



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**  
**Filière : Génie des procédés**  
**Spécialité : Génie procédés de l'environnement**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Meziani omelkheir**

Le : lundi 27 juin 2022

**L'effet de molarité de précurseur sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) élaborées par voie sol-gel (dip-coating).**

---

## Jury :

Dr .	REHALI HANANE	MCA	Université de Biskra	Présidente
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	DJEBABRA SIHEM	MCB	Université de Biskra	Examinatrice

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



*Dédicace*

*Ce travail a été fait grâce à ALLAH Tout-Puissant*

*Une dédicace particulière à mon cher père Abd El Nacer , mon soutien,  
ma force, c'est ce que je suis devenu maintenant et bien sûr ma chère mère  
FATMA , qui, grâce à ses prières, ses encouragements et ses sacrifices,  
a réussi mes études.*

*A ceux qui me sont chers*

*Mes frères Aymen et Riyad , Saad*

*Mes chères soeurs, Mariem , Salsabile, Aridje, Ritadje*

*A mes oncles*

*A mes tantes*

*A toute la famille Meziani et Guerzou*

*A ma deuxième famille et amis de ma vie*

*Amira, Rabiaa, L. Aicha, J. Aicha, B. Aicha, Amina, Doba ,  
bouthaina , Leila, , Kanza, Sara, Nada, Touta, kholoud, joumana,  
Massilya, Yousra, Janat.*

*S.B*

*Que ALLAH bénisse notre amitié.*

*A tous mes camarades de classe*

*Et A tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin A la réalisation de ce  
travail*

## Remerciements

Je tiens avant toute chose, à remercier **ALLAH** et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Je tiens à remercier Madame **Dr.Rehali Hanane**, d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à Madame **Dr.Djebabra Sihem**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement, mon encadreur Mr. le **Dr. GUETTAF TEMAM Elhachmi**, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avoir guidé et encouragé pendant toute la durée du travail. J'exprime mes sincères remerciements à tous les profs qui m'ont enseigné dans l'université de Biskra.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Sommaire

---

Sommaire	
Le titre	page
Dédicaces	
Remerciements	
Liste de tableaux	
Liste de figure	
Liste de abréviations	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Etude générale sur couches minces Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
I.1.Oxyde de Bismuth (III)	2
I.1.1.Définition Oxyde de Bismuth (III)	2
I.1.2. Structures cristallines de L'Oxyde de Bismuth (III)	3
I.2. Généralités sur les couches minces	4
I.2.1. Définition d'une couche mince	4
I.2.2. Application des couches minces	4
I.2. 3. Méthodes d'élaboration des couches minces	5
I.2. 3.1. Méthodes physiques	6
I.2. 3.1.1. Méthodes physiques de dépôt PVD	6
I.2. 3.2. Méthodes chimiques	7
I.2. 3.2.1.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	7

## Sommaire

---

I.2. 3.2.2. Dépôt par spray pyrolyse	8
I.2.3.2.3.Dépôt par électrodéposition	9
I.2. 4. Sol-Gel	10
I.2. 4.1. La méthode sol-gel	10
I.2. 4.2.Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	10
I.2. 4.3. Le principe de la méthode sol-gel	11
I.2. 4.4.Mécanismes réactionnels de la méthodes Sol-Gel	12
I.2. 4.4. 1. Hydrolyse	12
I.2. 4.4. 2. Condensation	13
I.2. 4.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	13
I.2.5.Méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel	14
I.2.5.1. Dip-Coating	14
I.2.5.2. Spin-coating	15
I.2.6. Application d'Oxyde de Bismuth	15
I.2.7.Préparation de la solution de déposition	16

## Sommaire

---

Chapitre II : Techniques Expérimentales	
II.1.Elaboration Des Couches Minces	17
II.1.1. Préparation de la solution de trempage	17
II.1.1.1. Le précurseur	17
II.1.1.2.Solvant	17
II.1.1.3.Catalyseur	18
II.1.1.Etapes de la préparation de la solution $\text{Bi}_2\text{O}_3$	19
II.1. 2.Substrat utilisé	19
II.1. 2.1.Nettoyage des substrats	20
II.1.3.Dépôt des couches minces $\text{Bi}_2\text{O}_3$	20
II.1.4.Le recuit des couches minces	21
II.2. Caractérisation des couches minces	24
II.2. 1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX	24
II.2.1.1.Taille des cristallites	25
II.2.2.La spectroscopie UV-visible	26
• Gap optique	27
II.3. Application photocatalytique des couches minces d'oxyde de bismuth	28

## Sommaire

---

<b>Chapitre III .Résultats et discussion</b>	
III.1. Les propriétés structurales	30
III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	30
III.1.2. Taille des cristallites	31
III.2.Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE	32
III.2.1.Analyse des spectres de transmittance	32
III.2.2.Gap optique	33
III.2.3.Analyse des specters d'absorbance	34

## Liste des Tableaux

---

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau I.1	Différentes degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes Correspondants	2
Tableau II.1	Propriétés du Bismuth(III) nitrate pentahydrate	17
Tableau II.2	Propriétés du d'acide nitrique	18
Tableau II.3	Propriétés du PEG (polyéthylène glycol)	18
Tableau II.4	Propriétés d'acide citrique	19
Tableau II.5	Conditions opératoires de déposition des couches minces $\text{Bi}_2\text{O}_3$	20

## Liste Des figures

---

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure I.1	Bismuth(III) nitrate pentahydrate	2
Figure I.2	Températures de transformation des différents phases de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	3
Figure I.3	Techniques de dépôt des couches minces	6
Figure I.4	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	7
Figure I.5	Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement	8
Figure I.6	Dispositif expérimental de spray pyrolyse	9
Figure I.7	Montage expérimental de l'électrodéposition	10
Figure I.8	Configuration obtenues à partir de la transition sol-gel	11
Figure I.9	Deux voies de synthèse sol-gel	12
Figure I.10	Schématisation du processus d'hydrolyse	13
Figure I.11	Les différents étapes de la techniques dip-coating	15
Figure I.12	Les 4 étapes de dépôt par la techniques spin-coating	15
Figure II.1	Schéma de la structure moléculaire du Bismuth (III) nitrate pentahydrate	17
Figure II.2	Les étapes de la préparation du sol-gel	19
Figure II.3	La boite des substrats	20
Figure II.4	Les étapes de réglage	21
Figure II.5	Four à mouffle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.	22

## Liste Des figures

---

Figure II.6	Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de bismuth	23
Figure II.7	Principe du diffractomètre (DRX)	25
Figure II.8	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux	27
Figure II.9	Détermination du gap optique selon la méthode de tauc	28
Figure II.10	Le Bleu de méthylène avant et après l'irradiation solaire	29
Figure III.1	Diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth	30
Figure III.2	La taille des cristallites des couches minces d'oxyde de bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth	31
Figure III.3	Variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de bismuth en fonction de la concentration de trinitrate de bismuth	32
Figure III.4	Le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.	33
Figure III.5	Variation de l'absorbance de BM en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.	34
Figure III.6	L'effet de la concentration de trinitrate de bismuth sur le taux de dégradation de BM sous l'irradiation solaire.	35

## Liste Des Abréviations

---

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : oxyde de Bismuth

**PEG** : polyéthylène glycol

**hν** : L'énergie d'un photon

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**h** : L'épaisseur de dépôt

**v** : Vitesse de tirage

**D** : Taille des grains en nm

**λ** : Longueur d'onde du faisceau de rayon X

**θ** : Angle de diffraction

**β** : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant

**E<sub>g</sub>** : Gap optique

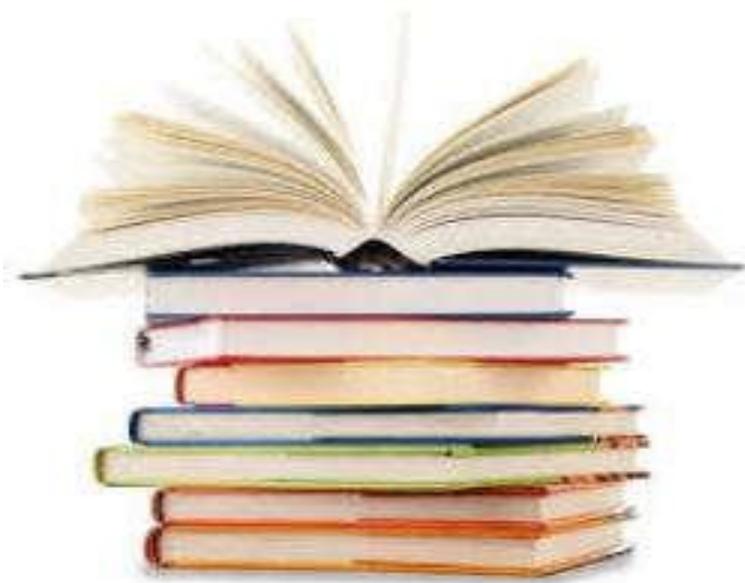
**DRX** : diffraction des rayons X

**A** : Coefficient d'absorption

**T** : Transmittance

**h k l** : Plans réticulaire.

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*



# Introduction générale

---

Beaucoup d'attentions ont été accordées aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces OTC ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectroniques [1].

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  a trouvé des applications potentielles dans divers domaines technologiques, y compris les revêtements optiques, piles à combustible à oxyde solide, détection de gaz, conduction ionique, catalyse hétérogène et photocatalyse [2].

Le trioxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) sous la forme des couches minces est un matériau intéressant, avec une grande bande interdite, un indice de réfraction et une permittivité diélectrique élevés, ainsi qu'une photoconductivité et une photoluminescence remarquables.

Les oxydes de bismuth ont une importance pertinente pour la technologie moderne à l'état solide, en raison de leurs propriétés particulières : ils sont largement utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, les revêtements optiques et la fabrication de verre céramique transparent.

En raison à la fois de l'intérêt expérimental et de l'importance théorique, les propriétés optiques du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ont été étudiées par un certain nombre d'auteurs [3].

Le problème posé de ce recherche est l'effet de la concentration de trinitrate de bismuth sur les propriétés structurales, et optiques des films d'oxyde de bismuth déposés par la technique dip-coating.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

**Le premier chapitre** représente les concepts liés à l'oxyde de bismuth, ses propriétés et applications. La méthode de dépôt des couches mince utilisée dans notre étude qui est la technique sol-gel par dip-coating.

**Le deuxième chapitre** est constitué de la procédure expérimentale, dans laquelle nous avons abordé la façon de préparer la solution, le dispositif de dépôt, et les méthodes de caractérisation pour sa mise en œuvre (DRX, UV-VIS) et enfin le test photocatalytique.

**Le troisième chapitre** est consacré pour les résultats, leur interprétation, en plus des conclusions aux quelles ils sont parvenus.

**Enfin**, nous clôturons notre travail par une conclusion générale sur les points principaux et les résultats obtenus.

*CHAPITRE I*

*ETUDE GÉNÉRALE*

*SUR COUCHES MINCES*

*$Bi_2O_3$*

## I.1.Oxyde de bismuth( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) :

### I.1.1.Définition oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) :

Le nitrate de Bismuth pentahydrate est un solide cristallisé blanc avec quelques reflets rougeâtres. Dur, fragile, cassant, facilement pulvérisable, il donne des vapeurs d'un bleu verdâtre et présente, comme l'antimoine, le gallium et l'eau, la particularité d'être moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide[4].



**Figure I-1** : Bismuth (III) nitrate pentahydrate .

L'oxyde de Bismuth se trouve naturellement sous forme de minerai de bismuth de formule  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV, et V avec respectivement  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{4+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ , dont le degré le plus stable est +III. Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation (**Tableau I-1**). De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stœchiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

Nombre d'oxydation	Composé stœchiométrique
+II	$\text{BiO}$
+III	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
+III, +V	$\text{Bi}_4\text{O}_7$
+IV	$\text{Bi}_2\text{O}_4$
+V	$\text{Bi}_2\text{O}_5$

**Tableau I-1**: Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes Correspondants[5].

### I .1.2.Structures cristallines d'oxyde de bismuth (III)

En 1937, pour la première fois, Sillen a étudié la structure de l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par la diffraction de rayons X, et a mis en évidence le polymorphisme de ce dernier. Il a observé quatre phases différentes pour cet oxyde. Les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Les phases  $\alpha$  et  $\delta$  sont les deux phases stables de l'oxyde de bismuth. La phase  $\alpha$ , de type monoclinique, est stable à basse température et la phase  $\delta$ , de structure cubique à face centrées, est stable à haute température la transition  $\alpha$  vers  $\delta$  s'effectue à une température de  $729^\circ\text{C}$ . La phase  $\gamma$ , de structure cubique centrée, et la phase  $\beta$ , de type quadratique, sont deux phases métastables obtenues lors de refroidissement de la phase  $\delta$ , elle se transforme en phase à basse température  $\alpha$ . La phase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase  $\alpha$  cristallise dans un réseau de type monoclinique dont les paramètres de maille sont :  $a = 5,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,51 \text{ \AA}$  et  $\beta = 112,98^\circ$ . Cette phase possède une structure apparentée à celle de la fluorine, et présentant des lacunes ordonnées avec un quart des sites oxygène libres[6].

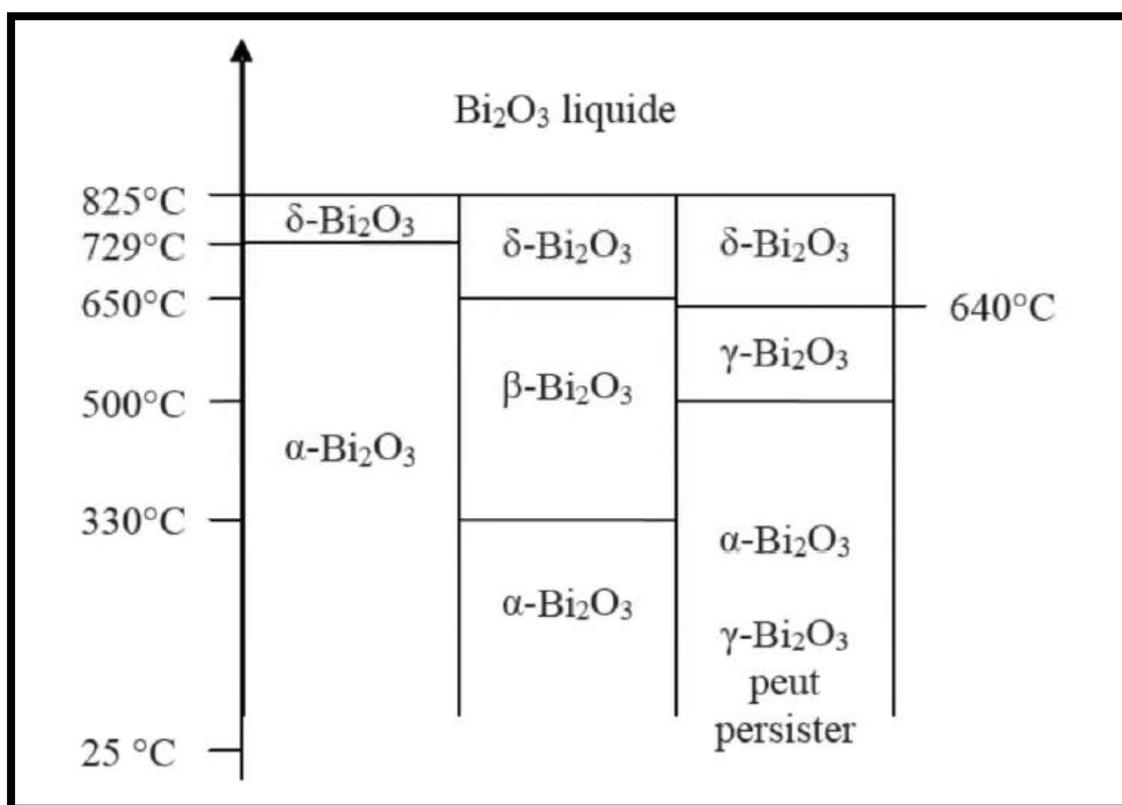


Figure I-2 : Températures de transformation des différentes phases de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ [5].

## I.2. Généralités sur les couches minces :

### I.2.1. Définition d'une couche mince :

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes du même élément à l'état massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes. Ainsi, la diminution de l'épaisseur rend le comportement de bi-dimensionnalité plus intéressant et inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minimal et le matériau retrouvera les propriétés connues du matériau massif [7].

### I.2.2. Applications des couches minces :

Les applications les plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

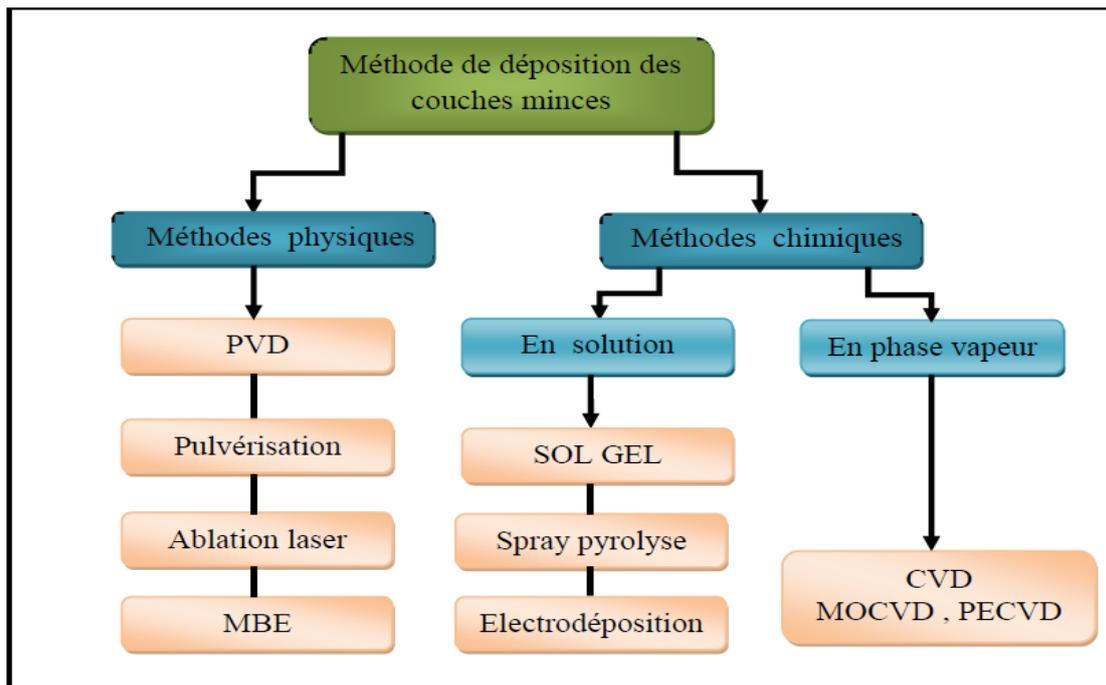
- ✓ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous : jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, LED...
- ✓ **Optique** : les applications optiques des couches minces ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflets dans les cellules solaires, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques...
- ✓ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, couches protectrices...
- ✓ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne)...

- ✓ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- ✓ **Médical** : les verres anti reflet, les lentilles de contact et les électrodes ainsi que les biocapteurs...
- ✓ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs...
- ✓ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ✓ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...[8].
- ✓ **biochimiques** qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).
- ✓ **Les applications de "structure"** pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques [9].

### I.2.3. Méthodes d'élaboration des couches minces :

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. Parmi les méthodes physiques on peut citer: le dépôt à vapeur physique dit "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. 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 et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [10].

Le diagramme suivant représente les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces:



**Figure I.3:**Techniques de dépôt des couches minces[11].

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent [11].

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- **méthodes physiques.**
- **méthodes chimiques.**

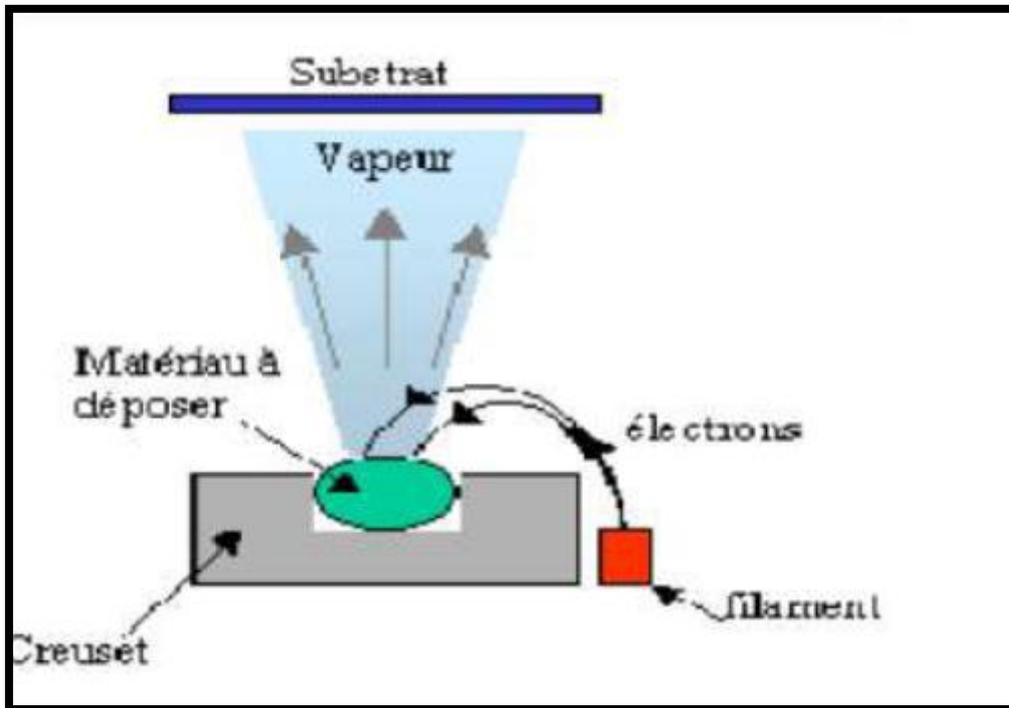
### I.2.3.1. Méthodes physiques

#### I.2.3.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur sont faciles à contrôler aussi les couches obtenues par PVD sont denses. La technique PVD est basée sur la vaporisation ou la sublimation du matériau à déposer. Celui-ci est mis dans un creuset sous vide, puis il est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau sous forme de molécules ou atomes est déposé par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapeur Déposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Les procédés PVD les plus utilisés sont :

1- Evaporation sous vide « thermique ».

- 2- La pulvérisation cathodique « sputtering ».
- 3- Évaporation par faisceau laser « ablation laser » [12].



**Figure I.4:** Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [13].

### I.2.3.2. Méthodes chimiques

#### I.2.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

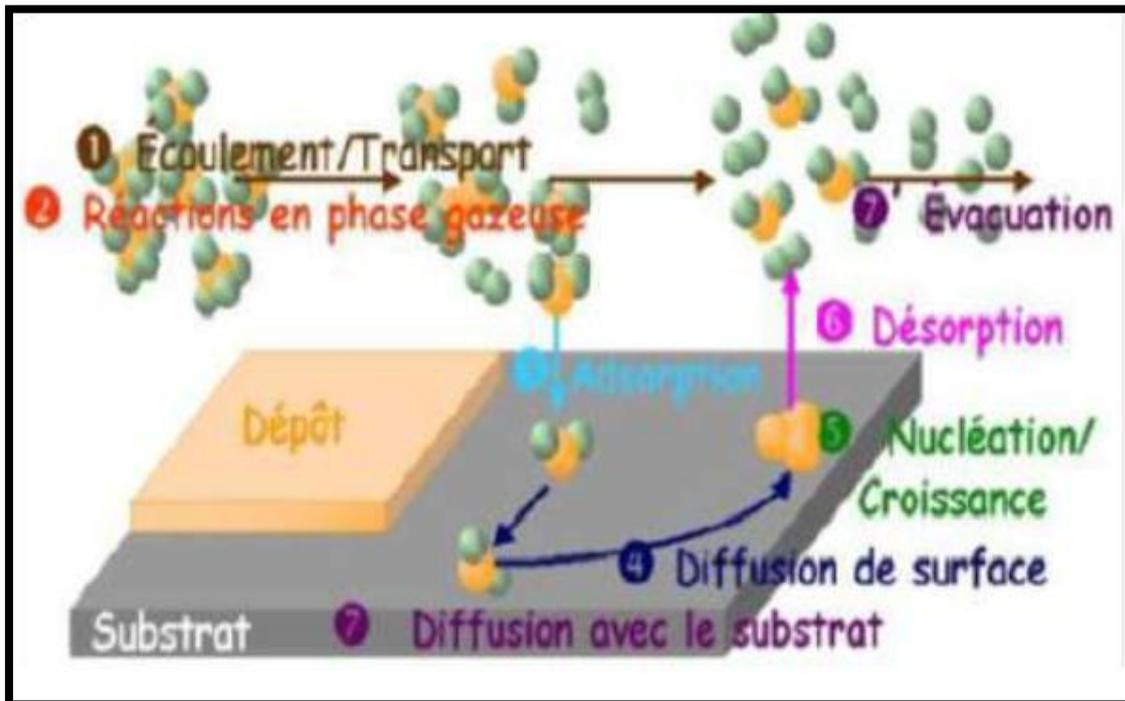
Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.

l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).

l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt. - également l'utilisation de composés inorganiques. Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés [14].



**Figure I.5** : Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [13].

#### I.2.3.2.2. Dépôt par spray pyrolyse

Ce dépôt se fait par une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer. La solution est pulvérisée soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons (Fig I.6). Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat [15].

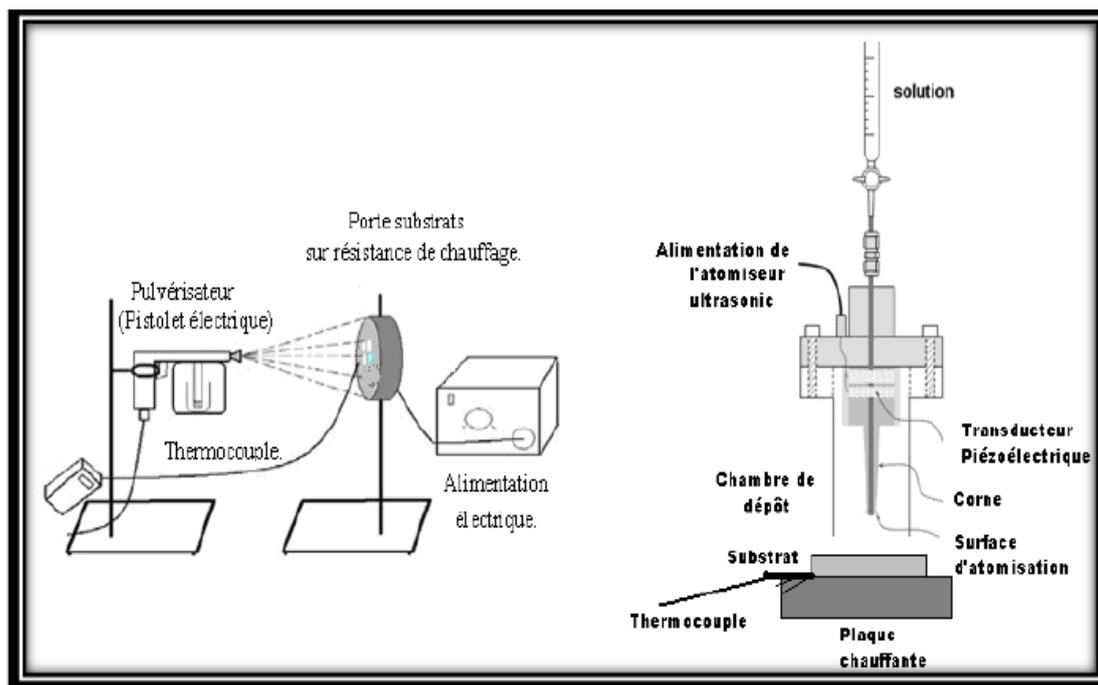
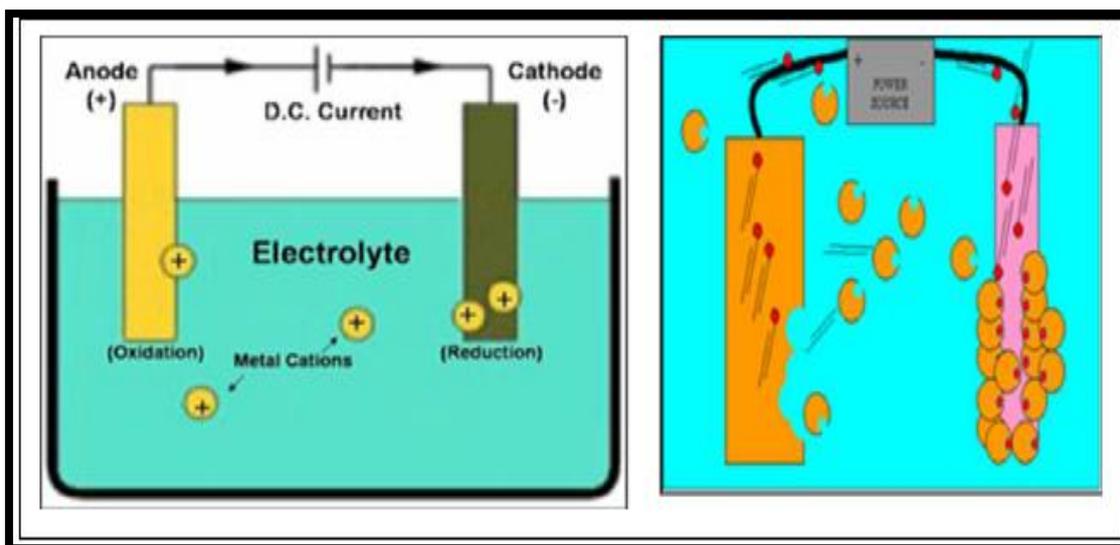


Figure I.6 : dispositif expérimental de spray pyrolyse

### I.2.3.2.3. Dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition (ou galvanoplastie) : c'est la réduction électrolytique d'un métal (M) qui va se déposer sur un substrat (métallique) :  $M^+ + e \rightarrow M$ . Les ions métalliques sont déplacés par un champ électrique pour recouvrir l'une des électrodes. Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau désiré à partir d'une solution et de recouvrir un objet conducteur d'une mince couche de ce matériau. Les deux électrodes sont immergées dans une solution appelée « électrolyte » contenant un ou plusieurs sels métalliques dissous dont les ions permettent la circulation de l'électricité. Une alimentation fournit un courant continu à l'anode, l'oxydation des atomes métalliques qui la composent et de leur permettre de se dissoudre dans la solution. A la cathode, ces ions métalliques sont alors réduits et se déposent en couche mince sur la cathode. La vitesse à laquelle l'anode est dissoute est égale à la vitesse à laquelle la cathode est plaquée [16].

De cette manière, les ions dans le bain d'électrolyte sont constamment reconstitués par l'anode (Fig.I.7).



**Figure I.7:**Montage expérimental de l'électrodéposition

## I.2.4.Sol-Gel

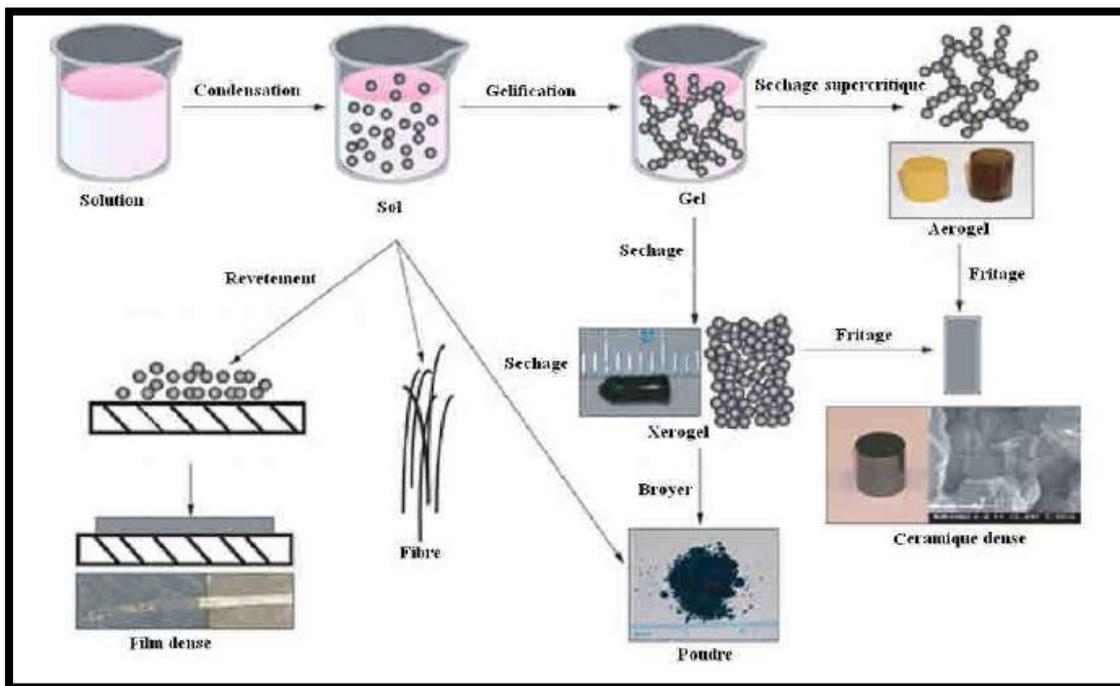
### I.2.4.1. La méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application[17].

### I.2.4.2.Les différentes étapes des procédés Sol-Gel :

L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes :

- La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film [18].



**Figure I.8** : Configurations obtenues à partir de la transition sol-gel [19].

#### I.2.4.3. Le principe de la méthode sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelés «chimie douce» , repose sur l'utilisation d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxyde a lieu en solution à une température proche de l'ambiante. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane...Même s'il est possible d'utiliser d'autres dérivés que les alcoxydes (chlorures par exemple), ceux-ci sont de loin les plus employés du fait de leur réactivités modérée et de leur grande modularité. En effet, le choix de groupement alkyle permet de moduler la réactivité de l'alcoxyde en fonction des propriétés finales envisagées pour le matériau[20].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse,

mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure[21].

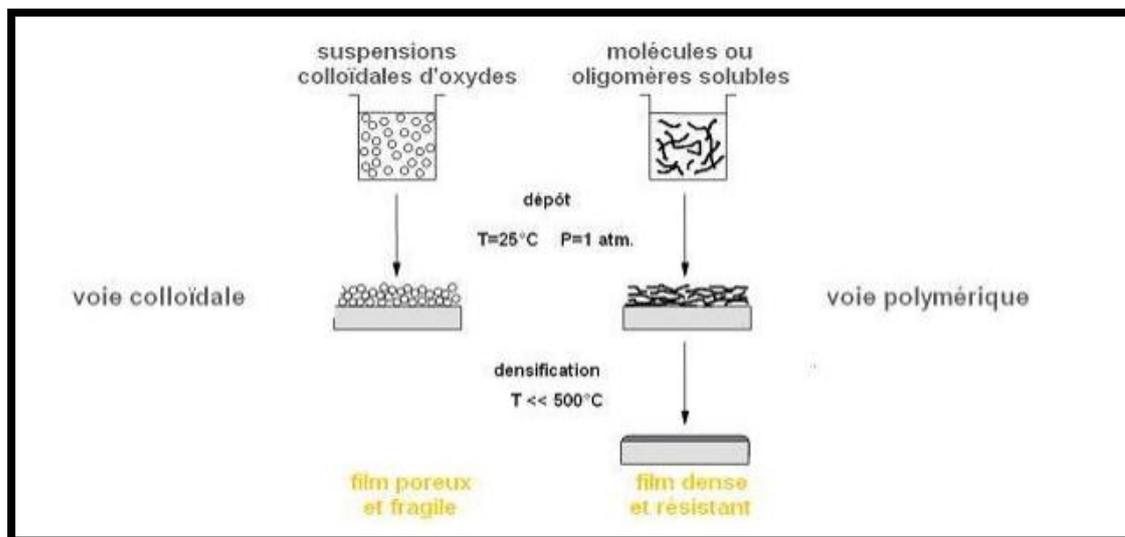


Figure I.9 : deux voies de synthèse sol-gel.

#### I.2.4.4. Mécanismes réactionnels de la méthode Sol-Gel

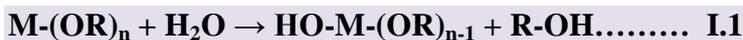
L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné.

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation[22].

##### I.2.4.4.1.L'hydrolyse:

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau (figure I-10). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  par un ligand  $-OR$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles ( $R-OH$ ) comme le montre la réaction chimique suivante :[23]



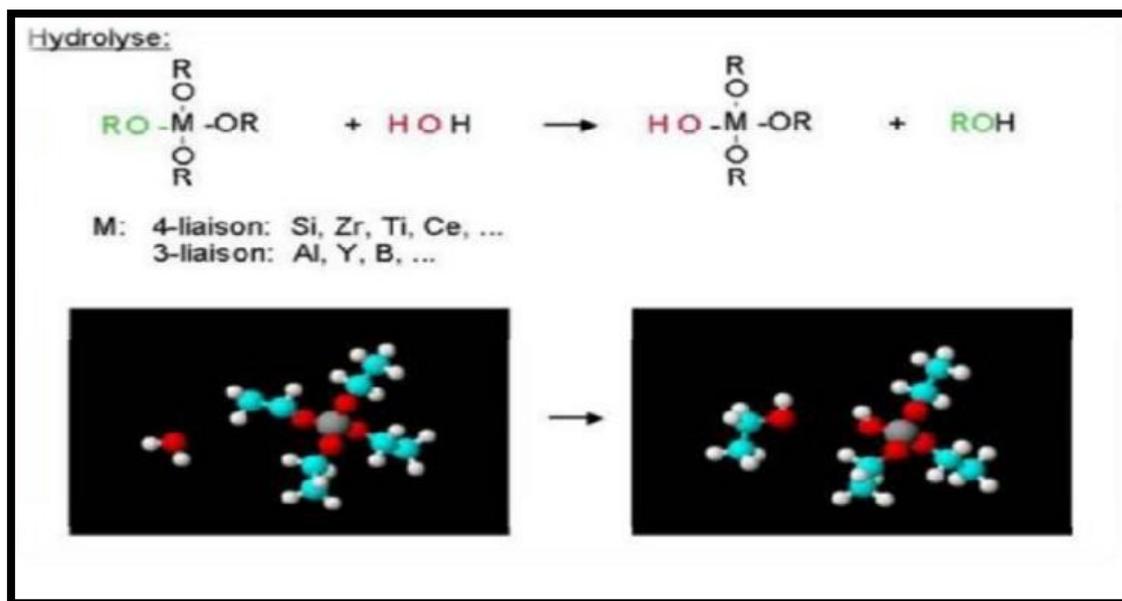


Figure I.10 : Schématisation du processus d'hydrolyse

#### I.2.4.4.2. La condensation

Les molécules hydrolysées ; partiellement ou totalement ; peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation ou de polymérisation. Cette réaction produit de l'eau ou de l'alcool, selon les réactions



Si la condensation produit une molécule d'eau, elle peut être qualifiée d'oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est peut être qualifiée d'alcoxolation.

Les réactions chimiques qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution [19].

#### I.2.4.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages :

- faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

**Les inconvénients :**

- Cout des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.

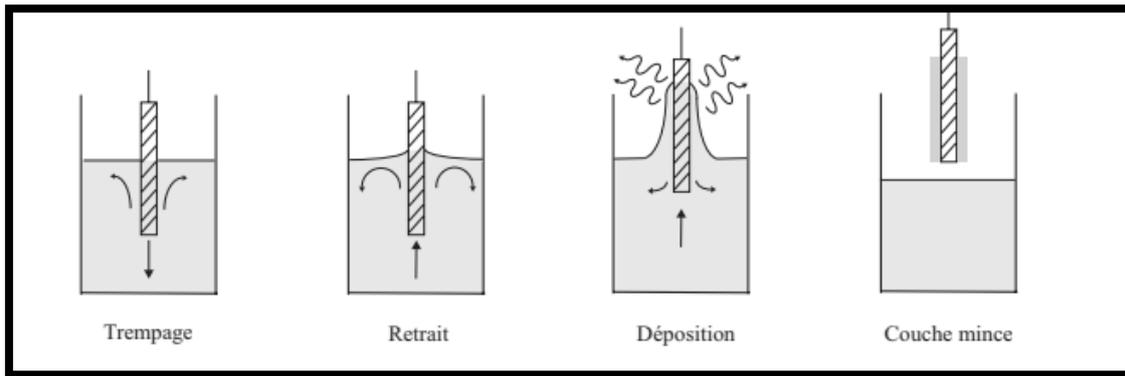
L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques [24].

**I.2.5. Méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel**

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

**I.2.5.1. Dip coating :**

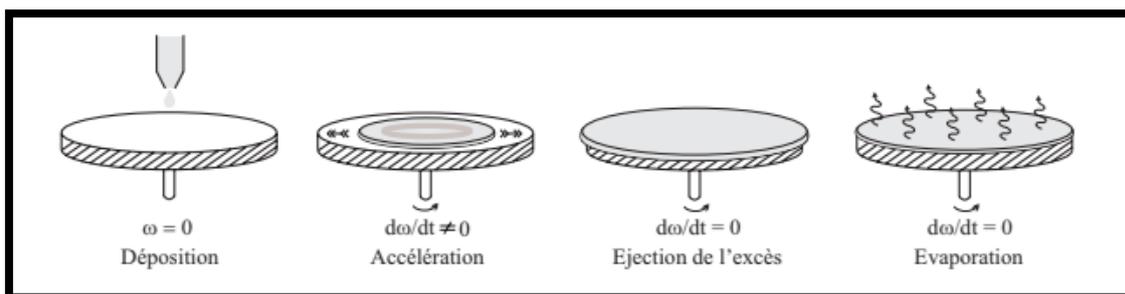
Le « **dip-coating** », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [25].



**Figure I-11 :** Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [26].

### I.2.5.2. Spin coating :

Le « **spin-coating** » ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt[25].



**Figure I-12 :** Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [26].

### I.2.6.L'applications d'oxyde de bismuth en couches minces

- Piles à combustible de type SOFC 4
- Réduction catalytique sélective (SCR)
- Capteurs de gaz
- Filtration d'air
- Cellules solaires
- photocatalyseur[27].

L'élaboration de l'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés très appréciables. En effet il fait partie des matériaux semi-conducteurs ayant à la fois des propriétés optiques, catalytique, il est ainsi considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications technologique comme capteur de gaz, électrolyte solide dans les piles à combustible ...[28].

**Réduction catalytique sélective (SCR) :** La réduction catalytique sélective est

l'une des voies les plus couramment utilisées et parmi les plus efficaces pour traiter les fumées industrielles. C'est une technique de dépollution qui s'applique surtout aux gaz d'échappement des moteurs diesel pour traiter les émissions d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ). Elle consiste à décomposer les  $\text{NO}_x$ , à basse température, en azote et en eau en présence d'un agent réducteur, le plus souvent l'ammoniac, et un catalyseur à base d'oxydes purs ou mixtes. L'oxyde de bismuth supporté sur l'alumine  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  est souvent utilisé pour activer la réduction catalytique sélective (RCS). Il permet la réduction des oxydes d'azote en utilisant les propènes comme réducteurs. D'autre part, les propriétés catalytiques de l'oxyde de bismuth ont été très peu étudiées dans la littérature.

**Piles à combustible à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) :** Comme

nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de bismuth, en particulier en phase  $\delta$ , présente la meilleure conductivité ionique. Or, l'une des applications majeures de ce type de matériau concerne le domaine des piles à combustible de type SOFC

Le coeur du système est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte solide. Lorsqu'une charge est appliquée à la pile, le comburant (oxygène) est réduit au niveau de la cathode, puis est transporté à travers l'électrolyte vers l'anode où s'effectue la réaction avec le combustible. Il apparaît clairement que le matériau composant l'électrolyte doit être un très bon conducteur ionique, ce qui laisse envisager l'utilisation de la phase  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans ce type de pile [5].

### 1.2.7. Préparation de la solution de déposition

La solution de départ est constituée en général d'un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [29].

*CHAPITRE II*

*TECHNIQUES*

*ÉXPÉRIMENTALES*

## II.1. Elaboration Des Couches Minces

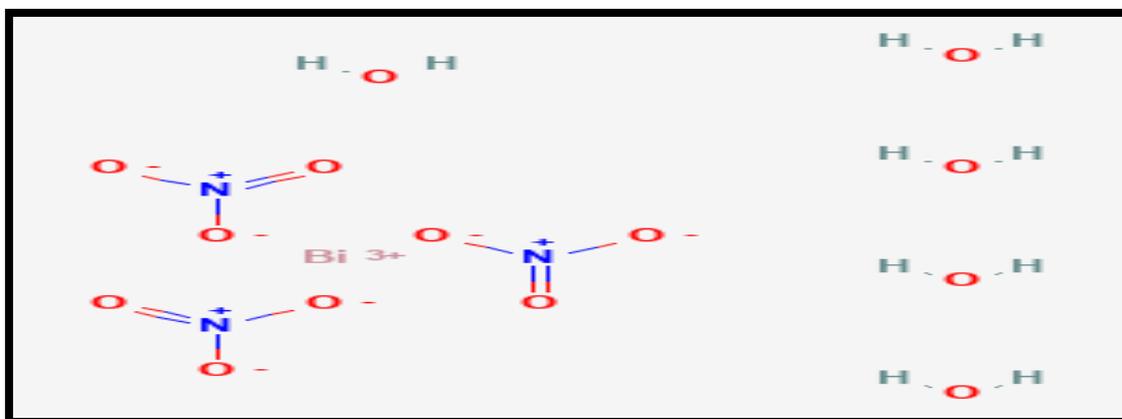
### II.1.1. Préparation de la solution de trempage

#### II.1.1.1. Le précurseur

Le précurseur utilisé dans cette étude est nitrate de bismuth (III) penta hydrate

**Tableau II.1** : propriétés de nitrate de bismuth (III) pentahydrate

Formule brute	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire (M)	485,07 g/mol
Densité (D)	2,83 g/cm <sup>3</sup>
Point d'ébullition	80 °C
Masse volumique	2,83 g·cm <sup>-3</sup>
Masse molaire	394,995 g/mol
solubilité	Il réagit



**Figure II.1:** Schéma de la structure moléculaire du bismuth (III)nitrate pentahydrate

#### II.1.1.2. Solvant :

Les Solvants utilisé dans cette étude sont acide nitrique diluée dans l'eau distillé et polyéthylène glycol.

L' acide nitrique appelé **acide azotique**, est un composé chimique liquide très corrosif de formule chimique  $\text{HNO}_3$ . C'est un acide fort, généralement utilisé en solution aqueuse, communément appelée « eau-forte » par les alchimistes.

Les PEG sont des polymères solubles dans l'eau dont le poids moléculaire varie en fonction du nombre de groupements d'oxyde d'éthylène  $n$  dans la molécule. Leur formule chimique s'écrit :  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ .

L'eau distillé utilisé dans cette étude est commercial .

**Tableau II.2** : propriétés d'acide nitrique

Formule	$HNO_3$
Masse molaire	63,012 g/mol
T° ébullition	121 °C
Miscibilité	Dans l'eau
Masse volumique	1,4 g cm <sup>-3</sup>

**Tableau II.3** : propriétés de polyéthylène glycol

Formule	$C_2H_4O$
Masse molaire	44,052 g/mol
T° ébullition	250 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau
Masse volumique	1.140 g/cm <sup>3</sup>

### II.1.1.3. Catalyseur

Catalyseur utilisé dans cette étude est acide citrique. il est un triacide carboxylique joue un rôle central dans le métabolisme de l'ensemble des organismes vivants. naturellement présent dans le citron.

**Tableau II.4** : Propriétés d'acide citrique

formule	$C_6H_8O_7$
Masse molaire	192,123 g/mol
T° ébullition	175 °C
solubilité	Soluble dans l'eau
Masse volumique	$1,665 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$



### II.1.1. Etapes de la préparation de la solution $Bi_2O_3$

La solution conduisant au dépôt de couches minces  $Bi_2O_3$  été préparée, d'abord on Mets 10 ml de  $HNO_3$  dans un 80 ml d'eau distillé puis on agite pendant 10 min et on prend 48.4 ml de ( $HNO_3$  et eau distillés) et on ajoute 2.44 g de bismuth de nitrate pentahydrate sous agitation pendant 10 min puis on ajoute 2 g d'acide citrique et 4 ml de polyéthylène glycol enfin agiter pendant 3 heures.

**Figure II.2** : les étapes de la préparation du sol-gel.

### II.1.2. Substrat utilisé

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée  $25.4 \times 76.2$  mm et d'épaisseur égale à 1mm.



**Figure II.3 :** la boîte des substrats.

### II.1.2. 1. Nettoyage des substrats

La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :[30]

1. Nettoyage avec acétone .
2. Rinçage avec de l'eau distillée .
3. Séchage des échantillons, avec un papier optique.

### II.1.3. Dépôt des couches minces $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

**Tableau II.5 :** Conditions opératoires de déposition des couches minces  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Paramètre	Valeur
Nombre de dépôt	10 dips
Vitesse de descente	5 mm/s
Vitesse de tirage	5 mm/s
Température de séchage	110 °C
Temps de séchage	10 min
Température de recuit	550 °C
Temps de recuit	2 heure

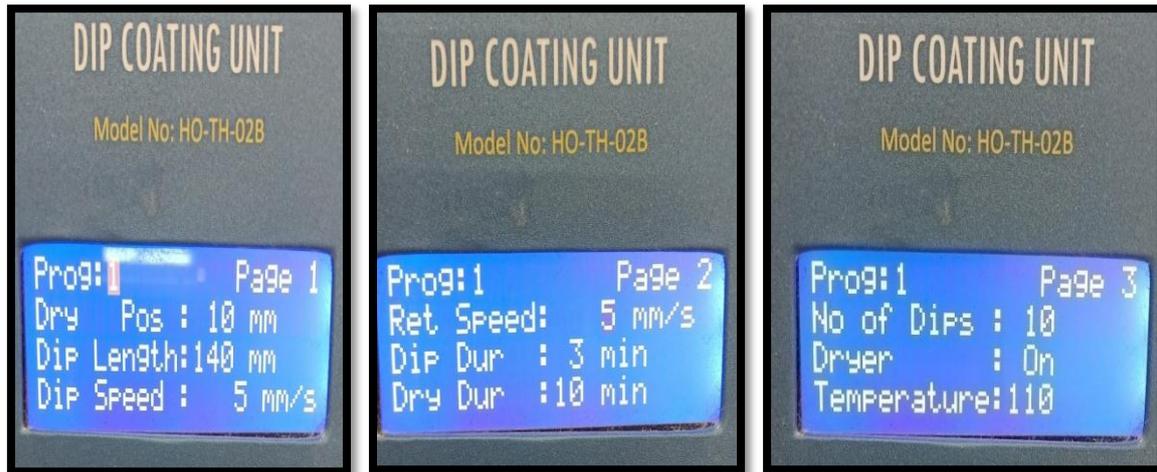


Figure II.4 : Les étapes de réglage.

#### II.1.4. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

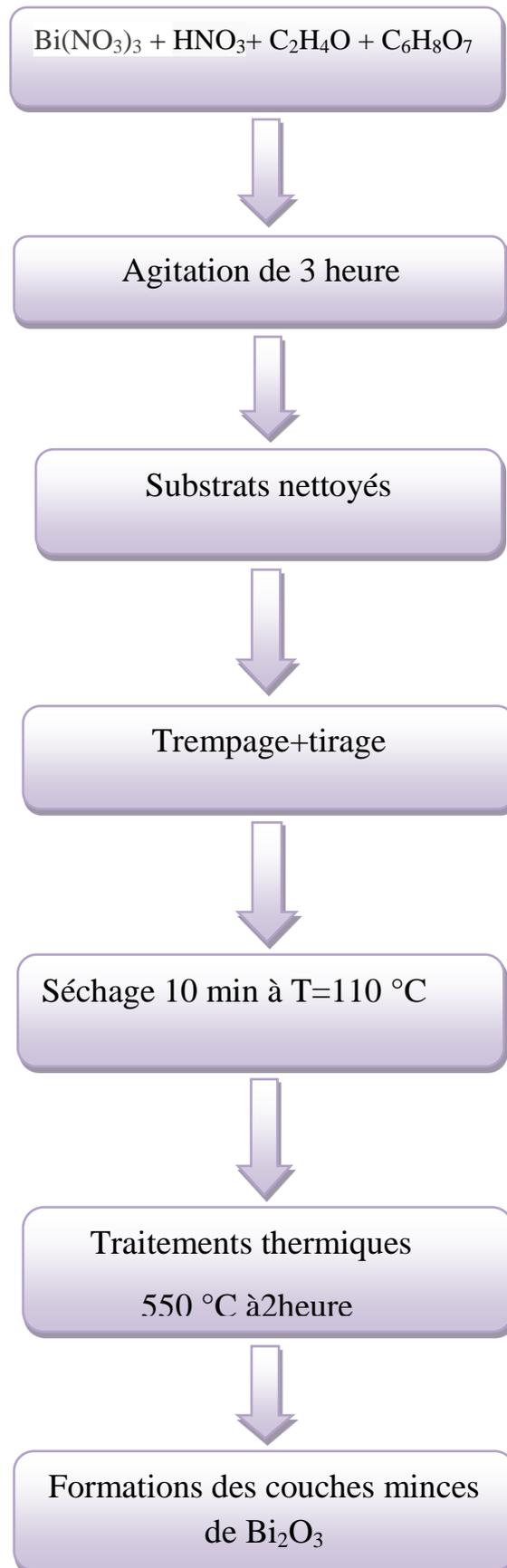
l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est le possible, différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peut apparaître afin de relaxer

le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications [31].

Dans notre étude, les échantillon sont passées à un traitement thermique à une température de recuit égale à 550 °C pendant 2 heures à l'air atmosphérique.



**Figure II.5** :Four à moufle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



**Figure II.6 :** Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de bismuth .

## II.2. Caractérisation des couches minces

### II.2.1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre (0,1 – 10Å) pour la caractérisation des matériaux. Ils possèdent un double caractère : ondulatoire et corpusculaire. Les rayons X peuvent être assimilés dans le second cas à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par:  $E = h\nu = hc/\lambda$  avec h la constante de Planck. La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure, la phase cristalline des matériaux étudiés, les paramètres de maille, la taille de cristallites ainsi que l'état des contraintes qui s'exercent sur la couche lors de dépôt. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{II.1}$$

avec

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k,l)

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

$n$  : l'ordre de la diffraction

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

En combinant l'équation de la loi de Bragg, reliant la distance inter-réticulaire d'un cristal à l'indice de Miller, il est possible d'avoir les angles pour lesquels les plans (hkl) diffractent, pour une longueur d'onde et des paramètres de mailles données. Les directions de diffraction vont donc dépendre de la structure et de la taille des mailles élémentaires.

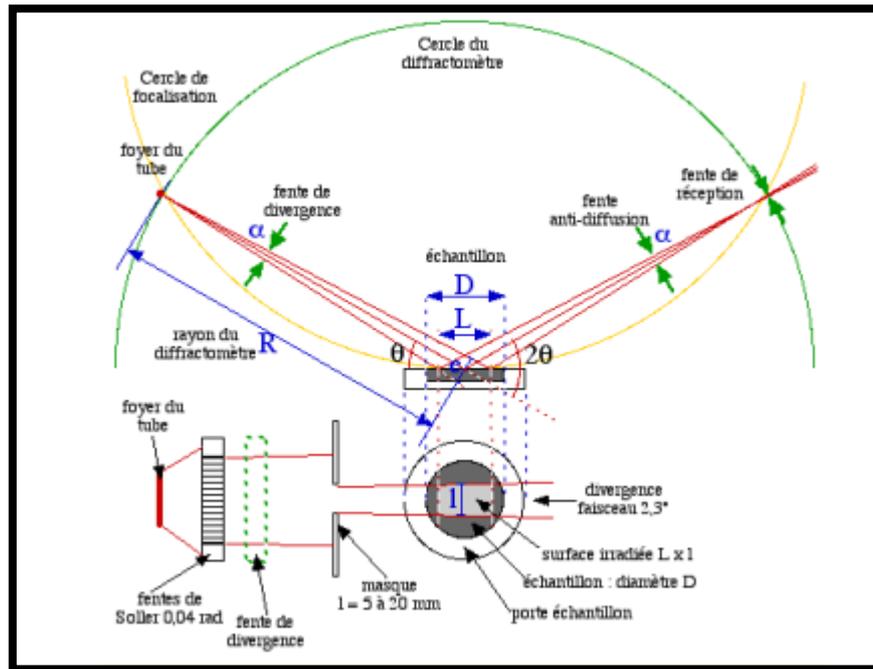


Figure II.7. Principe du diffractomètre (DRX)

La figure présente le schéma de principe du diffractomètre. Il comprend une source de rayonnement X, un porte échantillon, un système de détection et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Lorsqu'un faisceau électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance  $d$ , il est focalisé sur un échantillon à caractériser, le rayonnement interagit avec le nuage électronique des atomes. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles [32].

### II.2.1.1. Taille des cristallites

Les valeurs des tailles des cristallites  $D$  des différents des échantillons ont été calculées grâce à l'équation de Scherrer donnée ci-dessous :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Où:  $D$  est la taille moyenne des cristallites.

$\beta$  :est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

$\lambda$  : est l'angle de diffraction.

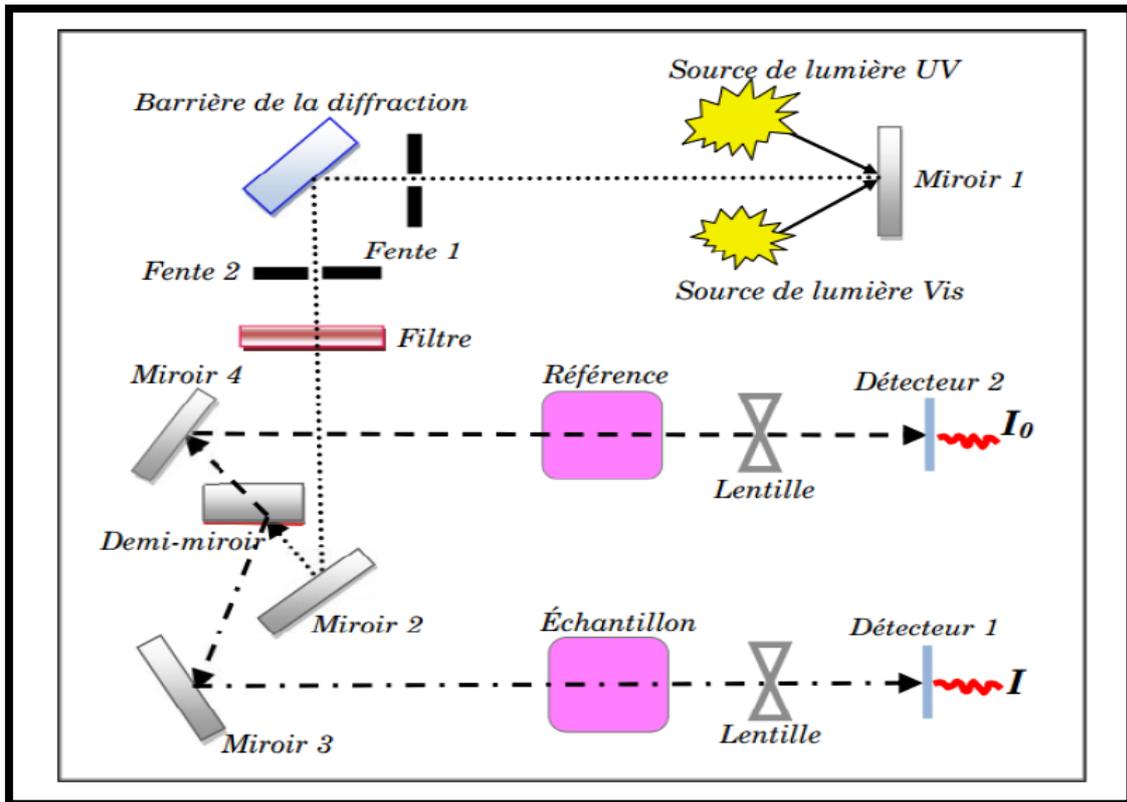
$\theta$  la longueur d'onde du faisceau de rayon X ( $\lambda=0.15406$  nm) et  $\theta$  est l'angle de diffraction[33].

- **L'appareillage utilisé dans cette étude**

### II.2.2.La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible (voir la figure II.8). Un monochromateur mobile permet de sélectionner une longueur d'onde unique et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.



**Figure II.8:**Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux

Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC. La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer l'évolution de la transmittance (T) ou l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde[34] .

Avec :

$$T = I/I_0 \dots \dots \dots \text{II.3}$$

$$A = \log I_0/I = -\log T \dots \dots \dots \text{II.4}$$

Où :

**I<sub>0</sub>** : est l'intensité lumineuse incidente.

**I** : est l'intensité mesurée après la traversée du film.

- **Gap optique**

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre

d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots \text{II.5}$$

Où h est la constante de Planck,  $\nu$  est exprimé par  $c/\lambda$ , et B est une constante. Suivant une transition de gap direct ou indirecte. Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  (sachant que :  $h\nu \text{ (eV)} = h/c\lambda = 12400/\lambda(\text{\AA})$ )

et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ [35].

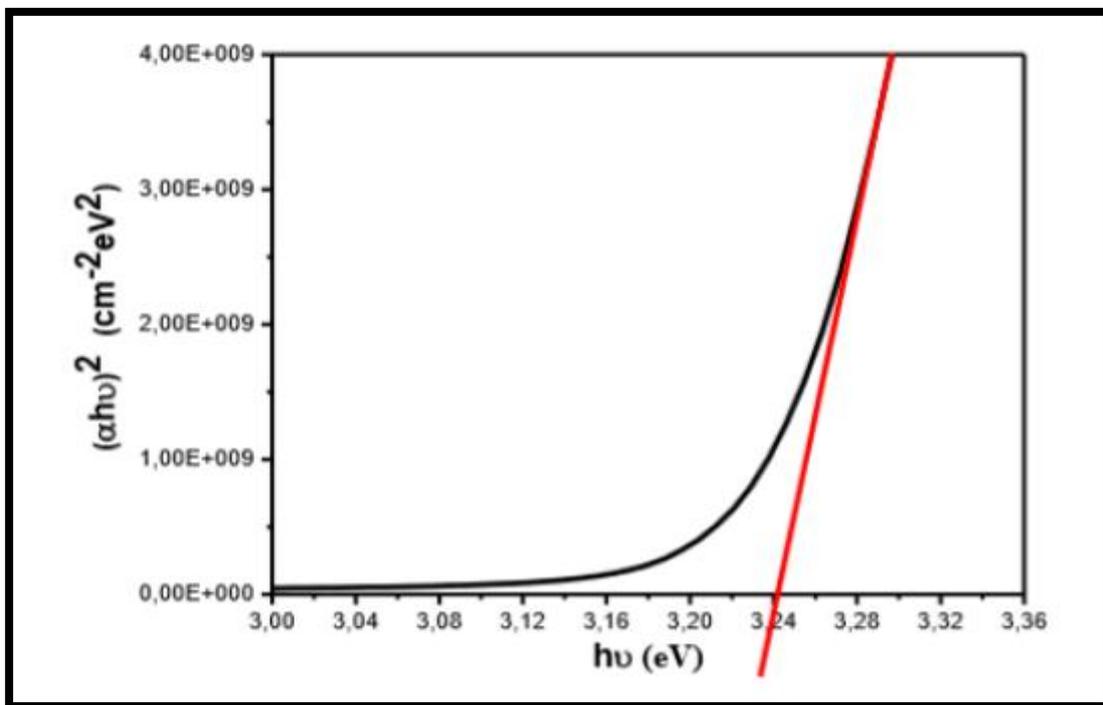


Figure II.9 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

**II.3.Application photocatalytique des couches minces d'oxyde de bismuth :**

Le Blue de méthylène a été choisi comme un modèle des polluants organiques

Au début, nous mettons 2ppm de colorant bleu de méthylène dans 1000ml d'eau distillée, puis agitions pendant 15 minutes, puis mettons le mélange dans un endroit sombre pendant 30 minutes, puis nous remplissons six béchers de 100ml à partir du mélange d'eau et du colorant précédent, et mettre dans chaque bécher une lame de verre enduite de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de différentes concentrations (0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M) sauf les deux bécher de (clair et

foncé) puis nous les mettons pendant une heure dans un endroit sombre puis les exposons au rayonnement solaire pendant 4 heures. Le prélèvement de 2 ml chaque heure a été effectué pour tester la décroissance en absorbance de bleu de méthylène avec le temps d'irradiation solaire.

L'efficacité photocatalytique ( $\gamma$ ) est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\gamma\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \dots\dots\dots \text{II.6}$$

où  $A_0$  et  $A_t$  : sont absorbance de colorant MB à des moments  $t = 0$  et  $t$ , respectivement. la bande absorbance a été observée à  $\lambda = 653 \text{ nm}$ .



**Figure II.10 :** Le Bleu de méthylène avant et après l'irradiation solaire.

# *CHAPITRE III*

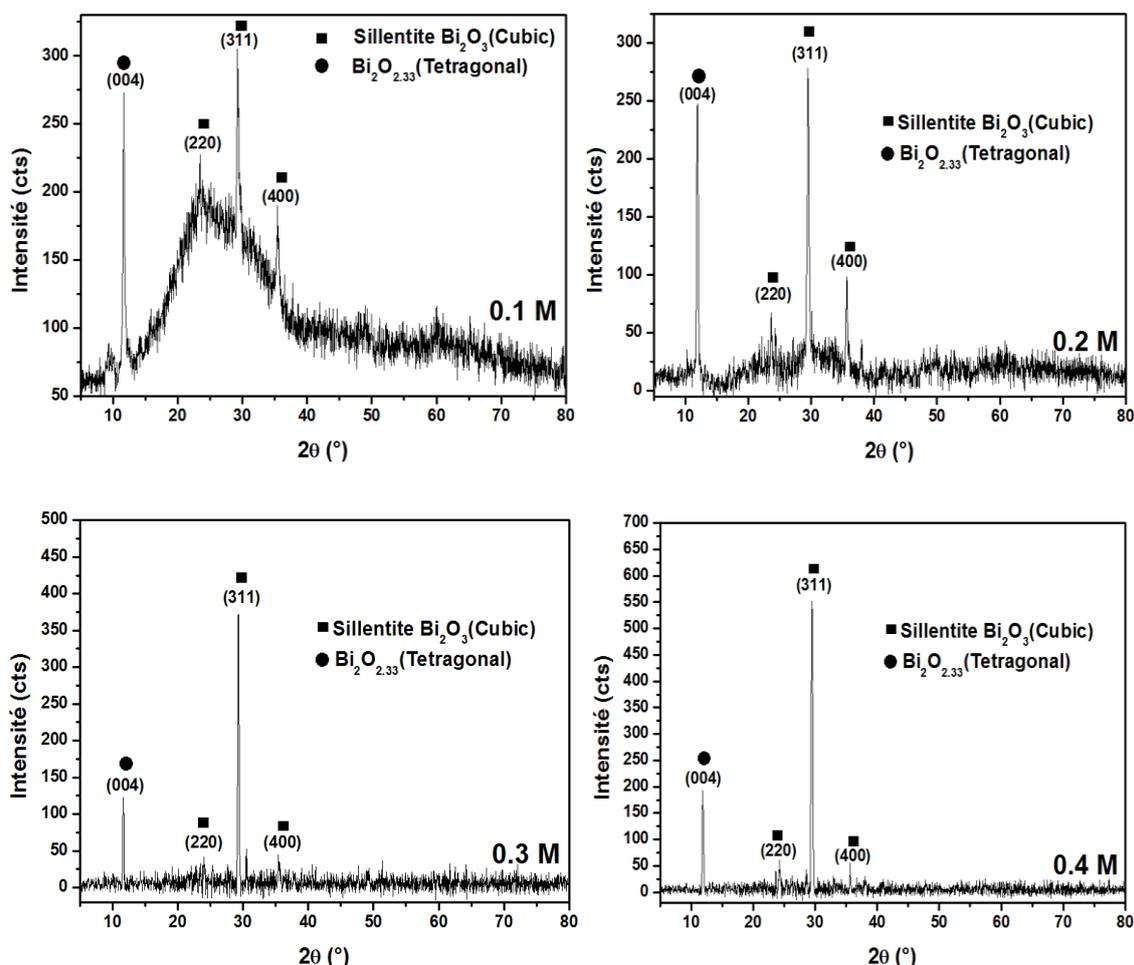
## *RÉSULTATS ET DISCUSSIONS*

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux issus de notre étude seront présentés et discutés. L'étude se concentre sur l'effet de concentrations de trinitrate de bismuth sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et photocatalytique des films minces de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  élaborées par voie sol-gel en utilisant la technique de Dip-coating .

### III.1. Les propriétés structurales :

#### III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X :

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



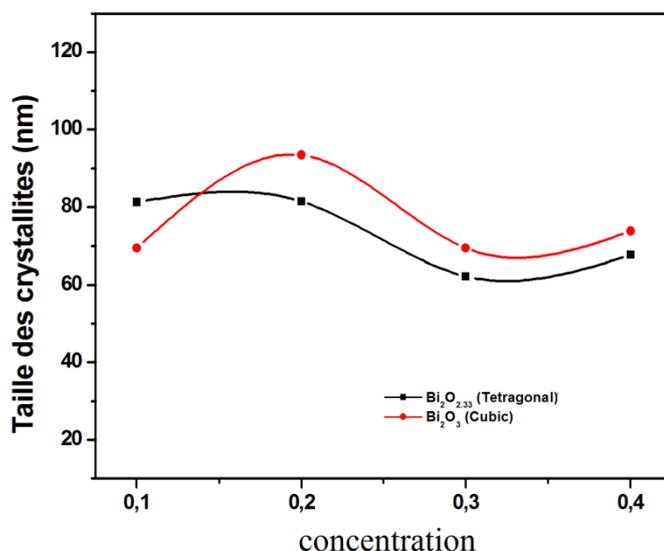
**Figure III.1 :** Diffraction des Rayons X des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.

La figure III.1 montre les spectres de diffraction de rayons X des couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différentes concentrations (0.1, 0.2, 0.3, et 0.4M) sur des lames de verre. Ces couches minces ont subi un recuit à 550 ° C pendant 2 heures.

On remarque l'apparition de deux phases sillentite  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cubique) et  $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$  (tétraplanaire) à  $2\theta \sim 11^\circ$  et  $\sim 29^\circ$  correspondants respectivement aux plans cristallins (311) et (004). Nous remarquons que lorsque la concentration augmente, l'intensité de la phase tétraplanaire diminue et celle de la phase cubique augmente. On conclure que l'augmentation de la concentration du précurseur favorise la phase sillentite de l'oxyde de Bismuth.

### III.1.2. Taille des cristallites :

La taille des grains de différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction des rayons X. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Scherrer.



**Figure.III.2 :** La taille des cristallites des couches minces d'oxyde de bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.

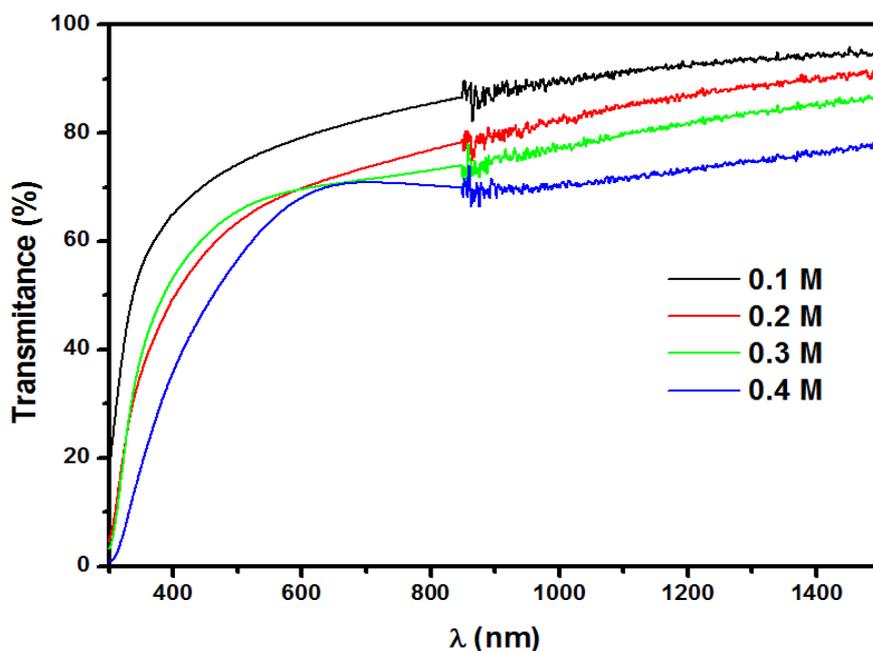
La figure.III.2 présente la variation de la taille des cristallites des couches minces d'oxyde de bismuth à différentes concentrations en trinitrate de bismuth. La taille des cristallites a été calculée pour les pics les plus intenses correspondants aux phases tétraplanaire et sillentite à  $2\theta \sim 11^\circ$  et  $\sim 29^\circ$ , respectivement. On remarque que la taille des cristallites de la phase sillentite est toujours supérieure à la phase tétraplanaire sauf que pour le cas 0.1M.

généralement,  $D$  est dans l'intervalle 60-90 nm pour les deux phases. L'augmentation de la taille du cristal améliore la surface spécifique. Par conséquent, l'absorption du contaminant est élevée et le taux de photodégradation est important. Dans notre étude, 0,2 M montre la taille de cristal élevée qui suggère pour le taux de photodégradation élevé sous la lumière du soleil.

## III.2. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

### III.2.1. Analyse des spectres de transmittance

La transmittance est un paramètre important, permettant de mesurer la qualité des couches minces. La figure III.3 montre des spectres typiques de la transmittance des multicouches (10 couches) d'oxyde de bismuth, obtenues à différentes concentrations de trinitrate de bismuth (0.1, 0.2, 0.3, et 0.4M) et dans l'intervalle de longueurs d'onde (300nm–1500 nm).

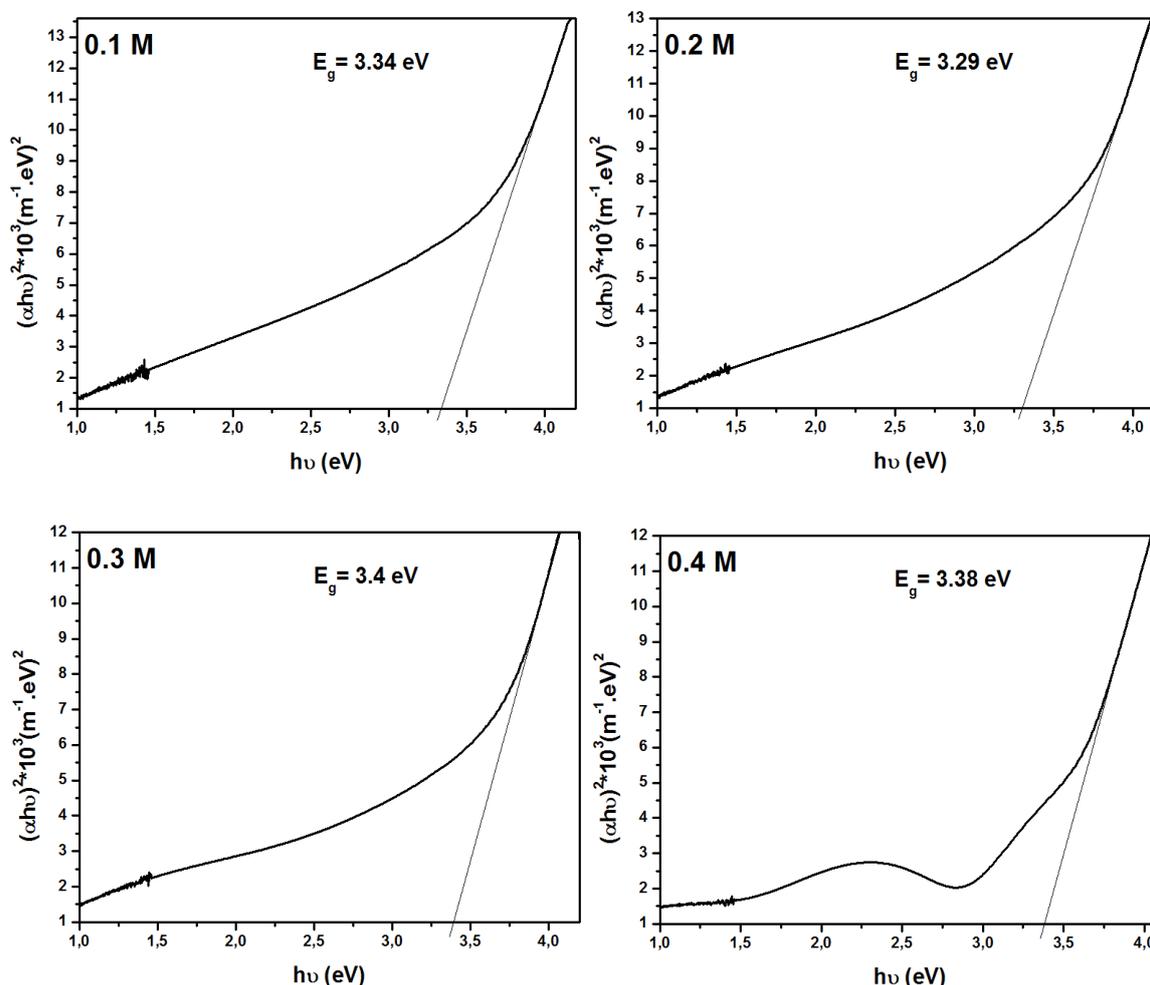


**Figure.III .3 :** Variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth en fonction de la concentration de trinitrate de bismuth.

Figure.III.3 présente la variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth en fonction de la concentration de trinitrate de bismuth. Ces couches minces ont subies un recuit à la température 550 °C pendant 2heures. La transmittance à longueur d'onde égale à 600nm des couches minces d'oxyde de bismuth est de l'ordre 82% > 67% > 65% > 63% correspond à la concentration 0.1 > 0.2 > 0.3 > 0.4M. La diminution de la transmittance avec l'augmentation de la concentration probablement due à l'augmentation

du l'épaisseur de la couche. En outre, on peut dire que l'absorbance augmente avec la concentration.

### III.2.2. Gap optique

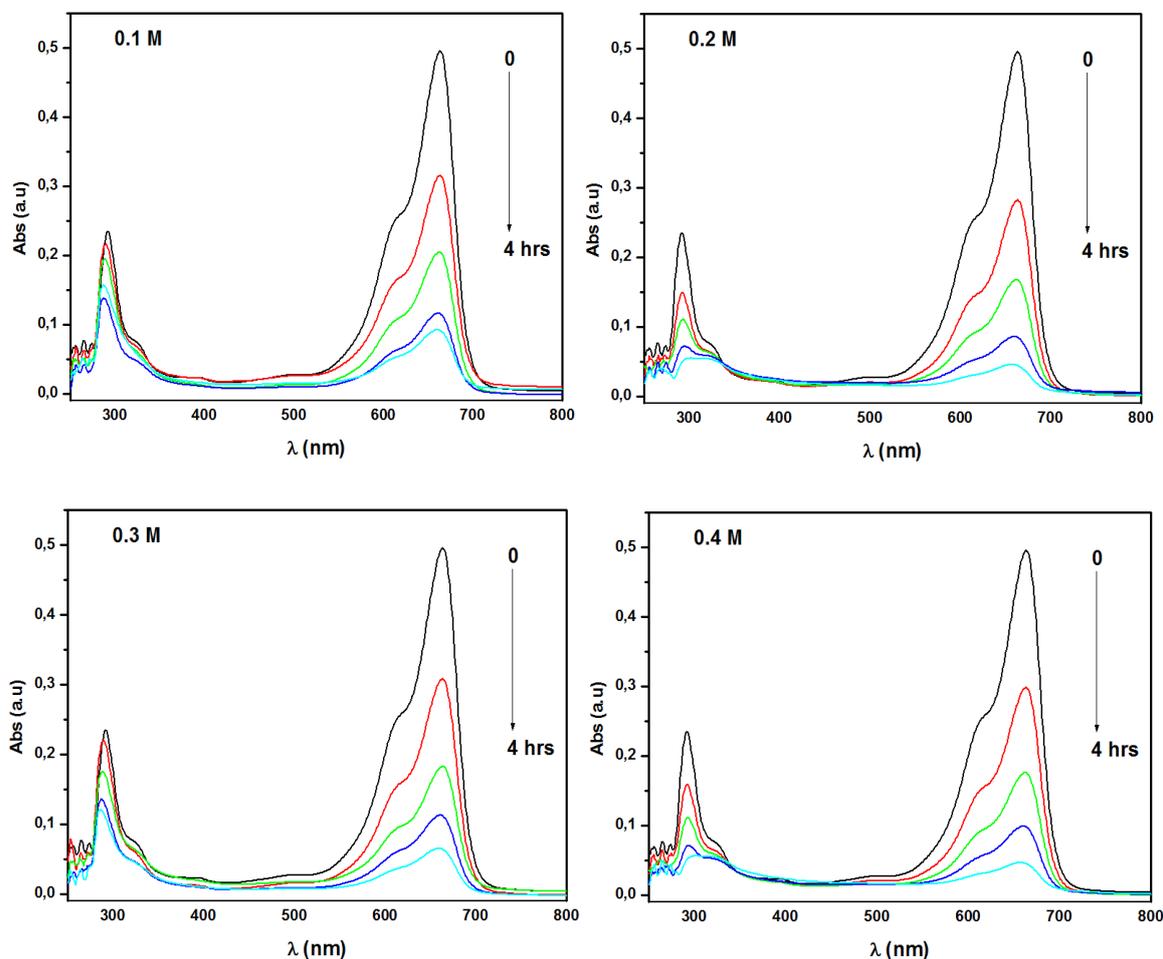


**Figure.III .4** : Le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.

Figure.III.4 présente le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes concentrations de trinitrate de bismuth. On observe la variation du gap optique des films avec l'augmentation de la concentration. La variation du gap optique peut être expliquée par les distorsions causées dans le réseau cristallographique de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  suite à l'introduction des impuretés qui conduisent à la formation de la bande de queue (trap sites) dans la bande interdite. Ces pseudos niveaux énergétiques empêchent la recombinaison des électrons vers la bande de valence. Dans cette étude, des échantillons synthétisés à 0,2 M suggèrent une activité photocatalytique élevée grâce à de leur bande interdite plus étroite. Les faibles

valeurs de la bande interdite conduisent à une concentration élevée d'électrons sur la bande de conduction, ce qui améliore la dégradation des colorants.

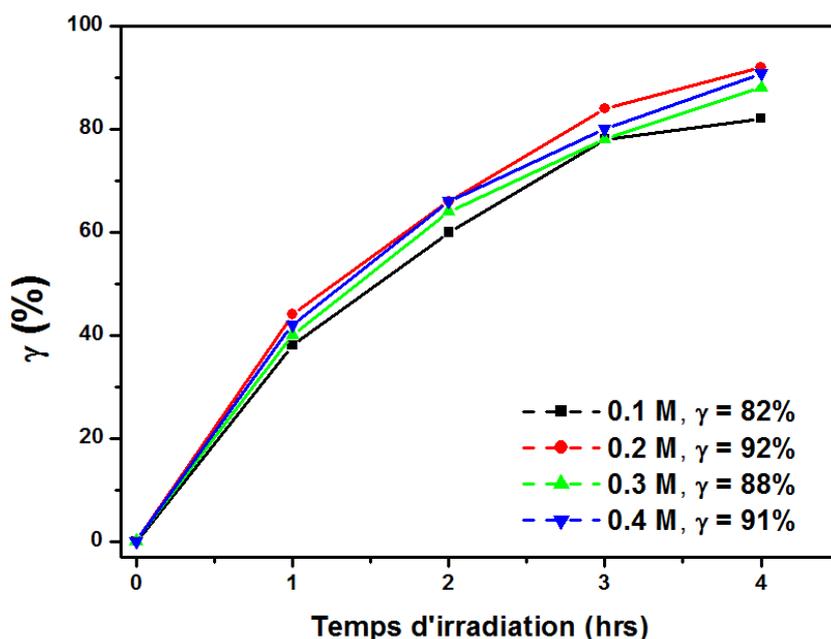
### III.2.3. Analyse des spectres d'absorbance



**Figure.III .5 :** Variation de l'absorbance de BM en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différentes concentrations de trinitrate de bismuth.

Afin de comparer l'efficacité photo-catalytique des films minces d'oxyde de Bismuth, le Bleu de méthylène a été utilisé comme indicateur photocatalytique. A des intervalles de 4 heures, une quantité de la solution de bleu de méthylène est prélevés pour analyser le maximum d'absorption à 658 nm en utilisant un spectrophotomètre afin de quantifié le rendement photocatalytique.

La figure.5 présente l'absorbance de BM à longueur d'onde 658 nm pour les échantillons (0.1, 0.2, 0.3, et 0.4M). On remarque pour tous les échantillons que l'absorbance est diminué avec le temps d'irradiation solaire.

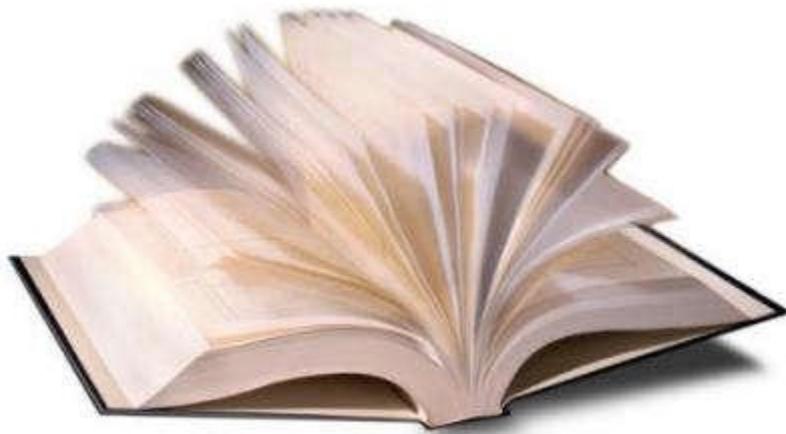


**Figure.III.6** : L'effet de la concentration de trinitrate de bismuth sur le taux de dégradation de BM sous l'irradiation solaire.

La figure III.6 montre que dans le cas de 0.2M, 0.3M et 0.4M après 4heures d'irradiation, on remarque une dégradation élevée, par rapport à la concentration 0.1M. L'échantillon de 0.2 M présente le meilleur rendement photocatalytique (92%) dû à leur écart de bande interdite plus étroit (3.29 eV). La réduction de l'écart de bande interdite conduite à une génération de la charge carrier ( $e^-/h^+$ ) majoritaire. Par conséquent, l'oxydation du contaminant est important.

*CONCLUSION*

*GÉNÉRALE*



## Conclusion générale

---

En ce travail de mémoire, nous avons élaborée et caractérisé des couches minces de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par voie sol-gel sur des substrats de verre à une température de  $550^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Ainsi que l'étude de l'influence de la molarité de trinitrate de bismuth, sur les propriétés optiques, structurales des couches au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

Le choix de cette méthode est justifié par sa simple, non coûteuse, elle permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés contrôlables suivant les conditions d'élaboration

L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations. Dans ce contexte, nous avons effectués des caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX), optiques par spectrométrie UV-VIS et enfin le test photocatalytique

Dans ce travail, nous avons élaboré une série de dépôt des films minces de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  avec différents concentration (0.1, 0.2, 0.3, et 0.4M).

L'étude structurale a montré l'apparition de deux phases cubique et tétragonale à  $2\theta \sim 11^\circ$  et  $\sim 29^\circ$  correspondants respectivement aux orientations préférentielles (311) et (004). L'intensité de la phase tétragonal diminue et celle de la phase cubique augmente avec l'augmentation de la concentration, ce indique l'augmentation de la concentration du précurseur favorise la phase sillentite de l'oxyde de Bismuth.

La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montre la diminution de la transmittance de 83% à 63% à longueur d'onde 600 nm avec l'augmentation de la concentration qui peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des couches. On outre, on peut dire que l'absorbance augmente avec la concentration. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont variées généralement entre 3.29 à 3.40 eV

On a fait aussi des tests photocatalytiques en utilisant le bleu de méthylène contaminant. Le meilleur rendement a été observé pour l'échantillon d'oxyde de bismuth 0.2M du à ça gap optique étroit, taille des cristallites élevé.

Ces résultats constituent des performances intéressantes pour des échantillons fabriqués par une technique très simple et pourront être utilisés dans divers dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques.

*RÉFÉRENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

## Références Bibliographiques

---

- [1] Bourahla Meriem, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel., mémoire de master, Université M'hamedBougara de Boumerdès, (2017).
- [2]M. F. Al-kuhaili,\* M. E. Daoud, and M. B. Mekki, Spectrally selective energy-saving coatings based on reactively sputtered bismuth oxide thin films, Vol. 10, No. 2 / 1 February 2020 / Optical Materials Express 449.
- [3]L. Leontiea, M. Caramanb, M. Delibas a, G.I. Rusua, Optical properties of bismuth trioxide thin films, Materials Research Bulletin 36 (2001) 1629 –1637.
- [4][https://www.universalis.fr/encyclopedie/bismuth/1-proprietes\\_physiques/\(08/03/2022\\_17:11\)](https://www.universalis.fr/encyclopedie/bismuth/1-proprietes_physiques/(08/03/2022_17:11)).
- [5]Badaoui Mohamed, Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs  $Bi_2O_3$  et  $WO_3$  synthétisés vis-à-vis la dégradation de l'orange II et du phénol, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, (2018).
- [6] Berrahal Mohamed, Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule  $Fe_2O_3 - Bi_{1.5}Sb_{1.5}CuO_7$  : Application catalytique, Mémoire de magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2017).
- [7] Houyem Slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, thèse de doctorat, Université de Sfax, (2019).
- [8] Farida Talbi Lynda Ferhat, Conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches minces, mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De TIZI-OUZOU, (2016).
- [9] Mohamed Cherif Benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de  $TiO_2$  dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2011).

## Références Bibliographiques

---

[10] Bouchouareb Khireddine, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>, Mémoire de magister, Université D'oran Mohamed Boudiaf, (2015).

[11] Refice Souhaila, Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2018).

[12] Sabah Haffas et Manal Berak, caractérisation des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:Cu élaborée par la technique spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).

[13] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2013).

[14] Daranfadouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).

[15] Boumaraf Ibtissem et Habes Wissam, Préparation et caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium CdS dopées Zn, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2016).

[16] Djebbar Khaoula et Zerroug Khadidja, élaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (cds) et sulfure de cuivre (cus), Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, (2017).

[17] [https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf\(22/02/2022 16:49\)](https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf(22/02/2022 16:49)).

[18] Gahmous Merzaka, L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO<sub>2</sub> super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).

## Références Bibliographiques

---

[19] Azizi Houda, effets de l'irradiation laser sur les propriétés des films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi D'oum el Bouaghi, (2013).

[20][https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/procede-sol-gel-de-polymerisation-j5820/\(25/02/2022 12:44\)](https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/procede-sol-gel-de-polymerisation-j5820/(25/02/2022 12:44)).

[21] Chelouche Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de master, Université Ferhat Abbas Setif, (2012).

[22] Hammachi Sonia, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel, Mémoire de master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, (2017).

[23] Bekhoucha Selwa, L'effet de la vitesse de tirage sur les caractéristiques des couches minces TiO<sub>2</sub> super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip-coating), mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).

[24] Bekkouche Massaouda, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel, Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2014).

[25] Gueroui Sabrine et Maameri Bouchra, Etude des couches minces Zn(1-x)Mg<sub>x</sub>O déposées par sol-gel, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2015).

[26] Fadi Choueikani, Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet De Saint-Étienne, (2008).

[27] Chahra Benkaous, Etude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique «ZnO» l'analyse d'humidité, thèse, Université Constantine1, (2014).

## Références Bibliographiques

---

- [28] Segueni Kenza, Elaboration électrochimique et caractérisation de l'oxyde ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2017).
- [29] Ayachi Messaouda, Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de  $\text{ZnO}$ , mémoire de magister, Université De Jijel, (2012).
- [30] Larbah Youssef, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ $\text{ZnS}$ /CIS, Mémoire de magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2011).
- [31] Kacel Tawous, Couches minces de  $\text{SnO}_2$  nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas–Setif, (2007).
- [32] Houyem Slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université de Sfax Faculté des Sciences de Sfax, (2019)
- [33] Barir Rafia, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel ( $\text{NiO}$ ) Elaborées par Spray, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2018).
- [34] Zerouti Kenza ET Ziane Zineb, Étude les propriétés des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées Cuivre déposées par spray pyrolyse, mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'SILA, (2020).
- [35] Laâlouche Salima et Bachar Linda, Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de  $\text{ZnO}:\text{Sn}$  élaborées par spray ultrasonique, mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).

## Résumé

---

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de molarité de trinitrate de bismuth sur les propriétés structurelles et optiques au précipitant d'oxyde de bismuth dans la forme de films minces qui sont préparées par la technique de Sol-gel sur des substrats en verre. Nous choisissons cette technique parce que c'est simple et facile à utiliser. Les échantillons obtenus ont été traités thermiquement à 550°C pendant 2h. Nous avons changé la concentration de trinitrate de bismuth en même temps on fixe les autres paramètres, également la température et nombre de dépôt (550°C, 10dépôts).

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont montrés l'apparition de deux phases (cubique et tétragonale), où la taille des cristallites calculée est majeure à une concentration de 0,2M.

La caractérisation optique par spectrophotomètre UV-Vis, a montré que la transmittance optique diminue en augmentant la concentration, et l'absorbance de BM est diminué avec le temps d'irradiation solaire.

Le test photocatalytique des couches minces d'oxyde de Bismuth montre que l'échantillon de 0.2 M présente le meilleur rendement photocatalytique (92%).

**Mots clés :** Couches minces, sol-gel , molarité de trinitrate de bismuth , Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Abstract

---

In this work we studied the effect of bismuth trinitrate molarity on the structural and optical properties of bismuth oxide precipitant in the form of thin films, we realized a deposition system by the Sol-gel technique on glass substrates, we choose this technique because it is simple and easy to prepare. The samples obtained were heat treated at 550°C for 2 hours. we changed the concentration of bismuth trinitrate at the same time we set the other parameters, also the temperature and number of deposits (550°C, 10 dips).

X-ray diffraction (DRX) analyzes showed the appearance of two phases (cubic and tetragonal) and the calculated average grain size increased at a concentration of 0.2M. The optical characterization by UV-Vis spectrophotometer, showed that the optical transmittance decreases by increasing the concentration, and the absorbance of BM is decreased with the time of solar irradiation.

For the degradation rate, the 0.2 M sample has the best photocatalytic yield (92%).

**Keywords :** Thin films , sol-gel, molarity of bismuth trinitrate, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.