

Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel

Faouzi HANINI^{1*}, Abderrahmane BOUABELLOU¹, Yacine BOUACHIBA¹, Fouad KERMICHE¹, Adel TAABOUCHE¹ et Kamel BOUKHEDDADEN²

¹Laboratoire Couches Minces-Interfaces, Université Constantine 1, 25000, Algérie

²Groupe d'Etudes de la Matière Condensée, Université de Versailles/St. Quentin en Yvelines, UMR-CNRS 8635, 45 Avenue des Etats Unis F78035 Versailles Cedex, France

* Correspondance, courriel : haninifaouzi@gmail.com

Résumé

Des couches minces de TiO₂ dopé au cuivre ont été préparées par la méthode Sol-Gel et déposées selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons monocouches dopés 0, 3 et 7 % at. cuivre ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie ellipsométrique (SE) et spectroscopie UV-Visible. La structure des films est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). La transmittance est de l'ordre de 75 % dans le visible et l'énergie de la bande optique interdite varie de 3,3 à 2,97 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et de la densité de remplissage augmentent avec l'augmentation du dopage en cuivre qui se situe dans l'intervalle 0 à 7 % at. La caractérisation électrique, réalisée à l'aide de la technique de deux pointes, a donné une conductivité électrique maximale de 1,29 (Ωcm)⁻¹ obtenue pour le film dopé à 7 % Cu.

Mots-clés : TiO₂, anatase, indice de réfraction, gap optique, sol-gel.

Abstract

Structural, optical and electrical properties of Cu-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel method

Cu-doped TiO₂ (Cu:TiO₂) thin films were deposited by sol-gel method on glass substrates. Structural, optical and electrical properties of undoped and copper doped TiO₂ films were studied by means of X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry (SE), UV-Visible spectroscopy, and resistivity (conductivity) measurements. The obtained films are polycrystalline of anatase structure with (1 0 1) plan as preferential orientation. The surfaces of Cu-doped TiO₂ films are smoother than undoped TiO₂ films. The optical transmittance of samples is about 75 % in the visible region. The optical band gap undergoes a blue shift from 3.3 to 2.97 eV for undoped and 7 at. % Cu doped TiO₂ respectively. The values of the refractive index and the packing density increase, with increasing copper doping. The electrical characterization shows a maximum electrical conductivity of 1.29 (Ω cm)⁻¹ obtained for the film doped with 7 at.% Cu.

Keywords : TiO₂, anatase, refractive index, optical band gap, sol-gel.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau unique en raison de ses propriétés souples qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment pour la photocatalyse, les revêtements antireflets [1], les guides d'ondes optiques [2], les cristaux photoniques [3], les dispositifs à base de structures métal/ferroélectrique/isolant/semi-conducteur [4]. Le dioxyde de titane cristallin (TiO_2) existe sous trois formes différentes: anatase, rutile et brookite. Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase la plus active du point de vue photocatalytique [5,6]. Toutefois, cette activité se restreint à l'utilisation des rayonnements ultraviolets, qui représentent 3 à 5 % de la lumière solaire atteignant la terre [7]. C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour. Cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage qui déplace la bande d'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'onde «Redshift», en introduisant des niveaux d'impuretés et de défauts dans la structure électronique de la bande interdite, dont la nature, disons-le est primordiale.

Cependant, les performances des couches minces d'une manière générale, et celles de TiO_2 en particulier, dans ces domaines d'application sont le plus souvent dictées par la nécessité d'un indice de réfraction de plus en plus élevé, un coefficient d'absorption le plus bas possible et une surface plus polie. Or, tout cela n'a été faisable qu'avec les avancées technologiques enregistrées dans le domaine du dépôt de couches minces par l'utilisation de plusieurs techniques physiques de dépôt telles que la pulvérisation réactive [8], l'évaporation par faisceau d'électrons [9] et le dépôt par arc [10,11]. Aussi, est-il devenu impératif de maîtriser les processus d'élaboration de tels matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés. Parmi ces techniques de dépôt, le procédé Sol-Gel nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante au vu du rapport qualité (cristalline) des couches obtenus au regard coût de revient. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration du cuivre sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques des couches minces de TiO_2 obtenues par la voie Sol-Gel associé au procédé « dip-coating » (trempage-tirage). A cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons dopés à 0, 3 et 7 % au cuivre déposés sur des substrats en verre.

2. Procédure expérimentale

Les couches minces de TiO_2 dopé au cuivre ont été préparées à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane à 97 % produit par ALDRICH: $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, auquel est adjoint de l'isopropanol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ permettant de diluer le composé précédent et de l'acide acétique CH_3COOH , qui stabilise l'isopropoxyde de titane en le complexant. Enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. La solution obtenue est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Son dopage (en pourcentage atomique) avec l'élément du cuivre (0 %, 3 %, 7 %) est réalisé au moyen d'un précurseur adéquat (du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 98 %) qui est ajouté directement avant le méthanol. Les substrats de verre ont été immergés dans la solution préparée par la voie sol-gel, avec une vitesse de 12 cm/min et séchés à 100°C pendant 15 min. Enfin, Après avoir élaboré les couches minces de $\text{TiO}_2:\text{Cu}$, il est ensuite procédé à leur caractérisation structurale, microstructurale optique et électrique. La diffraction des rayons X (XRD—Siemens D8), la microscopie à force atomique (AFM—Pacific Nanotechnology), l'ellipsométrie spectroscopique (ES—Horiba J. Y. Ellipsometer UVISEL) dans la gamme [260 nm:1000 nm] et spectrophotométrie UV-visible

(3101PC- SHIMADZU) ainsi que la technique de deux pointes sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre dans la présente étude.

Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne du grain dans une couche mince. En faisant l'hypothèse que les grains sont sphériques, la relation de Scherrer [12], permet la détermination du diamètre moyen au travers de l'expression suivante:

$$D_{(nm)} = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D'où, D—le diamètre moyen du grain, λ —la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), β —la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, θ —l'angle de diffraction.

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée. Les épaisseurs mesurées de nos films ($\text{TiO}_2\text{:Cu}$) se situaient entre 187 nm et 195 nm.

A partir des valeurs du coefficient d'extinction k de la couche mince, obtenu par mesures ellipsométriques, on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la relation suivante:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (2)$$

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [13,14], où E_g est relié au coefficient d'absorption par:

$$(\alpha E)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est exprimé en eV, $E=h\nu$ est l'énergie du photon en eV.

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de deux pointes. Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm et repose sur la mesure d'un courant électrique traversant le couche TiO_2 générée par l'application d'une différent potentiel.

3. Résultats et discussion

3-1. Propriétés structurales

La **Figure 1** illustre les diagrammes de diffraction de rayons x des échantillons monocouches préparés sur lames de verre (TiO_2 /verre), recuits à 500°C pendant 2h et dopés au cuivre: 0 %, 3 %, 7 % at. A partir de la **Figure 1** on constate que les échantillons montrent un seul pic correspondant à la phase anatase avec le plan (101) [15]. La présence éventuelle des pics de diffraction d'un oxyde de cuivre (Cu_2O ou CuO) n'était pas détectée par diffraction de RX (**Figure 1**). La taille moyenne des cristallites a été estimée d'après les acquisitions en θ - θ en employant la formule de Scherrer (Equation 1) à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (101) de TiO_2 anatase. La valeur typique trouvée pour le diagramme de la **Figure 1** est 23 nm pour de $\text{TiO}_2\text{:Cu}$. La taille moyenne des cristallites de TiO_2 est entre 20.35 à 24.54 nm (**Tableau 1**). L'augmentation de la teneur en Cu des couches ne change pas significativement la taille moyenne des cristallites de TiO_2 , ce qui est en accord avec une étude antérieure [16].

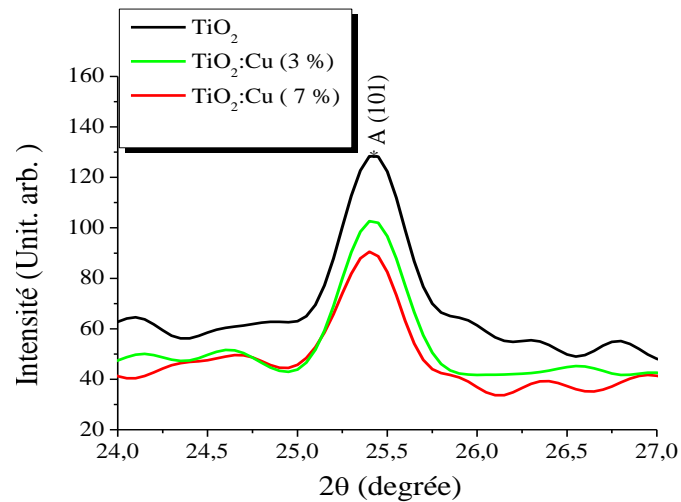


Figure 1 : Spectre de diffraction X de films minces TiO_2 dopés Cu et déposés sur un substrat de verre enregistré pour la seule raie anatase (101)

Tableau 1 : Propriétés structurales de couches minces de $TiO_2:Cu$

Paramètre	Résultat standard	Résultats étudiés		
		Echantillon		
	TiO_2 -anatase (21-1272)	$TiO_2:Cu$ 0 % at.	$TiO_2:Cu$ 3 % at.	$TiO_2:Cu$ 7 % at.
2θ (°)	25.45	25.40	25.42	25.45
d (nm)	3.521	3.521	3.497	3.479
D (nm)	--	20.35	22.73	24.54

Les données ont été estimées par rapport au pic le plus intense de l'anatase (1 0 1) [15] à $2\theta = 25,453^\circ$, d-la distance interréticulaire, D-la taille de grain.

Les **Figures 2a, b et c**, ci-dessous représentent les images AFM, topographiques de TiO_2 dopé Cu 3 % et 7 % at. Cu., recuits à $500^\circ C$ pendant 2 heures. La préparation des films a été effectuée sur des substrats de verre. Les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en relief de la structure granulaire. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces de l'ordre $2.34 \mu m \times 2.34 \mu m$. La **Figure 2.a** met en évidence la présence d'une structure fortement poreuse à laquelle est associée une surface rugueuse constituée de gros grains avec l'aspect d'une forme plus ou moins régulière et dont la taille ne doit pas dépasser les $0.23 \mu m$.

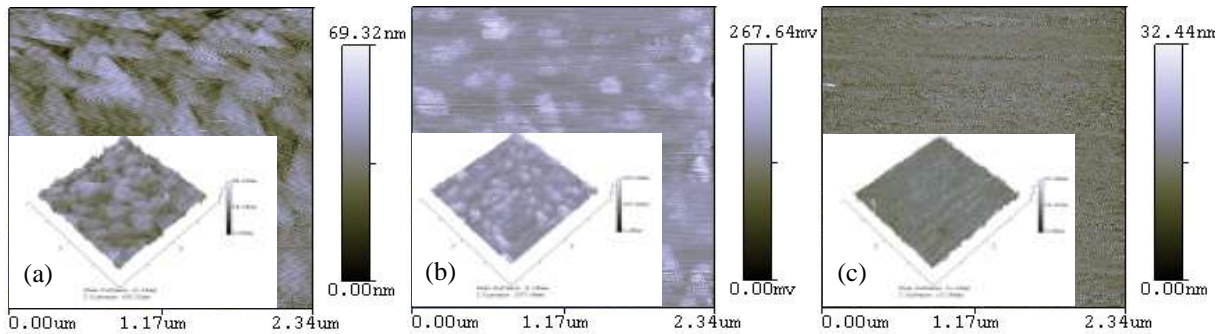


Figure 2 : Images AFM topographiques de TiO_2 dopé Cu : (a) 0% at. Cu, (b) 3% at. Cu et (c) 7% at. Cu., recuits à $500^\circ C$

La rugosité arithmétique moyenne (Rms) de la surface de TiO_2 dopé Cu a été calculée pour une zone de numérisation de l'ordre de $5,47 \mu m^2$. Il en ressort que les films minces TiO_2 non-dopés montrent d'importantes valeurs de la rugosité moyenne de surface (Rms) et dont la valeur moyenne a été évaluée à environ 6,23 nm en comparaison avec celles des couches minces de TiO_2 dopé. En effet, la rugosité arithmétique moyenne passe de 6,23 nm pour un échantillon non-dopé à 3.04 nm pour un échantillon dopé 3 % at.Cu, ensuite à 2.02 nm pour un échantillon fortement dopé, 7% at. Cu. La **Figure 3**, qui représente l'évolution du profil de la rugosité moyenne en fonction de la teneur en Cu, affiche une courbe particulièrement rectiligne, où la rugosité arithmétique moyenne semble diminuer d'une manière proportionnelle au taux de dopage en cuivre, ce qui confirme bien l'observation AFM pour les images Figure 2.a, b et c. En effet, le début de cristallisation observé pour l'échantillon non-dopé, traité à $500^\circ C$, semble bien se confirmer pour l'échantillon à 3 %, où le contour des grains est plus marqué, donnant lieu à une surface plus lisse pour l'échantillon à 7%. Ceci, traduit le fait que le processus de cristallisation a atteint ses limites avec une résorption importante des pores et une diminution conséquente de l'épaisseur de la couche TiO_2 dopée.

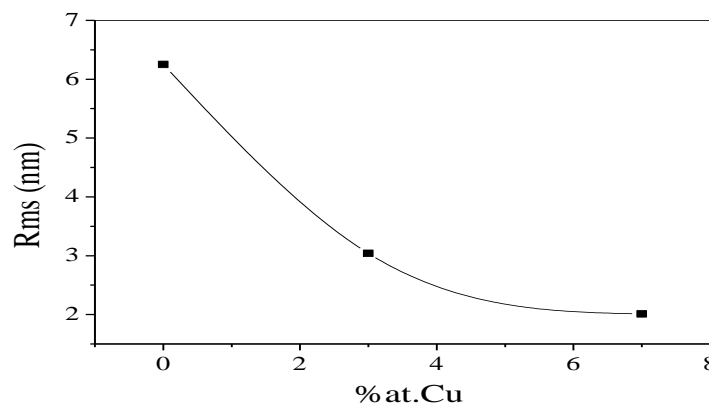


Figure 3 : Evolution de la rugosité moyenne (Rms) en fonction de la teneur en cuivre

En résumé, l'addition du cuivre jusqu'à 7 % peut avoir un effet bénéfique sur l'état de surface des couches minces de TiO_2 . Elle permet, entre autres, d'éliminer la porosité induite par le procédé même d'élaboration des couches minces en favorisant l'effet de la cristallisation par une meilleure densification de la structure, d'où la diminution de l'épaisseur de la couche.

3-2. Propriétés optiques

Afin de comprendre l'effet de dopage de cuivre sur les propriétés optiques des films de dioxyde de titane, des études ont été réalisées à l'aide de transmittance optique et ellipsométrie spectroscopique dans la région UV-visible. La **Figure 4**, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de TiO_2 à différentes concentrations de cuivre. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les films minces déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. Avec l'augmentation de la concentration de cuivre, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs (**Figure 4**) indiquant la diminution du gap des films TiO_2 comme on peut le constater sur la **Figure 4**.

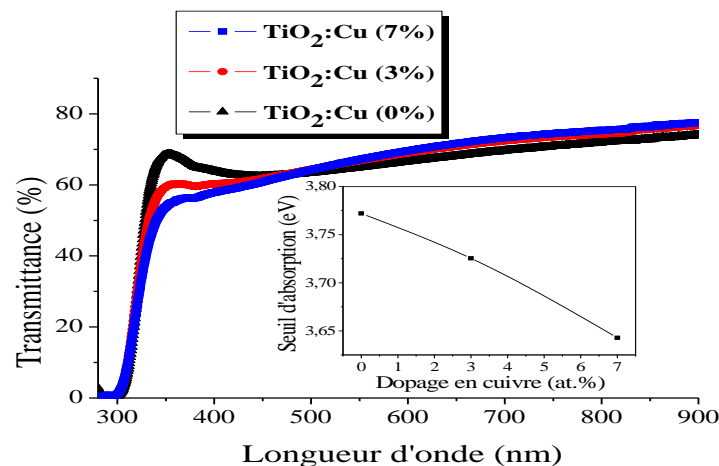


Figure 4 : Spectres de transmissions des couches minces TiO_2 pour des concentrations de 0, 3 et 7% at. Cu.

L'évolution des indices optiques n , k des échantillons (monocouches) de TiO_2 :Cu en fonction de la longueur d'onde est montrée sur la **Figure 5a et b**. Dans la région visible, la valeur de n est d'environ 2,7 à 550 nm. Des valeurs similaires ont été obtenues pour des couches minces polycristallines de TiO_2 non dopé [17]. La connaissance des caractéristiques spectrales $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ de la couche mince est important d'un point de vue pratique dans la conception des paramètres optiques pour l'application de la photonique. Il faut aussi noter que la réponse ellipsométrique du phénomène de réfraction est sensible à la rugosité de surface (**Figure 3**). L'effet de dopage entraîne des contraintes mécaniques sur la surface dont le rôle serait probablement de relaxer la surface. Ceci affecte la rugosité qui, à son tour, affecte la réponse ellipsométrique de l'indice de réfraction. En dépit de ces considérations, il est observé la aussi un redshift du coefficient d'extinction avec le taux de dopage en Cu, en bon accord qualitatif avec les résultats de transmittance.

L'indice de réfraction des couches augmente avec une l'augmentation simultanée de bande interdite optique.

Il ressort clairement du **Tableau 2** que l'indice de réfraction des films augmente avec le taux de dopage en cuivre, ce qui traduit probablement l'augmentation de la densité du film. Au demeurant, la corrélation de l'indice de réfraction et la densité du film pourrait facilement être expliqué par la relation de Clausius-Mossotti [18].

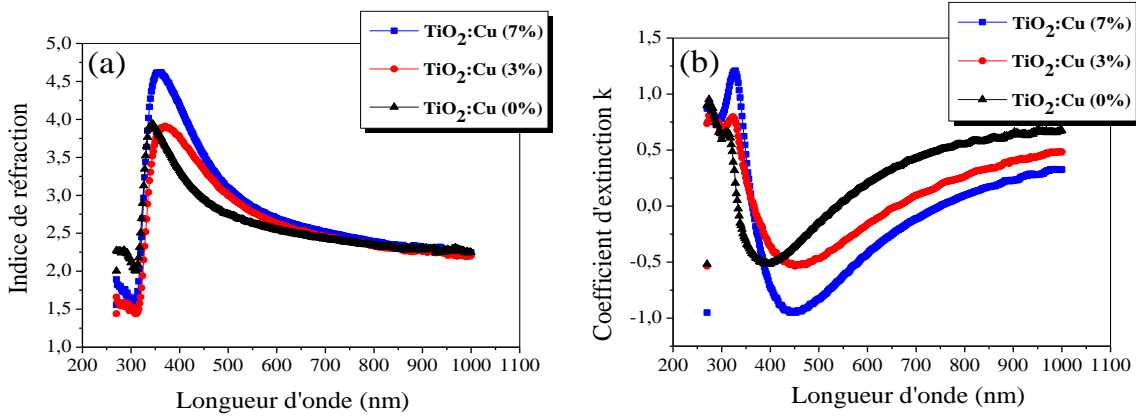


Figure 5 : Indices optiques de $TiO_2:Cu$ en fonction de longueur d'onde, obtenues par SE : (a) Indice de réfraction 'n' et (b) Coefficient d'extinction 'k'.

Tableau 2 : Indice de réfraction et de largeur de bande de $TiO_2:Cu$ films déterminées par ellipsométrie spectroscopique

dopage en % at.Cu	Indice de réfraction n à 550 nm	gap E_g (eV)
0	2.62	3.30
3	2.77	3.01
7	2.83	2.97

La densité de remplissage (par rapport à la phase anatase) des films a été calculée à partir des valeurs de l'indice de réfraction. La **Figure 6** représente la variation de la densité de remplissage et de l'indice de réfraction de films $TiO_2:Cu$ en fonction de la concentration de cuivre. On voit que la densité de remplissage des films augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de cuivre. Ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé. A partir des valeurs du coefficient d'extinction k , nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [19,20]. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 7**.

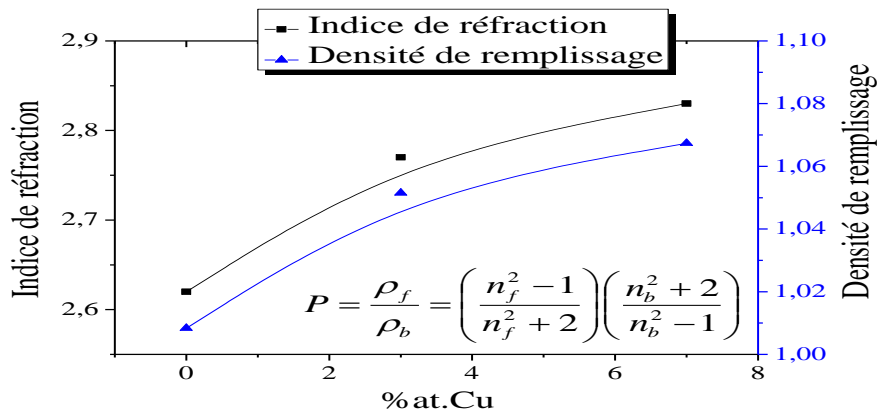


Figure 6 : Variation de l'indice de réfraction à 550 nm et de la densité de remplissage en fonction du dopage en cuivre

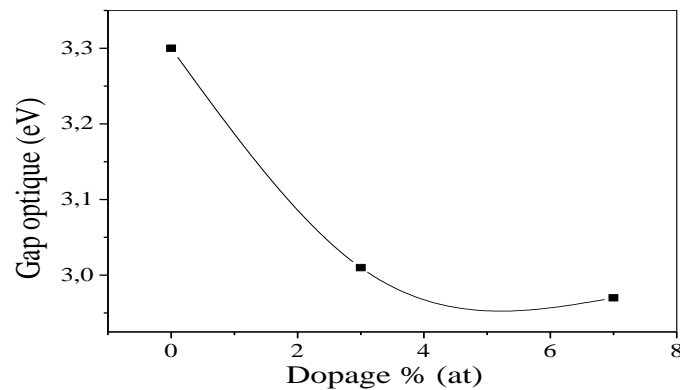


Figure 7 : Variation du gap optique de films minces $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ en fonction du taux de dopage en Cu.

Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3,3 eV pour TiO_2 pur jusqu'à 2,97 eV pour TiO_2 dopé à 7 % at. Cu. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par L. S. Yoong et al. [21] et qui varient entre 3,2 eV et 2,8 eV. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films TiO_2 [22-24].

3-3. Propriétés électriques

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R , de la couche intrinsèque, ainsi que de paramètres géométriques, tels que la distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , ainsi que la section, w , de la couche conductrice. La conductivité σ est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \quad (4)$$

où $S = w \cdot d$ (w : largeur de l'électrode et d : épaisseur du film à caractériser).

Sur la **Figure 8** nous avons reportés les courbes $I(V)$ pour les couches minces obtenues par trempages dans la solution de concentration 0 %, 3 % et 7 % at.Cu et recuites pendant 2 heures aux températures de 500°C.

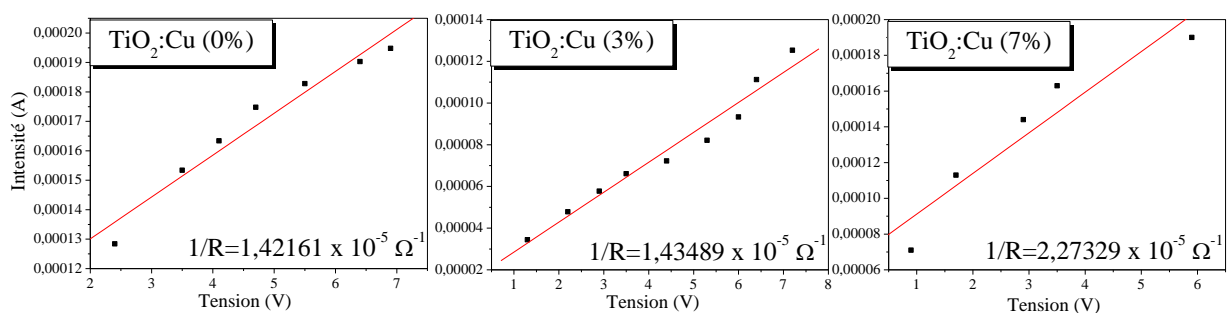


Figure 8 : Courbes $I(V)$ des couches minces en fonction de la tension pour 0%, 3% et 7% at. Cu

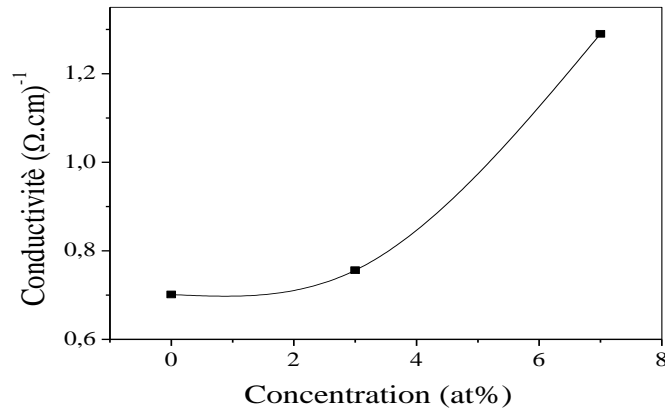


Figure 9 : *Courbe de variation de la conductivité en fonction du taux de dopage en cuivre*

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [25], $V=RI$.

Les résultats obtenus (**Figures 8 et 9**), mettent en évidence une diminution régulière et monotone de la résistivité (le rapport $1/R$ passe de $1,42 \times 10^{-5}$ pour 0 % at. Cu à $1,43 \times 10^{-5}$ pour 3 % at. Cu pour se terminer à $2,27 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ pour 7 % at.Cu), ce qui correspond à une augmentation de la conductivité électrique des films de $TiO_2:Cu$ en fonction du taux de dopage (Cu). Celle-ci atteint sa valeur maximale de $0,81 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ pour un dopage de 7 % at.Cu. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée comme due à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Cu^{2+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Ti^{4+} [26]. De plus, certains auteurs [27] ont signalé que la mobilité électronique est tributaire de la taille des grains. Il se trouve, que l'intervalle de température utilisé dans nos investigations favorise le grossissement du grain, tel que nous l'avons trouvé par AFM et par rayon-X. Ainsi, il est intéressant de voir que l'augmentation de la conductivité permet de bien corrélérer les résultats obtenus par diffraction X avec les propriétés optiques des couches minces TiO_2 dopées.

4. Conclusion

Cette étude a été consacrée à l'effet de la concentration d'un dopage par le Cu sur les propriétés structurales, optiques et électriques de films minces de TiO_2 recuits à une température de l'ordre de $500^\circ C$. Nous avons pour cela utilisé un panel de méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie de transmission optique (UV-Vis), l'ellipsométrie spectroscopique (SE), la microscopie à force atomique (AFM) et la technique de deux pointes pour les mesures électriques. Notre étude fait ressortir les résultats suivants : (i) les films déposés de TiO_2 non dopés et dopés au Cu ont montré une orientation préférentielle selon la direction (101), (ii) la rugosité moyenne des échantillons diminue pour les échantillons dopés, (iii) les couches obtenues montrent une forte transmittance de l'ordre de 60 à 75% dans le visible et opaques dans l'UV, (iv) une augmentation notable de la conductivité électrique est obtenue en fonction du taux de dopage en Cu, avec une conductivité électrique maximale de $1,29 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ pour les films dopés 7 % Cu.

Références

- [1] - S. H. J. CONG, J. K. KIM, S. H. SHIM, B. T. LEE, "Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating", *Vacuum* 76 (2004) 507-515.
- [2] - Z. JIWEI, Y. TAO, Z. LIANGYING, Y. XI, "The optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process", *Ceram. Int.* 25 (1999) 667-670.
- [3] - K. M. CHEN, A. W. SPARKS, H. C. LUAN, D. R. LIM, K. WADA, L. C. KIMERLING, "SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method", *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3805-3807.
- [4] - C. BYUN, Y. KIM, W. J. LEE, B. W. LEE, "Effect of a TiO₂ Buffer Layer on the C-V Properties of Pt/PbTiO₃/TiO₂/Si Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5588-5589.
- [5] - R. J. GONZALEZ, R. ZALLEN, and H. BERGER, "Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂", *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 7014-7017.
- [6] - H. KOMINAMI, J. I. KATO, S. Y. MURAKAMI, Y. KERA, M. INOUE, T. INUI and B. OHTANI, "Synthesis of titanium(IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106 (1999) 165-171.
- [7] - N. SERPONE, "Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? ", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24287-24293.
- [8] - D. MARDARE, P. HONES, "Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements", *Mater. Sci. Eng. B* 68 (1999) 42-47.
- [9] - T. MODES, B. SCHEFFEL, C. METZNER, O. ZYWITZKI, E. REINHOLD, "Structure and properties of titanium oxide layers deposited by reactive plasma activated electron beam evaporation ", *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 306-309.
- [10] - M. ZHANG, G. LIN, C. DONG, L. WEN, "Amorphous TiO₂ films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating", *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7252-7258.
- [11] - Z. ZHAO, B. K. TAY, G. YU, "Room-Temperature Deposition of Amorphous Titanium Dioxide Thin Film with High Refractive Index by a Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique", *Appl. Opt.* 43 (2004) 1281-1285.
- [12] - B. D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1978, p. 99.
- [13] - L. MIAO, P. JIN, K. KANEKO, A. TERAJ, N. NABATOVA-GABAIN and S. TANEMUA, "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering", *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 255-263.
- [14] - M. M. ABDEL-AZIZ, I. S. YAHIA, L. A. WAHAB, M. FADEL and M. A. AFIFI, "Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO₂ and Ti₂O₃ thin films ", *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8163-8170.
- [15] - Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1969 card 21-1272.
- [16] - C. HE, Y. YU, X. HU, A. LARBOT, "Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films", *Applied Surface Science* 200 (2002) 239-247.
- [17] - J. AARIK, A. AIDA, A. A. KIISLER, T. UUSTARE, V. SAMMELSELG, "Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films", *Thin Solid Films* 340 (1999) 110-116.
- [18] - C. KITTEL, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [19] - Lixiang MAI, Chunming HUANG, Dawei WANG, Zhiguang ZHANG, Yinyue WANG, "Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films ", *Applied Surface Science* 255 (2009) 9285-9289.

- [20] - S. MAHANTY, S. ROY, Suchitra SEN, “Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol–gel TiO₂ thin films”, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 77–81.
- [21] - L. S. YOONG, F. K. CHONG, BINAY K. DUTTA, “Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light”, *Energy* 34 (2009) 1652–1661.
- [22] - M. SUBRAMANIAN, S. VIJAYALAKSHMI, S. VENKATARAJ, R. JAYAVEL, “Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol–gel process”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776–3782.
- [23] - W. LI, Y. WANG, H. LIN, S. ISMAT SHAH, C. P. HUANG, D. J. DOREN, Sergey A. RYKOV, J. G. CHEN, M. A. BARTEAU, “Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4144-4145.
- [24] - N. SMIRNOVA, A. EREMENKO, O. RUSINA, W. HOPP, L. SPANHEL, “Synthesis and Characterization of Photocatalytic Porous Fe³⁺/TiO₂ Layers on Glass”, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 21 (2001) 109-113.
- [25] - P. GASTALDO, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [26] - M. A. MALATI and W. K. WONG, “Doping TiO₂ for solar energy applications”, *Surface Technology*, 22 (1984) 305–322.
- [27] - Kuyyadi P. BIJU, Mahaveer K. JAIN, “Effect of crystallization on humidity sensing properties of sol–gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2175–2180.