

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

par :

M<sup>elle</sup> Samiha Hamouda

Intitulé

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

Soutenu le : **07/07/2019**

Devant le jury :

Président :	<b>A. Bouaine</b>	M.C.A	Univ. de Jijel
Rapporteur :	<b>F. Zehani</b>	Prof	Univ. de Jijel
Examineurs :	<b>R. Lallouche</b>	M.A.A	Univ. de Jijel
	<b>F. Meriche</b>	M.C.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 d'abord 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>lle</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 pédagogique, elle m'a fait prendre conscience du côté passionné et exaltant de la recherche scientifique.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Abdelhamid Bouaine Maître 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 les plus sincères à Monsieur Rachid Lallouche Maître assistant A et M<sup>lle</sup> Faiza Meriche Maître de conférences A à l'université de Jijel, d'avoir acceptés de jurer ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux au Dr Badis Khennaoui de l'université de Jijel, 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.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents ma mère et mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements*

*A mes frères, mes sœurs et mon fiancé*

*A tous mes enseignants*

*A tous mes collègues*

*A toutes mes amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Différents domaines d'application des oxydes de fer.....	4
<b>Figure I.2</b> : Diagramme de phase température /oxygène de fer-oxygène en pointillés les isobares d'oxygène.....	6
<b>Figure I.3</b> : Morphologies de l'hématite.....	7
<b>Figure I.4</b> : Structure cristalline de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
<b>Figure I.5</b> : Structure des octaèdres.....	10
<b>Figure I.6</b> : Positions de fer dans de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .l'empilement ABA de l'oxygène.....	10
<b>Figure I.7</b> : Positions de fer dans les deux plans A et B.....	10
<b>Figure I.8</b> : Structure des bandes de semi-conducteur $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
<b>Figure I.9</b> : Spectres d'absorption des nanoparticules de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenues pour différentes températures de recuit : 500, 600 et 700 °C .....	12
<b>Figure I.10</b> : Structure magnétique de l'hématite.....	13
<b>Figure I.11</b> : Traitement de l'efficacité photocatalytique par rapport au temps de dégradation de nano-hématites : (a) : nanoparticules, (b) : nanorodes et (c) : nanotubes .....	17
<b>Figure I.12</b> : 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 .....	18
<b>Figure II.1</b> : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating : les quatre étapes de dépôt.....	24
<b>Figure II.2</b> : Dépôt de couches minces par dip-coating.....	25
<b>Figure II. 3</b> : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	31
<b>Figure II.4</b> : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.....	32
<b>Figure II.5</b> : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis.....	33
<b>Figure II.6</b> : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	34
<b>Figure II.7</b> : Méthode de dérivée pour la détermination du gap optique.....	35
<b>Figure II.8</b> : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.....	36
<b>Figure III.1</b> : Diffractogramme des rayons X de la poudre de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fiche JCPDS 33-0664).....	38
<b>Figure III.2</b> : Diffractogramme des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Al.....	39
<b>Figure III.3</b> :Variation de la position angulaire du pic (104) en fonction du taux de dopage.....	40
<b>Figure III.4</b> : Tailles des cristallites des films de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Al.....	41
<b>Figure III.5</b> : Spectres de transmittance des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Al pour différents taux de dopage.....	42
<b>Figure III.6</b> : Courbes de dérivée des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour différents taux de dopage.....	44
<b>Figure III.7</b> : Variation du gap optique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction du taux de dopage.....	44
<b>Figure III.8</b> : Variation de la taille des cristallites et du gap optique en fonction du taux de dopage.....	45
<b>Figure III.9</b> : Indice de réfraction des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction du taux de dopage. ....	46
<b>Figure III. 1</b> : Variation de la résistivité électrique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction du taux de dopage.....	48

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau I.1 : Oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer naturels.....</i>	4
<i>Tableau I.2 : Quelques caractéristiques de l'hématite.....</i>	7
<i>Tableau I.3 : Caractéristiques morphologiques de l'hématite.....</i>	8
<i>Tableau III.1 : Tailles des cristallites des films minces de <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> pour différents taux de dopage.....</i>	41
<i>Tableau III.2 : Gap optique des couches minces de <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> pur et dopé Al.....</i>	43
<i>Tableau III.3 : Indice de réfraction des couches minces de <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> pur et dopé Al.....</i>	46
<i>Tableau III.4 : Résistivité électrique des couches minces de <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> pur et dopé Al.....</i>	47

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur le semi-conducteur <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
I.1 Introduction .....	03
I. 2 Propriétés de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	06
1.2.1 Propriétés générales de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	06
I.2.2 Propriétés structurales de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	08
I.2.3 Propriétés électroniques $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	09
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
<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces de <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé Al et techniques de caractérisation utilisée</b>	
II.1 Introduction .....	23
II.2 Méthodes de déposition 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 Al.....	27
II.5 Choix et nettoyage des substrats.....	28
II.6 Dépôt des couches minces.....	29
II.7 Traitement des couches minces.....	29

# Table des matières

II.7.1 Séchage des couches minces.....	29
II.7.2 Recuit thermique des couches minces.....	29
II.8 Méthodes de caractérisations 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 Calcul de la taille des cristallites.....	31
II.8.1.3 Les contraintes.....	32
II.8.2 Spectrophotométrie UV-visible.....	32
II.8.2.1 Spectres de transmittance.....	33
II.8.2.2 Calcul du gap optique.....	34
II.8.2.3 Calcul de l'indice de réfraction $n$ .....	35
II.8.3 Méthode des quatre pointes.....	35
 <b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1 Introduction.....	38
III.2 Caractérisation structurale.....	38
III.2.1 Diffraction des rayons X.....	38
III.2.2 Calcul de la taille des cristallites.....	40
III.3 Caractérisation optique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Al.....	41
III.3.1 Etude de la transmittance optique.....	41
III.3.2 Calcul du gap optique.....	43
III.3.3 Variation de la taille des cristallites et le gap optique.....	45
III.3.4 Calcul de l'indice de réfraction $n$ .....	45
III.4 Caractérisation électrique des couches minces de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé Al.....	46
III.5 Conclusion.....	48
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>50</b>

# **Introduction générale**

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat

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.

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur, dans des domaines d'applications très variés. Le développement de nouvelles solutions technologique demande une connaissance approfondie sur les différentes catégories de matériaux, leur structure, leurs propriétés, et la moindre connaissance des procédés de fabrication de ces matériaux.

Ces dernières années, les oxydes de fer sont les plus importants oxydes de métaux de transition. Ils sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature et sont faciles à synthétiser. Ces matériaux présentent un large éventail de propriétés : magnétiques, optiques et électroniques. Quatre des polymorphes les plus étudiés sont la wustite ( $\text{FeO}$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement. Sa structure a été déterminée par Pauling et al. en 1925 et révisée par Blake et al. en 1970. Elle montre des propriétés semi-conductrices de type n avec une bande interdite égale à 2.2 eV qui se situe dans la région visible. En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité, elle a été intensivement étudiée et utilisée pour des applications dans les capteurs de gaz, batteries lithium-ion rechargeable, cosmétique, catalyseurs, pigments, dispositifs magnétiques, traitement des eaux usées, et dans d'autres domaines comme la biologie et la médecine.

En général, les conditions de préparation des couches minces  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par procédé sol-gel ont une influence majeure sur les propriétés de ces couches. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés physiques (structurales, optiques,...) des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

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 aluminium, 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 aluminium.

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

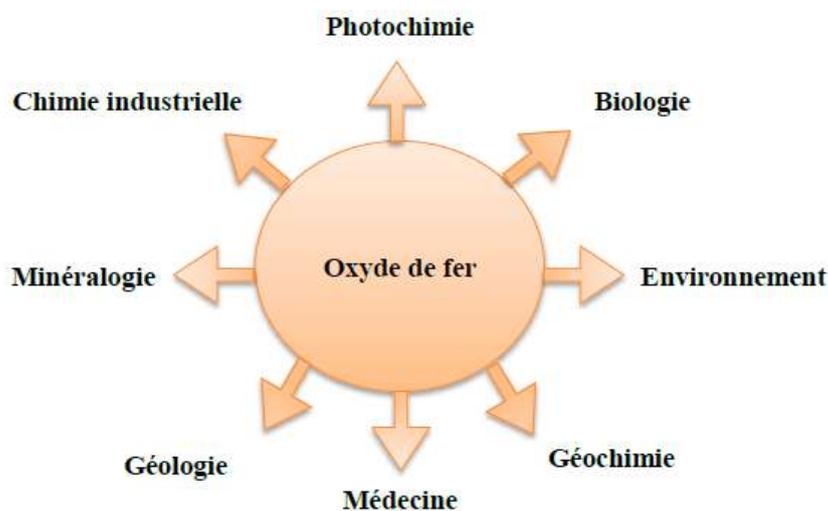
Le fer de symbole **Fe** est un élément de transition de numéro atomique  $Z=26$ . Ce métal appartient à la période 4 et le bloc d de tableau de Mendeleïev. Il est placé en tête de la colonne VIIIB de la classification périodique. Sa structure électronique est  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$  caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +2 et +3. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ( $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ ) est plus stable que le fer (II) ( $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ ). 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, oxyhydroxydes 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, oxyhydroxydes et 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, hydroxydes et oxyhydroxydes 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, les hydroxydes 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, les hydroxydes 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, hydroxydes 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	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ )
		Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	–	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	–	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	Wustite	$\text{FeO}$
Schwertmannite	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$		
–	$\delta\text{-FeOOH}$		
Feroxyhyte	$\delta'\text{-FeOOH}$		
Haute pression	$\text{FeOOH}$		
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$		
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-}$		

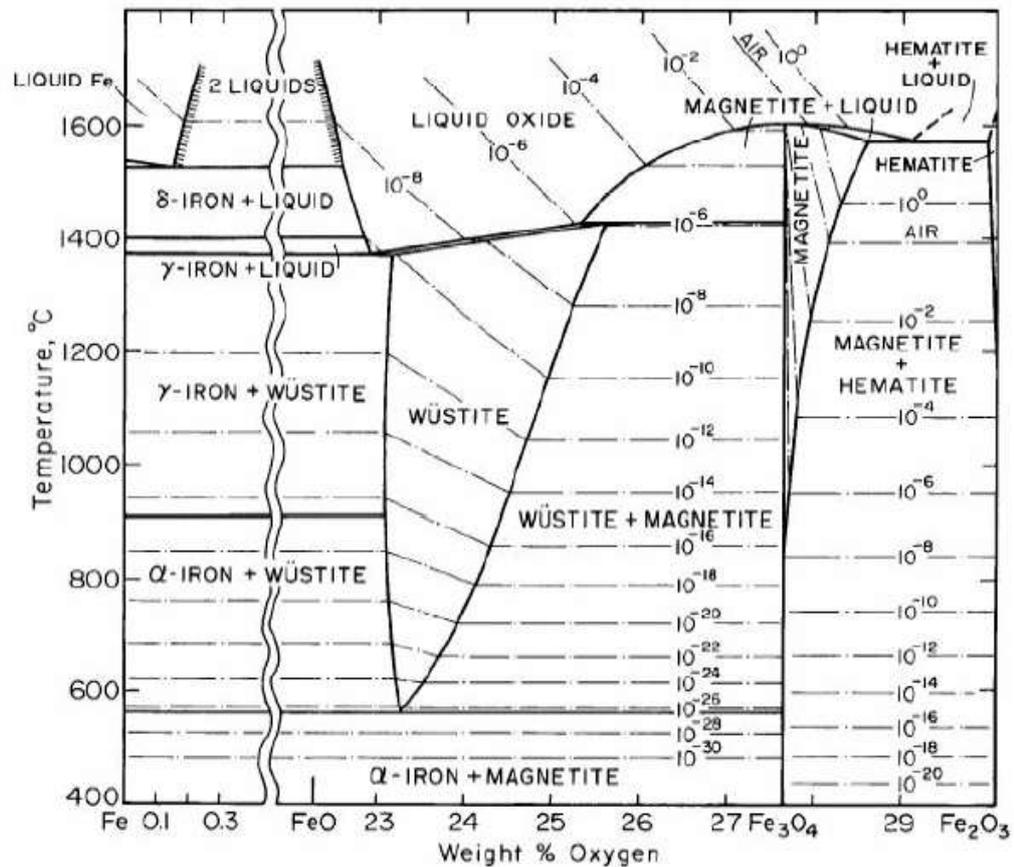
La figure I.2 représente le diagramme de phase température/pourcentage d'oxygène pour différentes propriétés des phases fer-oxygène. Il est important de noter que les oxyhydroxydes et les hydroxydes de fer ne sont pas stables aux températures de fusion et la maghémite est thermodynamiquement métastable et se forme par oxydation topotactique de la magnétite. Cependant, la phase wustite 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<sub>4</sub>O<sub>5</sub> 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 wustite. L'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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, anhydroferrite, oligiste, hematitogelite ou encore fer minacé, 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>

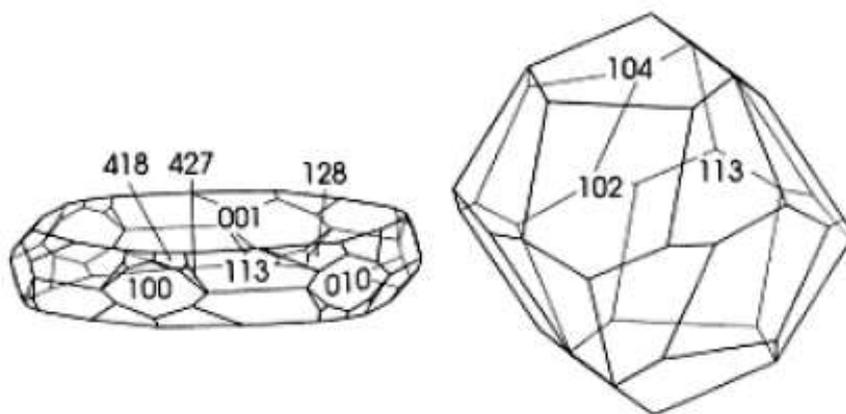
### 1.2.1 Propriétés générales de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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 :** *Quelque caractéristiques de l'hématite [3].*

Nom du minérale	Hématite
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 ( $\text{p Fe}^{+3} \text{ pOH}$ )	42,2-43,3
Énergie libre standard de formation $\Delta G_f^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-742,7



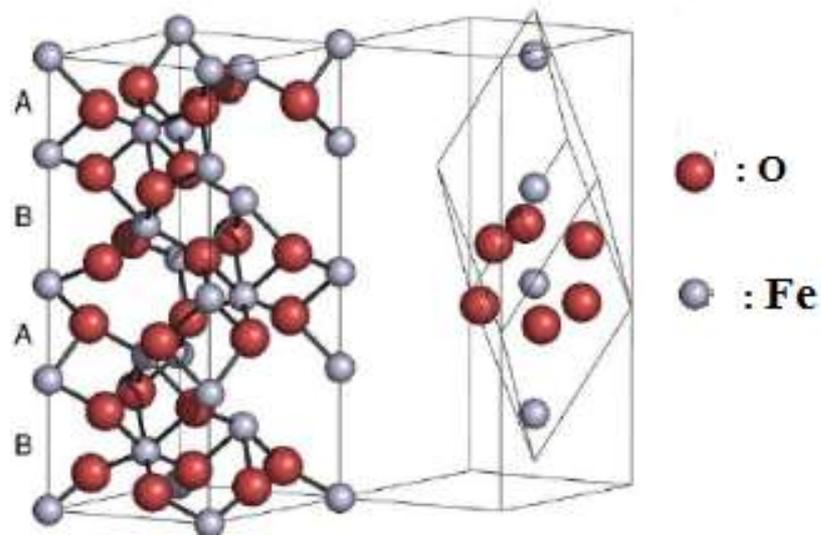
**Figure I.3 :** *Morphologies de l'hématite*  
(Gauche : lamellaire et droite : rhomboédrique)

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

<i>Axe</i>	<i>Face</i>	<i>Angle</i>
1 triplé	{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 molécules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . On peut également adopter une représentation hexagonale pour décrire cette structure qui contient alors six molécules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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 Å) 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.

### I.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 eV [20]. Ce dernier point est encore à ce jour, le sujet de nombreuses controverses [23, 24].

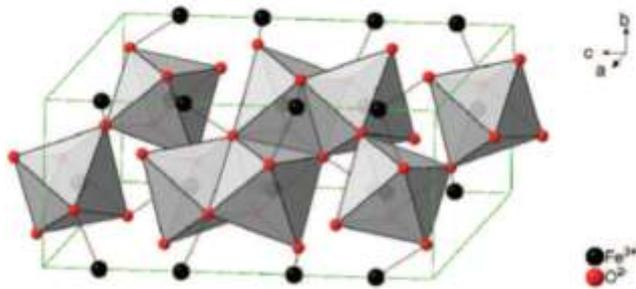


Figure I.5 : Structure des octaèdres de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

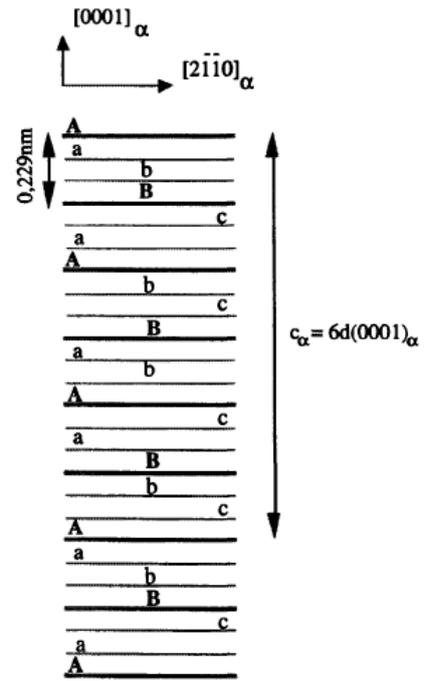


Figure I.6 : Positions de fer dans l'empilement ABA de l'oxygène.

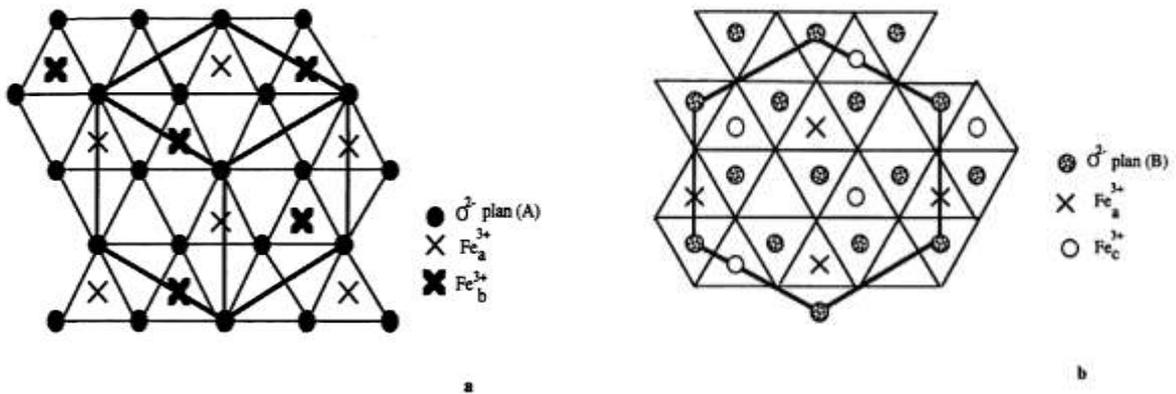


Figure I.7 : Positions de fer dans les deux plans A et B.

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).

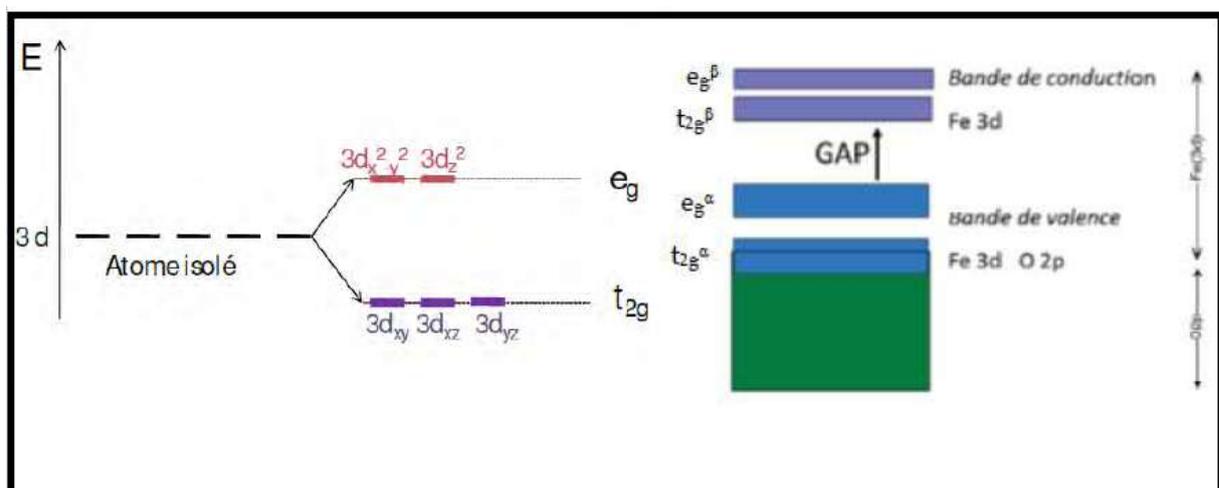
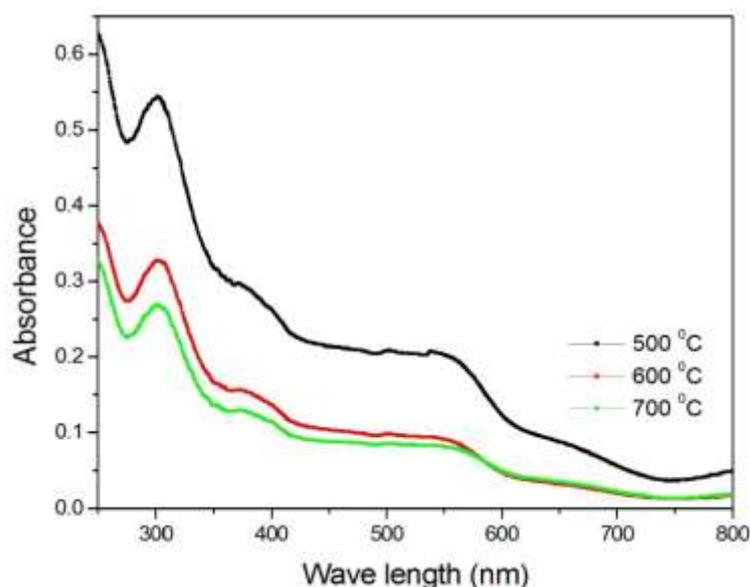


Figure I.8 : Structure des bandes de semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### I.2.4 Propriétés optiques $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

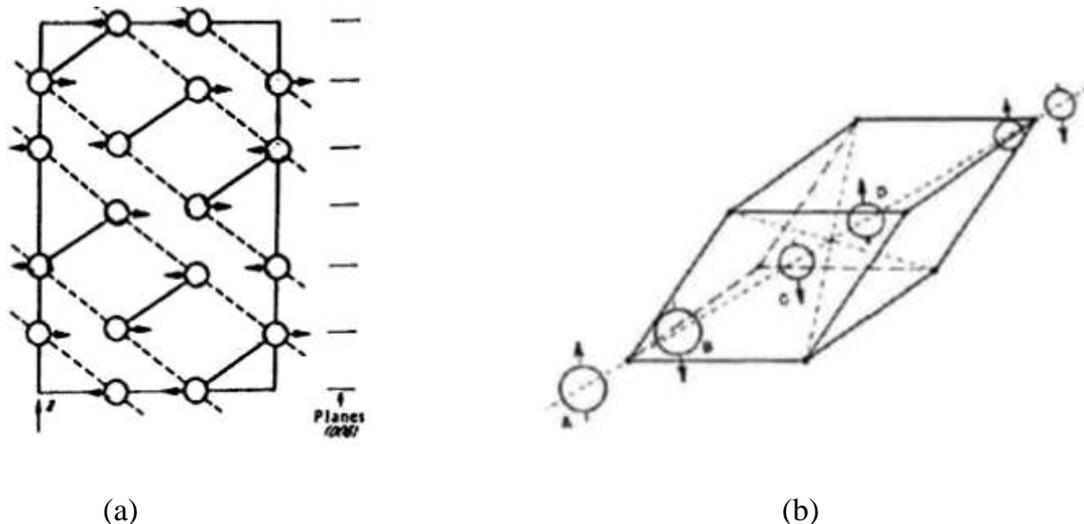


**Figure I.9 :** Spectres d'absorption des nanoparticules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues pour différentes températures de recuit : 500, 600 et 700 °C [34].

## I.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 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].

### **I.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.

### **I.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**

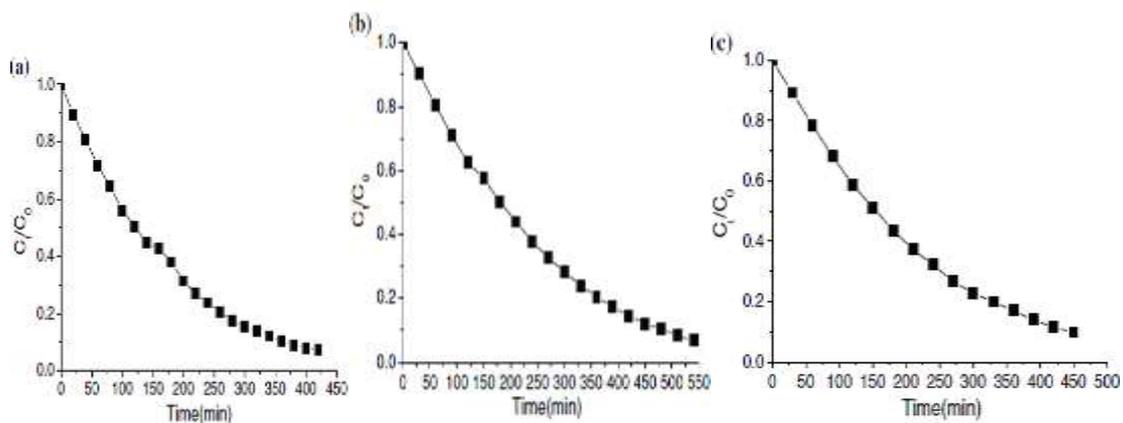
Étymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans la réaction. A 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.

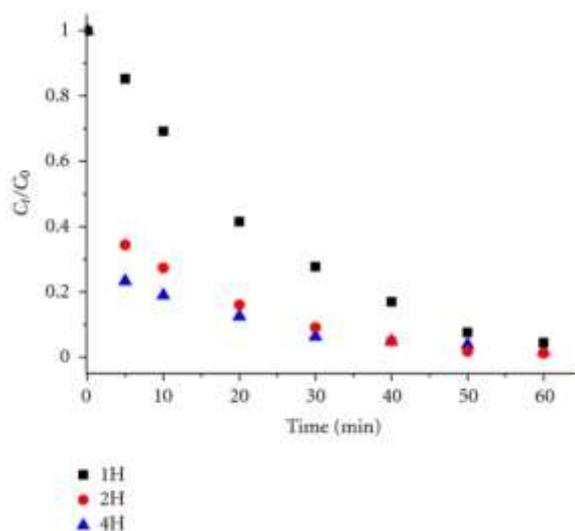


**Figure I.11 :** Traitement de l'efficacité photocatalytique par rapport au temps de dégradation de nano-hématites : (a) : nanoparticules, (b) : nanorodes et (c) : nanotubes [61].

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.

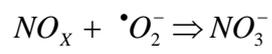
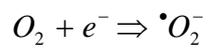
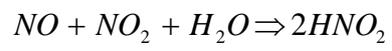
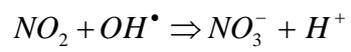
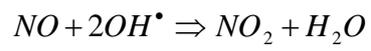
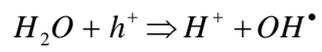
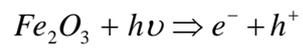


**Figure I.12 :** Traitement de l'efficacité photocatalytique par rapport au temps de dégradation des films d'hématite pour différentes épaisseurs :

1H : 172 nm, 2H : 367 nm, 3H : 553 nm [56].

R. Sugraney [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 superoxyd-radicaux 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 Kribéche, 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. Gavrilă, 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. Hagg, *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. Albin, *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. Sugraney, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martin, 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 Al  
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**

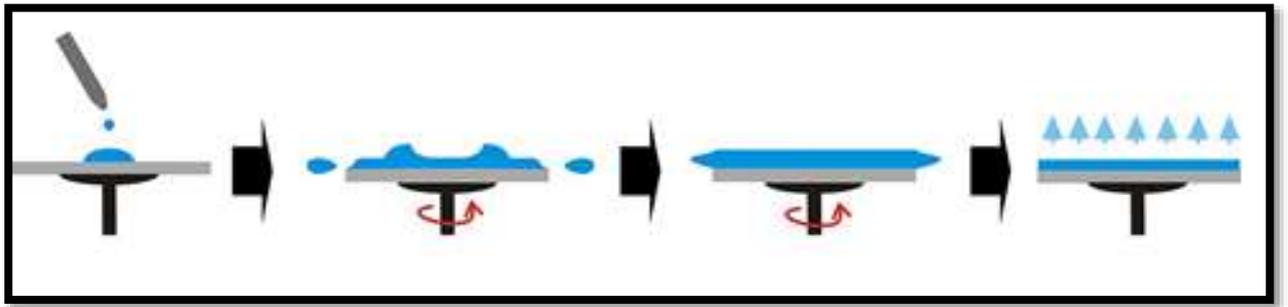
La méthode sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules deux méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée : le spin-coating et le dip-coating [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 cm<sup>2</sup>. 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.*

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.

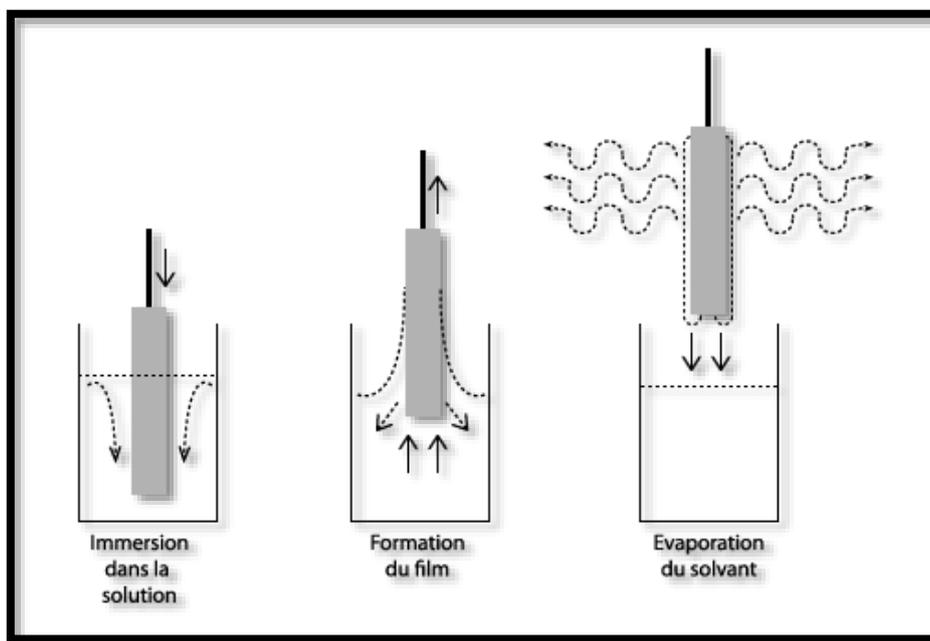
$\rho$  : la densité de la solution

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 premiers 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 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé aluminium. Nous limiterons donc à la description de ces solutions.

Pour élaborer l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé par le procédé sol-gel, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

1. Deux précurseurs (source de Fe et Al), qui sont le nitrate de fer(III) nonahydraté et le Chlorure d'aluminium hexahydraté.

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 d'aluminium hexahydraté	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	241.43	2.40
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) nanohydraté 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 Al

Afin de préparer la solution dopée aluminium, 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 d'aluminium hexahydraté 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on a utilisé des solutions de différentes concentrations dont les masses du dopant sont calculées comme suit :

➤ Une masse  $m'$  de 1 % de chlorure d'aluminium hexahydraté est :

$$m' = 241.43 \times \frac{0.7 \times 3}{1000} \times 0.01 = 241.43 \times 0.0021 \times 0.01 = 0.00507 \text{ g}$$

➤ Une masse  $m'_x$  de  $x$  % de Chlorure d'aluminium hexahydraté est calculée à partir de  $m'$  comme suit :

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

Le tableau suivant regroupe les masses de chlorure d'aluminium hexahydraté utilisées pour différents taux de dopage :

<b>Taux de dopage (%)</b>	1	2	3	4	5	6
<b><math>m'_x</math> (g)</b>	0.00507	0.01014	0.01521	0.02028	0.02535	0.03042

## 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 de laboratoire d'études 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 du substrat par une seringue. Le support va subir une rotation de quelques secondes. 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. Ensuite après la rotation, on sèche la couche de chaque échantillon sur une plaque chauffante.

## **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 à une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentés 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 :

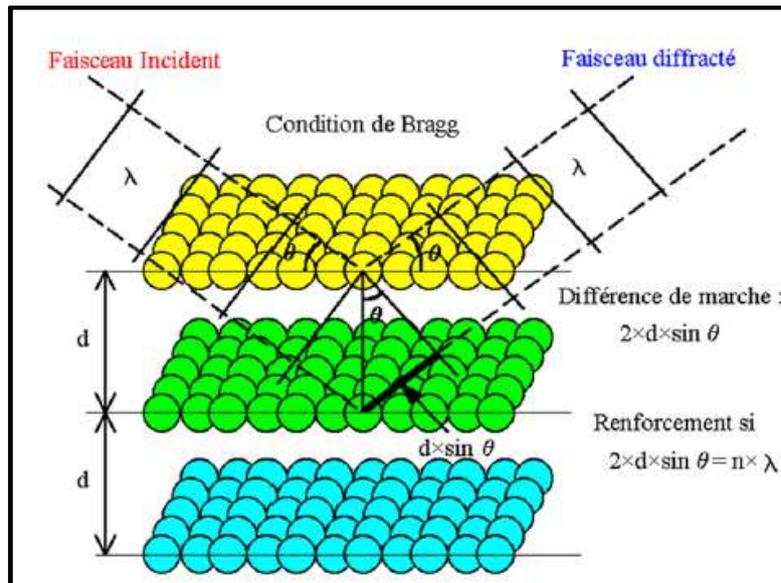
$d_{hkl}$  représente la distance interréticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  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 Calcul de la taille des cristallites

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

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

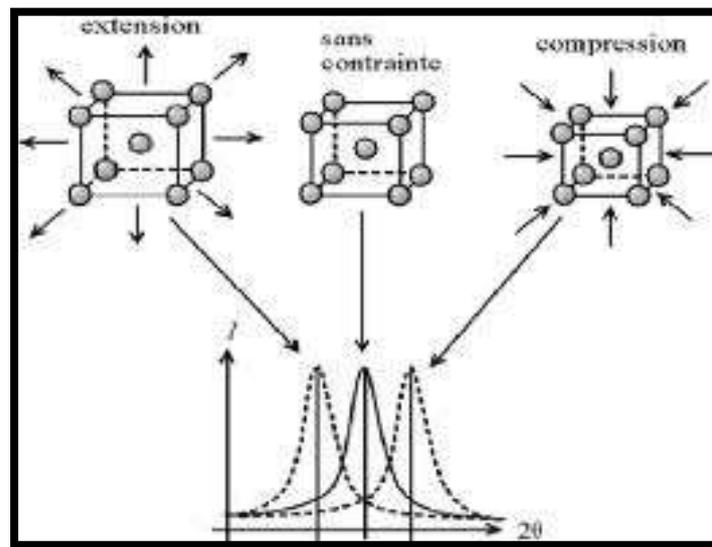
$$\Rightarrow D(\text{nm}) = \frac{7,944}{\Delta(^{\circ}) \times \cos \theta}$$

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.8.1.3 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.

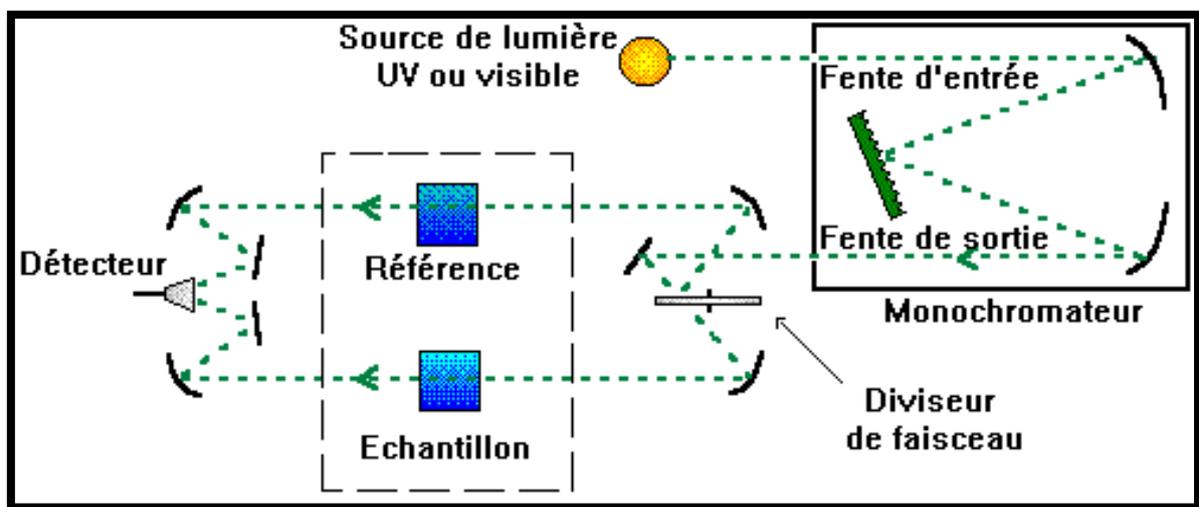
La comparaison de la valeur obtenue de la position du pic avec la valeur théorique de la fiche JCPDS, donne les informations sur le type de contrainte (extensive ou compressive) agissant sur la couche mince (Figure II.4). Nous rappelons que lorsque les contraintes sont extensives, elles ont une valeur positive. Dans le cas contraire, les contraintes sont compressives lorsqu'elles ont un signe négatif [7].



**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.

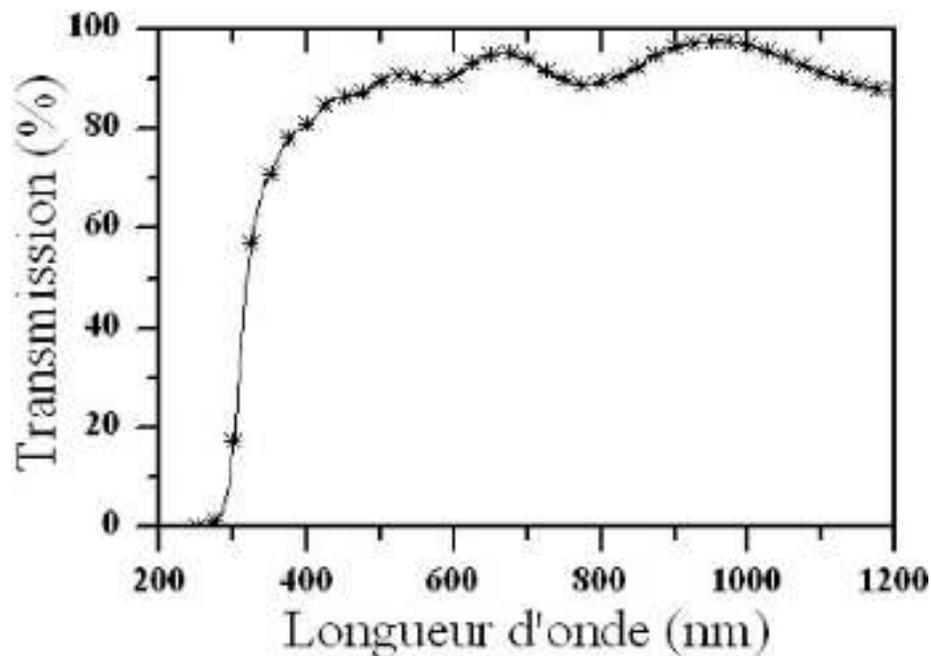


*Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis.*

### 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 multiple 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.

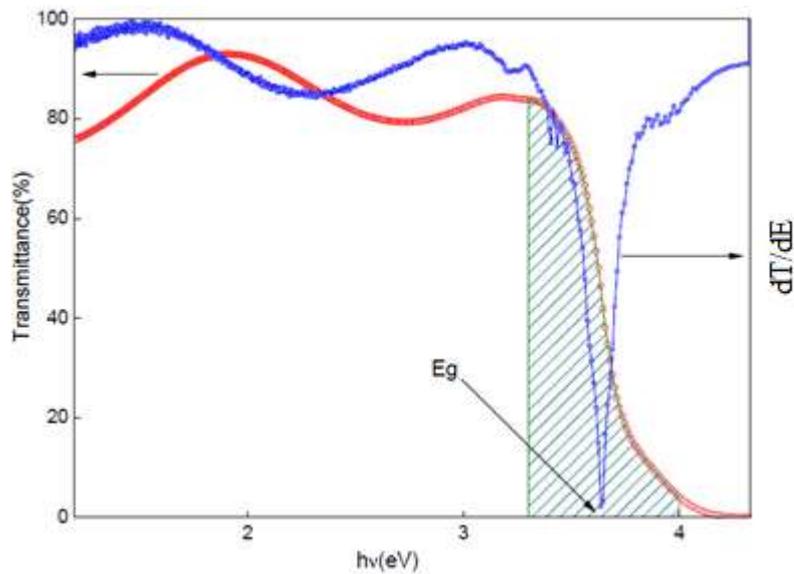


*Figure II.6 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.*

### **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.8.3 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  $R_{\blacksquare}$  entre les pointes 2 et 3 (Figure II.8).

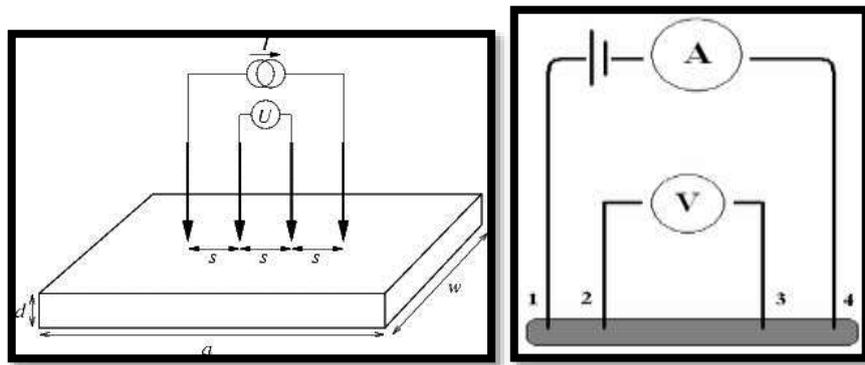
Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-

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 :

$$\rho = \frac{\pi}{Ln2} d R_{\square} \quad \text{où} \quad R_{\square} = \frac{V}{I}$$

Où d est l'épaisseur de la couche mince.



*Figure II.8 : 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] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx5.html>
- [8] K. Kumar and J. K. Singh, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 48 (2010) 571-574.

# **Chapitre 3**

## **Résultats et discussions**

### III.1 Introduction

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

### III.2 Caractérisation structurale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### III.2.1 Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches et la taille des cristallites.

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre XPert MPD de la plateforme science et technologie 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 diagramme 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 propre au  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons.

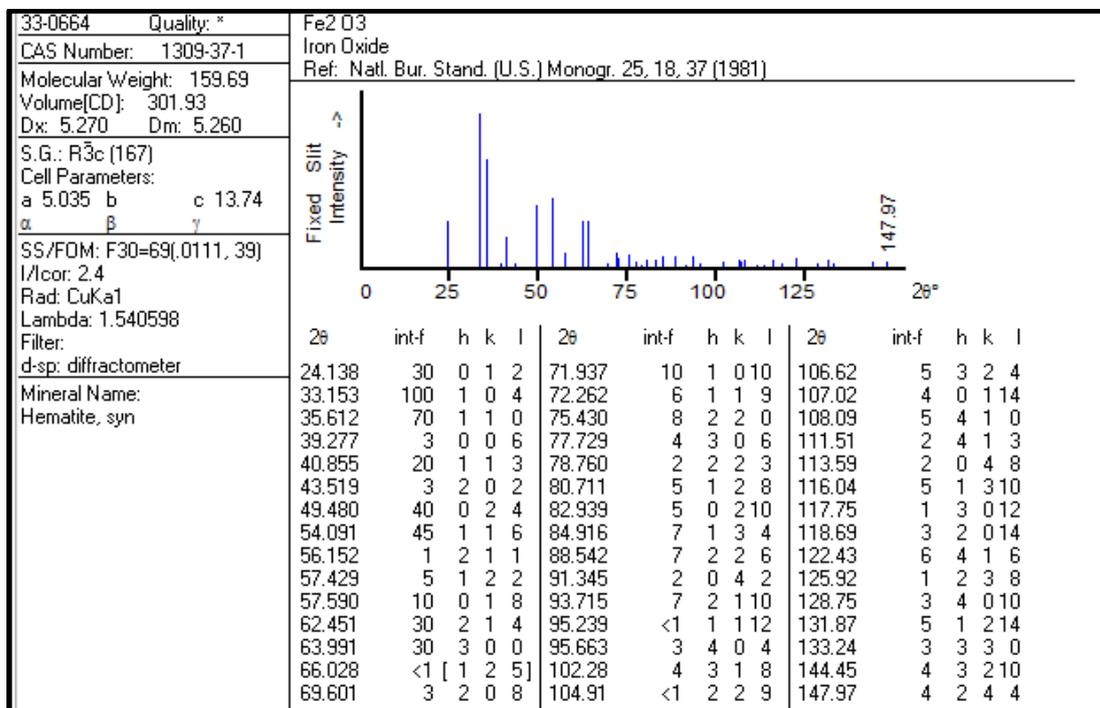
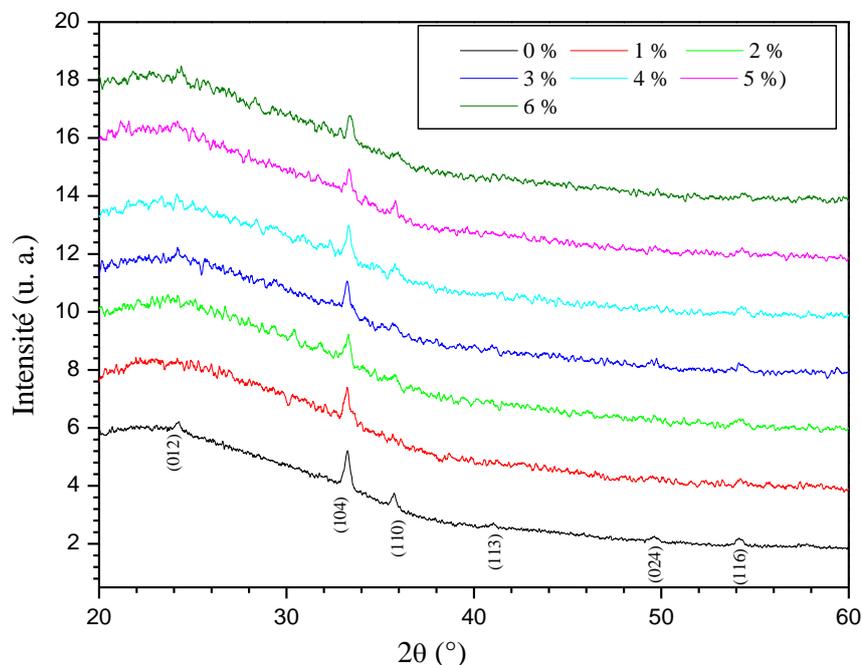


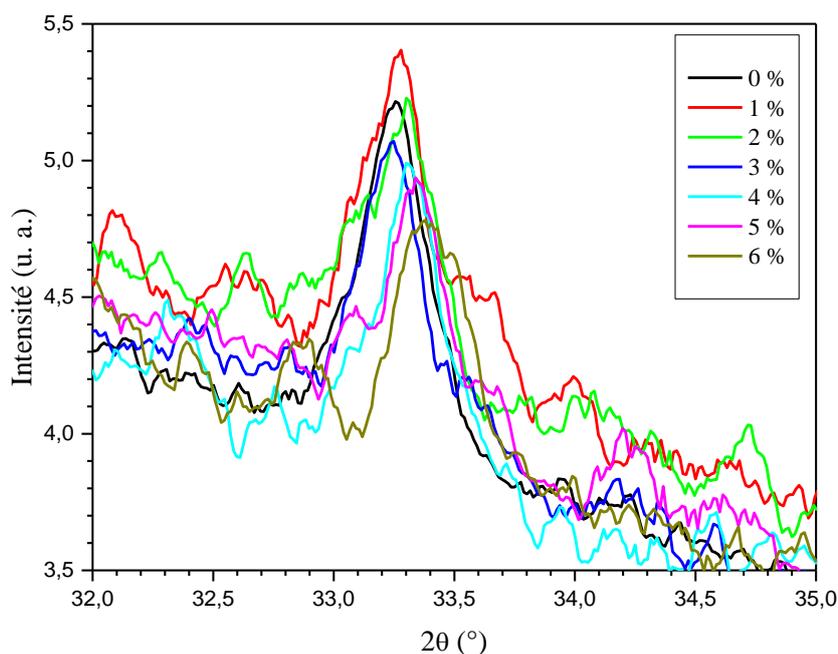
Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fiche JCPDS 33-0664).

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 aluminium. 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 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 été observé dans les diffractogrammes.

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 grandes valeurs pour tous les taux du dopage, comme montre la figure III.2 et 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 de compression. 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 petite taille de l'aluminium ( $r_{Al^{3+}} = 0.05 \text{ nm}$ ) par rapport à celle du fer ( $r_{Fe^{3+}} = 0.064 \text{ nm}$ ) est à l'origine de la compression de la maille.



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



*Figure III.3 : Variation de la position angulaire du pic (104) en fonction du taux de dopage.*

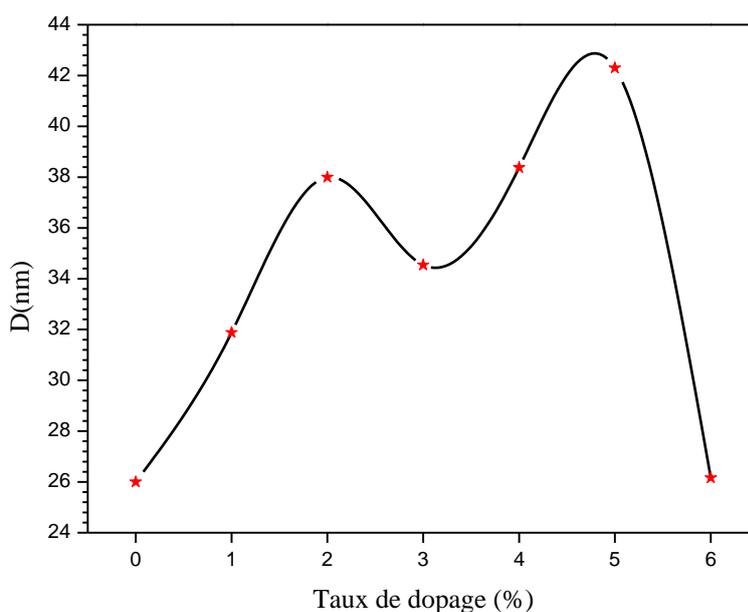
### III.2.2 Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites pour le plan (104) des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé aluminium 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 consignés dans le tableau III.1 et représentés sur la figure III.4. On voit que les tailles trouvées sont faibles de l'ordre de nanomètre dont elles varient entre 26 et 42 nm pour tous les films minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé.

La diminution de la taille des cristallites pour quelques pourcentages de dopage comme 6 %, peut avoir une relation avec le désordre créé à l'intérieur du réseau, du fait de la substitution de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  par un autre ion  $\text{Al}^{3+}$  de taille différente. Il y a donc une dégradation structurale des films déposés. Alors que l'accroissement de la taille des cristallites est peut être due à l'incorporation des atomes dopants dans les sites interstitiels.

**Tableau III.1 :** 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
$2\theta$ (°)	33.245	33.248	33.307	33.245	33.311	33.339	33.396
$\Delta$ (°)	0.3187	0.260	0.218	0.240	0.216	0.196	0.317
$D$ (nm)	26	31.88	38	34.54	38.38	42.30	26.16



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

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

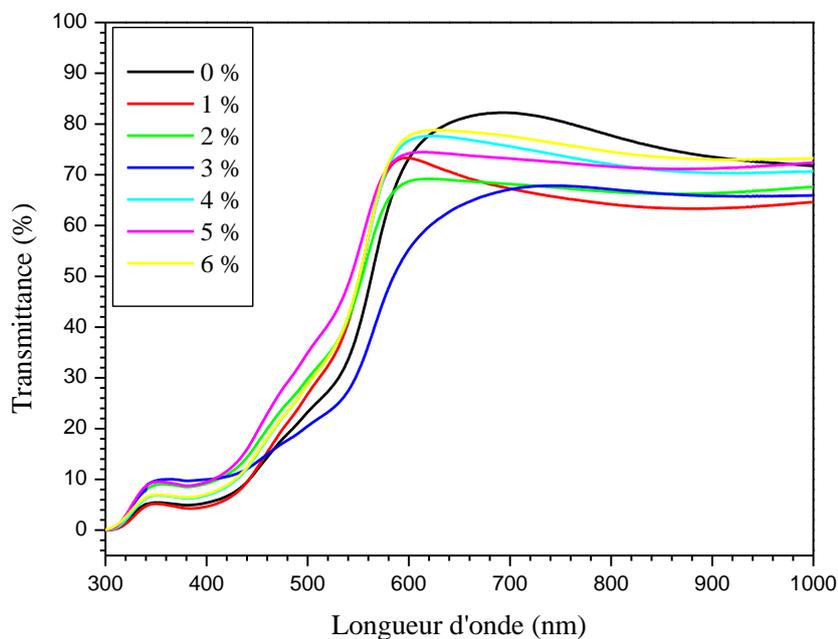
Afin de compléter nos analyses, nous avons corrélié les mesures structurales avec les mesures optiques. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu 1800 du laboratoire des techniques innovantes de préservation de l'environnement (ITIFE) de l'université de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

#### III.3.1 Etude de la transmittance optique

Les spectres de transmittance des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé aluminium 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 commence à s'annuler 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. 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  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De plus, on voit le décalage de la bande de transmittance vers les petites longueurs d'onde et elle commence à se déplacer vers les grandes longueurs d'onde pour 3 % de dopage, ensuite vers les petites longueurs d'onde à partir de 4 %.

2. Une région de forte transparence située entre 600 et 1000 nm, varie entre 70 et 85 %. 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 Al pour différents taux de dopage.

### III.3.2 Calcul du gap optique

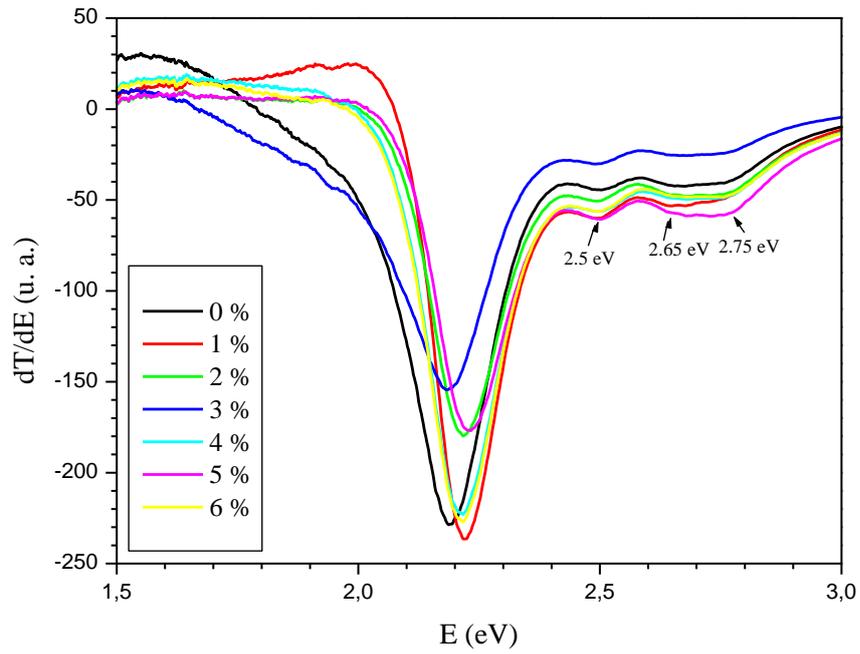
Le gap optique (la bande interdite)  $E_g$  des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Al, a été déterminé à partir des spectres de transmittance. L'exploitation des spectres de transmittance selon la méthode de dérivée en utilisant le logiciel origin, conduit à la détermination 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  $e_g^\alpha \rightarrow t_{2g}^\beta$  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 d'aluminium sur le gap de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est apparaît dont on remarque un décalage de la bande interdite en présence d'aluminium (Tableau III. 2 et Figure III.7). De plus, le gap a augmenté à 2.217 eV pour le dopage 2 % ensuite il diminue pour 3 % et il commence à croître à partir de 4 % de dopage. 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 au sein des niveaux énergétiques  $e_g \rightarrow t_{2g}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  [3].

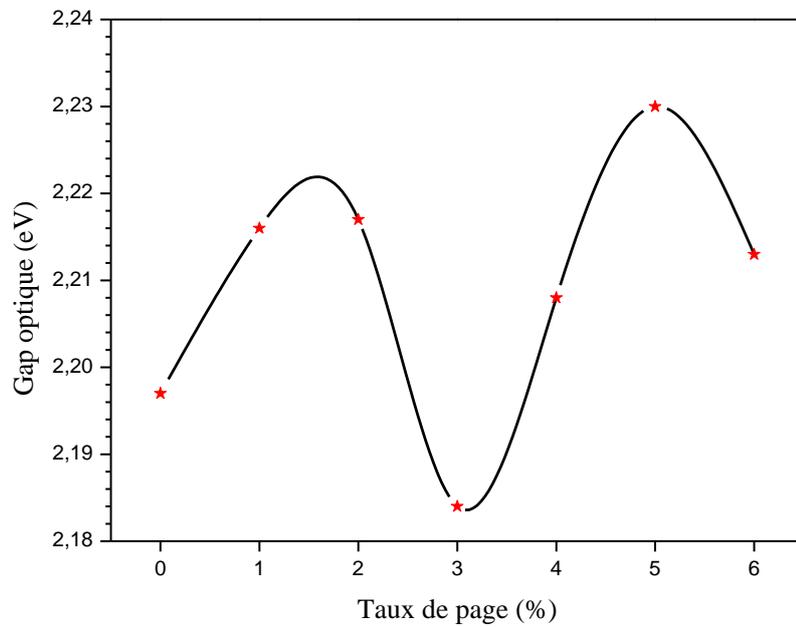
L'accroissement du gap pour les couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopé aluminium est principalement due à l'effet de Burstein et Moss [4] qui fait augmenter le gap optique avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge (les électrons). Ceci est causé par le remplissage 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.

**Tableau III.2 :** Gap optique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Al.

Taux de dopage (%)	0	1	2	3	4	5	6
$E_g$ (eV)	2.197	2.216	2.217	2.184	2.208	2.230	2.213



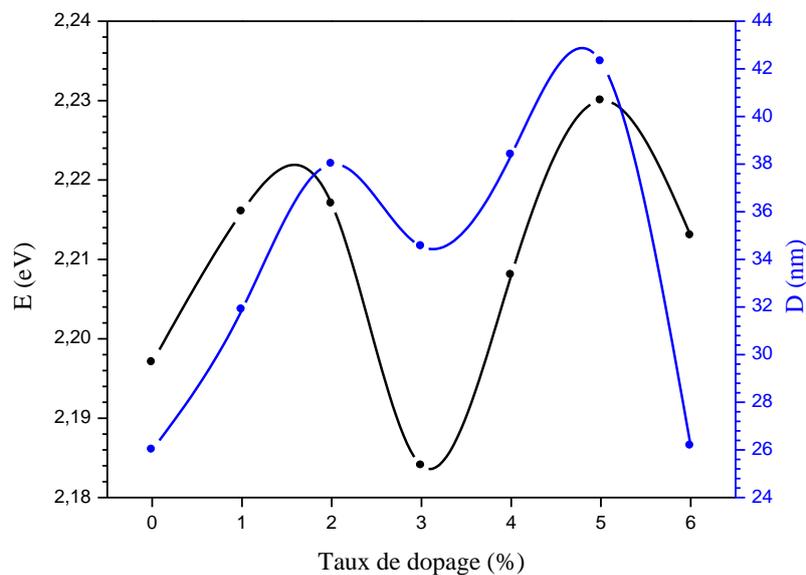
**Figure III.6 :** Courbes de dérivée des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour différents taux de dopage.



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

### III.3.3 Variation de la taille des cristallites et le gap optique

La variation de la taille des cristallites et du gap optique en fonction du taux du dopage est illustrée sur la figure III.8. On peut remarquer qu'il n'existe pas une corrélation entre le gap optique et la taille des cristallites. En effet, ils varient d'une manière similaire ; lorsque la taille des cristallites croît, le gap optique augmente aussi. Donc, le comportement du confinement quantique qui stipule qu'une diminution de la taille provoque l'augmentation du gap n'apparaît pas [5-8].



*Figure III.8 : Variation de la taille des grains et du gap optique en fonction du taux de dopage.*

### III.3.4 Calcul de l'indice de réfraction $n$

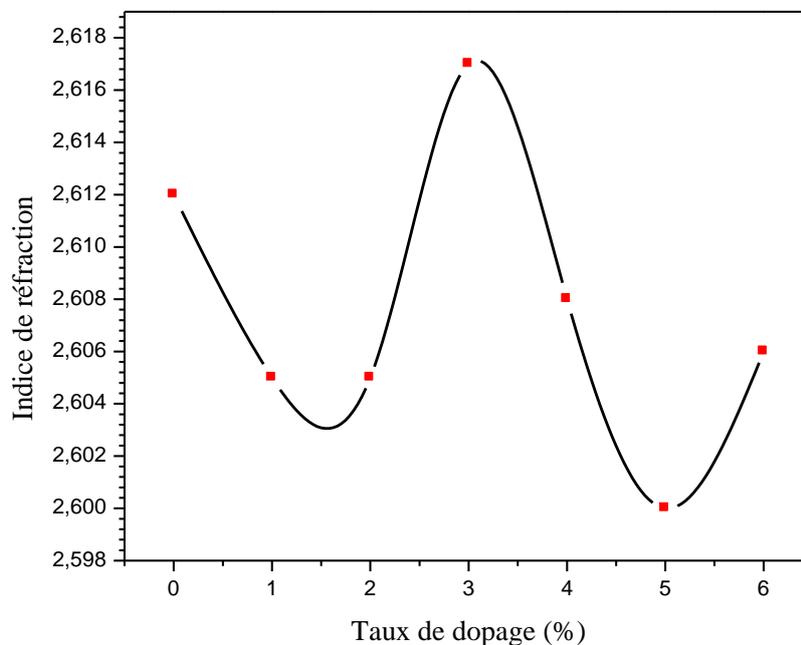
Les calculs de l'indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé sont regroupés dans le tableau III.3. On remarque que l'indice de réfraction diminue pour 1-2 % du dopage ensuite il croît pour 3 % il commence à diminuer à partir de 4 % de dopage (Figure III.9).

Par ailleurs, la comparaison avec la valeur de l'indice de réfraction du semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  massif qui varie entre 2.87 et 2.94, permet de déduire une diminution de

l'indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  élaborées à cause de la faible taille des cristallites obtenue qui est de l'ordre du nanomètre.

**Tableau III.3 :** Indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopé Al.

<b>Taux de dopage (%)</b>	0	1	2	3	4	5	6
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	2.197	2.216	2.217	2.184	2.208	2.230	2.213
<b><math>n</math></b>	2.612	2.605	2.605	2.617	2.608	2.600	2.606



**Figure III.9 :** Indice de réfraction des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage.

### III.4 Caractérisation électrique des couches minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur et dopé Al

Pour la mesure de la résistivité électrique de nos couches, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes JEANDEL du laboratoire d'études des matériaux (LEM). Tandis que, l'épaisseur des couches minces est calculée au laboratoire de Génie de L'Environnement

de l'université de Bejaia par le profilemètre Dektak 150. Les résultats numériques des calculs de la résistivité  $\rho$  en fonction du taux du dopage sont donnés dans le tableau III.4.

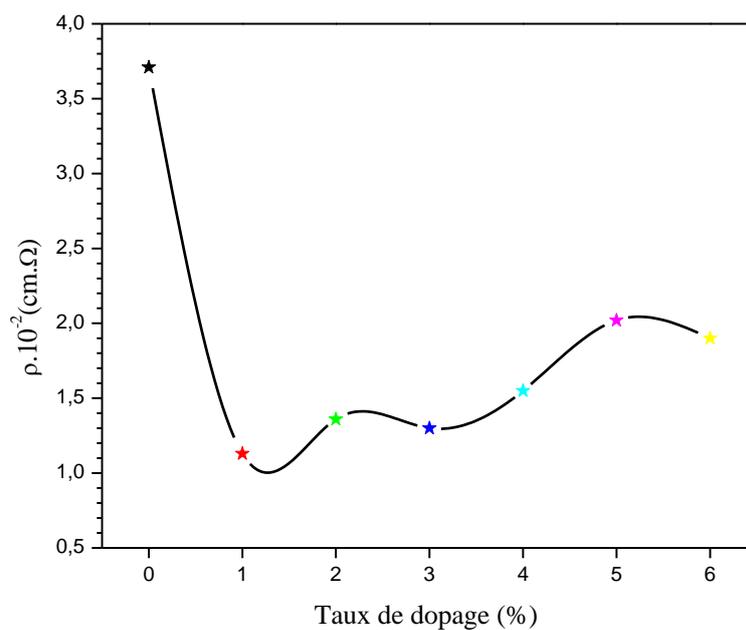
*Tableau III.4 : Résistivité électrique des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé Al.*

<b>Taux de dopage (%)</b>	0	1	2	3	4	5	6
<b>Epaisseur (nm)</b>	331						
<b><math>R_{\square}</math> (<math>\Omega</math>)</b>	247.411	75.449	90.526	86.759	103.457	134.794	125.522
<b><math>\rho \times 10^{-2}</math> (<math>\Omega \cdot cm</math>)</b>	3.71	1.13	1.36	1.30	1.55	2.02	1.88

La figure III.10 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 pour 1 % de dopage, 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 Fe<sup>3+</sup> [9]. En effet, l'augmentation de la concentration en aluminium produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité des électrons résultants de l'excès en aluminium. 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur, élaborées par la méthode de spray pyrolyse. La valeur de la résistivité électrique obtenue est égale à 2.8  $\Omega \cdot cm$  [10]. 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



*Figure III.10 : Variation de la résistivité électrique des couches minces de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du taux de dopage.*

### III.5 Conclusion

A partir des propriétés optiques, structurales et électriques, on peut déduire que le dopage 1 % est le meilleur dopage qui permet d'obtenir une faible résistivité et une forte transparence.

## *Références*

- [1] I. Hamberg, C. G. Granqvist, Phys. Rev. B 30. 60, 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, 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, 552-559 (2016).
- [4] E. Burstein, Phys. Rev. 93, 632 (1954).
- [5] A. I. Ekimov, Physica Scripta, T39, 217-222 (1991).
- [6] A. I. Ekimov, Journal of Luminescence, 70(1-6), 1-20 (1996).
- [7] A.I. Ekimov, A. L. Efros, M. G Ivanov, A. A. Onu- Shchenko, S. K. Shumilov, Solid State Communications, 69(5), 565-568 (1989).
- [8] A.I. L Efros, A. L Efros, Soviet Physics: Semiconductors, 16(7), 772-77 (1982).
- [9] S. S. Lin, J. L. Hung, P. Sajgalik, Surf. Technol. 185, 254 (2004).
- [10] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, Journal of Semiconductors, 32, 1-8 (2011).

# **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 aluminium, 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 aluminium 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, dissolvent dans de l'éthanol comme solution de départ. Ces solutions ont été stabilisées en utilisant le monoéthanolamine. Pour la source du dopage en aluminium, nous avons choisi le chlorure d'aluminium hexahydraté.

Pour déterminer les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur et dopés Al, nous avons utilisé un ensemble des techniques d'analyse : la diffraction des rayons X, la spectroscopie de transmission UV-visible 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 trigonale de type corindon avec une orientation préférentielle suivant le plan (104) et un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles lorsque le taux du dopage augmente. 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 290-1000 nm a montré que les couches pures et dopées sont transparentes avec une valeur de l'ordre de 70 à 85 %. Nous avons également obtenu un déplacement du gap optique vers les grandes énergies pour les dopages 1-2 % ensuite vers les petites énergies pour 3 % suivi d'une augmentation à partir de 4 % de dopage, indiquant l'élargissement ensuite la diminution de la bande interdite.
- 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 élévation avec l'accroissement du taux de dopage. Ce comportement est dû à l'augmentation des électrons libres provenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  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 d'aluminium.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé aluminium 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure trigonal de type corindon avec une forte orientation préférentielle suivant le plan (104) et le déplacement des angles de diffraction vers les grandes valeurs lorsque le taux de dopage croît. Les études des spectres de transmittance dans le domaine UV-visible 290-1000 nm, ont montré la grande transparence des couches minces élaborées et l'augmentation du gap pour les taux de dopage 1-2 % ensuite la diminution de la bande interdite pour 3 % suivie une élévation à partir de 4 % 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 :**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Couches minces, DRX, Propriétés optiques, Propriétés électriques.

\*\*\*\*\*

## ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير شرائح رقيقة نقية و مطعمة بالالمنيوم لأوكسيد الحديد  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> على مساند من الزجاج باستخدام طريقة محلول-هلام. و لدراسة تأثير التطعيم على خصائص هذه الشرائح قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية. بينت أطياف الأشعة السينية تكون أكسيد الحديد ذو التركيبة البلورية الثلاثية وانتقال زوايا الانعراج ناحية القيم الكبرى عند ارتفاع نسبة التطعيم. أما دراسة الخصائص الضوئية باستعمال المطيافية المرئية والفوق البنفسجية في المجال 290-1000 nm, فقد أظهرت مدى شفافية الشرائح الرقيقة المحضرة و الزيادة في قيمة الشريط الممنوع من أجل نسبة التطعيم 1-2% ثم النقصان في الشريط الممنوع من أجل 3% متبوع بالزيادة ابتداء من التطعيم 4%. 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:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, الشرائح الرقيقة, الأشعة السينية, الخصائص الضوئية, الخصائص

الكهربائية.