

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : CHETTOUH SIHAM

THEME

Caractérisation électrochimique et optique de couches minces à base de bismuth électrodéposés sur un substrat conducteur

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Pr : Ferhat Mahmoud</i>	Pr	<i>Président</i>
<i>Pr : Gherib Abdel Aziz</i>	Pr	<i>Examineur</i>
<i>Dr : Batana Fatima Zohra</i>	MCA	<i>Examinatrice</i>
<i>Dr : Hamdi Ahmed</i>	MCA	Encadrant

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadrant Dr. Hamdi Ahmed, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique du département de la science de la matière l'université de Amar Telidji Laghouat.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes :

Dr. Batana Fatima Zohra pour ses encouragements constants et son soutien continu envers moi.

Mme. Madkour Abla kamilia, qui m'a beaucoup appris et a partagé ses connaissances et son expérience avec moi dans ce domaine, je vous remercie beaucoup pour votre soutien et vos guides tout au long de mon travail au laboratoire.

Mme. Bensenouci Halima, qui m'a fait part de son expérience par ces meilleures idées qui m'a facilité la tâche de ma mémoire.

Je remercie également les membres du jury, Pr. Mahmoud Ferhat et Dr. Batana Fatima Zohra, Pr Gherib Abdel Aziz d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier le personnel administratif du département des sciences de la matière, en particulier la bien-aimée de tous les étudiants, Mme Latar Halima.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie cette mémoire :

- A mon très cher père Nacer Chettouh, Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité et ta compréhension, Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.
- A ma douce mère, à la plus belle des mères, la personne que j'aime le plus au monde, Celle qui m'a donné la vie, je t'aime de tout mon cœur.
- A mon adorable sœur Imane et ces petits fils Youcef et Mohamed que j'adore, Je vous aime et je vous apprécie beaucoup car vous êtes une grande sœur qui occupe une place importante dans ma vie et dans mon cœur.
- A mon cher frère Brahim, tu ne sauras jamais à quel point je suis reconnaissant de t'avoir dans ma vie. Je t'aime.
- A mon frère Ali, Merci d'être toujours resté à mes côtés, J'ai de la chance de t'avoir dans ma vie, Je t'aime.
- A mon cher petit frère Yacine, Tu es le meilleur ami que je ne pourrais jamais avoir. Je vous remercie d'être toujours là pour moi.
- A Toute la Famille Chettouh Aucun langage ne saurait exprimer mon respect, Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

Table des matières

Sommaire

Introduction générale :	1
Partie I : Synthèse bibliographique.....	2
Introduction :	3
I. Couche minces :.....	3
I.1. Définition d'une couche mince :	3
I.2. Les méthodes de dépôt des couches minces :.....	3
I.3. L'électrodéposition :	5
a) Principe de l'électrodéposition :	5
b) Mécanismes de l'électrodéposition :.....	6
I.3.1. Les avantages de l'électrodéposition :	7
I.3.2. Les inconvénients de l'électrodéposition :.....	7
I.4. Les Méthodes d'électrodéposition :.....	8
I.4.1. Voltamétrie cyclique :.....	8
I.4.2. Chronopotentiometrie :	9
I.4.3. Chronoampérométrie :	9
I.5. Les Méthodes de caractérisations	10
I.5.1. Les Méthodes spectroscopiques :	10
a) Diffraction des Rayons X (DRX) :	10
b) Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	11
c) UV-Visible :	12
I.5.2. Les Méthodes électrochimiques :.....	13
a) Analyse de Mott-Schottky :.....	13
I.6. Propriétés des matériaux :	14
Partie II : Expérimental.....	15
Introduction :	16
II. Conditions expérimentales :	16
II.1.1. Le bain d'électrolyte :	16
a) Bain d'électrodéposition de blanc :.....	17

b)	Bain d'électrodéposition de bismuth :	17
c)	Bain d'électrodéposition de Fer :	17
d)	Bain d'électrodéposition de Cobalt :	18
	II.1.2. Bain d'électrodéposition des alliages :	19
	II.1.3. Montage et appareillage électrochimique :	19
	II.1.4. La cellule électrochimique :	20
a)	L'électrode de référence (ER) :	20
b)	L'électrode auxiliaire (contre électrode CE) :	21
c)	L'électrode de travail :	21
	II.2. Les techniques d'électrodéposition utilisées :	21
	II.2.1. Voltamétrie cyclique :	22
a)	voltamétrie cyclique de Blanc :	22
b)	voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + l'acide nitrique :	22
c)	Voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Fer :	23
d)	Voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Cobalt :	24
e)	Voltamétrie cyclique de mélange :	25
	II.2.2. Chronopotentiométrie :	26
a)	Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de Bismuth :	26
b)	Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth fer :	27
c)	Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth cobalt :	28
d)	Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde mixte :	29
	II.3. Traitement thermique :	31
III.	Les Méthodes de caractérisation :	32
III.1.	Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :	32
III.2.	Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) :	33
	III.2.1. L'oxyde de Bismuth Bi_2O_3	33
	III.2.2. L'oxyde de fer Bismuth $BiFeO_3$	35
	III.2.3. L'oxyde de cobalt Bismuth $BiCoO_3$	36
III.3.	Analyse de Mott-schottky :	38
III.4.	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :	39
	Conclusion générale	42
	Références	44

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriété physico-chimique des métaux utilisés.....	14
Tableau II.1 : Composition de bain d'électrodéposition.	16
Tableau II.2 : Composition des Mélanges.	19
Tableau III.1 : Les données cristallographiques de Bi_2O_3	34
Tableau III.2 : Les données cristallographiques de BiFeO_3	35
Tableau III.3 : Les données cristallographiques de BiCoO_3	37

Liste des figures

Figure I.1: Méthodes de dépôt de couches minces.	4
Figure I.2: Les différents mécanismes de l'électrodéposition.[6].....	7
Figure I.3: Voltammogramme du processus d'oxydo-réduction. Potentiel, E est donné par rapport à l'électrode de référence.	8
Figure I.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	10
Figure I.5: Diffraction des rayons x (DRX).	10
Figure I.6: Microscopie électronique à balayage.	11
Figure I.7 : Schéma de principe d'un microscope électronique a balayage.....	12
Figure I.8 : UV-Visible -1800.	12
Figure II.1: préparation d'une solution de nitrate de bismuth	17
Figure II.2: Préparation d'une solution de Nitrate de Fer.....	18
Figure II.3: Préparation d'une solution de Nitrate de Cobalt.	18
Figure II.4 : Le montage expérimental du système électrochimique.	19
Figure II.5: La cellule électrochimique.	20
Figure II.6 : Electrode de référence ECS.	20
Figure II.7 : Électrode auxiliaire.	21
Figure II.8 : Électrode de travail.	21
Figure II.9: Voltammogramme du Blanc.	22
Figure II.10: Voltammogramme de Bismuth + l'acide nitrique.....	23
Figure II.11: Voltammogramme de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Fer.	24
Figure II.12: Voltammogramme de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Cobalt.....	25
Figure II.13: Voltammogramme de mélange.	26
Figure II.14: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de Bismuth.....	27
Figure II.15: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth fer	28
Figure II.16: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth cobalt	29
Figure II.17: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde mixte.....	30
Figure II.18: Les échantillons après le traitement thermique.....	31
Figure III.1 : Micrographie au microscope électronique à balayage (MEB) de dépôt Bi_2O_3 sur le substrat FTO.	32
Figure III.2 : Diffractogramme obtenu de Bi_2O_3	33

Figure III.3 : La structure cristalline d'oxyde de bismuth Bi_2O_3	34
Figure III.4 : Diffractogramme obtenu de BiFeO_3	35
Figure III.5 : la structure cristalline de BiFeO_3	36
Figure III.6 : Diffractogramme obtenu de BiCoO_3	36
Figure III.7 : La structure cristalline d'oxyde de BiCoO_3	37
Figure III.8: Les courbes de Mott-Schottky.....	39
Figure III.9: Les courbes d'UV-visible.	40

Liste des abréviations

a_{ox} : Activité chimique de l'oxydant.

a_{Red} : Activité chimique du réducteur.

(C_{cs}) : La capacité de charge d'espace.

CP : Chronopotentiometrie.

CV : Voltamétrie cyclique.

CVD : dépôt chimique en phase vapeur.

DRX : Diffraction des rayons X.

E : potentiel d'oxydoréduction du couple ox/réd en volts.

E° : Potentiel standard du couple ox/réd.

F : Constante de Faraday, égale à 96 500 C. mol⁻¹.

K : la constante de Boltzman.

MEB : microscope électronique à balayage.

N : La densité de porteurs de charge.

R : constante des gaz parfaits, égale à 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.

T : la température absolue.

ϵ : La constante diélectrique du semi-conducteur.

ϵ_0 : La permittivité électrique du vide.

Introduction générale

Introduction générale :

L'élaboration des matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. C'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse. [1] Le bismuth de numéro atomique 83, découvert par Claude Geoffroy en 1753[2], 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 respectivement Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} , Bi^{5+} , dont le degré le plus stable est III. Il existe par conséquent un grand nombre de structure d'oxyde différent avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation. 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 structure déficitaire en oxygène.[3]

L'objectif de notre travail consiste à :

- L'élaboration de quelque composé à base de bismuth sur un substrat FTO.
- Etudier les couches minces élaborées par la caractérisation spectroscopique et électrochimique.
- Améliorer l'oxyde de bismuth par l'ajoute de fer ou bien de cobalt ou en les met dans un mélange composé de (bismuth, fer, cobalt).

Dans ce travail, j'ai intéressé à l'électrodéposition d'oxyde de bismuth sur des verres conducteur FTO à partir d'un bain en nitrate de bismuth et nitrate de fer, nitrate de cobalt et nitrate de bismuth et mélange. Par les méthodes électrochimiques comme voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie, et caractérisé par Diffraction des rayons X (DRX), (UV-visible) et par microscope électronique à balayage (MEB).

Ce mémoire est divisé en deux parties :

- La première partie est consacrée aux généralités sur les couches minces, leurs méthodes d'élaboration et donne un aperçu général sur la technique d'électrodéposition utilisée.
- La deuxième partie est présenté les conditions expérimentales, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour réaliser ce travail, ainsi que les résultats obtenus à l'électrodéposition des oxydes (Bi_2O_3 , BiFeO_3 , BiCoO_3 et $\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$) sur des verres FTO.

Enfin de compte, je conclus ce travail résume les principaux résultats obtenus.

Partie I : Synthèse bibliographique

Introduction :

Dans cette partie, on donne des définitions simples sur les couches minces. On a aussi mentionné les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces, et en particulier la méthode de l'électrodéposition, ainsi nous mettons en évidence les méthodes de caractérisation et les propriétés physico-chimiques des matériaux fonctionnels.

I.Couche minces :

I.1.Définition d'une couche mince :

En principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, l'une des dimensions appelée épaisseur a été fortement diminuée, elle s'exprime donc en angströms, et cette faible distance entre deux surfaces frontières conduire à des perturbations dans la plupart des propriétés physiques.[4]

La différence essentielle entre les matériaux à l'état massif et à l'état de couche mince tient au fait qu'à l'état massif le rôle du confinement dans les propriétés est généralement négligé, alors qu'à l'état de couche mince c'est l'inverse, avec les effets dominants liés à la surface limite. Il est clair que cet effet bidimensionnel devient plus sévère pour des épaisseurs plus faibles, alors que lorsque l'épaisseur de la couche mince dépasse un certain seuil, l'effet de la limite devient faible et le matériau retrouve les propriétés bien connues du matériau massif. [5]

I.2. Les méthodes de dépôt des couches minces :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance de couches minces. Ces méthodes se répartissent généralement en deux catégories : les méthodes chimiques de production et les méthodes physiques de production. Des exemples de procédés chimiques comprennent : le dépôt chimique en phase vapeur CVD, les procédés sol-gel et l'électrodéposition. Quant aux méthodes physiques, les plus connues sont : l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et l'ablation laser. Nous couvrirons toutes les séries de dépôt de couche mince plus tard.[6] La classification des méthodes est indiquée dans (Figure. I.1) :

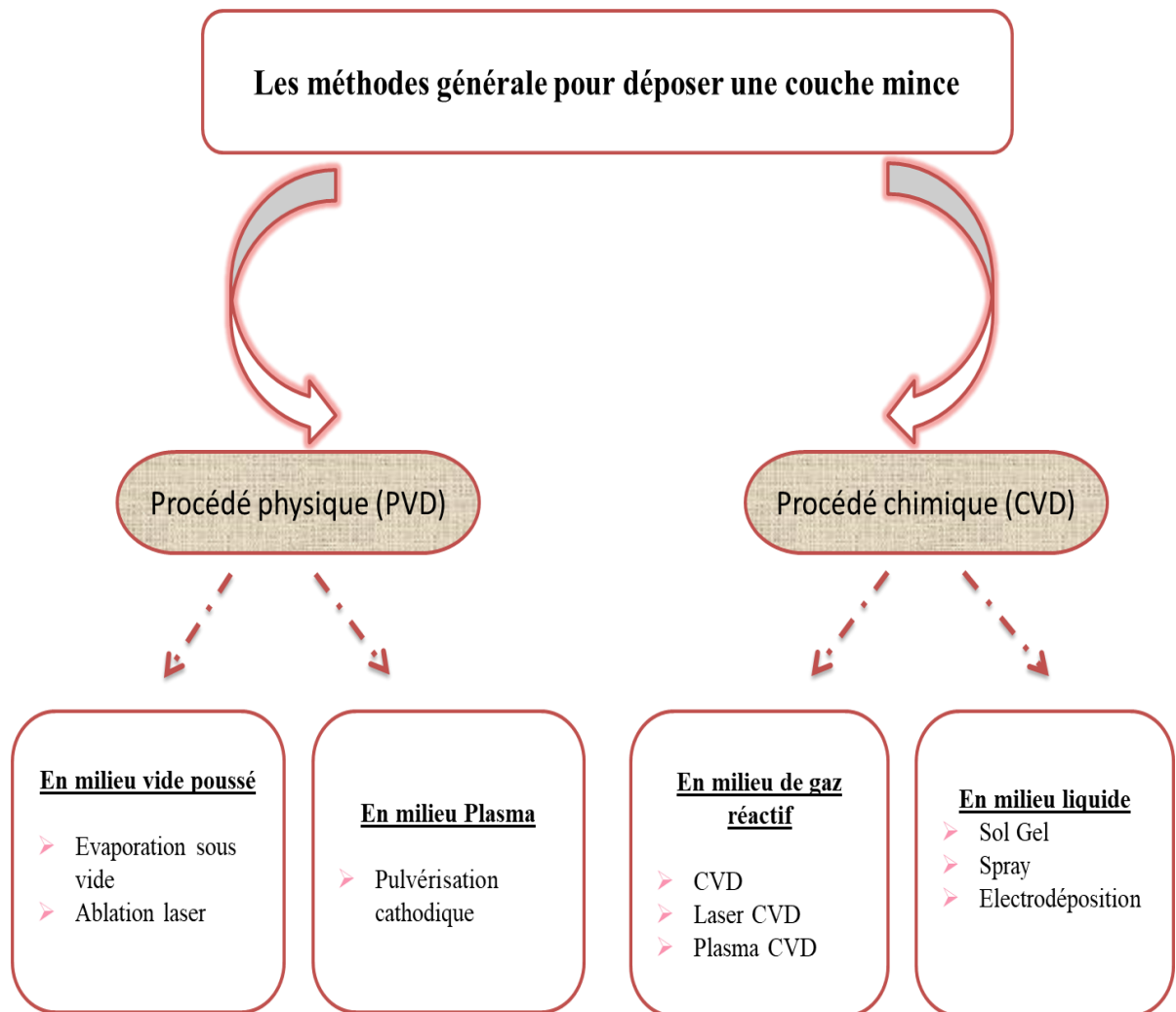


Figure I.1: Méthodes de dépôt de couches minces.

Ce mode d'élaboration qu'on a retenu pour réaliser les dépôts de l'oxyde de bismuth. Cette étude va donc être portée par la technique d'électrodeposition.

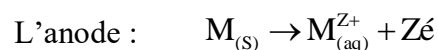
I.3.L'électrodéposition :

Le procédé implique l'incorporation de diverses particules solides fines dans la matrice métallique à galvaniser. L'incorporation des particules dans la matrice métallique commence par un piégeage mécanique d'un certain nombre de particules, et enfin les particules chargées positivement sont attirées pour former des liaisons physiques, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe définitivement les particules à la surface de la cathode, constituant le substrat.[7]

a) Principe de l'électrodéposition :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche mince sur la surface de métal qui confère les propriétés souhaitées à cette surface : optique, esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de "l'électrodéposition" est simple : c'est l'électrolyse, impliquant des réactions redox (oxydo-réduction). Cette méthode électrochimique est généralement réalisée à l'aide de bains de galvanoplastie traditionnels.

Dans la plupart des cas, l'électrolyseur est l'élément clé de la batterie. Il contient des sels métalliques appropriés (Nitrates, sulfates, chlorures ou autres sels). La réaction consiste à réduire ces ions métalliques à l'aide d'électrons apportés par une source de courant. En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans une cellule d'électrolyse, on crée un champ électrique directionnel dans lequel se déplacent les ions (cations vers la cathode et anions vers l'anode). [8]



La relation de Nernst relie la potentielle thermodynamique d'équilibre E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre[8], cette relation est donnée par [9] :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (I.1)$$

Avec :

E : potentiel d'oxydoréduction du couple ox/réd en volts.

E^0 : Potentiel standard du couple ox/réd.

R : constante des gaz parfaits, égale à $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

T : Température absolue en kelvins .

n : Nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction .

F : Constante de Faraday, égale à 96 500 C. mol⁻¹.

a_{Ox} : Activité chimique de l'oxydant.

a_{Red} : Activité chimique du réducteur.

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre.

L'établissement d'une surtension d'électrode :

$$\eta = E - E_{\text{thermo}} \quad (I.2)$$

Avec :

E : potentiel appliqué,

E_{thermo} : Le potentiel d'équilibre de l'électrode.

b) Mécanismes de l'électrodéposition :

Lors des réactions d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés à la surface de la cathode pour former des dépôts métalliques. Il est généralement admis que ce procédé implique plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous.

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du cœur de la solution vers la cathode.
- ✓ Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- ✓ Transfert de charge avec la formation d'atome (ou d'ions) à la surface de la cathode.
- ✓ Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des atomes à la surface de l'électrode.
- ✓ Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.[10]

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés dans la (Figure I.2) :

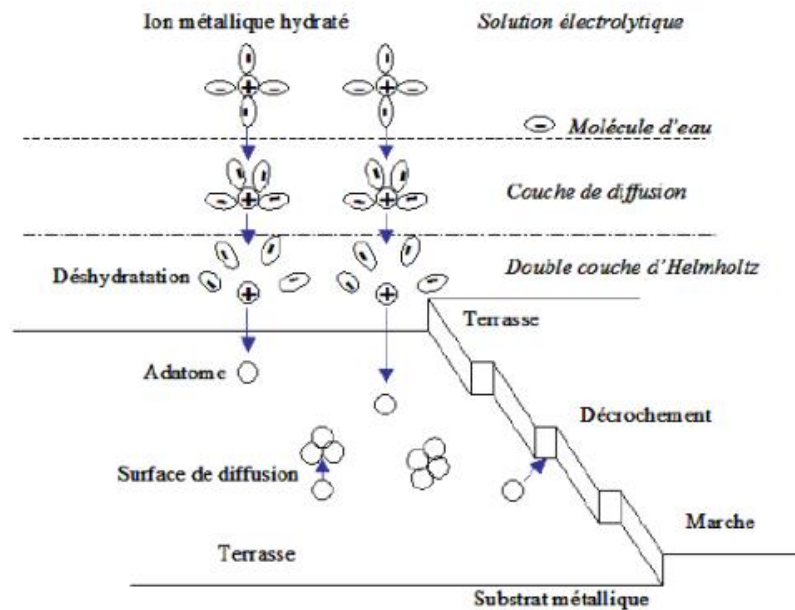


Figure I.2: Les différents mécanismes de l'électrodéposition.[10]

I.3.1. Les avantages de l'électrodéposition :

L'électrodéposition possède plusieurs avantages :

Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés.

La voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain, de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires[11]

Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.

I.3.2. Les inconvénients de l'électrodéposition :

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- ✓ Les tensions internes inter-cristallines.
- ✓ La faible vitesse de déposition.
- ✓ La distribution non uniforme du métal.[12]

I.4. Les Méthodes d'électrodéposition :

Dans ce travail, on a utilisé les techniques électrochimiques suivantes :

- Voltamétrie cyclique
- Chronopotentiometrie

I.4.1. Voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique dans laquelle la réponse actuelle aux changements successifs du potentiel d'une électrode de travail où se produit la réaction électrochimique à l'étude est enregistrée. Nous disons voltamétrie cyclique car le potentiel change de manière répétée à un rythme constant entre les deux bornes, appelé "potentiel d'inversion".[13] L'aller-retour entre deux terminaux s'appelle une "boucle". Les résultats sont généralement affichés en traçant la réponse actuelle en fonction du potentiel.[14]

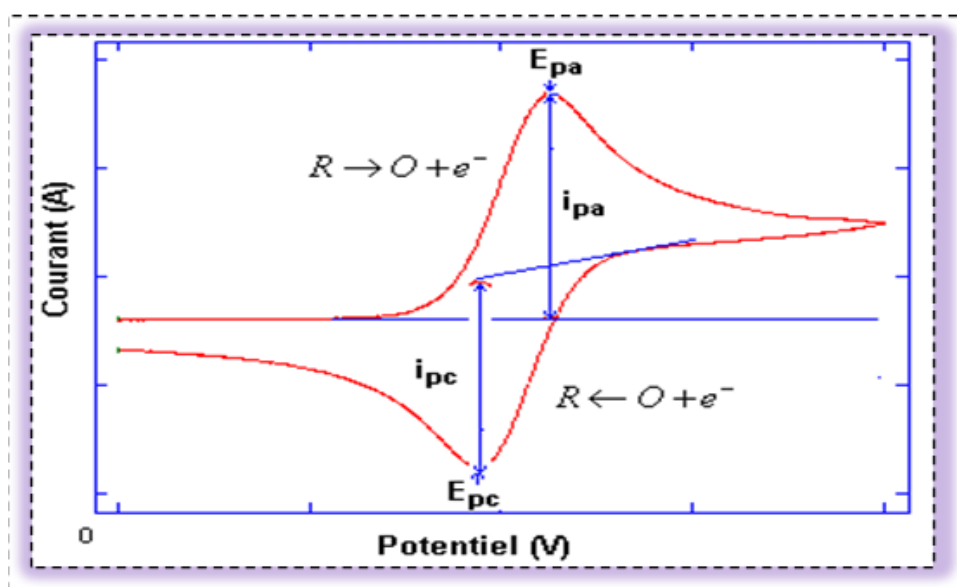


Figure I.3: Voltammogramme du processus d'oxydo-réduction. Potentiel, E est donné par rapport à l'électrode de référence.

Au début de l'application du potentiel, le courant mesuré est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide, L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.[7]

I.4.2. Chronopotentiometrie :

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant et à mesurer la différence de potentiel entre électrode de travail et l'électrode de référence en fonction du temps. Ce suivi temporel peut se faire pour deux conditions différentes de courant soit en imposant un courant constant non nul, ce qui présente un intérêt principal dans les deux processus d'électrodéposition, Cette méthode est souvent utilisée pour déposer des couches minces homogènes avec une épaisseur précise et constante. Elle est également utilisée pour la fabrication de microélectrodes et de capteurs électrochimiques à haute sensibilité. La chronopotentiométrie est un outil important pour contrôler les processus de dépôt électrolytique en temps réel et à de nombreuses applications industrielles, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'électronique.[15]

I.4.3. Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel mesuré le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline. [16]

Le schéma théorique (figure I.4) de la courbe courant-temps comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.[17]

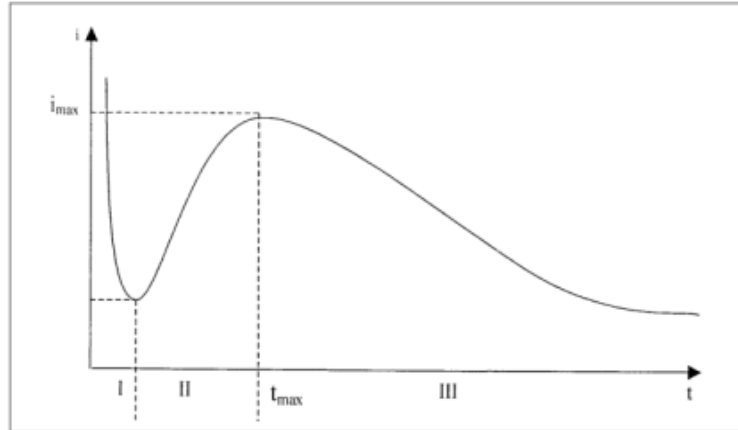


Figure I.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

I.5. Les Méthodes de caractérisations

I.5.1. Les Méthodes spectroscopiques :

a) Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive qui permet d'accéder aux différentes propriétés des matériaux cristallins.[18]

Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies. Chaque raie correspond à une L'unique famille de plans et à un angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg.

La lecture minutieuse d'un diffractogramme permet de remonter à plusieurs caractéristiques du matériau.[15]



Figure I.5: Diffraction des rayons x (DRX).

b) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique d'observation de la topographie des surfaces. En effet, un microscope électronique à balayage permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon solide, en donnant l'impression d'une vision en relief. Il permet également d'obtenir des informations analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques sur la surface observée.[19]



Figure I.6: Microscopie électronique à balayage.

Le MEB est formé d'une colonne d'environ 1,5 à 2 m de hauteur. Ce type de microscope électronique permet une observation de la surface d'un échantillon qui doit être recouverte préalablement d'une mince pellicule de métal (or) ou de carbone. Le faisceau d'électrons ne traverse pas l'échantillon mais balaie sa surface. Les électrons réfléchis sont captés par une caméra. Une image tridimensionnelle de la surface de l'objet observé est reconstituée sur un écran.

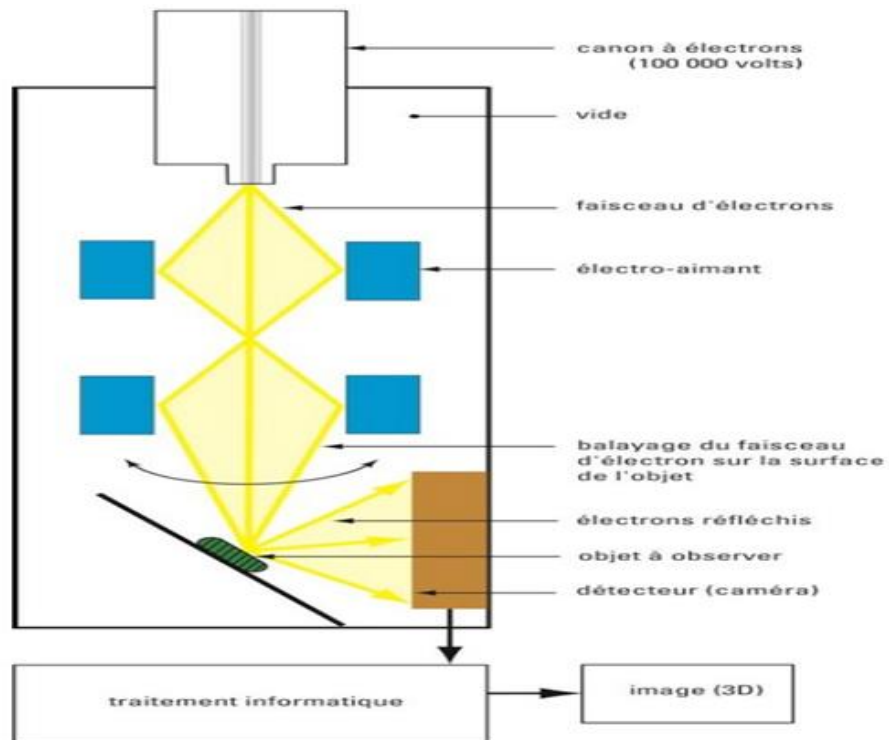


Figure I.7 : Schéma de principe d'un microscope électronique a balayage.

c) UV-Visible :

L'absorbance des composés chimiques dans le domaine UV-visible est associée à des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Les transitions se font généralement entre une orbitale liante (ou doublet libre) et une orbitale anti-liante (ou non-liante vacante). Selon le diagramme d'orbitales moléculaires.[15]



Figure I.8 : UV-Visible -1800.

I.5.2. Les Méthodes électrochimiques :

a) Analyse de Mott-Schottky :

Les réactions électrochimiques à l'interface électrolyte/semi-conducteur dépendent de la densité des porteurs de charge à la surface du matériau semi-conducteur, et de la zone de charge d'espace. Le potentiel de bande plate ainsi que la densité des porteurs de charges sont des paramètres importants que l'on peut déterminer, en configuration d'appauvrissement interfaciale, par la relation de Mott-Schottky[20] :

$$\frac{1}{(C_{cs})^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (I.3)$$

(C_{cs}) : La capacité de charge d'espace.

ϵ : La constante diélectrique du semi-conducteur.

ϵ_0 : La permittivité électrique du vide.

A : Surface.

e : La charge élémentaire.

N : La densité de porteurs de charge.

E : Le potentiel appliqué.

E_{fb} : Le potentiel de bande plate.

K : la constante de Boltzman.

T : la température absolue.

I.6. Propriétés des matériaux :

Tableau I.1 : Propriété physico-chimique des métaux utilisés.

Symbole	Bi	Fe	Co
Nom	Bismuth	Fer	Cobalt
Numéro atomique	83	26	27
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	[Ar] 4s ² 3d ⁶	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Masse atomique	208,980	55,845	58,933 194
Masse volumique	9,79 g·cm ⁻³	7,874 g·cm ⁻³	8,9 g·cm ⁻³
Système cristallin	Rhomboédrique	Cubique centré	Hexagonal compact
Couleur	Argenté	Blanc argenté ; reflets gris	Blanc argenté, reflet gris
Point de fusion	271,4 °C ³	1 538 °C ¹	1 495 °C ¹
Point d'ébullition	1 564 °C ³	2 861 °C ¹	2 927 °C ¹

Partie II : Expérimental

Introduction :

Dans cette partie on a exposé et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces sur les verres conducteurs FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) par différentes méthodes électrochimiques comme on a exposé leurs caractérisations.

II. Conditions expérimentales :

II.1. Préparation de surface de substrat :

Pour obtenir un bon résultat, il faut :

- ✓ Nettoyer les verres FTO, j'ai utilisé des produits chimiques comme l'éthanol (C_2H_6O), le méthanol (CH_3OH) et l'acétone (C_3H_6O)
- ✓ placer les verres dans un bécher contenant du savon et de l'eau distillée et mener au bain ultrason pendant 10 min et puis on rince les verres avec l'eau distillée, ensuite on ajoute l'éthanol dans les verres et on attend pendant 10 min, puis on rince les verres avec l'eau distillée pour une deuxième fois après on ajoute le méthanol dans les verres et on laisse 10 minutes puis on rince les verres avec l'eau distillée pour une troisième fois et on a fait les mêmes étapes avec l'acétone et en fin, la dernière étape, on met les verres dans l'étuve pour sécher.

II.1.1. Le bain d'électrolyte :

Tableau II.1: Composition de bain d'électrodéposition.

Les compositions	Nitrate de bismuth	Nitrate de Fer	Nitrate de Cobalt
Les formules chimiques	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
La masse molaire (g/mol)	485.0715	404.00	291.03
Les concentrations [M]	0.05	0.05	0.05

a) Bain d'électrodéposition de blanc :

- 30 ml d'eau distillée.
- Quelques gouttes d'acide nitrique.
- $\text{pH} \approx 1$

b) Bain d'électrodéposition de bismuth :

- Nitrate de Bismuth : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (485.0715 g/mol).
- 25 ml d'acide nitrique, (HNO_3).
- 100 ml d'eau distillée.
- $\text{pH} \approx 1$



Figure II.1: préparation d'une solution de nitrate de bismuth .

c) Bain d'électrodéposition de Fer :

- Nitrate de Fer : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (404.00 g/mol).
- 50 ml d'eau distillée.
- $\text{pH} \approx 2$



Figure II.2: Préparation d'une solution de Nitrate de Fer.

d) Bain d'électrodéposition de Cobalt :

- Nitrate de Cobalt : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291.03 g/mol).
- 50 ml d'eau distillée.
- $\text{pH} \approx 4.5$



Figure II.3: Préparation d'une solution de Nitrate de Cobalt.

II.1.2. Bain d'électrodéposition des alliages :

Tableau II.2 : Composition des Mélanges.

Solution (1)	Solution (2)		Solution (3)		Solution (4)		
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de Bismuth	Nitrate de Fer	Nitrate de Bismuth	Nitrate de Cobalt	Nitrate de Bismuth	Nitrate de Fer	Nitrate de Cobalt
30 ml	12 ml	18ml	12 ml	18	12 ml	9 ml	9 ml
pH \approx 0,6	pH \approx 0,6		pH \approx 0.6		pH \approx 0.6		

II.1.3. Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentation électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat galvanostat PGZ 402 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster4 qui enregistre les Données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Potentiostat galvanostat.

Le montage du potentiostat galvanostat représenté sur la figure suivante :

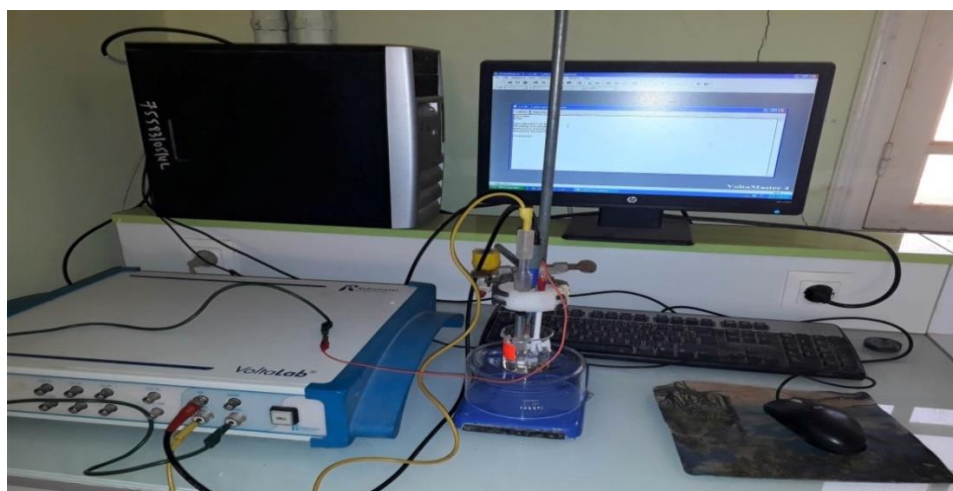


Figure.II.4 : Le montage expérimental du système électrochimique.

II.1.4. La cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique est composée de trois type d'électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure suivant :

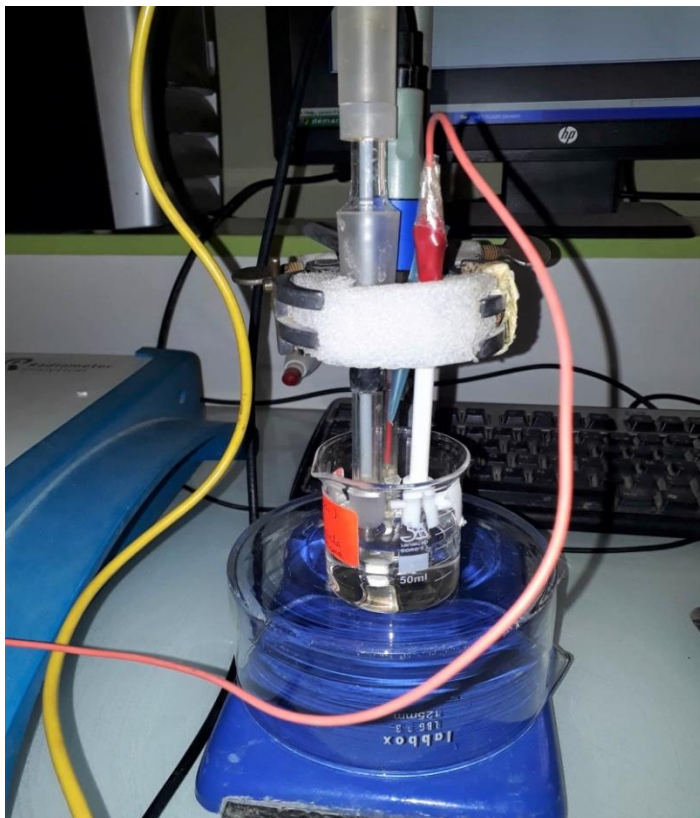


Figure II.5: La cellule électrochimique.

a) L'électrode de référence (ER) :

Cette électrode qui permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail, Pour faire des essais électrochimiques que j'ai utilisé une électrode au calomel saturé (ECS).

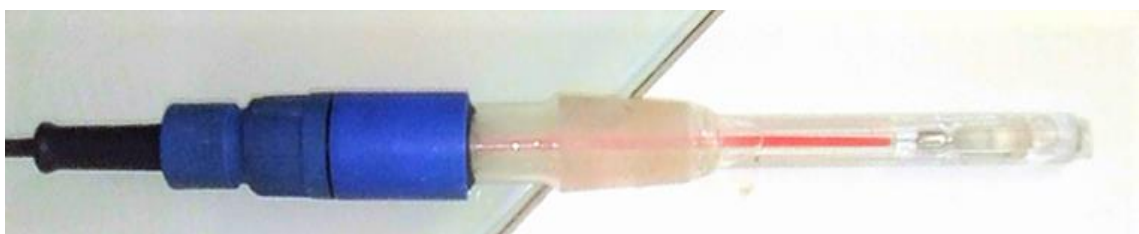


Figure II.6 : Electrode de référence ECS.

b) L'électrode auxiliaire (contre électrode CE) :

C'est un cylindre de platine, Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique

L'électrode auxiliaire doit être parallèle à l'électrode de travail pour assurer un bon courant.

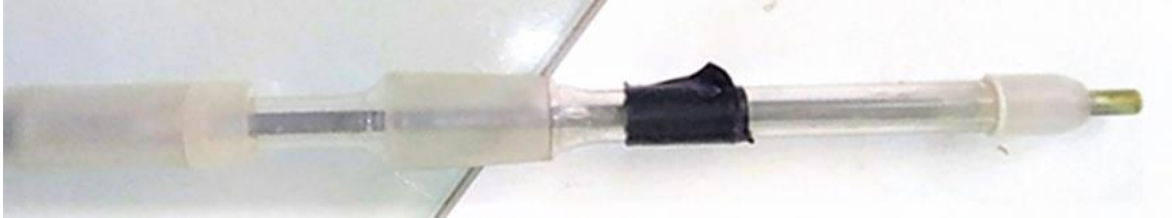


Figure II.7 : Électrode auxiliaire.

c) L'électrode de travail :

Dans mon cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face conductrice de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor).



Figure II.8 : Électrode de travail.

II.2. Les techniques d'électrodéposition utilisées :

Les principales techniques électrochimiques utilisées sont :

- Voltamétrie cyclique.
- Chronopotentiométrie.

II.2.1. Voltamétrie cyclique :

a) voltamétrie cyclique de Blanc :

30 ml d'eau distillée + quelque goutte d'acide nitrique avec (pH = 1) tracé avec une vitesse de balayage de 20 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre (-1000 → 1000 mV).

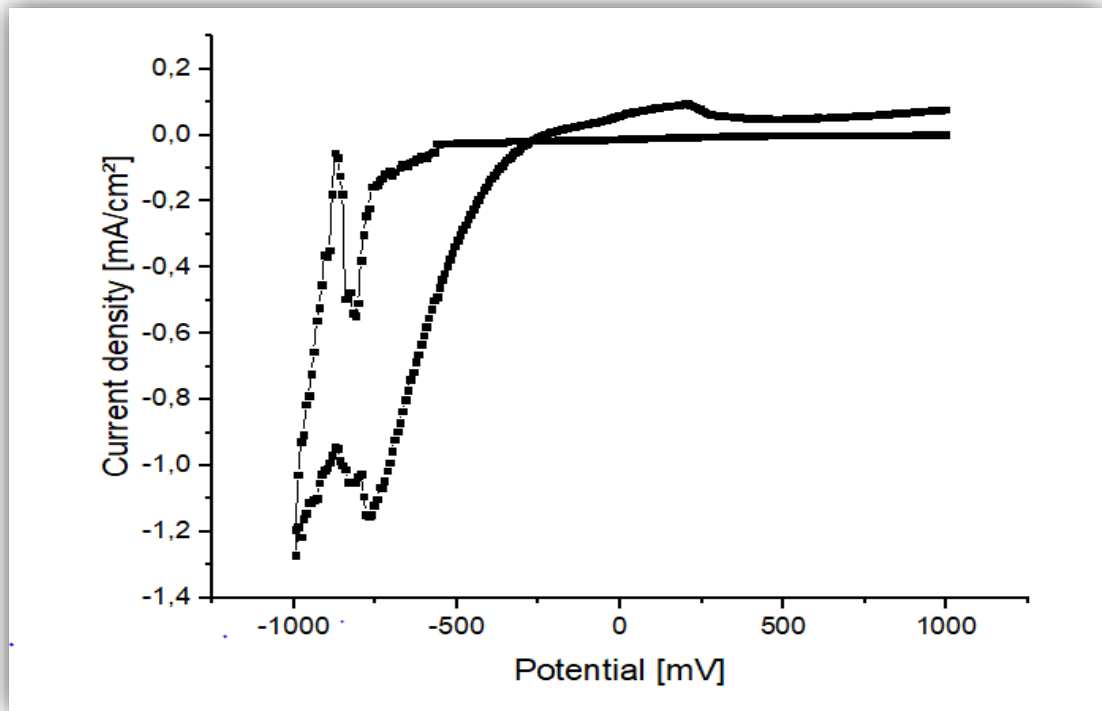
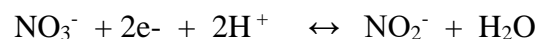


Figure II.9: Voltammogramme du Blanc.

À partir de la courbe nous observons la présence d'un pic à -772 mV/ECS, théoriquement les ions nitrates peuvent se transformer en nitrites par réduction dans des conditions favorables. Le couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ($E^0 = 0,94\text{V/ENH}$) a comme demi-équation redox :



b) voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + l'acide nitrique :

L'étude du comportement des ions bismuth sur un verre dopé a (FTO) à partir du bain de solution ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + L'acide nitrique HNO_3), par voltamétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 20 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [-1000 mV, 1000 mV].

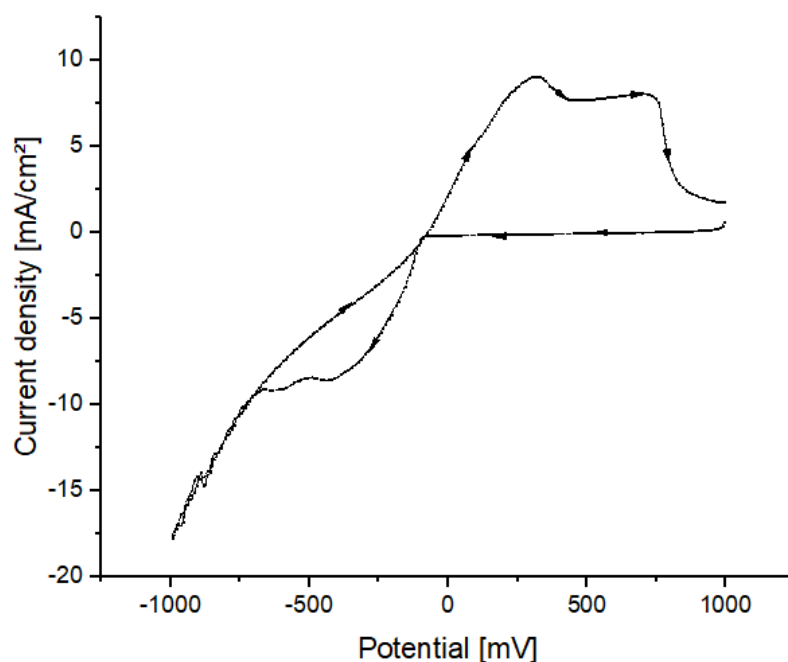


Figure II.10: Voltammogramme de Bismuth + l'acide nitrique.

✓ J'observe la présence de deux pics à -500,4 mV/ECS et -433,2 mV/ECS.

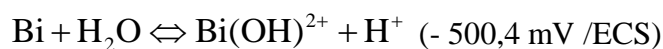
La réaction électrochimique de la réduction des ions bismuth(III) correspondant au pic cathodique (-230 mV/ECS).



Potentiel appliqué. Une réaction possible au pic 1 (- 433,2 mV /ECS) est :



✓ Par cette réaction, Bi est formé sur le substrat dans la solution, qui peut être converti en $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$. Avec une augmentation du potentiel (pic 2), la réaction suivante a lieu comme :



c) Voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Fer :

Le dépôt de Nitrate de Bismuth sur un verre dopé au (FTO) à partir du bain de solution (Nitrate de Bismuth + L'acide nitrique + Nitrate de Fer), par voltamétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 20 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [-1000 mV, 1000 mV].

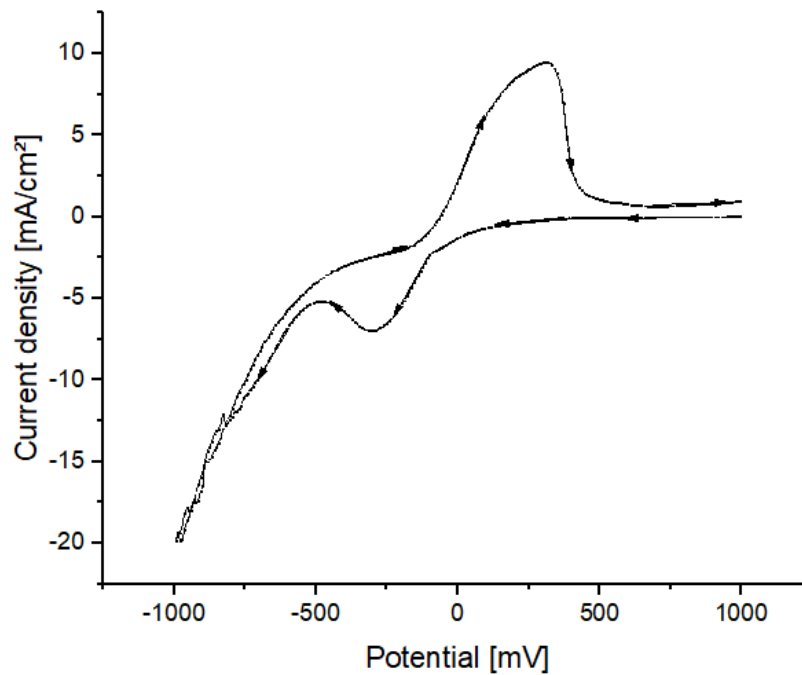
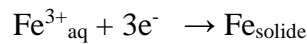


Figure II.11: Voltammogramme de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Fer.

- ✓ J'observe la présence de deux pics à -493,6 mV/ECS et -309 mV/ECS.
- ✓ La réaction électrochimique de la réduction correspondant au pic cathodique -493,6 mV/ECS



d) Voltamétrie cyclique de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Cobalt :

Le dépôt de Nitrate de Bismuth sur un verre dopé au (FTO) à partir du bain de solution (Nitrate de Bismuth + L'acide nitrique + Nitrate de Cobalt), par voltamétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 20 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [-1000 mV, 1000 mV].

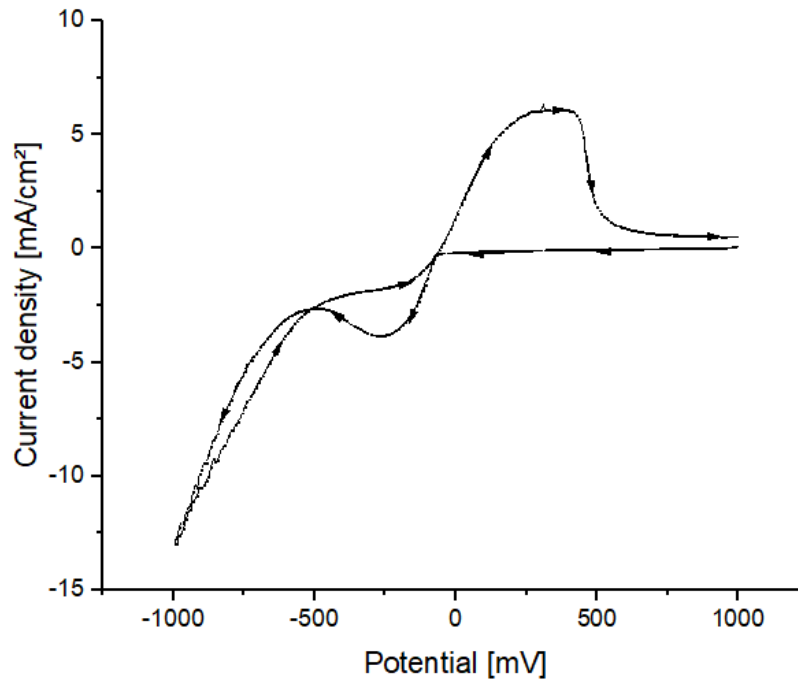
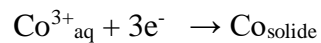


Figure II.12: Voltammogramme de Nitrate de Bismuth + Nitrate de Cobalt.

- ✓ J'observe la présence d'un pic à -270,3 mV/ECS.
- ✓ La réaction électrochimique de la réduction correspondant au pic cathodique -270,3mV/ECS :



e) Voltamétrie cyclique de mélange :

Le dépôt de Nitrate de Bismuth sur un verre dopé à (FTO) à partir du bain de solution (Nitrate de Bismuth + L'acide nitrique + Nitrate de Cobalt + Nitrate de Cobalt), par voltamétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 20 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [-1000 mV, 1000 mV].

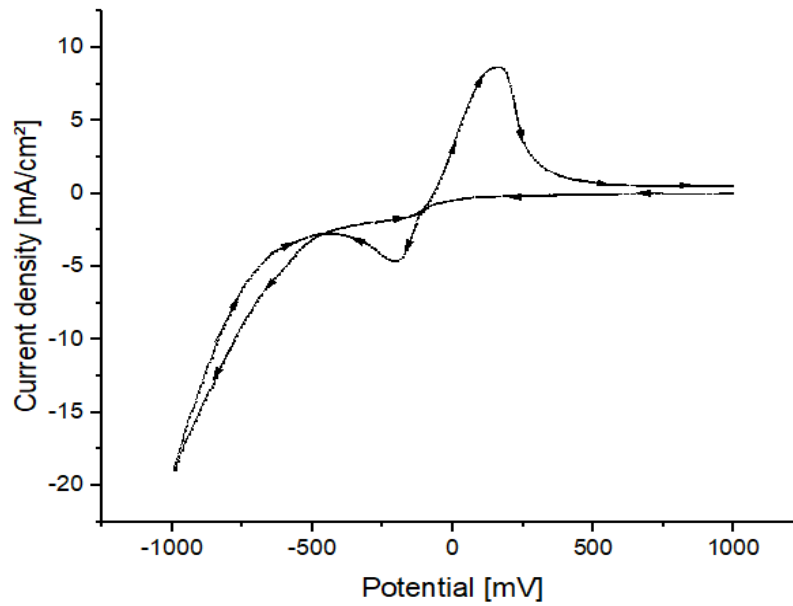
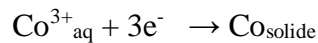
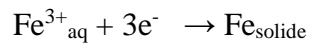
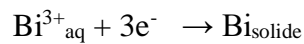


Figure II.13: Voltammogramme de mélange.

- ✓ J'observe la présence de deux pics à -208,2 mV/ECS et -441,6 mV/ECS. La réaction électrochimique de la réduction correspondant au pic cathodique -441,6 mV/ECS :



II.2.2. Chronopotentiométrie :

a) Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de Bismuth :

L'électrolyte de nitrate de Bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 25 ml d'acide nitrique (HNO_3)), et le $\text{pH} \approx 0,6$, tracé la courbe à densité de courant égale ($-5,9\text{mA}/\text{cm}^2$) pendant ($T= 3 \text{ min}$) sur un verre dopé au FTO de surface 2 cm^2 .

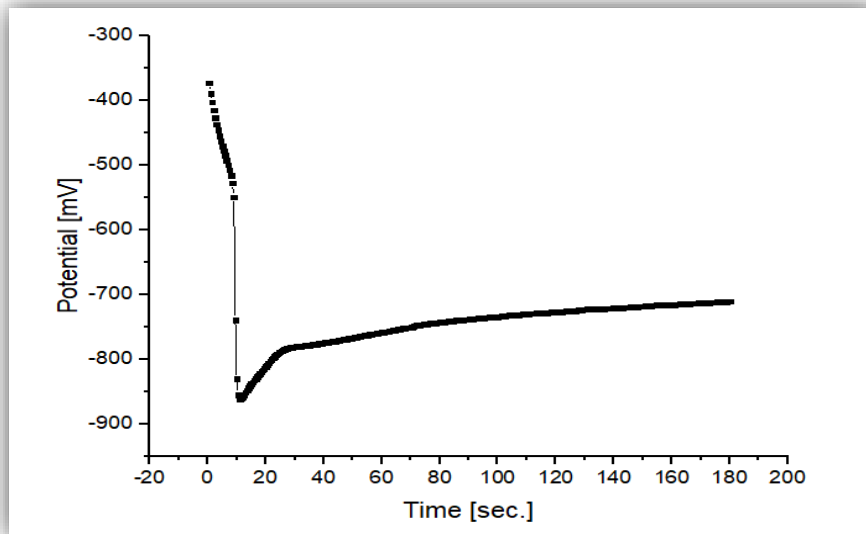


Figure II.14: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de Bismuth.

- ✓ L'allure de la courbe montre une réaction de réduction, parce que le potentiel devient cathodique au cours du temps. Et cette courbe peut être divisée en trois parties :
- La première partie Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former un film de bismuth (cette étape est plus rapide d'une durée de 11 secondes à un potentiel de -855,3 mV/ECS).
 - Deuxième partie représente la croissance de film sur la surface active de l'électrode.
 - La stabilité de la courbe, qui indique l'équilibre de dépôt.

b) Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth fer :

L'électrolyte de nitrate de Bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 25 ml d'acide nitrique (HNO_3) + nitrate de Fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), et le $\text{pH} \approx 0,6$, tracé la courbe à densité de courant égale ($-3,7 \text{ mA/cm}^2$) pendant ($T= 7 \text{ min}$) sur un verre dopé au FTO de surface $1,98 \text{ cm}^2$.

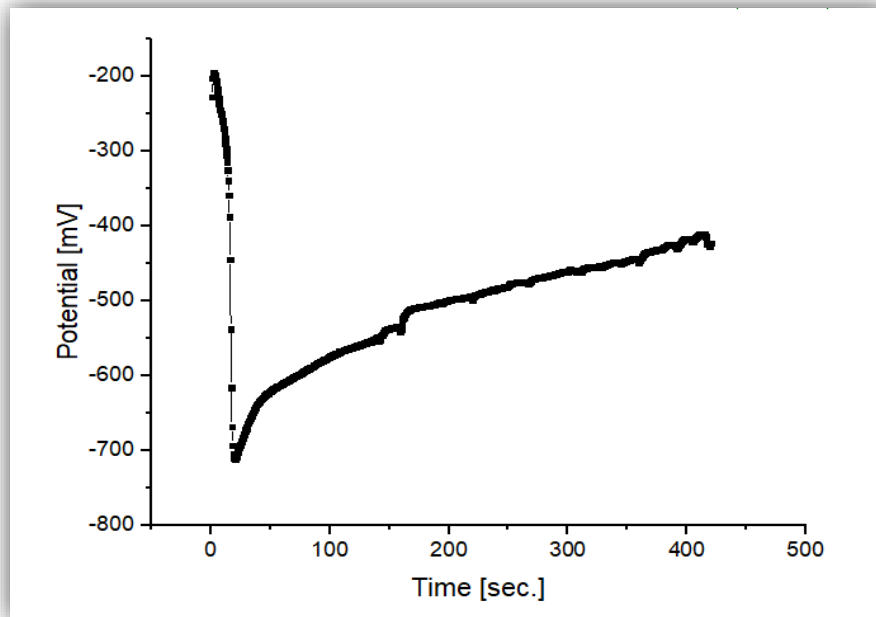


Figure II.15: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth fer.

- ✓ L'allure de la courbe montre une réaction de réduction, parce que le potentiel devient cathodique au cours du temps. Et cette courbe peut être divisée en trois parties :
- La première partie Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former un film de fer (cette étape est plus rapide d'une durée de 20 secondes à un potentiel de -711,5 mV/ECS).
 - Par comparaison avec la courbe d'oxyde de bismuth on a constaté que lorsqu'on a ajouté le nitrate de fer le potentiel c'est changé de (-855,3 mV/ECS) au (-711,5 mV/ECS) ainsi que le temps.
 - Deuxième partie représente la croissance de film sur la surface active de l'électrode.
 - La stabilité de la courbe, qui indique l'équilibre de dépôt.

c) Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth cobalt :

L'électrolytes de nitrate de Bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 25 ml d'acide nitrique (HNO_3) + nitrate de Cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) , et le $\text{pH} \approx 0,6$, tracé la courbe à densité de courant égale (-4,3 mA/cm^2) pendant ($T= 3$ min) sur un verre dopé au FTO de surface 2 cm^2 .

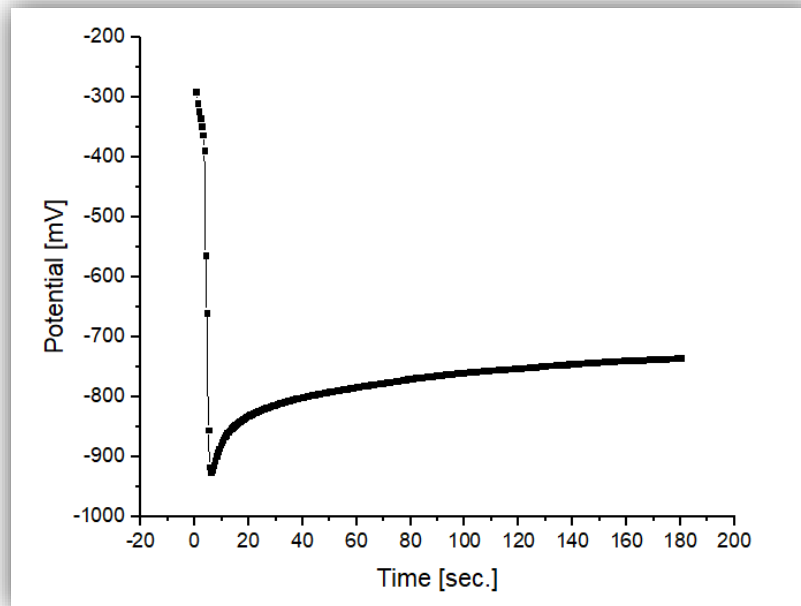


Figure II.16: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde de bismuth cobalt.

- ✓ L'allure de la courbe montre une réaction de réduction, parce que le potentiel devient cathodique au cours du temps. Et cette courbe peut être divisée en trois parties :
- La première partie Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former un film de cobalt (cette étape est plus rapide d'une durée de 6 secondes à un potentiel de -922,8 mV/ECS).
 - Par comparaison avec la courbe d'oxyde de bismuth on a constaté que lorsqu'on a ajouté le nitrate de cobalt le potentiel c'est changé de (-855,3 mV/ECS) au (-922,8 mV/ECS) ainsi que le temps.
 - Deuxième partie représente la croissance de film sur la surface active de l'électrode.
 - La stabilité de la courbe, qui indique l'équilibre de dépôt.

d) Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde mixte :

L'électrolytes de nitrate de Bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 25 ml d'acide nitrique (HNO_3) + nitrate de Fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) + nitrate de Cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), et le $\text{pH} \approx 0,6$, tracé la courbe à densité de courant égale ($-3,7 \text{ mA/cm}^2$) pendant ($T= 3 \text{ min}$) sur un verre dopé au FTO de surface $1,95 \text{ cm}^2$.

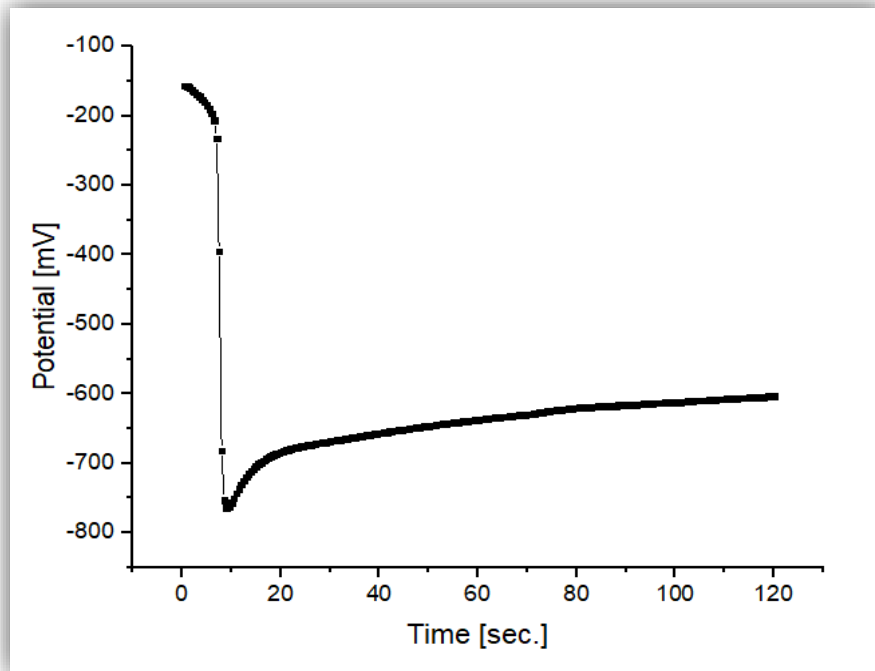


Figure II.17: Chronopotentiométrie d'électrodéposition d'oxyde mixte.

- ✓ L'allure de la courbe montre une réaction de réduction, parce que le potentiel devient cathodique au cours du temps. Et cette courbe peut être divisée en trois parties :
 - La première partie Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former un film de mélange (cette étape est plus rapide d'une durée de 12 secondes à un potentiel de -835,4 mV/ECS).
 - Par comparaison avec la courbe d'oxyde de bismuth on a constaté que lorsqu'on a ajouté le nitrate de fer et le nitrate de cobalt le potentiel c'est changé de (-855,3 mV/ECS) au (-835,4 mV/ECS) ainsi que le temps.
 - Deuxième partie représente la croissance de film sur la surface active de l'électrode.
 - La stabilité de la courbe, qui indique l'équilibre de dépôt.

II.3. Traitement thermique :

- ✓ On chauffe les échantillons dans un four à température (réglé) 400 C° pendant 5 heures.
- ✓ En ce qui concerne le bismuth, on a constaté l'apparition de la couleur jaune et ça prouve la formation d'oxyde de bismuth.
- ✓ Nous avons également fait les mêmes étapes pour le reste des échantillons.

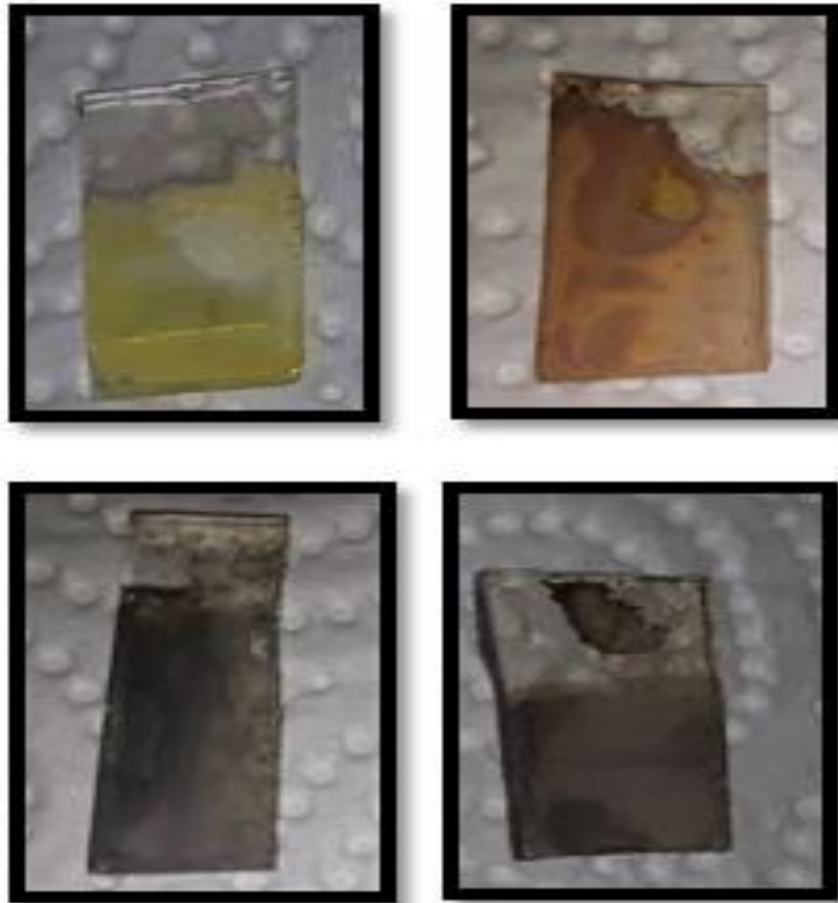


Figure II.18: Les échantillons après le traitement thermique.

III. Les Méthodes de caractérisation :

III.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Les images par MEB permettent également de visualiser de profil les échantillons réalisés et de mesurer la taille moyenne des particules comme la montre par exemple la Figure III.1

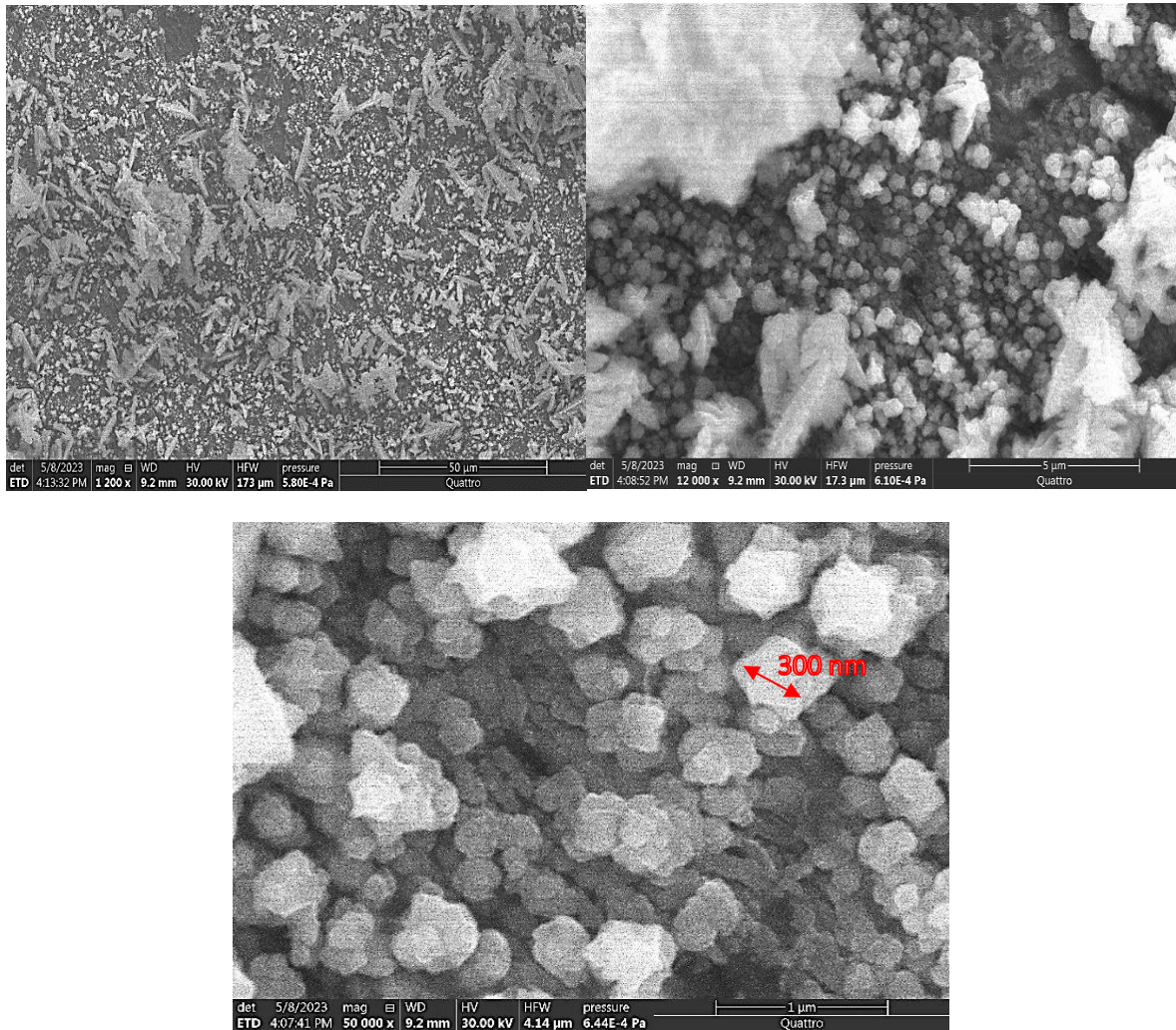


Figure III.1 : Micrographie au microscope électronique à balayage (MEB) de dépôt Bi₂O₃ sur le substrat FTO.

Dans cet exemple, une couche de Bi₂O₃ a été déposée sur une couche de FTO elle-même déposée sur un substrat de verre. Le substrat est complètement recouvert avec le film mince de Bi₂O₃ en deux types de particules des nanoparticules qui bien illustrées dans la photo de petite échelle (1 μm) et des former des micro-particules échelle (50μm). En général les particules sphériques de différentes tailles, dispersées de manière homogène dans toutes les surfaces du substrat.

III.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les dépôts électrolytiques des oxydes à base de Bi obtenus en milieu acide, avec le traitement thermique, dans les mêmes conditions opératoires, ont été analysés par diffraction de rayons X dans le but d'étudier leurs structures cristallines.

L'intervalle 2θ compris entre 10° et 90° avec un pas de 0.0838° . De ce fait, par souci de clarté, dans la suite de cette étude, les diagrammes RX sont présentés dans cet intervalle en fonction des différents paramètres expérimentaux étudiés.

Pour l'identification nous avons utilisés les bases des données cristallographiques en ligne sur les sites web *Materials project*, *Crystallography Open Database* et à l'aide de programme Podrix afin de comparer les diffractogrammes expérimental avec les diffractogrammes calculés.

III.2.1. L'oxyde de Bismuth Bi_2O_3

réf : **mp-1197128**

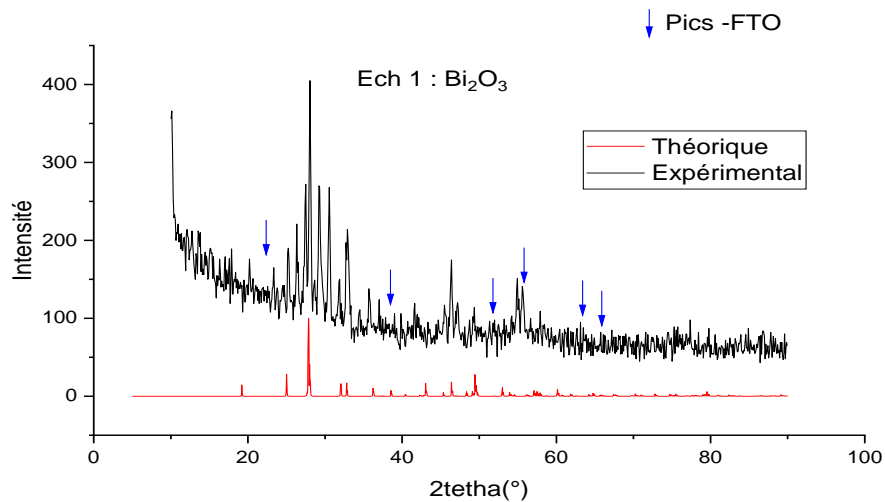


Figure III.2 : Diffractogramme obtenu de Bi_2O_3 .

✓ **Les données cristallographiques :**

Le cristallise Bi_2O_3 dans le système monoclinique

Tableau III.1 : Les données cristallographiques de Bi_2O_3 .

Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
L'énergie de gap	2.45 eV
Numéro international	14
a	9.21 Å
b	7.30 Å
c	10.07
α	90.00 °
β	102.54 °
γ	90.00 °
Volume	660.56 Å ³
Densité	9.37 g·cm ⁻³
Nombre d'atomes	40

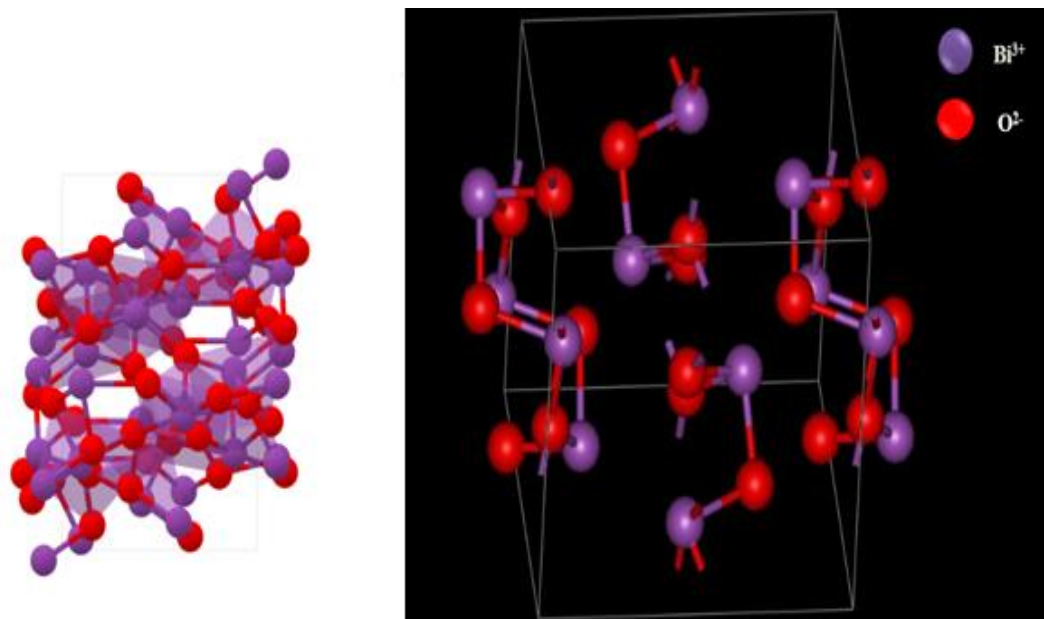


Figure III.3 : La structure cristalline d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 .

III.2.2. L'oxyde de fer Bismuth BiFeO_3 réf : mp-1069079

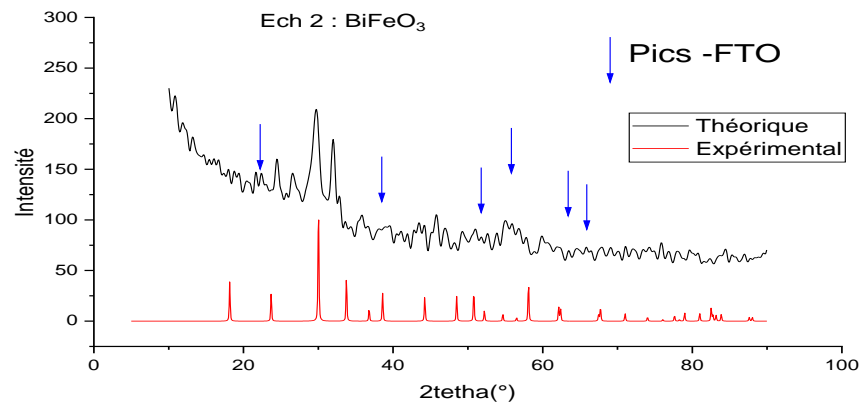


Figure III.4 : Diffractogramme obtenu de BiFeO_3 .

✓ **Les données cristallographiques :**

Le cristallise BiFeO_3 dans le système quadratique (tétragonal).

Tableau III.2 : Les données cristallographiques de BiFeO_3 .

Système cristallin	Quadratique (tétragonal)
Groupe d'espace	P4mm
L'énergie de gap	1.42 eV
Numéro international	99
a = b	3.75 Å
c	4.88 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90.00 °
Volume	68.67 Å ³
Densité	7.56 g·cm ⁻³
Nombre d'atomes	5

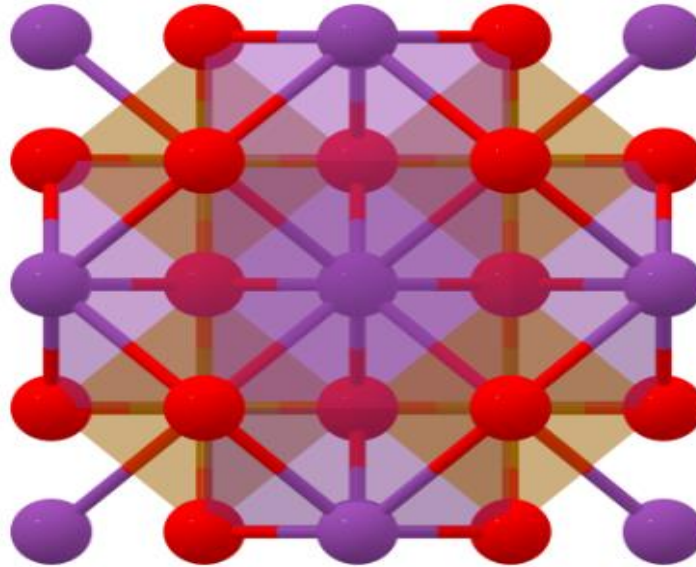


Figure III.5 : la structure cristalline de BiFeO_3 .

III.2.3. L'oxyde de cobalt Bismuth BiCoO_3 réf : **COD- 4030664**

European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1994, 31, 409-422

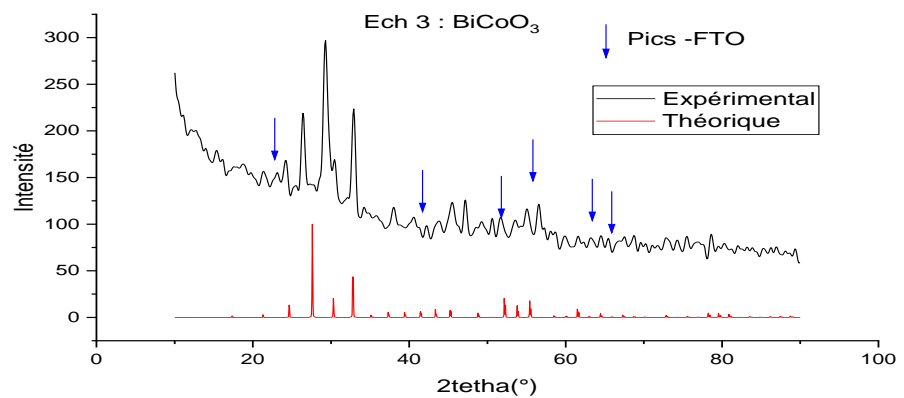


Figure III.6 : Diffractogramme obtenu de BiCoO_3 .

Les données cristallographiques : <http://qiserver.ugr.es/cod/4030664.html>

Tableau III.3 : Les données cristallographiques de BiCoO_3 .

Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	I 23
Température ambiante de diffraction	293 K
Méthode de détermination	diffraction de poudre
$a = b = c$	10,215 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90.00 °
Volume cellulaire	$1065.9 \pm 0.18 \text{ \AA}^3$
Longueur d'onde du rayonnement de diffraction	1.5418 Å
Type de rayonnement de diffraction	CuK α

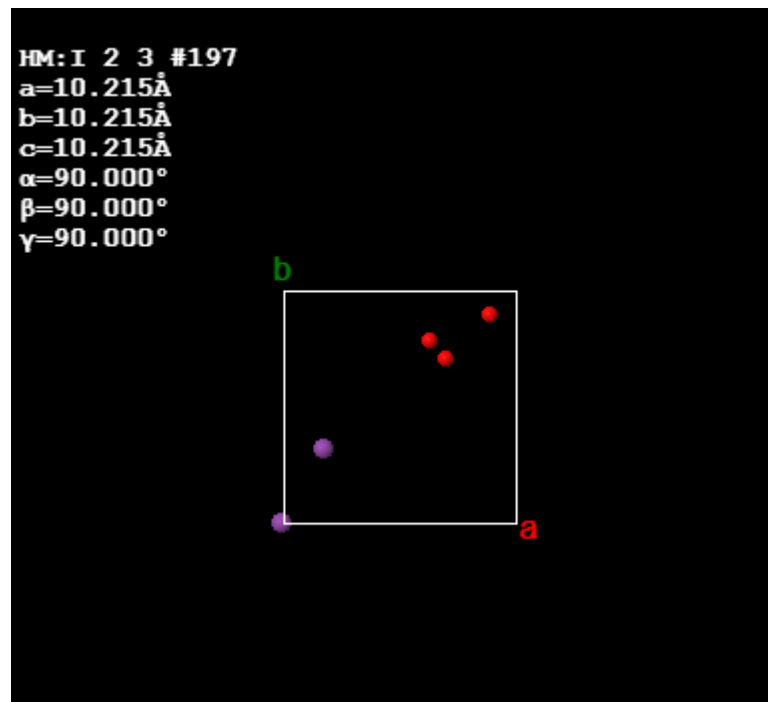


Figure III.7 : La structure cristalline d'oxyde de BiCoO_3 .

Discussion :

- ✓ Des caractérisations ont été effectuées pour étudier la nature cristalline des particules, l'analyse révèle que les particules formées sont les particules d'oxyde de bismuth de type Bi_2O_3 qui cristallisent dans un système monoclinique
- ✓ Dans la Figure III.2 on a remarqué l'apparition de Bi_2O_3 (monoclinique) à $2\theta \sim 28^\circ$, si le nombre de couches augmente, l'intensité des pics augmente.
- ✓ Dans la Figure III.3 on a remarqué l'apparition de l'oxyde de BiFeO_3 (tétragonal) à $2\theta \sim 30^\circ$.
- ✓ Le spectre de la figure III.4 montre le résultat obtenu sur l'échantillon d'oxyde de cobalt bismuth un diagramme DRX d'un film mince d'oxyde de (BiCoO_3) déposé sur une couche de FTO. La phase cubique de (BiCoO_3) peut clairement être identifiée et la structure en FTO est également visible dans le Modèle DRX.
- ✓ Dans la Figure III.4 on a remarqué l'apparition d'oxyde de (BiCoO_3) (cubique) à $2\theta \sim 28^\circ$ et $2\theta \sim 47^\circ$, Entre temps l'élément de cobalt n'était pas visible car l'électrodéposition était faible.

III.3. Analyse de Mott-schottky :

Les analyses Mott-Schottky ont été obtenues pour une fréquence de 10 kHz. La solution électrochimique utilisée est électrolyte de $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ à la concentration de 0.5 mol/L et le pH =10,7, la vitesse de balayage est de 10 mv et le potentiel a été varié de -1000 à 0 V/ECS.

L'analyse de mott-schottky permet de mesurer le potentiel de bande plate (E_{FB}) d'un semi-conducteur ainsi que sa densité de charge (N_{D}) à l'interface semi-conducteur/électrolyte et par la confirmer une fois de plus le type de semi-conducteur de mon dépôt.

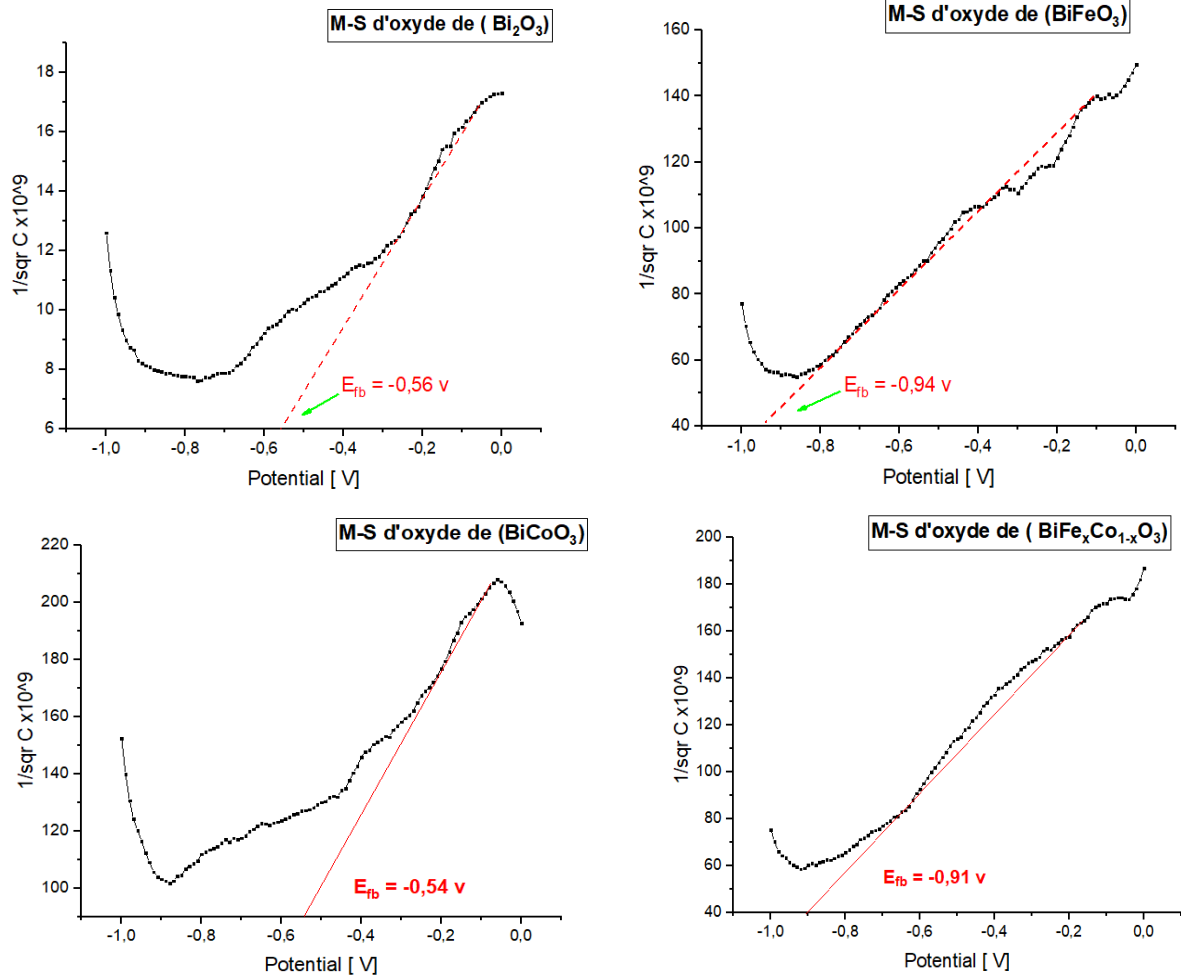


Figure III.8: Les courbes de Mott-Schottky.

Le graphe de Mott-schottky relatif à mon dépôt représente une droite ne passant pas par l'origine avec une pente positive confirme que les couches d'oxydes du (Bi_2O_3 , BiFeO_3 , BiCoO_3 et $\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$) sont de type n.

Je peux estimer des valeurs de (-0,56 V/ECS, -0,94 V/ECS, -0,54 V/ECS, -0,91 V/ECS) pour le potentiel des bandes plates E_{FB} .

III.4. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

Les valeurs de l'énergie de gap optique des couches minces des oxydes élaborés ont été déterminées en utilisant le procédé optique. Les valeurs de gap sont obtenues, pour gap direct, en extrapolant la portion linéaire des tracés $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ à $(\alpha h\nu)^2 = 0$

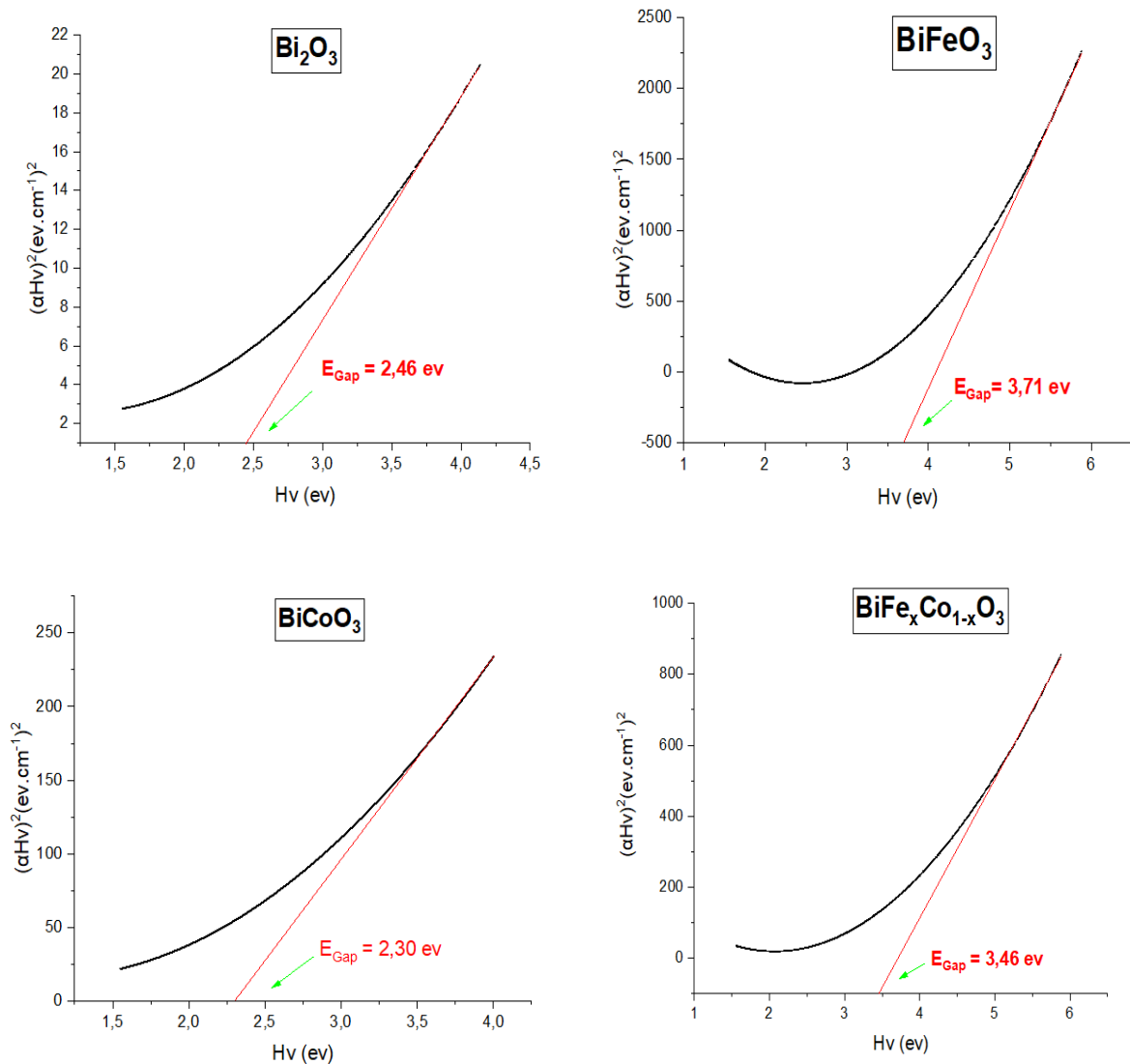


Figure III.9: Les courbes d'UV-visible.

J'observe que :

- ✓ Les quatre courbes dans la figure III.3 présentent les valeurs de l'énergie de gap pour chaque oxyde.
- ✓ La valeur de l'énergie de gap des deux oxydes (BiFeO₃ et BiFe_xCo_{1-x}O₃) sont supérieures aux valeurs aux deux oxydes (Bi₂O₃ et BiCoO₃).
- ✓ De manière générale nous pouvons classés ces oxydes selon la croissance de l'énergie de gap de l'ordre : $E_{\text{gap}}(\text{BiCoO}_3) < E_{\text{gap}}(\text{Bi}_2\text{O}_3) < E_{\text{gap}}(\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3) < E_{\text{gap}}(\text{BiFeO}_3)$.

- ✓ La plus grande valeur de l'énergie de gap est de l'oxyde BiFeO_3 .
- ✓ Dans les semi-conducteurs de type n utiliser dans les cellules photovoltaïques, l'énergie de gap est inférieure à 3 eV facilement excité par la lumière et donne un bon rendement.
- ✓ Dans notre cas l'oxyde de (Bi_2O_3) à une valeur 2,46 eV et l'oxyde de (BiCoO_3) à une valeur 2,30 eV, donc les deux valeurs nous donnent un résultat que nous pouvons utiliser.

Conclusion générale

Conclusion :

L'objectif principal de notre mémoire était de proposer des méthodes permettant d'élaborer l'oxyde de bismuth par l'électrodéposition sur un substrat conducteur, L'étude, est d'abord attachée à la recherche des conditions optimales d'élaboration de couche mince de ces matériaux à partir d'électrolyte en milieu acide au niveau de Laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM à l'Université Amar Telidji Laghouat.

On a mené une étude bibliographique sur l'oxyde de bismuth en tant que semi-conducteur en définissant ses propriétés. On a aussi étudié les différentes méthodes physiques et chimiques permettant son élaboration ainsi que, leurs méthodes de caractérisations.

Nous avons observé par la caractérisation Microscopie Electronique à Balayage (MEB) que l'oxyde de bismuth a été déposé sur une couche de FTO elle-même déposée sur un substrat de verre. Le substrat est complètement recouvert avec le film mince de Bi_2O_3 en deux types de particules : des nanoparticules et micro-particules.

Afin d'exploiter les applications potentielles d'un tel matériau, nous avons mis en évidence une évolution de la structure cristalline de les trois oxydes à l'aide de la caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) Cette étude a pour but d'étudier la structure des couches minces, on à remarquer l'apparition de Bi_2O_3 (monoclinique) à $2\theta \sim 28^\circ$, si l'épaisseur de la couche augmente, l'intensité des pics augmente. On a constaté l'apparition de l'oxyde de BiFeO_3 (tétraogonal) à $2\theta \sim 30^\circ$ puis on a remarqué l'apparition de BiCoO_3 (cubique) à $2\theta \sim 28^\circ$ et $2\theta \sim 47^\circ$, Entre temps l'élément de cobalt n'était pas visible car l'électrodéposition était faible.

L'analyse de Mott-schottky confirme que les oxydes du (Bi_2O_3 , BiFeO_3 , BiCoO_3 et $\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$) sont de type n c'est à dire ces matériaux sont de type donneur d'électrons.

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible montre que les deux oxydes (Bi_2O_3 et BiCoO_3) sont les valeurs nous donnent un résultat que nous pouvons utiliser car l'énergie de gap est inférieure à 3 ev facilement excité par la lumière et donne un bon rendement, par contre l'énergie de gap de composés (BiFeO_3) et ($\text{BiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$) est supérieur à 3ev.

Références

1. Attallah, M. and R. Bensaha, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel, Mémoire de Magister en physique, Université Mentouri-Constantine ,2017.
2. Mohan, R., Green bismuth. Nature chemistry, 2010. **2**(4): p. 336-336.
3. Laurent, K., Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2008.
4. Baghriche, L. and M. Aida, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Thèse, Université Freres Mentouri, 2017.
5. Mosbah, A. and M.S. Aida, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse, Université Freres Mentouri Constantine ,2017.
6. BEDOUD, K., R. SAIDI, and H. NEZZARI. Elaboration des Couches Minces du ZnO Déposé par la Méthode Spray Pyrolysis à partir de Trois Sources: Application Capteur de Température. in The International congress for applied mechanics, VIIIèmes Journées d'Etudes Techniques–JET'2014. 2014.
7. BOUDHRIFA, O., Mécanisme de formation de couches minces de Fer-Nickel obtenues par PVD, Mémoire de Magister ,Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2010.
8. BOUZIDI, B., Dépôt par Electrodeposition et Caractérisation de Matériaux Destines a la Fabrication de cellules Photovoltaïques a base de Couches Minces, Mémoire de Magister , Université Mentouri Constantine 2018.
9. Nia, N.S., Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés, Thèse, Université de La Rochelle, 2014.
10. HAMADA, A., Optimisation de la procédure d'électrodeposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, Thèse de doctorat, Université de Batna 2, 2017.
11. Derbal, H., M. Belhamel, and A. M'Raoui, L'hydrogène, vecteur énergétique solaire. Revue des énergies renouvelables, 2007: p. 235-247.
12. Kheraz, H., Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nikel sur le cuivre, Mémoire de Magister , Université de Béjaia, 2010.

13. Gujar, T., et al., Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *Journal of power sources*, 2006. **161**(2): p. 1479-1485.
14. Hamri, N., *Electrodéposition de films passifs sur différents supports*, Alger, 2011.
15. Ben Mouhoub, C., *Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium (PPy/CeO₂) application du fer contre la corrosion*, Université Mouloud Mammeri, 2015.
16. Derbal, S., *Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn*, Mémoire de Magister , Université Ferhat ABBAS- Setif1, 2018.
17. Asseli, R., *Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages niw comportement électrochimique en milieu alcalin concentré*, Mémoire de Magister , Université Ferhat ABBAS- Setif1, 2018.
18. Laurent, K., et al., Structure and conductivity studies of electrodeposited $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 2008. **178**(33-34): p. 1735-1739.
19. Sok, A., *Électrodéposition de couches minces de phosphure de zinc pour les applications solaires photovoltaïques*, Mémoire de Magister ,2017: Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
20. Amroune, I. and B. Bendjedi, *Effet de la température de dépôt du système CuO-Cu₂O par spray chimique*, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.

المخلص:

يعتمد عملنا على الترسيب الكهربائي لأكسيد البزموت على الزجاج (FTO) الموصل انطلاقاً من حمام الكتر وليت يحتوي على: (نترات البزموت + نترات الحديد)، (نترات البزموت + نترات الكوبالت) والمزيج. حيث تمت دراسته بواسطة التقنيات الكهروكيميائية وطرق التوصيف (التحليل الطيفي والكهروكيميائي) ،تم تحليل خواص هذه الأكاسيد بطرق مختلفة من التوصيفات الضوئية والكهروكيميائية التي حصلنا منها على النتائج التي أعطتنا أن الركيزة مغطاة بالكامل بطبقة رقيقة من (Bi_2O_3) تظهر نوعين من الجسيمات: الجسيمات النانوية والجسيمات الدقيقة، تظهر الدراسة الهيكلية للطبقات الرقيقة ل Bi_2O_3 أنها تتبلور في نظام أحادي الميل، $BiFeO_3$ تتبلور في نظام تربيعي (رباعي الزوايا) و $BiCoO_3$ تتبلور في نظام مكعب. يوضح التوصيف الكهروكيميائي أن جميع الأكاسيد من النوع n, تكون فجوة الطاقة أقل من 3ev يسهل تحفيزها بالضوء وتعطي عائداً جيداً.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد البزموت، أشباه الموصلات، الترسيب الكهربائي، الطبقات الرقيقة.

Résumé :

Notre travail est consacré à l'électrodéposition d'oxyde de bismuth sur des verres conducteur FTO à partir d'un bain en (nitrate de bismuth + nitrate de fer), (nitrate de bismuth + nitrate de cobalt) et le mélange. Qu'était étudié Par les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisations (spectroscopique et électrochimique),l'analyse des propriétés de ces oxydes a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations optiques et électrochimiques dont on a obtenu les résultats qui nous donnent que le substrat est complètement recouvert avec le film mince de Bi_2O_3 en deux types de particules : des nanoparticules et micro-particules, l'étude structurale pour les films minces montre que Bi_2O_3 cristallisent dans un système monoclinique, $BiFeO_3$ cristallisent dans un système Quadratique (tétraogonal) et $BiCoO_3$ cristallisent dans un système cubique. La caractérisation électrochimique montre que tous les oxydes sont du type n, l'énergie de gap est inférieure à 3ev facilement excité par la lumière et donne un bon rendement.

Mots-clés : Les oxydes de bismuth, Semi-conducteur, l'électrodéposition, Couche mince.

Abstract:

Our work is devoted to the electrodeposition of bismuth oxide on conductive FTO glasses from a bath of (bismuth nitrate + iron nitrate), (bismuth nitrate + cobalt nitrate) and the mixture. That was studied by electrochemical techniques and characterization methods (spectroscopic and electrochemical),the properties of these oxides were analyzed using various optical and electrochemical characterization methods, with the following results that the substrate is completely covered with the Bi_2O_3 thin film in two particle types: nanoparticles and microparticles. The structural study for the thin films shows that Bi_2O_3 crystallize in a monoclinic system, $BiFeO_3$ crystallize in a Quadratic (tetragonal) system and $BiCoO_3$ crystallize in a cubic system. Electrochemical characterization shows that all oxides are of the n-type, gap energies of less than 3 ev are easily excited by light and give good yields.

Keywords: Bismuth oxides, Semiconductor, electrodeposition, thin film.