



PROPRIETES STRUCTURALE ET OPTIQUE DE COUCHES MINCES DE TRIOXYDE DE BISMUTH

Fatima Zohra BOUCHARBEB*, Nasr-Eddine HAMDADOU

Laboratoire de Micro et de Nanophysique (LaMiN), ENP Oran BP 1523 El Mnaouer,
31000 Oran, *boucharebfatimazohra@gmail.com

RÉSUMÉ

Dans ce travail, une étude des propriétés structurale et optique des couches minces de trioxyde de bismuth Bi_2O_3 a été établie. Les couches minces ont été élaborées par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide "spray pyrolysis" sur des substrats en verre. Les échantillons obtenus ont été traités thermiquement à 400°C, 450°C et 500°C pendant 2h. Des analyses par diffraction des rayons X ont montrés que les couches minces cristallisent dans la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique et $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tétragonale avec la première comme phase majoritaire. La taille moyenne des grains calculée augmente avec la température de traitement thermique post dépôt. La caractérisation optique par spectrophotomètre UV-Vis, a montrée que la transmittance optique diminue en augmentant la température de traitement thermique et elle varie entre 90% et 70%, et l'absorbance de la couche mince traitée à 450°C pendant 2h est importante par rapport à celles traitées à 400°C et 500°C pendant 2h.



MOTS CLES :

Couches minces / Bi_2O_3 /oxyde transparent conducteur / spray pyrolyses / DRX /spectrophotométrie

Abstract

In this paper the structural and optical properties of bismuth oxide thin films were studied. The Bi_2O_3 thin films were prepared by spray pyrolysis method from aqueous $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution onto the glass substrates at substrate temperature 350°C . These films were annealed at 400°C , 450°C and 500°C for 2 hours. The XRD results show that the phases of obtained films were monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ as predominate phase, and tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. The average grain size of the annealed films was increase with the increase of annealing temperature. The spectrophotometry measurement carried out with UV-VIS spectrophotometer indicate that the percent transmittance decrease with the increase of annealing temperature from 90% to 70%. The absorbance of thin films annealed at 450°C was the higher than those annealed at 400°C and 500°C .

KEYWORDS



Thin films / Bi₂O₃ / transparent conducting oxyde / spray pyrolysis / DRX / spectrophotometry

1. Introduction :

Le trioxyde de bismuth Bi₂O₃ fait partie des oxydes transparents conducteurs (OTC), il présente une importance cruciale dans la technologie à semi-conducteur moderne. Ce matériau est utilisé dans diverses applications, telles que les cellules photovoltaïques [1], les revêtements optiques et les systèmes optoélectroniques [2], les piles à combustibles [3], et les capteurs de gaz (O₂, CO₂, NO) [4].

Il existe 6 phases cristallographiques différentes de cet oxyde à l'état massif deux phases stables : α (monoclinique) à partir de la température ambiante jusqu'à 730°C, et δ (cubique à faces centrées) au-dessus de 730°C jusqu'à la température de fusion, deux phases métastables apparaissent lors de refroidissement de la phase δ : β (tétraogonale) et γ (cubique centrée), la transformation de ces



phases se produit autour de 650°C et 640°C respectivement, les deux autres phases métastables ont été obtenues dans des conditions particulières : ω (triclinique) et ε (orthorhombique) [5][6].

Les différentes phases de ce matériau possèdent des propriétés structurale, électrique et optique distinctes telles que la largeur de la bande interdite optique qui varie entre 2 et 3.96 eV [7]. La structure cristalline, la composition des phases et les propriétés optiques dépendent fortement du procédé et les conditions d'élaborations en couches minces et le traitement thermique post dépôt.

Dans cet article nous présentons une étude des propriétés structurale et optique de couches minces de Bi_2O_3 élaborées sur des substrats en verre par la pulvérisation chimique réactive en phase liquide "spray pyrolysis" après avoir subir un traitement thermique à des températures de 400°C, 450°C et 500°C pendant 2heures.

2. Méthode Expérimentale :



Les substrats utilisés étaient en verre de dimension (26x10x1) mm³, nous les avons nettoyés en premier temps à l'aide de l'acétone et l'éthanol, et rincés abondamment à l'eau distillée, et en deuxième temps par bain à ultrason pour éliminer les traces de la graisse, la poussière et les rayures, puis nous les avons séchées à l'air.

La solution utilisée a été préparée par la dissolution d'une quantité de nitrate de bismuth [Bi(NO₃)₃.5H₂O] dans l'eau déionisée à une concentration de 0.1M. Des gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentrées ont été ajoutées pour dissoudre totalement le nitrate de bismuth subsistant.

Les couches minces de Bi₂O₃ ont été élaborées par la pulvérisation de la solution sur des substrats en verre préalablement nettoyés et préchauffés à une température de 350°C, avec un dispositif de dépôt de marque HOLMARC Model HO-TH-04, à travers une seringue en verre ajustable, avec un débit de 200 µl/min ensuite 300 µl/min pendant 10 et 5 min respectivement, en utilisant de l'air à 1.5 bar de



pression comme gaz porteur. Les couches minces obtenues ont subi un traitement thermique dans un four tubulaire programmable de marque MAGMA THERM pendant 2heures, aux températures suivantes : 400°C, 450°C et 500 °C.

La caractérisation structurale a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 en utilisant la raie Cu K α 1 de $\lambda=1.5406$ Å. Les spectres d'absorbance et de transmittance ont été obtenues au moyen d'un spectrophotomètre de marque SPECORD 210 Plus, dans le domaine spectrale 190-1100 nm.

Nous avons mesuré aussi l'épaisseur des couches minces élaborées en utilisant un profilomètre de marque BRUKER Dektak XT.

3. Résultats et discussion :

3.1. Propriétés structurales :

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces de Bi_2O_3 , traités thermiquement à 400°C, 450 °C et 500 °C, sont représentés sur la fig.1. On peut constater que les couches minces obtenues sont de nature polycristalline, elles sont principalement constituées de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique et $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tétragonal avec la première comme phase majoritaire.

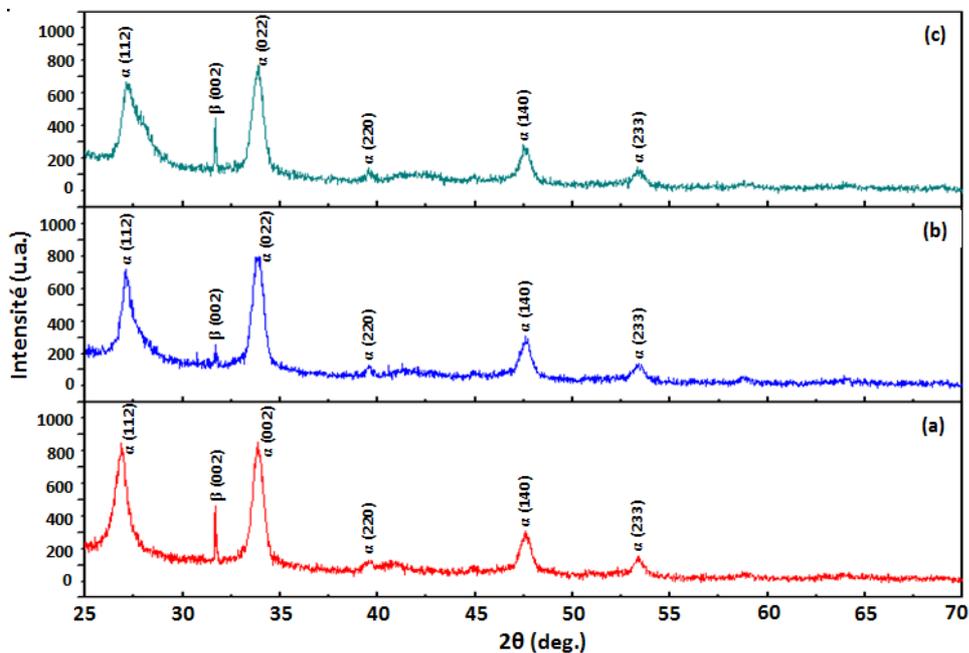




Figure 1 Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de Bi_2O_3 après des traitements thermiques de 2h à : 400°C (a), 450°C (b) et 500°C (c)

L'intensité des pics d'orientation Monoclinique diminue en fonction de la température de traitement thermique, cependant celle de pic d'orientation tétragonal présente la même intensité à 400 et 500°C, et il est moins intense à 500°C.

D'après les mesures par profilomètre, l'épaisseur des couches minces de Bi_2O_3 obtenues est de 188 nm. La taille moyenne des grains D a été calculée à partir des données de DRX par la formule de Scherrer [7]:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de Bragg et β la valeur de l'élargissement réel de la raie de diffraction. La valeur 0.9 c'est une constante prend cette valeur lorsque l'élargissement β est pris à mi hauteur de la raie de diffraction, cette dernière est calculée par la formule de Warren [8] :



$$\beta^2 = B^2 + b^2$$

Tel que **B** est l'élargissement expérimental dont la valeur est donnée directement par le logiciel de traitement de données, et **b** est l'élargissement instrumental propre au diffractogramme.

D'après les calculs, la taille moyenne des grains **D** augmente en fonction de la température de traitement thermique et elle vaut : 43nm, 48 nm et 53 nm à 400°C, 450°C, 500°C respectivement.

3.2. Propriétés optiques :

Les figs. 2 et 3 représentent respectivement l'absorbance et la transmittance optiques des couches minces de Bi_2O_3 traités à 400 °C, 450 °C et 500°C pendant 2 heures, en fonction de la longueur d'onde λ dans le domaine d'UV-Visible [190-1100 nm]. On observe bien sur la fig. 2 que l'absorbance des couches minces traité à 450 °C est importante par rapport à celles traités

à 400°C et 500°C dans le domaine des longueurs d'onde inférieure à 300 nm. Dans le domaine du visible l'absorbance augmente en augmentant la température de traitement thermique, cette augmentation est due à l'augmentation de la taille des cristallites. Les courbes de la fig. 3 montrent que la transmittance dans le domaine visible (380-780 nm) varie entre 70 et 90%, et elle diminue en augmentant la température de traitement thermique.

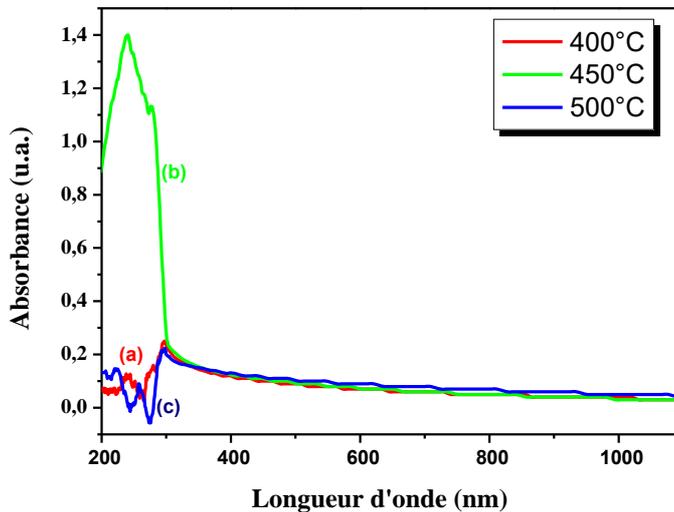


Figure 2 Spectres de l'absorbance des couches minces de Bi_2O_3 traitées thermiquement à : 400°C (a), 450°C (b) et 500°C (c) pendant 2heures

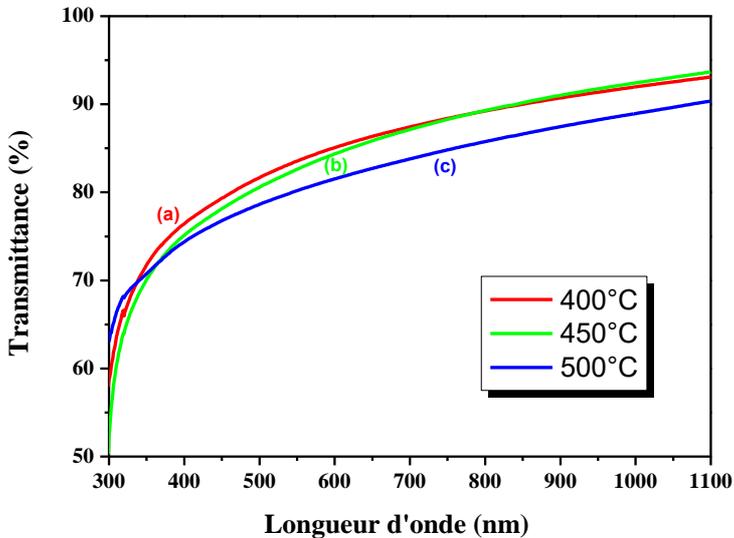


Figure 3 Spectres de la transmittance des couches minces de Bi_2O_3 traitées thermiquement à : 400°C (a), 450°C (b) et 500°C (c) pendant 2 heures

4. Conclusion

Des couches minces de trioxyde de bismuth Bi_2O_3 polycristallin constituées de la phase monoclinique et tétragonal peuvent être élaborées par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide « spray pyrolysis », sur des substrats en verre traitées thermiquement à 400°C, 450°C et 500°C, pendant 2 heures. La taille moyenne des grains des couches minces augmente avec l'augmentation de la température de traitement thermique.



L'étude des propriétés optiques a montré que dans le domaine du visible l'absorbance augmente en augmentant la température de traitement thermique, et la transmittance diminue.

REFERENCES

- [1] J. George, B. Pradeep, K. S. Joseph, Preparation Of Heat Mirrors Using Bismuth Oxide Films Physica Status Solidi (a) (1987)100, 513.
- [2] J. Fu, Electrical Properties of glasses in the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RO-Li}_2\text{O}$ (R=Ca, Sr, Ba) Journal Of Materials Science Letters (1997)16, 1433.



- [3] A. Helfen, Elaboration d'un Nouvel Electrolyte Solide pour les Piles à Combustibles : δ -Bi₂O₃, Thèse, Université de Marne La Vallée, France ,2004.
- [4] A. A. Tomchenko, Structure and gas-sensitive properties of WO₃-Bi₂O₃ mixed thick films, Sensors and Actuators B: Chemical Actuators, B, Chem. (2000)68, 48-52.
- [5] Radaev, S.F., Simonov, V.I. and Kargin, Y.F. Structural Features of γ -Phase Bi₂O₃ and Its Place in the Sillenite Family. Acta Crystallographica Section B, (1992)48, 604-609.
- [7] L. Leontie, M. Caraman, A.Visinoiu, G. I. Rusu, On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films,(2005)473: 230-235.
- [6] Deng Hong-Yan, HAO Wei-Chang, XU Huai-Zhe, A Transition Phase in the Transformation from α -, β - and ε - to δ -Bismuth Oxide, CHIN. PHYS. LETT. Vol. 28, No. 5 056101(2010).
- [7] P.Sherrer, Gotting Nachrichten 2, 98,(1981).
- [8] B.E. Warren, X-ray diffraction methods. A discussion of theory of various methods of obtaining crystal diffraction patterns, J. Appl. Phys. (1941)12, 375.