

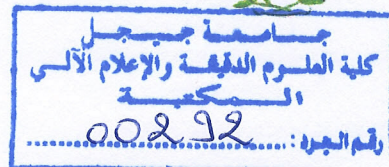
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série : .....



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Phy. Mat. 02/18

par :

M<sup>elle</sup> Meryem Zitouni

Intitulé

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES**

**DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PUR ET DOPE Mn**

Soutenue le : 27/06/2018

devant le jury :

Président :	F. Meriche	M.C.A	Univ. de Jijel
Rapporteur :	F. Zehani	Prof	Univ. de Jijel
Examineur :	R. Lallouche	M.A.A	Univ. de Jijel

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



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série : .....

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

par :

M<sup>elle</sup> Meryem Zitouni

Intitulé

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES  
DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PUR ET DOPE Mn**

Soutenu le : 27/06/2018

devant le jury :

Président : F. Meriche  
Rapporteur : F. Zehani  
Examineur : R. Lallouche

M.C.A Univ. de Jijel  
Prof Univ. de Jijel  
M.A.A Univ. de Jijel



## *REMERCIEMENT*

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude des matériaux (LEM) de l'université de Jijel.

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour accomplir ce travail.

Je remercie vivement M<sup>elle</sup> Fouzia Zehani, Professeur à l'université de Jijel, de m'avoir confiée et dirigée ce travail avec beaucoup d'efficacité, qu'elle soit rassurée de mon estime et ma reconnaissance. Grâce à son esprit pédagogue, elle m'a fait prendre conscience du côté passionné et exaltant de la recherche scientifique.

J'exprime toute ma reconnaissance à M<sup>elle</sup> Faiza Meriche, Maitre de conférences A à l'université de Jijel, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de ce mémoire.

J'en suis profondément honorée et j'adresse mes remerciements les plus respectueux et le plus sincères à Monsieur Rachid Lallouche, Maitre assistant A à l'université de Jijel, d'avoir accepté de jurer ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux au Dr Badis Khennaoui de l'université de Jijel, au Prof. Miloud Sebais de l'université de Constantine 1 et au Prof. Azzedine Chelouche de l'université de Bejaïa pour m'avoir aidé au cours de la caractérisation des échantillons.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Maya Hadji, Monsieur Mohamed Raouana et Monsieur Yazid Bouznoune pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de mes parents, de toute ma famille et de toutes mes amies. Qu'ils sachent simplement qu'ils sont au fond de mon cœur chaque instant et en tout lieu.

# Dédicaces

**Je dédie ce travail :**

**A ma mère et mon père**

**A mon frère et mes sœurs**

**A tous ceux qui me sont chers**

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur le semi-conducteur <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Propriétés de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
I.2.1 Propriétés générales de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
I.2.2 Propriétés structurales de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
I.2.3 Propriétés électroniques $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	9
I.2.4 Propriétés optiques $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
I.2.5 Propriétés magnétiques de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
I.3 Application de l'hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	14
I.3.1 Application de l'hématite au domaine cosmétique .....	15
I.3.2 Optimisation de films poreux d'hématite en vue d'une application en photoélectrolyse de l'eau.....	15
I.3.3 Activité photocatalytique de l'hématite.....	16
Références.....	20
<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces de <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé Mn et techniques de caractérisation utilisées</b>	
II.1 Introduction .....	23
II.2 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	23
II.2.1 Spin-coating ou centrifugation.....	23
II.2.2 Trempage-tirage ou dip-coating .....	25
II.3 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	25
II.3.1 Avantages du procédé sol-gel .....	25
II.3.2 Limites du procédé sol gel .....	26
II.4 Elaboration des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
II.4.1 Préparation des solutions.....	26
II.4.2 Préparation de la solution de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur.....	27
II.4.3 Préparation des solutions de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé Mn.....	27
II.5 Choix et nettoyage des substrats.....	28

II.6 Dépôt des couches minces.....	29
II.7 Traitement des couches minces.....	29
II.7.1 Séchage des couches minces.....	29
II.7.2 Recuit thermique des couches.....	29
II.8 Méthodes de caractérisation utilisées.....	30
II.8.1 Diffraction des Rayons X.....	30
II.8.1.1 Principe de la diffraction des rayons X.....	30
II.8.1.2 Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille....	31
II.8.1.3 Calcul de la taille des cristallites.....	32
II.8.1.4 Les contraintes.....	32
II.8.2 Spectrophotométrie UV-visible.....	33
II.8.2.1 Spectres de transmittance.....	34
II.8.2.2 Calcul du gap optique.....	35
II.8.2.3 Calcul de l'indice de réfraction $n$ .....	36
II.8.2.4 Désordre (Energie d'Urbach).....	36
II.8.3 Méthode des quatre pointes.....	38
Références.....	39
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1 Caractérisation structurale.....	40
III.1.1 Diffraction des RX.....	40
III.1.2 Calcul de la taille des cristallites.....	42
III.1.3 Calcul des paramètres de maille $a$ et $c$ .....	43
III.2 Caractérisation optique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Mn.....	44
III.2.1 Etude de la transmission optique.....	44
III.2.2 Calcul du gap optique.....	46
III.2.3 Variation de la taille des cristallites et le gap optique.....	48
III.2.4 Energie d'Urbach (désordre).....	49
III.2.5 Calcul de l'indice de réfraction $n$ .....	50
III.3 Caractérisation électrique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Mn.....	51
III.4 Conclusion.....	53
Références.....	54
<b>Conclusion générale</b> .....	55

# **Introduction générale**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites, reste de l'ordre du nanomètre, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité et entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes. Le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs. Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces des oxydes métalliques de transition (TMO). Ces derniers ont attiré beaucoup d'attention pour leurs applications technologiques potentielles.

Ces dernières années, l'oxyde de fer est l'un des plus importants oxydes de métaux de transition. Il se présente sous différentes phases telles que  $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est l'oxyde de fer le plus stable dans les conditions ambiantes. Il s'agit d'un matériau respectueux de l'environnement, non toxique, à faible coût et facilement disponible dans la nature. Il montre des propriétés semi-conductrices de type n avec une bande interdite égale à 2.2 eV qui se situe dans la région visible.

Afin de contribuer à mieux comprendre l'effet de la couche mince sur les propriétés physique du semi-conducteur, nous avons entrepris le présent travail qui consiste à élaborer des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse, et à effectuer une étude de leurs propriétés, afin d'étudier et d'optimiser les taux du dopage qui permet d'avoir une faible résistivité et une forte transmittance.

Le travail réalisé dans ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre comprend des généralités sur le semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La description des méthodes expérimentales qui ont permis l'élaboration et la caractérisation des échantillons élaborés fera l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons la discussion des résultats concernant les caractérisations structurales, optiques et électrique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse.



Enfin, nous terminerons par une conclusion générale où seront regroupés les principaux résultats.

# **Chapitre 1**

## **Généralités sur le semi-conducteur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

## I.1 Introduction

Le fer de symbole *Fe* est un élément de transition de numéro atomique  $Z=26$ . Ce métal appartient à la période 4 et le bloc d de tableau de Mendeleïve. Il est placé en tête de la colonne VIII B de la classification périodique. Sa structure électronique est  $[Ar] 3d^6 4s^2$  caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +2 et +3. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ( $[Ar] 3d^5 4s^0$ ) est plus stable que le fer (II) ( $[Ar] 3d^6 4s^0$ ). Ses isotopes sont  $A=54, 57, 58$  et sa masse volumique est  $7900 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Le fer se trouve dans la nature sous forme de complexes moléculaires, de colloïdes, d'oxydes et d'hydroxydes. Par ailleurs, l'atome de fer est également présent dans les composants biologiques comme par exemple l'hémoglobine. Il est largement utilisé dans divers domaines tel que : la métallurgie, les pigments colorés, les matériaux magnétiques, catalyseurs...etc [1].

Le fer en phase solide (majoritairement du fer(III)) est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes et des oxydes de fer qui jouent un rôle très important. Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature et peuvent être facilement synthétisés dans les laboratoires. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés très tôt par l'homme : déjà, au temps de la préhistoire, les peintures rupestres contenaient des pigments d'oxydes de fer. Ensuite, ils ont été utilisés dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Ils ont un intérêt pour des applications dans des nombreux domaines scientifiques et industriels (Figure I.1) : les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie, etc [2]. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques et le caoutchouc.

Dans la nature, il existe environ dix-sept (17) oxydes et hydroxydes de fer connus dont ils représentent plus de 5 % du poids de la croûte terrestre. Tous se composent d'atomes Fe, O et/ou OH différent en composition, dans la valence de Fe et surtout dans la structure du cristal. Les oxydes de fer et les oxyhydroxydes de fer se distinguent par les différentes lettres grecques :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$  qui symbolisent les différents polymorphes [3]. Il existe plusieurs façons de classer ces composés : selon le nombre d'oxydation du fer (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent), selon la formule chimique (oxyde, hydroxyde) et enfin selon la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure cristalline. Le tableau I.1 représente les oxydes et les oxyhydroxydes de fer qui se distinguent par les différentes lettres.

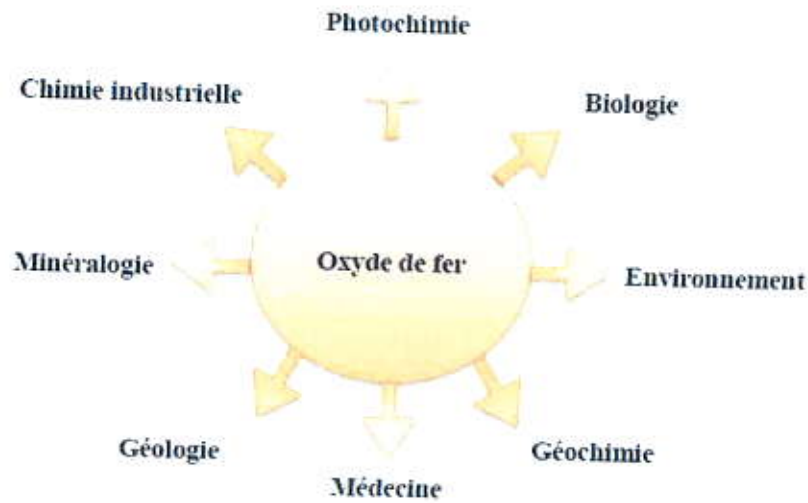


Figure I.1 : Différents domaines d'application des oxydes de fer [3].

Tableau I.1 : Oxydes et oxyhydroxydes de fer naturels [3].

Hydroxydes et oxyhydroxydes		Oxydes	
Bernalite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ )
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	-	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	-	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Schwertmannite	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$	Wustite	$\text{FeO}$
-	$\delta\text{-FeOOH}$		
Feroxyhyte	$\delta'\text{-FeOOH}$		
Haute pression	$\text{FeOOH}$		
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Rouille verte	$\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x-2y.z}(\text{A}^-)_z$   $\text{A}^- = \text{Cl}^-; 1, 2 \text{SO}_4^{2-}$		

La figure I.2 représente le diagramme de phase température/pourcentage d'oxygène pour différentes propriétés des phases fer-oxygène. Il est important de noter que les oxyhydroxydes et les hydroxydes de fer ne sont pas stables aux températures de fusion et la maghémite est thermodynamiquement métastable et se forme par oxydation topotactique de la magnétite.

Cependant, la phase wüstite n'est pas stable qu'au-dessous de 570 °C et pour des faibles pressions d'oxygène [4, 5].

Les conditions de croissance cristalline des oxydes de fer à partir d'une masse fondue, peuvent être prédites à partir de diagrammes de stabilité de phase définis expérimentalement. La température-diagramme de phase de composition du système Fe-O à 1 atm souligne le large éventail de conditions dans lesquelles la magnétite peut cristalliser et explique l'omniprésence de la magnétite dans le dossier géologique. De plus, quand compte tenu des pressions plus élevées, on sait que la magnétite persiste jusqu'à environ 25 GPa à température ambiante avant de se transformer en une phase polymorphe plus dense. Avec l'augmentation des températures, la transformation se produit à des pressions plus faibles d'environ 15 GPa à 727 °C. De la densité des premiers principes fonctionnels théorie, il est suggéré que la transition à haute pression de la magnétite se produit progressivement jusqu'à des pressions d'environ 60 GPa, étendant l'apparition possible de la magnétite sous sa forme haute pression descend. Plus récemment, à haute pression et à haute température, il a été montré que la magnétite peut également se décomposer à l'hématite et  $Fe_4O_5$  à environ 9.5-11 GPa et 700-1400 °C.

D'après les composés d'oxydes de fer, quatre sont des semi-conducteurs : l'hématite, la maghémite, la magnétite et la wüstite. L'hématite  $\alpha-Fe_2O_3$  est un semi-conducteur de type n. Elle est le plus important car elle a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son large champ d'applications. La NASA a découvert que l'hématite est l'un des minéraux les plus abondants dans les roches et les sols à la surface de Mars. Une abondance d'hématite dans les roches martiennes et les matériaux de surface donne au paysage une couleur brun rougeâtre et c'est pourquoi la planète apparaît rouge dans le ciel nocturne. C'est l'origine du surnom de "planète rouge" de Mars [6]. L'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) est rarement décrite dans le cerveau humain, mais elle a été rapportée dans les noyaux d'oxyde de fer polyphasiques dans la ferritine.

L'hématite, ou oligiste, est appelé aussi « pierre de sang ». Elle est l'oxyde de fer le plus stable d'un point de vue thermodynamique. L'hématite n'est pas étonnante de la trouver en abondance dans la nature. Sa couleur rouge à l'état pulvérulent, est à l'origine de son nom grec *haima* signifiant sang mais les cristaux ont une couleur gris métallique sombre. Sa dureté est de 6.5 et sa densité est en générale de 5.2 à 5.3 [7]. L'hématite contient si elle est pure 69.94 % de fer et 30.06 % d'oxygène.



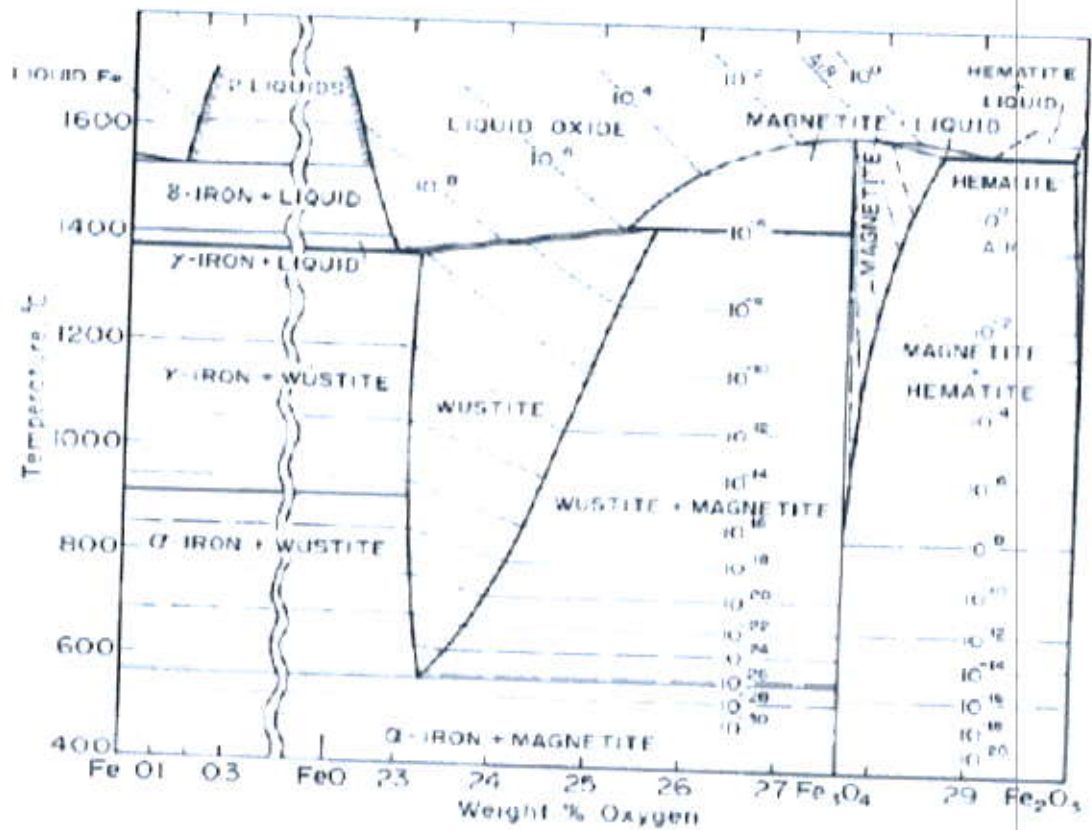


Figure I.2 : Diagramme de phase température /oxygène de fer-oxygène.

En pointillés les isobares d'oxygène [4].

## I.2 Propriétés de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

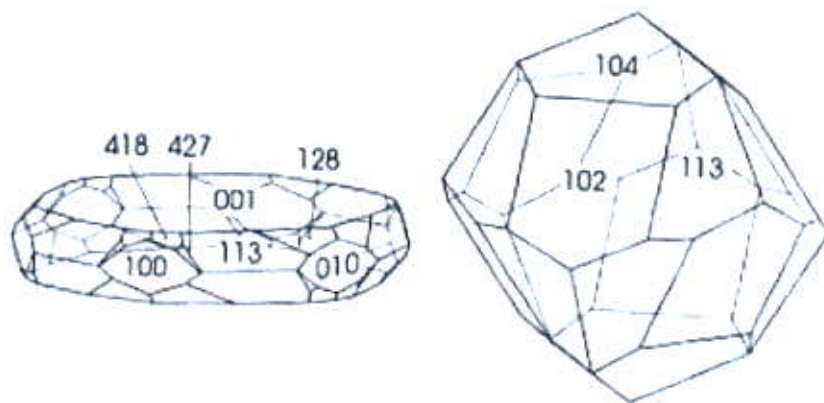
### 1.2.1 Propriétés générales de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le tableau I.2 donne quelques caractéristiques de l'hématite. En général, les cristaux de l'hématite ont une morphologie rhomboédrique, lamellaire et arrondis. La figure I.3 montre les différentes morphologies (lamellaire et rhomboédrique) rencontrées pour les particules de l'hématite et les répartitions des faces cristallographiques qui composent les cristallites [8].

Les plaques varient en épaisseur et peuvent être hexagonales, rondes ou de forme irrégulières, les principales formes sont présentées sur le tableau I.3 qui résume les caractéristiques morphologiques de l'hématite [9].

**Tableau I.2 :** Quelques caractéristiques de l'hématite [3].

Nom du minérale	Hematite
Formule chimique	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Couleur	Rouge
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	10 - 90
Structure cristalline	hexagonale (rhomboédrique)
Dimension de cellule unitaire (nm)	$a = 0.50356, c = 1.37489$
Unités de formule /maille	6
Occupation octaédrique	2/3
Densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	5.26
Dureté	6.5
Produit de solubilité (p Fe+3 pOH)	42.2-43.3
Énergie libre standard de formation $\Delta G_f^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-742.7



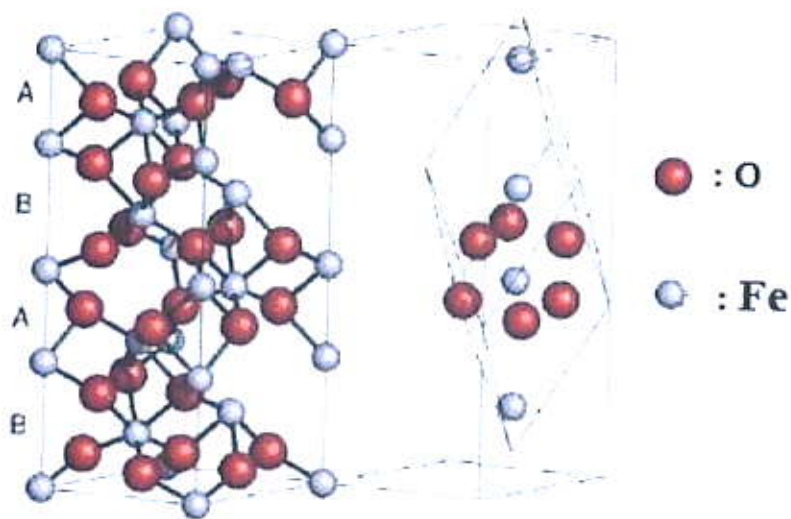
**Figure I.3 :** Morphologies de l'hématite (gauche : lamellaire et droite : rhomboédrique)

**Tableau I.3 :** Caractéristiques morphologiques de l'hématite.

Axe	Face	Angle
1 triple	{001}	101/001 12.42
	{101}	012/001 57.64
	{101}	
	{110}	104/001 38.28
	{012}	113/001 61.25
	{104}	116/001 42.34
	{018}	
	{113}	
	{223}	
	{247}	

### I.2.2 Propriétés structurales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La structure cristallographique de l'hématite a été déterminée par Pauling et al. en 1925 [10] et revisitée par Blake et al. en 1970 [11]. Elle cristallise dans le système trigonal avec un réseau de Bravais rhomboédrique de type corindon et appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Cette structure doit son nom à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (alumine). La maille élémentaire contient deux entités  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . On peut également adopter une représentation hexagonale pour décrire cette structure qui contient alors 6 unités  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ses paramètres de maille hexagonale sont :  $a = 5.038 \text{ \AA}$  et  $c = 13.772 \text{ \AA}$  (Figure I.4). Alors que pour la maille rhomboédrique les paramètres de maille sont :  $a = 5.4279 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55^\circ 16'$  [12].



**Figure I.4 :** Structure cristalline de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
(gauche : maille hexagonale, droite : maille rhomboédrique).



La maille hexagonale de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contient 18 atomes d'oxygène et 12 atomes de fer. Les positions particulières des atomes de fer et d'oxygène, issues des tables internationales de Cristallographie [13], sont respectivement en positions :  $(0,0,z)$  ;  $(0,0,-z+1/2)$  ;  $(0,0,-z)$  et  $(0,0,z+1/2)$  avec  $z = 0.352$ . Celles des atomes d'oxygène sont :  $(x,0,1/4)$  ;  $(0,x,1/4)$  ;  $(-x,-x,1/4)$  ;  $(-x,0,3/4)$  ;  $(0,-x,3/4)$  et  $(x,x,3/4)$  avec  $x = 0,30$  [14]. La totalité des coordonnées (atomes de fer et d'oxygène) est générée par l'application des translations de réseaux de Bravais rhomboédrique R, c'est à dire :  $(0,0,0)$  ;  $(2/3,1/3,1/3)$  et  $(1/3,2/3,2/3)$ .

Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les  $2/3$  des sites octaédriques dont les octaèdres sont liés par les arêtes, les sommets et d'autres par les faces. Chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $\text{O}^{2-}$  (Figure I.5). La structure de l'hématite est composée d'un empilement compact hexagonal d'atomes d'oxygène. Les plans d'atomes d'oxygène (distants de  $2.295 \text{ \AA}$ ) s'empilent suivant la séquence A-B-A-B-A. Entre chaque paire de plans d'atomes d'oxygène (A-B et B-A), deux plans d'atomes de fer s'organisent. Ces plans sont de natures différentes : on distingue trois types de plans d'atomes de fer notés **a**, **b** et **c**, qui se succèdent et alternent le long de la rangée [0001] (Figure I.6).

Chacun de ces trois plans contient des atomes de fer dans un site octaédrique particulier. La séquence se renouvelle ainsi tous les six plans d'atomes d'oxygène (Figure I.6). La projection des positions atomiques des atomes de fer sur un plan parallèle aux plans d'empilement compact est donnée sur les figures I.7 a et I.7 b. La figure I.6 a présente les projections des deux plans d'atomes de fer (**a** et **b**) entre A-B, et la figure I.7 b présente les projections des deux plans d'atomes de fer (**c** et **a**) entre B-A.

### 1.2.3 Propriétés électroniques $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Généralement dans les semi-conducteurs de type oxyde, leurs bandes de valences sont constituées des orbitales p de l'oxygène et leurs bandes de conduction sont constituées des orbitales s, p ou d des cations. Cependant, l'hématite a une structure de bande modifiée. Certains rapports indiquent que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est un matériau à bande interdite indirecte [15, 16] et d'autres ont signalé l'existence d'un écart de bande directe dans  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [17]. Il a également été rapporté que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  présente des écarts de bande directe et des bandes indirectes [18-21]. L'hématite est généralement considérée comme un isolant à transfert de charge entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dont la valeur de la transition est de l'ordre  $4.7 \text{ eV}$  [20]. Ce dernier point est encore à ce jour, le sujet de nombreuses controverses [23, 24].

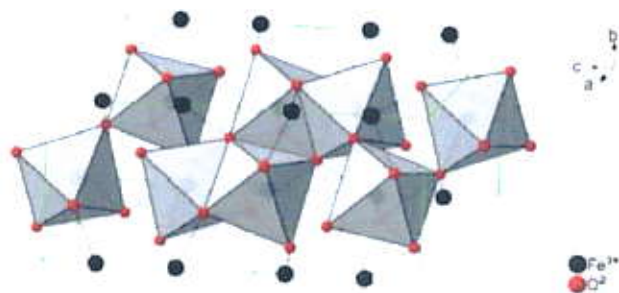


Figure I.5 : Structure des octaèdres de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

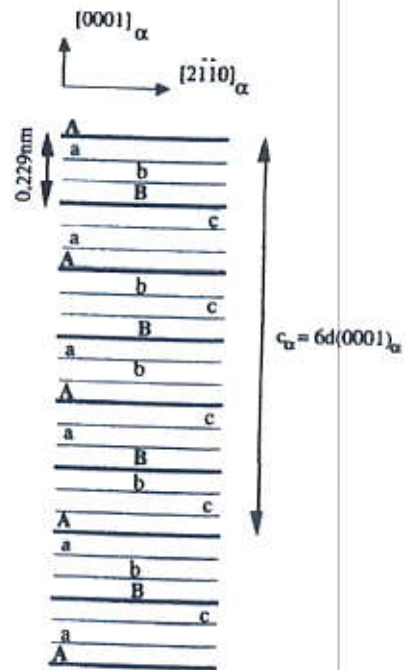


Figure I.6 : Positions de fer dans l'empilement ABA de l'oxygène.

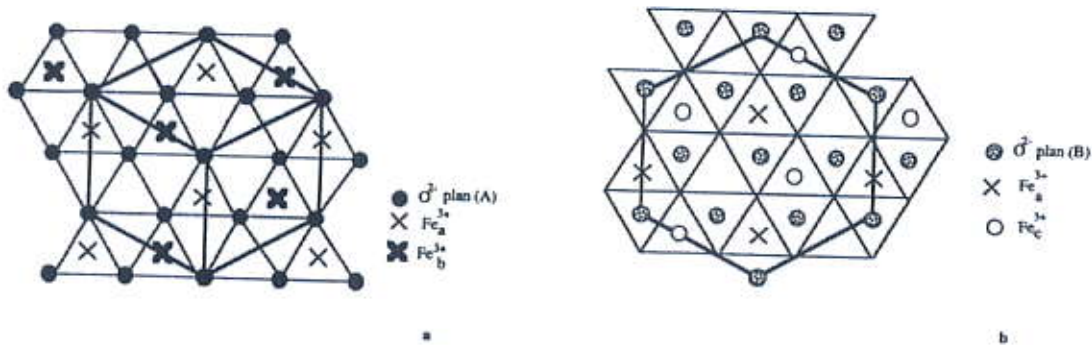


Figure I.7 : Positions de fer dans les deux plans A et B.

L'hématite est formée de deux éléments qui sont le fer (III) et l'oxygène. Lorsque l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  de structure électronique  $[\text{Ar}] 3d^5$  est isolé, les niveaux d'énergie de ses cinq orbitales 3d ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$ ) sont tous dans le même niveau d'énergie. Lorsque l'atome est placé dans un environnement octaédrique, les six ligands ( $\text{O}^{2-}$  dans le cas de l'hématite) créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d (Figure I.8 gauche). Les orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  sont dégénérées en un triplet de basse énergie  $t_{2g}$  et les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$  sont dégénérées en un doublet de haute énergie  $e_g$ . Les niveaux d'énergie  $t_{2g}$  et  $e_g$  sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure I.7 droite). La structure électronique de  $\text{O}^{2-}$  est  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ . Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d ( $t_{2g}^\beta$  et  $e_g^\beta$ ) de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure I.7 droite). Ainsi, la structure de bande de l'hématite est décrite comme suit [25, 26] : la bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ( $t_{2g}^\alpha$  et  $e_g^\alpha$ ) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur (Figure I.8 droite). La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de 2.2 eV (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photocourant [27]. L'absorption à cette longueur d'onde serait faible car elle implique une transition localisée interne au fer de type d-d interdite. Des transitions plus intenses de type transfert de charge entre les orbitales non liantes de l'oxygène et les orbitales du fer ont également lieu. De ce fait, deux transitions caractérisent l'hématite qui sont les transitions indirectes intenses entre les orbitales p de l'oxygène et les orbitales vides du fer et des transitions interdites directes du type d-d du fer (Figure I.8 gauche).

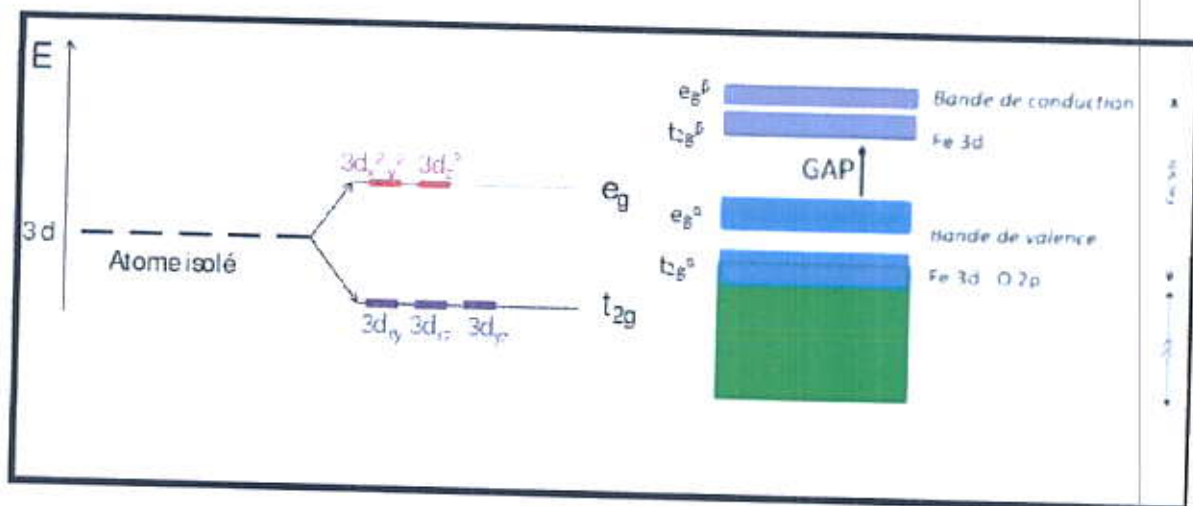


Figure I.8 : Structure des bandes de semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 1.2.4 Propriétés optiques $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est donc en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [27, 28]. Marusak et al. [27] ont étudié les propriétés d'absorption de couches minces d'hématite orientées selon la direction (110). Dans l'UV, des bandes d'absorption situées à environ 223, 257, 315 et 375 nm ont été rapportées. Dans le visible, des bandes situées à environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées. Les auteurs ont noté un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les transitions électroniques de l'hématite calculées par la méthode « Self-consistent field X $\alpha$  scattered wave » (SCF-X $\alpha$ ), par Tossel et al. en 1973 [28]. Les valeurs observées des écarts de bande directe dans notre cas étaient en accord étroit avec la valeur ( $\sim 2.65$  eV) rapportée par Banerjee et al. [27]. Les valeurs rapportées de l'écart de bande indirect pour  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  variaient de 1.38 à 2.09 eV [19-21, 30-33].

D'après Marusak et al, les bandes situées à 223, 257, 315 et 375 nm seraient dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau  $e_g^{\beta}$  du fer. Dans l'UV, les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales  $t_{2g}^{\beta}$  du fer. Alors que dans le visible, les bandes d'absorption sont dues à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques  $e_g$  et  $t_{2g}$  (Figure I.9).

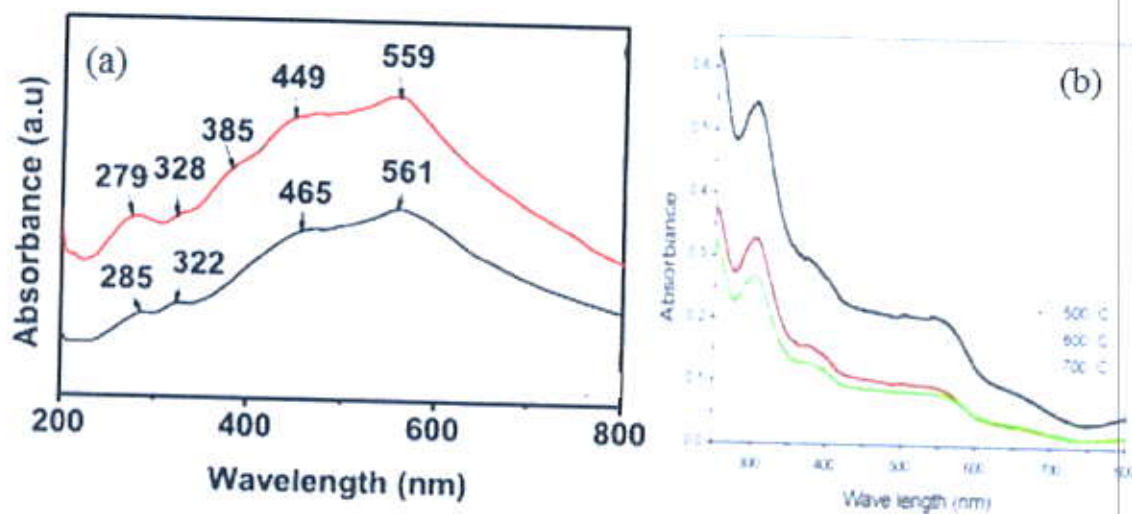
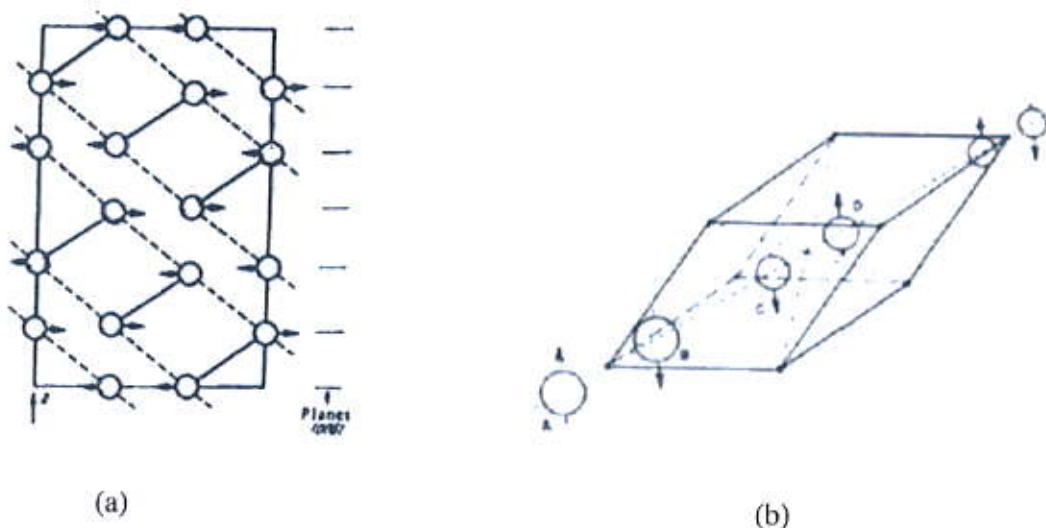


Figure I.9 : Spectres d'absorption des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenues pour différentes températures de recuit : a) 450 °C et b) 500, 600 et 700 °C [19, 35].

### 1.2.5 Propriétés magnétiques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A. Serres [35] et R. Chevallier [36] ont montré que l'hématite se comporte comme un antiferromagnétique avec un point de transition à 950 K (**température de Néel**).

L'étude du comportement de l'hématite à basse température [37-39] met en évidence une transformation magnétique vers 260 K (température de Morin  $T_M$ ). Cette transition est la **transition** dite de **Morin** [38]. Dans un plan parallèle à l'axe ternaire, la susceptibilité très faible à basse température croît brusquement à 260 K. La direction d'anisotropie parallèle à cet axe au-dessous de 260 K s'oriente ensuite dans le plan de base, perpendiculairement à l'axe ternaire [39, 41- 43]. A cet antiferromagnétisme se superpose un faible ferromagnétisme parasite qui disparaît à la transition de Néel (950 K). Elle s'explique par un couplage antiparallèle incomplet, qui entraîne la présence de faibles propriétés ferromagnétiques à température ambiante. En caractérisant l'évolution de l'aimantation de mélanges magnétite. Ce ferromagnétisme serait dû à une compensation imparfaite des deux sous réseaux de  $\text{Fe}^{3+}$  [44]. Des mesures magnétiques effectuées par Néel et Pauthenet [39], Lin [44], Tasaki et Iida [45] ont montré l'existence d'un moment magnétique spontané très faible confiné dans le plan de base - *On peut considérer l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comme un antiferromagnétique imparfait dont le point de Néel est à 950 K.* Donc, au-dessus d'une température  $T_M$ , les moments magnétiques sont alignés dans le plan (111) (du réseau rhomboédrique) avec un arrangement du type + - - + et en dessous de  $T_M$ , les moments sont orientés selon l'axe [111], selon un arrangement antiferromagnétique [46, 47] (Figure I.10).



*Figure I.10 : Structure magnétique de l'hématite :*

*(a) : projection sur le plan (110), (b) : structure à la température ambiante*

### **I.3 Application de l'hématite**

Dans l'Égypte ancienne, l'hématite est une pierre qui était considérée comme un remède pour guérir les maladies du sang car elle avait la particularité de teinter l'eau en rouge et que les égyptiens pensaient ainsi qu'elle stimulait la fabrication du sang [48]. Elle est utilisée également dans l'antiquité dans la composition de cosmétiques [49].

L'utilisation de l'hématite est large. Elle touche la majorité des domaines de la vie de l'homme. Elle est utilisée pour l'ornementation des collines et pour la fabrication des colorants pour les céramiques [22], les verres et les plastiques. Elle peut diluer dans l'eau et fournissent une très belle encre, en l'utilise comme abrasif et pour polir.

Aujourd'hui, la nanotechnologie exploite les progrès actuels dans les divers domaines scientifiques : chimique, physique, biologique et en science des matériaux, pour créer des matériaux avec des propriétés et des structures uniques. Ces dernières années, l'intérêt consacré à l'étude des nanoparticules d'oxydes métalliques, en particulier, les oxydes des métaux de transition semi-conducteurs tels que ZnO, CuO, NiO et  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du fait de leur propriété et leurs applications multiples [19].

Parmi les oxydes métalliques, les nanostructures d'oxyde de fer ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques, optiques et propriétés chimiques très intéressantes. Bien qu'il existe plusieurs phases d'oxyde de fer, l'obtention d'un seul type de phase est très utile dans les applications avancées. L'hématite avec une excellente qualité et des propriétés souhaitables a toujours été un défi pour les scientifiques. Elle a une forme anti-ferromagnétique et une forme importante d'oxydes de fer. C'est un matériau très dense et peu coûteux qui est efficace pour arrêter les rayons X. Pour cette raison, elle est utilisée pour le blindage contre les rayonnements autour de l'équipement médical et scientifique.

De plus, l'hématite a un gap  $E_g$  environ de 2.2 eV, absorbant 40 % de la lumière soleil. En outre, il présente une stabilité chimique sur une large gamme du pH [50]. Ces caractéristiques la rendent attractif pour les applications photocatalytiques [50]. Elle peut être aussi utilisée pour des applications magnétiques [51] (enregistrement magnétique par résonance magnétique), distribution de médicament [52], catalyseur et adsorbants. D'abord, c'est le matériau le plus intéressant en tant que photo-anode pour la photo-électrolyse de l'eau [53]. Elle est utile comme : un capteur de gaz [54], capteur d'humidité [55], photocatalyseur [56], dispositifs d'émission de champ, des batteries lithium-ion et dispositifs électroniques à spin [57].

### **1.3.1 Application de l'hématite au domaine cosmétique**

L'oxyde de fer(III) est déjà utilisé dans le domaine cosmétique en tant que pigments dans divers produits [58, 59]. Dans ce cas, ce sont leurs propriétés optiques dans le domaine du visible qui sont utilisées.

- **Potentiel de l'hématite en tant que filtre UV**

L'efficacité antisolaire de crèmes contenant du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a été indirectement étudiée par Hoang-Minh et al. [60]. En effet, en 2010, les auteurs ont examiné les propriétés optiques de transmission dans l'UV de crèmes formulées à partir de différents types d'argiles contenant du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (à des concentrations massiques variant entre 0.34 et 31.8 % selon les argiles). Le SPF (des valeurs de sun protection factor : facteur de protection solaire) n'a pas été mesuré. Cependant, les résultats de transmittance obtenus ont été comparés avec ceux d'une crème solaire commerciale affichant un SPF de 20. Sur l'ensemble des argiles analysées et à concentration massique identique en crème (20 %), l'argile « thierfeld » aboutit aux valeurs de transmittance les plus basses (8.3 % à 280 nm et 4.6 % à 300 nm) sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde analysée. A titre de comparaison, à 300 nm, la valeur de transmittance moyenne obtenue avec la crème solaire commerciale est de 1.6 %. Le lien entre concentration en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au sein des argiles et transmission dans l'UV a pu être établi. Une crème a également été formulée à partir de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur. Les valeurs de transmittance moyennes obtenues (0.6 % à 280 nm et 0.2 % à 300 nm) sont plus faibles que celles obtenues pour le produit commercial. Cette étude montre le potentiel du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en tant que composé actif dans les crèmes solaires.

### **1.3.2 Optimisation de films poreux d'hématite en vue d'une application en photoélectrolyse de l'eau**

La problématique de l'efficacité énergétique, du management global de l'énergie et du développement des énergies renouvelables est devenue un enjeu sociétal et économique majeur. Dans ce contexte, l'énergie solaire offre une approche attractive pour répondre au besoin grandissant en énergie propre, avec un impact minimal sur l'environnement. Cependant, en raison de la variabilité journalière/saisonnière de l'apport énergétique du soleil, il est nécessaire de convertir cette énergie solaire en combustible chimique, qui peut être stocké, transporté et utilisé quand nécessaire.

A ce titre, l'hydrogène constitue un combustible "eco-friendly" de choix et fait l'objet d'un intérêt croissant dans les domaines de recherche liés à sa production, son stockage et son utilisation.

Un moyen de produire de l'hydrogène est la photoélectrolyse de l'eau, qui consiste à transformer l'énergie solaire en hydrogène. Pour ce faire, on utilise une cellule constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (l'eau).  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est un matériau très prometteur comme candidat de photoanode et présente en plus de son abondance naturelle et de son faible coût, un rendement potentiel de conversion élevé d'énergie solaire en hydrogène (16.8 %).

### I.3.3 Activité photocatalytique de l'hématite

Étymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans la réaction. À l'heure actuelle, on se réfère à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur et non une molécule ou un complexe métallique de transition.

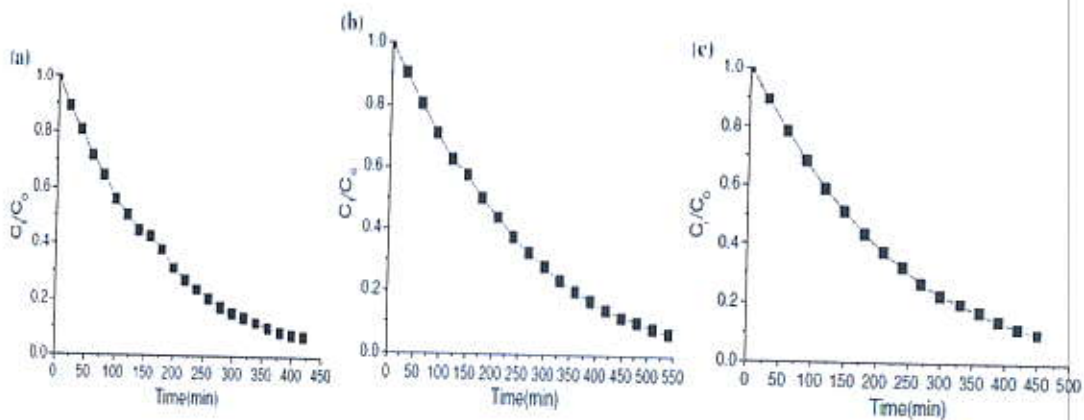
La photocatalyse hétérogène est un procédé dans lequel le rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite de semi-conducteur, interagit sur sa surface et génère des paires électrons-trous qui seront transférées vers des molécules adsorbées, ainsi le semi-conducteur peut donner des électrons pour réduire un accepteur, ou donner un trou pour oxyder un donneur. Par ailleurs, Les charges générées peuvent subir soit une recombinaison, une séparation, ou un piégeage. Tous ces processus affectent l'efficacité globale de la réaction photocatalytique. Par conséquent, la génération d'électrons excités doit impérativement être améliorée afin de maximiser l'efficacité du procédé photocatalytique.

Y. H. Chen et C. C. Lin [61] ont étudié les activités photocatalytiques des nano-hématites (c'est-à-dire les hématites avec différentes morphologies : nanoparticules, nanorodes et nanotubes). Ces formes ont été déterminées en étudiant la dégradation du bleu de méthylène (MB) lors de l'irradiation avec de la lumière visible. Parmi les diverses nano-hématites synthétisées, l'hématite en forme de nanoparticules présentait l'efficacité photocatalytique la plus élevée pendant la dégradation du MB. Cependant, l'hématite de type nanorode présentait le taux de photocatalyse le plus élevé constant par unité de surface. Ces résultats démontrent que la forme cristalline des nano-hématites affecte leurs propriétés physiques et photocatalytiques. Ce phénomène peut être exploité dans les futures applications environnementales des nano-hématites.

La figure I.11 montre les changements de la concentration du MB en fonction du temps pour les nanoparticules, les nanorodes et les nanotubes. Pour toutes les nano-hématites, l'activité



photocatalytique par rapport à la décomposition du colorant a augmenté avec le temps. Cependant, l'efficacité de la décomposition du colorant a été grandement affectée par la morphologie des nano-hématites ; les nanoparticules présentant la plus grande capacité photocatalytique. Cette observation peut être attribuée à la raison suivante : les nanoparticules d'hématite avaient la plus grande surface spécifique des trois échantillons. En conséquence, un plus grand nombre de sites de réaction sont disponibles. Ainsi, un plus grand nombre de molécules de colorant peut être adsorbé dans les nanoparticules, ce qui se traduit par une activité photocatalytique maximale.

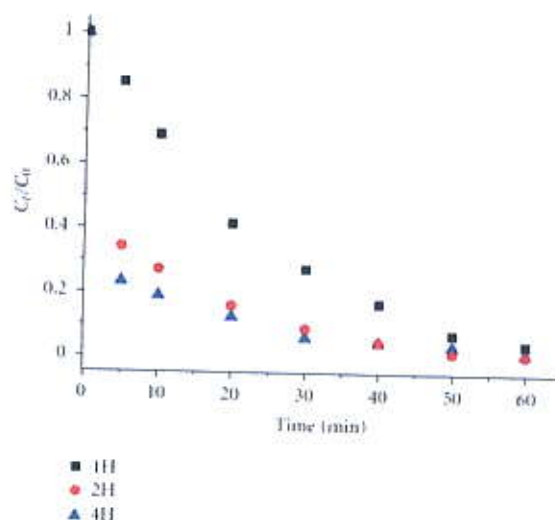


**Figure I.11 :** Traitement de l'efficacité photocatalytique par rapport au temps de dégradation de nano-hématites : (a) : nanoparticules, (b) : nanorodes et (c) : nanotubes [61].

Alors que Yen-Hua Chen et Kuo Jui Tu [56] ont étudié la dégradation photocatalytique du MB en utilisant les couches minces de l'hématite. Les résultats montrent que tous les films ont une bonne capacité photocatalytique. Un film d'hématite plus épais, avec une granulométrie plus grande, a une meilleure efficacité photocatalytique en raison d'une bande plus petite et d'une surface plus rugueuse. Ce type de film mince aura le potentiel d'être utilisé dans les applications d'assainissement environnemental.

En outre, tous les films d'hématite (Figure I.12) présentent une bonne capacité photocatalytique sous irradiation à la lumière visible. L'activité photocatalytique des films d'hématite augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film. C'est parce que le film d'hématite avec une épaisseur plus épaisse a une surface plus rugueuse, fournissant plus de sites de réaction pour la photocatalyse. Une autre raison est qu'un écart de bande inférieur d'un film d'hématite générerait plus de paires d'électrons-trous sous l'éclairage de lumière visible pour améliorer l'efficacité photocatalytique. La constante de vitesse photocatalytique des films d'hématite varie de 0.052 à

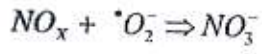
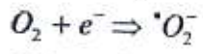
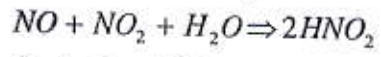
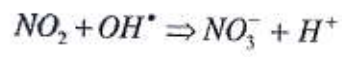
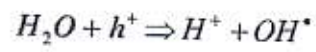
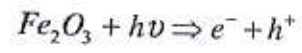
$0.068 \text{ min}^{-1}$ . Cela suggère que le film d'hématite est un photocatalyseur supérieur sous irradiation à la lumière visible.



**Figure 1.12 :** Traitement de l'efficacité photocatalytique par rapport au temps de dégradation des films d'hématite pour différentes épaisseurs :  
 1H : 172 nm, 2H : 367 nm, 3H : 553 nm [56].

R. Sugranéz [62] ont utilisé les nanoparticules de l'hématite comme un nouveau photocatalyseur pour la décontamination des gaz toxiques  $\text{NO}_x$ . Le processus  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$  signifie l'oxydation des gaz toxiques  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2^-$  et leur rétention comme  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_3^-$ . Le mécanisme proposé d'oxydation photochimique et la prise de gaz  $\text{NO}_x$  impliquent la participation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec l'oxygène, l'eau et le rayonnement UV-visible de l'atmosphère. Ce mécanisme suit le procédé de  $\text{NO-NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  photo-oxydation, à partir duquel les gaz  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  toxiques sont conservés sous forme de surface de particules par  $\text{HNO}_2/\text{NO}_3^-$  sur l'hématite.

La paire de charges mobiles produites peut atteindre la surface de la particule semi-conductrice et initier le processus redox. Sur la surface de la particule  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  réagit avec  $h^+$  pour produire un radical hydroxyle. Par la suite, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) conduisent à l'oxydation du  $\text{NO}$  au  $\text{NO}_2$ , qui produit à son tour des nitrites et des nitrates. De plus, l'électron photoexcité dans la bande de conduction peut réagir avec de l'oxygène pour former des superoxyderadicaux et cette espèce réactive d'oxygène peut participer à l'oxydation finale des ions  $\text{NO}_x$  nitrate comme montrent les réactions chimiques suivantes :



## Références

- [1] A. Ahmed Abdelhakim, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri, Université de Constantine I (2015).
- [2] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim and M. J. Kim, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 91-99.
- [3] R. Chiarizia and E. P. Horwitz, 27 (1991) 339-360.
- [4] Bruno Mauvernay, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III (2007).
- [5] Richard B. Frankel, "*Iron oxides, from nature to applications*", Ed. Damien Faivre (2016).
- [6] <http://geology.com/minerals/hematite.shtml>
- [7] Remache Wassila, Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri, Université de Constantine I (2011).
- [8] Mohamed El Amine Kribèche, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle LMD, Université des frères Mentouri Constantine (2016).
- [9] H. J. Rösler, *Crystal Research and Technology*, 18 (1983) 422.
- [10] L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 781-790.
- [11] R. L. Blake, T. Zoltai, R. E. Hessevick, L. W. Finger, *Refinement of hematite crystal structure*. Report of investigation, US Bureau of Mines, 7384 (1970).
- [12] Odile Bezencent, Thèse de Doctorat, Université Paris-VI (2008).
- [13] Tables Internationales de Cristallographie, n°167,1995.
- [14] Sophie Meillon, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Orsay (1996).
- [15] N. Ozer and F. Tepehan, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 56 (1999) 141.
- [16] G. Zotti, G. Schiavon and U. Casellato, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 385.
- [17] M. Gartner, M. Crisan, A. Jitianu, R. Scurtu, R. Gavrila, I. Oprea, *J. Sol-Gel. Sci. Technol* 26 (2003) 745.
- [18] N. Beermann, L. Vayssieres, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2456.
- [19] Alamelu. K. Ramasami, T.N. Ravishankar, K. Sureshkumar , M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, T. Ramakrishnappa, Geetha. R. Balakrishna, *Journal of Alloys and Compounds*, 671 (2016) 552-559.
- [20] A. A. Akl, *Appl. Surf. Sci.*, 233 (2004) 307.
- [21] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M.A. Lamrani, M. Regragui, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1823.
- [22] R. M. Cornell, U. Schwertmann, "*The iron oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrence, Uses*", Wiley-VCH (2003).

- [23] T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78 (1996) 103-106.
- [24] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 69, (2004) 165107.
- [25] J. Fonseca de Lima, R. Figueredo Martins, C. Roberto Neri, O. Antonio Serra, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 9006-9009.
- [26] Z. Zhang, C. Boxall, G. H. Kelsall, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73 (1993) 145-163.
- [27] L. A. Marusak, R. Messier and W. B. White, *J. Chem Solids*, 41 (1980) 981-984.
- [28] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *ACS Nano*, 3 (2009) 3749-3761.
- [29] A. Banerjee, S. Patra, M. Chakrabarti, D. Sanyal, M. Pal and S.K. Pradhan, *ISRN Ceramics* 2011, Article ID 406094: doi:10.5402/2011/406094.
- [30] N. Beermann, L. Vayssieres, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2456.
- [31] N. Ozer and F. Tepehan, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 56 (1999) 141.
- [32] G. Zotti, G. Schiavon and U. Casellato, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 385.
- [33] E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen and R. E. Rocheleau, *Thin Solid Films*, 466 (2004) 307.
- [34] P. Mallick, B. N. Dash, *Nanoscience and Nanotechnology* 2013, 3(5): 130-134.
- [35] E. J. W. Verwey, *Zeitschr Kristallographie Bd*, 91, S65 (1935).
- [36] G. Hägg, *Z. physik Chem*, B29 (1935) 95.
- [37] K. P. Sinha et A. P. B. Sinha, *Z. Anorg. Chem*, 293 (1958) 228.
- [38] R. Chevalier, *Ann. Physique*, 18 (1943) 258.
- [39] L. Néel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137-138.
- [40] E. P. Wohlfarth, "*Ferro-magnetic Materials*", 2 (1980) 430.
- [41] J. Huggett and G. Chaudron, *C. R.*, 186 (1928) 1617.
- [42] J. Huggett, *Ann. Chem*, 5 (1929) 627.
- [43] P. Ivanov and M. Mikhov, *J. Mag. Mag. Mat*, 104-107 (1992) 417-418.
- [44] G. A. Ferguson and M. Hass, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1130.
- [45] Ryuzo Veda and Kinichi Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, BE (1962).
- [46] C. G. Shull, W. A. Strauser and E.O. Wollan, *Phys. Rev.*, 83 (1951) 333.
- [47] N. Blum, A. J. Freeman, J. W. Shaner and L. Grodzins, *J. Appl. Phy*, 36 (1965) 1169.
- [48] <http://bijoux-hematite.e-monsite.com/boutique/hematite-vertus-et-proprietes>.
- [49] N. Serpone, D. Dondi and A. Albini, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 794-802.

- [50] T. Lindgren, H. Wang, Beermann , Sol Energy Mater Sol Cells, 71 (2002) 231.
- [51] R. Weisseleder, A. Bogdanov, E. A. Neuwelt, and M. Papisov, Adv. Drug Delivery. Rev. 16, 321 (1995).
- [52] A. S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R.Sohr, B. Sander, A. J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt and D. Huhn, Cancer Research, 56 (1996) 4686.
- [53] S. Baruah, S. K. Pal, J. Dutta, Nanosci. Technol. Asia, 2 (2012) 90-102.
- [54] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao and B.V.R. Chowdari, Chem. Rev, 113 (2013) 5364.
- [55] M. Pelino, C. Cantalini and M. Faccio, Act. Passiv. Electron. Components, 16 (1994) 69–87.
- [56] Y. H. Chen and K. J. Tu, Int. J. Photoenergy (2012), <http://dx.doi.org/10.1155/2012/980595>.
- [57] M. Busch, M. Gruyters and H. Winter, Surf. Sci, 600 (2006) 4166.
- [58] N. Serpone, D. Dond and A. Albin, Inorganica Chimica Acta, 360 (2007) 794-802.
- [59] Z. D. Draelos, Clinics in Dermatology, 19 (2001) 424-430.
- [60] T. Hoang-Minh, T. L. Le, J. Kasbohm and R. Gieré, Applied Clay Science, 48 (2010) 349-357.
- [61] Y. H. Chen and C. Lin, Phys. Chem. Minerals, 41(2014)727-736.
- [62] R. Sugranéz, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, L. Sánchez, Applied Catalysis B: Environmental, 165(2015) 529-536.

# **Chapitre 2**

**Elaboration des couches minces de  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn  
et techniques de caractérisation  
utilisées**

## II.1 Introduction

Dans les années 80, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique.

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques.

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.

La méthode sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux et polymères. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées.

## II.2 Méthodes de déposition des couches minces par voie sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules deux méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée : le spin-coating et le dip-coating [1].

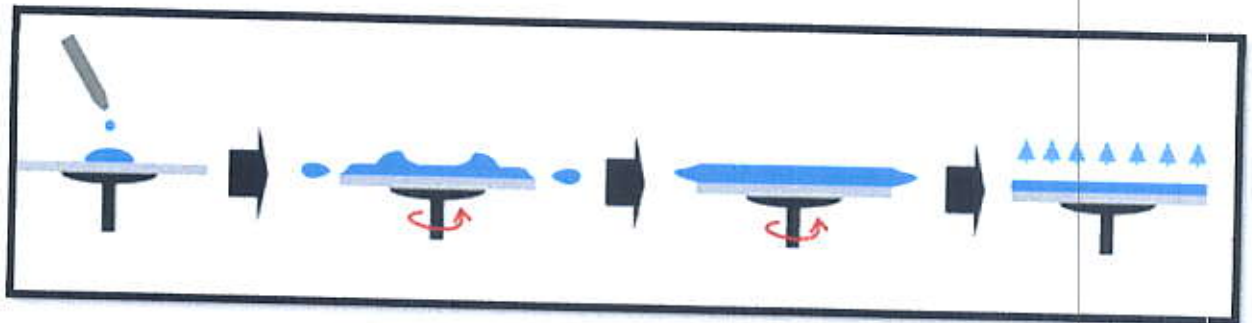
### II.2.1 Spin-coating ou centrifugation

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre grandes phases (Figure II.1) [2] :

- 1- Le dépôt de la solution : une quantité de solution est déposée sur le substrat le plus près possible de l'axe de rotation.
- 2- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat sous l'action des forces centrifuges.



- 3- La rotation à vitesse constante : elle permet l'éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes et la progressive de l'épaisseur du film. Plus la vitesse et le temps de rotation sont importantes plus l'épaisseur du film déposé sera mince. Cette phase dure d'une dizaine de secondes à plusieurs minutes.
- 4- L'évaporation du solvant : l'évaporation du solvant les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



*Figure II.1 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating : les quatre étapes de dépôt.*

L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposée : Meyerhofer [3] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur ( $h$ ) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3 \eta e}{2 \rho \omega} \right)^{1/3}$$

avec :

$c$  : une constante.

$e$  : la vitesse d'évaporation.

$\eta$  : la viscosité de la solution.

$\omega$  : la vitesse de rotation.

$\rho$  : la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser des films en fixant la vitesse de rotation.

## II.2.2 Trempage-tirage ou dip-coating

La technique de trempage ou « dip-coating » est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet d'obtenir des dépôts de films très homogènes sur des substrats de grande taille, d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et de contrôler l'épaisseur.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur régulière (Figure II.2). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme [4].

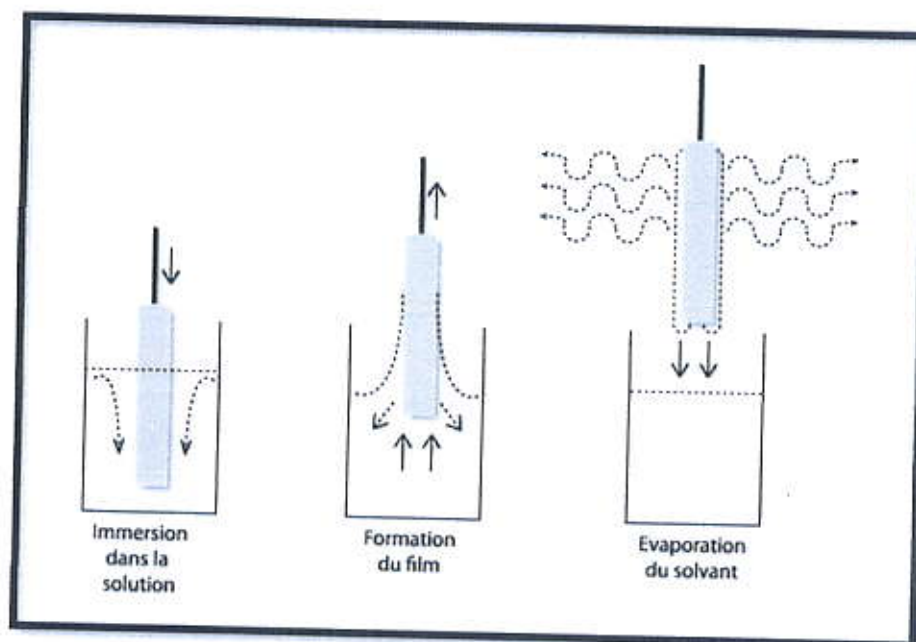


Figure II.2 : Dépôt de couches minces par dip-coating.

## II.3 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

### II.3.1 Avantages du procédé sol-gel

- ✓ Faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ✓ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs [5].

- ✓ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

### II.3.2 Limites du procédé sol gel

- ✓ Cout des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✓ Maitrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ✓ Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

## II.4 Elaboration des couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui résultent à la formation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en couches minces. Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, à la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### II.4.1 Préparation des solutions

Les couches minces sont élaborées en milieu liquide par la voie sol-gel. Le processus que nous avons retenu est le spin-coating.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur. Nous limiterons donc à la description de ces solutions. Les solutions des dépôts sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour élaborer l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé par le procédé sol-gel, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

1. Deux précurseurs (source de Fe et Mn), qui sont le nitrate de fer(III) nonahydraté et le Chlorure de manganèse (II) tétrahydraté.
2. Le monoéthanolamine est utilisé pour stabiliser les précurseurs précédents.
3. Le solvant : l'éthanol, il occupe le plus grand volume. Le précurseur est peu soluble dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec le solvant. Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final).

Les propriétés physiques des produits chimiques utilisés sont regroupées dans le tableau suivant :

<i>Produit chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</i>
Nitrate de fer(III) nonahydraté	FeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .9H <sub>2</sub> O Ou Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9 H <sub>2</sub> O	403.95	1.735
Chlorure de manganèse (II) tétrahydraté	MnCl <sub>2</sub> .4 H <sub>2</sub> O	197.91	2.01
Monoéthanolamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	60.08	1.015
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	0.789

#### II.4.2 Préparation de la solution de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur

Pour élaborer les couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur, une solution de molarité 0.7 M diluée dans 3 mL a été préparée par la dissolution de nitrate de fer(III) nonahydraté dans l'éthanol. L'ajout de quelques gouttes du monoéthanolamine (MEA), avec une proportion molaire  $n_{\text{MEA}}/n_{\text{nitrate}}=1$ , augmente la solubilité du nitrate de fer(III) nonahydraté dans le solvant et conduit à une solution rouge brique. La solution a été soumise à une agitation magnétique à la température ambiante pendant 2 h.

La masse du nitrate de fer(III) nonahydraté équivalente à cette concentration est 0.85 g et le volume du monoéthanolamine est égal à 0.01 mL.

#### II.4.3 Préparation des solutions de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé Mn

Afin de préparer la solution dopée manganèse, nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de la solution pure. Notons que les deux précurseurs le nitrate de fer(III) nonahydraté et le chlorure de manganèse (II) tétrahydraté ont été dissous dans le même solvant. La solution a été soumise à une agitation magnétique à la température ambiante pendant 2 h.

Pour le dopage des couches de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , on a utilisé des solutions de différentes concentrations dont les masses du dopant sont calculées comme suit :

- Une masse  $m'$  de 1 % de chlorure de manganèse tétrahydraté est :

$$m' = 197.91 \times \frac{0.7 \times 3}{1000} \times 0.01 = 197.91 \times 0.0021 \times 0.01 = 0.0042 \text{ g}$$

- Une masse  $m'_x$  de  $x$  % de chlorure de manganèse (II) tétrahydraté est calculée à partir de  $m'$  comme suit :

$$m'_x = m' \times x$$

Le tableau suivant regroupe les masses de chlorure de manganèse tétrahydraté utilisées pour différents taux de dopage :

Taux de dopage (%)	1	2	3	4	5	6
$m'_x$ (g)	0.0042	0.0084	0.0126	0.0168	0.0210	0.0252

## II.5 Choix et nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration des couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la concentration et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité.

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé de substrat du verre. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface du substrat est comme suit :

- 1- Immersion dans un bain d'acétone pendant 10 minutes.
- 2- Rinçage à l'eau distillée.
- 3- Immersion dans un bain d'éthanol pendant 10 minutes.
- 4- Immersion dans un bain d'eau distillée pendant 10 minutes.
- 5- Séchage des lames.

## **II.6 Dépôt des couches minces**

Le dépôt des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sur le substrat de verre par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif spin-coating au sein du laboratoire d'étude des matériaux (LEM). En ce qui concerne la technique de spin-coating ou centrifuge, le substrat destiné au dépôt est placé sur un support tournant. Ensuite, on dépose quelques gouttes de la solution préparée au centre de la plaquette par une seringue pendant la tournette. L'épaisseur de la couche est notamment fonction de la vitesse de centrifugation, de la concentration de la solution et du volume de la solution déposée. Le paramètre de la concentration de la solution étant fixé, on peut aisément choisir une vitesse de centrifugation voulue pour une épaisseur de couche désirée. La durée de rotation est de quelques secondes, puis pour chaque couche, on sèche l'échantillon sur une plaque chauffante à une température 300 °C pendant 20 min.

## **II.7 Traitement des couches minces**

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

### **II.7.1 Séchage des couches minces**

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nos échantillons ont été séchés à 300 °C pendant une durée de 20 min.

### **II.7.2 Recuit thermique des couches minces**

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures

destructives suite à la relaxation du film. Les couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé ont subi un recuit à 550 °C pendant 1 h.

## II.8 Méthodes de caractérisation utilisées

### II.8.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plusieurs composés répertoriés (JCPDF). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

#### II.8.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg (Figure II.3) :

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

Où :

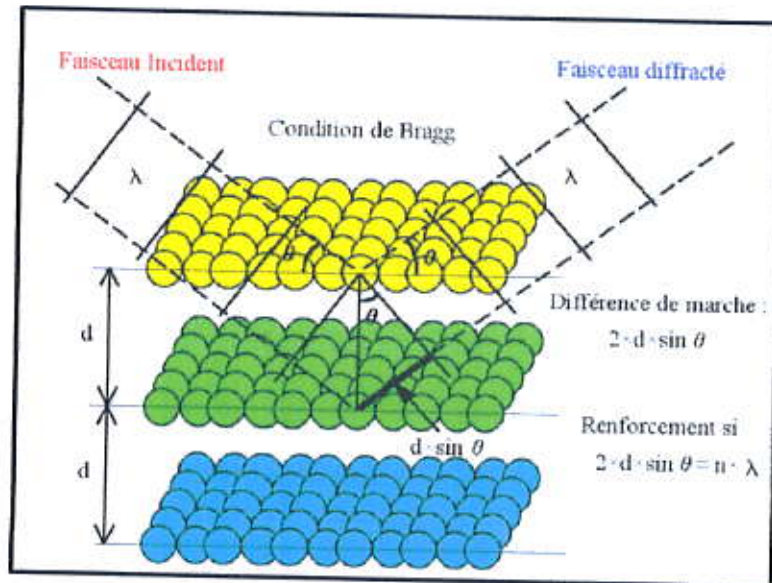
$d_{hkl}$  représente la distance interréticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\theta$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$ .



**Figure II.3 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre XPert MPD. Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation. Le détecteur donc tourne avec un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans ( $hkl$ ) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du diffractogramme avec les différents pics de diffraction.

### II.8.1.2 Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plans  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la loi de Bragg. La relation reliant les distances interréticulaires des plans ( $hkl$ ) aux paramètres cristallographiques du système hexagonal est la suivante :



$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille  $a$  et  $c$  expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée JCPDS.

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sont calculées à partir des diffractogrammes DRX pour le plan (110) et (104) respectivement, en utilisant la condition de Bragg et la distance interréticulaire du système hexagonal suivant les deux relations suivantes :

$$a (\text{\AA}) = \frac{\lambda}{\sin\theta} = \frac{1.5406}{\sin\theta}$$

$$c (\text{\AA}) = \frac{2}{\sqrt{\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} - \frac{1}{3a^2}}}$$

### II.8.1.3 Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir de la relation de Scherrer [6] :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\Delta(\text{rad}) \times \cos\theta} = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 180}{\Delta(^{\circ}) \times \pi \times \cos\theta}$$

$$\Rightarrow D(\text{nm}) = \frac{7,944}{\Delta(^{\circ}) \times \cos\theta}$$

Où  $D$  est la taille des cristallites et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\Delta$  est la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction (FWHM).

### II.8.1.4 Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Généralement, une contrainte totale à laquelle est soumis n'importe quel film est la somme de deux composantes : les contraintes intrinsèques dues aux impuretés et aux défauts dans le cristal, et les contraintes extrinsèques causées par la différence entre les coefficients de dilatations des couches déposées et du substrat. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d_{hkl}$ ,

et donc décaler la position des pics de diffraction. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon.

La comparaison de la valeur obtenue de la position du pic avec la valeur théorique de la fiche JCPDS, donne les informations sur le type de contrainte (extensive ou compressive) agissant sur la couche mince (Figure II. 4). Nous rappelons que lorsque les contraintes sont extensives, elles ont une valeur positive. Dans le cas contraire, les contraintes sont compressives lorsqu'elles ont un signe négatif.

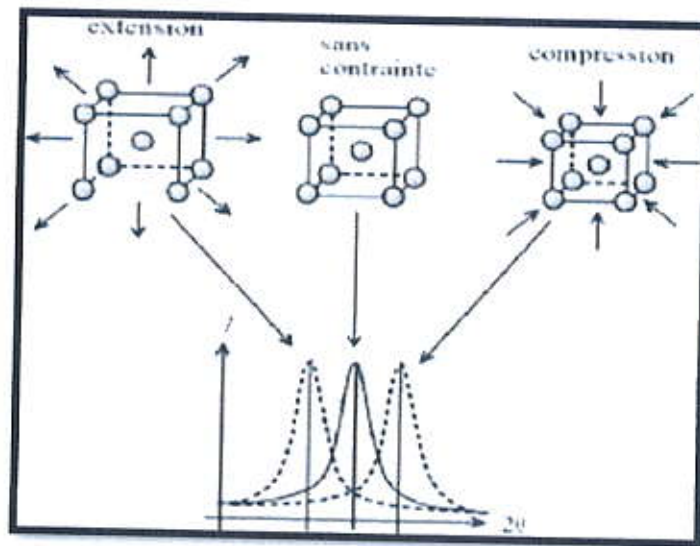


Figure II.4 : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

### II.8.2 Spectrophotométrie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5. Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (290-1000 nm). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'épaisseur.



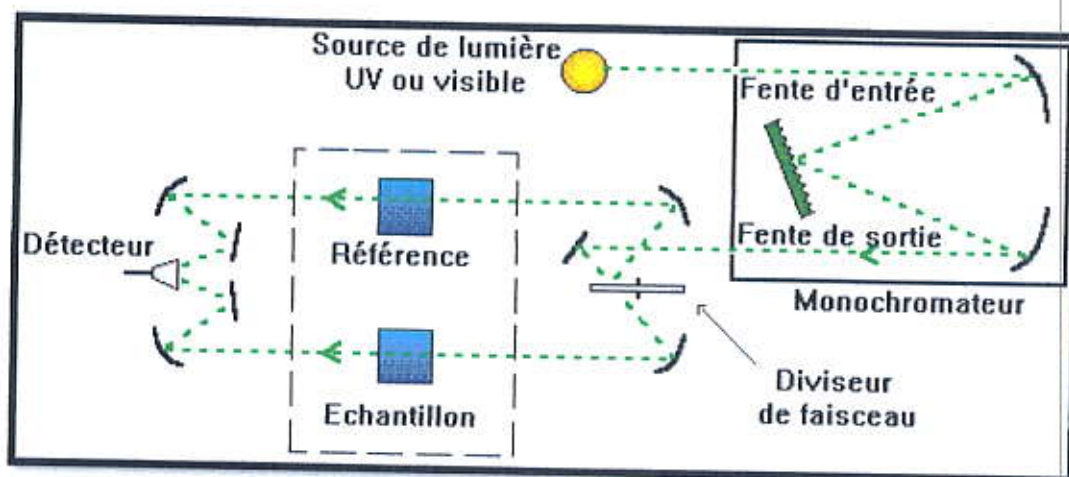


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis.

### II.8.2.1 Spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.6, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

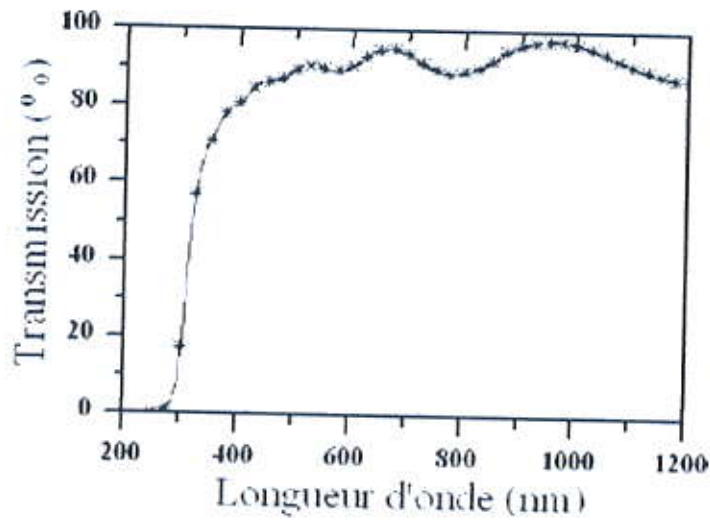


Figure II.6 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

### II.8.2.2 Calcul du gap optique

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est d'une caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable.

Au cours de ce travail, nous allons déterminer les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de dérivée. Dans cette étude a pour but d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique et même d'avoir une meilleure visibilité des phénomènes qui se déroulent dans le domaine de saut de transmittance (zone hachurée de la Figure II.7).

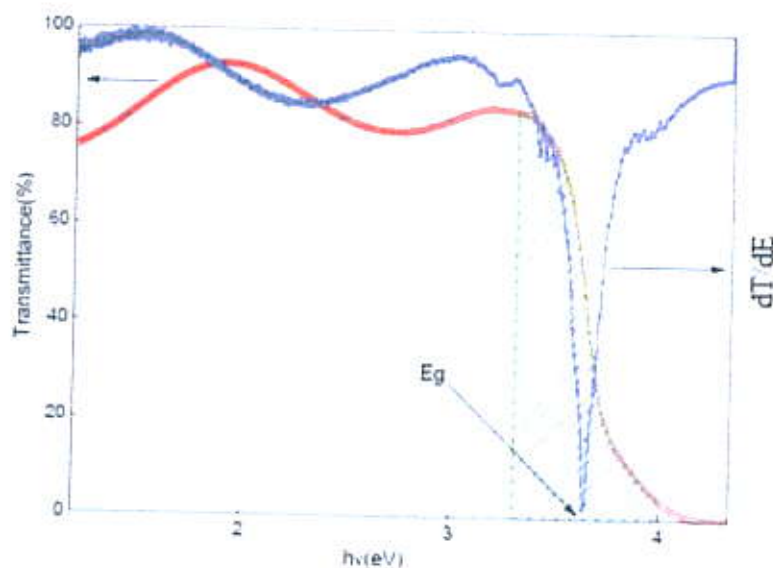


Figure II.7 : Méthode de dérivée pour la détermination du gap optique.

### III.8.2.3 Calcul de l'indice de réfraction $n$

L'indice de réfraction d'un milieu, est un nombre décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci (le pouvoir à ralentir et à dévier la lumière). L'indice de réfraction d'une matière (souvent noté  $n$ ) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ( $C = 33 \times 10^8$  km/s) et la vitesse de la lumière dans le corps  $v$  :  $n = c/v$ . Plus la lumière est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé.

L'indice de réfraction d'une couche mince d'un semi-conducteur est calculé à partir de la valeur du gap optique suivant la relation suivante [8] :

$$n = K \times (E_g)^C \quad \text{où } K = 3.3668 \text{ et } C = -0.32234$$

### II.8.2.4 Désordre (Energie d'Urbach)

Pendant la croissance des couches minces, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur impact. Par conséquent, les atomes dans le réseau de la couche ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Fe-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par la bande de valence  $E_v$  et la bande de conduction  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (Figure II.8). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Il est donc possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Ce dernier est lié au désordre par la loi d'Urbach suivant [9] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_u)}$$

où ( $E_u$  ou  $E_{00}$ ) correspond à la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

La valeur de  $\alpha$  est calculée à partir de la transmittance suivant la relation :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \text{Ln} \left( \frac{T}{100} \right)$$

En traçant  $\text{Ln } \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut trouver la valeur de  $E_u$  comme suit :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h \nu \left( \frac{1}{E_u} \right)$$

Où  $\frac{1}{E_u}$  représente la pente de la courbe  $\ln \alpha$  en fonction de  $h \nu$  (Figure II.9).

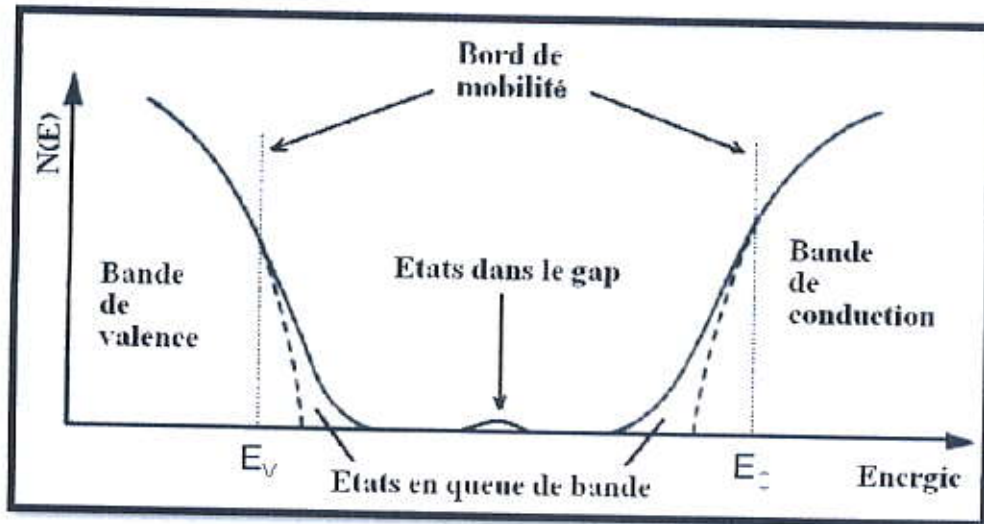


Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [10].

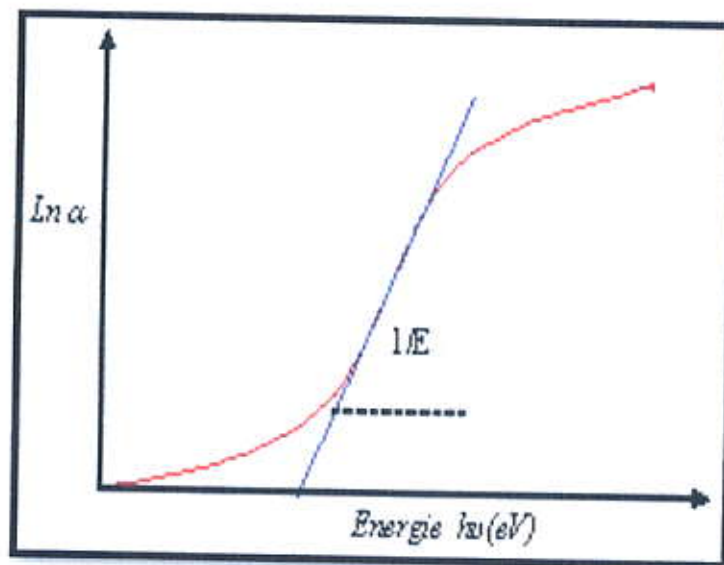


Figure II.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h \nu$ .

### II.8.3 Méthode des quatre pointes

La méthode 4 pointes (à bien distinguer de la méthode de Van der Pauw) est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner.

Le courant  $I$  est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension  $V$  est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance carrée  $R_{\square}$  entre les pointes 2 et 3 (Figure II.10).

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d R_{\square} \quad \text{où} \quad R_{\square} = \frac{V}{I}$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche mince.

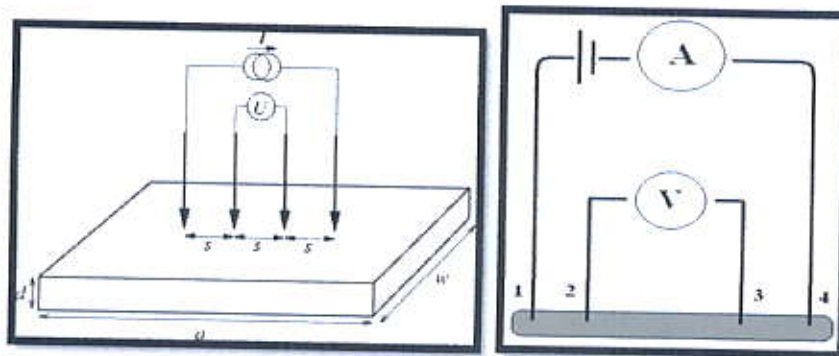


Figure II.10 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

## *Références*

- [1] L. C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [2] Manuel Houmard, Thèse de Doctorat, Institut polytechnique de Grenoble (2009).
- [3] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys, 49 (1978) 3993.
- [4] Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1 (2003).
- [5] A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences. 13 (2011) 251–256.
- [6] Fouzia Zehani and Hanane Zaioune, Acta physica Polonica A. 123 (2013) 312-313.
- [7] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France (2004).
- [8] K. Kumar and J. K. Singh, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 48 (2010) 571-574.
- [9] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [10] Jérôme Damon-Lacoste, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique de Grenoble (2007).



# **Chapitre 3**

## **Résultats et discussions**

Pour étudier l'effet du dopage sur les couches minces du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse, nous avons effectué des mesures structurales, optiques et électriques sur les couches minces élaborées.

### III.1 Caractérisation structurale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### III.1.1 Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches, les paramètres de maille et la taille des grains.

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre XPert MPD du laboratoire de cristallographie (LC) de l'université des frères Mentouri de Constantine 1, en utilisant la source des rayons X de l'anticathode du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Le diffractogramme des rayons X d'une poudre de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  selon la table JCPDS 33-0664 est illustré sur la figure III.1. C'est à partir des données de ce diffractogramme de diffraction, propre au  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons.

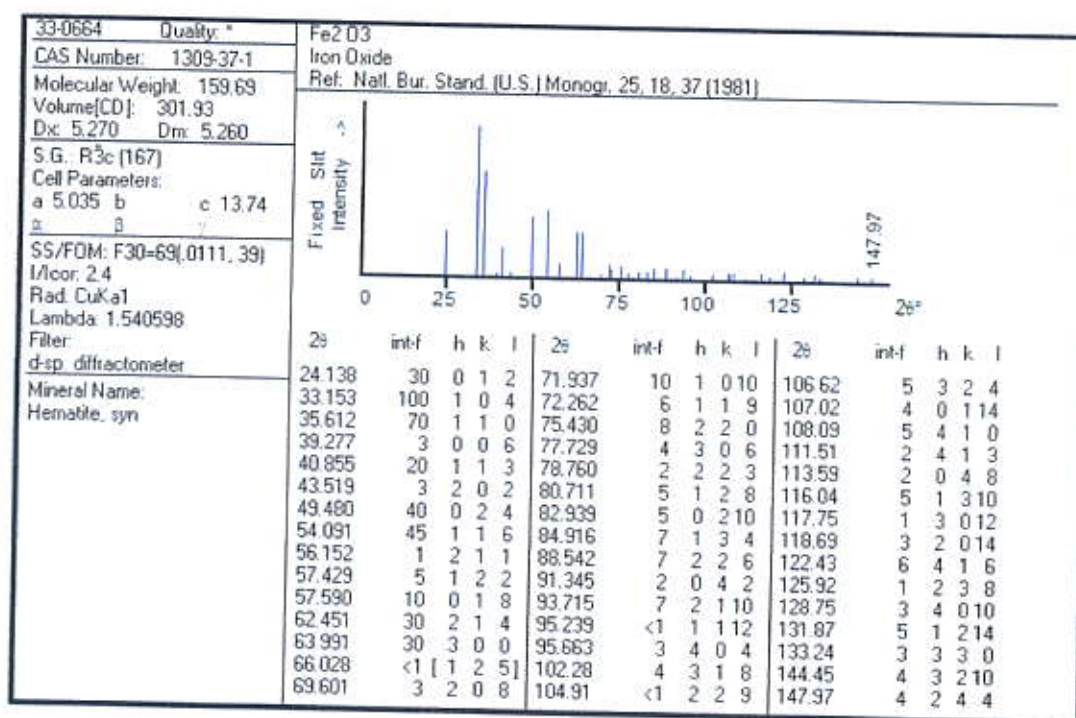


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fiche JCPDS 33-0664).

La figure III.2 montre les diffractogrammes des rayons X pour les couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse. Les pics de ces diffractogrammes indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins de structure trigonale de type corindon (JCPDS 33-0664), avec une orientation préférentielle suivant le plan (104). En outre que tous les diffractogrammes représentent le même pic dominant. De plus, on remarque que seuls les pics liés à la structure de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont présents. Aucun pic indiquant la formation de quelques oxydes de fer ou une phase secondaire n'a observé dans les diffractogrammes. Par ailleurs, on observe que l'intensité du pic (104) est faible et elle diminue lorsque le taux du dopage augment (Figure III.3). Ceci montre que la taille des grains des couches minces est petite et la qualité cristalline des couches minces est dégradée. D'autre part, la comparaison entre les différents diffractogrammes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé, montre le décalage de la position de l'angle de diffraction du pic (104) vers les petites valeurs pour tous les taux du dopage, comme montre le tableau III.1. Ceci permet de conclure que la maille de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans les couches élaborées est dans un état d'extension à cause de l'incorporation du dopant dans le réseau cristallin de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en position substitutionnelle ou interstitielle.

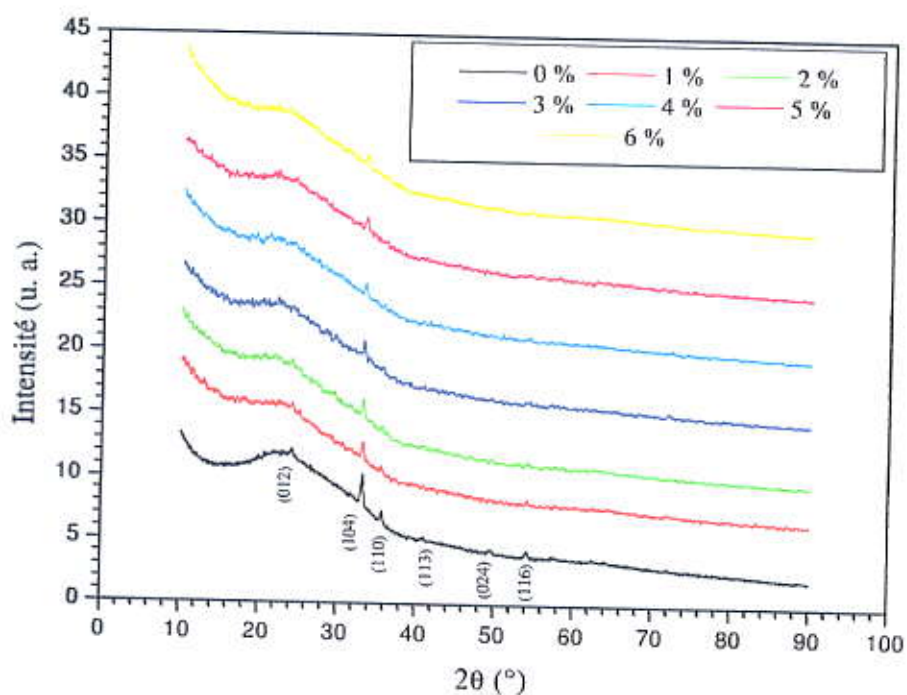
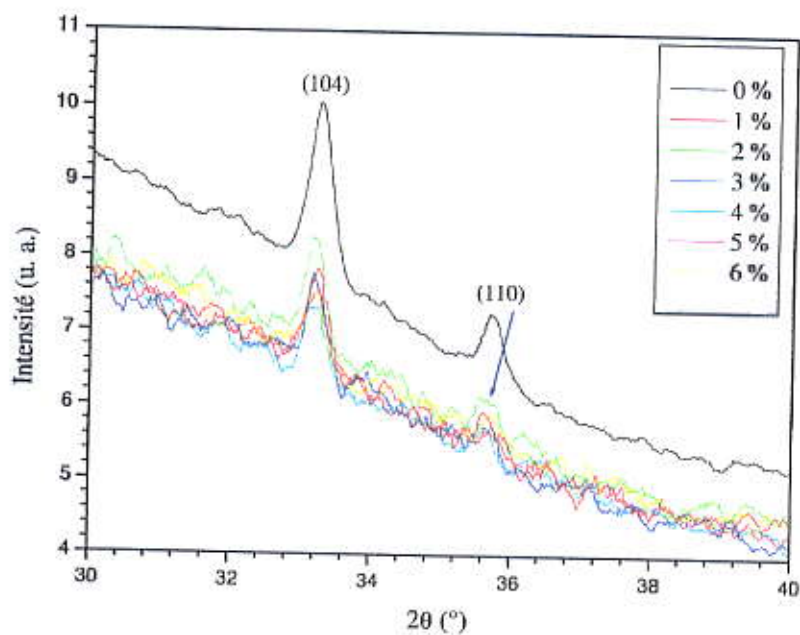


Figure III.2 : Diffractogrammes des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn.



**Figure III.3 :** Variation de l'intensité de deux pics (104) et (110) en fonction du taux de dopage.

**Tableau III.1 :** Valeurs de  $2\theta$  du pic (104) des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour différents taux de dopage

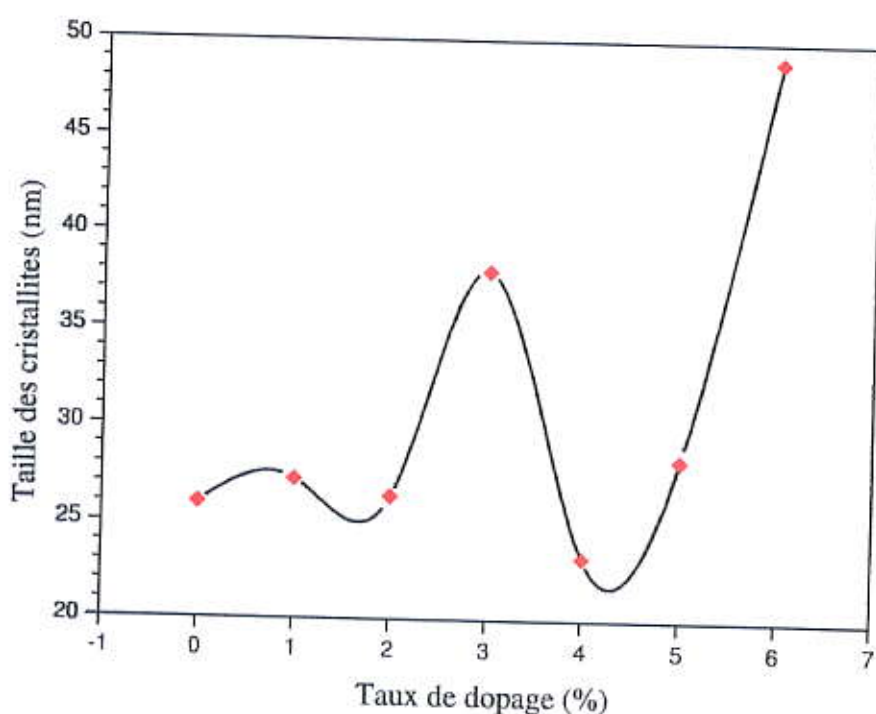
Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$2\theta(^{\circ})$	33.233	33.197	33.168	33.182	33.184	33.187	33.176

### III.1.2 Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites pour le plan (104) des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse a été estimée à l'aide de la diffraction des rayons X grâce à la formule de Debye-Scherrer (Voir le chapitre 2). Les calculs obtenus sont représentés dans le tableau III.2. On voit que les tailles trouvées sont faibles de l'ordre du nanomètre dont elles varient entre 23 et 49 nm pour tous les films minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé.

**Tableau III.2 : Tailles des cristallites des films minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour différents taux du dopage.**

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$2\theta$ (°)	33.233	33.197	33.168	33.182	33.184	33.187	33.176
$\Delta$ (°)	0.3187	0.30447	0.31428	0.21798	0.35658	0.29299	0.16913
$D$ (nm)	26	27.23	26.37	38	23.24	28.29	49



**Figure III.4 : Tailles des cristallites des films de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn.**

### III.1.3 Calcul des paramètres de maille $a$ et $c$

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  des films minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse sont calculées à partir des diffractogrammes des rayons X pour le plan (110) et (104), respectivement (Voir le chapitre 2). Les résultats du calcul sont consignés dans le tableau III.3. On remarque une légère augmentation de deux paramètres  $a$  et  $c$  après le dopage. Ce que prouve que la maille du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est dans un état d'extension dans toutes les

directions à cause du dopage. Cette différence est habituellement rapportée dans les travaux antérieurs, et pourrait être due à l'incorporation des atomes dopants en positions substitutionnelles ou interstitielles [1, 2]. On peut aussi constater que la grande taille du manganèse ( $r_{Mn^{2+}} = 0.08 \text{ nm}$ ) par rapport à celle du fer ( $r_{Fe^{3+}} = 0.064 \text{ nm}$ ) est à l'origine de la dilatation de la maille.

**Tableau III.3 : Valeurs des deux paramètres  $a$  et  $c$  des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn**

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$2\theta$ ( $^\circ$ ) (104)	33.233	33.197	33.168	33.182	33.184	33.187	33.176
$2\theta$ ( $^\circ$ ) (110)	35.731	35.634	35.627	35.603	35.572	35.705	35.706
$a$ ( $\text{Å}$ )	5.023	5.035	5.036	5.039	5.043	5.025	5.025
$c$ ( $\text{Å}$ )	13.715	13.725	13.743	13.728	13.720	13.748	13.756

## III.2 Caractérisation optique des couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur et dopé Mn

Afin de compléter nos analyses, nous avons corrélié les mesures structurales avec les mesures optiques. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu 1800 du laboratoire des techniques innovantes de préservation de l'environnement (ITIPE) de l'université de Constantine I, dans la gamme 290-1000 nm.

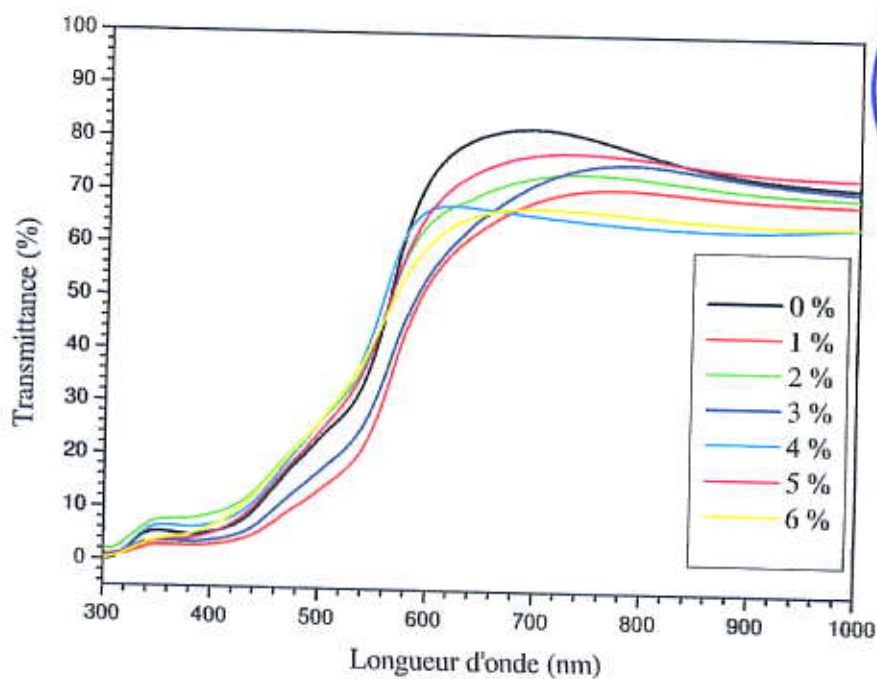
### III.2.1 Etude de la transmission optique

Les spectres de transmittance des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse sont illustrés sur la figure III.5. L'allure générale des spectres est identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

1. Une région de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 600 \text{ nm}$ ) dans les films de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La transmittance s'annule en dessous d'environ 600 nm. Cette coupure correspond au gap optique (bande interdite) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; tous les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés au lieu d'être transmis. Cette absorption est due à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. La variation de la

transmittance dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. On observe que la bande de transmittance est formée de plusieurs gaps qui sont attribuées aux transitions directes et indirectes dans le semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . On voit un décalage de la bande de transmittance vers les grandes longueurs d'onde pour le dopage 1 % ensuite vers les courtes longueurs d'onde à partir du taux du dopage 2 %.

2. Une région de forte transparence située entre 600 et 1000 nm, varie entre 70 et 80 %. Ces valeurs confèrent aux couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  le caractère de transparence dans le visible. La transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure III.5 :** Spectres de transmittance des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn pour différents taux de dopage.

### III.2.2 Calcul du gap optique

Le gap optique (la bande interdite)  $E_g$  des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn, a été déterminé à partir des spectres de transmittance. L'exploitation des spectres de transmittance selon la méthode de dérivée en utilisant le logiciel origin conduit à la détermination de l'énergie du gap. On note que toutes les courbes  $dT/dE$  montrent une forte bande située aux environs de 2.2 eV (Figure III.6). Cette valeur est due à la transition directe  $3d-3d$  ou  $e_g^\alpha \rightarrow t_g^\beta$  du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui est attribuée au gap optique  $E_g$  de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3].

L'effet de l'incorporation des atomes de manganèse sur le gap de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est apparaît dont on remarque un décalage de la bande interdite en présence de manganèse (Tableau III. 4 et Figure III.7). De plus, le gap a diminué à 2.181 eV pour le dopage 1 % ensuite il commence à augmenter. Ainsi, on voit aussi l'apparition des faibles bandes situées à 2.5, 2.65 et 2.75 eV qui sont assignées aux transitions indirectes entre les niveaux 2p de  $\text{O}^{2-}$  et 3d de  $\text{Fe}^{3+}$  [3].

*Tableau III.4 : Gap optique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn.*

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$E_g(\text{eV})$	2.191	2.181	2.200	2.187	2.214	2.194	2.200

L'accroissement du gap pour les couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopé manganèse à partir de 2 % du dopage est principalement due à l'effet de Burstein et Moss [4] qui fait augmenter le gap optique avec l'accroissement de la concentration des porteurs de charge (les électrons). Ceci est causé par le remplissage des états de la bande de conduction par les électrons issus de dopant dû à la faible densité d'états du semi-conducteur au voisinage du minimum de la bande de conduction (Figure III.8).

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap optique  $\Delta E_g$  qui est exprimé par la relation suivante [5] :

$$\Delta E_g = \frac{h}{8m^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$$

$h$ ,  $m^*$  et  $n$  sont respectivement, la constante de Planck, la masse effective de l'électron et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est principalement causée par la concentration des électrons libres.



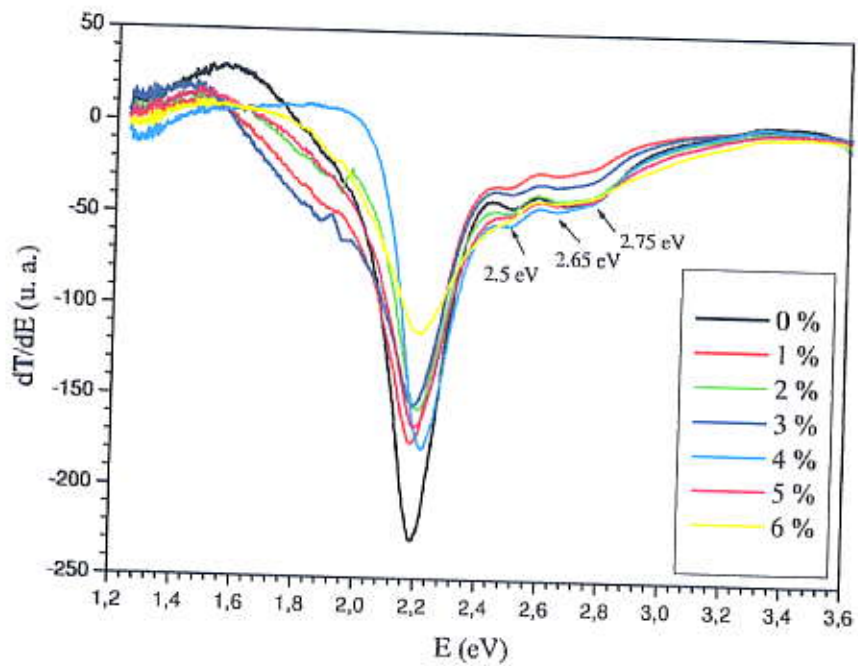


Figure III.6 : Courbes de dérivée des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour différents taux de dopage.

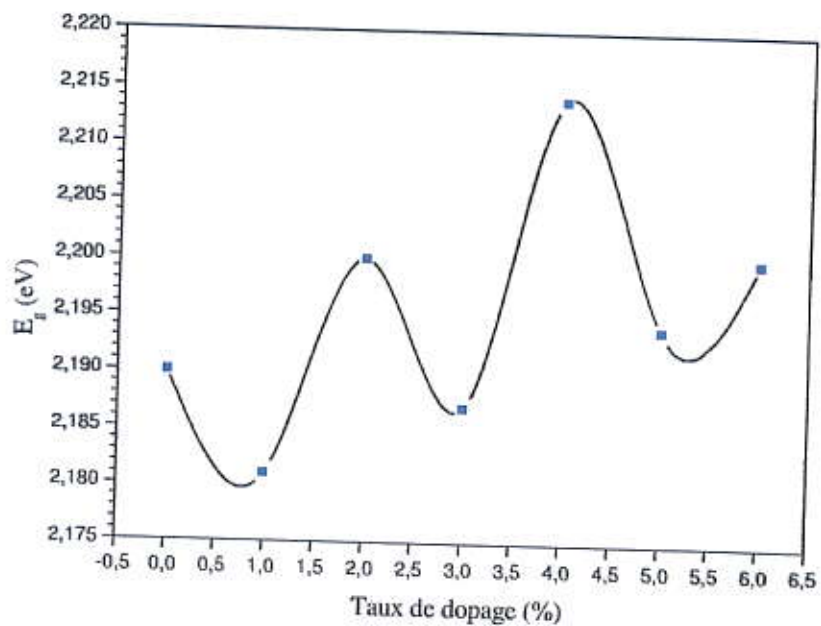
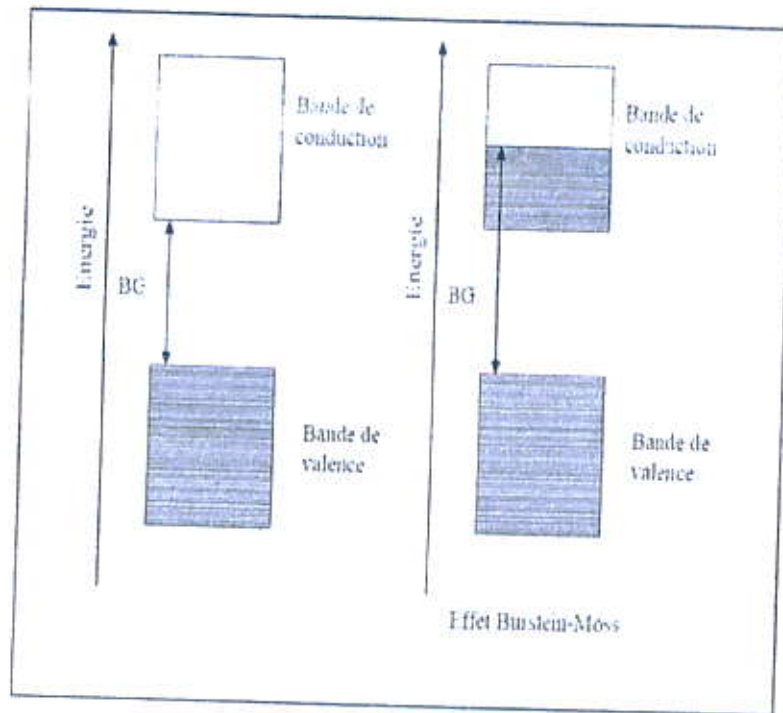


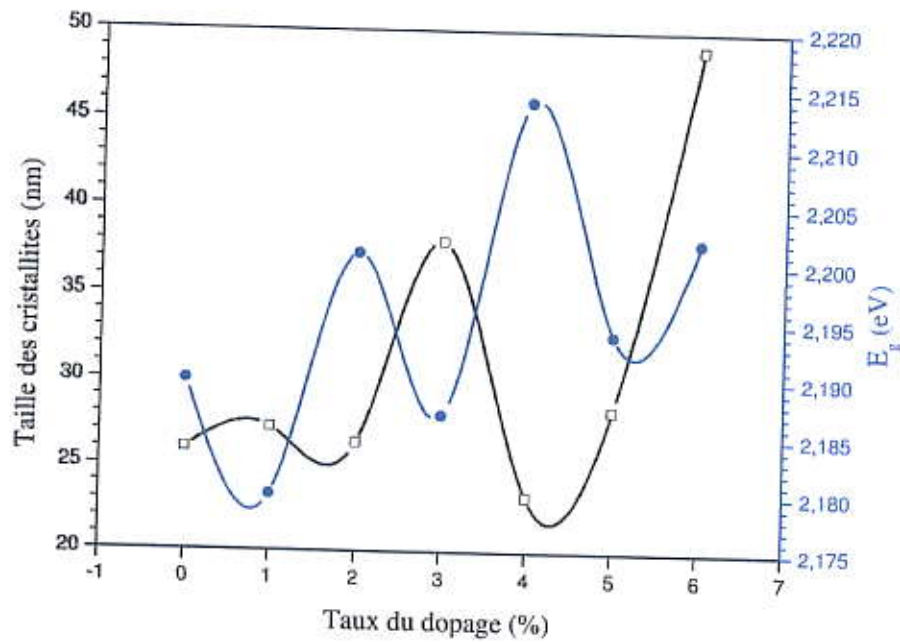
Figure III.7 : Variation du Gap optique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage.



**Figure III.8 :** Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur.

### III.2.3 Variation de la taille des cristallites et le gap optique

La figure III.9 représente la variation de la taille des cristallites et du gap optique en fonction du taux du dopage. On peut remarquer qu'une corrélation existe entre le gap optique et la taille des cristallites. En effet, lorsque la taille des cristallites diminue, le gap optique augmente. Ce comportement est assigné au phénomène du confinement quantique qui stipule qu'une diminution de la taille provoque l'augmentation du gap. Mais pour le pourcentage de dopage 6 %, il varie d'une manière similaire. Ceci est attribué aux charges en excès apportées par les cations de manganèse ou aux lacunes de l'oxygène [6].



*Figure III.9 : Variation de la taille des grains et de gap optique en fonction du taux de dopage.*

### III.2.3 Energie d'Urbach (désordre)

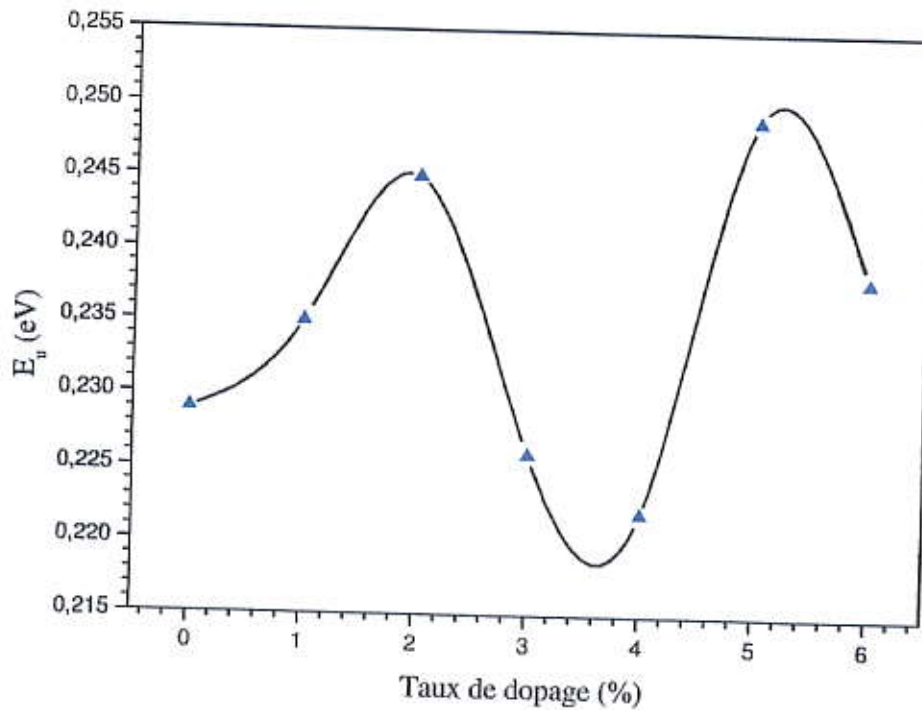
A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le désordre  $E_u$  dans les couches de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles de leurs valeurs idéales dans le réseau cristallin. Les écarts des liaisons sont considérés comme défauts de structure et se manifestent par l'apparition des états continus près du gap optique. Les valeurs de l'énergie d'Urbach  $E_u$  en fonction du taux du dopage en manganèse sont données dans le tableau III.5 et illustrées sur la figure III.10.

On note que l'énergie d'Urbach varie entre 0.222 et 0.249 eV. Elle croit pour les couches dopées 1-2 % puis elle diminue dans le cas du taux de deux dopages 3 et 4 % et elle augmente dans le cas du dopage 5 % ensuite après cette valeur, on voit une diminution de  $E_u$ .

En effet, le dopage entraîne la dégradation de la cristallinité de la couche de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et par conséquent l'augmentation du désordre. Ceci confirme l'incorporation des atomes de manganèse dans le réseau cristallin de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

*Tableau III.5 : Energie d'Urbach des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé Mn*

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$E_u$ (eV)	0.229	0.235	0.245	0.226	0.222	0.249	0.238



*Figure III.10 : Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du taux de dopage.*

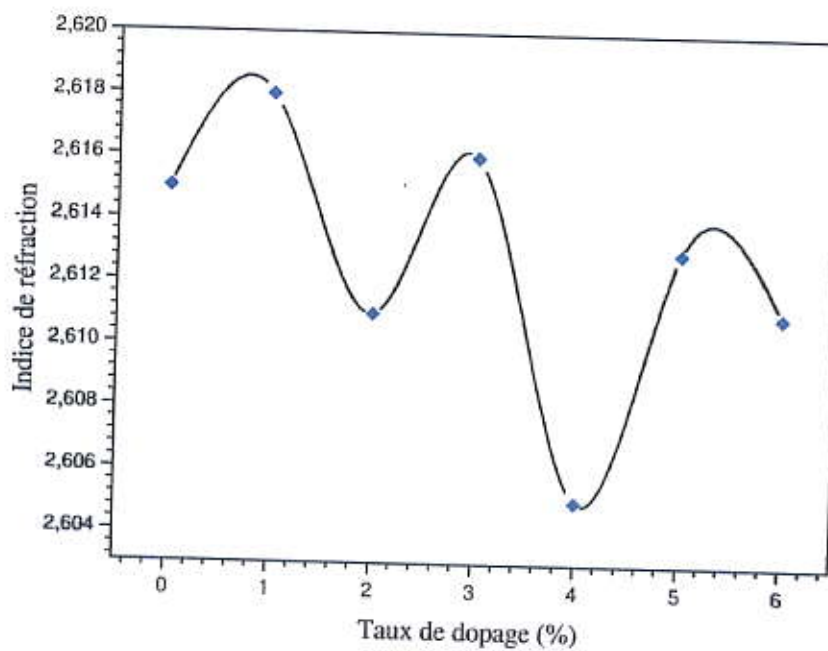
### III.2.4 Calcul de l'indice de réfraction $n$

Les calculs de l'indice de réfraction des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé sont regroupés dans le tableau III.6. On remarque que l'indice de réfraction augmente pour 1 % du dopage ensuite il diminue à partir de 2 % (Figure III.11).

Par ailleurs, la comparaison avec la valeur de l'indice de réfraction du semi-conducteur  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif qui varie entre 2.87 et 2.94, permet de déduire une diminution de l'indice de réfraction des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées à cause de la faible taille des cristallites obtenue qui est de l'ordre du nanomètre.

**Tableau III.6 : Indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn.**

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$E_g$ (eV)	2.191	2.181	2.200	2.187	2.214	2.194	2.200
$n$	2.615	2.618	2.611	2.616	2.605	2.613	2.611



**Figure III.11 : Indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage.**

### III.3 Caractérisation électrique des couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur et dopé Mn

Pour la mesure de la résistivité électrique de nos couches, nous avons utilisé la méthode des quatre points de laboratoire d'étude des matériaux (LEM). L'épaisseur des couches minces est calculée au laboratoire de Génie de L'Environnement de l'université de Bejaia. Les résultats numériques des calculs de la résistivité  $\rho$  en fonction du taux du dopage sont donnés dans le tableau III.7.

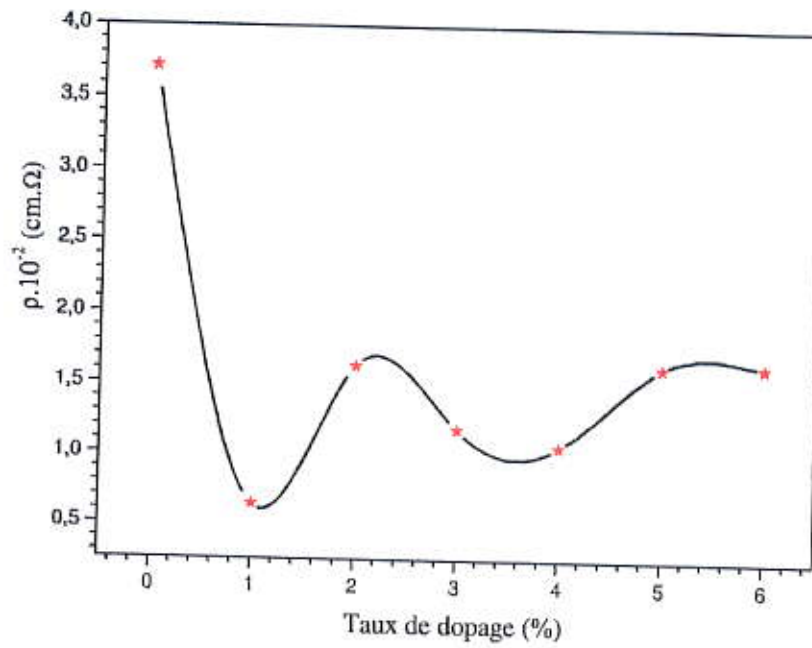
Tableau III.7 : Résistivité électrique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Mn.

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
Epaisseur (nm)	331						
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	247.411	42.705	108.980	87.883	70.891	109.218	109.786
$\rho \times 10^{-2}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	3.71	0.64	1.63	1.18	1.06	1.63	1.64

La figure III.12 montre les résultats de la résistivité électrique en fonction du taux du dopage. Après le dopage, on remarque une diminution de la résistivité dans la gamme 0-1 %, ensuite elle croit de nouveau après 2 % du dopage.

La diminution de la résistivité, peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs qui sont incorporés dans les remplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Fe}^{3+}$  [7]. En effet, l'augmentation de la concentration en manganèse produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité des électrons résultants de l'excès en manganèse. En outre, l'incorporation des atomes augmente le nombre de joints de grains qui jouent le rôle de barrière contre la mobilité des porteurs. De plus, le joint de grains est une structure complexe constituée de quelques couches d'atomes en désordre. Ces liaisons, incomplètes entre les atomes, induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres bougeant d'une cristallite à une autre et par conséquent, augmentent la résistivité électrique du film.

S. S. Shinde et al ont calculé la résistivité électrique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur, élaborées par la méthode de spray pyrolyse. La valeur de la résistivité électrique obtenue est égale à 2.8 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [8]. Cette valeur est très grande en comparaison avec nos résultats. Ceci permet de déduire que la méthode de spin-coating permet d'obtenir des faibles valeurs de la résistivité électrique pour le semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



*Figure III.12 : Variation de la résistivité électrique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage.*

### III.4 Conclusion

A partir des propriétés optiques et structurales et la résistivité électrique, on peut déduire que le dopage 1 % est le meilleur dopage qui permet d'obtenir les meilleurs résultats.

## *Références*

- [1] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 30. 60, p. 3240 (1984).
- [2] H. Kin, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, D. B. Chresey, *Thin Solid Films*. 798, p. 377 (2000).
- [3] A. K. Ramasami, T. Ravishankar, K. Sureshkumar, M. Reddy, B. Chowdari, T. Ramakrishnappa, G. R. Balakrishna, *Journal of Alloys and Compounds*, 671 (2016) 552-559.
- [4] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93, p. 632 (1954).
- [5] M.G. Ambia, M.N. Islam, M.O. Hakim, *J. Master. Sci.* 29, p. 6575 (1994).
- [6] Yazid Bouznit, Thèse de Doctorat en sciences, Université de Jijel (2013).
- [7] S. S. Lin, J. L. Hung, P. Sajgalik, *Surf. Technol.* 185, p. 254 (2004).
- [8] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *Journal of Semiconductors*, 32 (2011) 1-8.



# Conclusion générale



Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces à base de l'oxyde de fer pur et dopé manganèse, synthétisées par la méthode de sol-gel. Ceci nous a permis une meilleure compréhension de certaines propriétés de ces matériaux.

Les couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé ont été déposées sur des substrats de verre, à partir de la méthode de spin coating. Les solutions utilisées ont été préparées à partir du nitrate de fer(III) nonahydraté, dissolvant dans de l'éthanol comme solution de départ. Ces solutions ont été stabilisées en utilisant le monoéthanolamine. Pour la source du dopage en manganèse, nous avons choisi le chlorure de manganèse(II) tétrahydraté.

Pour déterminer les caractéristiques structurales, électriques et optiques des couches du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopés Mn, nous avons utilisé un ensemble des techniques d'analyse : la spectroscopie de transmission UV-visible, la diffraction des rayons X et la méthode des quatre pointes. Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Les résultats de la diffraction des rayons X ont confirmé la formation du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de structure rhomboédrique de type corindon avec une orientation préférentielle suivant le plan (104) et un déplacement des pics de diffraction vers les petits angles lorsque le taux du dopage augmente. Le calcul de deux paramètres  $a$  et  $c$  de la maille pour les couches dopées a montré des valeurs légèrement supérieures à celle des couches pures. Ceci permet de déduire que la maille de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  après le dopage est dans un état d'extension. Les diffractogrammes des rayons X ont permis aussi de calculer la taille des cristallites.
- La caractérisation optique à partir des spectres de transmittance dans la gamme spectrale allant de 290 à 1000 nm a montré que les couches pures et dopées sont transparentes avec une valeur de l'ordre de 70 à 80 %. Nous avons également obtenu un déplacement du gap optique vers les petites énergies pour le dopage 1 % ensuite vers les grandes énergies, avec l'augmentation du taux du dopage en manganèse, indiquant la diminution ensuite l'élargissement de la bande interdite.

- Le calcul de l'énergie d'Urbach a confirmé l'incorporation des atomes du dopant dans le réseau cristallin de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- Les mesures de la résistivité électrique  $\rho$  à partir de la méthode des quatre pointes, ont montré la diminution de  $\rho$  pour le dopage 1 % suivie d'une augmentation avec l'accroissement du taux de dopage. Ce comportement est dû à l'augmentation des électrons libres provenant des ions  $\text{Mn}^{2+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Fe}^{3+}$ , ensuite l'élévation de la résistivité est due à la diminution de la mobilité des électrons résultants de l'excès de manganèse.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé manganèse par la méthode de spin-coating sur des substrats de verre. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci, nous avons analysé nos couches par diverses techniques : structurale, optique et électrique.

La caractérisation structurale à partir des diffractogrammes RX a confirmé la formation du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de structure trigonal de type corindon avec une forte orientation préférentielle suivant le plan (104). Les études des spectres de transmittance dans le domaine UV-visible 290-1000 nm, ont montré la grande transparence des couches minces élaborées et la diminution du gap pour le taux de dopage 1 % ensuite l'augmentation de la bande interdit à partir de 2 % du dopage. Les mesures électriques ont montré la diminution ensuite l'augmentation de la résistivité avec l'accroissement du taux de dopage à cause de l'augmentation de nombre des porteurs des charges (électrons) et la diminution de la mobilité des électrons.

**Mots clés :**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Couches minces, DRX, Propriétés optiques, Propriétés électriques.

\*\*\*\*\*

## ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير شرائح رقيقة نقية و مطعمة بالمغنيز لأكسيد الحديد  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  باستخدام طريقة محلول-هلام على مساند من الزجاج. يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير التطعيم على خصائص هذه الشرائح الرقيقة. لهذا قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية.

بينت أطيف الأشعة السينية تكون أكسيد الحديد ذو التركيبة البلورية الثلاثية. أما دراسة الخصائص الضوئية باستعمال المطيافية المرئية وال فوق البنفسجية في المجال 290-1000 nm, فقد أظهرت مدى شفافية الشرائح الرقيقة المحضرة و نقصان في قيمة الشريط الممنوع من أجل نسبة التطعيم 1% ثم الزيادة في الشريط الممنوع ابتداء من نسبة التطعيم 2%. أما القياسات الكهربائية فأوضحت النقصان ثم الزيادة في المقاومة مع ارتفاع نسبة التطعيم و هذا ناتج عن زيادة عدد حاملات الشحنة و تناقص في حركيتها.

**الكلمات المفتاحية :**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , الشرائح الرقيقة, الأشعة السينية, الخصائص الضوئية, الخصائص

الكهربائية.