

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Elaboration électrochimique et caractérisation de l'oxyde
(Bi_2O_3)**

Présenté par : **SEGUENI KENZA**

Soutenu publiquement, le 25/09/2017, devant le Jury composé de :

BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	PRESIDENTE
BOUDINAR Salem	MCB	UMMTO	ENCADREUR
BENFEDDA Baya	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
BEN MOUHOUB chabha	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
MEZEGHRANE lamia	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté des sciences
Département de chimie



*Laboratoire de Physique
et Chimie des Matériaux*



MEMOIRE DE MASTER

SPECIALIE : CHIMIE

OPTION: CHIMIE-PHYSIQUE

Présenté par:

M^{ELLE} SEGUENI Kenza

**Elaboration électrochimique et caractérisation de
l'oxyde (Bi_2O_3)**

Devant le jury d'examen composé de :

<i>BENBRAHIM</i>	<i>Nassima</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>BOUDINAR</i>	<i>Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>BENFEDDA</i>	<i>Baya</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>BEN MOUHOUB</i>	<i>Chabha</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>MEZEGHRANE</i>	<i>Lamia</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>



Je dédie ce travail :

À mes très chers parents

Ma reconnaissance ne pourra jamais égaler tous les sacrifices que vous avez faits, tout ce que vous m'avez enseigné et la grande affection que vous m'avez portée. Veuillez trouver dans ce travail le témoignage de ma profonde affection et mon attachement indéfectible. Que Dieu vous réserve une bonne santé et une longue vie.

À la mémoire de mes grands parents

AHMED HARANI

et

ALdîia SEGUENI



Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

*Je tiens à exprimer tout d'abord ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur **BENBRAHIM Nassima**, directrice du LPCM, d'avoir accepté d'effectuer mon stage de master au sein de son laboratoire, et aussi pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à mon encadreur **Mr BOUDINAR Salem**, Maître de Conférences B à l'UMMTO, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout le long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie pour ses conseils ses encouragements. Sa gentillesse et son aide m'ont permis de finir cette étude.*

*Je tiens à exprimer aussi ma profonde reconnaissance à Monsieur **KADRI Aziz**, Professeur à l'UMMTO pour ses précieux conseils, sa générosité et pour m'avoir initié à ce domaine.*

*Je remercie également Madame **MELLIL Baya** Maître de Conférences A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Mes remerciements vont aussi à madame **BEN MOUHOUB chabha** Maître de Conférences B d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je tiens aussi à remercier madame **MEZEGHRANE lamia** Maître de Conférences A d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Mes prochains remerciements s'adressent à **Mr MERZOUK Tahar**, Ingénieur de Laboratoire LPCM pour son hospitalité et sa gentillesse.*

*Mes sincères remerciements vont à l'équipe de recherche du CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées) en particulier Monsieur **NAITBOUDA Abdlyamine** , **Mr OUDINI Nourddine** et **Mr TADJIN Rabah** pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse et pour le temps qu'ils m'ont consacré aux analyses DRX et Raman .*

*Mes remerciements chaleureux sont destinés à l'ensemble des membres de l'équipe de recherche du Laboratoire (LPCM) en particulier **ALLAM Lamia**, **HECHICHE Nacer**, **MEZINE Zaina**.*

*Je remercie particulièrement mes coéquipiers du travail mes chères **TOUABI Mouna** et **MEDANE hayet**.*

*Je ne peux oublier mes remerciements spéciaux à tous mes ami (e)s (**Aghilas**, **Boulem**, **Kenza**, **Lamine**, **Mahdi**, **Mohamed**, **Nour**, **Sofiane** et particulièrement **Lynda** et **Manouche**) pour leurs soutiens et leurs encouragements, je les remercie d'avoir eu confiance en moi.*

*Je terminerai en remerciant tout mon entourage en particulier ma tante **Fadhila** et surtout mes parents (**RAMDANE** et **NOUARA**), pour leur éternel soutien et affection, pour leur sacrifice et leur dévouement dont ils ont toujours fait preuve qui m'ont permis d'arriver jusque-là.*

Hommage à tous ceux qui ont contribué à ma formation depuis mon enfance à ce jour.

Merci beaucoup à vous tous !!!

Tables des Matières

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	1
I.2. Généralités sur le bismuth.....	1
I.3. Oxyde de bismuth (Bi_2O_3).....	2
I.3.1. La phase α - Bi_2O_3	2
I.3.2. La phase β - Bi_2O_3	3
I.3.3. La phase γ - Bi_2O_3	4
I.3.4. La phase δ - Bi_2O_3	4
I.3.5. La phase w - Bi_2O_3	6
I.3.6. La phase ε - Bi_2O_3	6
I.4. Diagramme E-pH du bismuth.....	7
I.5. Propriétés et applications d'oxyde de bismuth.....	8
I.5.1. Propriétés électriques.....	8
I.5.2. Propriétés catalytiques.....	9
I.5.3. Propriétés optiques.....	10
I.5.4. Piles à combustible.....	10
I.5.5. Capteurs de gaz.....	10
I.6. Conclusion.....	11

Chapitre II : Techniques et Méthodes expérimentales

II.1. Introduction.....	12
II.2. Technique d'élaboration.....	12
II.2.1. Electrodeposition.....	12
II.2.1.1. Principe.....	12
II.3. Technique de caractérisation.....	16
II.3.1. Electrochimiques.....	16
a. Voltammétrie cyclique.....	16
b. Chronoamperométrie.....	16
II.3.2. Physiques.....	17
a. Microscopie électronique à balayage.....	17
b. Diffraction des rayons X.....	18
c. Spectroscopie Raman.....	19

II .4. Conclusion.....	19
------------------------	----

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	20
III.2. Mode opératoire	20
III.3. Analyse électrochimique de la cinétique de dépôt.....	21
a. Voltammétrie cyclique.....	21
b. Courbes courant-temps.....	27
III.4. Dépôts réalisés en mode potentiostatique.....	28
a. Dépôts réalisés à température ambiante et à 40°C.....	28
b. Dépôt préparé sous oxygène.....	31
c. Dépôts oxydés électrochimiquement.....	33
d. Dépôts oxydés thermiquement.....	36
III.5. Dépôt réalisé en mode galvanostatique.....	40
III.6. Sensibilisation des couches d'oxyde.....	43
III.7. Conclusion.....	46
Conclusion générale.....	47

Références bibliographiques

Annexe

Introduction générale

Le travail de ce présent mémoire de Master s'inscrit dans le cadre de recherche du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou qui s'oriente actuellement vers l'élaboration des matériaux pour des fins pouvant offrir des applications très actuelles notamment environnementales, dans la photocatalyse, dans la dégradation des polluants,...

Les avancées technologiques actuelles convergent vers des structures en couches minces afin d'avoir de nouvelles propriétés, donc un large domaine d'application.

Les systèmes multifonctionnels en couches minces à base d'oxydes peuvent offrir de nouvelles solutions dans la protection environnementale, dans le domaine de la détection de gaz, dans la conversion catalytique de gaz polluants ou comme électrolytes solides pour les cellules électrochimiques et parmi les oxydes les plus étudiés le Bi_2O_3 .

Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde (Bi_2O_3) en couches minces par voie électrochimique. La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation.

L'élaboration de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés très appréciables. En effet il fait partie des matériaux semi-conducteurs ayant à la fois des propriétés optiques, catalytiques, il est ainsi considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications technologiques comme capteur de gaz, électrolyte solide dans les piles à combustible ...

L'objectif de cette étude est l'élaboration électrochimique de (Bi_2O_3) et ses caractérisations morphologiques et structurales.

Introduction générale

Pour bien mener notre travail, ce mémoire est divisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre sera consacré à la présentation des différents oxydes de bismuth du point de vue cristallographique, ainsi que les principales propriétés physiques correspondantes à chaque phase.
 - La deuxième partie sera destinée à la description des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées durant notre travail.
 - Le troisième chapitre présentera les différents résultats obtenus lors de la synthèse des couches minces de Bi_2O_3 . Les propriétés morphologique et structurale des couches minces de Bi_2O_3 ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman.
-

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons commencé par la présentation du bismuth seul et par la suite les différentes formes d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et ses propriétés physico-chimiques comme les propriétés électriques, optiques, et cristallographiques, etc ... Par la suite, un aperçu sur quelques propriétés physiques et applications sur cet oxyde ont été présentées.

I.2. Généralités sur le bismuth

Le bismuth de symbole Bi, est un semi métal de numéro atomique 83. C'est le plus lourd du groupe (V) de la classification périodique, il est connu pour ses propriétés thermoélectriques et diamagnétiques.

Le Bismuth présente des propriétés physiques particulières qui le distingue des autres métaux et des semi-conducteurs, ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent par un très petit nombre de charges libres.

Les différentes propriétés physico-chimiques du bismuth sont résumées dans le Tableau suivant :

Nom, symbole	BISMUTH, Bi
Numéro atomique	83
Groupe, période, bloc	15, 6, p
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p3
Système cristallin	rhomboédrique
Electronégativité de pauling	1.9
Rayon atomique	0.152nm
Masse atomique	208.98 g.mol ⁻¹
Masse volumique	9.79 g.cm ⁻³
Point de fusion	271.4 °C
Point d'ébullition	1564 °C
Energie de fusion	51816 J.Kg ⁻¹
Energie de vaporisation	151 KJ.mol ⁻¹
Conductivité électrique	0.867.10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	7.87 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau I.1 :

Récapitulatif de quelques propriétés physico-chimiques du bismuth.

Le bismuth présente quatre degrés d'oxydation : II, III, IV et V correspondant aux états Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} et Bi^{5+} respectivement, dont le degré le plus stable est (+III), il existe par conséquent un grand nombre d'oxydes 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 structures déficitaires en oxygène, ce qui permet l'obtention de plusieurs phase présentant des propriétés physiques variées.

Le **Tableau I.2** résume les différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants[1] :

Nombre d'oxydation	Oxydes
+2	BiO
+3	Bi_2O_3
+3, +5	Bi_4O_7
+4	Bi_2O_4
+5	Bi_2O_5

Tableau I .2: Différents degrés d'oxydation de bismuth et les oxydes correspondants.

1.3. Oxyde de bismuth (III) Bi_2O_3

Le degré d'oxydation le plus stable du bismuth est le degré (III), lorsque l'atome de bismuth est engagé avec des atomes d'oxygène, il possède une paire électronique libre non liante.

L'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) présente plusieurs variétés allotropiques (phases), chaque phase de Bi_2O_3 présente 60% de composition en oxygène. Donc, il est très important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physiques (électrique, optique,...). Dans ce qui suit nous présenterons ces différentes structures.

1.3. 1. La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III), elle se cristallise dans un réseau monoclinique de paramètres: $a = 5,83 \text{ \AA}$, $b = 8,14 \text{ \AA}$, $c = 13,78 \text{ \AA}$ et $\beta = 113^\circ$ [2], sa maille est représentée sur la **Figure I.1**. Cette structure peut être décrite par un empilement de différentes couches composées d'atomes de bismuth et d'oxygène.

Cette phase possède une structure de type fluorine (CaF_2) ; présentant des lacunes ordonnées avec un quart des sites d'oxygène libres.

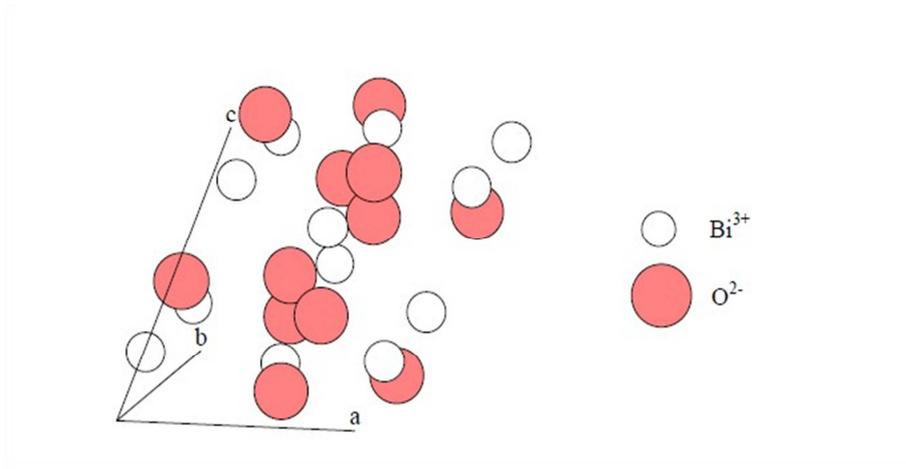


Figure I.1: Description de la structure cristalllographique de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

I.3. 2. La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est obtenue à partir du refroidissement de la phase δ . Cette structure est observée dans un domaine de température allant de 650°C à 300°C . La structure de la phase β est de type tétragonal, les paramètres de la maille primitive sont : $a = 10,93 \text{ \AA}$ et $c = 5,62 \text{ \AA}$ [2]. Le schéma de la maille est représenté sur la **Figure I.2**.

Cette phase est métastable, elle se transforme en phase α à une température d'environ 300°C . La structure tétragonale de cette phase peut être assimilée à la structure de la phase δ (cfc) déformée.

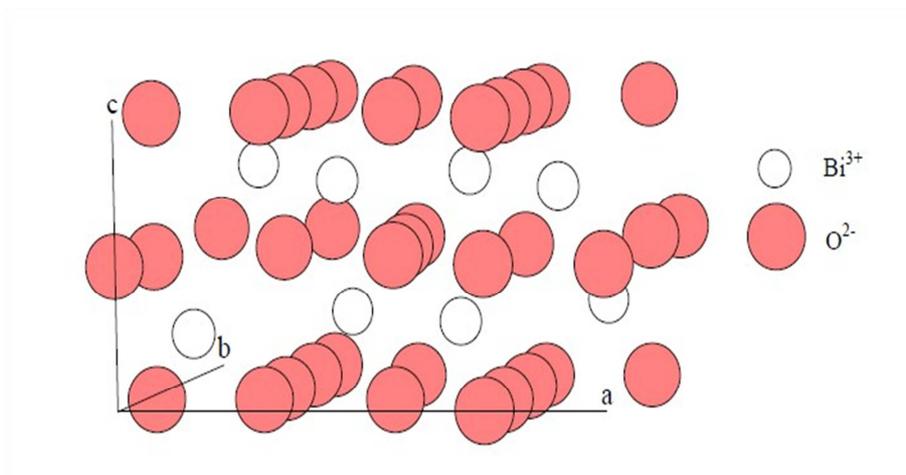


Figure I.2: Structure cristalllographique de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [2].

I.3. 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 , elle est stable dans un domaine de température allant de 640°C à 500°C. Cette phase peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α . La structure de cette phase est de type cubique centré avec un paramètre de maille $a = 10,08 \text{ \AA}$ [2].

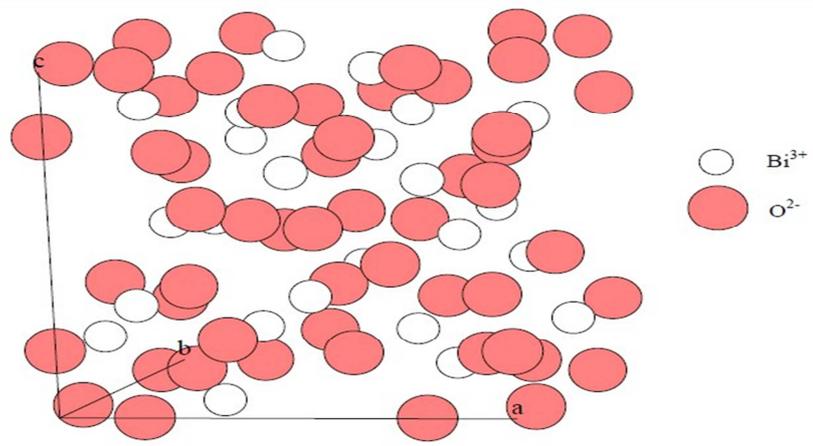


Figure I.3: Description de la structure cristallographique de la phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [2].

I.3. 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, entre 729°C et 825°C (température de fusion de Bi_2O_3). La structure cristallographique de cette phase est cubique à faces centrées (cfc), avec le paramètre de maille $a = 5,53 \text{ \AA}$ [2]. Cette structure peut être comparée à une structure de type fluorine (CaF_2) déficitaire. Les atomes de Bi^{3+} forment un réseau (cfc) et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille.

Plusieurs structures cristallographiques ont été proposées pour décrire la phase δ de l'oxyde Bi_2O_3 stable à haute température et cela est dû à la répartition des d'oxygènes.

a-Le premier modèle

En 1937 Sillen[3] a proposé un modèle pour décrire la structure cristallographique de l'oxyde de bismuth ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), ce modèle dont la maille est présentée sur la Figure 1.4 montre un empilement de type (cfc) des atomes de Bi^{3+} et une occupation aux trois-quarts des sites

tétraédriques du réseau cationique. Le sous-réseau anionique est organisé, les lacunes sont orientées selon l'axe [111] de l'empilement cfccationique.

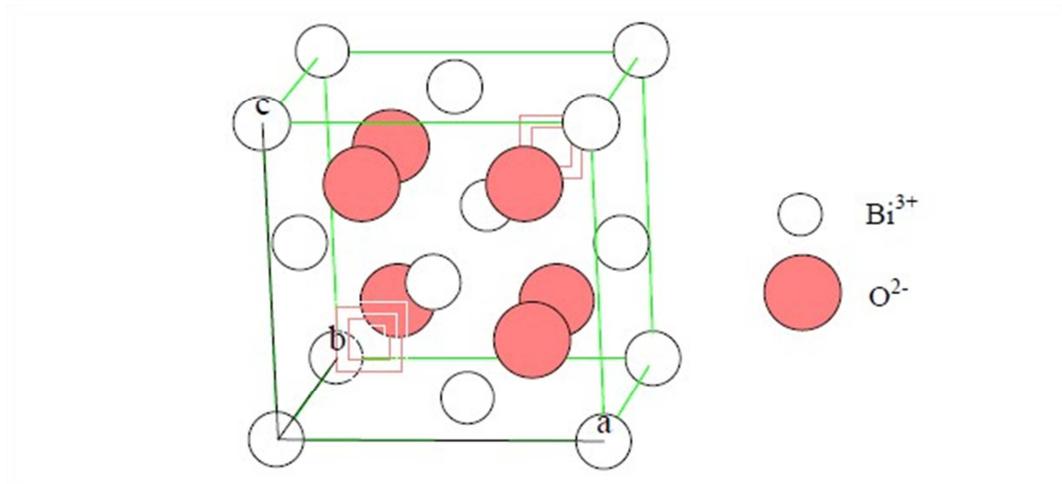


Figure I.4: Structure cristalline de l'oxyde $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon Sillen[3].

b-Le second modèle

Un autre modèle a été proposé en 1962 par Gattow et Schroeder [4], il décrit la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de la même manière que Sillen[3], mais l'occupation du sous-réseau anionique est aléatoire.

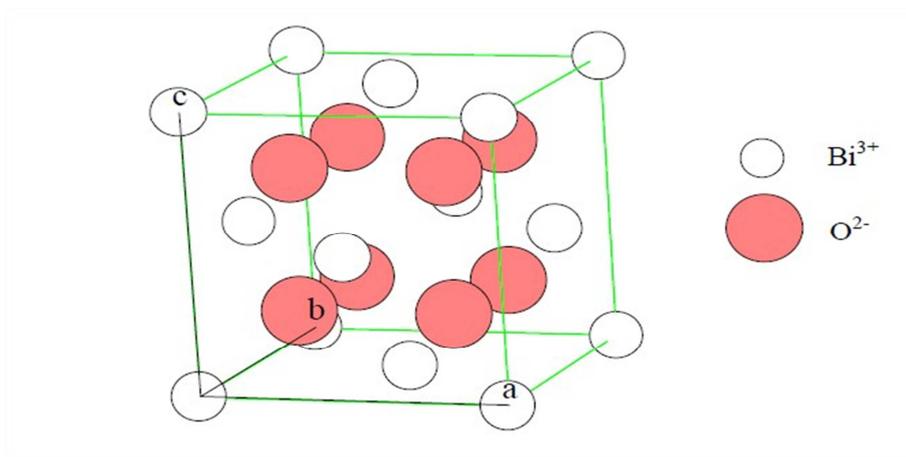


Figure I.5: Structure cristalline de l'oxyde $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ proposé par Gattow et Schroeder[4].

c-Le troisième modèle

Ce modèle a été proposé par Willis [5] en 1964, il décrit une structure dans laquelle les sites tétraédriques occupés par les atomes d'oxygène ne sont pas fixes mais décalés dans la

direction [111] de la maille, ce qui conduit à la présence de 4 sites décalés vers les faces du tétraèdre de bismuth. Il en résulte une occupation statistique de 6 des 32 sites disponibles dans la maille.

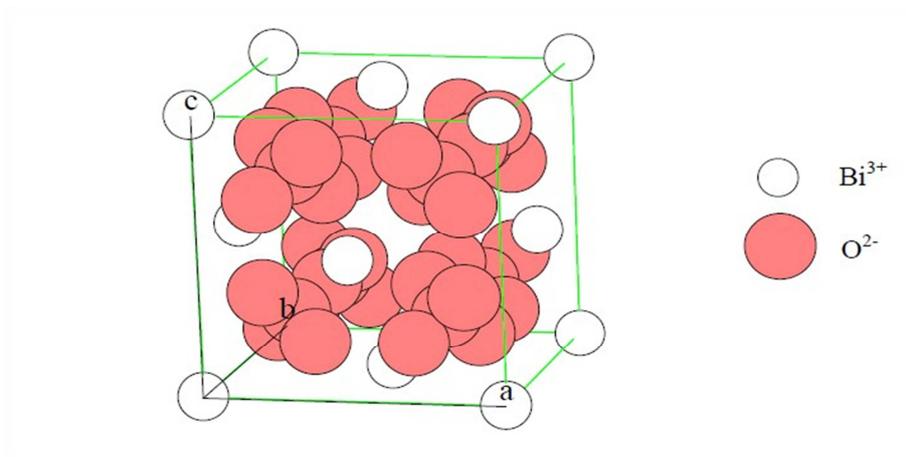


Figure I.6: Structure cristalline de l'oxyde δ - Bi_2O_3 décrit par Willis [5].

I.3. 5. Laphase w - Bi_2O_3

En 1997, une nouvelle phase métastable appelée w - Bi_2O_3 a été observée par la transformation de la phase α - Bi_2O_3 à 800°C sur un substrat d'oxyde de béryllium BeO . La phase w - Bi_2O_3 se cristallise dans un système triclinique, dont les paramètres de maille sont : $a = 7,268\text{\AA}$, $b = 8,639\text{\AA}$, $c = 11,969\text{\AA}$ et $\alpha = 87,71^\circ$, $\beta = 93,22^\circ$ et $\gamma = 86,65^\circ$ [6].

I.3. 6. La phase ε - Bi_2O_3

En 2006, un nouveau polymorphe ε - Bi_2O_3 a été préparé par traitement hydrothermal. La phase ε - Bi_2O_3 est stabilisée par des traces de manganèse ou d'autres dopants. Elle se transforme à 400°C en phase α - Bi_2O_3 . La phase ε - Bi_2O_3 cristallise selon un système orthorhombique de paramètres de maille : $a = 4,955\text{\AA}$; $b = 5,585\text{\AA}$; $c = 12,729\text{\AA}$ [7].

Les différentes phases cristallines de l'oxyde de bismuth ont été présentées. La structure de la phase stable à basse température (α - Bi_2O_3) est une structure ordonnée et de faible symétrie, alors qu'à l'inverse la structure stable à haute température (δ - Bi_2O_3) est une structure à haute symétrie et fortement désordonnée. Ces différences importantes entre les deux phases stables de Bi_2O_3 prédisent des propriétés physiques très différentes.

Les différentes phases de Bi_2O_3 et leur domaine de stabilité sont représentées sur la **Figure I.7**.

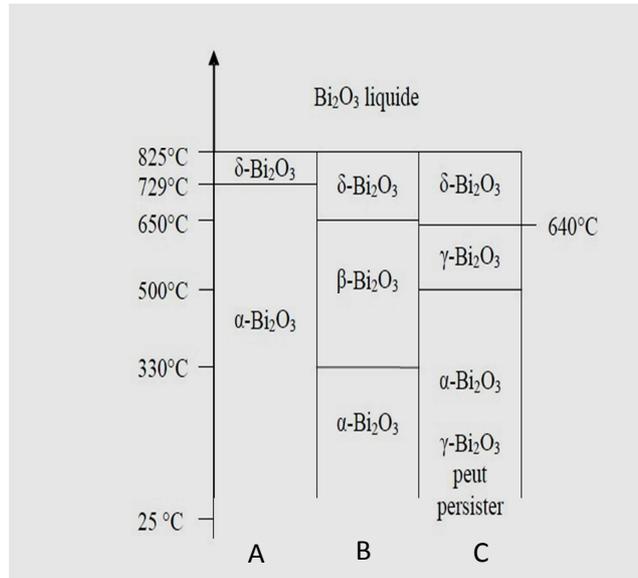


Figure I.7: Différentes phases de l'oxyde Bi_2O_3 et leur domaine de stabilité [8].

À très hautes températures ($>825^\circ\text{C}$) l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) se présente sous forme d'un liquide. Au dessous de 825°C on note l'existence de trois domaines différents A, B, C, chaque domaine correspond à la température d'obtention de chaque phase à partir du refroidissement de la phase à haute température ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Le diagramme de phases (**Figure I.7**), montre que la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ n'existe qu'à partir de 640°C , ce qui correspond à un domaine étroit d'existence en température de cette phase. En dessous de 729°C , la phase δ se transforme en phase α à basse température. Selon le mode de refroidissement employé, la phase δ se transforme en phase β à 650°C ou bien en phase γ à 640°C . Ensuite, en refroidissant davantage, ces deux phases se transforment en phase α vers 500°C pour la transition de γ à α .

I.4. Diagramme E-pH du bismuth

Le bismuth apparait comme un élément stable dans le diagramme d'équilibre E-pH en milieu aqueux acide avec la formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ en fonction du pH, en milieu très basique le bismuth se présente sous forme d'espèce dissoute de degré +V (BiO_3^-). Les espèces Bi (III) sont oxydées vers l'état Bi (V) en milieu basique, ce qui conduit à la formation d'un film instable d'oxyde de bismuth (V) : Bi_2O_5 . Le caractère oxydant de Bi_2O_5

est très prononcé, en effet son domaine de stabilité se situe nettement au-dessus de celui de l'eau (Figure I.8). Le film de Bi_2O_5 ainsi formé est instable et se réduit spontanément en Bi_2O_3 . La réaction de réduction de Bi(V) en Bi(III) s'accompagne d'un dégagement d'oxygène que nous pouvons observer durant la synthèse.

On peut remarquer que lorsque l'on désire oxyder le Bi (III) vers le degré (V) on doit franchir la courbe correspondant à l'oxydation de l'eau.

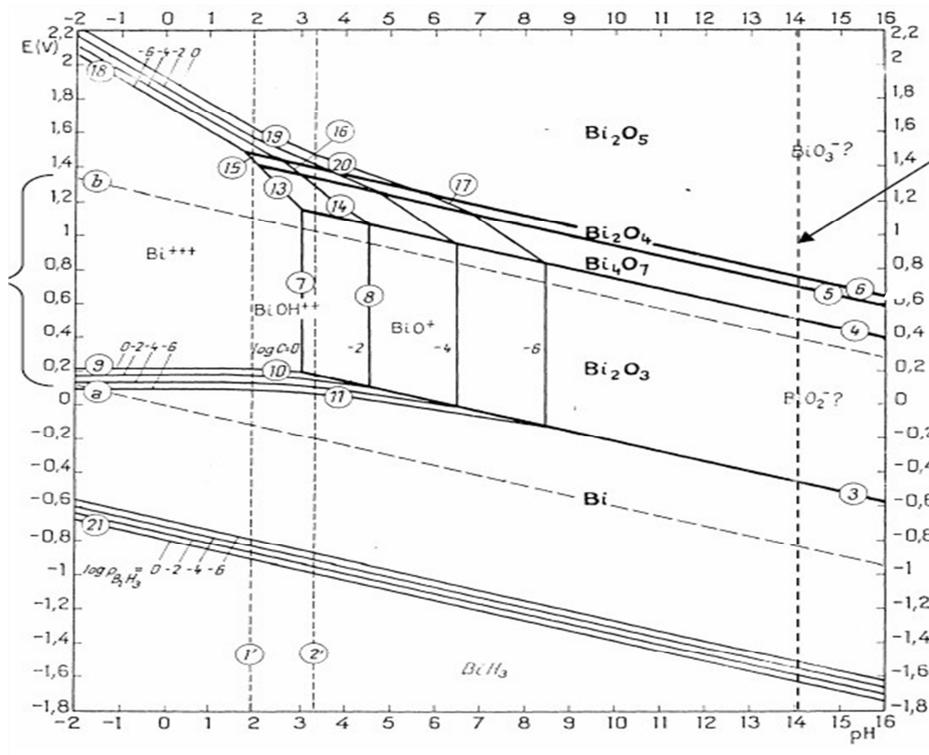


Figure I.8: Diagramme d'équilibre E-pH du bismuth à 25°C [9].

I.5. Propriétés et applications d'oxyde de bismuth

I.5.1. Propriétés électriques

En 1970 Takahashi et al [10] ont été les premiers à étudier les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth pur. Ces auteurs ont observé une conductivité électronique pour la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à basse température et une conductivité principalement ionique pour la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à haute température. Ils ont aussi constaté une augmentation de la conductivité de trois ordres de grandeur lors de la transition à basse température entre la phase α et la phase δ .

En 1978, la conductivité des polymorphismes de Bi_2O_3 a été étudiée en détail par Harwig et Gerards [11] et leurs travaux servent, encore aujourd'hui de référence. Les

résultats obtenus sont résumés dans la **Figure I.9** qui représente la variation de la conductivité des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température.

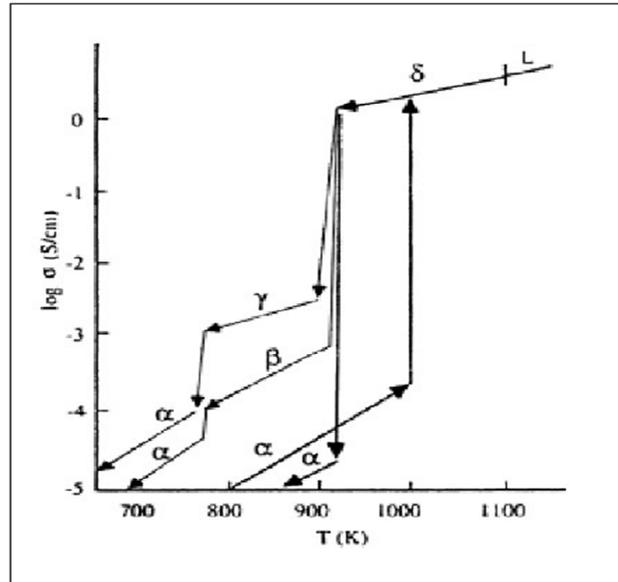


Figure I.9: Variation de la conductivité électrique des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température [12].

1.5.2. Propriétés catalytiques

Les oxydes de bismuth ont des propriétés catalytiques importantes dans les réactions d'oxydation telles que l'ammoxydation pour la synthèse d'acrylonitrile provenant du propylène, de l'oxygène et de l'ammoniac. Une telle activité catalytique puissante semble être corrélée avec l'existence de plusieurs états d'oxydation du bismuth et avec la mobilité élevée en oxygène à la surface [13].

La réduction catalytique sélective est l'une des voies les plus couramment utilisées et parmi les plus efficaces pour traiter les fumées industrielles. C'est une technique de dépollution qui s'applique surtout aux gaz d'échappement des moteurs diesel pour traiter les émissions d'oxydes d'azote (NO_x). Elle consiste à décomposer les NO_x , à basse température, en azote et en eau en présence d'un agent réducteur, le plus souvent l'ammoniac, et un catalyseur à base d'oxydes purs ou mixtes. L'oxyde de bismuth supporté sur l'alumine $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ est souvent utilisé pour activer la réduction catalytique sélective (RCS). Il permet la réduction des oxydes d'azote en utilisant les propènes comme réducteurs [14].

On peut noter aussi que les semi-conducteurs à base de bismuth reçoivent une attention particulière en tant que photocatalyseur qui dégrade les polluants organiques sous UV-vis [12.14].

1.5.3. 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 [15.16], une forte photoconductivité et en revêtement optique [17].

Actuellement plusieurs applications s'imposent à titre d'exemple on peut citer les plus étudiées:

1.5.4. Piles à combustible

Comme nous l'avons vu précédemment, 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 [18-19-20]. 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 δ - Bi_2O_3 dans ce type de pile.

1.5.5. 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 [21].

L'oxyde de bismuth trouve aussi une application dans les cellules solaires [22], 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 [23.24].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique relative à l'oxyde de bismuth. Les différentes structures cristallographiques de (Bi_2O_3) et leurs domaines de formation et de stabilité ont été décrits avec détails, ce qui nous facilite l'interprétation des différents résultats obtenus. Enfin, nous avons terminé ce chapitre par quelques applications de l'oxyde du bismuth.

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

La surface des matériaux joue un rôle très important lors de leur fabrication et leurs utilisations. En effet, les propriétés physiques d'un matériau (électrique, optique, magnétique,...) sont liées directement aux propriétés physico-chimiques des surfaces et la méthode avec laquelle ils sont élaborées. Donc, il est primordial de les analyser pour connaître leurs caractéristiques physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques d'analyse électrochimique et de caractérisation de surface (physique) que nous avons utilisées dans notre travail, en mettant un point sur l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir. Notre étude est orientée vers la caractérisation morphologique (rugosité, homogénéité, tailles de grains) et cristallographique. Nous avons fait également une brève description de la spectroscopie Raman.

II.2. Technique d'élaboration

II.2.1. Electrodeposition

L'électrodeposition est une méthode très utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et par les différents paramètres expérimentaux qu'elle dispose qui nous permet de contrôler la morphologie, la structure, la composition, l'épaisseur du dépôt, ..., parmi ces paramètres on peut citer : la densité de courant, le potentiel, le temps et le mode de dépôt, température, les additifs..., mais certains points négatifs sont cependant à souligner tels que : l'inclusion d'impuretés car on travaille à des pressions atmosphériques et aussi l'adsorption parallèle d'espèces présentes en solution qu'elles se soient électroactives ou non telles que : les additifs, H₂O, anion ...

II.2.1.1. Principe

Lorsqu'une électrode métallique (conducteur électronique) est plongée dans une solution électrolytique (conducteur ionique) contenant des sels M^{n+} , il se produit une interface entre l'électrode métallique et l'électrolyte, ce qu'on désigne par l'interface électrochimique. L'échange électronique entre les deux phases (solide/liquide) est appelé : réaction d'oxydo-réduction.

La polarisation cathodique de l'électrode métallique va provoquer la migration des ions M^{n+} vers la cathode qui vont se décharger sur cette dernière en formant un dépôt métallique suivant la réaction :



L'équilibre des espèces présentes en solution est associé à un potentiel qui suit la loi de Nernst

$$E_{\text{eq}(M^{n+}/M)} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{II}.2)$$

Avec :

E_0 : le potentiel standard du couple (ox/red) c'est-à-dire aux conditions standards de pression et de température,

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}$)

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K)

z : le nombre d'électrons mis en jeu

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$)

a : l'activité des espèces (mol.L^{-1})

Lorsque l'électrode métallique est soumise à un potentiel (E_i) suffisamment inférieur à son potentiel d'équilibre (E_{eq}), on provoque une réaction qui génère un courant. Ce courant résultant est la conséquence de plusieurs contributions qui peuvent coexister.

(II.3)

$$I_{\text{total}} = I_c + I_F$$

Avec :

Courant capacitif (I_C) : courant électrique associé à la charge ou la décharge de la double couche électrochimique. Le courant capacitif apparaît dès que le potentiel de l'électrode est modifié. Il en est de même lorsqu'il y a modification de la surface d'une électrode maintenue à potentiel constant. Le courant capacitif n'entraîne pas de changement dans la composition chimique, mais seulement dans la répartition des charges électriques.

Courant faradique (I_F) : courant associé au transfert de charge à une interface métal/solution. Ce transfert accompagne les réactions d'oxydation ou de réduction qui conduisent à une modification de la composition chimique. Cette dernière obéit à la loi de Faraday.

II.2.3. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé dans notre travail est constitué d'un potentiostat-galvanostat qui permet à la fois de générer et de mesurer le courant ainsi que le potentiel. Pour faire un dépôt, le substrat joue le rôle d'une cathode placée dans une cellule d'électrolyse contenant deux autres électrodes, une électrode de référence par rapport à laquelle est mesuré le potentiel et une électrode auxiliaire dite souvent contre électrode qui permet le passage du courant.

La **Figure II.1** représente le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches minces de l'oxyde de bismuth.

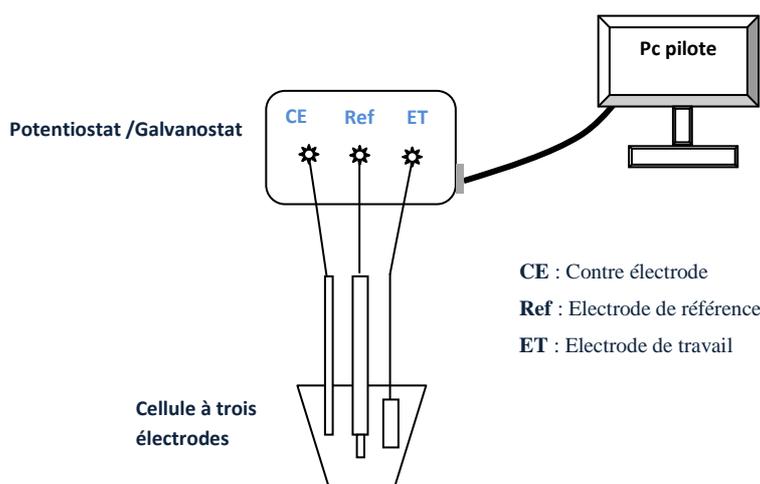


Figure II.1: Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition.

L'électrodéposition des métaux et alliages en solutions aqueuses suffisamment acide est généralement accompagnés par une réaction supplémentaire : c'est la réduction de l'ion d'hydrogène (réaction II.4)



Selon le sens de polarisation de l'électrode de travail (substrat), cathodiquement ou anodiquement deux types de courants seront générés :

- un courant cathodique ($I < 0$)
- un courant anodique ($I > 0$)

La **Figure II .2** montre un schéma d'une courbe de polarisation cathodique-anodique.

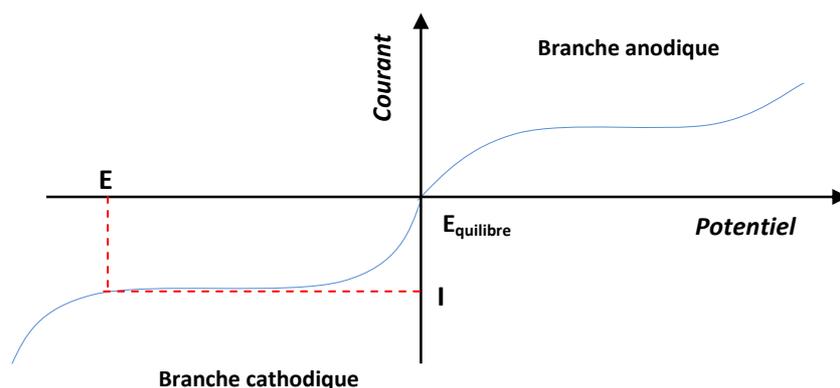


Figure II.2 : Courbe de polarisation de dépôt d'un métal.

La branche cathodique de la courbe de polarisation montre deux domaines de dépôt :

- à des potentiels $E_{\text{dépôt}}$ compris entre E et $E_{\text{équilibre}}$ ($E < E_{\text{dépôt}} < E_{\text{équilibre}}$) le métal (M) se dépose selon la réaction (II.1).
- pour des potentiels $E_{\text{dépôt}} < E$ le dépôt du métal (M) est accompagné par la réduction de l'hydrogène (réaction (II.4)) et d'autres réactions comme la réduction de l'eau.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie est effectuée à l'aide d'un potentiostat /galvanostat modèle AUTOLAB PGPSTAT 30 piloté par

un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES dont dispose le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Electrochimiques

a. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à balayage linéaire est l'une des techniques d'analyse électrochimiques les plus utilisées. Son principe consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement en fonction du temps. Au cours du balayage du potentiel la courbe courant-potential enregistrée est appelée un voltammogramme.

Le principe d'une voltammétrie cyclique consiste à effectuer un balayage cyclique de potentiel à l'électrode de travail qui commence à partir du potentiel d'équilibre E_0 relatif au système étudié, vers un potentiel cathodique E_1 choisi par l'expérimentateur puis on revient en balayage retour à un potentiel anodique E_2 et on termine au potentiel de départ (E_0) (Fig.II.3). Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

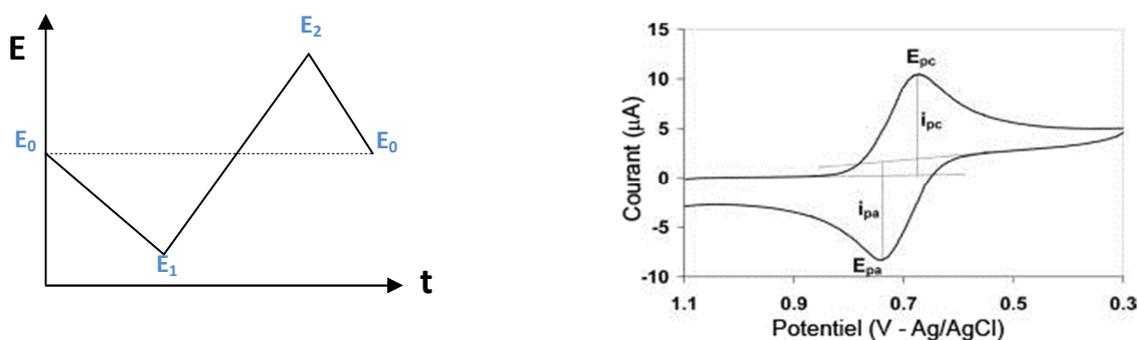


Figure II.3: Variation du potentiel en fonction du temps.

b. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer la réponse en courant en fonction du temps. Elle est très utilisée pour l'étude du processus de nucléation et de croissance électrochimique et également

déterminer les paramètres cinétiques comme le coefficient de diffusion (D), la vitesse de nucléation,....etc.

À $t=0$ le potentiel d'équilibre (E_1) est changé instantanément vers une nouvelle valeur (E_2) correspondant à un potentiel choisi par l'expérimentateur. À titre indicatif la **Figure II.4 (b)** représente un schéma de la variation du courant en fonction du temps suite à l'application d'un échelon de potentiel à l'électrode de travail.

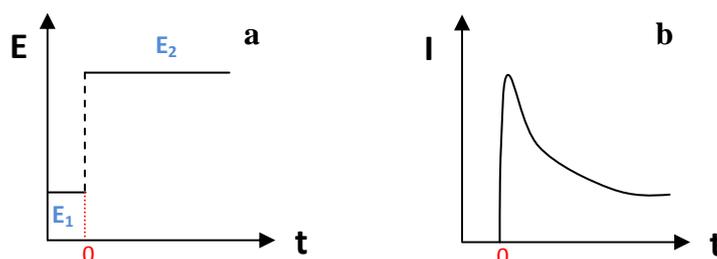


Figure II.4 : (a) Application d'un échelon de potentiel (b) Réponse en courant en fonction du temps.

II.3.2. Physiques

Nous avons exploité trois techniques de caractérisation physique : la microscopie électronique à balaye (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman.

a. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de la topographie des surfaces. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface à analyser. Suite à cette interaction plusieurs signaux peuvent être émis comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, photons X qui seront récoltés par les différents détecteurs du microscope, en fournissant des informations précieuses sur la morphologie et la composition chimique des surfaces.

D'une manière très brève un microscope électronique à balayage comporte quatre parties essentielles :

- La source d'électrons.
- La colonne
- Les détecteurs.
- Formation et acquisition de l'image.

Dans notre cas, le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène couplé à un système complet de la microanalyse X. La **Figure II.5** présente une photographie du MEB utilisé.



Figure II.5 : Photographie du microscope électronique à balayage utilisé.

b. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive utilisée pour l'identification de la nature et de la structure des matériaux cristallins. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un faisceau monochromatique, généralement la raie K_{α} du cuivre ($Cu_{K\alpha} = 1.540598 \text{ \AA}$) et d'enregistrer les rayons diffractés par ce réseau en tout en vérifiant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident (\AA).

θ : Angle de diffraction (degré)

d_{hkl} : Distance inter réticulaire (\AA)

n: Ordre de diffraction (entier naturel)

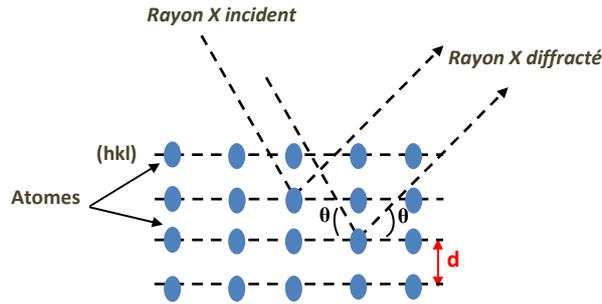


Figure II.6 : Diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

L'identification des phases et les structures cristallographiques se fait par comparaison des positions des raies expérimentales de diffraction avec les positions théoriques des fiches J.C.P.D.S (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*). Elle permet aussi d'obtenir d'autres informations comme la texture et la taille de cristallites.

L'intensité enregistrée en fonction de l'angle (θ) est appelée un diffractogramme.

c. La spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive qui permet d'identifier les phases et les composés chimiques, elle est basée sur l'observation des modes vibrationnels caractéristiques des atomes. Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau de lumière (photons) monochromatique avec le matériau à analyser et de récolter par la suite les rayons issus de l'échantillon.

Lorsqu'un photon interagit avec les électrons constituant les liaisons d'un matériau, les électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie virtuels de vibrations. Lorsque ces électrons relaxent, ils interagissent avec les photons en modifiant leur énergie.

Cette technique est complémentaire de la diffraction des rayons X.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un bref aperçu sur les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées durant notre travail.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons exploité la voie électrochimique pour l'électrodéposition de l'oxyde du bismuth. Les films minces ont été élaborés dans différentes conditions de dépôt (température, mode de dépôt,...) afin de voir l'effet des paramètres expérimentaux choisis sur la morphologie et la structure cristallines des films.

Par la suite, une étude préliminaire concernant les propriétés semiconductrice et optique a été effectué, pour se faire nous avons exploité une lampe UV couplée aux mesures électrochimiques.

III.2. Mode opératoire

Le tracé du diagramme E-pH constitue un outil très informatif sur la stabilité des espèces électroactives en fonction du pH. Le diagramme E-pH de bismuth (voir chapitre I, **Figure I.8**) met bien en évidence le domaine de stabilité des espèces de cet élément en fonction du pH. En effet, ce diagramme montre la zone de pH pour laquelle Bi_2O_3 est stable ($\text{pH} \geq 9$). En se basant sur les données thermodynamiques fournies par le diagramme E-pH, nous avons fixé la valeur du pH des bains d'électrolyses aux alentours de 12. La composition du bain électrolytique est montrée dans le **Tableau III.1**.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	CONCENTRATION
Hydroxyde de Sodium	NaOH	1 M
Acide Tartrique	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$	0.25M
Nitrate de Bismuth pentahydraté	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$	0.001M

Tableau III.1: Composition du bain électrolytique utilisé pour le dépôt de l'oxyde de bismuth.

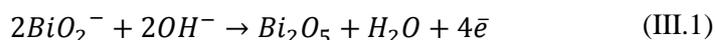
Lors de la préparation de la solution, si l'on ajoute le nitrate de bismuth avant l'acide tartrique, on observe un précipité blanc. Alors qu'à l'inverse, si l'acide tartrique est déjà présent dans la solution, la solution obtenue est limpide. Cette observation fait apparaître que l'acide tartrique joue un rôle très important dans la stabilité du Bi (III) en solution, en formant des complexes métalliques stables[25].

Mécanisme proposé :

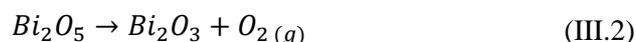
Le mécanisme réactionnel de dépôt de l'oxyde de bismuth n'est pas encore totalement expliqué, **Bohanannet al**[26] ont proposé le mécanisme suivant :

En milieu fortement concentré en ions hydroxydes (basique), les ions Bi^{3+} existent en solution sous la forme de BiO_2^- [27].

La première étape du mécanisme consiste en l'oxydation de Bi (III) en Bi (V) et par la suite la formation d'un film de Bi_2O_5 selon la réaction suivante :



En milieu basique, les espèces BiO_2^- sont oxydées vers Bi_2O_5 , ce qui conduit à la formation d'un film instable d'oxyde de bismuth qui se réduit instantanément en Bi_2O_3 . La réaction de réduction s'accompagne d'un dégagement d'oxygène que nous pouvons observer durant la synthèse.



III.3. Analyse électrochimique de la cinétique de dépôt

a. Voltammétrie cyclique

La première étape dans notre travail consiste à la caractérisation électrochimique du bain électrolyte par voltampérométrie cyclique. Cette étude nous donne des informations sur les potentiels de réduction et d'oxydation du couple Bi (III)/ Bi (V) dans des conditions très

basiques (pH=12) et en présence d'acide tartrique comme complexant. L'électrode de travail est un substrat de cuivre (99.99%) de surface active de 0.28 cm^2 .

La polarisation du substrat de cuivre, a été faite pour plusieurs bornes cathodiques, en effectuant des balayages en potentiel entre -0.5,-1.5et -2V /ECSet 0.5V/ECS.

La vitesse de balayage est fixée à 10 mV/s . Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.1**.

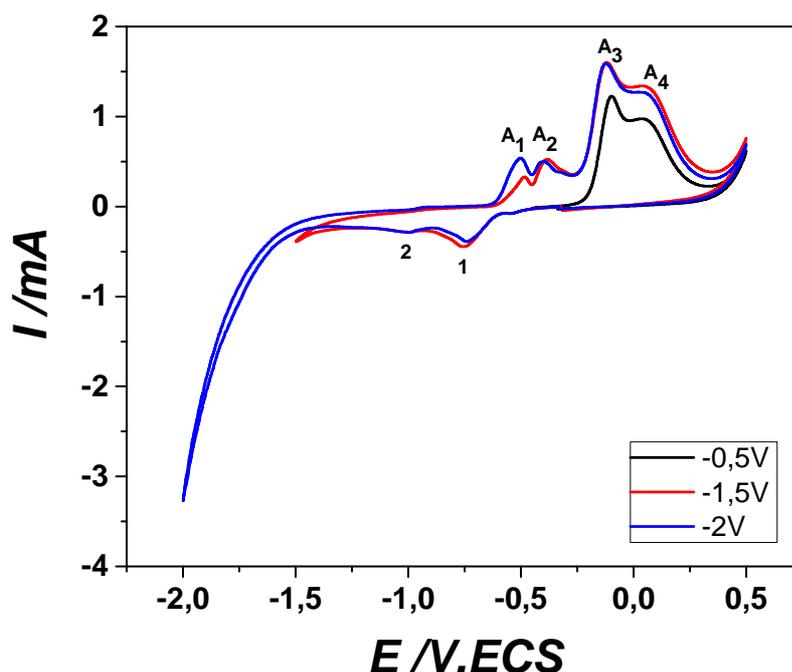


Figure III.1: Voltammogrammes cycliques de la solution complète. La vitesse de balayage est de 10 mV/s , la température ambiante et l'électrode de travail est en cuivre.

Globalement, on peut noter que tous les voltammogrammes enregistrés lors du balayage des trois potentiels (-0.5, -1.5 et -2 V/ESC) montrent la présence des pics (A_3) et (A_4) mais de plus grande intensité à $E=-1.5,-2 \text{ V/ESC}$.

À des potentiels plus cathodiques (-1.5,-2V/ESC) deux nouveaux pics d'oxydation ont été observés (A_1, A_2) avec une légère augmentation de l'intensité du pic (A_1) à $E=-2\text{V/ESC}$.

L'étude précédente nous a permis de fixer le potentiel à $E=-1.5\text{V/ESC}$ du fait qu'il y a pas de nouveaux pics qui apparaissent à $E=-2\text{V/ESC}$ et aussi à l'évolution de l'hydrogène qui devient plus importante à cette gamme de potentiels.

Afin de bien cerner les pics de la réaction d'oxydoréduction de l'oxyde de bismuth et voir le comportement électrochimique du substrat de cuivre vis-à-vis de l'électrolyte

support, une étude comparative a été réalisée. La **Figure III.2** montre des voltammétries cycliques de la solution complète et de l'électrolyte support (hydroxyde de sodium et l'acide tartrique). Le balayage a été effectué entre -1.5 et 0.5V/ECS avec une vitesse de balayage de 10mV/s.

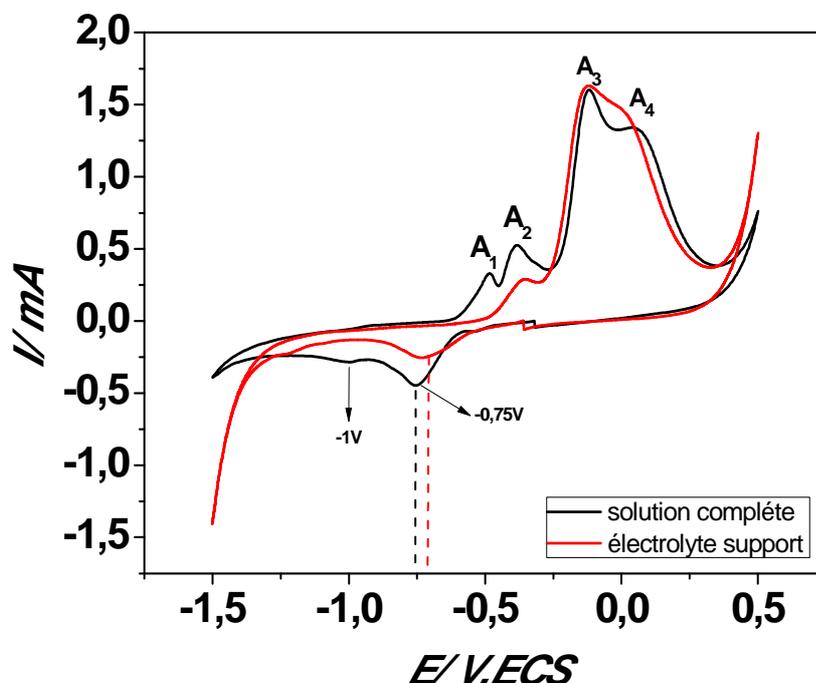


Figure III.2: Voltammogrammes cycliques de la solution complète et de l'électrolyte support enregistrés sur une électrode de cuivre.

En absence des ions métalliques (solution à blanc), le tracé du voltammogramme cyclique a mis en évidence la présence d'un seul pic de réduction à $E = -0.72\text{V/ECS}$. Au balayage retour trois pics d'oxydation (A_2), (A_3) et (A_4) ont été observés aux environs de $E_2 = -0.38\text{V/ECS}$, $E_3 = -0.1\text{V/ECS}$ et $E_4 = -0.01\text{V/ECS}$ respectivement qui peuvent être attribués à l'interaction du substrat avec l'électrolyte support.

En présence des ions métalliques (solution complète) deux pics de réductions ont été observés le premier pic à $E = -0.75\text{V/ECS}$ de courant plus intense présentant un petit décalage par rapport à celui observé dans la solution à blanc et un nouveau pic de réduction qui apparaît à $E = -1\text{V/ECS}$. Dans la branche anodique du voltammogramme on peut noter la présence d'un nouveau pic de dissolution (A_1) à $E_1 = -0.48\text{V/ECS}$ et l'augmentation de l'intensité du pic (A_2) enregistré à $E_2 = -0.38\text{V/ECS}$.

Suite à ces observations on peut supposer que l'augmentation de courant du pic de réduction observé à $E = -0.75\text{V/ECS}$ peut être attribuée à la réaction de réduction due aux ions métalliques, le deuxième pic constaté à un potentiel plus cathodique $E = -1\text{V/ECS}$ correspond à la réduction des espèces hydroxydées de bismuth.

On remarque aussi que le courant de réduction d'hydrogène est plus important dans le cas de l'électrolyte support.

Dans la partie anodique du voltammogramme un pic d'oxydation (A_1) est noté à environ -0.48V/ECS correspondant à la dissolution de l'espèce électrodeposée à $E = -1\text{V/ECS}$, ce confirme l'hypothèse précédente.

D'autre part, on peut noter aussi que l'intensité du pic de dissolution (A_2) augmente en présence des espèces électroactives, ce qui peut être attribué à la dissolution d'une autre phase de bismuth.

Dans le but de savoir l'origine des pics qui apparaissent sur le cuivre des voltammétries cycliques on été réalisées pour les différents constituants du bain électrolytique séparément à savoir (NaOH, acide tartrique et les nitrates de bismuth). Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.3**.

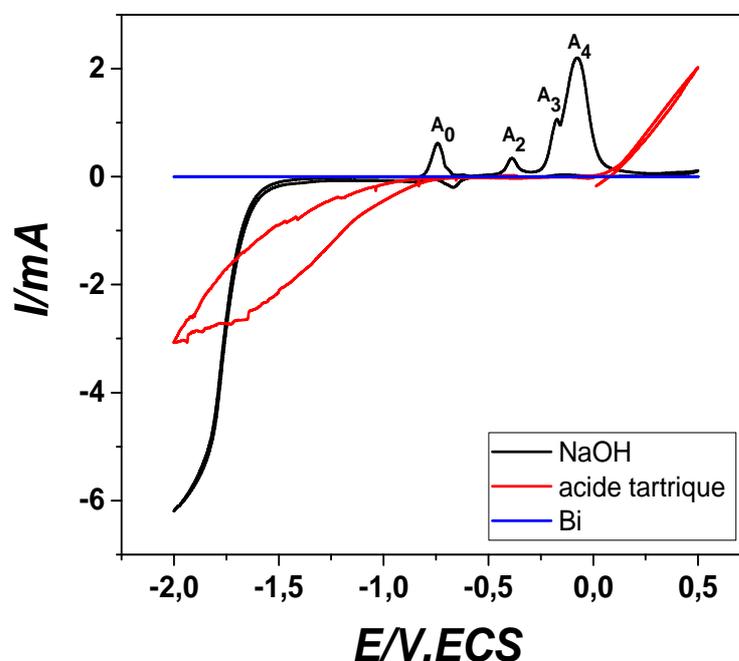


Figure III.3: Voltammogrammes cycliques des différents constituants du bain électrolytique enregistrés sur le cuivre.

Le tracé des voltammogrammes cycliques dans les différents bains a montré que seul l'hydroxyde de sodium (NaOH) rentre en interaction avec le substrat de cuivre, ce qui se traduit en termes de pics de réduction et d'oxydation sur le voltammogramme (pics(A₂), (A₃) et (A₄)). Par ailleurs, un nouveau pic (A₀) est observé à E=-0.75V/ECS, qui disparaît dans le cas de l'électrolyte support (voir la **Figure III.2**). En conclusion, on peut dire que l'origine des pics d'oxydation observés dans l'électrolyte support est due à l'interaction du substrat avec NaOH et non pas à la dissolution de dépôt de l'oxyde de bismuth.

L'étude de la cinétique électrochimique de dépôt de l'oxyde de bismuth sur le substrat de cuivre a montré que ce dernier interagit avec le bain électrolytique. Pour cette raison nous avons essayé de refaire la même étude sur un autre substrat inerte chimiquement, en l'occurrence le platine (Pt). La **Figure III.4** représente la voltammétrie cyclique enregistrée sur une électrode en platine avec les mêmes conditions expérimentales précédentes.

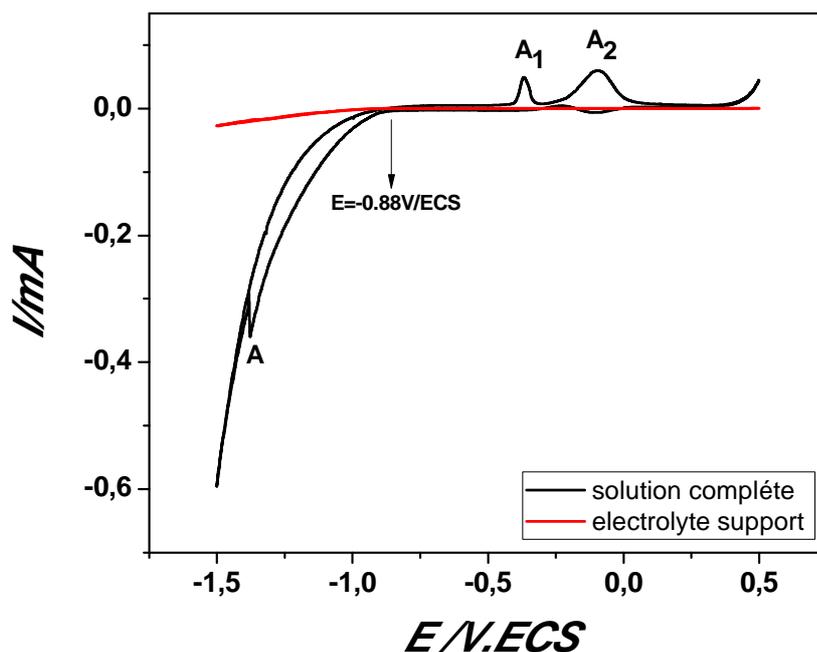


Figure III.4 : Voltammogrammes cycliques de la solution complète et de l'électrolyte support enregistrés sur le platine.

L'étude du comportement électrochimique de l'électrode du platine dans une solution à blanc (électrolyte support) n'a montré aucun pic de réduction et d'oxydation contrairement à ce qui a été observé sur une électrode de cuivre. D'autre part, le voltammogramme cyclique

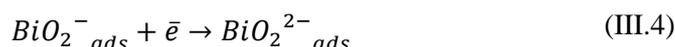
enregistré dans la solution complète montre une augmentation du courant à partir de -0.88V/ECS qui peut être attribuée à la fois à la réduction des ions électroactifs selon le mécanisme proposé par [28-29] (réactions III.3, III.4 et III.5) et la réduction du proton H^+ . Un pic de réduction (A) noté à $E = -1.37V/ECS$ correspondant à la réaction de réduction de l'eau.

Le diagramme E-pH suggère que les ions Bi^{3+} sont présents en solution sous forme de (BiO_2^-) dans cette gamme de pH.

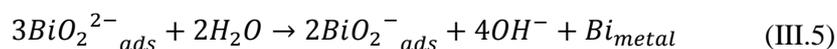
La mise en contact de l'électrode de travail avec la solution engendre l'adsorption des espèces (BiO_2^-) sur la surface de l'électrode (équation III.3).



Par la suite ces espèces seront réduites en $BiO_2^{2-}_{ads}$ selon la réaction électrochimique suivante (équation III.4) :

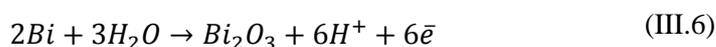


Et en fin, les espèces $BiO_2^{2-}_{ads}$ en présence de l'eau donnent naissance au bismuth métallique selon la réaction III.5.

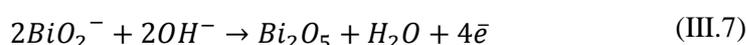


Dans la branche anodique du voltammogramme deux pics d'oxydation (A_1) et (A_2) notés à -0.37V/ECS et à A_2 -0.1V/ECS.

Le premier pic (A_1) pourrait être attribué à la dissolution du bismuth selon la réaction :



Le deuxième pic (A_2) pourrait être affecté à la dissolution de l'oxyde du bismuth (réaction III.7) :



b. Courbes courant-temps (chronoampérommétries)

La réponse courant-temps enregistré au cours de la formation et de la croissance de l'oxyde du bismuth (Bi_2O_3) à différentes conditions expérimentales sont représentées sur la **Figure III.5**. Les dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique par application d'un potentiel $E = -1.5\text{V/ECS}$ pendant une durée de 30 minutes.

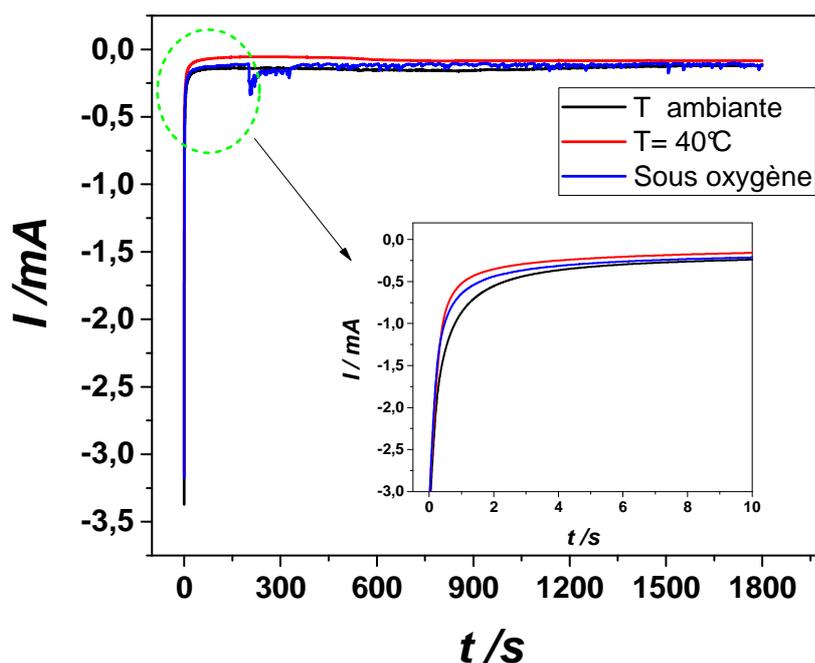


Figure III.5: Chronoampérommétries de dépôt de l'oxyde de bismuth.

Les courbes chronoampérométriques enregistrées montrent le même comportement : une augmentation rapide du courant qui peut être attribuée à la fois à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation de dépôt de l'oxyde de bismuth pour se stabiliser par la suite au cours du temps. D'autre part, on peut noter une légère différence du courant de stabilisation et la vitesse de nucléation selon les conditions expérimentales (Voir la Figure en insert). Les courbes courant-temps atteignent directement le courant de stabilisation sans passer par un courant maximal, ce qui suggère que le processus de formation des premiers germes de l'oxyde de bismuth est instantané.

III.4. Dépôts réalisés en mode potentiostatique

a. Dépôts réalisés à température ambiante et à 40°C

➤ Caractérisations MEB

Afin de mettre en évidence l'effet des conditions d'élaboration sur la morphologie des dépôts obtenus, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). La **Figure III.6** montre des images MEB de deux dépôts réalisés en mode potentiostatique à deux températures différentes à un potentiel de $-1.5\text{V}/\text{ECS}$ pendant une durée de 30 minutes.

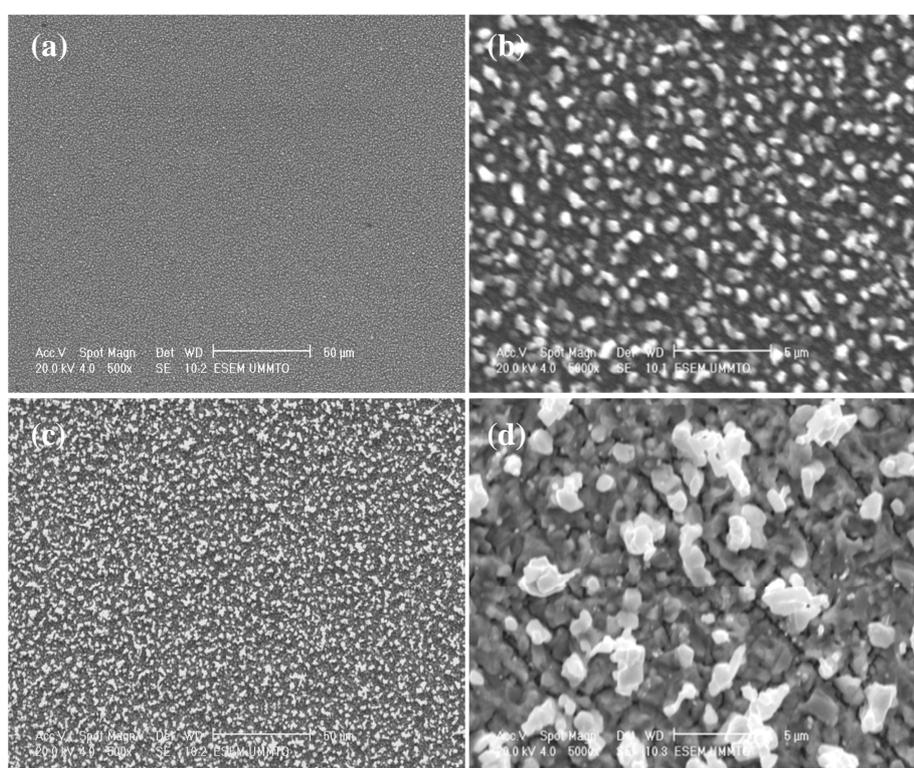


Figure III.6: Images MEB de dépôt de l'oxyde de bismuth. (a,b) T ambiante, (c,d) $T=40^\circ\text{C}$.

D'une manière générale, les images MEB montrent un aspect morphologique relativement très proche (**Fig.III.6**). En effet, le dépôt se présente sous forme granulaire repartie d'une manière homogène sur toute la surface. Néanmoins, on peut noter que le dépôt obtenu à température ambiante (**Fig.III.6(a,b)**) présente une taille de grain assez fine (500nm) par rapport à celle obtenue à $T=40^\circ\text{C}$ (**Fig.III.6 (c,d)**). D'autre part, on constate la formation d'une morphologie aléatoire pour le dépôt réalisé à $T=40^\circ\text{C}$.

➤ *Caractérisations DRX*

Pour mettre en évidence la formation de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et différencier entre les types d'oxydes formés, nous avons caractérisé les dépôts obtenus par la diffraction des rayons X. La **Figure III.7** représente les spectres de diffraction des rayons X des deux couches minces obtenues à température ambiante et à 40°C .

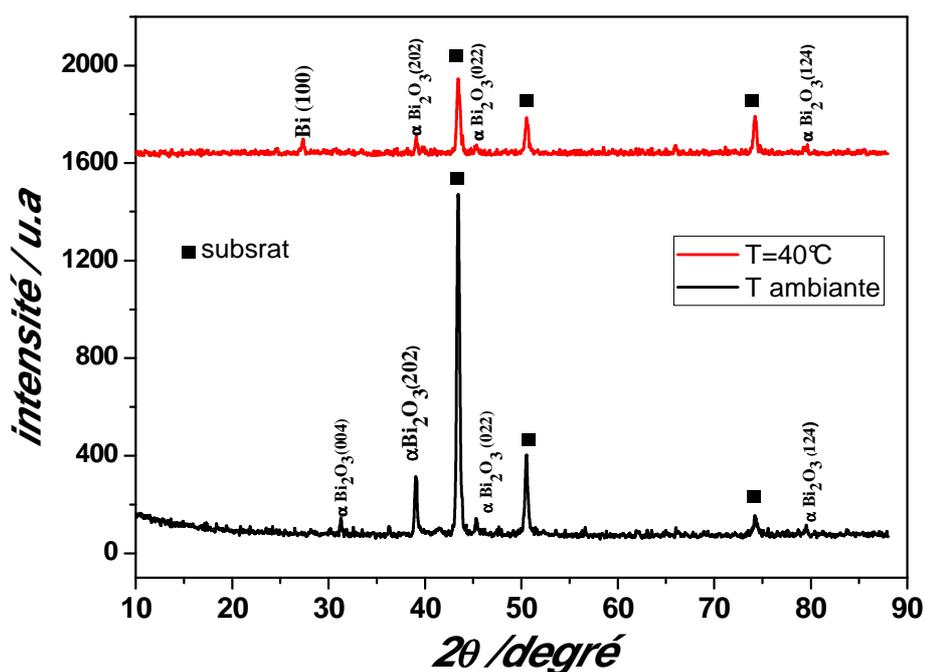


Figure III.7: Diffractogrammes de rayons X de dépôt de l'oxyde de bismuth.

Les diffractogrammes enregistrés à température ambiante et à 40°C mettent en évidence les raies de diffraction caractéristiques de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 dans sa phase alpha avec une légère texture selon la direction [202] noté dans le cas de dépôt élaboré à température ambiante. La structure rhomboédrique du bismuth métallique $\text{Bi}(100)$ a été également détectée dans les dépôts réalisés à 40°C .

D'autre part, on peut remarquer que l'intensité du pic de diffraction relatif au substrat de dépôt réalisé à 40°C est beaucoup moins intense que celle obtenue à température ambiante, ce qui signifie que le dépôt est plus épais à $T=40^\circ\text{C}$.

➤ *Spectroscopie Raman*

La caractérisation des couches minces par la spectroscopie Raman nous donne des informations complémentaires de celles fournies par la diffraction des rayons X.

Les spectres de diffusion Raman des dépôts précédemment analysés par la DRX sont montrés sur la **Figure III.8**.

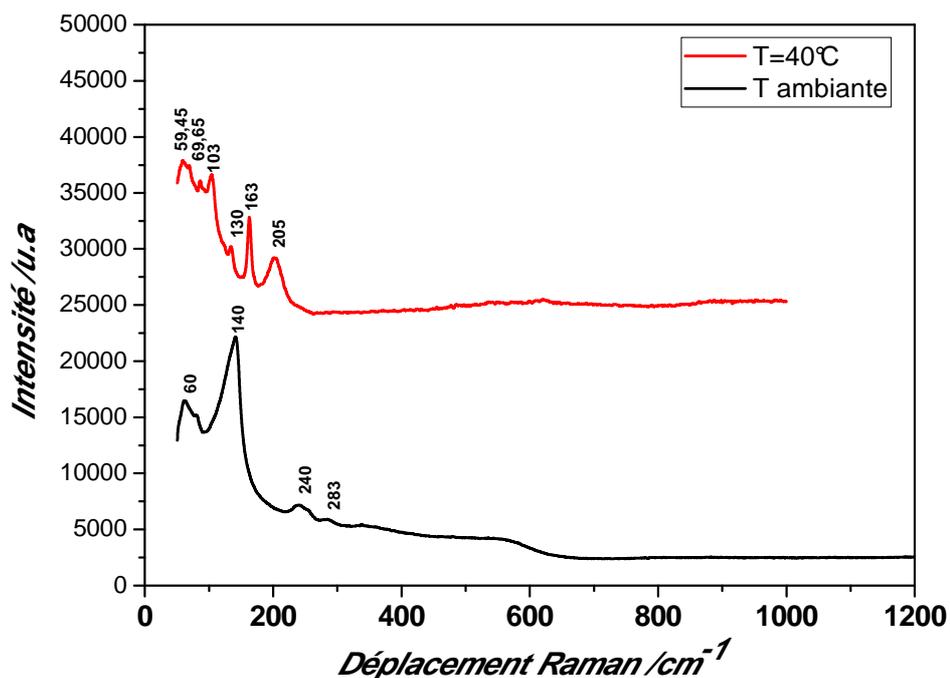


Figure III.8: Spectres Raman de dépôt de l'oxyde de bismuth. $\lambda=633\text{nm}$.

Le spectre Raman enregistré à température ambiante montre la présence des pics environ 60, 140, 240 et 283 cm^{-1} attribués à la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Par contre, le spectre Raman obtenu à 40°C a mis en évidence l'apparition de nouveaux pics à 103, 130 et 163 cm^{-1} qui peuvent être attribués à la coexistence de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (103 cm^{-1}) et la phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (130, 163 cm^{-1}), suite à la décomposition de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (140 cm^{-1}) obtenue à température ambiante, ce qui a été déjà rapporté par plusieurs auteurs [30-31]. En effet, le spectre de diffraction X a révélé la diminution de l'intensité du pic de diffraction de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (202). Le pic observé à 103 cm^{-1} est assigné à la structure rhomboédrique du bismuth [32].

b. Dépôt préparé sous oxygène

➤ Caractérisations MEB

Un autre paramètre expérimental a été pris en considération au cours de notre travail. Dans cette étape nous avons préparé des couches minces sous un barbotage d'oxygène afin de favoriser et/ou former une autre phase de l'oxyde de bismuth. La **Figure III.9** représente les images MEB des couches minces de l'oxyde de bismuth électrodéposées sous un flux d'oxygène.

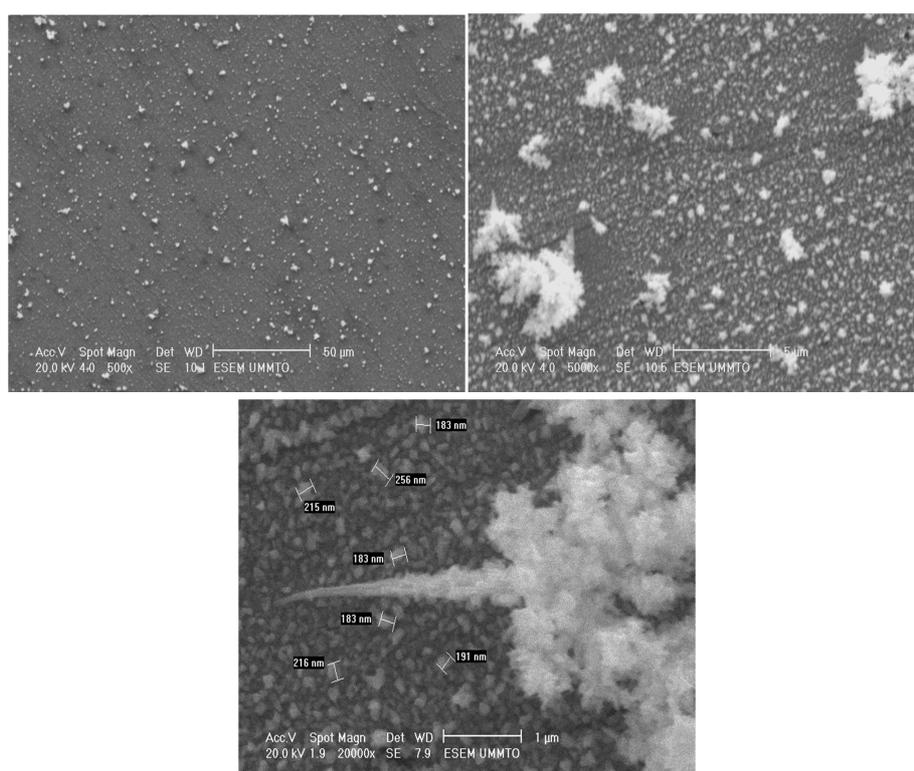


Figure III.9: Images MEB de dépôt de l'oxyde de bismuth préparé sous oxygène à température ambiante, $E = -1.5V/ECS$, $t_{\text{dépôt}} = 30 \text{ minutes}$.

Les images MEB révèlent un aspect morphologique semblable à celui obtenu sous oxygène à température ambiante (**Figure III.6**) qui consiste à un prédépôt granulaire de taille moyenne d'environ 200nm. Néanmoins, on peut constater la formation d'une morphologie dendritique qui croît sur la première couche déjà formée.

➤ *Caractérisations DRX*

De la même manière que l'étude précédente, le dépôt réalisé sous oxygène est également caractérisé par la diffraction des rayons X. La **Figure III.10** montre un diffractogramme de rayons X enregistré.

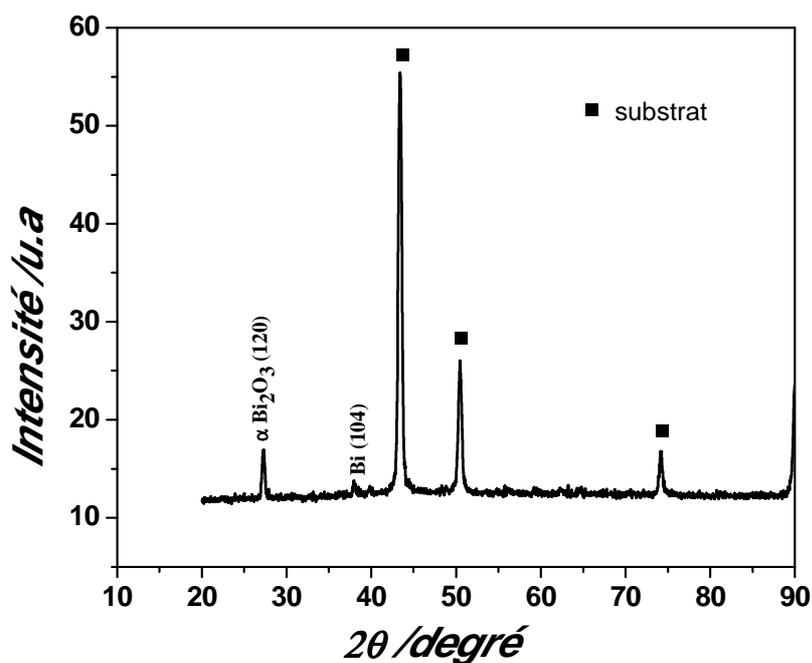


Figure III.10: Diffractogramme de rayons X de l'oxyde de bismuth électrodéposé sous oxygène.

Le spectre de diffraction de rayons X montre seulement un seul pic de diffraction à $2\theta=27.30^\circ$ correspondant à la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ avec une légère texture selon la direction [120]. Un deuxième pic moins intense apparaît à $2\theta=37.90^\circ$ correspondant au Bi(104).

➤ *Spectroscopie Raman*

La **Figure III.11** illustre le spectre de diffusion Raman du film de l'oxyde du bismuth électrodéposé à température ambiante sous un flux d'oxygène :

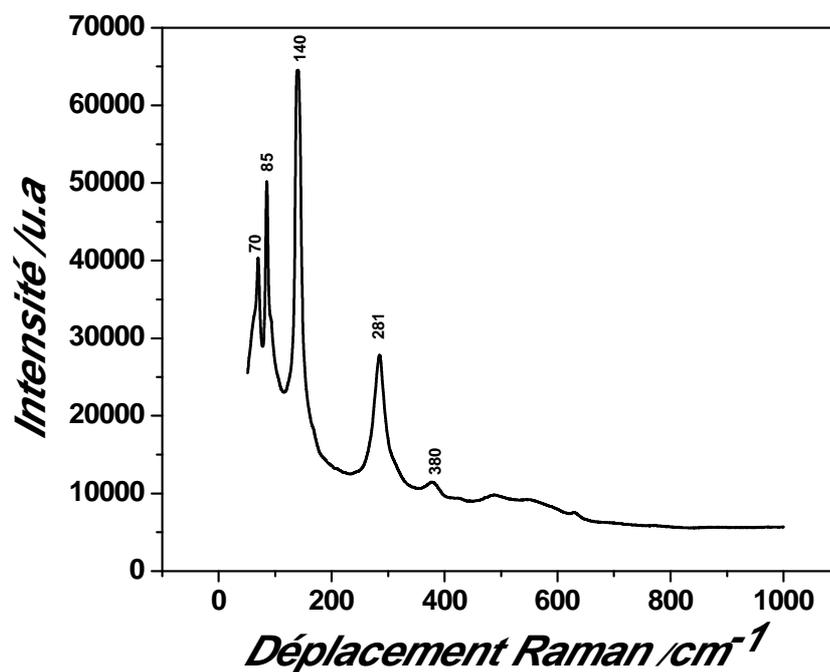


Figure III.11: Spectre Raman de dépôt de l'oxyde de bismuth.

Le spectre Raman montre la présence des fréquences de vibration de l'oxyde $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($85, 140 \text{ cm}^{-1}$), ce qui a été aussi constaté par **A. J. Salazar-Pérez** et autre [33]. Nous notons également la présence du pic caractéristique de vibration du bismuth (70 cm^{-1}), ce qui présente un bon accord avec le résultat obtenu par la diffraction des rayons X (**Figure III.10**).

c. Dépôts oxydés électrochimiquement

➤ Caractérisations MEB

Nous avons également essayé d'oxyder électrochimiquement le dépôt obtenu à température ambiante à 1 et à 5V pendant une durée de 20 minutes dans une solution borate. Dans ce cas, la couche déposée joue le rôle d'une anode et une feuille de platine est prise comme une cathode. Les images MEB des couches minces anodisées électrochimiquement sont montrées sur la **Figure III.12**.

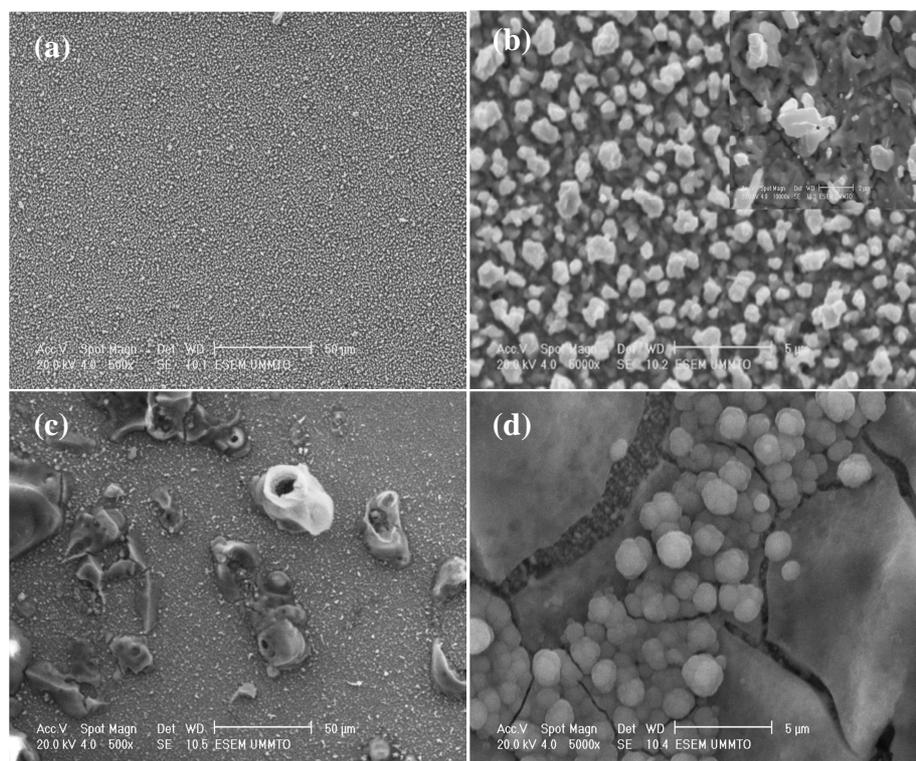


Figure III.12: Images MEB de dépôt de l'oxyde de bismuth traité électrochimiquement (a,b) $E=1V$, (c,d) $E=5V$.

Les images MEB présentées sur la **Figure III.12** mettent bien en évidence l'effet de l'anodisation électrochimique sur l'aspect morphologique du dépôt ; on note en effet que pour un potentiel d'anodisation de 1V une surface homogène semblable et plus dense que celle obtenue à 40°C. Pour le potentiel d'anodisation de 5V une autre forme a été observée au dessus de la couche d'oxyde formé à température ambiante qui se caractérise par la présence des fissures sur la couche d'oxyde ainsi que la présence de particule sphérique.

➤ *Caractérisations DRX*

La **Figure III.13** montre la superposition des diffractogrammes de rayons X des couches minces anodisées électrochimiquement à 1V et à 5V.

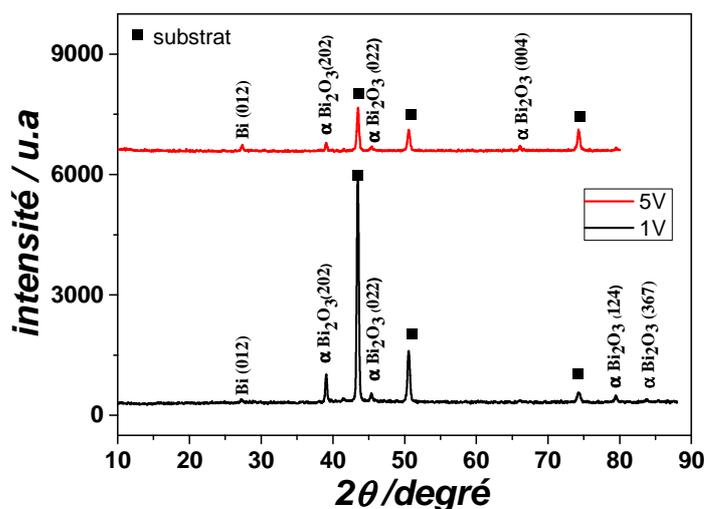


Figure III.13: Diffractogrammes de rayons X de dépôt de l'oxyde de bismuth anodisé électrochimiquement.

Les spectres DRX révèlent seulement les raies caractéristiques de la phase monoclinique de l'oxyde alpha du bismuth, avec une légère orientation préférentielle selon la direction [202] dans le cas de l'oxyde anodisé à 1V.

La raie (012) caractéristique de la structure rhomboédrique de bismuth a été également notée à $2\theta=27.05^\circ$.

Parallèlement, nous pouvons remarquer que l'intensité du pic du substrat diminue dans le cas de la couche anodisée à 5 V, ce qui indique que le dépôt est plus épais.

➤ Spectroscopie Raman

L'étude de la diffusion Raman effectuée sur les échantillons de l'oxyde de bismuth anodisé électrochimiquement nous donne des informations complémentaires de celles fournies par la DRX. La **Figure III.14** représente les spectres Raman des oxydes de bismuth anodisés à 1 et à 5V.

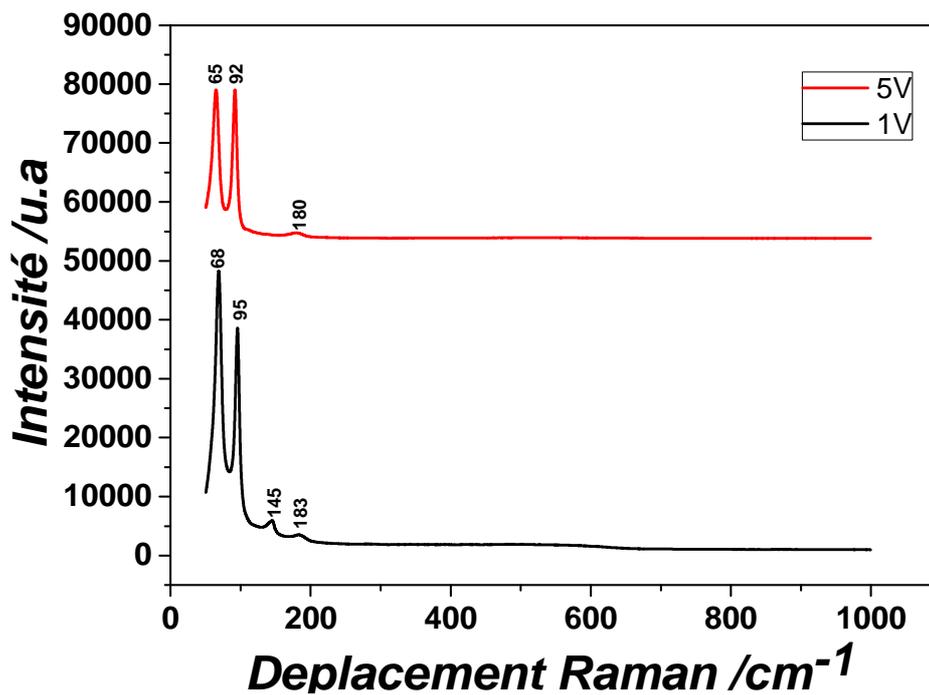


Figure III.14: Spectres Raman de dépôt de l'oxyde de bismuth anodisé électrochimiquement.

$\lambda=633\text{nm}$.

Le spectre de diffusion Raman a montré seulement les fréquences de vibration de la phase alpha de l'oxyde de bismuth, ce qui confirme le résultat de la DRX (Fig.III.13). D'autre part on peut noter que l'intensité de la diffusion Raman est plus importante dans le cas de dépôt oxydé à 1V, ce qui signifie que la structure de l'oxyde obtenu à ce potentiel est plus ordonnée.

d. Dépôts oxydés thermiquement

➤ Caractérisations MEB

Comme le montre le diagramme de phase (Figure I.7) l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) existe sous plusieurs formes allotropiques, chaque forme peut être obtenue à un domaine de température bien défini. Dans le but de synthétiser une autre forme d'oxyde de bismuth nous avons tenté d'oxyder thermiquement le dépôt obtenu à température ambiante. Le traitement thermique consiste à un recuit de la couche mince électrodéposée à température ambiante suivi d'une trempe à l'air. La Figure III.15 montre les images MEB des dépôts recuits à 250 °C et à 500°C respectivement pendant une heure suivie d'une trempe lente à l'air.

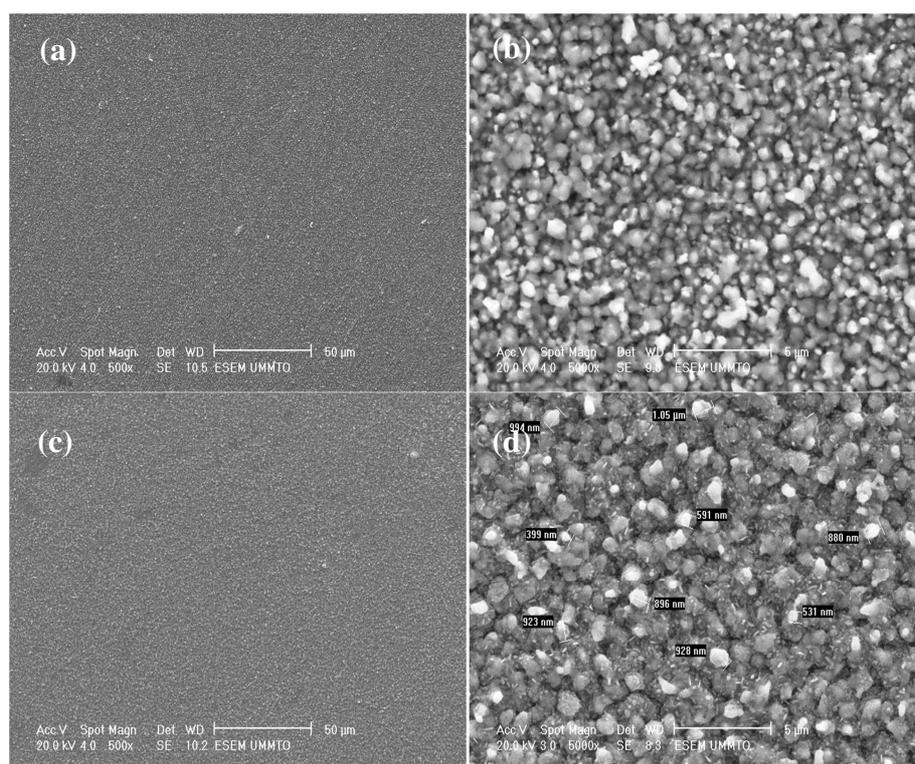


Figure III.15: Images MEB de dépôt de l'oxyde de bismuth traité thermiquement (a,b) $T=250^{\circ}\text{C}$, (c,d) $T=500^{\circ}\text{C}$.

Les images MEB obtenues à deux températures présentent un dépôt granulaire répartie d'une façon homogène sur toute la surface (**Fig.III.15(a,c)**). On remarque aussi que l'aspect morphologique du dépôt a évolué en fonction de la température, en effet la taille des grains augmente en volume à deux températures et le dépôt devient plus compacte à $T=500^{\circ}\text{C}$.

➤ *Caractérisations DRX*

Les propriétés structurales des couches minces de l'oxyde du bismuth recuites à 250°C et à 500°C ont été mises en évidence par la diffraction de rayons X. La **Figure III.16** montre les diffractogrammes individuels obtenus.

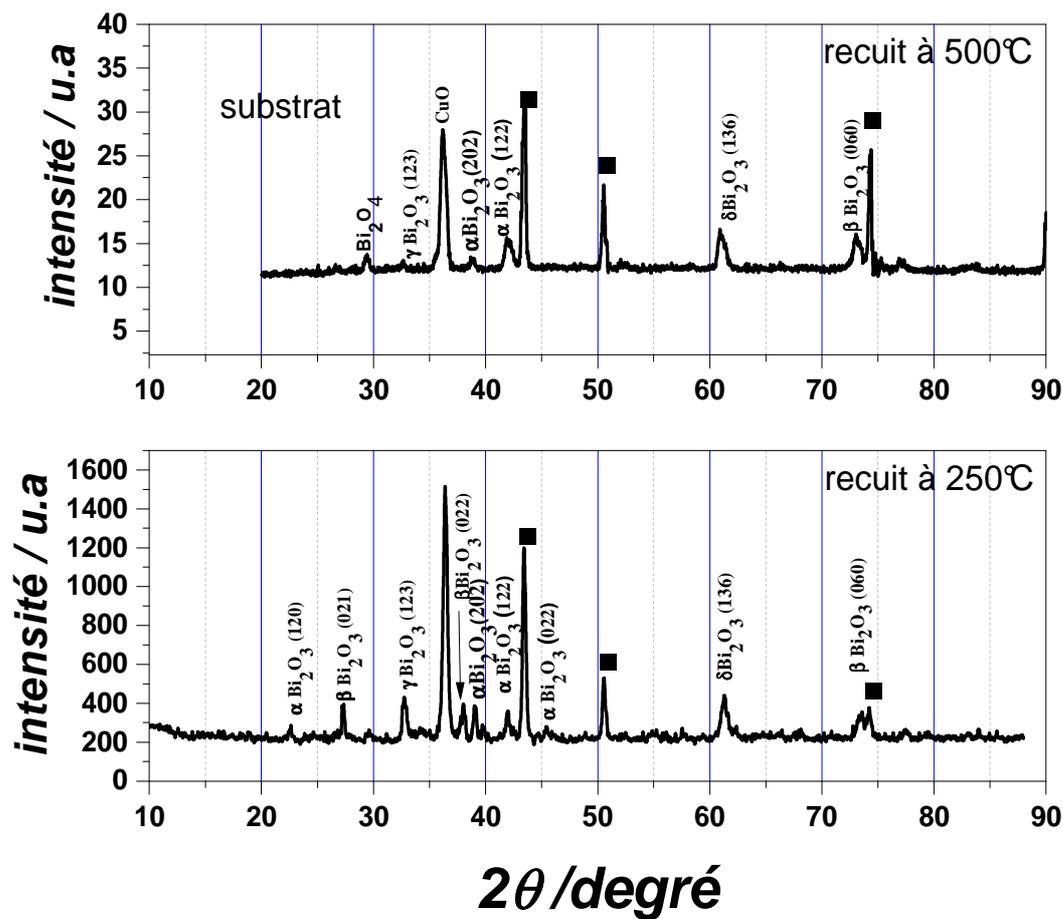


Figure III.16: Diffractogrammes de rayons X de dépôt de l'oxyde de bismuth après recuit.

Les diffractogrammes de rayons X correspondants aux dépôts recuits à 250°C et à 500°C révèlent la présence de plusieurs pics caractéristiques de l'oxyde de bismuth qui se présentent sous formes de quatre phases allotropiques telles que : la phase alpha (monoclinique), beta (quadratique), gamma (cubique centré) et la structure cubique à faces centrées (cfc) de la phase $\delta(\text{Bi}_2\text{O}_3)$. Nous avons constaté aussi l'apparition d'un nouveau pic dans le spectre DRX correspondant au dépôt recuit à 500°C mettant en évidence la formation d'un autre type d'oxyde de bismuth (Bi_2O_4).

Un pic de grande intensité apparaît à $2\theta = 38^\circ$ qui est identifié comme de l'oxyde de cuivre (CuO), en effet le diagramme de phase cuivre-oxygène mis bien en évidence la formation de cette phase (CuO) à cette gamme de températures. D'autre part, nous remarquons que la phase $\delta(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ est présente seulement dans le cas des dépôts traités thermiquement.

➤ *Spectroscopie Raman*

Afin de mieux cerner et confirmer la formation des différentes phases de l'oxyde de bismuth révélées par la diffraction des rayons X, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur les deux couches recuites à 250 et à 500°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.17.

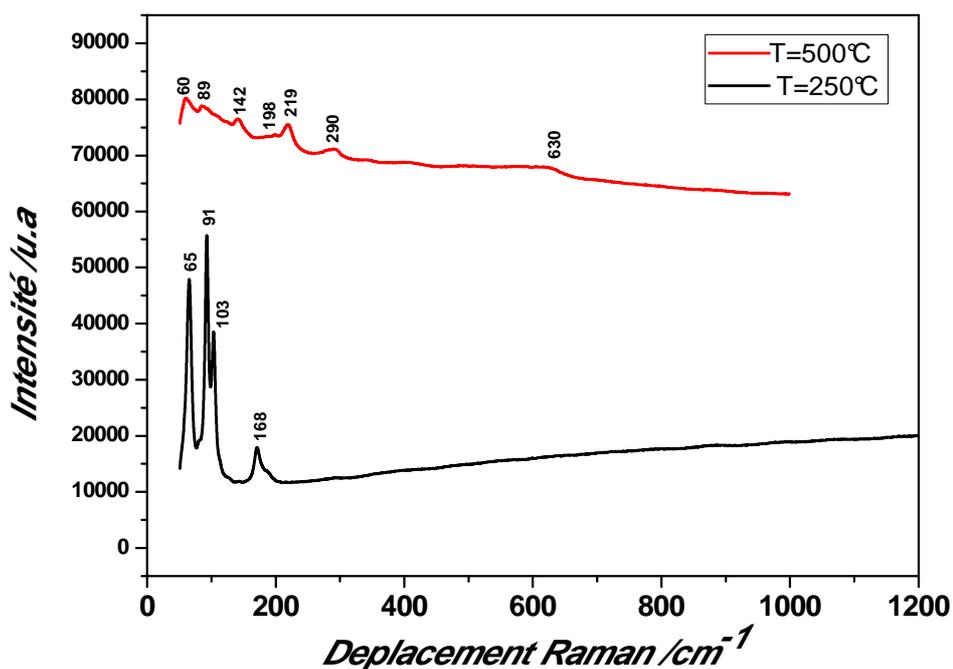


Figure III.17: Spectres Raman de dépôt de l'oxyde de bismuth après recuit. $\lambda=633\text{nm}$.

Le spectre Raman a mis en évidence les fréquences de vibrations caractéristiques de la phase alpha de l'oxyde Bi_2O_3 (60, 65, 91 et 103cm^{-1}) et la phase gamma à 168cm^{-1} .

Plusieurs pics supplémentaires apparaissent à 219 et 290cm^{-1} lorsque le dépôt est recuit à 500°C ce qui indique l'apparition de nouvelles phases.

Cependant, nous pouvons noter que l'intensité des pics du spectre Raman enregistré à $T=250^\circ\text{C}$ est plus importante que celle obtenue à $T=500^\circ\text{C}$, notamment le pic localisé à 91cm^{-1} qui peut être attribué à la transformation de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vers la $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ce qui a été aussi constaté par [8].

III.5. Dépôt réalisé en mode galvanostatique

➤ Caractérisations MEB

Pour voir l'effet du mode de dépôt sur les propriétés morphologique et cristallographique de dépôt de l'oxyde de bismuth nous avons tenté l'électrodéposition du Bi_2O_3 en mode galvanostatique à température ambiante.

La **Figure III.18** représente la réponse potentiel-temps suite à l'application d'un courant cathodique. Un courant de -0.0012mA est fixé pendant une durée de 30 minutes.

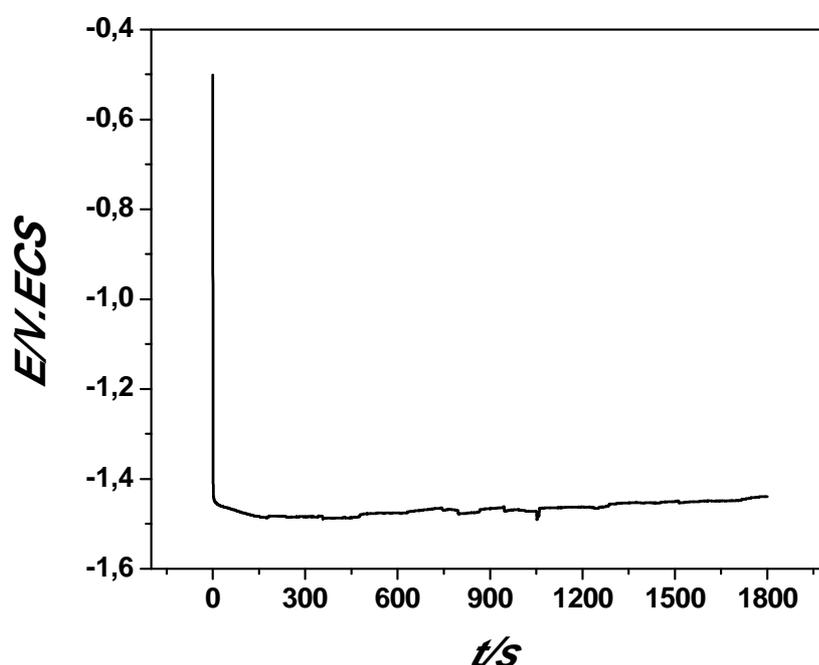


Figure III.18: Courbe potentiel-temps de dépôt de l'oxyde de bismuth. $I = -0.0012\text{mA}$.

Dans les premiers instants, le potentiel augmente rapidement et se stabilise autour de -1.5 V/ECS après 150s. D'autre part, nous remarquons une légère augmentation du potentiel notée à des temps supérieurs à 150s qui peut être attribuée à la diminution de la surface active du substrat.

La **Figure III.19** montre les images MEB de dépôt obtenu avec un courant $I = -0.0012\text{mA}$ pendant une durée de 30 minutes.

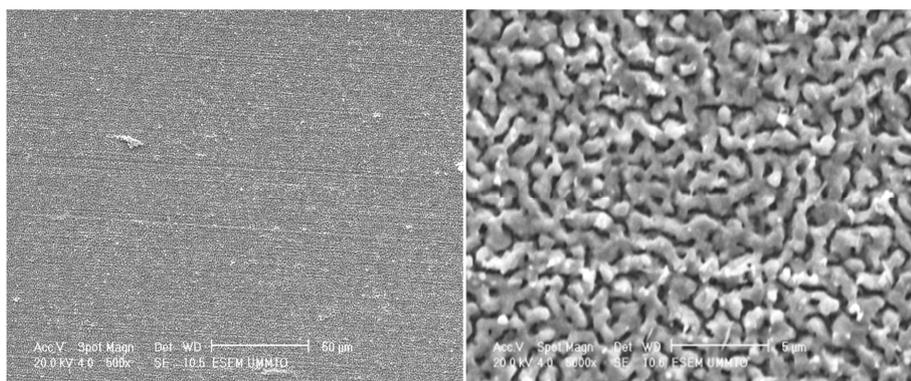


Figure III.19: Images MEB de dépôt de l'oxyde de bismuth préparé en mode galvanostatique. $I = -0.0012 \text{ mA}$, $t_{\text{dépôt}} = 30 \text{ minutes}$.

Les images MEB (**Fig.III.19**) montrent que le dépôt est homogène sur toute la surface présentant une porosité distribuée d'une manière ordonnée. D'autre part, nous constatons que la morphologie obtenue en mode galvanostatique est complètement différente de celles obtenues en mode potentiostatique à différentes conditions utilisées.

➤ *Caractérisations DRX*

La **Figure III.20** illustre le spectre de diffraction de rayons X obtenu sur l'oxyde de bismuth électrodéposé à température ambiante en mode galvanostatique.

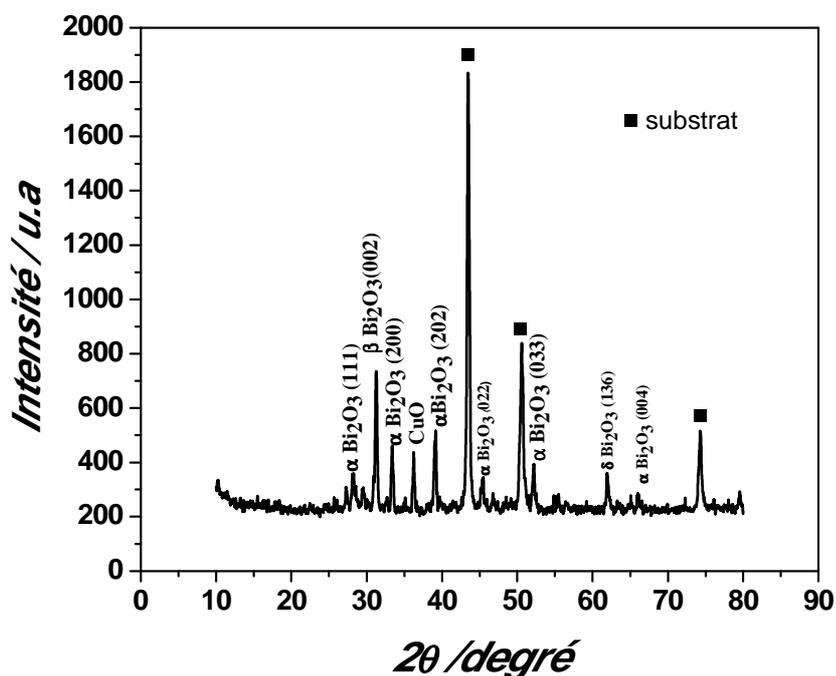


Figure III.20: Diffractogramme de rayons X de dépôt de l'oxyde de bismuth obtenu en mode galvanostatique.

Le résultat de la diffraction des rayons X présenté sur la **Figure III.20** montre la présence de la phase delta de l'oxyde de bismuth (cubique à faces centrées) à $2\theta=62^\circ$ et la phase monoclinique de l'oxyde alpha (raies (111), (200), (202), (022), (033) et (004)) avec une légère texture selon la direction [202]. La phase β - Bi_2O_3 a été aussi mise en évidence par la diffraction de rayons X avec une forte orientation selon la direction [200]. Ce résultat montre que le dépôt obtenu en mode galvanostatique est polycristallin riche en phase α .

Nous remarquons aussi que le diffractogramme montre un pic qui apparaît à $2\theta=36.2^\circ$ attribué à l'oxyde du cuivre.

➤ Spectroscopie Raman

Des informations complémentaires ont été obtenues par la spectroscopie Raman de l'échantillon élaboré en mode galvanostatique. La **Figure III.21** montre le spectre de diffusion Raman de dépôt réalisé par la méthode galvanique.

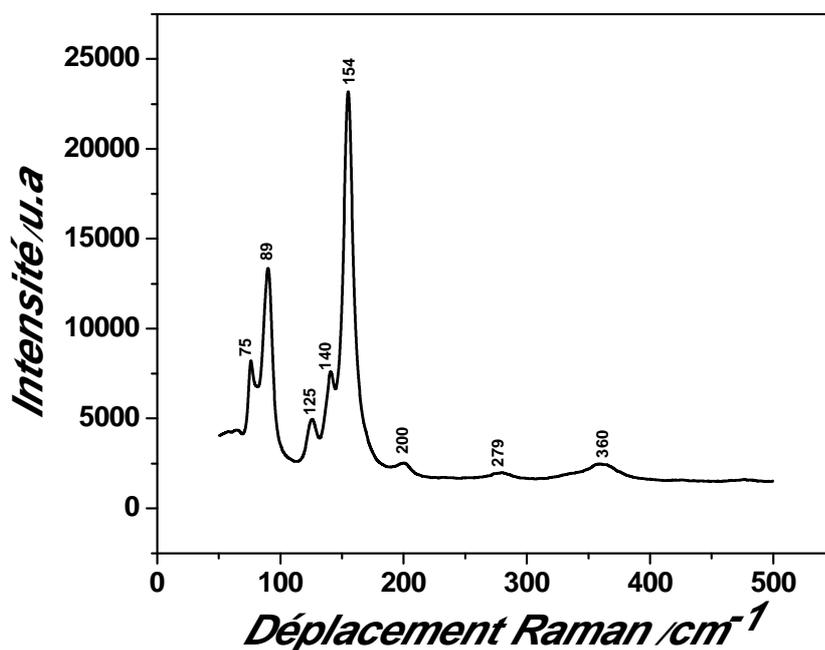


Figure III.21: Spectre Raman de dépôt de l'oxyde de bismuth obtenu en mode galvanostatique. $\lambda=633\text{nm}$.

Le spectre Raman montre trois fréquences de vibration de l'oxyde $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ localisées à 89, 140 et 154 cm^{-1} et également les fréquences caractéristiques des oxydes $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ situées à 125 cm^{-1} et à 279 cm^{-1} respectivement. La fréquence enregistrée à 360 cm^{-1} peut être attribuée à la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ du fait qu'elle est détectée par la DRX.

III.6. Sensibilisation de la couche d'oxyde

L'oxyde de bismuth est considéré comme un semi-conducteur ayant des propriétés photocatalytiques très intéressantes. Pour déterminer d'une manière générale le type de semiconducteur et voir le comportement photocatalytique des couches d'oxyde vis-à-vis une lampe UV (125W), une étude préliminaire a été faite. Pour déterminer le type de semiconducteur nous avons utilisé le même montage expérimental que le dépôt électrochimique. Le bain utilisé pour les mesures électrochimiques est une solution borate connue par sa stabilité.

La première étude consiste à suivre l'évolution du potentiel libre en fonction du temps lorsque la couche d'oxyde est sensibilisée ou non par la lumière. Selon la différence du potentiel

enregistrée entre les deux situations (échantillon éclairé ou non) on peut déduire le type de semiconducteur en question.

Nous avons :

$$\Delta E = E_{avec} - E_{sans}$$

Si $\Delta E > 0$ le semiconducteur est de type n ce qui signifie que le transfert de charge se fait de la solution vers l'échantillon.

Si $\Delta E < 0$ le semiconducteur est de type p dans ce cas le transfert de charge se fait de la couche d'oxyde vers la solution.

Le suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps (avec et sans éclairage) des couches minces électrodéposées à température ambiante et oxydées électrochimiquement est représenté sur la **Figure III.22**.

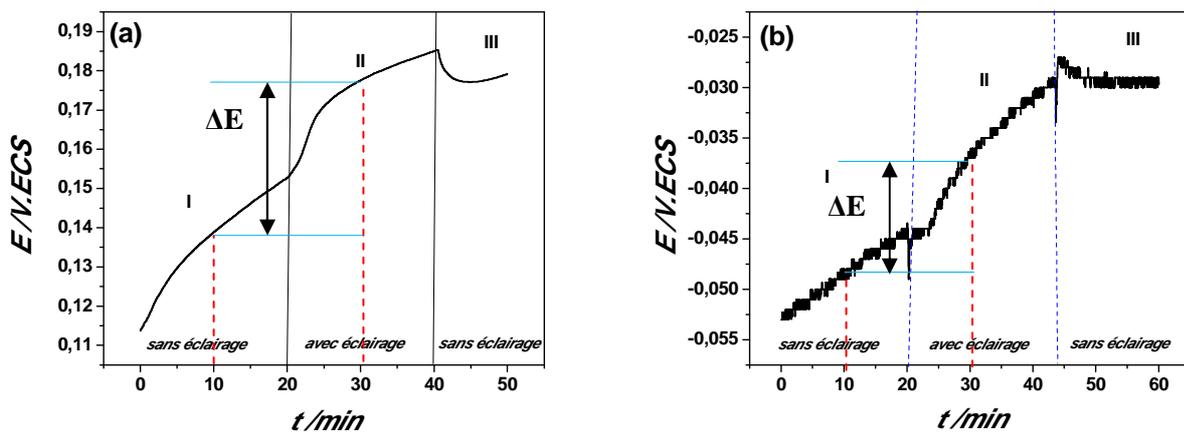


Figure III.22: Evolution du potentiel libre en fonction du temps. (a) température ambiante, (b) oxydé électrochimiquement à 1V.

Le tracé du potentiel en fonction du temps a mis en évidence la même évolution pour les deux échantillons analysés. En effet, nous avons constaté que potentiel de l'électrode augmente sous irradiation. La différence du potentiel est calculée dans l'intervalle du temps de 10 et 30min.

Les valeurs de ces différences de potentiels sont $\Delta E_a = 0.0378V/ECS$ et $\Delta E_b = 0.0118V/ECS$. Nous remarquons que l'écart des potentiels à l'obscurité et sous irradiation est positif, ce qui

signifie que l'oxyde obtenu est de type n, autrement dit le transfert de charge se fait de l'interface vers l'échantillon, cependant l'information obtenue n'est que qualitative.

Dans la deuxième partie, nous avons analysé la réponse en courant des couches d'oxyde. Cette analyse consiste à mesurer le photocourant qui représente la différence entre le courant enregistré sous éclairage et le courant à l'obscurité.

Cette étude consiste à faire un balayage linéaire en potentiel de la couche mince précédemment élaboré sur une gamme de potentiel allant de -1.5 à 0.5V/ECS sous une lampe UV (125W) et de le comparer au courant enregistré à l'obscurité.

Les courbes courant-potential enregistrées avec et sans éclairage des couches minces étudiées sont montrées sur la **Figure III.23**.

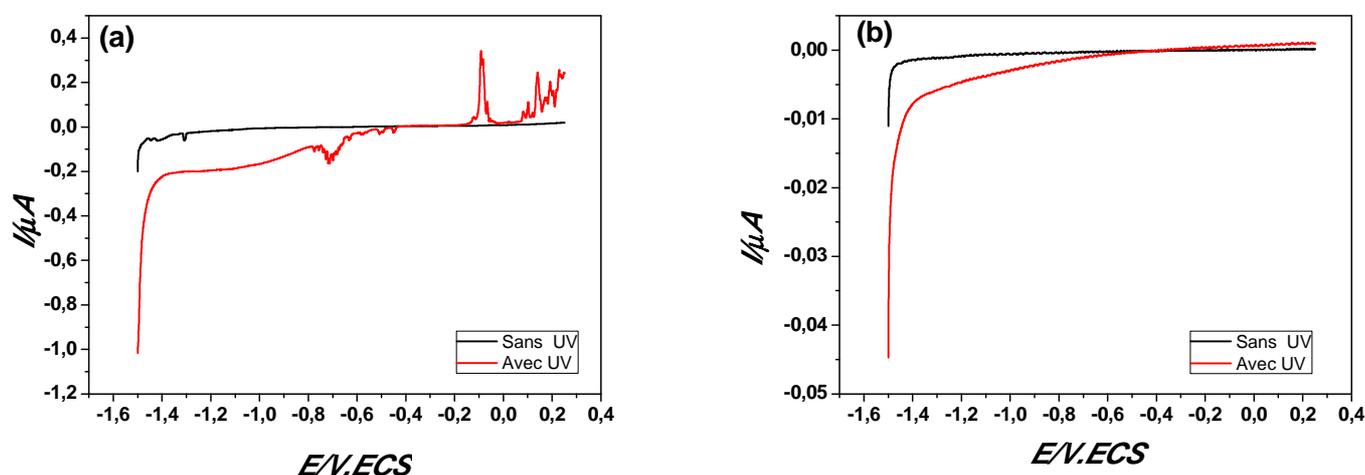


Figure III.23: Comportement de la couche d'oxyde sous une lampe UV. (a) température ambiante, (b) électrochimiquement à 1V.

La **Figure III.23** montre que les couches minces élaborées à température ambiante et celles anodisées électrochimiquement sont sensibles à la lumière UV. Les courbes III.23 (a, b) montrent une nette augmentation du courant, cependant sa valeur et son amplitude dépend du potentiel appliqué. En effet le courant a passé de $-6.134 \cdot 10^{-3} \mu A$ à $-166.5 \cdot 10^{-3} \mu A$ (**Fig.III.23(a)**), correspondant à un photocourant (I_{ph}) de $-160.366 \cdot 10^{-3} \mu A$ pour un potentiel de -1V/ECS. Pour la même valeur du potentiel ($E=-1V/ECS$) le courant a augmenté de $-0.622 \cdot 10^{-3} \mu A$ à $-2.963 \cdot 10^{-3} \mu A$ ($I_{ph}=-2.34110^{-3} \mu A$, dans le cas de la couche d'oxyde anodisée électrochimiquement (**Fig.III.23(b)**). De plus nous avons constaté que le photocourant croît positivement pour des potentiels supérieurs -0.4V/ECS après le passage par un courant nul.

Ces résultats indiquent que le transfert de charge se fait plus facilement dans le cas de l'oxyde de bismuth élaboré à température ambiante.

En se basant sur l'étude menée précédemment, on peut constater que l'oxyde de bismuth présente deux comportements différents selon le potentiel appliqué. Un comportement de type p à des potentiels inférieurs à $-0.4V/ECS$ et un comportement de type n pour des potentiels supérieurs $-0.4V/ECS$.

III.7. Conclusion

L'étude précédente nous a permis de conclure certains points :

- ❖ L'analyse de la cinétique électrochimique du dépôt de l'oxyde de bismuth sur le cuivre a révélé la réactivité du substrat avec la solution, en effet plusieurs pics d'oxydation ont été observés lors de la mise en contact de l'électrode du travail avec l'électrolyte support. Une étude similaire sur le platine a mis en évidence seulement la réaction d'oxydoréduction du bismuth.
- ❖ Les observations au MEB ont montré des aspects morphologiques très différents qui dépendent des conditions opératoires, telles que la température, le mode de dépôt,...
- ❖ Les mesures menées par la diffraction des rayons (DRX) ont mis en évidence plusieurs raies caractéristiques de l'oxyde de bismuth dans ses différentes phases allotropiques (α , γ , β et δ), ce qui a été confirmé par la spectroscopie de diffusion Raman.
- ❖ L'excitation de quelques dépôts avec une lumière UV a permis de déterminer le type de semiconducteur en question, parallèlement les mesures du photocourant ont montré une augmentation considérable du courant notamment pour les échantillons élaborés à température ambiante et oxydé électrochimiquement à 1V.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire de Master est d'exploiter plusieurs paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition des couches minces d'oxyde du bismuth (Bi_2O_3) et par la suite leurs caractérisations morphologique et structurale. Pour répondre à l'objectif plusieurs paramètres ont été exploités tels que le mode de dépôt, la température,...etc.

Dans la première partie, nous avons commencé par la caractérisation électrochimique du bain électrolytique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie.

L'analyse de la cinétique de dépôt sur le substrat de cuivre a mis en évidence la réactivité du substrat avec l'électrolyte support ce qui a rendu difficile l'interprétation des résultats obtenus. Une étude similaire a été faite sur le platine a révélé seulement la réaction d'oxydoréduction de bismuth. Les courbes courant-temps enregistrées à différentes conditions expérimentales se caractérisent par une augmentation rapide du courant qui atteint un palier en quelques secondes.

La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage des différents échantillons a révélé des morphologies différentes selon les conditions expérimentales utilisées. En effet, des dépôts de formes granulaire, dendritique, poreux ont été observés.

La diffraction des rayons X a montré des dépôts polycristallins de l'oxyde de bismuth.

Les caractérisations menées par la spectroscopie Raman ont bien confirmé les résultats de la diffraction des rayons X.

La sensibilisation de quelques couches d'oxydes avec une lampe UV couplée aux mesures électrochimiques a permis de faire une analyse qualitative sur le type du semiconducteur en question et la vitesse de transfert de charge. Les mesures du photocourant sont avérées très intéressantes, en effet le courant enregistré sous illumination a été multiplié par 27 dans le cas de l'oxyde de bismuth élaboré à température ambiante et par un facteur de 4.75 pour la couche d'oxyde anodisée électrochimiquement.

Dans l'avenir, il serait très intéressant

- D'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique afin de déterminer les propriétés électroniques des oxydes.
- Faire des caractérisations optiques plus approfondies, en particulier dans le domaine visible.
- D'étudier les propriétés catalytiques et la dégradation électrochimique de quelques polluants.

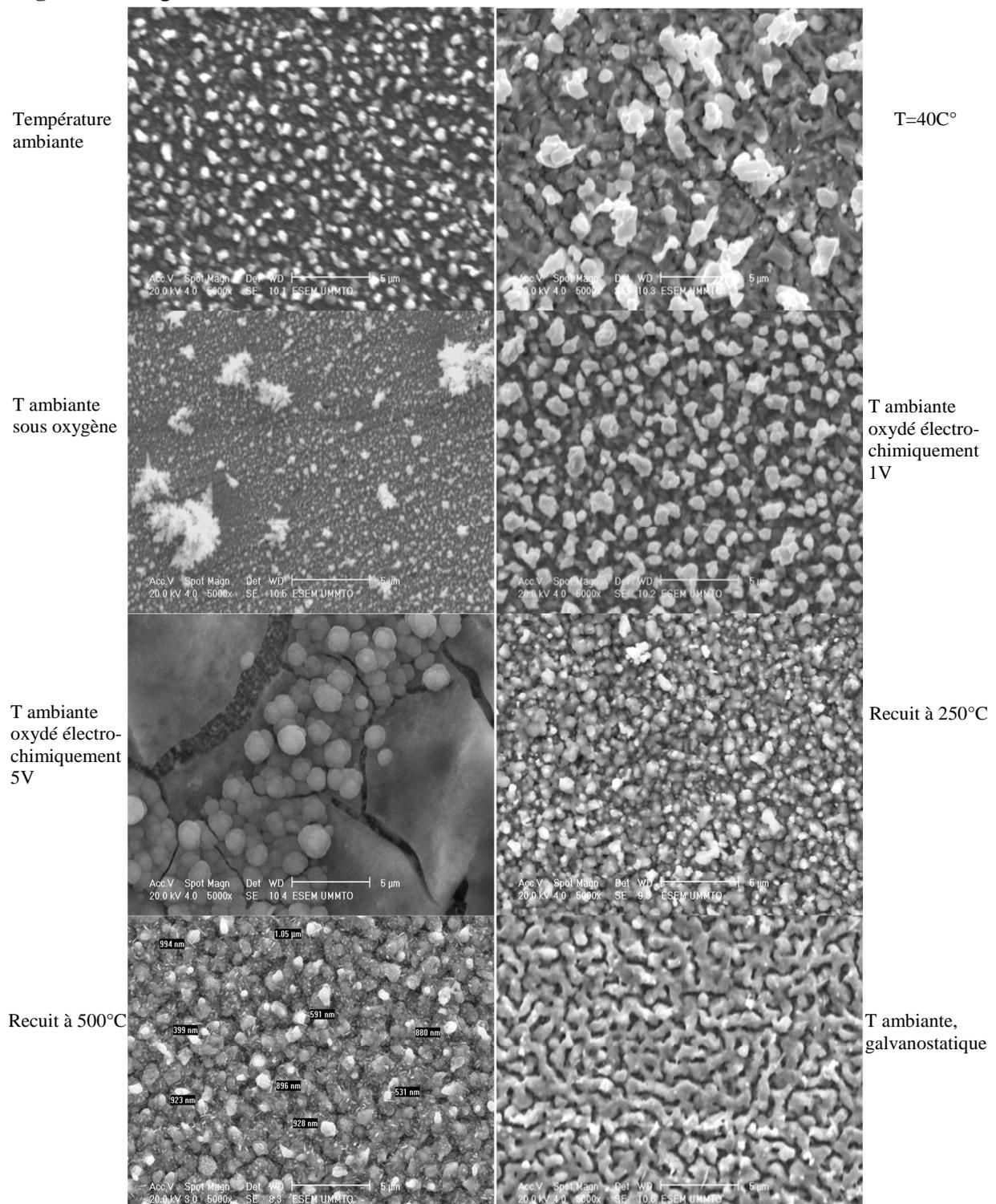
Références bibliographiques

- [1] M. Pourbaix, J. Van Muydler, Rapport technique R.T. 48 du CEBELCOR (mai 1957).
- [2] J.A. Switzer, M.G. Shumsky, E.W. Bohanam, *Science*, 284, 293, (1999).
- [3] L.G. Sillen, *ArkivförKemi, MineralogiochGeologi*, 12A,1-15, (1937).
- [4] G. Gattow, H. Schröder, *Zeitschrift fur Anorganische und AllgemeineChemie*, 318,176-189, (1962).
- [5] M. L. Dos Santos, R. C. Lima, C. S. Riccardi, R. L. Tranquilin, P. R. Bueno, J. A. Varela,E.Longo, *Journal of Materials Letters*, 62, 4509-4511, (2008).
- [6] A.F. Gualtieri, S. Immovilli, B. Morten, and M. Prudenziati, *Journal of Powder Diffraction*,12, 90-92, (1997).
- [7] N. Cornei, N. Tancret, F. Araham, O. Mentré, *Journal of inorganiquechimie*, 45, 4886-4888, (2006).
- [8] A. Harwig, *ZeitschriftfürAnorganische und AllgemeineChemie*, 444, 151-166, (1978).
- [9] N. M. Sammes, G. A.Tompsett, H.Nafe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*19, 1801, (1999).
- [10]T.Takahashi, H I.wahara, Y. Nagai, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2,97-104, (1972).
- [11] A. H. Harwig, A. G. Gerards, *Journal of Solid State Chemistry*, 26, 265-274, (1978).
- [12] J. Cao, X. Li, H. Lin, S Chen, *J. Hazard. Mater.*239-240, 316(2012).
- [13]G.Bandoli, D.Barecca, E.Brescacin, G.A. Rizzi, E.Tondello, *Chem, Vapor depos*, 2, 238, (1996).
- [14] D. E. Sparks, P. M. Patterson, G. Jacobs, M. Crocker, J. A. Chaney , “*Journal of Catalysis Communications*, 7 ,122-126(2006).
- [15] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guil-lard, J.-M. Herrmann, *UV Irradiated Titania. Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90, (2002).
- [16] L. Leontie, M. Caraman, G. I. Rusu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2(4), 385, (2000).
- [17]M.Schuisky, A. Harsta, *Chem. VaporDepos.*, 2, 235, (1996).
- [18] A. Helfen, thèse de l’Université de Marne la Vallée, (2004)
- [19] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, *Journal of Materials Research Bulletin*, 35,515-520(2000).
- [20] A.M. Azad, S. Larose, and S.A. Akbar, *Journal of Materials sciences*, 29 4135 - 4151(1994)
-

- [21] L. Armelao, P. Colombo, M. Fabrizio, *J. Sol-Gel Sci. Techn* , 3, 213, (1998).
- [22] H. Gobrecht, S. Seeck, H-E.Bergt, A. Märten, K. Kossmann, *Phys. Stat. Sol.* 33, 599 , 34, 569, (1969 [20] D .W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borelli, W .H. Dumbaugh and D. L Weidman *Appl. Phys. Lett.*541293, (1989).
- [23] D .W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borelli, W .H. Dumbaugh and D. L Weidman *Appl. Phys. Lett.*541293, (1989).
- [24]C.Stehle ,C. Vira ,D.Vira, D.Hogan, S.Feller and M.Affatigato *Phys. Chem. Glasses*39(2) 83, (1988).
- [25] L. Armelao, P. Colombo, M. Fabrizio, *J. Sol-Gel Sci. Techn* , 3, 213, (1998).
- [26] E. W. Bohannam, C.C, Jaynes, Shumsky, J. A. Barton Switzer, *Solid State Ionics*, 131 97-107, (2000).
- [27] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gaultier-Villars (1963).
- [28] V.Vivier, C. Cachet-Vivier, S. Mezaille, B.L. Wu, C.S. Cha, J.Y. Nedelec, M. Fedoroff, D. Michel, L.T. Yu, *J. Electrochem. Soc*, 147 4252, (2000).
- [29] V.Vivier, A. Regis, G. Sagon, J.Y. Nedelec, L.T. Yu, C. Cachet-Vivier, *Electrochimica Acta* 46, 907-914, (2001).
- [30]S.Venugopalan, A. K. Ramdas, *PhysicalReview*, B 5, 4065 (1972).
- [31] S. N.Narang, N. D. Patel, V. B. Kartha, *Journal of Molecular Structure*, 327, 221 (1994).
- [32] M.Vila, C.Diaz-Guerra, J.Piqueras, *AppliedPhysicsLetters*, 101, 071905, (2012).
- [33] A.J. Salazar-Pérez, M. A. Camacho-López, R. A. Morales-Luckie, V. Sánchez-Mendieta, *Superficies y Vacío*, 18(3), 4-8, (2005).
-

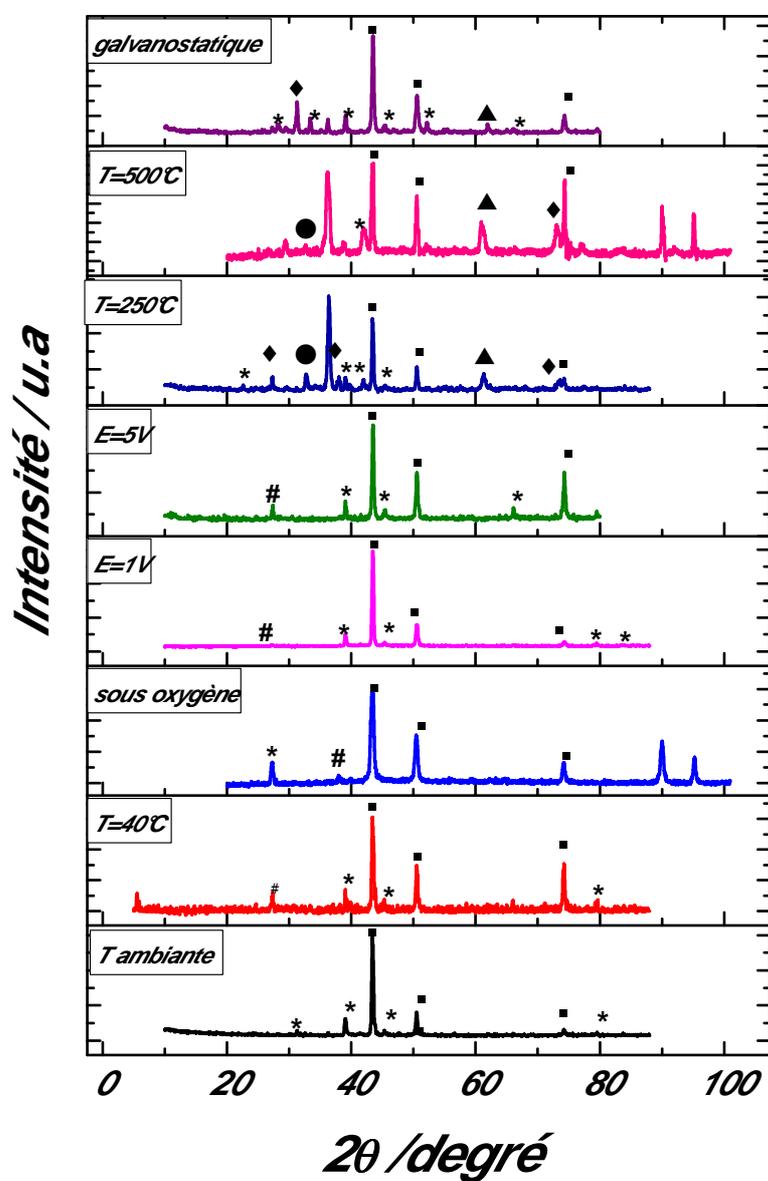
ANNEXE

Figure 1: Images MEB des couches minces obtenues à différentes conditions étudiées.



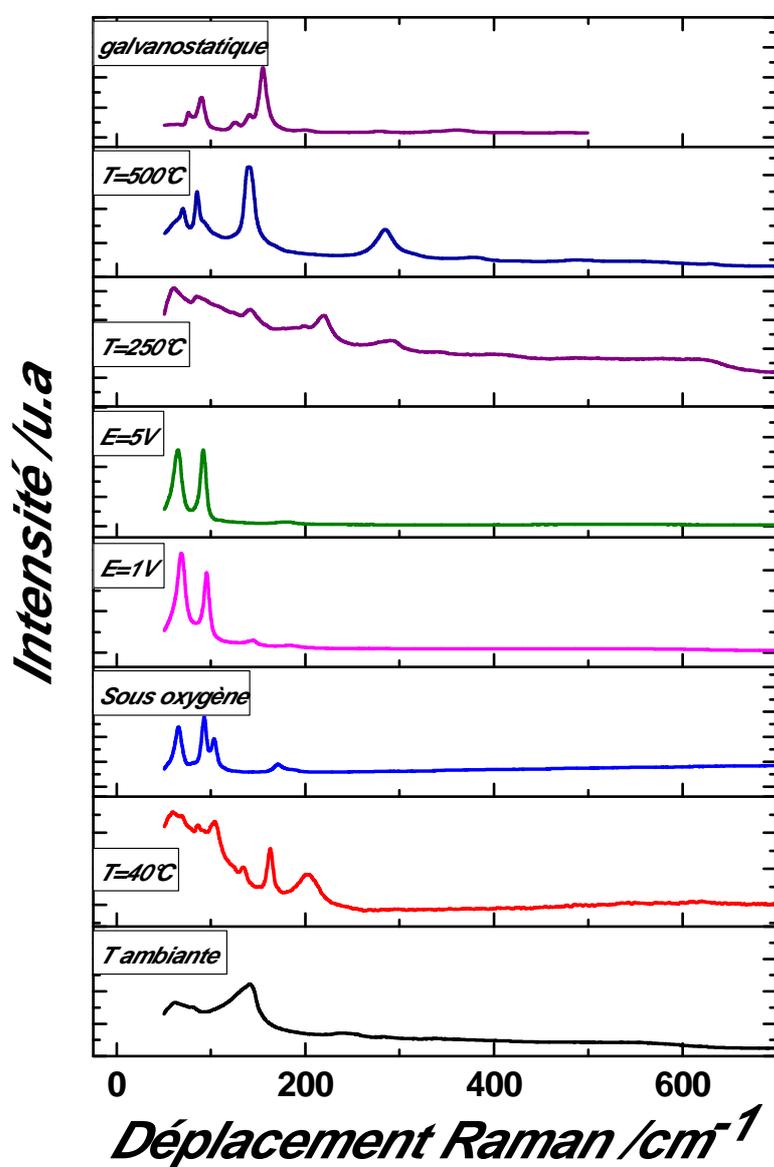
ANNEXE

Figure 2 : Superposition des diffractogrammes de rayons X des couches minces obtenues à différentes conditions expérimentales. ■ substrat, # Bi, * $\alpha(\text{Bi}_2\text{O}_3)$, \blacklozenge $\beta(\text{Bi}_2\text{O}_3)$, \blacktriangle $\delta(\text{Bi}_2\text{O}_3)$, \bullet $\gamma(\text{Bi}_2\text{O}_3)$.



ANNEXE

Figure 2 : Superposition des spectres Raman des couches minces obtenues à différentes conditions expérimentales.



Elaboration électrochimique et caractérisation de l'oxyde (Bi_2O_3)

Résumé

Actuellement de nombreuses recherches ont porté sur le développement de matériaux nanométriques à base d'oxydes métalliques, destinés à plusieurs domaines d'application comme les capteurs de gaz, piles à combustible, activité photocatalytique,... . Dans ce contexte, l'élaboration de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés semi-conductrices très appréciables lui conférant de potentielles applications technologiques. En effet, l'oxyde de bismuth se présente sous forme de six phases cristallines différentes, chaque phase a ses propres propriétés physiques. L'objectif de ce travail est l'élaboration par voie électrochimique de l'oxyde du bismuth (Bi_2O_3). Les résultats obtenus ont révélé plusieurs morphologies et structures cristallines selon les conditions expérimentales.

Mots clés : Oxyde de bismuth, Electrodeposition, MEB, DRX, Spectroscopie Raman

Electrochemical elaboration and characterization of (Bi_2O_3) oxides

Abstract

Actually, a several rescherchsare focused on the development of nanometric materials based on oxides, for several fields of application such as gas sensors, fuel cells, photocatalytic activity, etc. In this context, the development of bismuth oxide (Bi_2O_3), attracted much attention because of its very appreciable semiconductor properties conferring potential technological applications. Indeed, the bismuth oxide presents six different crystalline phases, each phase having its own electronic properties. The objective of the present work is the electrochemical synthesis of (Bi_2O_3) oxides. The experimental result reveals a different morphology and crystalline structure according to the experimental condition.

Keywords: Bismuth oxides, Electrodeposition, SEM, XRD, Raman spectroscopy.

Auteur: Kenza SEGUENI

Encadreur : Monsieur Salem BOUDINAR

Lieu: Université Mouloud MAMMERRI, Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O)

Laboratoire : Physique et Chimie des Matériaux (LPCM)

Date : 25/09/2017
