fonctionnement différente. La sélectivité de COV est réalisée par un contrôle précis de la température de fonctionnement.

B. Lyson-Sypien et al. [70] ont utilisé le nanocomposite de  $TiO_2/SnO_2$  comme capteur de H<sub>2</sub>. La réponse du capteur sur une large plage de concentrations de H<sub>2</sub> allant de 50 à 3000 ppm à une température choisie dans l'intervalle 250 - 400° C a été mesurée et analysée avant

et après le recuit des échantillons à 500° C dans l'atmosphère contenant Ar + 7% de H<sub>2</sub>. Le nanocomposite 50% TiO<sub>2</sub> / 50% SnO<sub>2</sub> exposé au H<sub>2</sub> montre une sensibilité élevée à des températures modérées de 250 - 300° C. La cinétique de la réponse du capteur est améliorée et le temps de recouvrement est considérablement réduit en raison du recuit dans une atmosphère réductrice.

G.N. Chaudhari et al. [71] ont fabriqué un capteur à base de TiO<sub>2</sub> dopé par WO<sub>3</sub> et Pt et qui présente d'excellentes propriétés de détection d'hydrogène. Le capteur à base de TiO<sub>2</sub> dopé par 15% WO<sub>3</sub> et 0.5% Pt montre une sensibilité élevée et une bonne sélectivité pour H<sub>2</sub> à la température de fonctionnement de 200° C par rapport aux gaz testés tel que : CO, H<sub>2</sub>S et LPG.

D.H. Kim et al. [72] ont déposé un nanofilm de  $SnO_2$  sur  $TiO_2$  à différentes phases par la méthode de dépôt d'une couche atomique assistée par plasma (plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD)) et ils ont examiné l'effet des différentes orientations du  $SnO_2/TiO_2$  sur la détection d'hydrogène. Par rapport aux autres orientations des nanofilms, le  $SnO_2$  à phase (1 0 1) formé sur  $TiO_2$  de phase (1 0 1) présente la réponse la plus élevée au gaz H<sub>2</sub>. Le capteur a montré une forte sélectivité pour H<sub>2</sub> contre les gaz NH<sub>3</sub> et CO.

ZnO couplé avec TiO<sub>2</sub> est le travail de A.B. Bodade et al. [73] où ils présentent un capteur de gaz H<sub>2</sub>S à base de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par différentes quantités de CdO. La réponse du capteur a été étudiée à différentes températures de fonctionnement et différentes concentrations de gaz. Le nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par 10 % mol de CdO montre une excellente réponse électrique envers le gaz H<sub>2</sub>S. La sensibilité et la sélectivité a été également vérifiée pour les gaz : CH4, CO et H<sub>2</sub>.

Un travail similaire basé sur la préparation de TiO<sub>2</sub>/ZnO pour la détection du gaz NO [74]. Le nanocomposite TiO<sub>2</sub>/ZnO exposé au gaz NO montre une réponse élevée par rapport à TiO<sub>2</sub> pur ou ZnO pur et une meilleure sensibilité et sélectivité par rapport aux gaz CO et NO<sub>2</sub>.

Les nanorods de ZnO purs et dopé par TiO<sub>2</sub> de diamètre 60 nm, réalisés par *Y*. Zeng et al. [75] ont été préparé par la voie hydrothermale. Les propriétés de détection de toluène par le ZnO nanostructuré pur et dopé par TiO<sub>2</sub> ont été testées à différentes températures de fonctionnement allant de 160 à 390° C et à concentrations de toluène allant de 1 à 3000 ppm. Les résultats indiquent que la réponse des nanostructures de ZnO envers le toluène a été renforcée de manière significative par dopage de TiO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que le capteur à base de ZnO dopé TiO<sub>2</sub> présente une réponse élevée de 17,1 à la température de fonctionnement optimale de 290° C à 100 ppm de toluène, qui a été améliorée par rapport au ZnO pur évaluée de 7,4 à 390° C.

## CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, il a été présenté :

- Les principales notions sur les nanomatériaux, leurs origines, leurs propriétés et leurs différentes applications.
- Un état de l'art des différents nanomatériaux et plus précisément de nanostructures à 1D tel que les nanotubes (NTs) de : Carbone, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, CdO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> et ZnO.
- Une description détaillée sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>, leurs propriétés, caractéristiques et domaines d'applications et en particulier les capteurs de gaz et plus précisément le gaz H<sub>2</sub>.
# **Référence :**

- [1] A. Carné, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch "Nanoscale metal–organic materials", Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 291.
- [2] O. Witschger, JF. Fabries, "Particules ultra-fines et santé au travail Caractéristiques et effets potentiels sur la santé". Hygiène et sécurité du travail ND2227 (2005) 199.
- [3] A. Haruta, "When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles". Chem Rec 3 (2003) 75.
- [4] J. Park, E. Kang, CJ. Bae, JG. Park, H.J. Noh, JY. Kim, "Synthesis, characterization and magnetic properties of uniform-sized mono nanospheres and nanorods", J. Phys Chem, 108 (2004) 13594.
- [5] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes" Chemical Reviews 105 (2005) 1025.
- [6] R. F. Curl, "Dawn of the fullerenes: conjecture and experiment (Nobel lecture)" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 36 (15) (1997) 1566.
- [7] R. E. Smalley, "Discovering the fullerenes (Nobel lecture)" *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (15), (1997) 1594.
- [8] J.S. Jeong, J.Y. Lee, C.J. Lee, S.J. An, G.C. Yi, "Synthesis and characterization of highquality In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobelts via catalyst-free growth using a simple physical vapor deposition at low temperature", Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 246.
- [9] XP. Shen, HJ. Liu, X. Fan, Y. Jiang, et al, "Construction and photoluminescence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotube array by CVD-template method", Journal of Crystal Growth 276 (2005) 471.
- [10] L. Xu, B. Dong, Y. Wang, X. Bai, Q. Liu, H. Song, "Electrospinning preparation and room temperature gas sensing properties of porous In2O3 nanotubes and nanowires", Sensors and Actuators B 147 (2010) 531.
- [11] M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, "Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for high-temperature gas sensors", Appl. Surf. Sci. 142 (1999) 188.
- [12] P.C. Chang, Z.Y. Fan, W.Y. Tseng, A. Rajagopal, J.G. Lu, "beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires: synthesis, characterization, and p-channel field-effect transistor", Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 222102.
- [13] Z. Li, H. Wang, P. Liu, B. Zhao, Y. Zhang, "Synthesis and field-emission of aligned SnO<sub>2</sub> nanotubes arrays", Applied Surface Science 255 (2009) 4470.
- [14] G.X. Wang, J.S. Park, M.S. Park, X.L. Gou, "Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes", Sensors and Actuators B 131 (2008) 313.
- [15] L. Song, S. Zhang, B. Chen, J. Ge, X. Jia, "A hydrothermal method for preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes and their catalytic performance for thermal decomposition of

ammonium perchlorate", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 360 (2010) 1.

- [16] H. Shan, C. Liu, L. Liu, S. Li, L. Wang, X. Zhang, "Highly sensitive acetone sensors based on La-doped \_-Fe2O3 nanotubes", Sensors and Actuators B 184 (2013) 243.
- [17] Y. Li, W. Wang, Z. Zhan, M. Woo, C. Wu, P. Biswas, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H2O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts", Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 386.
- [18] C. Li, W. Wei, S. Fang, H. Wang, Y. Zhang, Y. Gui, R. Chen, "A novel CuOnanotube/SnO<sub>2</sub> composite as the anode material for lithium ion Batteries", Journal of Power Sources 195 (2010) 2939.
- [19] L. Luo, L. Zhu, Z. Wang, "Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes–graphene nanocomposite modified electrode", Bioelectrochemistry 88 (2012) 156.
- [20] H.B. Lu, L. Liao, H. Li, Y. Tian, D.F. Wang, J.C. Li, Q. Fu, B.P. Zhu, Y. Wu, "Fabrication of CdO nanotubes via simple thermal evaporation", Materials Letters 62 (2008) 3928.
- [21] C. Huang, X. Liu, L. Kong, H. Zhou, Y. Liu, J. Qiu, Y. Wang, "Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes by a facile route", Rare metals Vol. 25 (2) 6 (2006) 88.
- [22] M. Yu, X. Liu, Y. Wang, Y. Zheng, J. Zhang, M. Li, "Gas sensing properties of p-type semiconducting vanadium oxide nanotubes", Applied Surface Science 258 (2012) 9554.
- [23] C. Li, Y. Jiang, S. Yang, R. Zheng, W. Yang, "Direct synthesis and strong cathodoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes", Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 240.
- [24] L. Li, D. Yan, J. Lei, J. He, S. Wu, F. Pan, "Fast fabrication of highly regular and ordered ZrO2 nanotubes", Materials Letters 65 (2011) 1434.
- [25] C.C. Chen, C.H. Cheng, C.K. Lin, "Template assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes", Ceramics International 39 (2013) 6631.
- [26] C. Zhigang, C. Feng, L. Xiazhang, L. Xiaowang, N. Chaoying, Z. Xiaobing, "Facile synthesis of CeO2 nanotubes templated by modified attapulgite", Journal of RARE EARTHS, Vol. 28 4 (2010) 566.
- [27] D. Zhang, H. Fu, L. Shi, J. Fang, Q. Li, "Carbon nanotube assisted synthesis of CeO<sub>2</sub> nanotubes", Journal of Solide State of Chemistry, Vol. 180 (2) (2007) 654.
- [28] A. Teke., Ü. Özgür., S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Naus, H. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO", Physical Review B, 70 (2) (2004) 195207.

- [29] G;H. Schoenmakers, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, "Study of Charge Carrier Dynamics at Illuminated ZnO Photoanodes", J. Phys. Chem., 8 (4) (1996) 3215.
- [30] J. Yang, y. Lin, Y. Meng, Y. Liu, "A two-step route to synthesize highly oriented ZnO nanotube arrays", Ceramics International, Vol. 38 (6) (2012) 4555.
- [31] S. Cho, D. Kim, B. Lee, J. Jung, W. Yu, S. Hong, S. Lee, "Ethanol sensors based on ZnO nanotubes with controllable wall thickness via atomic layer deposition, an O<sub>2</sub> plasma process and an annealing process", Sensors and Actuators B 162 (2012) 300.
- [32] W.-S. Kim, et al., "SnO<sub>2</sub> nanotubes fabricated using electrospinning and atomic layer deposition and their gas sensing performance", Nanotechnology 21 (2010) 245605.
- [33] Y. Liu, C. Gao, X. Pan, X. An, Y. Xie, M. Zhou, J. Song, "Synthesis and H<sub>2</sub> sensing properties of aligned ZnO nanotubes", Applied Surface Science 257 (2011) 2264.
- [34] B.R. Huang, J.C. Lin, "A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties", Applied Surface Science (2013) Article in press.
- [35] V. Zwilling, E. Darque, A. Bourty, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy", Surface and Interface Analysis, 27 (1999) 629.
- [36] V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque, "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach", Electrochimica Acta, 45 (1999) 921.
- [37] H. Zhang, J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", J. Mat. Chem. 8 (1998) 2073.
- [38] A. Amy, G and. J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", Am. Mineral. 82 (1997) 717.
- [39] C. Kim, I. Kwon, B. Moon, J. Jeong, B. Choi, J. Kim, H. Choi, S. Yi, D. Yoo, K. Hong, "Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", Materials Science and Engineering: C 27 (2007) 1343.
- [40] J.M. Macák, "Growth of anodic self-organised titanium dioxide nanotube layers", Thèse de doctorat, (2008).
- [41] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghes, Z. chen, E.C. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", J. Mater. Res 16 (2001) 3331.
- [42] S. Bauer, S. Kleber, P. Schumuki, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes", Electrochem. Commun, 8 (2006) 1321.
- [43] M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14992.
- [44] GK. Mor, OK. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, CA. Grimes, "Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes", J Mater Res 18 (2003) 2588.

- [45] L. Cui, K.N. Hui, K.S. Hui, S.K. Lee, W. Zhou, Z.P. Wan, C.N. Thuc, "Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO2 nanotubes", Materials Letters 75 (2012) 175.
- [46] E.V.A. Premalal, N. Dematage, G.R.A. Kumara, R.M.G. Rajapakse, K. Murakami, A. Konno, "Shorter nanotubes and finer nanoparticles of TiO2 for increased performance in dye-sensitized solar cells", Electrochimica Acta 63 (2012) 375.
- [47] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* 238 (1972) 37.
- [48] H. Li, L. Cao, W. Liu, G. Su, B. Dong, "Synthesis and investigation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity", Ceramics International 38 (2012) 5791.
- [49] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, "Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis", Applied Catalysis B 73 (2007) 51.
- [50] J.H Kim, K. Zhu, J.Y. Kim, A.J. Frank, "Tailoring oriented TiO<sub>2</sub> nanotube morphology for improved Li storage kinetics", Electrochimica Acta 88 (2013) 123.
- [51] S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja, "Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO<sub>2</sub>\_xCx nanotubes as a photoanode and Pt/TiO<sub>2</sub> nanotubes as a cathode", Journal of Physical Chemistry C111 (2007) 8677.
- [52] M.A. Khan, M.S. Akhtar, S.I. Woo, O.B. Yang, "Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO<sub>2</sub> nanotube for the photocatalytic splitting of water", Catalysis Communications 10 (2008) 1.
- [53] T.T. Isimjan, S. Rohani, A.K. Ray, "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO2 nanotubes fabricated by using Ti as cathode", International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 103.
- [54] R. Vendamme, S. Onoue, A. Nakao, T. Kunitake, "Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks", Nature Materials 5 (2006) 494.
- [55] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K. Gong, "Unprecedented ultrahigh hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes", Nano- technology 17 (2006) 398.
- [56] J. Zou, Q. Zhang, K. Huang, N. Marzari, "Ultraviolet photodetectors based on anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays", Journal of Physical Chemistry C114 (2010) 10725.
- [57] Q. Wang, Y.Z. Pan, S.S. Huang, S.T. Ren, P. Li, "Resistive and capacitive response of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes film humidity sensor", Nano- technology 22 025501 (2011) 11.
- [58] N. Kılınc, E.S. ennik, Z.Z. Ozturk, "Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of Ti

thin films for VOC sensing", Thin Solid Films 520 (2011) 953.

- [59] H. Lu, F. Li, G. Liu, Z. Chen, D. Wang, H. Fang, G. Lu, Z. Jiang, H. Cheng, "Amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors", Nanotechnology 19 405504 (2008) 7.
- [60] K. Mun, S.D. Alvarez, W. Choi, M.J. Sailor, "A Stable, Label-free optical interferometric biosensor based on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays", ACS Nano 4 (2010) 2070.
- [61] R. Zhao, M. Xu, J. Wang, G. Chen, "A pH sensor based on the TiO<sub>2</sub> nanotube array modified Ti electrode", Electrochimica Acta 55 (2010) 5647.
- [62] J. Lee, D.H. Kim, S.H. Hong, J.Y. Jho, "A hydrogen gas sensor employing vertically aligned  $TiO_2$  nanotube arrays prepared by template-assisted method", Sensors and Actuators B 160 (2011) 1494.
- [63] E. Sennik, Z. Colak, N. Kılınc, Z.Z. Ozturk, "Synthesis of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes for a hydrogen sensor",International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4420.
- [64] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes, "Hydrogen sensing using titania nanotubes", Sensors and Actuators B 93 (2003) 338.
- [65] Z. Wen, L. Tian-mo, "Hydrogen sensing characteristics and mechanism of nanosize TiO<sub>2</sub> dope with metallic ions", Physica B 405 (2010) 564.
- [66] Y. Zhao, Z.C. Feng, Y. Liang, "Pulsed laser deposition of WO3-base film for NO<sub>2</sub> gas sensor application", Sensors and Actuators B: Chemical, 66 (2002) 171.
- [67] A. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, "Study of the influence of Nb content and sintering temperature on TiO<sub>2</sub> sensing films", Thin Solid Films, 436 (2003) 90.
- [68] B. Shouli, C. Liangyuan, Y. Pengcheng, L. Ruixian, C. Aifan, C.C. Liu, "Sn/In/Ti nanocomposite sensor for CH4 detection", Sensors and Actuators B 135 (2008) 1.
- [69] Z. Wen, L. Tian-mo, "Gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> based sensor for volatile organic compound gas and its sensing mechanism", Physica B 405 (2010) 1345.
- [70] B. L. Sypien, A. Czapla, M. Lubecka, E. Kusior, K. Zakrzewska, M. Radecka et al, "Gas sensing properties of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanomaterials", Sensors and Actuators B 187 (2013) 454.
- [71] G.N. Chaudhari, A.M. Bende, A.B. Bodade, et al, "Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub>-based hydrogen sensors", Sensors and Actuators B 115 (2006) 297.
- [72] D.H. Kim, W.S. Kim, S.B. Lee, S.H. Hong, "Gas sensing properties in epitaxial SnO<sub>2</sub> films grown on TiO<sub>2</sub> single crystals with various orientations", Sensors and Actuators B (2010).
- [73] A.B. Bodade, A.M. Bende, G.N. Chaudhari, "Synthesis and characterization of CdO-

doped nanocrystalline ZnO:TiO<sub>2</sub>-based H<sub>2</sub>S gas sensor", Vacuum 82 (2008) 588.

- [74] C.Y. Lin, J.G. Chen, W.Y. Feng, C.W. Lin, J.W. Huang, "Using a TiO<sub>2</sub>/ZnO double-layer film for improving the sensing performance of ZnO based NO gas sensor", Sensors and Actuators B 157 (2011) 361.
- [75] Y. Zeng, T. Zhang, L. Wang, M. Kang, H. Fan, R. Wang, Y. He, "Enhanced toluene sensing characteristics of TiO<sub>2</sub>-doped flowerlike ZnO Nanostructures", Sensors and Actuators B 140 (2009) 73.

# Chap II

# Les différentes techniques de

# synthèse des nanomatériaux

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre présente l'ensemble des procédés permettant de réaliser des dépôts, et se focalise plus particulièrement sur les procédés utilisés à savoir : L'oxydation anodique et le processus hydrothermique avec leur principe, leur avantages et leur caractéristiques et les propriétés des nanomatériaux obtenues.

# 1. LES METHODES D'ELABORATION

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure II.1). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating, dip-coating et le processus hydrothermal emploient des solutions comme précurseurs.



Figure II.1 : Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces

Les méthodes de fabrication appartenant aux deux groupes et qui sont largement utilisées:

i. Projection d'arc de Plasma- ou ionisation du plasma : Le schéma d'ionisation par plasma comprend deux électrodes pour générer une différence de potentiel. Lorsque les électrodes sont dans un milieu gazeux, le gaz perd des électrons et devient ionisé, le plasma se forme. Pour produire, par exemple, un film de nanotubes, des électrodes de carbone sont utilisées, dont on génère des cations de carbone et l'autre reçoit entre eux pour former des nanotubes.

**ii.** Déposition par vapeur chimique -Chemical Vapor Deposition : Selon cette technique, le matériau, est chauffé à vide jusqu'à sa vaporisation. Puis la vapeur est forcée soit de se déposer directement sur une surface dure ou de réagir avec un matériau de la surface. Cela conduit généralement à la formation d'oxydes ou de carbures de métaux (la surface est métallique) si le métal contient de l'oxygène et du carbone.

**iii.** Électrodéposition ou galvanisation : Cette technique est bien connue car elle a été longtemps appliquée. Elle exige un dépôt de plusieurs couches atomiques. La nanogalvanization est également appliquée pour produire des nanomatériaux dispersifs. Par exemple, quand il est rempli avec des atomes de métaux, de membranes polymères avec des pores de 10 à 100 nm en taille deviennent capables de conduire l'électricité.

**iv.** La synthèse Sol-gel : Les gels sont des suspensions de particules dispersés, qui forment un treillis spatial, dans un liquide dispersif. Ils tiennent la forme, comme les matériaux et peuvent former des particules par coalescence Sol. Si les particules d'une suspension sont plutôt petites et brownien, puis cette suspension est un sol, un sol-gel est une suspension de forme tenant des particules colloïdales dans un liquide. Les nanoparticules forment un sol-gel en quatre étapes: (i) l'hydrolyse, (ii) la condensation et de polymérisation de monomères, (iii) la croissance des particules, et (iv) l'agglomération des particules et la formation de gel. La technique sol-gel est utilisé pour produire des films nanométriques.

v. Le processus hydrothermal a bénéficié d'un gain d'intérêt très grand dans les dernières années en raison de la facilité et la flexibilité dans la préparation d'une large gamme de nanomatériaux à basse température.

vi. Fraisage par balle (fracturation mécanique).

vii. L'utilisation de nanoparticules naturelles.

Deux techniques de dépôt des nanomatériaux ont été utilisées pendant cette étude : la technique d'oxydation anodique ou l'anodisation et le processus hydrothermal. Par rapport à

d'autres techniques d'élaboration, ces deux procédés constituent non seulement des méthodes simples et à faible coût, mais présentent aussi une alternative pour mieux améliorer l'optimisation des dimensions des nanotubes d'une façon contrôlée et assimiler les mécanismes de leurs croissance.

## 2. LA TECHNIQUE D'OXYDATION ANODIQUE

L'anodisation est un procédé électrolytique qui crée un film d'oxyde protecteur ou décoratif sur une surface métallique. L'anodisation augmente généralement à la fois l'épaisseur et la densité de la couche d'oxyde qui se forme sur toute surface métallique exposée à l'atmosphère.

#### 2.1 Principe de l'anodisation :

Le dispositif d'anodisation se présente par une pièce conductrice connectée à la borne positive d'une alimentation en courant continu et placées dans un bain électrolyte où elle sert d'anode. La cathode est généralement une plaque ou une barre de platine, bien que des matériaux tels que le carbone sont parfois utilisés. Lorsque le dispositif est connecté à la source d'alimentation, les électrons sont forcés de se déplacer de l'électrolyte vers l'anode. Le procédé laisse les atomes de la surface métalliques exposées à des ions d'oxygène dans l'électrolyte. Les électrons voyagent à travers la source d'alimentation et retournent vers la cathode dans un électrolyte à pH approprié.

Puisque l'oxyde métallique se dissout partiellement dans les électrolytes, il est nécessaire d'utiliser ces électrolytes pour lequel la formation de l'oxyde sera plus rapide que sa dissolution. La composition de l'électrolyte est également le principal déterminant si le film d'oxyde est poreux ou s'il forme une couche barrière. Les couches de barrière d'oxyde croient dans les solutions légèrement alcalines ou neutre dans lesquelles le dioxyde de titane est largement insoluble. L'oxyde poreux croient dans des électrolytes acides avec des ions de fluorure ou chlorure dans laquelle l'oxyde se forme et ensuite se dissout rapidement. Les cations d'acides affectent aussi la structure résultante de réseaux de nanotubes.

Un schéma d'une cellule d'anodisation électrochimique est montré dans la figure II.2. Avec une anode en titane et une cathode en platine immergée dans un électrolyte aqueux d'acide dilué.



Figure II.2 Schéma de la cellule électrochimique de l'échantillon Ti anodisé

### 2.2 Processus de conduction :

A partir d'un niveau de seuil de la tension appliquée, l'intensité du champ électrique sera suffisante pour forcer les ions d'oxygène de se diffuser à travers la surface de la couche. Ces ions oxygène réagissent avec le métal et augmentent l'épaisseur et / ou la densité de la couche d'oxyde.

Ce processus de conduction de haut champ ionique est au centre de l'anodisation. Bien sûr, le même processus, dégage un gaz d'hydrogène à partir de la cathode.

Vu que la résistance électrique de la couche augmente en proportion de son épaisseur et le taux de croissance d'oxyde est proportionnelle à la densité de courant, les parties minces de la couche transportent plus de courant que les plus épaisses. Par conséquent, une section mince croît plus vite qu'une épaisse, créant une couche encore plus uniforme. La couche augmente en épaisseur quand la tension appliquée nécessaire pour maintenir un courant constant augmente. Le processus se poursuit jusqu'à ce que, pour chaque composition de bain et température, une tension maximale appliquée est atteint au-dessus duquel d'autres réactions non désirées se manifestent, par exemple: l'évolution de l'oxygène, l'oxydation soluté, ou des étincelles en raison aux avalanches d'électrons à travers l'oxyde.

### 2.3 Travaux rapportés sur l'anodisation et les quatre générations de NTs de Ti

Des études ultérieures mettent l'accent sur un contrôle précis et l'extension de la morphologie de nanotube, la longueur et la taille des pores, et l'épaisseur de paroi. Des nanotubes de  $TiO_2$  croient par anodisation de Ti, ces nanotubes orientés verticalement sont fermement fixés au substrat avec une partie supérieure ouverte et un fond fermé par une couche barrière d'oxyde de métal. L'utilisation de différents solvants électrolytiques permet le contrôle de l'architecture des nanotubes. L'épaisseur typique de la paroi des nanotubes varie de 5 à 30 nm, la taille des pores de 20 à 350 nm, et la longueur de 0,2 à 1000  $\mu$ m [1].

#### 2.3.1 Première génération :

Gong et al [2] ont rapporté une première génération de réseaux de nanotubes de dioxyde de titane par oxydation électrochimique du titane dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). Les couches nanotubulaires obtenues ont une épaisseur comprise entre 500 et 600 nm. Elles sont caractérisées par la présence d'ondulations le long des parois du tube. Cette limite en taille a été expliquée par le fait que les ions fluorures dissolvent la majeure partie de l'oxyde qui se forme, empêchant ainsi la formation de plus longs nanotubes.

Récemment, en changeant le matériau de cathode de Pt à Fe, Allam et al. [3] ont rapportés un réseau de nanotubes à 2,5 µm de longueur en utilisant des électrolytes à base aqueuse.

### 2.3.2 Deuxième génération :

Dans la synthèse de la seconde génération, Cai et Raja [4, 5] ont utilisé des bains électrolytiques appropriés contenant des sels de fluorure tels que : NaF et  $NH_4F$  au lieu de HF et tenant compte du gradient de pH à l'intérieur du tube, ils ont montré que la vitesse de dissolution de TiO<sub>2</sub> pouvait être réduite, entrainant ainsi la croissance de couches nanotubulaires excédent 2 µm d'épaisseur.

Macak et al [6] ont également rapporté que le taux de dissolution de  $TiO_2$  et du titane dans des bains contenant les ions fluorures est plus élevé dans une solution à pH faible. L'épaississement des couches nanotubulaires a été expliqué par la forte dissolution de titane au fond des pores (acidification localisée due à la dissolution du titane et de  $TiO_2$ ). La figure II.3 schématise la distribution du pH le long d'un nanotube. En employant une espèce chimique appropriée telle que  $[NH_4F/(NH_4)_2SO_4]$ , le pH au fond des pores est faible, et la partie supérieure des pores (dessus du pore/tube) reste sous un environnement protecteur (pH plus élevé), il se crée donc un gradient de pH au niveau des tubes. La vitesse de dissolution de TiO<sub>2</sub> est ainsi réduite, entrainant l'épaississement de la couche nanotubulaire [7].



Figure II. 3 : Distribution du pH le long du nanotube

## 2.3.3 Troisième génération :

La synthèse de la troisième génération de nanotubes d'oxyde de titane, est initialement déclarée par Paulose et al [8]. Cette génération est synthétisée dans des électrolytes non aqueux mais plutôt organique tels que : le formamide, l'éthylène glycol, le glycérol, le méthanol, etc. Le taux de dissolution de l'oxyde formé dans ce cas est fortement réduit. Les nanotubes obtenus sont caractérisés par un plus faible diamètre des pores et une longueur de tubes pouvant atteindre 70  $\mu$ m. Une structure directionnelle parfaite peut être également obtenue pour ce type d'électrolyte.

# 2.3.4 Quatrième génération :

Allam et al. [9], ont reporté la synthèse de la quatrième génération, la fabrication de réseaux de nanotubes par anodisation de Ti en utilisant des milieux exempts de fluor (HCl,

NaCl,  $H_2O_2$ , etc.) à des voltages suffisamment élevés et des temps de maintien très courts (quelques secondes).

L'anodisation des films métalliques de départ a été utilisé pour réaliser des réseaux de nanotubes auto-organisés d'alumine [10], de zircone [11], de tantale [12], et, récemment, d'oxyde de fer [13].

Il est bien établi que les propriétés des réseaux de nanotubes dépendent de leur architecture spécifique, y compris la longueur, l'épaisseur, la rugosité du mur, le diamètre des pores, et l'espacement tube-tube. Les caractéristiques géométriques des réseaux de nanotubes sont contrôlées par une variété de paramètres qui ne sont pas spécifiques à une caractéristique géométrique, mais à la technique d'anodisation, y compris le potentiel d'anodisation, la composition de l'électrolyte et leurs propriétés (conductivité, viscosité), ainsi que le temps d'anodisation et la température. Des tubes pratiquement identiques peuvent être obtenus dans des électrolytes différents par le contrôle des différentes variables d'anodisation.

### 2.4 Anodisation à base d'acide fluoridrique HF :

L'acide HF est largement utilisé comme électrolyte puisqu'il a la plus grande efficacité pour l'anodisation du titane. Gong et al. [2] ont rapporté que lorsque 0,5% en masse d'HF est utilisé, une structure nanoporeuse a été obtenu à un potentiel relativement faible (inférieur à 3V), tandis que le réseau discret nanotubulaire a été obtenu lorsque le potentiel est supérieur à 5V. Avec l'accroissement du potentiel d'anodisation à plus de 40 V, des pores répartis au hasard ont été observées en raison de la détérioration de la structure de nanotubes. Leurs recherches ont montré que le rang de potentiel qui permet la formation de nanotubes est de l'ordre de 10 V à 40 V, qui dépend fortement de la concentration de l'électrolyte et du potentiel appliqué. Ils ont également signalé que le diamètre, l'épaisseur, et la longueur des nanotubes, augmente avec l'augmentation du potentiel d'anodisation.

D'autre d'expériences d'anodisation ont été réalisées en électrolytes mélangés contenant d'acide HF. Mor et al. [14,15] ont rapporté que lorsque l'anodisation est effectuée dans l'acide oxalique /0.5% en masse de HF (1:7 en rapport en volume), le nanotube résultant n'a pas montré une différence significative du diamètre sauf pour les épaisseurs de la paroi.

D'autres études ont montré que l'épaisseur de paroi et la longueur de tube sont une fonction de la température de l'anodisation. En effet la diminution de la température d'anodisation, en raison de la faible vitesse de dissolution, l'épaisseur de la paroi augmente et provoque alors un remplissage élevé entre l'espace intermédiaire de nanotubes voisins qui finalement connecte les nanotubes et forme une structure nanoporeuse. Ce résultat a prouvé que, pendant le processus d'anodisation, la dissolution chimique et la gravure électrochimique sont les deux processus clés.

Beranek et al. [16] ont rapporté le processus d'anodisation en électrolyte à base de  $H_2SO_4/HF$ . Dans leur rapport, ils ont montré que le courant anodique circule bien quand l'anodisation est effectuée dans l'électrolyte  $H_2SO_4$ . Dans électrolyte HF, une oscillation continue à se produire, qui est liée à la concentration. Ils ont expliqué par l'existence d'une concurrence entre la formation et la dissolution d'oxyde. Ils ont conclue que l'acide HF est le facteur clé qui provoque la dissolution de la couche d'oxyde. Une telle compétition, se traduit enfin par une limitation de la longueur des nanotubes quand ils sont fabriqués dans des électrolytes contenant l'acide HF.

### 2.5 Anodisation à base d'électrolyte neutre :

Comme indiqué plus haut, d'après la discussion de Beranek sur la relation entre la limitation de la longueur des nanotubes et le mécanisme de croissance est très intéressant, et ce point de vue a été confirmé par Macak et al. [17, 18] et Bauer [19]. Macak fait remarquer qu'il existe une limitation de longueur de plusieurs centaines de nanomètres lorsque l'anodisation est effectuée en électrolytes à base d'HF. La raison de cette limitation est la dissolution provoquée par la solution acidique sur la partie supérieure des nanotubes.

En conséquence, afin d'obtenir des nanotubes avec un rapport d'aspect L/D (Longueur/Diamètre) élevé, le taux de dissolution en haut et en bas du nanotube doit être ajusté, ce qui signifie que le taux de formation de nanotube en bas devrait être renforcé tandis que la dissolution du nanotube qui se produit en haut doit être retenue. Ils l'ont réalisé par l'application d'un type d'électrolyte neutre, et les nanotubes de très grand rapport d'aspect ont été obtenus. Les électrolytes neutres tampon utilisé dans leurs expériences étaient NH<sub>4</sub>F/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [17] et NaF/Na2SO4 [18]. Par l'application d'électrolyte neutre, un pH faible a été mis en place au bas du nanotube ce qui a renforcé le taux de croissance, tandis que dans la partie supérieure et la paroi du nanotube, ont une valeur de pH relativement élevée, se qui empêche la dissolution électrochimique. En conséquence, La recherche qui a été effectuée par Macak pour ajuster la valeur du pH de l'électrolyte à différents points de nanotubes est d'une importance significative.

Les réseaux anodiques de nanotubes de titane avec une longueur de plusieurs microns mètres ont été également rapportés par Grimes et Mor [1, 20] lorsque l'anodisation est effectuée dans un électrolyte KF (ou NaF). Selon leurs résultats, la valeur du pH a un effet significatif sur la dissolution électrochimique lors du procédé d'anodisation. Un tel effet est causé par l'hydrolyse des ions de titane. En général, les nanotubes sont formés plus lorsque le pH de l'électrolyte est maintient à un niveau élevé (3 < pH < 7). À un pH donné, la longueur et le diamètre du nanotube augmente avec l'augmentation du potentiel d'anodisation.

Cai et al. [4] ont indiqué que l'extension de temps de l'anodisation ne fait pas augmenter la longueur des nanotubes lorsque l'anodisation est effectuée dans l'électrolyte à acide fort (pH < 1), par contre en électrolyte à acide faible, la longueur du tube augmente avec l'augmentation de temps de l'anodisation. Selon leurs résultats, les nanotubes avec un grand rapport d'aspect peuvent être obtenus dans une gamme de pH de 3-5.

Les nanotubes formés dans un électrolyte avec un pH bas se trouve être court mais très "propre", tandis qu'un pH élevé peut aider à former des nanotubes plus longs, et aucune structure nanotubulaires peuvent être formés dans les électrolytes alcalins.

Les études sur l'effet du pH sur la morphologie des nanostructures données par Cai et al. sont systématiques, ils ont confirmé à nouveau que la concurrence entre la formation et la dissolution de la couche d'oxyde est la force motrice de la croissance de nanotubes.

## 2.6 Anodisation à base d'électrolyte organique :

Avec le développement des techniques d'anodisation de Ti, une variété d'électrolytes a été étudiée pour évaluer leurs effets sur la morphologie des nanostructures.

Tsuchiya et al. [21] ont rapporté un type de réseaux de nanotubes de titane avec une morphologie "Récifs coralliens". Ces réseaux de nanotubes ont été fabriqués au potentiel élevé dans un électrolyte à acide acétique contenant du Fluor.

Ruan et al. [22] ont fabriqué des nanotubes très ordonnés dans un électrolyte constitué d'un mélange de diméthylsulfoxyde et d'HF. Selon leur rapport, les nanotubes obtenus de cet électrolyte, présentent une meilleure réponse photoélectrique par rapport à celui formé en électrolytes aqueux.

### 2.7 L'influence de la méthode d'anodisation sur la structure cristalline de titane :

Il est d'une importance significative d'étudier la structure cristalline de titane anodisé car elle est étroitement liée aux paramètres d'anodisation.

Le titane anodisé tel qu'il est préparé est amorphe et se cristallise après recuit. Varghese et al. [23] ont étudié le processus de cristallisation de titane anodisé dans l'électrolyte HF à 20V suivi d'un recuit à l'air à des températures différentes. Selon leur rapport, le titane anodique conserve sa structure amorphe quand la température de recuit est inférieure à 250° C, la structure anatase apparaît après un recuit à température comprise entre 250° C et 280° C.

Lorsque la température est proche de 430° C, la phase rutile peut être trouvé selon les résultats de diffraction de rayons X (DRX) de [24]. Au-delà de cette température, la phase rutile devient dominante, et à la température de recuit entre 620 et 680° C le titane anodisé se transforme complètement au TiO<sub>2</sub> à phase rutile. Varghese et al. ont également étudié la taille des grains de TiO<sub>2</sub> anatase et rutile. Ils ont constaté que d'abord la taille des grains de la phase anatase augmente avec l'augmentation de la température, suivie d'une baisse entre 480° C ~ 580° C puis augmente à nouveau après 580 ° C. En ce qui concerne la taille des grains de la phase rutile elle augmente de manière continue avec l'augmentation de température de recuit.

La phase rutile est estimée à 31% à 430° C et à 75 % à 480° C, elle atteint 91% quand la température de recuit est aussi élevée que 580° C.

Lorsque l'anodisation a été effectuée dans l'électrolyte H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF ou dans l'électrolyte HNO<sub>3</sub>-HF suivie d'un recuit dans O<sub>2</sub>, des résultats très similaires ont été obtenus par rapport à celle effectué dans l'électrolyte HF, KF (ou NaF). Par conséquent, on peut conclure que ni la concentration de l'électrolyte, ni la valeur de pH n'a des effets sur la température de cristallisation des nanotubes de titane.

Il est intéressant de mentionner que, selon les études de Mor [20] sur l'anodisation d'un film mince de titane pulvérisé sur substrats en verre, on n'obtient pas de phase de rutile même à une température de recuit de 500° C. Un tel résultat s'oppose avec celle obtenue par anodisation réalisée sur une feuille de métal de Ti où les deux phases anatase et rutile sont obtenus à une température de recuit de 480° C [20 23, 24].

Sur la base de ces résultats, Mor et al. [20] ont donné leur hypothèse que la phase rutile se forme uniquement à l'interface oxyde/métal lorsque le métal Ti est oxydé thermiquement, en raison du confinement par la paroi des nanotubes, et la taille croissante de son grains nucléaires empêche sa transformation en phase rutile. Cette hypothèse a été confirmée par diffraction d'électrons de la zone sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction –SAED-) lors de l'analyse d'un nanotube unique recuit à 600° C; où la phase anatase a été observée à la paroi de nanotube.

## 3. LA TECHNIQUE HYDROTHERMALE

La technique hydrothermale est devenu l'un des outils les plus importants pour le traitement des matériaux avancés, notamment en raison de ses avantages dans le traitement des matériaux nanostructurés pour une grande variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse, la céramique, le stockage de données magnétiques, biomédical, biophotonique, etc.

### 3.1 Définition et principe :

Le traitement hydrothermique peut être défini comme une réaction hétérogène en présence de solvants aqueux, minéralisateurs dans des conditions de haute pression et température pour dissoudre et recristalliser (récupérer) des matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions ordinaires.

La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs : «Hydros» signifie l'eau et «thermos» signifie la chaleur. Récemment, Byrappa et Yoshimura définissent hydrothermal que toute réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) au-dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé [25]. Cependant, il ya encore une certaine confusion en ce qui concerne l'utilisation même du terme hydrothermal. Par exemple, les chimistes préfèrent utiliser le terme, solvothermal, signifie toute réaction chimique en présence d'un solvant aqueux ou non aqueux.

### 3.2 Avantage du processus hydrothermal :

Le traitement hydrothermique des nanomatériaux a beaucoup d'avantages :

- ✓ Un produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline ;
- ✓ Des composés métastables aux propriétés uniques ;

- ✓ Une température de frittage inférieure ;
- $\checkmark$  Une large gamme de compositions chimiques ;
- ✓ Un processus à étape-unique, en utilisant un équipement simple, exigeant moins d'énergie ;
- ✓ Des temps de réaction rapides.

Au 21e siècle, la technologie hydrothermale, dans l'ensemble, ne sera pas seulement limitée à la croissance des cristaux, mais elle va prendre une forme très large couvrant plusieurs branches interdisciplinaires de la science. L'intérêt croissant pour l'amélioration de la cinétique de la réaction hydrothermale utilisant la micro-onde, l'ultrason, la mécanique, et les réactions électrochimiques sera distincte [26]. La durée des expériences est réduite (au moins de 3-4 ordres de grandeur), ce qui rend la technique plus économique.

Avec une demande toujours croissante de nanostructures composites, la technique hydrothermale offre une méthode unique pour le revêtement de divers composés sur des métaux, des polymères et des céramiques ainsi que pour la fabrication de poudres ou de pâtes céramiques. Elle est maintenant devenue comme une technologie de première ligne pour le traitement de nanomatériaux pour la nanotechnologie.

## 3.3 Conception et caractéristiques de l'appareil hydrothermique:

Le traitement des matériaux dans des conditions hydrothermales nécessite un récipient sous pression capable de contenir un solvant hautement corrosif à haute température et à haute pression. Les chercheurs hydrothermaux nécessitent des installations qui doivent fonctionner régulièrement et de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression. Souvent, ils sont confrontés à un certain nombre de difficultés, et certains problèmes particuliers relatifs à la conception, à la procédure et à l'analyse.

La conception d'un appareil hydrothermal approprié ou idéal est connu usuellement comme un autoclave, (ou un réacteur ou une cuve sous pression.

Cependant, un autoclave hydrothermal idéal devrait avoir les caractéristiques suivantes:

- 1) Inertie aux acides, bases et agents oxydants.
- 2) Facilité de montage et démontage.
- 3) Durée suffisante pour obtenir un gradient de température souhaité.

- Étanche aux fuites avec capacités illimitées à la température et la pression souhaitée.
- 5) Suffisamment robuste pour supporter des pressions et des températures élevées pendant de longues périodes sans dommage, de sorte qu'aucun usinage ou traitement est nécessaire après chaque essai expérimental.

# 3.3.1 Le choix de l'autoclave hydrothermal :

En tenant compte des exigences ci-dessus, la fabrication d'autoclave est effectuée à l'aide d'un cylindre épais en verre, en quartz et en alliage à résistance élevée. Les paramètres à prendre en considération dans le choix d'un réacteur approprié sont : la température, la pression et sa résistance à la corrosion dans un solvant donné ou fluide hydrothermique. Si la réaction a lieu directement dans la cuve, la résistance à la corrosion est bien sûr un facteur primordial dans le choix du matériau du réacteur.

En revanche, le traitement des matériaux dans un milieu aqueux d'acide phosphorique ou d'autres supports hautement corrosifs exige un revêtement en Teflon, de platine, d'or, ou tubes d'argent pour protéger le corps d'autoclave des milieux très corrosifs.

# 3.3.2 Différents réacteurs hydrothermiques :

Les réacteurs couramment utilisés dans le traitement hydrothermique des nanomatériaux sont énumérés ci-dessous:

- Autoclaves à usage général.
- Type de Morey joint de la plaque plane.
- Réacteurs agités.
- Cône -froid d'étanchéité de type Tuttle-Roy.
- Autoclaves TZM.
- Réacteurs discontinus.
- Réacteurs à écoulement.
- Réacteurs à micro-ondes hydrothermales.
- Dispositif à piston et cylindre.
- Appareil de ceinture.
- enclume de diamant opposé.

Figure II.4 montre les modèles d'autoclave les plus populaires tels que les autoclaves à usage général.



Figure II.4 : Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique [27].

Il ya plusieurs autres réacteurs couramment utilisés pour le traitement des matériaux dans des conditions hydrothermales avec des dispositions spéciales assistés par micro-ondes, dispositif mécanochimique, électrochimique, réacteurs à écoulement, autoclaves à bascule, et ainsi de suite, ce qui a grandement aider à fournir la cinétique des réactions hydrothermales améliorées.

#### 3.4 Les nanomatériaux et le processus hydrothermal :

Il ya divers nanomatériaux traitées par la technologie hydrothermale, comme les métaux, les oxydes métalliques, les céramiques et les composites. Nous allons discuter le traitement de quelques nanomatériaux préparés par cette technique :

# **3.4.1** Le traitement hydrothermique des nanomatériaux à base d'oxydes métalliques:

Actuellement, la synthèse des oxydes métalliques par la technique hydrothermale a attiré l'attention des chercheurs en raison de ses avantages dans la préparation de nanoparticules hautement monodisperses avec un contrôle de la taille et de la morphologie. Ces oxydes métalliques sont TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CuO, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Les nanoparticules d'oxyde de métal sont d'un intérêt pratique dans une variété d'applications. La majorité de ces applications nécessitent des particules de taille prédéterminée et la distribution granulométrique étroite avec une grande dispersibilité.

Par conséquent, une grande variété de modifications est utilisée dans la technique hydrothermale. Cependant, pour des raisons de commodité, la synthèse des oxydes métalliques les plus populaires tels que  $TiO_2$  et ZnO sera discutée en particulier.

### 3.4.2 Le traitement hydrothermique de nanoparticules de $TiO_2$ et de ZnO :

Le traitement des nanoparticules de  $TiO_2$  et de ZnO occupe une place unique dans le traitement hydrothermique des nanomatériaux en raison de leur importance en tant que photocatalyseurs. Le traitement hydrothermique de  $TiO_2$  a été réalisé par un grand nombre de chercheurs.

### Pour TiO<sub>2</sub> :

La synthèse de TiO<sub>2</sub> est habituellement effectuée en petits autoclaves de type Morey, muni de revêtements en téflon. Les conditions choisies pour la synthèse des particules de TiO<sub>2</sub> sont: T  $\leq 200^{\circ}$  C, P <100 bars. Ces conditions permettent d'obtenir des particules de TiO<sub>2</sub> pur et homogène.

Plusieurs solvants tels que NaOH, KOH, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCOOH sont utilisés comme des minéralisateurs et il a été constaté que HNO<sub>3</sub> était un meilleur minéralisateur pour l'obtention de nanoparticules de dioxyde de titane monodisperses avec une composition homogène [28].

En 1998 T. Kasuga et al. [29] ont lancé un processus hydrothermal alcalin pour fabriquer des nanotubes de TiO<sub>2</sub> à partir des poudres à base de TiO<sub>2</sub> dopé au SiO<sub>2</sub>, en utilisant un traitement chimique, dans une solution aqueuse de NaOH (5-10 mol  $L^{-1}$ ) à 100° C pendant 20 heures.

Avec cette méthode, des nanotubes de TiO<sub>2</sub> avec un diamètre d'environ 8 nm et une longueur de 100 nm ont été obtenus. Dans un autre article, T. Kasuga [30] a détaillé la méthode de fabrication de nanotubes de dioxyde de titane à partir de poudre de TiO<sub>2</sub> rutile et le schéma du processus de traitement est indiqué par la figure II.5.



Figure II.5 : Schéma de formation de nanotube de TiO<sub>2</sub> par un processus hydrothermal alcalin

Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> peuvent être synthétisés à partir de rutile et d'anatase de TiO<sub>2</sub> cristallin ou amorphe dans différentes solutions alcalines hydrothermales. Le sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S), l'hydroxyde de potassium (KOH) et un mélange de NaOH et KOH sont signalés en tant que solution de traitement possible. Les nanotubes obtenus sont similaires du point de vue de leur morphologie et de la nature des phases cristallines à ceux obtenus en

milieu NaOH, mais la durée du traitement est beaucoup plus longue (2 semaines lorsque l'on utilise Na2S ou KOH contre 20 heures nécessaires pour la synthèse en milieu NaOH).

Le mécanisme de la formation des nanotubes n'est pas très clair. Il est généralement admis que, dans des conditions alcalines, la transformation de poudres de TiO<sub>2</sub> polymorphe en structure nanotubulaire se fait par l'intermédiaire d'une étape de formation de nano feuillets et puis par l'assemblage et le sertissage de ces feuillets. C'est un processus de transformation de structure 3-D à 2-D, puis à 1-D. En milieu alcalin, les différents précurseurs de TiO<sub>2</sub> peuvent former des structures en nanofeuillets. La formation des nanotubes est amorcée par la superposition, l'enroulement et le sertissage de ces nanofeuillets. Ainsi l'existence de nanofeuillets de titanate de potassium (KTiO<sub>2</sub>(OH)) a été confirmée par Masaki [31].

## Pour ZnO :

Ces dernières années les nanostructures de ZnO ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés exceptionnelles.

Un essai expérimental typique du processus hydrothermal à synthétiser des particules de ZnO est donné ci-dessous. Nous pouvons utiliser différentes sources de Zn avec différents minéralisateurs et additifs. Les expériences peuvent être réalisées dans une gamme de température, allant de 100° C à 250° C. La taille et la forme des particules sont contrôlées par la source de Zn, le solvant, le pH, la température expérimentale et les additifs. Une quantité appropriée de ZnCl<sub>2</sub> avec une solution minéralisatrice est mis dans un autoclave ou réacteur à revêtement en Téflon. L'ensemble de réaction est ensuite placé à l'intérieur du four réglé à une température souhaitée. Après l'essai expérimental pour une durée donnée de 5 à 50 h, le produit résultant est rincé avec de l'HCl (0,1 Mol) (lorsque des solvants alcalins sont utilisés) et avec du NaOH (0,1 Mol) (lorsque des solvants acides sont utilisés) pour éliminer toute alcalinité/acidité résiduelle dans le produit et lavés avec de l'eau bidistillée. Le produit est finalement séché à 35- 40° C dans un environnement étanche à la poussière.

Les caractéristiques du produit final dépendent principalement des paramètres expérimentaux, comme la sélection de la température et de la pression expérimentale, le pH du milieu, minéralisateur, la durée d'expérimentation, etc. [32].

Ainsi, la synthèse de particules de ZnO est un challenge pour les scientifiques de matériaux pour obtenir la morphologie désirée.

### 3.4.3 Le traitement hydrothermique des matériaux composites :

Les matériaux composites sont très utiles dans la fabrication de dispositifs microélectroniques à haute performance, comprenant des matières multicouches. Adapter les propriétés de l'interface entre le composant de renforcement et la matrice est une application importante de la chimie dans l'amélioration des performances des composites.

À cet égard, le traitement des matières pour obtenir des composites et de revêtement de substrats sur d'autres matériaux par la méthode hydrothermale est très importante.

Les données disponibles dans la littérature sur le traitement hydrothermique des matériaux composites sont si vastes qu'il est impossible de discuter chaque matériau. Par conséquent, un certain traitement des composites sera sélectionné pour la discussion et en particulier le composite :  $ZnO/TiO_2$  élaboré dans notre laboratoire.

Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> (Titanate nanotubes (TNTs)) ont plusieurs avantages pour être le substrat de nanocomposite ZnO-TNTs. Tout d'abord, les propriétés d'échange de cations font adsorber les ions  $Zn^{2+}$  sur TNTs plus fortement et régulièrement [33]. Deuxièmement, la surface de TNTs, est assez grande pour accueillir plus de nanoparticules [34]. Troisièmement, TNTs sont plus commodes pour séparer les catalyseurs de solution suspendu en raison du taux élevé de sédimentation [35].

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la préparation de composites TiO<sub>2</sub>-ZnO. A. Abdel Aal et al [36] ont synthétisé des films nanocomposites TiO<sub>2</sub>-ZnO avec différents rapports TiO<sub>2</sub>/ZnO par la méthode hydrothermale pour des applications photocatalytiques. Une solution aqueuse de nitrate de zinc a été ajoutée à une solution de tétrachlorure de titane. Le pH du mélange a été porté à 8,5 à l'aide de l'ammoniaque. Le mélange résultant a été maintenu en autoclave à 110° C pendant 10 h. Le diamètre des nanotubes de TiO<sub>2</sub>-ZnO allant de 40 à 135 nm. L'activité catalytique du nanocomposite préparé a été évaluée par la dégradation photocatalytique de chlorophenol-2-(2-CP). Cette dernière augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO<sub>2</sub> dans le rapport TiO<sub>2</sub>/ZnO pour atteindre une valeur de 97,3 % par contre pour ZnO pur elle est évaluée par 55,6 %.

Ning Wang et al [37] ont fabriqué des composites de  $ZnO/TiO_2$  en utilisant le processus hydrothermique. Ces nanotubes  $ZnO/TiO_2$  étaient fortement orientés et organisés en réseaux tubulaires uniformes d'un diamètre allant de 60 à 80 nm et de longueur de 300 nm.

G.Liu et al [38] ont démontré une amélioration vers la photocatalytique RhB (rhodamine B) sous l'éclairage de la lumière visible des nanocomposites ZnO/titanate fabriquées par le procédé hydrothermique. Le diamètre des nanotubes de  $TiO_2$  allant de 10 à 25 nm et de longueur de quelques dizaines à quelques centaines de nm.

# Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique générale sur les techniques de dépôt et une description détaillée sur les techniques utilisées dans notre travail pour la synthèse des nanotubes de titane et nanocomposite  $ZnO/TiO_2$  à savoir l'anodisation et le processus hydrothermal. Nous avons parallèlement, présentés les différents travaux obtenus sur les nanomatériaux traités par ces deux méthodes notamment le titane, l'oxyde de Zinc et leur composite.

# **Référence :**

- [1] C.A. Grimes and G.K. Mor," Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Electrochemical nodization", Springer Science+Business Media, LLC 2009.
- [4] Q. Cai, M. Paulose, OK. Varghese, CA. Grimes, "The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation", J Mater Res 20 (2005) 230.
- [2] D. Gong, CA. Grimes, OK. Varghese, W. Hu, RS. Singh, Z. Chen, EC. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", J Mater Res 16 (2001) 3331.
- [3] NK. Allam, CA. Grimes, "Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays", Sol Energy Mater sol cells 92 (2008) 1468.
- [5] KS. Raja, M. Misra, M. Paramguru, "Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium", Electrochim Acta 51 (2005) 154.
- [6] J.M. Macak, H.T. Suchiya, P. Schmuki, "High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium", Angrew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2100.
- [7] D. Regonini, "Anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis, growth mechanism and thermal stability", Thèse de doctorat (2008).
- [8] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, HE. Prakasam, OK. Varghese, GK. Mor, TA. Latempa, A. Fitzgerald, CA. Grimes, "Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 mm in length", J Phys Chem B 110 (2006) 16179.
- [9] X. Chen, M. Schriver, T. Suen, SS. Mao, "Fabrication of 10 nm diameter TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by titanium anodization", Thin Solid Films 515 (2007) 8511.
- [10] W.W. Lee, R.R Scholz, U.G. Ulrich, "A continuous process for structurally well defined Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes based on pulse anodization of aluminum", Nano Lett 8 (2008) 2155.
- [11] Y. Shin, S. Lee, "A freestanding membrane of highly ordered anodic ZrO<sub>2</sub> nanotube arrays", Nanotechnology 20 (2009).
- [12] T. Ruckh, JR. Porter, NK. Allam, X. Feng, CA. Grimes, KC. Popat, "Nanostructured tantala as a template for enhanced osseointegration", Nanotechnology 20 (2009) 045102.
- [13] TJ. LaTempa, CA. Grimes, "Hematite nanotube arrays by potentiostatic anodization of Ti Foil: photoelectrochemical properties", J Phys Chem C 113 (2009) mmm-mmm (in press).
- [14] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, and C.A. Grimes, "A roomtemperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination," Journal of Materials Research, vol. 19, no. 2, (2004) 628.

- [15] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grimes, "A self-cleaning, room-temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor", Sensor Letters, vol. 1 (2003) 42.
- [16] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, "Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes", Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 6, no. 3, (2003) B12.
- [17] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "High-aspectratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium", Angewandte Chemie International Edition, vol. 44, no. 14, (2005) 2100.
- [18] J. M. MacAk, K. Sirotna, and P. Schmuki, "Self-organized porous titanium oxide prepared in Na2SO4/NaF electrolytes", Electrochimica Acta 50 no. 18, (2005) 3679.
- [19] S. Bauer, S. Kleber, and P. Schmuki, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: tailoring the geometry in  $H_3PO_4/HF$  electrolytes", Electrochemistry Communications, vol. 8, no. 8, (2006) 1321.
- [20] G. Mor, O. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications", Solar Energy Materials and Solar Cells 90 14 (2006) 2011.
- [21] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, et al., "Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes", Electrochemistry Communications, 7, no. 6, (2005) 576.
- [22] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO2 nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, no. 9, (2006) 1283.
- [23] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, and E.C. Dickey, "Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays," Journal of Materials Research, vol. 18, no. 1, (2003) 156.
- [24] K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, and H. Nagamoto, "Textural evolution and phase transformation in titania membranes: II supported membranes", Journal of Materials Chemistry, vol. 3, no. 11, (1993) 1151.
- [25] K. Byrappa, M. Yoshimura, "Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing", Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.
- [26] R. Roy, "Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", J. Solid State Chem. 111 (1994) 11.
- [27] K. Byrappa, "Hydrothermal Processing", in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, London, 2005.
- [28] K. Byrappa, K.M. Lokanatha Rai, M. Yoshimura, "Hydrothermal Preparation of TiO<sub>2</sub> and

PhotocatalyticDegradationofHexachlorocyclohexaneandDichlorodiphenyltrichloromethane", Env. Tech. 21 (2000) 1085.

- [29] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube", Langmuir 14 (1998) 3160.
- [30] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing", Advanced Materials 11 (1999) 1307.
- [31] N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, "Characterization of a New Potassium Titanate, KTiO<sub>2</sub>(OH) Synthesized via Hydrothermal Method", Chemistry of Materials 14 (2002) 419.
- [32] A.K. Subramani, Ph.D. thesis, University of Mysore, Mysore, India, 2005.
- [33] X.M. Sun, Y.D. Li, "Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes", Chem. Eur. J. 9 (2003) 2229.
- [34] D.V. Bavykin, E.V. Milsom, F.Marken, D.H. Kim, D.H.Marsh, D.J. Riley, F.C.Walsh, K.H. El-Abiary, A.A. Lapkin, "A novel cation-binding TiO<sub>2</sub> nanotube substrate for electro- and bioelectro-catalysis", Electrochem. Commun. 7 (2005) 1050.
- [35] Y.X. Yu, D.S. Xu, "Single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods: highly active and easily recycled photocatalysts", Appl. Catal. B 73 (2007) 166.
- [36] A.A. Aal , M.A. Barakat, R.M. Mohamed, "Electrophoreted Zn–TiO<sub>2</sub>–ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol", Applied Surface Science 254 (2008) 4577.
- [37] N. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hou, X. Zou, G. Chen, "Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film by a two-step route", Materials Letters 62 (2008) 3691.
- [38] G. Liu, G. Li, X. Qiu, L. Li, "Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation", Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 492.

# Chap III

# Dispositifs expérimentaux et

# caractérisation

## **INTRODUCTION :**

Ce chapitre présente les différentes propriétés des matériaux et les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les dépôts des nanocomposites  $ZnO/TiO_2$  par oxydation anodique et processus hydrothermal ainsi que les différentes techniques de caractérisation des films obtenus durant cette étude.

# 1. LES MATERIAUX UTILISES POUR LE DEPOT

# 1.1 Le Titane (Ti) :

Une feuille de métal de Titane de pureté 98% d'épaisseur 0,5 mm, découpée en petites pièces, qui sert comme substrat pour déposer le nanofilm de titanate. Les propriétés intrinsèques de Titane sont résumées dans le Tableau 1. La figure III. 1 montre le spectre de rayons X de Ti

| État ordinaire          | solide                                                   |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|
| Point de fusion         | 1668 ° C                                                 |
| Point d'ébullition      | 3287 ° C                                                 |
| Énergie de fusion       | 15,45 kJ·mol <sup>-1</sup>                               |
| Énergie de vaporisation | 421 kJ·mol <sup>-1</sup>                                 |
| Volume molaire          | $10,64 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Pression de vapeur      | 0,49 Pa à 1 659,85 ° C                                   |
| Vitesse du son          | 5 990 m·s <sup>-1</sup> à 20 ° C                         |

Tableau III.1 : Propriétés intrinsèques de Titane



Figure III.1 : Le spectre de diffraction des rayons X de Ti

# 1.2 Nitrate de Zinc hexahydraté :

Nitrate de Zinc est un Solide cristallin, incolore, inodore. Sa formule chimique est  $Zn(NO_3)2.6H_2O$ ; généralement préparée par dissolution du Zinc dans l'acide nitrique :  $Zn + 2HNO_3 dil$ . Zn  $(NO_3)_2 + H_2$  Les propriétés intrinsèques de Nitrate de Zinc sont résumées dans le Tableau 2 :

| Etat physique         | Solide 1187 g/l (20 °C)      |
|-----------------------|------------------------------|
| Solubilité dans l'eau | 1843.00 g/l (20 °C)          |
| Point de fusion       | 36 .4 °C (substance anhydre) |
| Masse molaire         | 297.47 g/mol                 |
| Densité               | 2.065 g/ml (20 °C)           |

Tableau III.2 : Propriétés intrinsèques de Nitrate de Zinc

## 1.3 Chlorure d'étain dihydraté :

Le chlorure d'étain II est un solide ionique cristallin blanc, inodore. Il peut être préparé en dissolvant de l'étain blanc dans l'acide chlorhydrique et il résulte le chlorure d'étain dihydraté SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, la réaction prend du temps.

$$2 H_3 O^+ + 2 Cl^- + Sn = Sn^{2+} + 2 Cl^- + H_2 + 2 H_2 O$$
 (III.1)

Les propriétés physiques et chimiques sont résumées dans le tableau 3 :

| Solubilité dans l'eau     | 1187 g/l (20 °C)                         |
|---------------------------|------------------------------------------|
| Point de fusion           | 246 °C (substance anhydre)               |
| Masse molaire             | 225.63 g/mol                             |
| Densité                   | 2.71 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)           |
| Masse volumique apparente | 1250 kg/m <sup>3</sup>                   |
| Valeur pH                 | 1 - 2 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C) |
| Point d'ébullition        | 623 °C (1013 hPa) (substance anhydre)    |

**Tableau III.3 :** Propriétés intrinsèques de chlorure d'étain II

# 2. LES TECHNIQUES D'ELABORATION

Avant le dépôt du film sur des substrats constitués d'une plaque de métal de Ti de surface  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>, ces échantillons seront polis mécaniquement et chimiquement.

## 2.1 Préparation des substrats:

## - Polissage mécanique

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés en carbure de silicium (SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants en commençant par un papier « à gros grain », puis passe successivement à des papiers à grain plus fin et en présence d'eau.

La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0.1 µm) ont été déposées ou une solution aqueuse à base d'alumine pour atteindre une rugosité dite 'poli-miroir'.

Les traitements de polissage mécanique par abrasion produisent des surfaces extrêmement lisses, mais déformées et leurs applications sont restreintes aux surfaces planes. Un autre type de polissage est alors envisageable, s'appliquant à tout type de géométrie : le polissage chimique.

## - Polissage chimique :

Cette opération s'effectue en préparant une solution constituée d'un mélange d'acide fluorhydrique HF, acide nitrique HNO<sub>3</sub> et l'eau distillée. L'échantillon est trempé dans cette solution, ensuite dans l'acétone, puis rincer avec de l'eau distillée plusieurs fois.

Après ce procédé de polissage et nettoyage, les substrats sont séchés avec un flux d'air compressé et stockés dans des boîtes en plastique pour éviter des contaminations éventuelles précédant leur utilisation pour faire les dépôts.

## 2. 2 Formation des nanotubes (NTs) d'oxyde de Titane :

L'anodisation constitue une technique très simple et moins coûteuse permettant la formation des nanotubes d'oxyde de titane.

On commence à préparer une solution acide constituée de 2% de masse d'acide HF et de l'eau distillée. On émerge la plaque de Ti dans la solution, qui constitue le pôle positif (Anode) et un barreau de graffite inattaquable par l'acide représente le pole négatif (Cathode) de sorte que la distance entre la cathode et l'anode est de 4 cm. (Figure III.2)

On applique une différence de potentiel de 20 V entre les électrodes puis on injecte un flux d'air compressé. L'opération dure 4 h.

A la fin de la formation des nanotubes, les échantillons sont passés à un recuit à la température de 450° C pendant 1h.





Figure III.2 : a) Schéma de principe de la technique d'anodisation de Titaneb) Le montage d'anodisation réalisé au laboratoire

# 2.3 Préparation des nanofilms d'oxyde de titane dopé par Sn :

Le dopage par Sn est effectué en adoptant le processus hydrothermal où les films de nanotubes de  $TiO_2$  sont suspendus dans un autoclave étanche revêtu de Teflon de volume de 50 ml, dans lequel une solution aqueuse contenant des différentes concentrations de chlorure d'étain dihydraté:

1 mMol, 2 mMol, 4 mMol, 5 mMol, et 6 mMol de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

L'ensemble est transféré dans un four à température de 80° C pendant 24h.

Ensuite les échantillons obtenus sont rincés avec de l'eau distillée, et séchés dans l'air à la température ambiante, voir figure III. 3.



Figure III. 3 : Autoclave en Téflon contenant de la solution préparée.

# 2.4 Préparation du nanocomposite ZnO/TiO2 :

Les nanotubes de titanate, obtenus ont été utilisés comme substrat pour la fabrication des nanocomposites de ZnO/titanate par le processus hydrothermal tout en variant les paramètres expérimentaux tels que : la concentration de nitrate de zinc, la concentration de l'ammoniaque et la température hydrothermique comme suit :
# a. Variation de la concentration de nitrate de zinc :

- Préparation des solutions aqueuses contiennent différentes quantités de nitrate de zinc dihydraté + 0,3 Mol de la solution d'ammoniac NH<sub>4</sub>OH, ces concentrations sont : 10 mMol, 20 mMol, 30 mMol et 40 mMol. La solution est placée dans l'autoclave en Téflon.
- Emersion des nanotubes de titanate, obtenues sur le Titane Ti, dans les solutions aqueuses préparées.
- 3) Transférer l'ensemble dans un four à température de 80° C pendant 24h.
- Rincer les échantillons obtenus avec de l'eau distillée, et sécher dans l'air à la température ambiante.

# **b** .Variation de la concentration de l'ammoniaque :

En gardant la même concentration de nitrate de zinc de 20 mMol et en modifiant la concentration de l'ammoniaque : 0,3 Mol et 0,4 Mol. Puis en refait les étapes 2, 3 et 4.

# c. Variation de la température hydrothermique :

En fixant la concentration de nitrate de zinc à 20 mMol et l'ammoniaque à 0,3 Mol. Puis en refait les étapes 2, 3 et 4 tout en et variant la température hydrothermale de :  $80^{\circ}$  C,  $100^{\circ}$  C et  $160^{\circ}$  C.

# 2.5 Préparations du nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé Sn :

Le composite  $ZnO/TiO_2$  est dopé par l'oxyde d'étain en appliquant la méthode hydrothermale comme suit :

- Préparation d'une solution aqueuse contient : 20 mM de nitrate de zinc dihydraté (Zn(NO3) 2.6H<sub>2</sub>O) + 0,3 Mol de la solution d'ammoniac NH<sub>4</sub>OH + 1 % , 4 %, 10 %, 20 % et 30 % en poids de SnCl<sub>2.2</sub>H<sub>2</sub>O. La solution est placée dans l'autoclave en Téflon.
- Emersion des nanotubes de titanate, obtenues sur le Titane Ti, dans la solution aqueuse préparée.
- Transférer l'ensemble dans un four à température de 80° C pendant 24h.

• Rincer les échantillons obtenus avec de l'eau distillée, et sécher dans l'air à la température ambiante.

# 3. METHODES DE CARACTERISATION :

Les caractérisations morphologiques, structurales, cristallines et électriques sont effectuées aux différents laboratoires tels que : Le laboratoire de Céramiques de l'université de Constantine; le Laboratoire de science de surface, Département de physique, King Fahd University of Petrolium and Minerals (KFUPM), Arabie Saoudite; le Laboratoire d'Etudes des Matériaux et des Composants pour l'Electronique (LEMCEL) à Calais université du Littoral-Côte d'Opale, France.

#### 3.1 Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" (Figure II.4). Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.



Figure III.4 : Poire de diffusion.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une chambre dans laquelle se trouve une platine porteobjet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois axes et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

L'observation de la morphologie des couches minces est effectuée par le microscope JEOLJSM-7600 et LE0438vp.

Dans ce microscope il y a quatre détecteurs : deux détecteurs qui collectent les esecondaires, un détecteur d'e- rétrodiffusés et un détecteur de rayons X. Nous nous sommes servis du détecteur qui collecte les e<sup>-</sup> secondaires pour l'obtention des images. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. Ensuite, l'image est reconstruite en utilisant le signal généré par ce détecteur pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement.

A partir des micrographies obtenues, les différentes dimensions et densités des réseaux de nanotubes de  $TiO_2$  et ZnO sont estimées par mesure à la règle en différents points d'un échantillon donné. Les diamètres sont mesurés à partir des photos prises en vues planes. La densité des réseaux est aussi estimée à partir des photos des vues planes. Mais elle est parfois sous estimée (par rapport à la densité totale) parce que seulement les nanotubes les plus longs apparaissent en vue plane. La longueur est déterminée à partir des photos des coupes transverses des échantillons. Pour chaque dimension (diamètre ou longueur) plusieurs nanotubes sont mesurés afin d'obtenir des valeurs moyennes.

#### 3.2 Analyse Dispersive en Energie (EDS) :

Cette technique est utilisée pour détecter la présence des particules constituant le matériau et toutes impuretés ou particules existants dans l'environnement de dépôt du matériau, à la suite de la microscopie électronique en balayage.

Lorsque les particules sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (ce phénomène est appelé fluorescence X). Les énergies de réémission des rayons X sont spécifiques des éléments chimiques présents dans la matière, donc le spectre des rayons X émis par la particule est spécifique de sa composition.

#### 3.3 Diffraction des rayons-X :

La diffraction des rayons-X (DRX) [1] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance interréticulaire ou d*hkl* (Figure III.5).



Figure III.5 : Plans réticulaires.

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

$$2dhklsin\theta = n\lambda$$
 (III. 1)

Avec 2dhkl : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en  $A^{\circ}$ ;

" : Angle de Bragg, en degré :

n : Ordre de diffraction ;

 $\lambda$  : Longueur d'onde du rayon, en  $A^\circ$ 

Pour une certaine valeur de d*hkl*, et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2 bien

définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8- Advanced, Beuker-Siemant en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (-2 scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA.

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

- ✓ L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- ✓ Les orientations préférentielles.
- ✓ Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- ✓ La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM.

(Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par [2]:

$$D = \frac{K_w \lambda}{FWHMCOS\theta}$$
(III. 2)

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

# 3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) :

La chimie de surface des films élaborés a été analysée par XPS. Un échantillon soumis à un faisceau de photons X émet des photoélectrons à partir des niveaux de cœur des atomes constituant la surface. Le principe de la spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser l'énergie cinétique de ces électrons photoémis sous l'effet de l'irradiation X. Si E<sub>1</sub> est l'énergie de liaison d'un électron d'un niveau donné prise par rapport au niveau de Fermi,

cette énergie de liaison est théoriquement directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie:

$$E_c = h\upsilon - E_l - \phi \qquad (III.3)$$

où hu correspond à l'énergie excitatrice fixée et Ec l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre. De plus, l'électron connaît une perte d'énergie cinétique constante en sortant du matériau exprimée par le terme  $\phi$  désignant le travail de sortie du spectromètre, lequel est déterminé par une calibration du détecteur à partir d'étalons.

L'énergie cinétique des électrons émis permet alors de connaître simplement leur énergie de liaison, nécessairement inférieure à l'énergie du faisceau incident. Couplée à une analyse en nombre, elle fournit un spectre de raies. La position de chacune de ces raies est caractéristique d'un élément de surface dont les valeurs sont tabulées dans la littérature [3]. De plus, le faible libre parcours moyen des photoélectrons traversant la matière limite la profondeur analysée à quelques nanomètres. Par ailleurs, les modifications de niveaux d'énergie des électrons de cœur, provoquées par les échanges des électrons de valence engagés dans des liaisons chimiques, peuvent être suivies par cette technique. La création de fenêtres d'énergie localisées permet alors d'appréhender plus finement l'environnement chimique dans lequel se situe chacun des éléments. Enfin, l'intensité des pics, proportionnelle au nombre d'électrons émis par un élément donné, renseigne sur sa concentration au sein de l'épaisseur.

La source X du XPS effectuant les analyses de nos échantillons, utilisant la raie Ka d'aluminium d'énergie 1486,6 eV ; et opère sous ultra vide (10-10 mbar) à 15 kV pour un courant de 25 mA.

#### 3.5 Mesures électriques :

#### - Méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées (Figure III. 6), équidistantes d'une distance s petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp V entre les pointes 2 et 3.



Figure III.6 Schéma de principe de la méthode de quatre pointes

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{e} \tag{III.4}$$

K étant un coefficient sans dimension=  $ln2/\pi$ 

Le rapport  $\rho/e$  caractérise la couche, on le note R<sub>carré</sub>. On a alors :

$$\frac{V}{I} = K R_{\text{carré}}$$
 (III. 5)

D'où

$$R_{carr\acute{e}e} = \frac{\pi}{ln2} \frac{V}{I}$$
(III.6)

Résistance d'une piste conductrice de longueur L et de largeur W est :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{eW} = \frac{L}{W} R_{carré} \qquad (III.7)$$

Le rapport L/W peut être considéré comme un "nombre de carrés", d'où l'appellation de R<sub>carré</sub> : *"résistance par carré"*.

# 3.6 La spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques  $\mu m^3$ ) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin).

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau.

# 3.6.1 Le principe :

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons.

Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, Il s'ensuit donc une « relaxation »: un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie h .

- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie h( - 1).

- La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie h( + 2).

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal.

Il existe deux types de diffusions :

- La diffusion à angle droit à 90°, où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.
- La diffusion en retour à 180° (retro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée.

De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations

perpendiculaires (modes transverses). Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement.

# 3.6.2 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman est montré sur la figure III.7. Les mesures de la diffusion Raman que nous avons réalisées sont en fait du micro-Raman. La géométrie utilisée permet l'étude du rayonnement Raman rétrodiffusé.

Le dispositif comprend :

- Une source de lumière monochromatique, avec une puissance de sortie réglable.
- Un microscope optique, qui permet la focalisation du faisceau sur la surface du dépôt.
  La taille de la zone irradiée est de l'ordre du micromètre carré, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres, qui permettent d'isoler la diffusion Raman.
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.



Figure III.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman.

Les mesures de la diffusion Raman se fait en envoyant un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur.

# 3.7 Mesures de détection d'hydrogène :

Les mesures de détection d'hydrogène ont été effectuées au moyen de deux électrodes de platine dans la température de 100° C et 160° C. L'élément de détection a été placé dans une sorte de chambre. Le courant a été mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 6517A / mètre haute résistance.

# CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les étapes de fabrication des nanotubes de  $TiO_2$ et les nanocomposites de ZnO/TiO<sub>2</sub> pur et dopé par Sn. La préparation des échantillons est fait par un couple de deux méthodes : la technique d'anodisation el le procédé hydrothermal. Les principales méthodes de caractérisation utilisées sont présentées.

# **Référence :**

- [1] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition (2001).
- [2] J.L. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Crystallogr., 11, 102 (1978).
- [3] D. Briggs, M.P. Seah, Pratical surface analysis by auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Edited by John Wiley & sons (1983) 515.

# **Chap IV**

# **Résultats et discussion**

#### **INTRODUCTION :**

Dans ce chapitre, nous regroupons les différentes analyses et caractérisations effectuées sur les films préparés ainsi que les conclusions tirées afin de moduler les paramètres expérimentaux pour aboutir finalement à nos paramètres optimaux de dépôt de couches résultantes. Nous avons pour cela utilisé différentes techniques analytiques telle que l'analyse cristalline grâce à la diffraction par rayons X, accompagnée d'une analyse par spectroscopie Raman qui permet de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des matériaux, suivi d'une caractérisation de quelques échantillons par Microscopie Electronique pour visualiser les propriétés morphologiques et une caractérisation par analyse EDS et XPS pour déterminer des particules constituant le matériau et évaluer l'énergie de liaison de chaque élément et finalement une caractérisation électrique pour mesurer la résistance du film. Afin de faire fonctionnaliser ces nanofilms préparés, nous avons testé les propriétés de détection de gaz  $H_2$  sur quelques échantillons.

# 1. ETUDE DES NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub> :

#### 1.1 Analyse DRX :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le premier critère significatif à vérifier est la cristallinité.

Nous présentons sur la figure IV.1 le diffractogramme de NTs de  $TiO_2$  formés sur Ti avant et après le recuit. On observe qu'avant le recuit, les NTs de  $TiO_2$  sont amorphes et devenus après le recuit de 450° C de structure cristalline par l'apparition da la phase anatase. Le choix de cette température est bien déterminé par la littérature qui confirme qu'au delà de 400° C, les films deviennent bien cristallisés et les grains se développent avec des orientations préférentielles.

La figure IV.1.b montre un pic dont la valeur 2 =  $25,6^{\circ}$  correspond au plan cristallin de la phase anatase (101). Et les autres pics correspondent au substrat de titane.



Figure IV.1 Spectres de diffraction des rayons X de nanotubes de TiO<sub>2</sub> avant et après le recuit

# 1.2 Propriétés morphologiques de NTs de TiO<sub>2</sub> :

La figure IV.2 représente les photos obtenues par MEB des films de nanotubes de  $TiO_2$  formés sur le substrat de Ti par le procédé d'anodisation. Sur la figure IV.2a on voie des fissures et des fentes étroites apparaissent à la surface du fait de la dissolution chimique assistée par le champ de la couche d'oxyde. Ces résultats sont en accord avec celle obtenus par Tang Yu-xin et al [1]. La figure IV.2 b montre une mauvaise répartition des nanotubes et des surfaces de l'échantillon qui ne sont pas complètement anodisées.

D'après [1], la structure nanotubulaire nécessite un temps considérable pour la dissolution de la couche compacte de l'oxyde de titane, les nanotubes soufrent de l'hydratation de l'oxyde de titane précipité dans les solutions HF, conduisant à l'apparition d'un précipité d'oxyde sur certaines parois des pores. Cela revient à la répartition irrégulière des contraintes appliquées à la surface par la couche d'oxyde, et l'apparition des fissures aux joints de grains due à la distribution ultérieure du champ électrique ou de la teneur plus élevée aux impuretés et des défauts dans ces zones.

La figure IV. 2 c, montre que la couche poreuse d'oxyde est plus uniforme et régulière, et le précipité est réduit. Les diamètres des nanotubes vont de 60 nm à 95 nm.



Figure IV. 2 : Image MEB de nanotubes de TiO<sub>2</sub> (a) : surface contient des fissures, (b) : anodisation non complète, (c) : couche poreuse régulière.

#### 1.3 Mécanisme de formation de nanotubes de titane :

La formation de nanotubes de TiO<sub>2</sub> à partir de Ti anodisé a été expliquée comme suit :

(1) Croissance de l'oxyde à la surface du métal en raison de l'interaction du métal avec les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^{-}$  [2]. Après la formation d'une couche d'oxyde initiale, ces anions migrent à travers la couche d'oxyde pour atteindre l'interface métal/oxyde où ils réagissent avec le métal, selon l'équation (IV.1) [3] :

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (IV.1)$$

A la cathode, l'évolution de l'hydrogène se produit:

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$$
 (IV.2)

L'ensemble du processus de formation d'oxyde est donnée par:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2$$
 (IV.3)

(2) Migration des ions du métal  $(Ti^{4+})$  à l'interface métal/oxyde; les cations  $Ti^{4+}$  sont éjectées de l'interface métal/oxyde sous l'application d'un champ électrique et se déplacent vers l'interface oxyde/électrolyte.

(3) Dissolution de l'oxyde assistée par le champ à l'interface oxyde/électrolyte [2, 4]. En raison du champ électrique appliqué, la liaison Ti-O soumit à une polarisation est affaiblie en favorisant la dissolution des cations métalliques. Les cations  $Ti^{4+}$  se dissolvent dans l'électrolyte, et les anions  $O^{2-}$  libres migrent vers l'interface métal/oxyde, en procédant l'étape (1), pour interagir avec le métal [5, 6].

(4) Dissolution chimique du métal ou de l'oxyde, par l'électrolyte acide. La dissolution chimique de  $TiO_2$  dans l'électrolyte HF joue un rôle clé dans la formation des nanotubes. Les ions de fluor attaquent l'oxyde et la couche hydratée, du fait qu'ils sont mobiles dans la couche anodique sous le champ électrique appliqué, et réagissent avec  $Ti^{4+}$ , comme décrit par [7]:

| $TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O$ | (IV.4)          |
|------------------------------------------------------|-----------------|
| $Ti(OH)_4 + 6F^- \rightarrow TiF_6^{2-} + 4OH^-$     | ( <i>IV</i> .5) |
| $Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow TiF_6^{2-}$              | ( <i>IV</i> .6) |

Avec le déclenchement de l'anodisation une couche mince d'oxyde se forme sur la surface de titane (figure IV. 3.a).

Des petits trous originaires de cette couche d'oxyde apparaissent en raison de la dissolution localisée de l'oxyde (figure IV.3.b) rendant la couche barrière en bas des puits relativement minces qui, à son tour, augmente l'intensité du champ électrique dans la couche barrière restante entraînant en outre la croissance des pores (figure IV.3.c).

L'entrée des pores n'est pas affectée par le champ électrique et donc la dissolution assistée reste relativement étroite, tandis que la distribution du champ électrique dans la surface inférieure incurvée de pores provoque l'élargissement des pores, ainsi que l'approfondissement du pore.



*Figure IV.3 :* Schéma de l'évolution du nanotube à une tension d'anodisation constante: (a) formation d'une couche d'oxyde, (b) la formation des stands sur la couche d'oxyde, (c) la croissance de la fosse dans les pores, (d) la région métallique entre les pores subit une oxydation et dissolution, (e) des nanotubes entièrement développé avec une vue de dessus correspondant [8]

Le résultat est un pore en forme de coquille. Comme l'énergie de liaison Ti-O est élevée (323 kJ / mol), il est raisonnable de supposer que seuls les pores ayant des parois minces peuvent être formés en raison de la mobilité relativement faible d'ions et de la solubilité chimique relativement élevé de l'oxyde dans l'électrolyte, par conséquent les parties métalliques non anodisé peuvent exister entre les pores.

Comme les pores deviennent plus profondes, le champ électrique dans ces régions métalliques saillantes augmente, améliorant la croissance et la dissolution de l'oxyde, d'où des pores bien définis et des vides inter-pores commencent à se former simultanément (figure IV.3.d). Par la suite, les tubes et les vides se développent à l'équilibre (figure IV.3.e).

La longueur de nanotube augmente jusqu'à ce que la vitesse de gravure électrochimique soit égale au taux de la dissolution chimique de la surface de sommet de nanotubes. A ce point, la longueur des nanotubes soit indépendante de la durée d'anodisation.

#### 2. ETUDE DES NANOTUBES DE TIO<sub>2</sub> DOPE PAR Sn

#### 2.1 Analyse DRX :

Figure IV.4, montre les diagrammes DRX des  $TiO_2$ -SnO<sub>2</sub> composés de différents rapports molaires traités thermiquement à 450° C pendant 1 h.



*Figure IV. 4 :* Diffractomètres de TiO<sub>2</sub> dopé par Sn avec différentes concentrations de chlorure d'étain SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: (a) 0 mM; (b) 1 mM; (c) 2 mM, (d) 4mM, (e) 5 mM et (f) 6mM.

D'après la figure, aucune phase attribuée au  $SnO_2$  n'a été détecté, ce qui suggère l'incorporation de  $Sn^{4+}$  dans le réseau TiO<sub>2</sub> [9]. Tous les pics de diffraction peuvent être affectés en tant que anatase et rutile de TiO<sub>2</sub> pur. Ces observations indiquent qu'il n'y a eu

pratiquement aucun changement de phase dans  $TiO_2$  dans le processus de dopage, quel que soit la quantité de dopant utilisée.

Les pics de la phase rutile sont apparus dans les profils X-ray avec la teneur de  $SnO_2$ . Selon le diffractomètre de  $TiO_2$  pur indiqué dans la figure IV.1 est constitué seulement de la phase anatase. L'ajout de  $SnO_2$  a un effet promoteur sur la transformation de la phase anatase en phase rutile, en raison de la similitude de la phase rutile à la structure de la phase cassitérite de  $SnO_2$  [9, 10].

# 2.2 Analyse par spectroscopie Raman de TiO<sub>2</sub> dopé par Sn :

# - Modes de vibrations de TiO<sub>2</sub> anatase et rutile en spectroscopie Raman :

La maille anatase est tétragonale et appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{19}$ . La maille primitive de l'anatase possède 15 modes optiques possibles. La théorie des groupes donne la représentation suivante :

$$1A_{1a} + 1A_{2u} + 2B_{1a} + 1B_{2u} + 3E_a + 2E_u \tag{IV.7}$$

Les modes A1g, B1g et Eg sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A2u et Eu sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B2u est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 6 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [11].

Comme l'anatase, le rutile est tétragonale et appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$ . Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \qquad (IV.8)$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes A1g, B1g, B2g et Eg, les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A2g est silencieux [12]. Le tableau IV.1 résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes.

| Anatase [19]    |                               | Rutile [20]     |                               |  |
|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|--|
| Mode            | Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) | Mode            | Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) |  |
| Eg              | 144                           | $B_{1g}$        | 143                           |  |
| Eg              | 197                           | Eg              | 447                           |  |
| B <sub>1g</sub> | 399                           | A <sub>1g</sub> | 612                           |  |
| A <sub>1g</sub> | 514                           | B <sub>2g</sub> | 826                           |  |
| B <sub>1g</sub> | 514                           |                 |                               |  |
| Eg              | 639                           |                 |                               |  |

# Tableau IV.1 : Fréquence des bandes Raman de TiO<sub>2</sub> cristallin

La figure IV. 5 montre les spectres Raman de TiO<sub>2</sub> pur et TiO<sub>2</sub> dopé par 6 mMol de Sn, constitués principalement de la phase anatase et rutile. La phase anatase est caractérisée par les pics 146,5 (Eg) et 518,5 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), et la phase rutile par les pics : 445 (Eg) et 607,5 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>)

 $SnO_2$  n'a pas causé l'apparition des bandes supplémentaires se qui concorde bien avec les résultats DRX, mais a d'autres effets évidents sur les modes de vibration fondamentaux, comme la tendance générale des modes de vibration à des fréquences inférieures en présence de  $SnO_2$ . Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [13, 14].

En se référant aux modes Raman de  $SnO_2$  déclarés en [15], nous avons conclu que la formation de  $SnO_2$  cristalline a été négligeable en se basant sur l'absence totale des principales bandes Raman de  $SnO_2$  cristalline (situé à 490; 574; 636 et 776 cm-1), probablement en raison de sa faible abondance et une plus grande difficulté à développer sa structure cristalline par rapport à celle de TiO<sub>2</sub>.

Les modes de vibrations observées lors des différentes expériences de diffusion Raman sont liées à la nature des liaisons dans le matériau et est directement corrélé à la vibration du sous-réseau oxygène [16]. La différence observée entre les valeurs expérimentales et les valeurs de la littérature indique que la nature des liaisons dans nos dépôts est légèrement différente de celle de  $TiO_2$  massif.



Figure IV.5 : Déplacement Raman de TiO<sub>2</sub> pur et dopé par Sn

Les modes de vibration (Eg) et  $(A_{1g})$  pour TiO<sub>2</sub> anatase possèdent un déplacement Raman de 146,5 cm<sup>-1</sup> et 518,5 cm<sup>-1</sup> respectivement. Ces énergies de vibration sont plus élevées que les valeurs attribuées à ces modes de vibration dans le cas du TiO<sub>2</sub> massif qui est de 144 et 514 cm<sup>-1</sup> [17]. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la déformation de la structure de TiO<sub>2</sub>. La principale raison étant la présence de contraintes résiduelles à l'intérieur du dépôt, contraintes qui sont dues à la méthode de fabrication. D'après l'étude faite par Descremps et al. [18] concernant l'évolution des modes de vibration en fonction des contraintes appliquées, ils ont confirmé que ces contraintes conduit à des structures très peu sous-stœchiométriques responsables du déplacement des bandes de vibration.

## 2.3 Propriétés morphologiques de TiO<sub>2</sub> dopé Sn:

La figure IV. 6, représente la photo MEB de la couche nanotubulaire de  $TiO_2$  obtenue par l'anodisation de Ti. Elle montre des nanotubes qui semblent être organisés et répartis de façon homogène, leur diamètre est compris entre 50 nm et 90 nm. Mais ces pores sont recouverts de quelques précipitations d'une couche d'oxy-hydroxyde. L'apparition de ces agglomérations s'explique par le taux élevé de la dissolution des ions de Ti, et cela peut conduire à des précipitations d'un film d'hydroxyde dans la solution HF et qui s'accumulent sur la partie haute des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Cela est confirmé par l'étude faite X. Meng et al [19].



Figure IV. 6 Image MEB des nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopé par Sn (TiO<sub>2</sub>+ 4Sn)

# 2.4 Analyse EDS :

L'analyse EDS a été menée à un endroit dans le nanofilm  $TiO_2$  dopé par Sn parallèlement à l'analyse MEB.

Le spectre montre des pics intenses attribués à l'élément Ti situés à 0,45 ; 4,6 et 5 keV, un pic affecté à l'élément O à 0,6 keV, et des pics de faible intensité attribués à l'élément Sn situés à 3 ; 3,3 et 4,5 keV.

L'analyse de la composition par EDS a révélé une quantité faible de Sn d'environ 0,58 % incorporé dans le réseau de TiO<sub>2</sub>.



| Element | Weight %    | Atomic % |
|---------|-------------|----------|
| O K     | 34.57       | 61.39    |
| Ti K    | 64.85 38.47 |          |
| Sn L    | 0.58 0.14   |          |

Figure IV. 7 Analyse EDS de TiO<sub>2</sub> dopé par Sn

# 3. ETUDE DES NANOCOMPOSE DE ZnO/TiO<sub>2</sub>

# 3.1 Analyse DRX :

# a. Variation de la température hydrothermale :

Nous avons mené l'étude de l'échantillon constitué de nanocomposé  $ZnO/TiO_2/Ti$  tout en variant la température hydrothermale. La figure IV.8 montre les diffractogrammes obtenus pour différentes valeurs de la température.



**Figure IV. 8 :** Diffractomètres de ZnO/TiO<sub>2</sub> aux différentes températures hydrothermales : (a) à  $80 \circ C$ , (b) à  $100 \circ C$  et (c) à  $160 \circ C$ 

Tous les échantillons ont donné des spectres DRX similaires indiquant des nanorods en haute cristallinité. Les pics de diffraction ayant les valeurs de 2 de:  $32,1^{\circ}$ ,  $34,7^{\circ}$  et  $36,5^{\circ}$ sont en bon accord avec la structure hexagonale wurtzite dont les constantes de réseau: a = 0,32 nm et c = 0,52 nm selon les fichiers ASTM standards.

L'intensité relative des pics de (002) par rapport aux autres est bien plus forts, qui se manifeste à la croissance du film qui sont bien orientées préférentiellement dans la direction de l'axe c.

Les diagrammes de DRX dans la figure IV. 8 (b) et (c) montrent une disparition des pics correspondant au titane, cela signifie que le ZnO a couvert tout le substrat quand la température a augmenté à 160 ° C. F. Zhang et al. [20] ont montré dans leur étude que la température a un impact sur la sursaturation de la solution qui est lié à la vitesse de nucléation dans le système. Lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente, ainsi que la sursaturation da la solution, conduisant à des taux de formation accélérés dans un temps de réaction court.

#### b. Variation de la concentration d'ammoniaque :

D'après la figure IV. 9, Aucun changement remarquable dans l'orientation des films quand la quantité d'ammoniaque a augmenté, mais les pics sont devenu plus intense. Donc on peut déduire que l'augmentation de la quantité de l'ammoniaque influence plus sur la cristallinité du film que sur son orientation. Ces résultats sont en accord avec les travaux de A. Heidari et al. [21].



Figure IV. 9 : Diffractomètres de ZnO/TiO<sub>2</sub> avec différentes concentrations d'ammoniaque : (a) 0,3 M et (b) 0,4 M.

#### c. Variation de la concentration de nitrate de Zinc :

La figure IV. 10. représente les diffractogrammes du film  $ZnO/TiO_2$  préparé avec différentes concentrations molaires de nitrate de zinc (Zn ( $NO_3$ )<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) et le spectre de TiO<sub>2</sub> pour la comparaison.

Comme le montre la figure IV.10, on peut confirmer que les nanotubes de  $TiO_2$  dans le composite ZnO/TiO<sub>2</sub> sont identifiés comme phase anatase.

Tandis que les nanoparticules de ZnO sont en phase Zincite, et les autres phases correspondent au titane Ti.

En figure IV.10, les données montrent aussi une pauvre existence de pics de ZnO. La raison possible est que les microcristaux de ZnO sont largement dispersés sur la surface de  $TiO_2$  en raison de la faible quantité de ZnO et de la grande surface de  $TiO_2$ .



Figure IV. 10 : Diffractomètres de ZnO/TiO<sub>2</sub> avec différentes concentrations de nitrate de Zinc  $(Zn(NO_3)_2.6H_2O)$ : (a) 20 mM; (b) 30 mM; and (c) 40 mM.

### 3.2 Propriétés morphologiques de ZnO/TiO<sub>2</sub> :

La figure IV. 11, représente la photo MEB du ZnO déposé sur les NTs de  $TiO_2$  par le processus hydrothermal. Elle montre des pores qui semblent être organisés et répartis de façon homogène, mais ces pores sont recouverts d'une couche d'oxy-hydroxyde.

Un comportement similaire est également observé par d'autres chercheurs [22, 23]. Ceci revient d'après ces auteurs à la densité de courant élevée dans la phase d'initiation qui se traduit par un taux élevé de la dissolution des ions de Ti, et cela peut conduire à des précipitations d'un film d'hydroxyde dans la solution HF dépassant le seuil.



*Figure IV. 11 : Image MEB de nanocomposite TiO*<sub>2</sub>/*ZnO : des nanotubes* recouverts d'une couche d'oxy-hydroxyde.

Il est intéressant de noter que la structure tubulaire existe encore après le processus hydrothermal comme on le voit dans la figure IV.11.

La morphologie de nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub> est différente de celle de NTs de TiO<sub>2</sub>.

Elle est attribuée par la présence de  $NH_3 \cdot H_2O$  et Zn (NO<sub>3</sub>) <sub>2</sub> en solution. Le nanotube de TiO<sub>2</sub> est partiellement soluble dans le milieu alcalin selon l'équation (IV. 9) [24]:

$$TiO_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow TiO_4^{4-} + 4NH_4^+ + 2H_2O$$
 (IV.9)

#### 3.3 Analyse EDS :

La figure IV. 12 représente l'analyse EDS qui a été menée sur plusieurs endroits dans le nanofilm  $ZnO/TiO_2$  parallèlement à l'analyse MEB. Le spectre montre un pic de diffraction de l'élément Zn situé à 1,05 kev, des pics intenses attribués à l'élément Ti à 4,51 et 4,92 keV, un pic affecté à l'élément O à 0,52 keV, et des pics d'intensité faible attribués à Zn situé à 8,61 et 9,56 keV.



*Figure IV. 12 : (a):Image MEB de ZnO/TiO<sub>2</sub>, (b) : Analyse EDS des éléments, (c) : Le spectre d'analyse EDS.* 

# 3.4 Analyse XPS :

Les mesures XSP ont été effectuées sur les échantillons constitués de ZnO sur les NTs de TiO<sub>2</sub> afin de déterminer la composition chimique des films préparés et les états de valence de diverses espèces. La figure IV. 13a, montre les spectres XPS d'étude (Survey) du composite ZnO/TiO<sub>2</sub>.



*Figure IV. 13*: (a) Spectre Survey de nanocomposite ZnO/TiO<sub>2</sub>, (b) le spectre XPS de Ti 2p, (c) le spectre XPS de Zn 2p, et (d) le spectre XPS de O 1s.

Les pics apparaissant dans le spectre sont principalement attribuée aux éléments Ti, O, Zn et C. Le pic C1s observé dans le spectre Survey provient de la présence de carbone dans l'environnement. Les spectres XPS dans la figure IV. 13 (b-d) montrent des pics caractéristiques de Ti 2p, Zn 2p et O1s, respectivement de ZnO/TiO<sub>2</sub>.

Les pics situés à 459,6 eV et 465,4 eV sont attribuées au composant Ti 2p, ils sont en bon accord avec les espèces de titane. Les pics d'énergie de liaison situés à 1021,3 eV et

1044,9 eV sont attribués au Zn 2p. Comme on le voit dans la figure IV. 13-d, le pic de O1s est déconvolue à l'aide de courbes symétriques gaussiennes résultants en un pic à 529,6 eV lié aux atomes d'oxygène du TiO<sub>2</sub> et un pic à 531,1 eV lié aux atomes d'oxygène de ZnO. Ces résultats sont en accord avec la littérature [25].

#### 3.5 Analyse par Spectroscopie Raman :

Des études par spectrométrie Raman ont été réalisées afin de valider et renforcer les conclusions tirées des études faites par la diffraction des rayons X.

#### - Modes de vibrations de ZnO en spectroscopie Raman :

L'oxyde de zinc cristallise dans le réseau de type hexagonal compact (HC), le groupe de symétrie ponctuel est :  $C_{6V}^4$ . La théorie des groupes appliquée à la symétrie du cristal de ZnO donne la symétrie A1 + E1 + 2E2 + 2B1 au point de la zone Brillouin. Les symétries actives en spectroscopie Raman sont les symétries A1, E1, 2E2, les symétries de type B1 ne sont observables qu'en spectroscopie Infrarouge, et elles ne sont pas actives en spectroscopie Raman. Les symétries de type A1 et E1 sont polaires, elles seront donc chacune dédoublées en une composante de type longitudinal (LO) et une de type transversal (TO) [26]. Le tableau IV.2 regroupe la position de ces modes :

| Mode    | ZnO cristal cm <sup>-1</sup><br>[26] | ZnO cristal cm <sup>-1</sup><br>[27] |  |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| E2 low  | 99                                   | 101                                  |  |
| E2 high | 439                                  | 437                                  |  |
| A1(TO)  | 382                                  | 380                                  |  |
| E1(TO)  | 414                                  | 408                                  |  |
| A1(LO)  | 574                                  | 574                                  |  |
| E1(LO)  | 580                                  | 584                                  |  |

Tableau IV.2 : Fréquence des bandes Raman de ZnO cristallin

La figure IV. 14, montre les spectres Raman à la température ambiante des échantillons préparés de TiO<sub>2</sub> pur et dopé par Zn (ZnO/TiO<sub>2</sub>). Selon la théorie du groupe, TiO<sub>2</sub> anatase ayant une structure tétragonale donne naissance à six modes actifs fondamentaux de vibration Raman ( $1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_{g}$ ):

Trois modes Eg centrées autour de 145.5 ; 199 et 635 cm<sup>-1</sup>, deux modes  $B_{1g}$  à 399 ; 514.5 cm<sup>-1</sup> et un mode de A1g à 514 cm<sup>-1</sup> [28]. Un autre mode situé à 447 cm<sup>-1</sup> est attribué à la phase rutile.



Figure IV. 14 : Déplacement Raman de TiO<sub>2</sub> pur et dopé par différentes quantités de Zn

L'attribution de la symétrie pour les modes 514.5  $\text{cm}^{-1}$  et 514  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas possible en raison du chevauchement entre les deux modes dans le spectre Raman expérimental [29].

Les phonons dans le nanocomposé sont confinés dans l'espace et l'ensemble des phonons sur toute la zone de Brillouin contribueront aux spectres Raman du premier ordre [30]. L'élargissement des modes Raman augmente avec le déplacement systématique vers le bleu dans sa position, en raison de la diminution de la taille des particules du micron à nano.

Ce déplacement de fréquence est principalement dû aux trois mécanismes possibles à savoir la déficience en oxygène, l'effet de la pression, et le confinement des phonons. Vu que

la préparation du matériau est faite par une méthode chimique suivie d'un recuit, il peut y avoir des défauts d'oxygène, ce qui peut conduire à ce changement de fréquence avec effet de taille (confinement des phonons) [31].

Pour TiO<sub>2</sub> dopé par 0.1 et 0.2 mol de ZnO (figure IV.14), les spectres Raman conserve les mêmes pics que TiO<sub>2</sub> pur, par contre pour 0.4 mol de ZnO il y a apparition de deux pics assignés aux modes Raman second ordre attribués au ZnO observés à 1327 cm<sup>-1</sup> et 1556 cm<sup>-1</sup>

Donc on conclu, a part les pics Raman de  $TiO_2$  anatase et ZnO wurtzite hexagonal, il n'y a pas d'autre pics qui montrerait une éventuel interaction entre ZnO et  $TiO_2$  dans la masse. Les liaisons possibles de Zn-O-Ti, si elles existent, ne donnent pas de changement observable sur le spectre. Leur présence au niveau d'interface n'est pas détectée par spectrométrie Raman. En comparaison avec la littérature, nous n'avons pas noté la présence d'autres composés.

#### 3.6 Mesures électriques :

#### - Mesure de la résistance :

On injecte le courant par deux pointes et on mesure la tension par les deux autres pointes de l'échantillon  $ZnO/TiO_2$ , les résultats sont groupés dans le tableau IV.3 :

| V(mV)         | 0,5  | 0,9  | 1,47 | 1,64 | 7     |
|---------------|------|------|------|------|-------|
| Ι(μΑ)         | 269  | 411  | 801  | 246  | 460   |
| <b>V/I</b> () | 1,85 | 2,2  | 1,83 | 6,7  | 15,2  |
| R ()          | 8,4  | 9,97 | 8,31 | 30,2 | 68,97 |

#### Tableau IV.3 Les valeurs mesurées de la résistance

Les mesures sont refaites sur d'autres échantillons et presque les mêmes valeurs de la résistance carrée (entre 10 et 90 ) ont été obtenues.

#### 3.7 Mécanisme de croissance d'oxyde de Zinc :

Dans le processus de la formation de ZnO, les unités de croissance sont  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ et produites par les réactions entre Zn<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, comme suit [32, 33] :

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$
 (IV.10)

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 4NH_3$$
 (IV.11)

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + 2OH^- + H_2O$$
 (IV.12)

A température élevée, le  $Zn^{2+}$  avec suffisamment d'énergie peut se dégager de  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  pour composer le $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Pendant ce temps, le ZnO commence a nucléé de façon hétérogène sur l'interface entre le substrat et la solution par la déshydratation de  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , Comme indiqué dans les équations (11) et (12). Par la suite, les rods de ZnO commencent à se développer le long de l'axe de préférence c sur les nanofilms de TiO<sub>2</sub>.

#### 4. ETUDE DES NANOCOMPOSES DE ZnO/TiO<sub>2</sub> DOPE Sn :

#### 4.1 Analyse DRX :

Dans le ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn (figure IV 15), en plus des phases de ZnO, TiO<sub>2</sub> et Ti quelques pics de faibles intensités, correspondants à la structure tétragonale de SnO (JCPDS 72-1012) ont été observés.

Le nombre de pics d'oxyde d'étain augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de Sn (figure IV 13c), la pauvre existence de l'oxyde d'étain indiqué dans la figure est du à l'incorporation de Sn<sup>4+</sup> dans le réseau de TiO<sub>2</sub> [34].



*Figure IV.* 15 : Diffractomètres de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn avec différentes concentrations de chlorure d'étain SnCl<sub>2.</sub>2H<sub>2</sub>O: (a) 0,2 mM; (b) 2 mM; et (c) 4 mM.

# 4.2 Propriétés morphologiques de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé Sn:

Le nanocomposite  $ZnO/TiO_2$  dopé par Sn avec différentes concentrations de Sn est présenté par les photos MEB de la figure IV. 16.

On voit clairement sur la figure. IV.16a la formation d'un réseau de nanotubes de haute densité, ordonnée et uniforme, mais recouvert de quelques précipitations de la couche d'oxyhydroxyde. Cette couche qui disparaitre complètement dans la figure IV.16b avec le teneur du dopant Sn.



Figure IV. 16 : Image MEB de nanorods ZnO/NTs de TiO<sub>2</sub> dopé par Sn: (a) 2 mM; et (b) 4 mM.

Les particules de Zn et Sn sont déposés dans les canaux des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Les cristaux de Zn croissent sur les parois intérieures et le fond des nanotubes, puis Sn sont déposés dans ces régions. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par Y. Chen et al. [35].

#### 4.3 Analyse EDS :

Les mesures EDS ont été effectuées à un certain nombre d'endroits dans les films déposés. La figure IV. 17 montre le spectre représentant EDS de  $ZnO/TiO_2$  dopé Sn, il a révélé les éléments de O, Zn, Ti et Sn, existés dans les dépôts obtenus. L'analyse de la composition par EDS a révélé une quantité de Sn d'environ 19,64 % incorporé dans le réseau ZnO/TiO<sub>2</sub>.



Figure IV. 17 Spectre EDS de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn



| Spectrum   | 0     | Ті    | Zn    | Sn    |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| Spectrum 1 | 51.65 | 41.85 | 2.45  | 4.05  |
| Spectrum 2 | 45.72 | 50.38 | 2.01  | 1.89  |
| Spectrum 3 | 49.60 | 43.60 | 2.94  | 3.87  |
| Spectrum 4 | 42.95 | 52.63 | 2.69  | 1.73  |
| Spectrum 5 | 52.64 | 33.52 | 5.66  | 8.19  |
| Spectrum 6 | 45.29 | 22.06 | 13.01 | 19.64 |
| Spectrum 7 | 32.39 | 66.74 | 0.87  |       |
| Spectrum 8 | 32.98 | 65.96 | 0.62  | 0.44  |
| Spectrum 9 | 23.25 | 75.70 | 0.49  | 0.57  |

Figure IV. 18 : Analyse EDS de plusieurs agglomérats de ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn

Afin de clarifier la composition des éléments du film préparé, l'analyse EDS a été menée sur plusieurs endroits dans le nanofilm  $ZnO/TiO_2$  dopé Sn parallèlement à l'analyse MEB. Les résultats ont été présentés dans la figure IV. 18. Ils indiquent que ces agglomérats contiennent les mêmes éléments mentionnés précédemment (l'élément O, Zn, Ti et Sn).

# 5. APPLICATION DU NANOCOMPOSITE ZnO/TiO<sub>2</sub> DOPE Sn

#### 5.1 Propriété de détection de l'hydrogène :

Comme application pour les nanocomposites  $ZnO/TiO_2$  dopé par Sn que nous avons préparé par deux techniques, la détection de gaz d'hydrogène.

Les mesures de détection d'hydrogène ont été effectuées au moyen de deux contacts en platine comme électrodes dans les températures de 100° C et 160° C. L'élément de détection a été placé dans une chambre. Le courant a été mesuré à l'aide d'un électromètre de type Keithley 6517A à haute résistance.

La figure IV.19 montre la réponse de l'élément sensible ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn, à  $H_2$  balancé avec de l'air mesurée à 100° C et 160° C. On voit évidemment que le courant augmente rapidement quand  $H_2$  est injecté; et le signal de détection est assez stable et réversible, même après que le gaz est mis en quelques secondes.

En atmosphère oxydante, l'oxygène ambiant est adsorbé sur la surface d'un détecteur de gaz semi-conducteur à charge négative. Un gaz réducteur tel que  $H_2$  réagit avec l'oxygène de la surface de charge négative et diminue la résistance par l'injection d'un électron, et par conséquent le courant augmente. On peut voir sur la figure que la réponse du capteur à la température de fonctionnement de 160° C montre une récupération plus rapide et une réponse élevée en un temps plus court que celui de 100° C, parce que quand la température est basse, le taux de réaction entre le gaz et la surface est trop lent à donner une réponse élevé.

La sensibilité du capteur a été calculée comme  $S = I_{ga}/I_{air}$ , où  $I_{ga}$  et  $I_{air}$ , sont le courant électrique du capteur en présence du gaz et dans l'air respectivement. La sensibilité du capteur ( $I_{ga}/I_{air}$ ) après l'exposition au gaz est d'environ 1,48 à 1% de  $H_2$  dans l'air à 160° C et 1,31 à 100° C. Le temps de réponse, le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteint 90 % de la valeur maximale, était d'environ 200 s.


Figure IV. 19 : Réponses dynamiques de  $ZnO/TiO_2$  dopé Sn exposés à 1% de  $H_2$  à la température de fonctionnement de : (a) à 100 ° C et (b) 160 ° C.

Sadek et al. [36] ont reporté les performances de détection de capteur conductomètrique à base de TiO<sub>2</sub>. Ils ont observé une sensibilité d'environ 1,24 à 1% du gaz  $H_2$  à 225° C. Mukherjee et al. [37] ont constaté que le film poreux de titane TiO<sub>2</sub> était moins sensible à 500 ppm d'hydrogène dans l'air ambiant en dessous de 300 ° C. Ils ont obtenu une sensibilité de TiO<sub>2</sub> poreux d'environ 1.

Par rapport à ces études rapportées sur l'oxyde de titane pur, nos résultats obtenus ont montré une meilleure réponse de détection de H<sub>2</sub>.

La grandeur de la sensibilité est lié à plusieurs paramètre tel que : la différence de hauteur de la double barrière de Schottky à l'air et en présence du gaz, au changement de la surface couverte par l'oxygène adsorbé et la concentration des ions d'oxygène en excès induits par la présence de 1,0 % de gaz hydrogène [38].

Ainsi, la faible sensibilité à l'hydrogène des films observée à la température de 100° C peut être expliquée par la moindre réactivité des espèces d'oxygène avec de l'hydrogène gazeux. L'augmentation de la sensibilité lorsque la température augmente est due à la réaction accélérée entre ces espèces d'oxygène et le gaz d'hydrogène, ce qui conduit à une faible surface couverte des adsorbats d'oxygène et une faible concentration des ions oxygène.

L'augmentation de la sensibilité induite par le dopage Sn peut être étroitement liée à l'augmentation de la tension de claquage de  $ZnO/TiO_2$  dans l'air et la diminution en hauteur de la barrière, qui s'explique par une augmentation du nombre de points de connexion intertubulaire existaient entre les nanotubes et par conséquent est devenu plus sensible, en raison d'une augmentation de la quantité d'oxygène adsorbé par volume de nanotubes [38, 39].

### 5.2 Mécanisme de détection de gaz :

Divers paramètres tels que la taille des cristallites, l'épaisseur du film, la porosité, la quantité et la nature des dopants, les catalyseurs et les états de surface sont connus pour jouer un rôle important dans l'amélioration de la sensibilité des capteurs au gaz. Le mécanisme de détection est basé sur la variation de résistance se produisant lors d'une exposition à des gaz cibles. Il est bien connu que la variation de la résistance des capteurs de gaz à base d'oxydes semi-conducteurs est principalement due à l'adsorption et la désorption de molécules de gaz

sur la surface du film de détection. Lorsque les nanofilms de ZnO/TiO<sub>2</sub> sont exposés à l'air, les molécules d'oxygène peuvent être adsorbées sur la surface du capteur et capturer des électrons libres à partir de matériau pour former des espèces d'oxygène chimisorbé ( $O_2^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O^-$ ) [40]. Les processus peuvent être décrits comme suit:

 $\begin{array}{ll} O_2(g) \leftrightarrow O_2(ads) & (IV.13) \\ \\ O_2(ads) + e^- \leftrightarrow O_2(ads)^- & (IV.14) \\ \\ O_2(ads)^- + e^- \leftrightarrow 2O(ads)^{2-} & (IV.15) \end{array}$ 

Le gaz réducteur ( $H_2$ ) adsorbé à la surface du capteur va réagit avec les espèces d'oxygène chimisorbés, et, en particulier, avec O<sup>-</sup> (qui possède l'état la plus stable dans la plage de température étudié) suivant l'équation IV.16 [41- 42]:

$$H_2 + O(ads)^- \leftrightarrow H_2O + e^-$$
 (IV.16)

Ce processus conduit à une augmentation de la concentration d'électrons, ce qui augmente finalement la conductivité des nanofilms de  $ZnO/TiO_2$ .

Ce mécanisme implique que le comportement de détection de gaz est fortement liée aux propriétés de surface du système [43, 44], et en particulier, à son organisation morphologique comme la phase anatase, le polymorphe de TiO<sub>2</sub>, a été rapporté d'être de haute sensibilité aux gaz réducteurs comme l'hydrogène et de monoxyde de carbone [45]. L'hydrogène diffusé aux sites interstitiels du TiO<sub>2</sub>. Le rapport c/a de la phase anatase est presque quatre fois celle de la phase rutile normale, donc la phase anatase de TiO<sub>2</sub> a une plus grande contribution à la sensibilité de l'hydrogène.

#### CONCLUSION

Les propriétés morphologiques, structurales et cristallines des nanotubes  $TiO_2$  pur et dopé par Zn et Sn en fonction des conditions de synthèse, ont été étudiées dans ce chapitre.

Les spectres des rayons X des nanotubes de  $TiO_2$  montrent la formation de la structure cristalline après un recuit thermique de 450° C avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101).

L'analyse par diffraction X des nanofilms de  $TiO_2$  dopé par Sn montre que le matériau final cristallise dans les structures anatase et rutile et ceci quel que soit l'état de  $TiO_2$  dopé ou non. Par contre les spectres des rayons X de  $TiO_2$  dopé par Zn (ZnO/TiO<sub>2</sub>) identifient la phase anatase pour  $TiO_2$  et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO.

Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, ils montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation des phases anatase et rutile pour  $TiO_2$  et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO.

La morphologie des films montre un réseau de nanotubes de haute densité, bien ordonnée et uniforme. Les diamètres de ces nanotubes vont de 60 nm à 95 nm. Le mécanisme de formation des nanotubes de  $TiO_2$  et le mécanisme de croissance de ZnO sont discutés dans ce chapitre.

Comme application pour les nanocomposites  $ZnO/TiO_2$  dopé par Sn, nous avons étudié leurs propriétés sensorielles pour la détection du gaz d'hydrogène. La sensibilité du capteur (I<sub>ga</sub> /I<sub>air</sub>) après l'exposition au gaz est d'environ 1,48 à 1 % de H<sub>2</sub> à 160° C et 1,31 à 100° C. Le temps de réponse, était d'environ 200 s. D'après la littérature nos résultats obtenus ont montré une meilleure réponse de détection de H<sub>2</sub>.

### **Références:**

- [1] T. Y. Xin, T. Jie, Z. Y. Yan, W. Tao, T. H. Jun, Z. Y. Rong, "Preparation of TiO<sub>2</sub> nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) 192.
- [2] VP. Parkhutik, VI. Shershulsky, "Theoretical modeling of porous oxide-growth on aluminum", J Phys D 25 (1992) 1258.
- [3] A. Jaroenworaluck, D. Regonini, CR. Bowen, R. Stevens, "Micro and nanostructure of TiO<sub>2</sub> anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte", J Mater Sci 42 (2007) 6729.
- [4] DD. Macdonald, "On the formation of voids in anodic oxide-films on aluminum", J Electrochem Soc 140 (1993) L27.
- [5] J. Siejka, C. Ortega "O-18 study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide-films on aluminum", J Electrochem Soc: Solid State Sci Technol 124 (1977) 883.
- [6] GE. Thompson, "Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications", Thin Solid Films 297 (1997) 192.
- [7] MM. Lohrengel, "Thin anodic oxide layers on aluminum and other valve metals highfield regime", Mater Sci Eng R Rep 11 (1993) 243.
- [8] GK. Mor, OK. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, CA. Grimes, "Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes", J Mater Res 18 (2003) 2588.
- [9] F. Fresno, J.M. Coronado, D; Tudela, J; Soria, "Influence of the structural characteristics of Ti1\_xSnxO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activity for the elimination of methylcyclohexane vapors", Applied Catalysis B: Environmental 55 (2005) 159.
- [10] K.P. Kumar, D.J. Fray, J. Nair, F. Mizukami, T. Okubo, "Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania–tin oxide composites", Scripta Materialia 57 (2007) 771.
- [11] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>,"Journal of Raman Spectroscopy 7(6) (1978) 321.
- [12] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF2, and MnF<sub>2</sub>," Physical Review 154 (2) (1967) 522.
- [13] K.K. Behzad, S.M Rasoul, "Nanocrystalline sol-gel TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance", Materials Research Bulletin 47 (2012) 362.
- [14] L.C. Chen, C.M. Huang, M.C. Hsiao, "Mixture design optimization of the composition of S, C, SnO<sub>2</sub>-codoped TiO<sub>2</sub> for degradation of phenol under visible light", Chemical Engineering Journal 165 (2010) 482.

- [15] B.X. Huang, P. Tornatore, Y.-S. Li, "IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin", Electrochim. Acta 46 (2000) 671.
- [16] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Journal of Applied Physics 98 (2005) 041301.
- [17] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, Journal of Applied Physics 93 (2003) 126.
- [18] X. Meng, J. Yao, F. Liu, H. He, M. Zhou, P. Xiao, Y. Zhang, "Preparation of SnO<sub>2</sub> Cdoping TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and its electrochemical and photoelectrochemical properties", Journal of Alloys and Compounds 552 (2013) 392.
- [19] F. Descremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian, Physical Review B, 65 (2002) 092101.
- [20] F. Zhang, J. Yang, "Preparation of Nano-ZnO and Its Application to the Textile on Antistatic Finishing", International Journal of Chemistry 1 1 (2009) 18.
- [21] A. Heidari, H. Younesi, A.A.L. Zinatizadeh, "Controllable synthesis of flower-like ZnO nanostructure with hydrothermal method", IJE Transactions B: Applications 22 No. 3 (2009) 283.
- [22] J.M. Macak, H. Tsuchiya, S. Berger, S. Bauer, S. Fujimoto, P. Schmuki, "On wafer TiO<sub>2</sub> nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si", Chemical Physics Letters 428 (2006) 421.
- [23] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, "Enhanced photoelectrochemicalresponse in highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte", Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1283.
- [24] Ning Wang, Xinyong Li, Yuxin Wang, Yang Hou, Xuejun Zou, Guohua Chen, "Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film by a two-step route", Materials Letters 62 (2008) 3691.
- [25] Y. Du, M.-S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen, Z. Yin, "Structural and optical properties of nanophase zinc oxide", Applied physics A, 76 2 (2003) 171.
- [26] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.C. Chervin, "High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO", Phys. Rev. B 65 (2002) 092101.
- [27] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P. Porto, "First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals", Phys. Rev. B 181 (1969) 1351.
- [28] Z.V. Popovic, Z.D. Mitrovic, M. Scepanovic, M.G. Brojcin, "Nanopowders characterization using the optical spectroscopy methods", Advances Sci Technol 45 (2006) 327.

- [29] V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin, "Finite-size and pressure effects on the raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>". Phys Rev B 71 (2005) 184302.
- [30] S.Maja, G.B. Mirjana, D.M. Zorana, "Investigation of vibrational and electronic properties of oxide nanopowders by spectroscopic methods", Journal of Physics: Conference Series 253 (2010) 012015.
- [31] S.S. Kanmani, K. Ramachandran, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications", Renewable Energy 43 (2012) 149.
- [32] J. Duan, X.Huang, E.Wang, "PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes", Materials Letters 60 (2006) 1918.
- [33] K. Yu, Z. Jin, X. Liu, Z. Liu, Y. Fu, "Synthesis of size-tunable ZnO nanorod arrays from NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/ZnNO3 solutions", Materials Letters 61 (2007) 2775.
- [34] X. Li, R. Xiong, G. Wei, "Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO<sub>2</sub>", Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 587.
- [35] Y. Chen, L. Hong, H. Xue, W. Han, L. Wang, X. Sun, J. Li," Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by electrodeposition", Journal of Electroanalytical Chemistry 648 (2010) 119.
- [36] A.Z. Sadek , J.G. Partridge , D.G. McCulloch , Y.X. Li, X.F. Yu c, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, "Nanoporousc TiO<sub>2</sub> thin film based conductometric H<sub>2</sub> sensor", Thin Solid Films 518 (2009) 1294.
- [37] T. Mukherjee, SK. Hazra, S. Basu, "Porous titania thin filmsgrown by anodic oxidation for hydrogen sensors", Materials and Manufacturing Processes, 21 (2006) 247.
- [38] Y. Shimizu, F. Lin, Y. Takao, M. Egashira, "Zinc Oxide Varistor gas Sensors: II, Effect of Chromium (III) Oxide and Yttrium Oxide Additives on the Hydrogen-Sensing Properties", J. Am. Ceram. Soc 81 [6] (1998) 1633.
- [39] F. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, M. Egashira, Zinc Oxide Varistor gas Sensors: I, "Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on the H<sub>2</sub>-Sensing properties", J. Am. Ceram. Soc 78 [9] (1995) 2301.
- [40] Y. Zeng, T. Zhang, M. Yuan, M. Kang, G. Lu, R. Wang, H. Fan, Y. He, H. Yang, "Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays", Sensors and Actuators B 143 (2009) 93.
- [41] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, "Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases", Sensors and Actuators B 160 (2011) 580.
- [42] N. Singh, A. Ponzoni, E. Comini, P. Lee, "Chemical sensing investigations on Zn–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires", Sensors and Actuators B 171–172 (2012) 244.
- [43] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, G. Neri,

"CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted microwave wet chemical route", Sens. Actuators B: Chem 143 (2009) 198.

- [44] L.-J. Bie, X.-N. Yan, J. Yin, Y.-Q. Duan, Z.-H. Yuan, "Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol", Sens. Actuators B: Chem 126 (2007) 604.
- [45] LD. Birkefeld, AM. Azad, SA. Akbar, "Carbon monoxide and hydrogen detection by anatase modification of titanium dioxide", Journal of the American Ceramic Society 75 (1992) 2964.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

La préparation des nanofilms a été réalisée en utilisant deux techniques connues : la technique d'oxydation anodique et le processus hydrothermal. En vue de l'amélioration de la qualité des ces nanocouches obtenues, une optimisation de l'influence des conditions et paramètres de dépôt a été menée sur ces deux techniques, notamment la température hydrothermale, la concentration du précurseur et du solvant et la concentration du dopant.

Les spectres des rayons X des nanotubes de  $TiO_2$  montrent la formation de la structure cristalline après un recuit thermique de 450° C avec une grande prédominance des nanoparticules d'anatase où le pic le plus intense correspond au plan (101).

L'analyse par diffraction X des nanofilms de  $TiO_2$  dopé par Sn montre que le matériau final cristallise dans les structures anatase et rutile et ceci quel que soit l'état de  $TiO_2$  dopé ou non.

Et montre aussi que l'ajout de  $SnO_2$  a un effet promoteur sur la transformation de la phase anatase en phase rutile, en raison de la similitude de la phase rutile à la structure de la phase cassitérite de  $SnO_2$ .

Par contre les spectres des rayons X de  $TiO_2$  dopé par Zn (ZnO/TiO<sub>2</sub>) identifient la phase anatase pour  $TiO_2$  et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO.

Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, ils montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation des phases anatase et rutile pour  $TiO_2$  et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO.

Une bonne corrélation entre les clichés obtenus par microscope électronique à balayage (MEB) et les spectres obtenus par la diffraction aux rayons X a été observée et a permis de mettre en évidence la qualité des couches minces préparées. La morphologie des films montre un réseau de nanotubes de haute densité, bien ordonnée et uniforme. Les diamètres de ces nanotubes vont de 60 nm à 95 nm.

La formation de nanotubes de TiO2 à partir de Ti anodisé a été expliquée comme suit :

- la croissance de l'oxyde à la surface du métal en raison de l'interaction du métal avec les ions O<sup>2-</sup> ou OH<sup>-</sup>.
- (2) la migration des ions du métal (Ti<sup>4+</sup>) à l'interface métal/oxyde sous l'application d'un champ électrique et se déplacent vers l'interface oxyde/électrolyte.

- (3) dissolution assistée par le champ de l'oxyde à l'interface oxyde/électrolyte. En raison du champ électrique appliqué, la liaison Ti-O est soumit à une polarisation est affaiblie en favorisant la dissolution des cations métalliques, des petits trous originaires de cette couche d'oxyde apparaissent. Les cations Ti<sup>4+</sup> se dissolvent dans l'électrolyte, et les anions de l'O<sup>2-</sup> libres migrent vers l'interface métal/oxyde, en procédant l'étape (1), pour interagir avec le métal.
- (4) La dissolution chimique de TiO<sub>2</sub> dans l'électrolyte HF joue un rôle clé dans la formation des nanotubes. Les ions de fluor attaquent l'oxyde et la couche hydratée, du fait qu'ils sont mobiles dans la couche anodique sous le champ électrique appliqué, et réagir avec Ti<sup>4+</sup>, le résultat est la formation des pores favorisés par de la mobilité relativement faible d'ions et la solubilité chimique relativement élevé de l'oxyde dans l'électrolyte.

Comme les pores deviennent plus profonds, le champ électrique dans ces régions métalliques saillantes augmente, améliorant la croissance et la dissolution de l'oxyde, d'où des pores bien définis commencent à se former. Par la suite, les tubes se développent à l'équilibre.

Dans le processus de la formation de ZnO, les unités de croissance sont  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ et produites par les réactions entre Zn<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. A température élevée, le Zn<sup>2+</sup> avec suffisamment d'énergie peut dégager le  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  pour composer le $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Pendant ce temps, le ZnO commence a nucléé de façon hétérogène sur l'interface entre le substrat et la solution par la déshydratation de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , Par la suite, les rods de ZnO commencent à se développer le long de l'axe de préférence c sur les nanofilms de TiO<sub>2</sub>.

Comme application pour les nanocomposites ZnO/TiO<sub>2</sub> dopé par Sn, nous avons étudié leurs propriétés sensorielles pour la détection du gaz d'hydrogène. La sensibilité du capteur ( $I_{ga}$  /  $I_{air}$ ) après l'exposition au gaz est d'environ 1,48 à 1% de H<sub>2</sub> dans l'air à 160° C et 1,31 à 100° C. Le temps de réponse, le temps nécessaire pour que le capteur pour atteindre 90% de la valeur maximale, était d'environ 200 s. D'après la littérature nos résultats obtenus ont montré une meilleure réponse de détection de H<sub>2</sub>.

La faible sensibilité à l'hydrogène des films observée à la température de 100° C peut être expliquée par la moindre réactivité des espèces d'oxygène avec de l'hydrogène gazeux. L'augmentation de la sensibilité lorsque la température augmente est due à la réaction accélérée entre ces espèces d'oxygène et le gaz d'hydrogène, ce qui conduit à une faible surface couvert des adsorbats d'oxygène et une faible concentration des ions oxygène.

L'augmentation de la sensibilité induite par le dopage Sn peut être étroitement liée à l'augmentation de la tension de claquage de  $ZnO/TiO_2$  dans l'air et la diminution en hauteur de la barrière, qui s'explique par une augmentation du nombre de points de connexion intertubulaire existaient entre les nanotubes et par conséquent est devenu plus sensible, en raison d'une augmentation de la quantité d'oxygène adsorbé par volume de nanotubes.

Le mécanisme de détection de gaz est basé sur la variation de la résistance due à l'adsorption et la désorption de molécules de gaz sur la surface du film de détection. Lorsque les nanofilms de  $ZnO/TiO_2$  sont exposés à l'air, les molécules d'oxygène peuvent être adsorbées sur la surface du capteur et capturer des électrons libres à partir de matériau pour former des espèces d'oxygène chimisorbé, Le gaz réducteur (H<sub>2</sub>) adsorbé à la surface du capteur va réagir avec les espèces d'oxygène chimisorbés. Ce processus conduit à une augmentation de la concentration d'électrons, ce qui augmente finalement la conductivité des nanofilms de ZnO/TiO<sub>2</sub>.

Ce mécanisme de détection de gaz est fortement lié aux propriétés de surface du système, et, en particulier, à son organisation morphologique comme la phase anatase de  $TiO_2$ , qui a une grande contribution à la sensibilité de l'hydrogène.

A l'avenir, il serait intéressant :

- ✓ De synthétiser des nanotubes de TiO₂ avec un rapport d'aspect plus important, en utilisant d'autres bains électrolytes.
- ✓ D'étudier l'influence du pH sur la morphologie du nanocomposite  $ZnO/TiO_2$ .
- ✓ De déterminer d'autres propriétés électroniques à partir de mesures photoélectrochimiques.
- ✓ De définir les conditions optimales de synthèse permettant l'amélioration des propriétés sensorielles.
- ✓ Déterminer l'influence de dopage par Sn et d'autre matériau sur la sensibilité et la sélectivité du capteur envers H₂ et d'autres gaz tout en réduisant la température de fonctionnement jusqu'à la température ambiante.

الهدف من هذه الأطروحة هو اتقان صناعة أنابيب نانومترية لأكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك (الزنك) و دراسة و تحليل خصائصهم.اتبعت في هد ه الدراسة طريقتين هما: (1) الأكسدة الأنودية (المصعدية) لصناعة الأنابيب النانومترية ل TiO<sub>2</sub>. (2) طريقة المعالجة الحرارية المائية لصناعة القضبان النانومترية لأكسيد الزنك وذلك بغمر الأنابيب النانومترية ل TiO<sub>2</sub> في محلول مائي يحتوي على تراكيز مختلفة من نثارات الزنك و الأمونياك يتبع بتسخين في الفرن تحت درجة حرارة- C 30% ح 100° و C 160° , لمدة 24 ساعة.

استخدمت تقنيات تحليل مختلفة لتوصيف الأنابيب النانومترية ل TiO<sub>2</sub>والمركبات النانومترية ZnO/TiO<sub>2</sub> مثل انعراج الأشعة السينية (XRD),مطيافية RAMAN, المجهر الإلكتروني (SEM)، مطيافية الأشعة السينية الضوئية (XPS). بينت أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) أن شبكات الأنابيب النانومترية المطعمة ب Sn قد تبلورت الى طور الأناتاز و الروتيل مهما كانت كمية التطعيم, في حين أطياف انعراج الأشعة السينية ل TiO المطعمة بالزنك (2nO/TiO) حددت طور الأناتاز لأكسيد التطان و أكسيد الزنك على شكل Wurtzite سداسي.

أطياف رامان تأكيد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية، فإنها تظهر سلسلة من الذبذبات التي تقابل طور اللأناتاز و الروتيل ل TiO<sub>2</sub> و طور wurtzite سداسي لأكسيد الزنك.

مورفولوجيا العينات يظهر شبكات من أنابيب عالية الكثافة، مرتبة وموحدة. يبلغ قطر الأنبوب حوالي 60-95.

تحليل EDS و XPS يكشف عن عناصر O , Zn, Ti الموجودة في المواد التي تم الحصول عليها.

نقشت آلية تشكل الأنابيب النانومترية TiO₂ في هده الدراسة و كدا آلية نمو ZnO.

استخدمت هده المركبات النانومترية كجهاز فعال للكشف عن غاز الهيدروجين ودلك بتطعيم الفيلم النانومتري بأكسيد القصدير. لقد تم تحليل خصائص الكشف عن الهيدروجين للمركب النانومتري عن طريق قياس استجابة الكاشف (Igaz / Iair) عند درجة حرارة 100 درجة مئوية و 160 درجة مئوية.

قدرت الحساسية تجاه الغاز اللتي تزداد مع زيادة درجة الحرارة ب: 8 1.4 عند 160 درجة مئوية و 1.31 عند 100 درجة مئوية . آلية الكشف عن الغاز للمركبات النانومترية يمكن تفسيرها بالامتصاص الكيميائي ل H<sub>2</sub> على سطح أنابيب النشطة للغاية.

الكلمات المفتاحية: ZnO/TiO<sub>2</sub>, المركب النانومتري, القضبان النانومترية ZnO, الأنابيب النانومترية TiO<sub>2</sub>, كاشف الهيدروجين, الأكسدة الانودية, طريقة المعالجة الحرارية المائية.

### Abstract

The objective of this work was to grow study and control the properties of  $TiO_2$  nanotubes and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite pure and doped with Sn. Two growth processes were studied: (1) Formation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodization method. (2) Deposition of ZnO nanorods by hydrothermal process. The TiO<sub>2</sub> nanotube films was suspended in aqueous solution containing a different amount of Zinc nitrate and ammoniac, followed by heating at 80°C-100 °C-160 °C for 24h.

Different techniques of analysis have been used to characterize the anodized thin layers of  $TiO_2$  nanotubes and  $ZnO/TiO_2$  such as X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

X-ray diffraction analysis of Sn doped TiO<sub>2</sub> nanofilms shows that the final material crystallizes in the rutile and anatase structures and this irrespective of the dopant amount.. Against by the X-ray spectra of Zn doped TiO<sub>2</sub> (ZnO/TiO<sub>2</sub>) identify the TiO<sub>2</sub> anatase phase and ZnO hexagonal wurtzite phase. The Raman spectra confirm the results obtained by X-ray diffraction; they show a series of vibration bands corresponding to the crystallization of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile phase and ZnO hexagonal wurtzite phase. The Raman spectra confirm the results obtained by X-ray diffraction; they show a series of vibration bands corresponding to the crystallization of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile phase and ZnO hexagonal wurtzite phase. The films morphology show a nanotube array of high density, well ordered and uniform. The diameters of these nanotubes range from 60 nm to 95 nm. The EDS analysis and XPS reveals the elements O, Zn, Ti and Sn exist in the deposits obtained.

The formation mechanism of  $TiO_2$  nanotubes and the growth mechanism of ZnO are discussed in this study.

These nanocomposites doped with Sn have been used as active layer in hydrogen sensing devices. The hydrogen sensing characteristics of the sensor are analyzed by measuring the sensor responses ( $I_{gas}/I_{air}$ ) in the temperature of 100° C and 160° C. The sensitivity which increases with increasing temperature is approximately 1,48 at 160° C and 1,31 at 100° C. The sensing mechanism of the nanocomposite sensor could be explained with chemisorption of H<sub>2</sub> on the highly active nanotube surface.

**Keywords**: ZnO/TiO<sub>2</sub>, Nanocomposite, ZnO nanorods, TiO<sub>2</sub> nanotubes, Sn doped ZnO, Hydrogen sensing, gas sensor, Hydrothermal process, Anodic oxidation.

## Résumé

Ce travail a pour objectif la maitrise de la croissance et l'analyse des propriétés des nanotubes d'oxyde de titane et nanocomposite  $ZnO/TiO_2$  pur et dopé par Sn. Deux procédés de fabrication de nanostructures ont été étudies : (1) L'anodisation pour fabriquer les nanotubes (NTs) de TiO<sub>2</sub>. (2) Déposition des nanostructures de ZnO sur les NTs de TiO<sub>2</sub> via le processus hydrothermal. Les NTs de TiO<sub>2</sub> ont été suspendus dans une solution aqueuse contenant différente concentrations de nitrate de zinc et d'ammoniaque, suivi par un chauffage à 80° C -100° C et 160° C pendant 24h.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser les nanofilms préparés notamment la diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie Raman microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) et analyse dispersive en énergie (EDS).

L'analyse par diffraction X des nanofilms de  $TiO_2$  dopé par Sn montre que le matériau final cristallise dans les structures anatase et rutile et ceci quel que soit la quantité du dopant. Par contre les spectres des rayons X de  $TiO_2$  dopé par Zn (ZnO/TiO<sub>2</sub>) identifient la phase anatase pour TiO<sub>2</sub> et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO.

Les spectres Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, ils montrent une série des bandes de vibration correspond à la cristallisation des phases anatase et rutile pour  $TiO_2$  et la phase wurtzite hexagonale pour ZnO. La morphologie des films montre un réseau de nanotubes de haute densité, bien ordonnée et uniforme. Les diamètres de ces nanotubes vont de 60 nm à 95 nm.

L'analyse EDS, ainsi que XPS révèle les éléments O, Zn, Ti et Sn existaient dans les dépôts obtenus.

Le mécanisme de formation de nanotubes de  $TiO_2$  et le mécanisme de croissance de ZnO est discuté dans cette étude.

Ces nanocomposites ont été utilisées comme nanocouche active dans les dispositifs de détection d'hydrogène. Les caractéristiques de détection d'hydrogène du nanocomposite sont analysées en mesurant les réponses de capteurs ( $I_{gaz}/I_{air}$ ) à la température de 100° C et 160° C. La sensibilité qui augmente avec l'augmentation de la température est d'environ 1,48 à 160° C et 1,31 à 100° C. Le mécanisme de détection du capteur de nanocomposite peut s'expliquer par la chimisorption de H<sub>2</sub> sur la surface du nanotube hautement actif.

**Mots clés :**  $ZnO/TiO_2$ , Nanocomposite, ZnO nanorods, TiO<sub>2</sub> nanotubes, ZnO dopé Sn, Détection d'hydrogène, capteurs de gaz, Oxydation anodique, processus hydrothermal.