



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 :
Bey Fatma

Le : 28 juin 2022

L'effet de nombre des couches sur les caractéristiques des couches minces Bi₂O₃ élaborées par voie sol-gel (dip-coating).

Jury :

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je remercie Dieu de m'avoir donné cette force avec laquelle j'ai fait ce travail.

je dédie ce mémoire mes parents et Je les remercie pour leurs efforts et leurs encouragements pour moi Que Dieu les protège et en prenne soin.

je remercie une à une ma famille:

Mohamed elamine, Khaltoum , rachida ,samir, basma , hafsa , ammar, nadjwa, Halima, hala.

Nour aldin , Safa , Restom , Amina , Lina , Islam , cham , Ikebale,Hadjer ,Le bébé que la famille attend avec impatience

à tout mes amies :

Aicha , bouthaina ,Leila , Amina , Sara , kenza , ahlame, Dalila ,touta ,khouloud

khawla , aisha , amira , rabiaa , aisha ,nada , rania , karima , mamoucha, khadija.

Qu'ALLAH bénisse notre amitié.

et tous mes amis du département.

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 . Djebabra Sihame** d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à Madame **Dr. Rehali Hanane**, 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'avait 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	
Sommaire	
Liste de tableaux	
Liste de figure	
Liste de abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude générale sur couches minces Bi₂O₃	
I.1.Oxyde de Bismuth (III)	3
I.1.1.Définition Oxyde de Bismuth (III)	3
I.1.2. Structures cristallines de L'Oxyde de Bismuth (III)	5
I.1.2.1.La phase α -Bi ₂ O ₃	5
I.1.2.2.Phase β -Bi ₂ O ₃	5
I.1.2.3.Phase γ -Bi ₂ O ₃	6
I.1.2.4.Phase δ -Bi ₂ O ₃	7
I.2. Généralités sur les couches minces	8
I.2.1. Définition d'une couche mince	8
I.2.2. Application des couches minces	8
I.2. 3. Méthodes d'élaboration des couches minces	9

Sommaire

I.2. 3.1. Méthodes physiques	10
I.2. 3.1.1. Méthodes physiques de dépôt PVD	10
I.2. 3.2. Méthodes chimiques	10
I.2. 3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	10
I.2. 3.2.2. Dépôt par spray pyrolyse	11
I.2. 4. Sol-Gel	11
I.2. 4.1. La méthode sol-gel	11
I.2. 4.2. Le principe de la méthode sol-gel	12
I.2. 4.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel	13
I.2. 4.3. 1. Hydrolyse	13
I.2. 4.3. 2. Condensation	13
I.2. 4.4. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	14
I.2.5. Méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel	14
I.2.5.1. Trempage-Tirage ou Dip-Coating	15
II.2.5.2. Centrifugation ou spin-coating	16
II.2.6. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel	17
II.2.7. Application d'Oxyde de Bismuth Bi_2O_3	17

Sommaire

Chapitre II : Techniques Expérimentales	
II.1.Elaboration Des Couches Minces	21
II.1.1. Préparation de la solution de trempage	21
II.1.1.1.Propriétés chimiques et physiques des précurseurs utilisés	21
II.1.1.1.1. Le précurseur	21
II.1.1.1.2.Solvant	22
II.1.1.1.3.Catalyseur	23
II.1.1.Etapes de la préparation de la solution Bi ₂ O ₃	23
II.1. 2.Substrat utilisé	24
II.1.2. 1.Nettoyage des substrats	25
II.1.3.Dépôt des couches minces Bi ₂ O ₃	25
II.1.4.Le recuit des couches minces	27
II.2. Caractérisation des couches minces	29
II.2. 1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX	29
II.2.1.1.Taille des cristallites	30
II.2.2.La spectroscopie UV-visible	31
• Gap optique	32
II. 3. Le performance photo catalytique des couches minces d'oxyde de bismuth	34

Sommaire

Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Les propriétés structurales	35
III.1. 1. Analyse par diffraction des rayons X	35
III.1.2. Taille des cristallites	36
III.2. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE	37
III.2.1. Analyse des spectres de transmittance	37
III.2.2. Gap optique	38
III.2.2. Analyse des Spectres d'absorbance	39

Liste des Tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau II.1	Propriétés du nitrate Bismuth(III) pentahydrate	21
Tableau II.2	Propriétés du d'acide nitrique	22
Tableau II.3	Propriétés du PEG (polyéthylène glycol)	22
Tableau II.4	Propriétés d'acide citrique	23
Tableau II.5	Conditions opératoires de déposition des couches minces Bi_2O_3	25

Liste Des figures

Figure N°	Le titre	Page
Figure I.1	Oxyde de bismuth (III).	4
Figure I.2	Les différentes phases d'oxyde de Bismuth (III)	4
Figure I.3	Schéma de la maille cristalline de la phase α -Bi ₂ O ₃	4
Figure I.4	Schéma de la maille primitive de la phase β -Bi ₂ O ₃	6
Figure I.5	Schéma de la maille primitive de la phase γ -Bi ₂ O ₃	6
Figure I.6	Description de la structure de δ -Bi ₂ O ₃ selon le modèle proposé par Sillen	7
Figure I.7	Les différents procédés de fabrication des couches minces	9
Figure I.8	potentiel de la chimie sol-gel	12
Figure I.9	Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse	13
Figure I.10	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	15
Figure I.11	Dépôt de couches minces par la technique de trempage-tirage	15
Figure I.12	Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage	16
Figure I.13	Les quatre étapes du dépôt par centrifugation	17
Figure II.1	Schéma de la structure moléculaire du nitrate Bismuth(III) pentahydrate	21
Figure II.2	les étapes de la préparation du sol-gel	24
Figure II.3	la boite des substrats	24
Figure II.4	Les étapes de réglage	26
Figure II.5	Un appareil expérimental d'extrusion de films utilisé dans le laboratoire de films et interfaces (La photo de droite provient de l'Université Mohamed Khaider Biskra).	26

Liste Des figures

Figure II.6	Four à mouffle daihan scientifique FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.	27
Figure II.7	Différentes étapes de préparation des couches minces de Bi_2O_3	28
Figure II.8	Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X	29
Figure II.9	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	31
Figure II.10	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	32
Figure II.11	Détermination du gap d'énergie	33
Figure II.12	Le Bleu de méthylène avant et après une exposition au soleil	34
Figure III.1	Spectres de diffraction des Rayons X des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes nombre des couches.	35
Figure III.2	La taille des cristallites des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes nombre des couches	36
Figure III.3	Variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth en fonction du nombre des couches	37
Figure III.4	Le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes nombre des couches.	38
Figure III.5	Variation de l'absorbance de BM en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différentes nombre des couches.	39
Figure III.6	L'effet de nombre des couches sur le taux de dégradation de BM sous l'irradiation solaire.	40

Liste Des Abréviations

Bi₂O₃ : 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_g : Gap optique

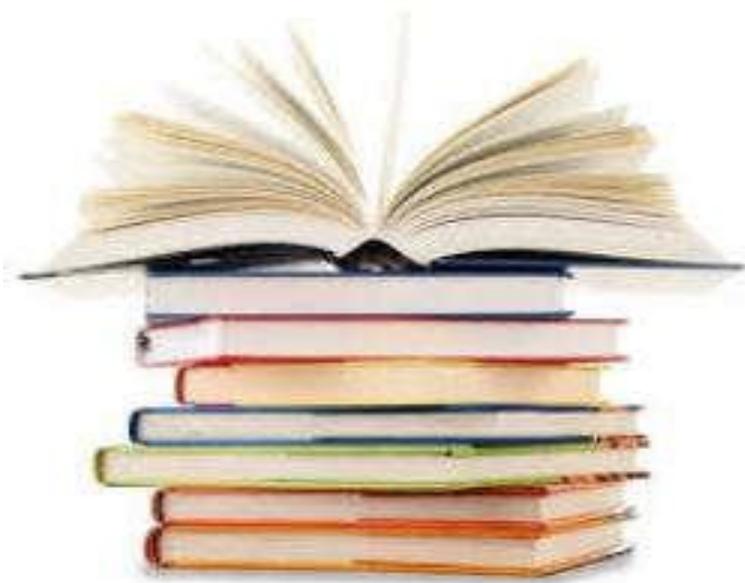
DRX : diffraction des rayons X

A : Coefficient d'absorption

T : Transmittance

h k l : Plans réticulaire.

*INTRODUCTION
GÉNÉRALE*



Introduction générale

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation [1].

Les couches minces d'oxyde de bismuth ont de nombreuses propriétés particulières comme bande interdite importante (de 2 à 3,96 eV), indice de réfraction élevé, permittivité diélectrique, ainsi qu'une photoconductivité marquée et photoluminescence. Ces propriétés ont conduit à d'intenses études de ce matériau pour des applications dans de nombreux domaines tels que microélectronique, technologie des capteurs, revêtements optiques, fabrication de verre céramique transparent, etc [2].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de Bi_2O_3 , 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 en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient .

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

Ce travail est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'essentiel des propriétés d'oxyde de bismuth. La deuxième partie explique les techniques d'élaboration des couches minces. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de Bismuth et les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel .

Le deuxième chapitre décrit les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de Bi_2O_3 déposées sur des substrats de verre par la technique dip-coating.

Le troisième chapitre Ce chapitre concerne l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour les couches de Bi_2O_3 élaborées par la technique Dip-coating sur des substrats de verre,

Introduction générale

Nous allons Discuter les résultats expérimentaux concernant l'effet du nombre de dépôts sur les propriétés structurales, optique et photocatalytique des couches minces de Bi_2O_3 .

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

Ce chapitre est partagé en deux parties. La première partie est consacrée à l'essentiel des propriétés d'oxyde de bismuth. La deuxième partie explique les techniques d'élaboration des couches minces. Le chapitre donne aussi une idée sur les domaines d'applications de l'oxyde de Bismuth.

I.1. Oxyde de Bismuth (III)

I.1.1. Définition de l'Oxyde de Bismuth (III)

Le bismuth de numéro atomique 83, découvert par Claude Geoffroy le Jeune en 1753, est un métal blanc avec des teintes roses, cristallin, fragile et relativement lourd ($d = 9,780$). Il présente quatre degrés d'oxydation différents: les degrés II, III, IV, et V avec respectivement Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} et 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 [3].

Nombre d'oxydation	Composé stœchiométrique
+II	BiO
+III	Bi_2O_3
+III , +V	Bi_4O_7
+IV	Bi_2O_4
+V	Bi_2O_5



Figure I.1: l'Oxyde de Bismuth(III).

Le degré d'oxydation stable du bismuth est (III), qui se présente sous forme de Bi_2O_3 . Il existe 4 phases cristallographiques différentes pour cet oxyde, les phases α , β , γ et δ . Les phases α et δ sont les deux phases stables de l'oxyde de Bismuth: la phase α est stable à basse température et la phase δ à haute température, la transition s'effectue à une température de 729°C . Les phases γ et β sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase δ , elles se transforment en phase α à basse température [4].

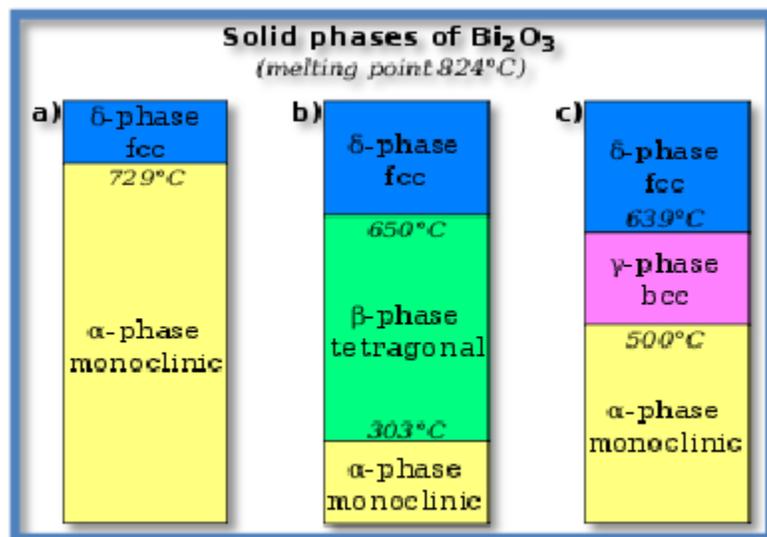


Figure I.2 : Les différentes phases d'oxyde de Bismuth (III) [5].

I.1.2. Structures cristallines de l'Oxyde de Bismuth (III)

Tant donné le polymorphisme de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , il est important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physique, mécanique ou optique. Il vaut donc détailler ces différentes structures.

I.1.2.1. La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

C'est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase α cristallise dans un réseau de type monoclinique dont les paramètres de maille sont: $a = 584,9$ pm, $b = 816,9$ pm, $c = 751,2$ pm 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.

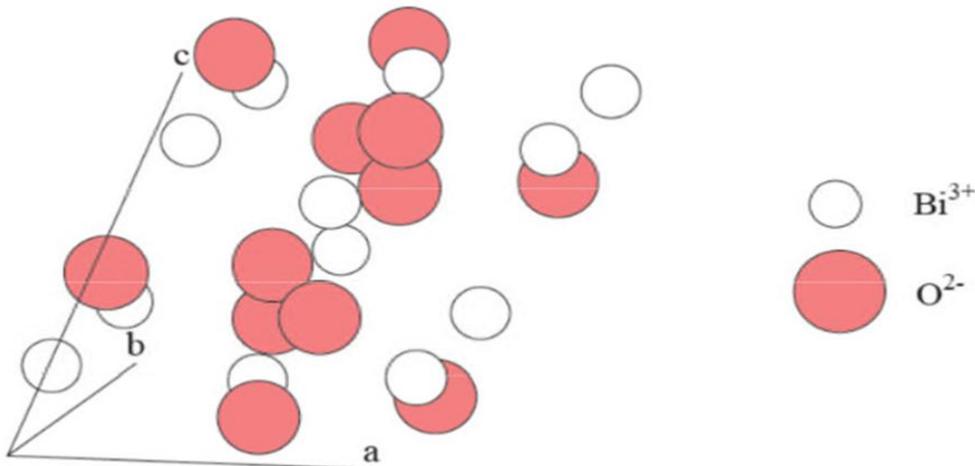


Figure I-3: Schéma de la maille cristalline de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

I.1.2.2. La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est une phase métastable obtenue lors du refroidissement à partir de la phase δ . Cette structure est observée dans un domaine de température allant de 330°C à 650°C . La structure de la phase β est de type quadratique dont les paramètres de maille sont : a (β) = $774,2$ pm et c (β) = $563,1$ pm. Cette phase se transforme en phase monoclinique α à une température d'environ 330°C . La structure quadratique de la phase β peut être assimilée à une structure

déformée de la phase cubique δ (cfc). La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ quadratique correspond en fait à une structure fluorine lacunaire distordue, avec des sites vacants ordonnés dans le sous réseau oxygène [6].

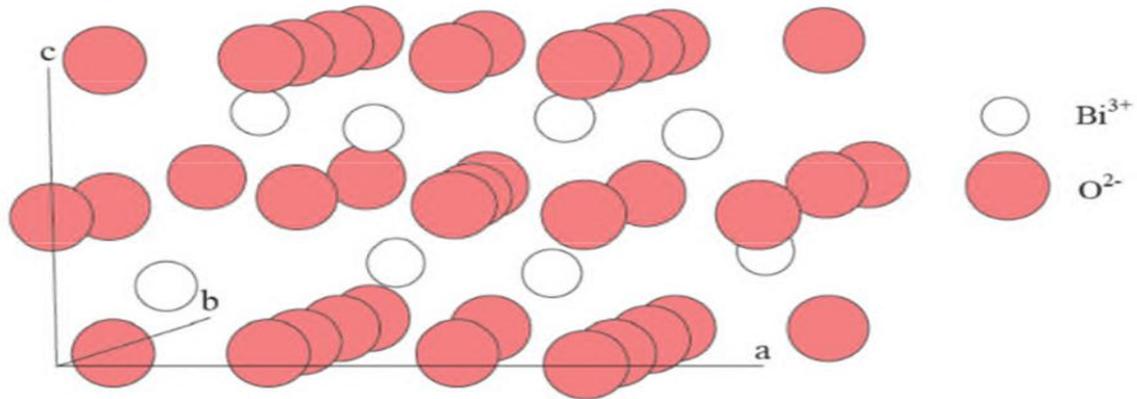


Figure I-4 : Schéma de la maille primitive de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [3].

I.1.2.3. La phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est également obtenue lors du refroidissement de la phase δ . Cette phase est métastable et peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α . La structure de cette phase est de type cubique centrée avec un paramètre de maille : $a = 1\,025\text{ pm}$.

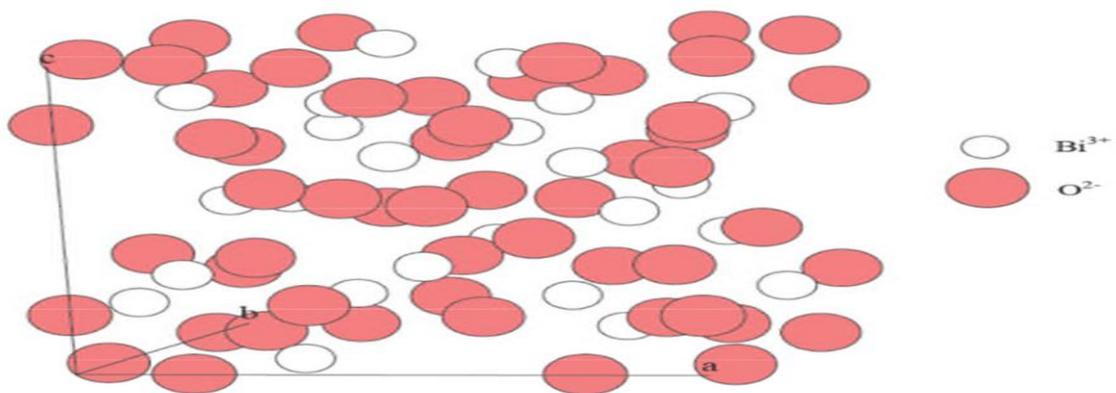


Figure I-5 : Schéma de la maille primitive de la phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

I.1.2.4. La phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth. Elle apparaît à 729°C par chauffage de la phase α et demeure stable jusqu'à la fusion à 825°C .

(825°C température de fusion de Bi_2O_3). La structure de cette phase est de type cubique à faces centrées (cfc), avec un paramètre de maille $a = 553 \text{ pm}$. Cette structure peut être assimilée à une structure de type fluorine (CaF_2), déficitaire en oxygène. Les atomes de Bi^{3+} forment un réseau cfc et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille. La répartition des oxygènes dans la maille est toujours sujette à controverse, plusieurs modèles ont ainsi été proposés [6].

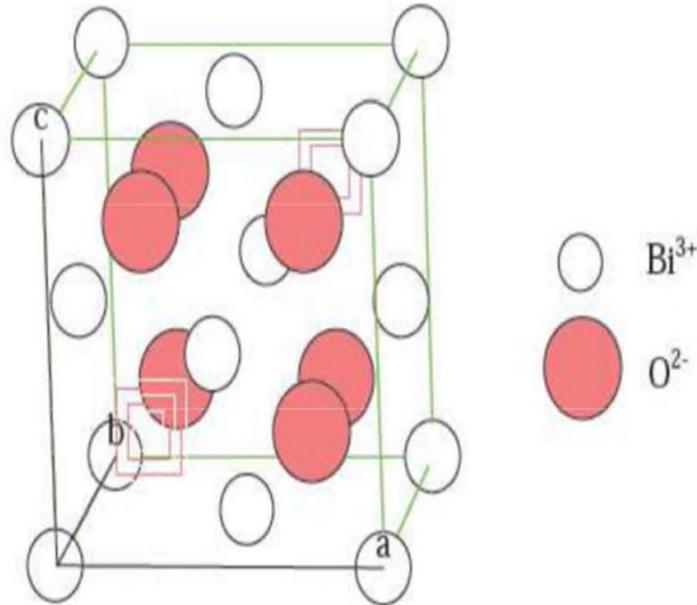


Figure I-6: Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle proposé par Sillen [3].

I.2. Généralités sur les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Par définition, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [7].

I.2.2. Application 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...etc.

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...etc.

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 ...etc.

Médical : les verres anti reflet, les lentilles de contact et les électrodes ainsi que les biocapteurs...

Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluïdique.

Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

Décoration : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... etc [8].

I.2. 3. Méthodes d'élaboration des couches minces

Les méthodes utilisées pour la déposition des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.6) [9].

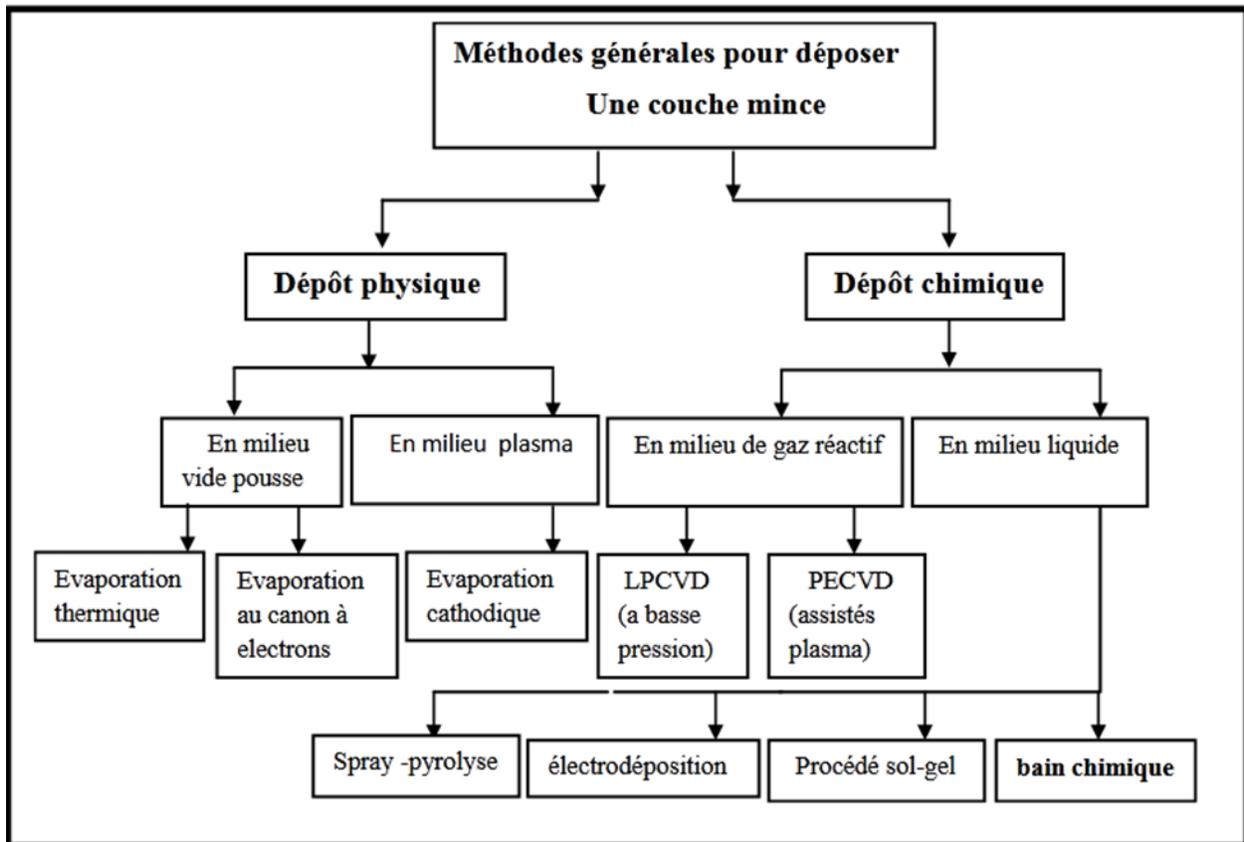


Figure I.7: Les différents procédés de fabrication des couches minces [7].

I.2. 3.1. Méthodes physiques

I.2. 3.1.1. Méthodes physiques de dépôt PVD :

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement [10].

I.2. 3.2. Méthodes chimiques

I.2. 3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés.

Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.
- Le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE.
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo- CVD et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de TCO.

La technique CVD constitue un excellent moyen pour obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés, elle permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit ; le contrôle de la composition durant le dépôt, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

La technique CVD présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux. A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère [10].

I.2. 3.2.2. Dépôt par spray pyrolyse

La méthode de pulvérisation (spray-coating) est souvent utilisée pour l'application du revêtement sur des charpentes métalliques. La solution à appliquer est atomisée en gouttelettes fines par l'air comprimé et projetée sur la surface à projeter où les gouttelettes ensuite se jointent pour former un film continu. L'application par spray-coating est plus rapide que les autres méthodes, par contre le gaspillage de la solution à appliquer est élevée à cause du fort brouillard (over spray) [11].

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 des matériaux, 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. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelé gel [12].

I.2. 4.2. Le principe de la méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une centration des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdal et des petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, des différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [13].

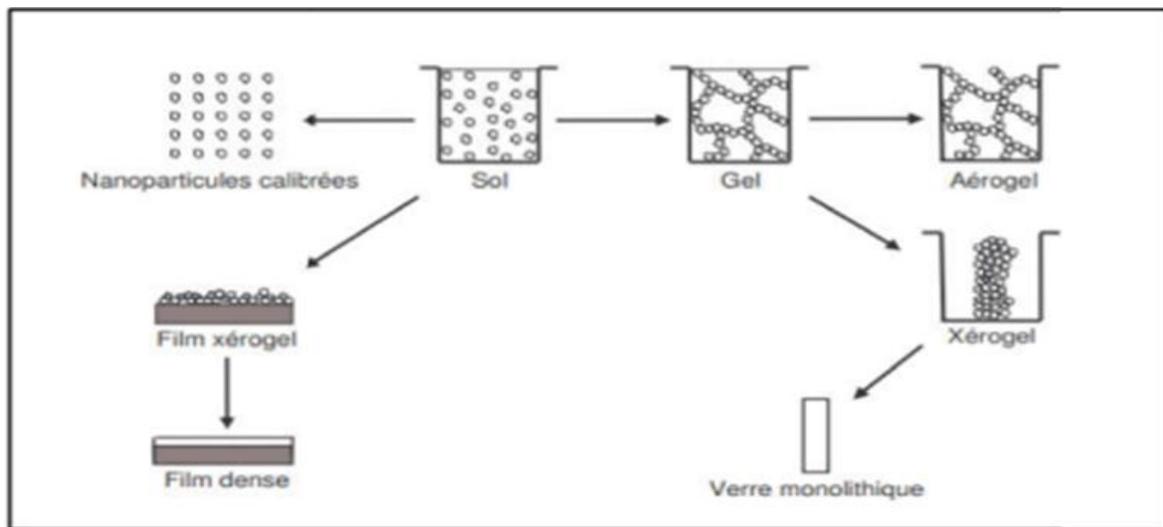


Figure I.8 : potentiel de la chimie sol-gel [13].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel sont :

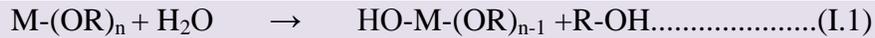
Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

Voie métallo-organique-ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [14].

I.2. 4.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel:

I.2. 4.3. 1. Hydrolyse :

Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes -OH



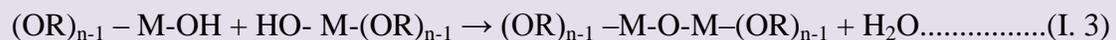
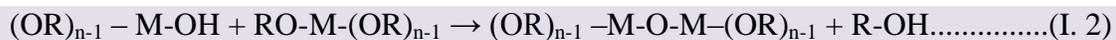
L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [11].



Figure I.9 : Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse [15].

I.2. 4.3. 2. Condensation :

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [11].

I.2. 4.4. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

Les inconvénients du procédé sol gel:

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- La durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours.
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Coût des précurseurs très élevé [16].

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

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune ses caractéristiques propres, le choix de la méthode est fonction des propriétés désirées.

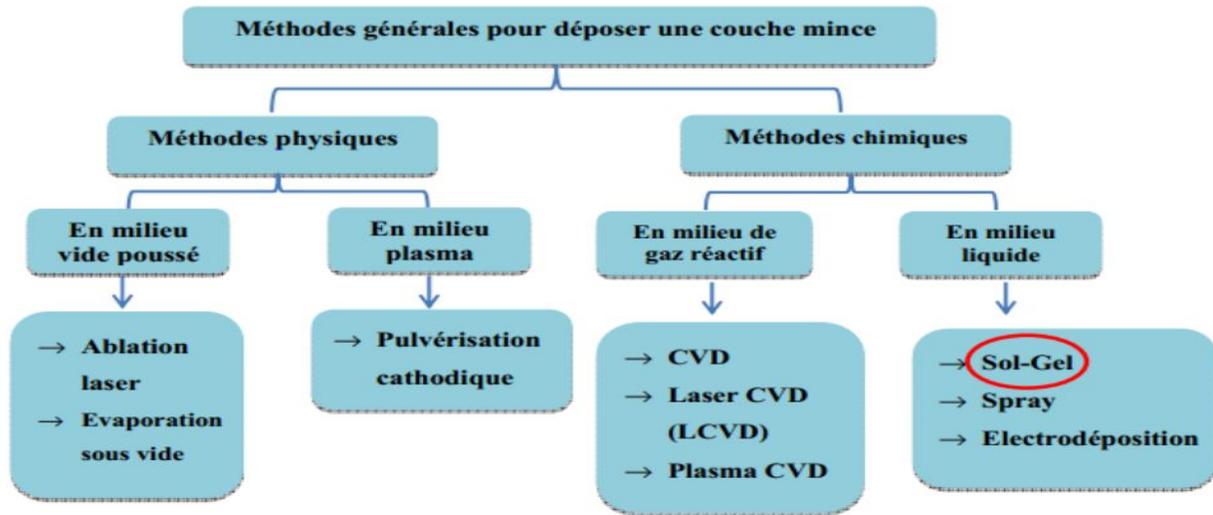


Figure I.10:Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [9].

I.2.5.1. Trempage-Tirage (Dip-Coating)

Son principe consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions contrôlées de vitesse, de température et de taux d'humidité. Lors du retrait, le liquide en excès va s'écouler du substrat vers le récipient contenant la solution. Après écoulement et séchage à l'air, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme. C'est cette technique qui a été utilisée pour élaborer les films minces objet de cette étude. En plus, de sa facilité de mise en œuvre, la technique de trempage tirage permet des dépôts de couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Les schémas de la figure illustrent cette méthode dite aussi dip-coating [17].

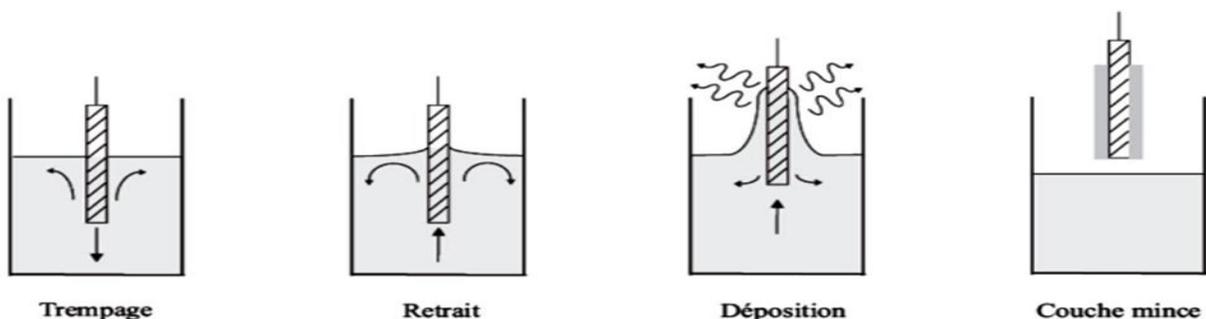


Figure I.11: Dépôt de couches minces par la technique de trempage-tirage [18].

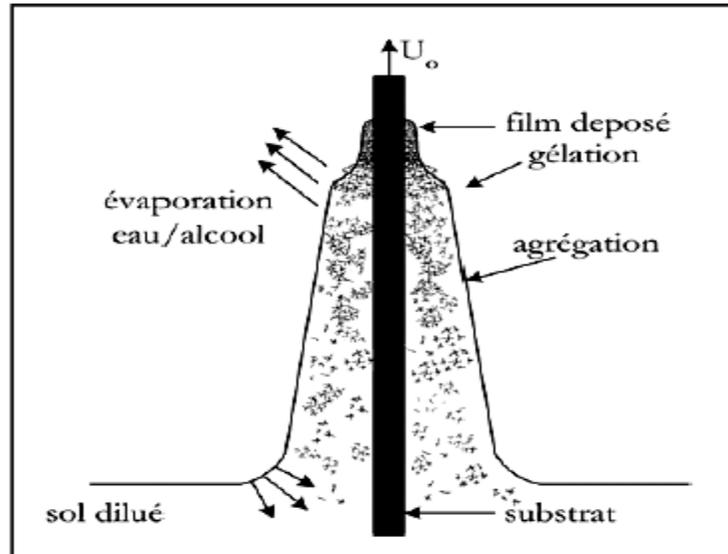


Figure I.12: Formation d'un film mince par dip-coating [18].

II.2.5.2. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la Figure I.13:

- 1- le dépôt de la solution.
- 2- le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3- la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4- l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [19].

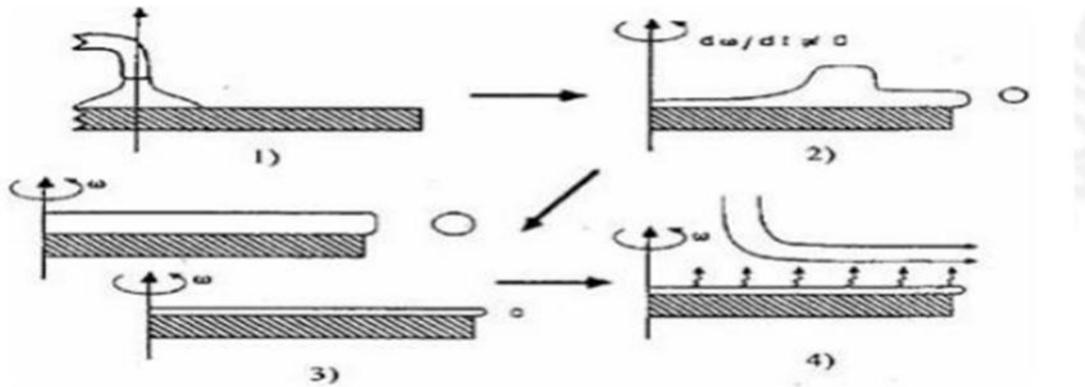


Figure I.13 : Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [19].

II.2.6. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel

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

Le premier est l'élaboration d'une solution d'alcoxydes métallique;

- Le second 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 [20].

Application d'Oxyde de Bismuth Bi_2O_3 :

La poudre d'oxyde de bismuth à l'échelle nanométrique est un matériau fonctionnel important, et elle est largement utilisée comme excellent catalyseur de synthèse organique, colorants céramiques, plastiques ignifuges, astringents pharmaceutiques, additifs de verre, verre à haute réfraction, ingénierie nucléaire, fabrication de verre et de verre. Un réacteur nucléaire, qui est également un activateur important dans l'industrie électronique. L'oxyde de bismuth nanométrique avec les propriétés de la taille générale et en raison de la granularité fine, les particules Bi_2O_3 nano peuvent être utilisées pour les pigments inorganiques, matériaux optiques, les matériaux supraconducteurs de matériaux électroniques, le matériau céramique fonctionnel spécial, une peinture murale à tube cathodique et ainsi de suite.

De plus, l'oxyde composite à base est un bon photocatalyseur qui utilise l'énergie solaire pour éliminer les polluants. Protéger l'environnement, maintenir l'équilibre écologique, parvenir à un développement durable y contribue beaucoup. l'oxyde composite à base, en raison de ses propriétés physiques uniques, peut être utilisé comme conducteur ionique, matériaux sains et légers photoconducteurs, capteurs de gaz et photocatalyseurs [21].

La photocatalyse est un phénomène qui inclut le processus de photosensibilisation, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'observation initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo excité réagit, alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à une semi-conductrice photo catalyseur ou à semi-conducteur photo sensibilisateur. Concernant le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap, la photocatalyse a beaucoup progressé dans ce domaine [22].

Photo catalyseurs à base d'oxyde de bismuth pour la contamination et l'assainissement de l'environnement Comme on le sait, étant donné un composé toxique A, le mécanisme photocatalytique de dégradation de A repose sur des réactions redox effectuées par des électrons et des trous produits à l'intérieur du substrat par un électromag-onde nétrique. Un tel processus de génération d'électrons/trous peut se produire à condition que l'énergie fournie par la vague soit supérieure que la bande interdite d'énergie entre la conduction et la valence bandes du substrat photocatalytique La technique de laboratoire habituellement adoptée pour évaluer l'efficacité d'un photocatalyseur est basée sur des essais discontinus où un composé organique dissous dans une phase liquide subit une photodissociation par un catalyseur solide maintenu en suspension sous irradiation UV ou lumière visible [23].

Comme prévu, le rôle clé dans le choix du Co-catalyseur est joué par les composés d'éléments de transition, en raison de leur structure électronique unique liée aux orbitales d partiellement vides. D'un point de vue applicatif, le problème de la récupération d'un solide actif est un besoin

pressant dans de nombreux domaines industriels, comme en osmose directe et inverse. De même, la minimisation des pertes de photo catalyseurs pendant le fonctionnement de l'usine est un objectif primordial dans le traitement des eaux usées. A cet effet, Bi_2O_3 peut entrer dans la composition d'une matrice vitreuse supportant d'autres Bi photo catalyseurs. Bentonite et montmorillonite les argiles ont une fonction plus spécifique, en ce sens qu'elles forment nano composites avec Bi_2O_3 servant à la fois de support et améliorant l'adsorption et la dissociation photo catalytique polluants [23].

- **Propriétés optiques**

L'oxyde de bismuth possède des valeurs significatives de l'écart de bande d'énergie ($E_g=2.68-2.73$ eV), indice de réfraction et permittivité diélectrique. En outre, des propriétés photosensibilités et photoluminescences importantes, une forte photoconductivité et en revêtement optique. Actuellement plusieurs applications s'imposent à titre d'exemple on peut citer les plus étudiées: [24].

- **Piles à combustible**

L'oxyde de bismuth, en particulier en phase δ , présente la meilleure conductivité ionique. Or, l'une des applications majeures de ce type de matériau concerne le domaine des piles à combustible. Le principe de fonctionnement de ce type de piles est comme suit: le cœur 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 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.

- **Capteurs de gaz**

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico-chimiques de la couche sensible, qui par un procédé de transduction, génère un signal qui peut être électrique, optique, mécanique ou thermique. Ces variations peuvent alors être directement liées à l'évolution de la composition de

l'atmosphère gazeuse, donc il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration de certains gaz en présence L'oxyde de bismuth trouve aussi une application dans les cellules solaires, dans le domaine du verre céramique (les verres à base d'oxyde Bi_2O_3), couches pour appareils optiques et électroniques, capteurs thermiques et mécaniques, réfléchissant, fenêtres... etc [24].

CHAPITRE II

TECHNIQUES

ÉXPÉRIMENTALES

II.1.Elaboration Des Couches Minces

II.1.1. Préparation de la solution de trempage

II.1.1.1.Proprétés chimiques et physiques des précurseurs utilisés

II.1.1.1.1. Le précurseur

Le précurseur utilisé dans cette étude est nitrate du Bismuth(III) pentahydrate .

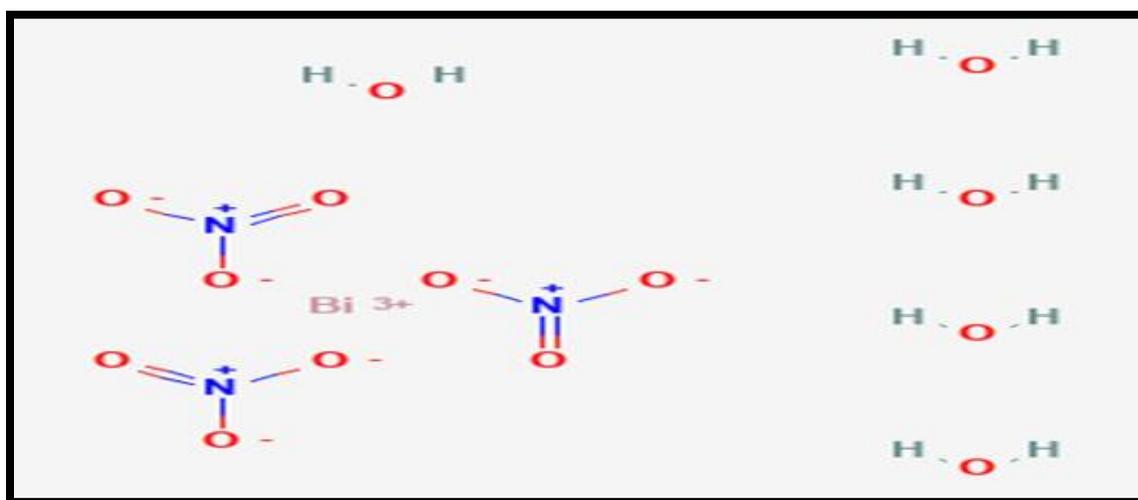


Figure II.1: Schéma de la structure moléculaire nitrate du Bismuth(III) pentahydrate.

Tableau II.1: Propriétés du Bismuth(III) nitrate pentahydrate.

Formule Brute	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire	394,99 g / mol
Température d'ébullition	80 C°
Formule moléculaire	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
La forme	Poudre
Solubilité dans l'eau	Il réagit
Densité à 20°C	2,83 g /cm ³



II.1.1.1.2.Solvant

Les solvants utilisés dans cette étude sont l'acide nitrique dilué dans l'eau distillée et PEG.

Tableau II.2: Propriétés de l'acide nitrique.

Formule	HNO ₃
Masse moléculaire	63,012 g/mol
Température d'ébullition	121 C°
Densité à 20°C	1,4 g / cm ³
La forme	Liquide incolore
Solubilité dans l'eau	Soluble

Tableau II.3 : Propriétés du PEG (polyéthylène glycol).

Formule	C ₂ H ₄ O
Masse molaire	44,052 g / mol
Température d'ébullition	250 C°
Densité à 20°C	1,140 g / cm ³
La forme	Liquide incolore

II.1.1.1.3. Catalyseur

Le Catalyseur utilisé dans cette étude est l'acide citrique.

Tableau II.4 : Propriétés d'acide citrique.

Formule	$C_6H_8O_7$
Masse molaire	192,124 g/mol
Température d'ébullition	175 °C
Densité à 20°C	1,665 g /cm ³
La forme	Poudre cristalline blanche
Solubilité dans l'eau	Soluble



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

La solution conduisant au dépôt de couches minces de Bi_2O_3 a été préparée, d'abord on met 10ml acide nitrique HNO_3 dans 80 ml d'eau distillé sous agitateur quelque minute Pour rendre la solution homogène ,Pour rendre la solution homogène 48,4 ml de (HNO_3 et eau distillés), puis on ajoute 2,44 g de nitrate de bismuth Bi_2O_3 avec agitation pour 5 minute ,on ajoute 2 g acide citrique $C_6H_8O_7$ puis on ajoute 4 ml de PEG (Polyéthylène glycol), enfin agiter 3 heures.

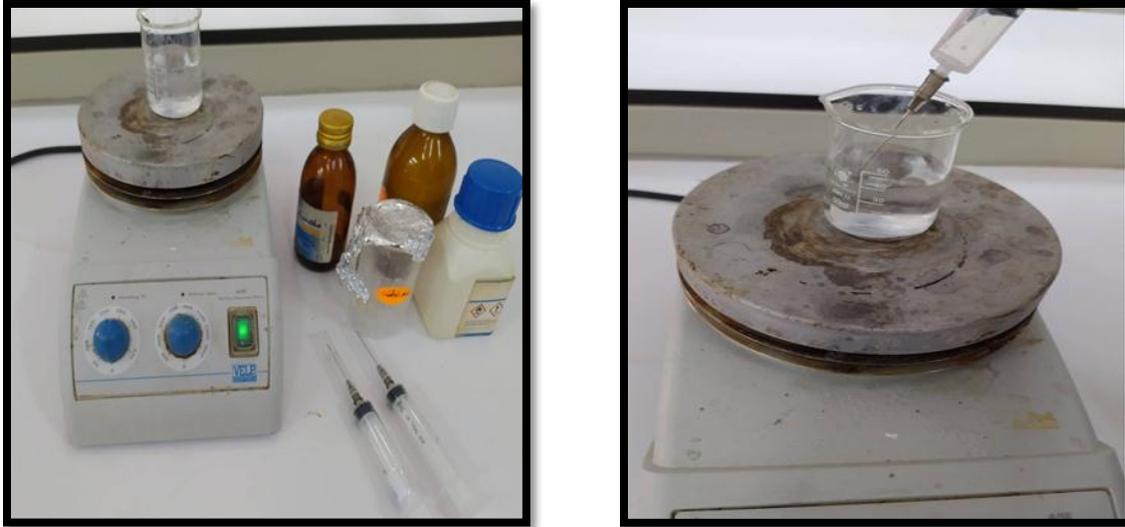


Figure II.2: les étapes de la préparation du sol-gel.

II.1. 2. Substrat utilisé

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $25,4 \times 76,2$ mm et d'épaisseur égale 1mm.



Figure II.3: la boîte des substrats.

II.1.2. 1. Nettoyage des substrats

La qualité des dépôts de Bi_2O_3 est basée sur la propreté et l'état de surface du substrat, donc le nettoyage est l'étape la plus importante. Il est nécessaire d'éliminer toute trace sur le substrat et de vérifier la surface du substrat comme si elle ne contient pas de rayures ou de défauts. Ces conditions sont nécessaires pour une bonne adhérence des dépôts sur les substrats.

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

1. Nettoyage avec acétone Pour 15 minutes.
2. Rinçage avec de l'eau distillée .
3. Séchage des échantillons, avec un papier optique.

II.1.3. Dépôt des couches minces Bi_2O_3

Tableau II.5 : Conditions opératoires de déposition des couches minces Bi_2O_3 .

Paramètre	Valeur
Nombre de dépôt	5, 10, 15, 20 dépôts
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 d'émersion	3 min
Temps de recuit	2 heures



Figure II.4 : Les étapes de réglage.



Figure II.5 : Un appareil expérimental d'extrusion de films utilisé dans le laboratoire de films et interfaces (La photo de droite provient de l'Université Mohamed Khaider Biskra).

II.1.4. Le recuit des couches minces

Après l'étape du dépôt et de la formation du gel, le film est séché et recuit sous air à 550°C durant une deux heure. le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Le traitement thermique permet la cristallisation et la densification de la couche par élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$)².



Figure II.6 : Four à mouffle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.

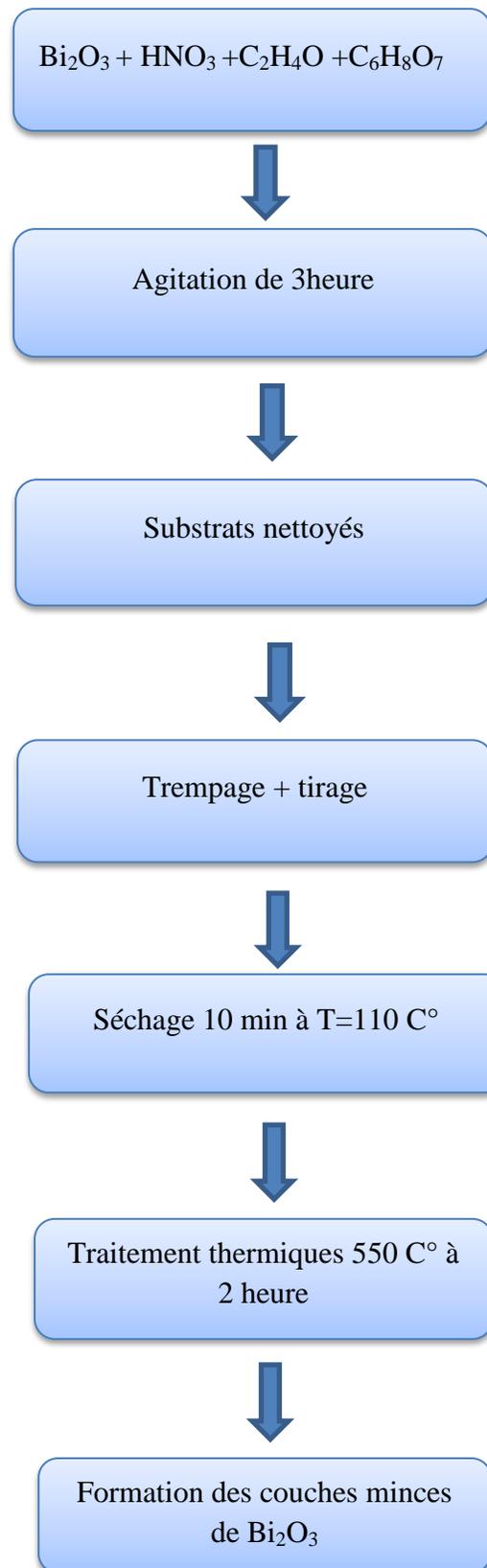


Figure II.7: Différentes étapes de préparation des couches minces de Bi_2O_3 .

II.2. Caractérisation des couches minces

II.2. 1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

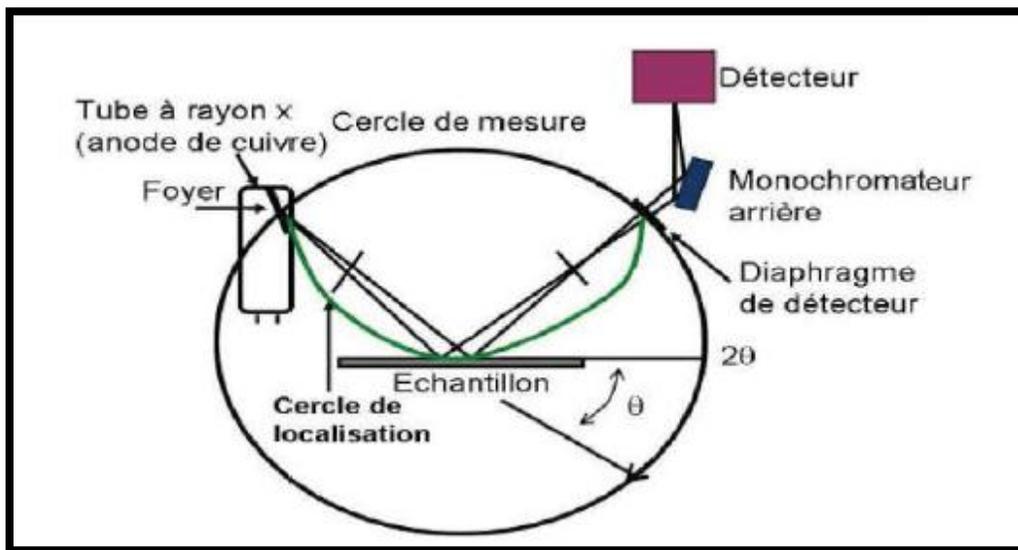


Figure II.8: Montage en réflexion d'un diffractomètre des rayons X [25].

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude des couches minces. Elle permet, entre autre, de vérifier la présence des phases correspondant au matériau présent. Cette méthode permet aussi de déterminer divers paramètres caractérisant la structure du composé à identifier : les phases cristallographiques, la taille moyenne des grains, les paramètres

de maille..... L'identification des pics de diffraction se fait en se référant à des bases de données :

Les fiches (Powder Diffraction Files) caractérisant les matériaux cristallins [25].

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites. La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (II. 1) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

θ : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon;

λ : longueur d'onde du rayonnement;

n : ordre du réseau (entier);

d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

II.2.1.1. Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi -hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer qui s'écrit [26] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où :

D : Taille des grains en Å ou en

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**.

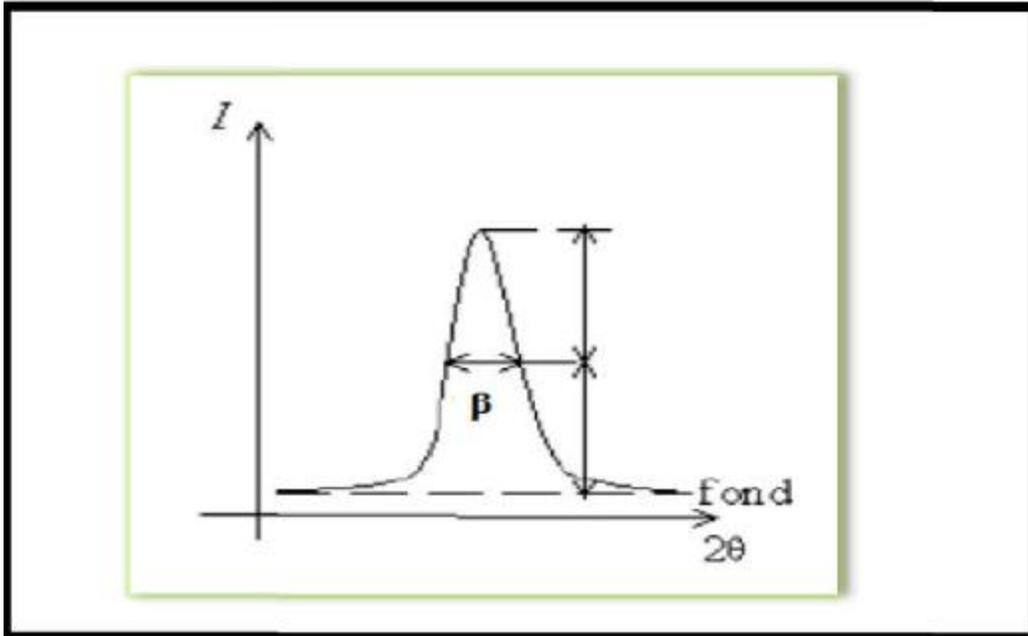


Figure II.9: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [27].

•L'appareillage utilisé dans cette étude

II.2.2.La spectroscopie UV-visible

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [28].

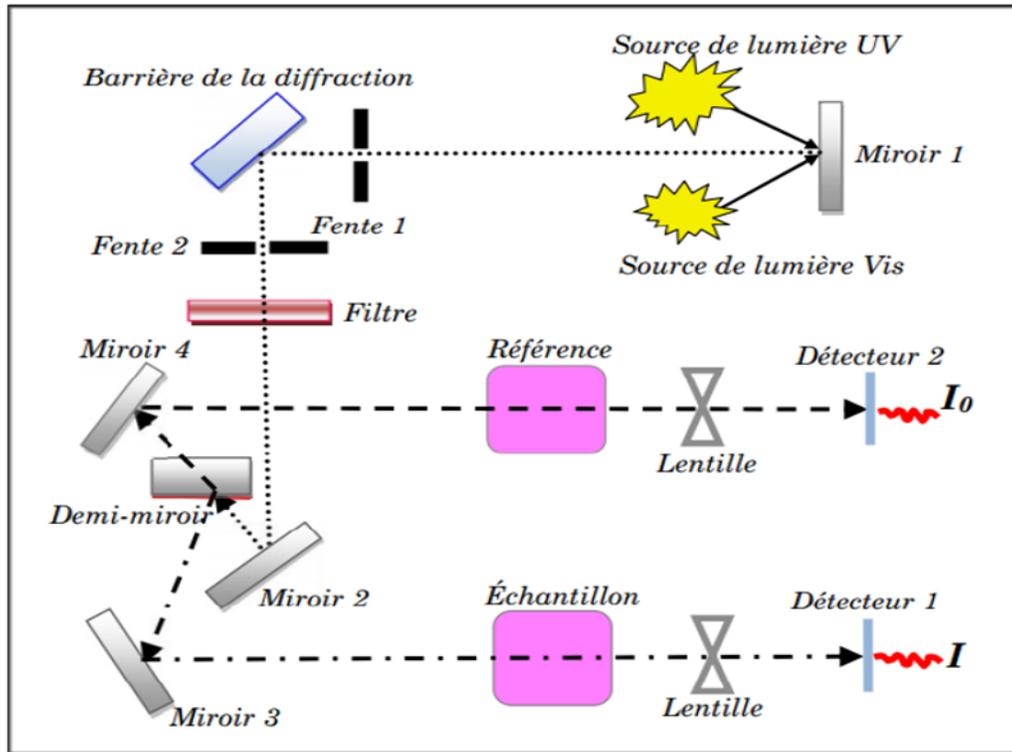


Figure II.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [29].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [28].

- **Gap optique :**

Il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie $h\nu$ et une longueur d'onde λ .

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes (gap direct) est exprimée par la relation suivante.

$$\alpha.(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.3)$$

A est une constante, E_g est le gap optique (eV), et $h\nu$ est l'énergie d'un photon.

En traçant la droite $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ on peut déterminer l'énergie du gap E_g des semi-conducteurs [30].

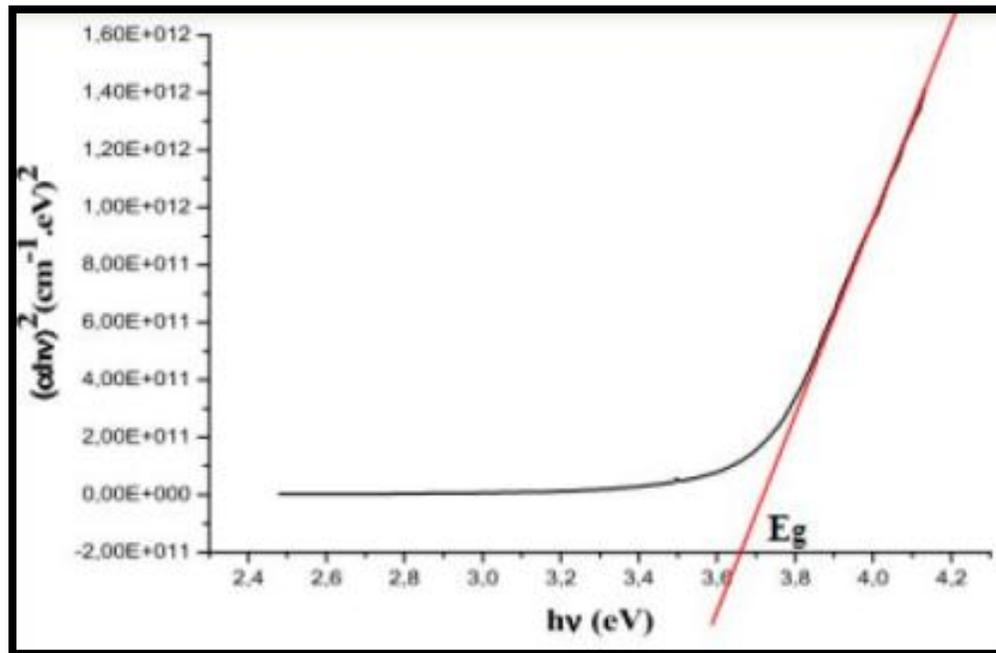


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie [31].

II.3. Le performance photo catalytique des couches minces d'oxyde de bismuth

Le bleu 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 agissons pendant 15 minutes, puis mettons le mélange dans un endroit sombre pendant 30 min, puis nous remplissons six béchers de 100ml à partir du mélange d'eau et du colorant précédent, et mettons dans chaque bécher une lame de verre enduite de Bi_2O_3 de différents nombre des dépôts obtenues précédemment (5,10, 15, 20) sauf les deux bécher de (clair et sombre) puis nous les mettons pendant une heure dans un endroit sombre puis les exposons au irradiation solaire pendant agitant 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 (γ) est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\gamma\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \dots\dots\dots (II.4)$$

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



Figure II.12: Le Bleu de méthylène avant et après une exposition au soleil.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre concerne l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour les couches de Bi_2O_3 élaborées par la technique Dip-coating sur des substrats de verre dans le laboratoire de physique des couches minces et applications, Université de Biskra. Nous allons discuter les résultats expérimentaux concernant l'effet du nombre de dépôts sur les propriétés structurales, optique et photocatalytiques des couches minces de Bi_2O_3 .

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 d'échantillons. Cette étude a pour but d'étudier la structure des couches minces, ainsi de calculer la taille des cristallites à partir des diagrammes DRX obtenus.

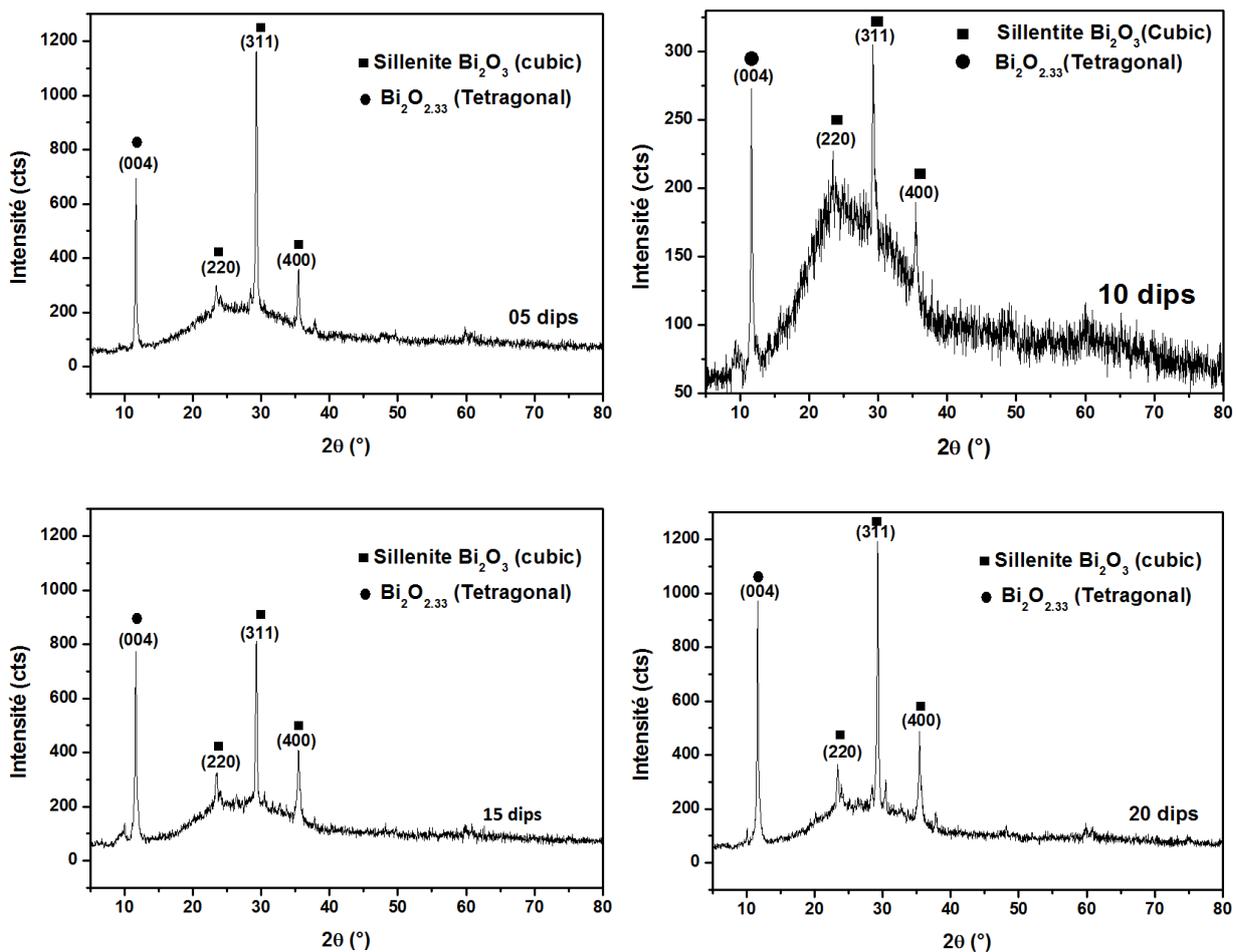


Figure. III. 1 : Spectres de diffraction des Rayons X des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes nombre des couches.

La figure III.1 présente les spectres de diffraction de rayons X des couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différents nombre des couches (5, 10, 15, et 20 couches). Ces couches minces ont subi un recuit à 550 ° C pendant 2 heures. On remarque l'apparition de deux phases prédominantes: $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ (tétraгонаle) à $2\theta \sim 11^\circ$ et sillenite Bi_2O_3 (cubique) à $2\theta \sim 29^\circ$. Cette dernière favorise l'orientation (311). L'intensité des pics prédominants à deux phases tétraгонаle et cubique varie en fonction du nombre de couches préparées, de sorte que elle est prédominante pour 5, 10, et 20 couches indique la bonne cristallinité de ces couches. Pour ces stades, on remarque que la phase la plus prédominante est celle de sillenite (311) où l'intensité des pics augment avec le nombre des couches.

III.1.2. Taille des cristallites

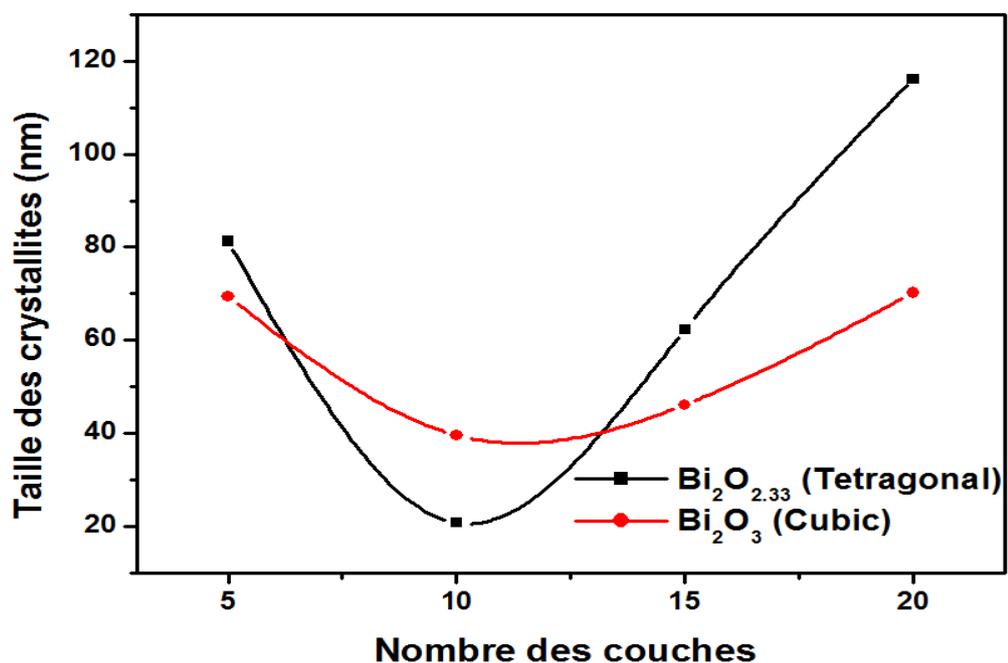


Figure. III. 2: La taille des cristallites des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes nombre des couches.

La figure III.2 présente la taille des cristallites des couches minces d'oxyde e bismuth élaborées à différentes nombre des couches (5, 10, 15, et 20 couches). On remarque que la taille des cristallites de la phase tétraгонаle est toujours supérieur par rapport à la phase cubique, sauf que pour 10 couches due à la faible cristallinité. En outre, la courbe la taille des cristaux est proportionnelle à l'intensité des pics. L'augmentation de la taille des cristaux provoque une augmentation de surface superficielle conduit à meilleur adsorption du Blue de Méthylène et sa dégradation.

III.2. Caractérisations optiques par spectroscopie UV-VISIBLE

III.2.1. Analyse des spectres de transmittance

Dans ce travail, nous avons suivi l'évolution de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1000 nm. L'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

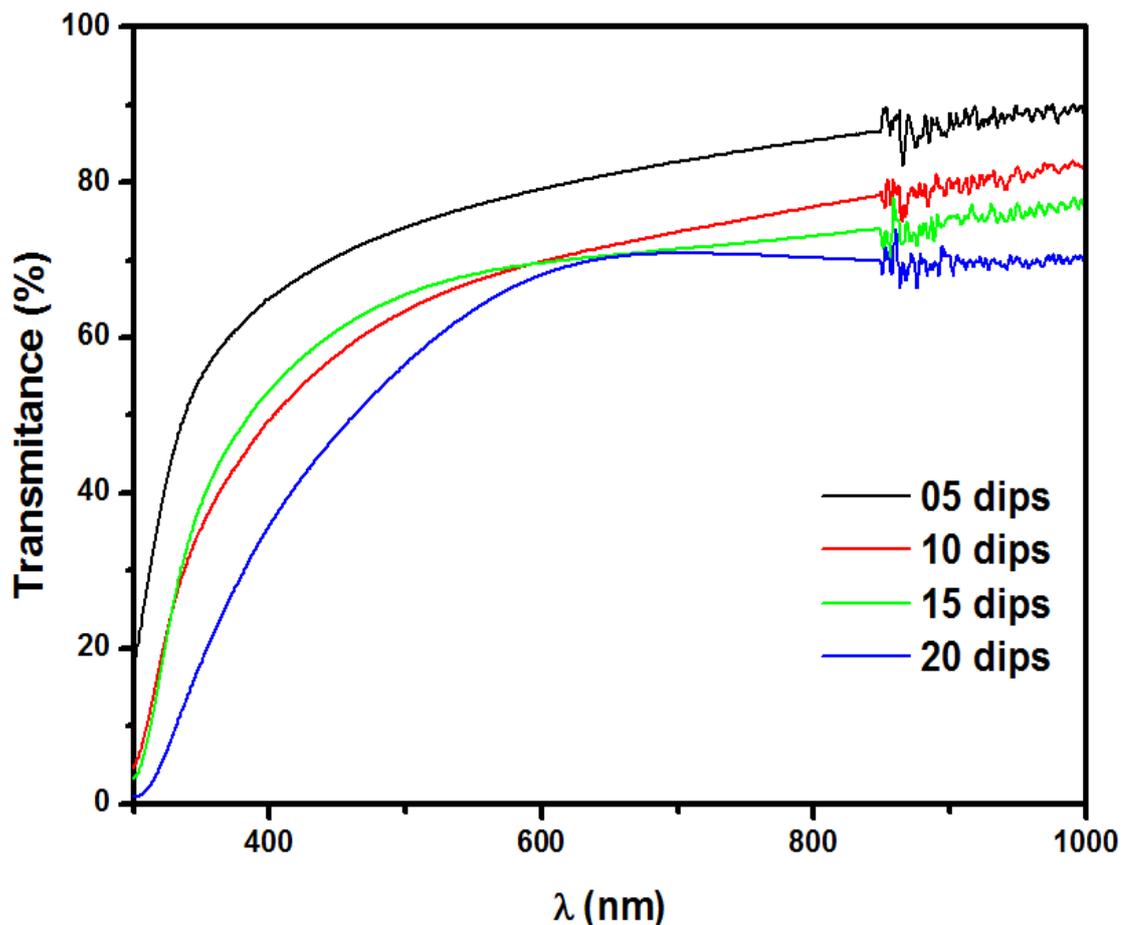


Figure. III.3 : Variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth en fonction du nombre des couches.

La figure III.3 présente la variation de la transmittance des couches minces d'oxyde de Bismuth en fonction du nombre des couches. On remarque que la transmittance à $\lambda = 600$ nm des couches minces d'oxydes de bismuth est de l'ordre $78\% > 70\% > 69\% > 67\%$ correspondant au nombre des couches $5 > 10 > 15 > 20$. La diminution de la transmittance avec l'augmentation du nombre des couches probablement due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche. En outre, on peut dire que l'absorbance augmenté avec le nombre des couches mène à la bonne absorption de la lumière Visible de l'irradiation solaire.

III.2.2. Gap optique

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons).

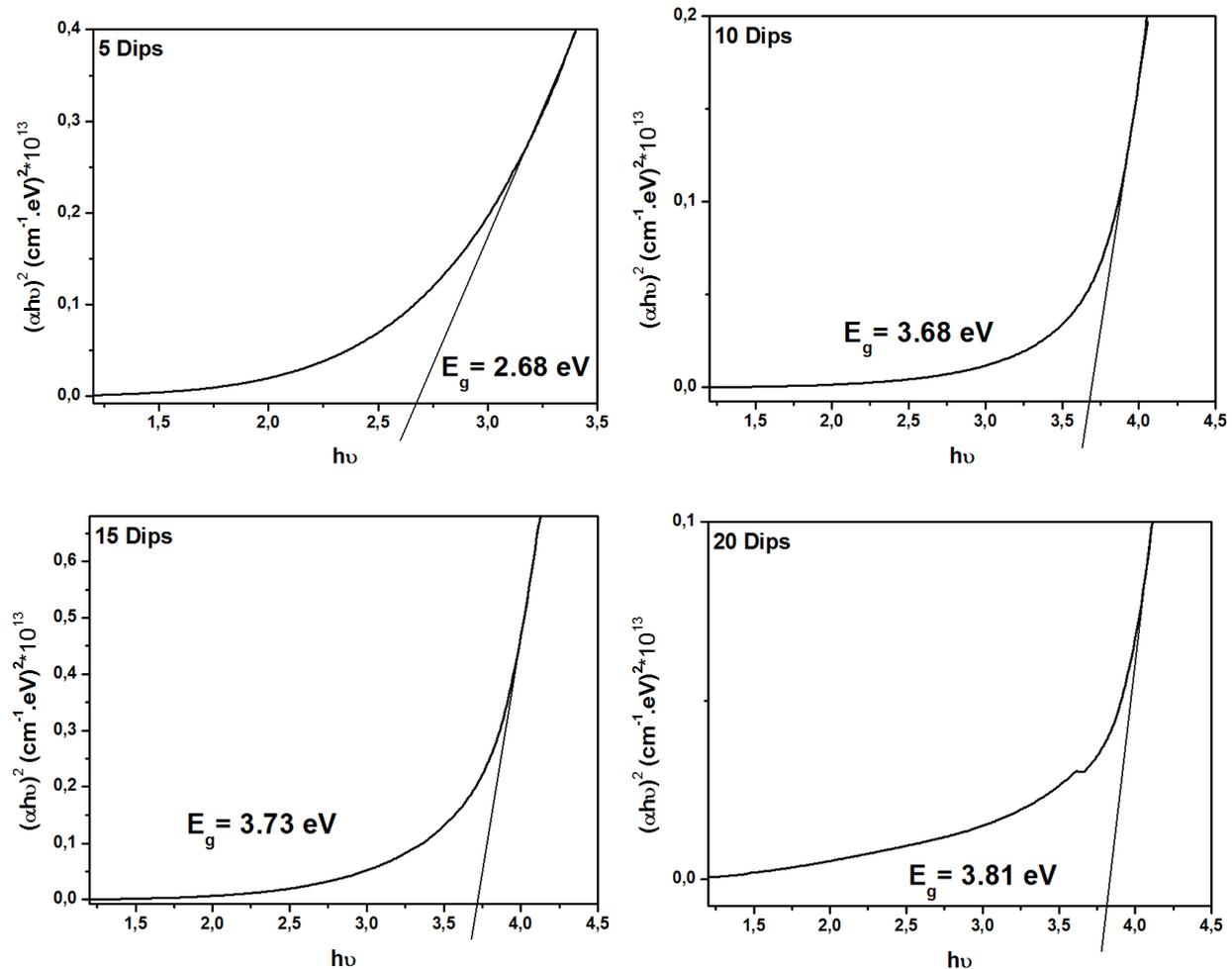


Figure. III.4 : Le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes nombre des couches.

La figure. III. 4 présente Le gap optique d'oxyde de bismuth élaboré à différentes nombre des couches. On remarque que le gap optique augmente de 2,68 eV à 3,81 eV correspond aux échantillons de 5 et 20 dépôts, respectivement. Cette augmentation est attribuée à la diminution de la transmittance des couches.

III.2.2. Analyse des Spectres d'absorbance

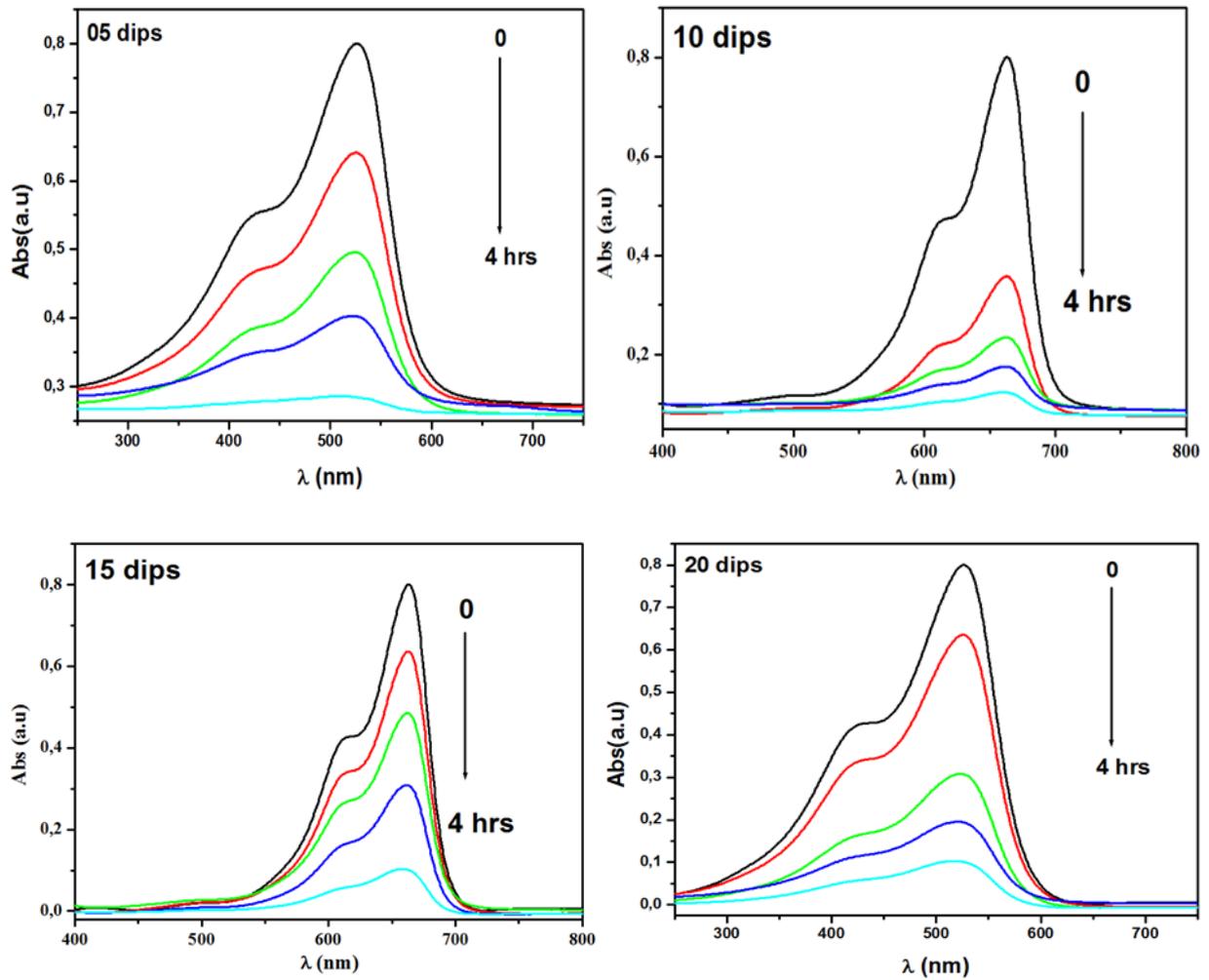


Figure. III. 5 : Variation de l'absorbance de BM en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de Bismuth élaborées à différentes nombre des couches.

La figure. III.5 présente l'absorbance de BM à $\lambda = 658$ nm pour les échantillons 5, 10, 15, et 20 couches. On remarque pour tous les échantillons que l'absorbance de BM est diminué avec le temps d'irradiation solaire. à partir de cette figure on peut estimer le taux de dégradation de BM.

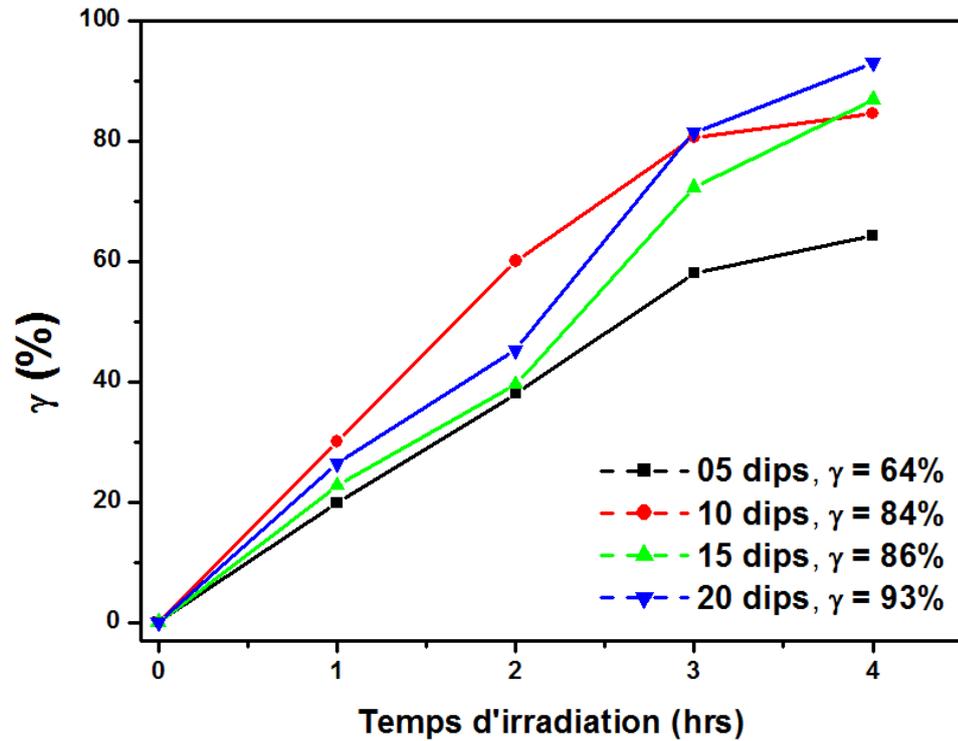
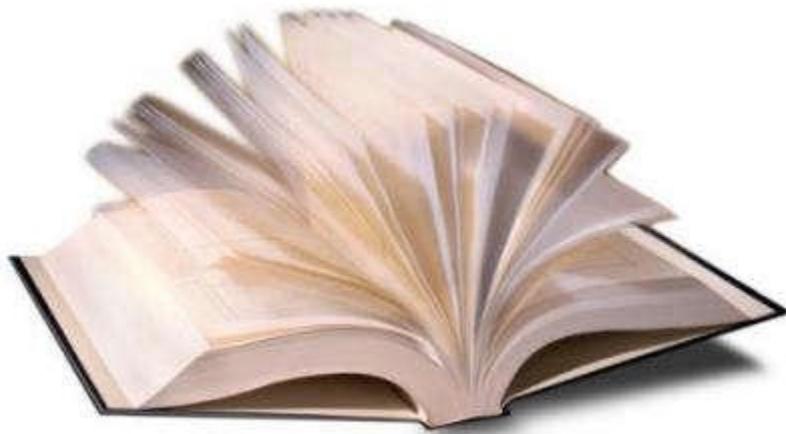


Figure. III.6 : L'effet de nombre des couches sur le taux de dégradation de BM sous l'irradiation solaire.

La figure. III. 6 présente le taux de dégradation de BM sous l'irradiation solaire en fonction de nombre des couches. On remarque le taux de dégradation de BM augmente avec la taille des cristallites de la phase tétragonale. Cette phase est instable par rapport à la phase cubique. En outre, la dégradation de BM augmente avec gap optique due à la faible recombinaison de la charge carrières trous/électrons. Plus que l'écart de bande interdite est large l'énergie photonique d'activation nécessaire élevée. Par conséquent, le taux de recombinaison est faible. En outre, l'activité photocatalytique plus élevée de l'échantillon 20 dépôts est due à son faible taux de recombinaison en tant qu'électron stable.

CONCLUSION

GÉNÉRALE



Conclusion générale

En ce travail de mémoire, nous avons élaborée et caractérisé des couches minces de Bi_2O_3 par voie sol-gel sur des substrats de verre à une température de 550°C pendant 2 heures. Ainsi que l'étude de l'influence de la nombre des couche 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.

Nous avons mené une étude théorique sur l'oxyde de bismuth en tant que semi-conducteur en définissant ses propriétés, ses applications, et sa photo activité. nous avons aussi étudié les différentes méthodes physiques et chimiques permettant son élaboration ainsi que les paramètres influençant la qualité des dépôts.

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

Nous interprétons les résultats obtenus comme suit:

La caractérisation structurale des films par DRX montre que les films (5,10,20) indique la bonne cristallinité de ces couches.se cristallisent dans la cubic avec une orientation préférentielle selon le plan (311).on remarque l'apparition sillenite Bi_2O_3 (cubique) à $2\theta \sim 29^\circ$, si le nombre de couches augmente, l'intensité des pics augmente.

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible montre que toutes les couches minces Bi_2O_3 ont présenté une transmission élevée de l'ordre de 78 % dans la région visible à $\lambda = 600 \text{ nm}$, La diminution de la transmittance avec l'augmentation du nombre des couches probablement due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche, et l'absorbance augmenté avec le nombre des couches.

le gap optique augmente avec l'augmentation du nombre de dépôts, et cette augmentation est attribuée à la diminution de la transmittance des couches,l'échantillon de 20 dips présente le meilleur rendement photocatalytique (93%), l'augmentation du rendement photocatalytique due à l'augmentation du nombre des couches.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Référence Bibliographiques

- [1] Latreche Laid, Méthodes de détermination des épaisseurs des couches minces, Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2013.
- [2] Timonah N. Soitah, Yang Chunhui, Yu Yong, Niu Yinghua, Sun Liang, Properties of Bi_2O_3 thin films prepared via a modified Pechini route, *Current Applied Physics* 10 1372-1377, 2010.
- [3] Lamia Bourja. Étude du système $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques, thèse de doctorat, Université du Sud-Toulon, Université Ibn Zohr (Agadir, Maroc). Faculté des sciences, 2011.
- [4] Kevin Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2008.
- [5] Gherib Safa et Bouchtob Nadjette, Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type pyrochlore de formule: $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ ($x = 0;0.2;0.6;0.8;1$), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [6] Badaoui Mohamed, Etude de l'activité photo catalytique des catalyseurs Bi_2O_3 et WO_3 synthétisés vis-a-vis la dégradation de l'orange II et du phénol, thèse de doctorat, Université de Djilali Liabes Sidi bel Abbes, 2018.
- [7] Boumaraf Ibtissem et Habes Wissam, Préparation et caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium CdS dopées Zn, Mémoire de master, Université de Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2016.
- [8] Farida Talbi et 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] Bekhoucha Selwa, L'effet de la vitesse de titrage sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaborée par voie sol gel (Dip-coating), Mémoire de master, Université de Biskra, 2020.

Référence Bibliographiques

- [10] Berrouis Soumia-Bensefira Dalal, Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co, Mémoire de master, Université de Biskra, 2019.
- [11] Belhaouchet afaf, L'effet du nombre de dépôts sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip-coating).Mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
- [12] Bourhefir Ranida et Bouzougguer Kelthoum, L'effet de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
- [13] Aicha Lousefane, Etude des propriétés optiques et photocatalytique des couches minces à base de TiO₂, Mémoire de master, Université de Biskra, 2021.
- [14] Gahmous Merzaka, L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip-coating), Mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
- [15] Chahra Boukaous, Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d'humidité, thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [16] Hassanine Ghada et Hassani Amina, synthèse, caractérisation et propriétés photo-catalytique d'un composite à base de fer et Bismuth BiFeO₃- Bi₂O₃ ,Mémoire de master, Université de Biskra, 2018.
- [17] Boukhenoufa Noureddine, Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO, thèse de doctorat, Université de Batna 2, 2017.
- [18] Azizi Houada, 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.
- [19] Hammachi Sonia, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel, Mémoire de master, Université de Boumerdes, 2017.

Référence Bibliographiques

[20] Hannechi Yomna, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO_2/Si : Application à la réalisation d'une cellule solaire, Mémoire de master, Université de Carthage, 2015.

[21] https://fr.hwnanomaterial.com/hw-nanometer-bismuth-oxide-powder-application_p872.html

(14/03/2022;13:40).

[22] Djouambi Nadia, photo dégradation catalytique de quelques composés aromatiques en milieu aqueux, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.

[23] Andrea P. Reverberi, P. S. Varbanov, M. Vocciante, B. Fabiano, Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 12(4): 878–892, 2018.

[24] Segueni Kenza, Elaboration électrochimique et caractérisation de l'oxyde (Bi_2O_3), Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.

[25] Chaali afaf, L'effet des temps du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip-coating), Mémoire de master, Université de Biskra, 2019.

[26] Nadjat Madhi, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.

[27] Kenza Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

[28] Attallah Mourad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Mémoire présente pour obtenir le diplôme de magister en physique, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[29] Ait braham Jugurtha et Yaici Sofiane, «Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nanocomposites Ag/ TiO_2 par voie solgel. Caractérisations structurales et optiques.», mémoire de master, Université A.Mira- Béjaïa, 2016.

Référence Bibliographiques

[30] Gazaout Samira et Djebabra Sara, Etude photo catalytique des poudres nano métrique de TiO_2 pure et dopées par Ag préparé par sol-gel, thèse de Master, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2018 .

[31] Mounir Sahli, Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri de Constantine, 2015.

Résumé

Dans ce travail de développer des couches minces de Bi_2O_3 , nous avons préparé des couches minces d'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 a différent de nombre des dépôts, avec la vitesse de tirage et temps de trempage sont constants (5mm/s et 3min), pour la même température de recuit 550°C pendant un temps de maintien de deux heure, par voie sol-gel ont été étudiées sur des substrats de verre par la technique dip-coating.

L'étude structurale pour les films minces montre que Bi_2O_3 indique la bonne cristallinité de ces couches si le nombre de couches augmente, l'intensité des pics augmente.

L'augmentation de la taille des cristaux provoque une augmentation de surface superficielle conduit à meilleur adsorption du Blue de Méthylène et sa dégradation.

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible montre que toutes les couches minces Bi_2O_3 ont présenté une transmission élevée de l'ordre de 78 % et a montré que la transmittance optique diminue en augmentant la nombre des couches.

Mots clés

Bi_2O_3 , couches minces , dip-coating, sol-gel, nombre des dépôts, nombre des couches.

Résumé

Abstract

In this work to develop thin layers of Bi_2O_3 , we prepared thin layers of bismuth oxide Bi_2O_3 with different number of deposits, with the pulling speed and soaking time are constant (5mm/s and 3min), for the same annealing temperature of 550°C for a holding time of two hours, by the sol-gel route, have been studied on glass substrates by the dip-coating technique.

The structural study for thin films shows that Bi_2O_3 indicates the good crystallinity of these layers if the number of layers increases, the intensity of the peaks increases.

The increase in the size of the crystals causes an increase in surface area leading to better adsorption of Methylene Blue and its degradation.

The optical study by UV-Visible spectroscopy shows that all the Bi_2O_3 thin layers presented a high transmission of the order of 78% and showed that the optical transmittance decreases by increasing the number of layers.

Key words

Bi_2O_3 , thin layers, dip-coating, sol-gel, number of deposits, number of layers.