

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

**UNIVERSITE des FRERES MENTOURI – CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:41/MAG/2017

Série:01/phy/2017

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

EN PHYSIQUE

Option : Métallurgie

Intitulé

**ELABORATION PAR SOL-GEL ET CARACTERISATION
D'OXYDE METALLIQUE (TYPE : α -Fe₂O₃) AUX
PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES**

PAR

BAZINE ABDELMADJID

Soutenu le : 11/10/2017

Devant le jury :

Président:	Mr. A. DJEMEL	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine
Rapporteur:	Mr. M.S. FERAH	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine
Examineurs:	Mr. S. BOUDJADAR	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine
	Mr. S. KASOUI	M.C. Université Frères Mentouri-Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Chimie des semiconducteurs (**LPCS**), du département de physique, de la faculté des sciences, de l'Université Mentouri de Constantine1.

Tout d'abord Je tiens à présenter mes remerciements à Monsieur **Mohamed Salah FERAH** professeur au Département de Physique à l'université Mentouri – Constantine1, et le directeur de mon travail, pour ses directives, son aide et ses conseils avisés pendant la réalisation de la thèse.

Je remercie vivement Monsieur **A. DJEMEL**, Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri – Constantine1, pour m'avoir fait l'honneur de Présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Monsieur **S. BOUDJADAR**, Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri – Constantine1, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **S.KASOUIT**, Maître de conférences au Département de Physique à l'université Mentouri – Constantine1, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes salutations vont aussi à Mme Gaëlle Amiri au Gemac de l'université St Quentin de Versailles en France, pour Les mesures MEB.

J'adresse mes sentiments affectueux à mes parents et mes frères qui ont toujours su m'épauler et me guider avec leurs conseils durant les moments difficiles.

Un grand merci à mes amis et mes collègues de l'institut de physique de constantine1.

Enfin, Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	4
Chapitre.1: Propriétés des couches minces d'oxyde de fer et leurs applications.....	7
1.1. Généralités sur Les oxydes de fer.....	8
1.2. Les phases de l'oxyde de fer.....	8
1.3. Structures cristallines des oxydes de fer.....	10
1.3.1. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite.....	10
1.3.2. Structure cristalline de l'hématite.....	11
1.4. Propriétés électriques.....	12
1.5. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible.....	14
1.6. Propriétés magnétiques des oxydes de fer.....	15
1.6.1. Propriétés magnétiques de la magnétite.....	16
1.6.2. Propriétés magnétiques de la maghémite.....	16
1.6.3. Propriétés magnétiques de l'hématite.....	16
1.7. Les Nanoparticules.....	17
1.7.1. Propriétés structurales et morphologiques.....	18
1.7.2. Nanoparticules d'oxyde de fer.....	19
1.8. Applications du dioxyde fer.....	20
1.9 .Quelque propriétés du dioxyde de fer.....	21
1.10. La photo catalyse.....	22
1.10.1. Principe de la photo catalyse.....	22
1.10.2. Dégradation photo catalytique des polluants à l'aide d'oxyde de fer.....	24
1.10.3. Avantages de la photo catalyse.....	27
Chapitre.2 : Généralités sur le dépôt de couches minces par Sol-gel.....	28
2.1. Généralité sur les couches minces.....	29
2.2. Synthèses classiques des couches minces.....	29
2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur ((CVD)).....	30
2.2.2. Pulvérisation cathodique ou sputtering.....	30
2.2.2.1. Pulvérisation cathodique directe	30
2.2.2.2. Pulvérisation cathodique réactive.....	31
2.2.3. Spray pyrolyse.....	31
2.3. La méthode Sol-gel.....	31
2.4. Principaux états du système lors de la transition Sol-gel.....	33

2.5. Etape physico-chimique.....	34
2.5.1. Les précurseurs.....	34
2.5.2. Mécanismes réactionnels.....	35
2.5.2.1. L'hydrolyse.....	35
2.5.2.2. La condensation.....	35
2.5.2.3. La transition Sol-gel.....	36
2.5.3. Paramètres influençant la vitesse de réaction.....	37
2.6. Les différents procédés Sol-gel.....	38
2.6.1. Centrifugation ou spin-coating.....	38
2.6.2. Trempage tirage ou dip-coating.....	40
2.7. Densification des couches minces.....	42
2.7.1. Le séchage des couches minces.....	42
2.7.2. Le recuit des couches minces.....	43
2.8. Avantage et inconvénients de la méthode Sol-gel.....	44
Chapitre. 3. Procédures Expérimentales.....	45
3.1. Elaboration des couches mince d'oxyde de fer	46
3.1.1. Préparation des solutions.....	46
3.1.2. Choix des substrats.....	49
3.1.3. Nettoyage des substrats.....	49
3.1.4. Dépôt des couches minces élaborées à partie de la solution Colloïdale par La technique spin-coating.....	49
3.1.5. Traitement thermique.....	50
3.1.6. Optimisation des conditions d'élaboration.....	50
3.2. Techniques de caractérisation.....	50
3.2.1. Etudes Structurales.....	51
3.2.1.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	51
3.2.1.2. Spectroscopie Raman.....	54
3.2.1.3. Microscope électronique à balayage (M. E.B).....	55
3.2.2. Études optiques.....	56
3.2.2.1. La spectroscopie u v-visible.....	56

Chapitre 4 : Résultats et Discussions	58
4.1. Etudes des propriétés structurales	59
4.1.1. Diffraction X	59
4.1.1.1. Spectre de Diffraction X	59
4.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites	60
4.1.2. Morphologie des films	61
4.1.3. Caractérisation par la Spectroscopie Raman	62
4.2. Etudes des propriétés optiques	63
4.2.1. Spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible	63
4.2.1.1. Influence de la multiplicité des couches	64
4.3. Détermination de propriétés optogéométriques	66
4.3.1. Calcul de l'épaisseur	66
4.3.2. Cinétique de croissance des films	68
4.3.3. Indice de réfraction	68
4.3.4. Coefficient d'extinction	69
4.3.5. Détermination du gap optique	71
Conclusion Générale	75
Bibliographie	77

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration de matériaux sous la 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.

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, lors de l'élaboration du film.

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de fer a été le sujet de nombreuses études. C'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreuses phases en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde ferro-ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (FeO). Elles sont les principales formes, le plus utilisées dans diverses applications dans la vie quotidienne. Elles ont été utilisées très tôt par l'homme : déjà, au temps de la préhistoire, les peintures rupestres contenaient des pigments d'oxydes de fer. Ensuite, elles ont été utilisées dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les composés du fer ont beaucoup d'applications. Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits, comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc etc.

Les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications: enregistrement magnétique, catalyse, Ferro-fluide. Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement du cancer [13-14].

L'oxyde de fer est connu beaucoup plus par ses propriétés photo catalytiques uniques. Parmi lesquelles la photo catalyse. Les études sur la dégradation photo catalytique des polluants présentées dans la littérature ont montré qu'il existe de nombreuses solutions qui peuvent être utilisées dans l'élimination de polluants provenant de différentes industries.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la croissance des films. Dans le cadre de notre travail, les dépôts d'oxyde de fer ont été réalisés par voie sol gel, et nous avons choisi le procédé centrifugation ou spin-coating. La solution que nous avons utilisée est le chlorure de fer hexa hydraté dont la formule chimique est $(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})$, comme matériau source que nous avons dissous dans du éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), comme solvant. La synthèse étant réalisée en milieu acide. Lors de cette étude, Les matériaux obtenus sont amorphes, ils nécessitent donc des recuits thermiques à haute température. Nous avons effectués des recuits thermiques dans la gamme de température allant de 300°C à 600°C .

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le **premier chapitre**, les notions introductives sur l'oxyde de fer, les types des phases connues et les systèmes cristallographiques caractéristiques pour chaque phase. Nous avons rapporté les données structurales et magnétiques des différentes phases. Les nanoparticules, leurs différents aspects et propriétés caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs ont été aussi décrites dans ce chapitre. Enfin, un rappel bibliographique sur la photo catalyse hétérogène pour le traitement des eaux polluées a été présenté.

Dans le **deuxième chapitre**, nous citons les différentes techniques d'élaboration des couches minces, et en particulier à la synthèse par la méthode Sol-Gel.

Les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de Fe_2O_3 et les différentes Techniques utilisées pour la caractérisation sont décrites dans **Le troisième chapitre**.

Enfin, **Le quatrième chapitre**, a été consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre 1

**Propriétés des couches minces
d'oxyde de fer et leur
applications**

1.1. L'oxyde de fer

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte terrestre (roche, minéral), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils ont été utilisés dans l'industrie. Ainsi d'autres applications, non décoratives, telles que la photoélectrolyse de l'eau dans le visible ou la réalisation de capteurs thermiques (assombrissement réversible observé à haute température) sont en cours d'investigation.

Parmi les phases du système binaire Fe –O, les principales formes du fer pur sont : α -Fe et γ -Fe, la wüstite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$, les ferrites spinelles dont la magnétite Fe_3O_4 , et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans des conditions standards de pression et de température ($p = 1,013$ bar et $T = 300$ K), seules les phases α -Fe, Fe_3O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont stables. Parmi celles-ci, la formation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est favorisée par la pression partielle d'oxygène atmosphérique.

1.2. Les phases de l'oxyde de fer

Les ions de fer se présentent sous deux valences : Les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}). Ces ions s'hydrolysent en fonction du pH et/ou de la température pour former, par des mécanismes d'olation-oxolation, différentes phases suivant les conditions de réaction (Figure 1.1).

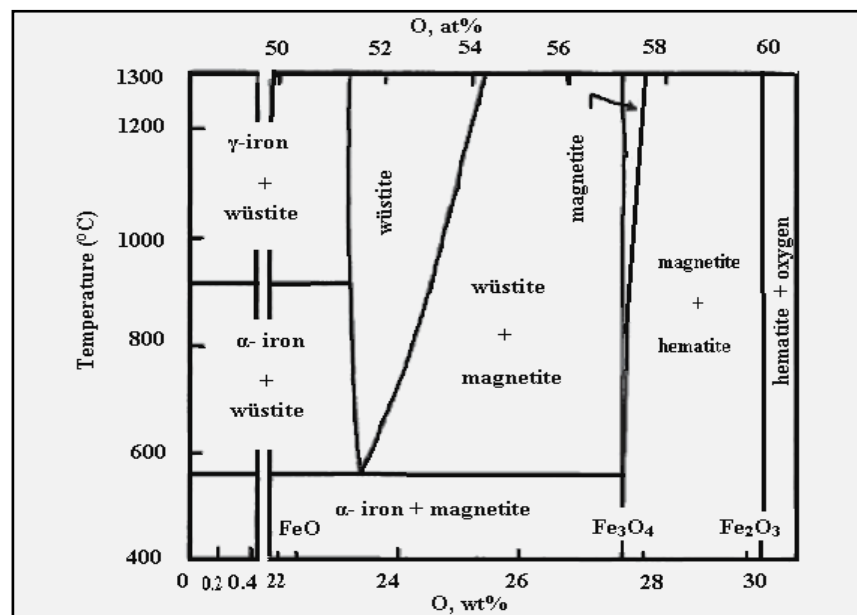


Figure 1.1. Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes [1].

Les domaines de stabilité de ces phases, présentées sur ce diagramme (Figure 1.1), sont valables pour le matériau massif à l'équilibre thermodynamique. Ce type de diagramme doit donc être considéré avec précaution dans le cas des couches minces et les nanomatériaux.

- L'oxyde de fer(II) (FeO), également appelé oxyde ferreux, sa forme minérale est une poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception des explosifs.

- L'oxyde de fer (II, III) (Fe_3O_4 ou FeO , Fe_2O_3), également appelé oxyde magnétique en raison de ses propriétés magnétiques très importantes, est une poudre de couleur noire.

- L'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases :

* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état amorphe. Elle est la couleur caractéristique de la rouille ainsi que de la planète Mars [2]. L'hématite, à l'état amorphe, a été découverte en premier et demeure la plus connue car très présente dans l'écorce terrestre. Elle est la plus stable phase des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression. Elle est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer.

* $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au dessus de 500°C .

* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la maghémite a une structure cubique, sa structure se caractérise par l'existence de lacunes dans les sites octaédriques. Cette phase est également métastable et redonne la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à haute température. Elle peut être obtenue par des traitements thermiques des autres types d'oxydes de fer [2].

* $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ε peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ε est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C .

1.3. Structures cristallines des oxydes de fer

1.3.1 Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite

La magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) adoptent la structure spinelle, qui est de symétrie cubique appartient a été établie pour la première fois par Bragg [3], et Nishikawa [4]. En 1915 par diffraction des rayons X. Elle doit son nom au minéral MgAl_2O_4 , les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2X_4 dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Elles sont construites à partir de l'arrangement cubique faces centrées des anions oxygène O^{2-} . La structure spinelle de la magnétite est du genre AB_2O_4 (Figure 1.2) où A sont les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions O^{2-} et B les atomes en sites octaédriques entourés de six ions O^{2-} , dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille.

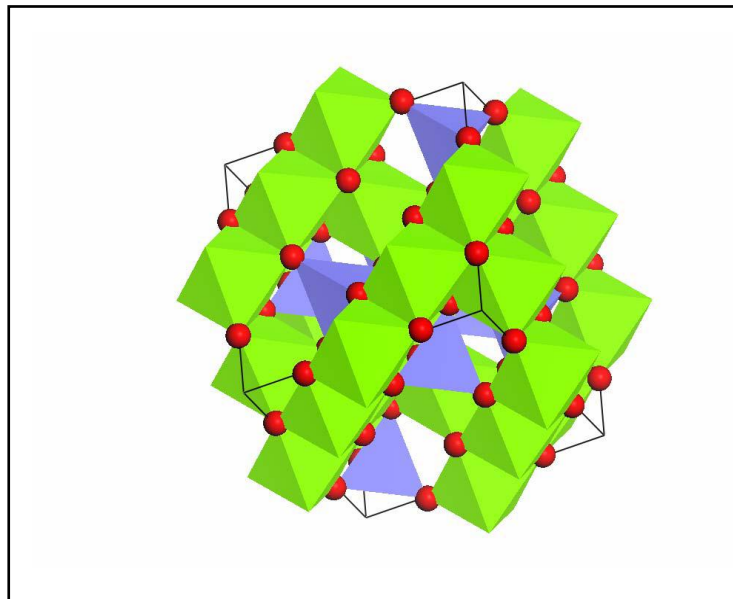


Figure 1.2 Structure spinelle : les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en Vert et les atomes d'oxygène en rouge.

Le mail élémentaire est représenté en trait plein noir [5].

La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais elle diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique (sites octaédriques).

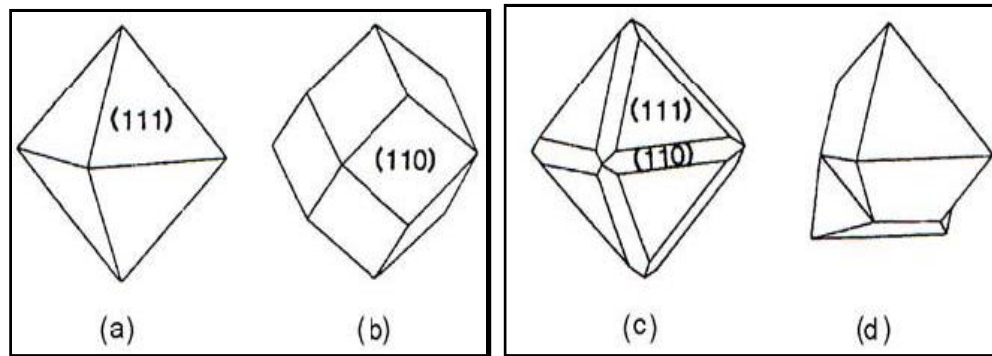


Figure 1.3 Formes les plus courantes de cristaux de magnétite : (a) et (c) Octaédrique, (b) rhombodecaédrique et (d) twinned (jumelé) [5].

La magnétite est une structure spinelle qui présente des propriétés magnétiques très intéressantes, notamment une forte aimantation avec saturation. Cependant elle est très sensible à l'oxydation et les nanoparticules de magnétite super paramagnétiques présentent une aimantation avec saturation plus faible que celle de la magnétite massive.

1.3.2. Structure cristalline de l'hématite

Parmi les oxydes de fer, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est la forme la plus stable des oxydes de fer (car la plus oxydée). Elle est de la structure corindon. Cette structure doit son nom à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui cristallise dans le système rhomboédrique. Ses paramètres de maille sont $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$. La structure est composée d'un empilement compact d'anions d'oxygène O^{2-} , où les cations Fe^{3+} occupent les $2/3$ des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} (Figure 1.4).

L'hématite est également formée par le grossissement de grains d'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de traitements thermiques : Elle ne possède pas de propriétés paramagnétiques [7].

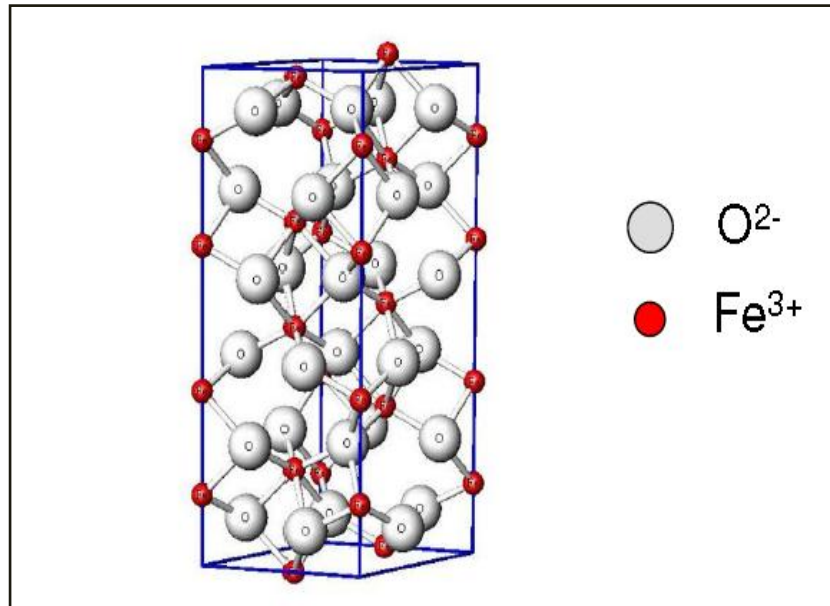


Figure 1.4. Structure cristallographique de l'hématite [6].

1. 4. Propriétés électriques

La configuration électronique de l'atome de fer, c'est-à-dire la répartition énergétique de ses électrons sur les différentes orbitales, s'écrit $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, celles de ses deux états d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} s'écrivent respectivement $[\text{Ar}] 3d^6$ et $[\text{Ar}] 3d^5$. La structure électronique du ligand 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 de Fe^{3+} .

Au sein des oxydes à bases de fer, les orbitales de plus haute énergie qui sont les 5 orbitales 3d ont un rôle dans les mécanismes de conduction électronique et dans les propriétés magnétiques. L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions (Figure 1.5). Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins. On parle alors de charge « auto-piégée ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau est forte, plus le polaron est localisé.

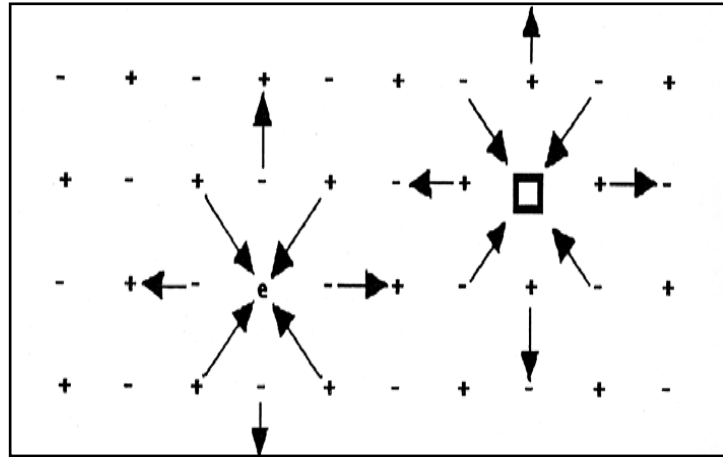


Figure 1.5. Formation d'un polaron.

Lorsque le nombre d'électrons du niveau d est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales d sont alors contractés. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par le modèle des électrons localisés. Au contraire, lorsque le nombre d'électrons présents sur le niveau d est faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature.

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence, Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui se répartissent sur les sites interstitiels de type octaédrique (Oh), la teneur en Fe^{2+} variant entre 1/3 des Fe pour Fe_3O_4 et 0 pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Au sein des spinelles, d'après Verwey [8], la conduction se fait par saut de petits polarons entre sites équivalents et voisins. Comme les distances entre les sites tétraédriques (Td) occupés sont trop grandes, les sauts de charges se font entre les sites (Oh) occupés suffisamment proches. Il apparaît donc que la forme spinelle inverse de la magnétite Fe_3O_4 maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de Fe^{2+} et de Fe^{3+} occupant les sites (Oh). La résistivité des ferrites spinelles est comprise entre $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ pour la magnétite semi conductrice et $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ pour la maghémite isolante.

1.5. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

La compréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nano cristaux. La structure électronique des cations Fe^{3+} composant l'hématite est $[\text{Ar}] 3d^5$. Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux α et β . La bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g}^β et e_g^β) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ($(t_{2g}^\alpha)^3$ et $(e_g^\alpha)^2$) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur (Figure 1.6).

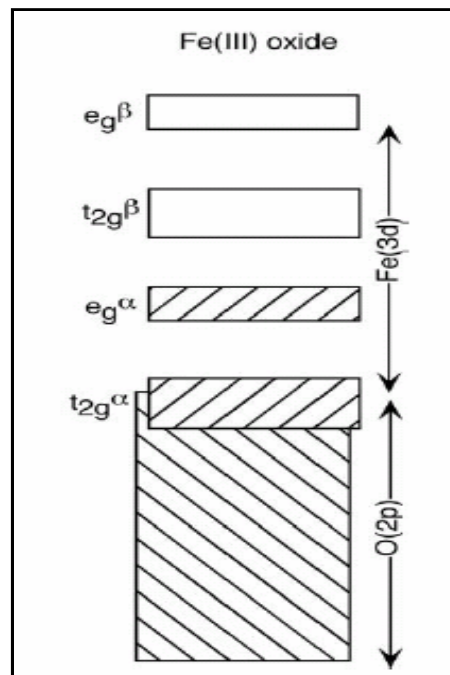


Figure 1.6. Structure de bande de l'hématite [9].

La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de 2,2 E.V. et la bande d'absorption située à (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photo courant [10]. Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [10-11]. Marusak et al. [10] 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 domaine du visible, des bandes situées à environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées. Certains 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 α scattered wave » (SCF-X α), par Tossel et al. en 1973 [12].

D'après Marusak et al. les bandes situées à 223 et 257 nm seraient dues à un transfert de charge entre les Orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau eg^{β} du fer. Les bandes situées à 315 et 375 nm seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau t_{2g}^{β} 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 3d du fer. Dans le visible, les bandes situées à 420 et 490 nm seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques eg et t_{2g} .

Les oxydes de fer, excepté la magnétite, peuvent être considérés comme des semi-conducteurs (SC) (car les gaps sont inférieurs à 5 eV), ou comme des isolants (car les gaps sont supérieurs à 2 eV). Ils se situent à la frontière entre deux définitions, et dans un souci de rigueur, nous retiendrons que pour ces oxydes de fer, le niveau de Fermi est compris dans le gap, dont la valeur avoisine 2 eV.

1.6. Propriétés magnétiques des oxydes de fer

Un matériau magnétique est caractérisé par l'existence de moments magnétiques locaux dont la somme dans une direction donnée fournit ce que l'on appelle l'aimantation du matériau.

L'aimantation à saturation est une caractéristique magnétique statique. C'est un paramètre qui dépend notamment de la composition du matériau magnétique et de sa structure. L'étude du magnétisme des oxydes de fer est fondamentale, au vu des nombreux domaines d'application concernés telles que l'enregistrement magnétique, la ferrofluidité, ... [13,14]. Nous précisons par la suite les propriétés magnétiques (aimantation à saturation et température de Curie) des oxydes de fer dans leur forme massive.

1.6.1. Propriétés magnétiques de la magnétite

La magnétite (Fe_3O_4) est l'exemple typique de composé ferrimagnétique à très forte aimantation spontanée. Ayant une structure cubique de type spinelle, sa structure lui confère des directions de facile aimantation dans les diagonales [111] avec une température de Curie de 575-585 °C et une aimantation à saturation de 90-92 A.m²/kg à la température ambiante.

1.6.2. Propriétés magnétiques de la maghémite

En raison de sa ressemblance cristallographique avec la magnétite, la maghémite est caractérisée en principe par une aimantation à saturation de 70-80 A.m²/kg et une température de Curie de 600°C. En dessous d'une température d'environ 120 K, Fe_3O_4 subit une transition de phase du premier ordre qui se traduit par une modification de plusieurs propriétés parmi elles les propriétés magnétiques.

1.6.3. Propriétés magnétiques de l'hématite

L'hématite est un matériau antiferromagnétique caractérisé par une température de Curie de 675°C et par une aimantation à saturation de 0.4Am²/kg soit ~ 0,5% de l'aimantation de la magnétite. En plus de sa température de Curie, l'hématite possède une transition à la température ~ -13°C appelée la transition de Morin à partir de laquelle l'axe d'aimantation change d'orientation. Au dessous de cette température, le matériau gagne son comportement antiferromagnétique tandis qu'au dessus de la température de Morin, le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme [15]. Le Tableau 1.1 ci-dessous, résume les différentes propriétés magnétiques des phases du système fer-oxygène en comparaison avec les phases du fer pur.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des propriétés magnétiques des Composes du système fer- oxygène.

Phase	Magnétisme	Température de transition	Aimantation à saturation à 298 K
α -Fe	Ferromagnétique	T Curie = 1041 K	1710 u e m /cm ³
γ -Fe	Antiferromagnétique	T Néel = 67 K	-
FeO	Antiferromagnétique	T Néel = 198 K	-
Fe ₃ O ₄	Ferrimagnétique	T Curie = 850 K	480 u e m/cm ³
γ -Fe ₂ O ₃	Ferrimagnétique	T Curie = 875 K	440 u e m/cm ³
α -Fe ₂ O ₃	Antiferromagnétique	T Morin = 260 K	3 u e m/cm ³
	Ferromagnétique	T Néel = 955 K	

1.7. Les Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques et physiques originales qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure 1.7) [16].

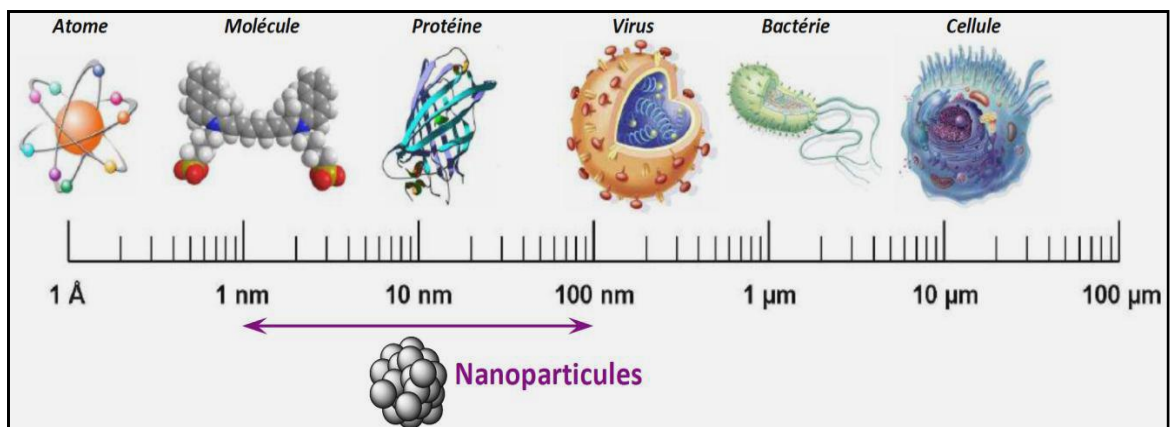


Figure 1.7. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles Des principales structures chimiques et biologiques [16].

Les matériaux nanostructures, par définition, peuvent exister sous forme de particules.

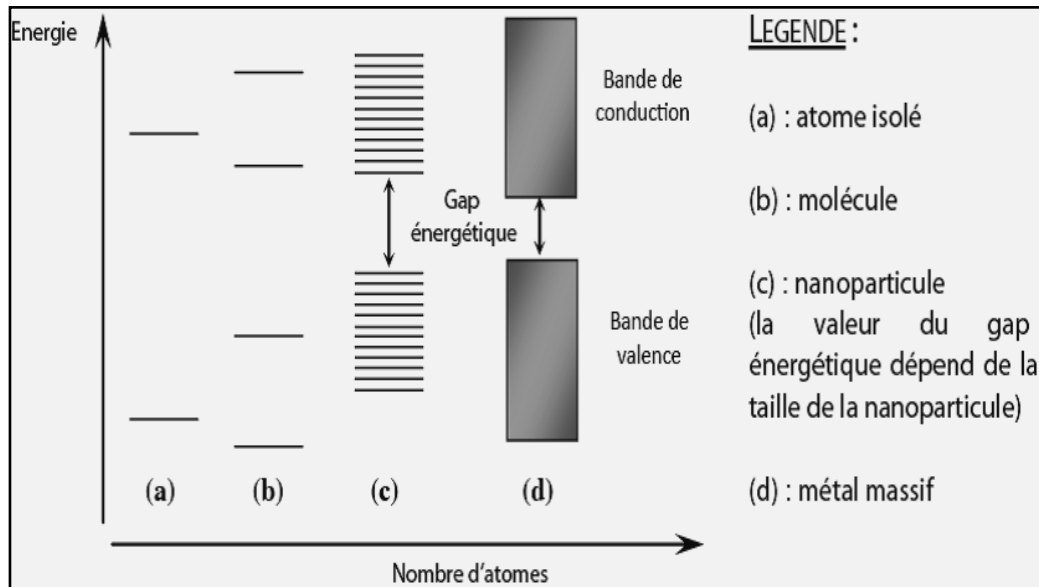
Individuelles ou de clusters de nanoparticules de différentes formes et tailles. Dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm³ on a en Moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi on arrive bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallins, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques. Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimies particulières [17], cela est du en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule.

1.7.1. Propriétés structurales et morphologiques

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominant et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [18]. Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de leurs dimensions 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques ; quand un solide présente une variation distincte de propriétés optiques et électroniques avec une variation de la taille, il peut être appelé une nanostructure, et il est classé comme suit:

- Nano poudres (0 Dimensions). ex. boites quantiques.
- Nano fils ou nanotubes (1D). ex. fils quantiques ;
- Couches minces (2D). ex. films minces ou puits quantiques;
- Nanomatériaux massifs (3D). ex. matériau à l'état massif ;

Lorsque la taille des particules devient inférieure à une centaines de nanomètres, les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules deviennent différentes de celles du matériau massif correspondant. Ce phénomène résulte de la modification de la structure électronique du matériau. Ainsi, lorsque la taille décroît, il y a passage de la structure de bandes du métal massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets Comme pour une molécule (voir ci-dessous).



1.7.2. Nanoparticules d'oxyde de fer

Les nano-objets d'oxyde de fer de formes géométriques différentes peuvent être préparés par diverses méthodes que l'on peut classer en deux catégories: les méthodes « chimiques » réalisées en solution ou en phase aérosol/gazeuse, et celles « physiques » qui sont produites essentiellement à partir des phases solides. Il a déjà été démontré que des particules sphériques de magnétite ayant un diamètre moyen allant de 30 à 100 nm peuvent être obtenues en faisant réagir un sel de Fer (II) avec une base, et un oxydant (ions de nitrate) dans des solutions aqueuses [19]. Des mélanges stœchiométriques d'hydroxydes ferreux et ferriques peuvent aussi réagir en milieu aqueux pour produire des particules sphériques homogènes de magnétite ou de maghémite [20,21]. La phase cristalline et la morphologie (taille et forme) des nanoparticules dépendent de la concentration en cations et du pH de la solution [22,23].

Les nanoparticules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antiferromagnétiques ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans beaucoup de secteurs, tels que les colorants, les détecteurs de gaz et dans les systèmes d'optique non linéaire. En outre, la moyenne bande interdite (~ 2.1 eV), la résistance à la corrosion et le coût bas rendent les nanoparticules d'oxyde de fer appropriées à servir de photo-électrodes dans la conversion de l'énergie solaire.

Des nanoparticules de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées par Xiong Wan et al en utilisant le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

et l'eau distillée [24]. Feldmann a aussi préparé des particules sphériques d'hématite de diamètre moyen de 50-100 nanomètres par la méthode de polyol à des températures comprises entre 180 et 240 °C [25].

Honda et al. [26] ont effectué une implantation d'ions Fe sur la surface de ZrO_2 . Le traitement thermique ultérieur a abouti à la formation des nanoparticules Fe_3O_4 (3-9 nm) sur la surface de l'oxyde.

1.8. Applications du dioxyde fer

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluide... Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [13-14]. Nous présenterons par la suite les applications actuelles les plus intéressantes des nanostructures d'oxyde de fer.

La maghémite est souvent utilisée dans les applications d'enregistrement de données à cause de sa stabilité chimique et physique [27]. L'usage de la magnétite dans les ferrofluides a été proposé pour la fabrication des dispositifs à haute performance dans le domaine spatial. Les ferrofluides sont constitués par des particules super paramagnétiques de taille nano métrique dispersées dans une phase aqueuse ou organique [28].

La magnétite et la maghémite ont été utilisées aussi dans des applications biomédicales. Ces applications nécessitent une stabilité des particules dans l'eau à un pH neutre proche des conditions physiologiques.

Le fonctionnement de ces nano vecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétique consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement [29-30]. Ceci permet de réduire la dose du médicament et donc de se prémunir d'éventuels effets nocifs secondaires [30]. La magnétite et l'hématite sont utilisées comme catalyseur pour un nombre important de réactions industrielles, comme la synthèse de l'ammoniac, la désulfuration du gaz naturel et l'oxydation des alcools.

Les trois formes d'oxydes de fer magnétiques sont souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine [28]. Elles présentent selon leur

phase cristalline une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite [31].

1.9 .Quelque propriétés du dioxyde de fer : Nous présentons dans le Tableau 1 l'essentiel des propriétés du dioxyde de fer.

Tableau 1.2: Quelques propriétés des oxydes de fer [32].

Nom	Formule Chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques	Température critiques	Structure magnétique
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) R3c (corindon) (Fe^{3+}) en sites octaédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 eV	TN = 956 K Transition de Morin 260 K	canted AF AF
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique Fd 3m (spinel inverse) Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)	Semi-conducteur (n ou p) Gap = 0.1 eV (demi- métal)	TC=850 K Transition de Verwey 120K	Ferrimagnétique
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique ou tétragonal Fd 3m (Fe^{3+}) en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV	TC=820-986 K	Ferrimagnétique
Wüstite	Fe_{1-x}O	Cubique Fm 3m	Semi-conducteur(p) Gap = 2.3 eV	TN=203-211 K	AF

1.10. La photo catalyse

1.10.1. Principe de la photo catalyse

La photo catalyse est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. La dégradation photo catalytique est le résultat d'une réaction de catalyse, c'est-à-dire une réaction entre un gaz et un solide (ou un liquide et un solide) par l'intermédiaire d'espèces adsorbées. Quel que soit le catalyseur utilisé, on distingue toujours plusieurs étapes qui sont [Christoffel, 1989]. :

- La diffusion des réactifs vers la surface catalytique à travers la couche limite (transport externe).
- La diffusion dans les pores du catalyseur (transport interne).
- L'adsorption du réactif suivie de la réaction chimique.
- La désorption des produits de la réaction.

Le procédé de photo catalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [33].

- ❖ il est stable, peu onéreux, non toxique
- ❖ c'est la photo catalyseur le plus efficace
- ❖ il favorise la photo dégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante ;
- ❖ l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
- Réaction de la molécule adsorbée.
- Désorption des produits.

- Transfert des produits de la couche limite vers la solution.

Le processus photo catalytique repose sur l'excitation du semiconducteur (TiO_2 ; Fe_2O_3 , ZnO ... etc) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite. Son principe consiste en la promotion d'un électron de la bande valence (BV) vers la bande de conduction (BC) à l'issue de l'irradiation d'un matériau catalyseur semi conducteur (SC) avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap d'énergie. Ceci résulte dans la création de photo-trous (h^+) dans la bande de valence (Figure 1 8). La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface du semi conducteur est à l'origine de son activité photo catalytique. En effet, comme l'illustrent les réactions suivantes (a) à (d), les photo électrons (e^-) et les photo trous (h^+) peuvent soit se recombiner en engendrant de la chaleur (réaction b) soit demeurer séparés pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution, autrement dit l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) (réducteur) (réaction c) ou réduction d'un accepteur d'électrons (A) (oxydant) (réaction d) [34].



Réduction

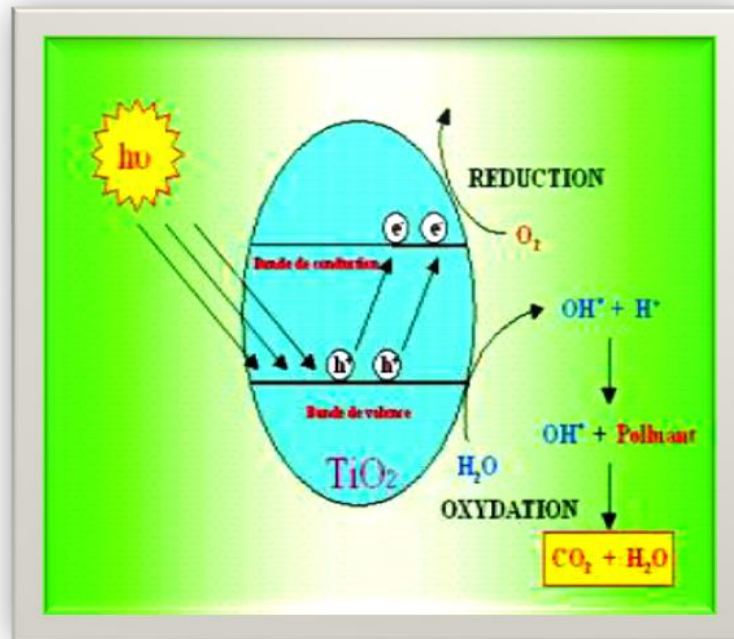
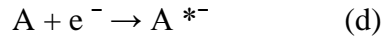


Figure 1.8. Mécanisme du processus photo catalytique [35].

1.10.2. Dégradation photo catalytique des polluants à l'aide d'oxyde de fer

L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico chimiques est alors indispensable pour traiter l'eau polluée. Parmi ces techniques spécifiques les processus d'oxydation avancés AOPs ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante (Lin et Lin 1993, Arslan et al. 2001). Parmi les AOPs on trouve la sonolyse, la radiolyse, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/h\nu$, la photo catalyse apparaît comme l'un des plus simples méthodes AOPs, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques.

Parmi Les oxydes de fer, L'oxyde ferrique est très abondant au niveau de l'écorce terrestre. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 a plusieurs phases : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La première structure est stable chimiquement en solution aqueuse, elle est préférée pour des applications photo catalytiques [36]. Cet oxyde a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications. Aroutiouniam et al. [37] reportèrent que pour les applications

photo électrochimiques par exemple la décomposition de l'eau sous irradiation solaire, l'oxyde ferrique à de nombreux avantages :

- ✓ une bande interdite petite de l'ordre de 2 eV
- ✓ absorption de près de 40% de l'énergie solaire
- ✓ stabilité chimique dans une large bande de pH,
- ✓ bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur [38] et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn) [37, 39]. A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de type n et sa photo activité augmente vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques tel que le bleu acide. [39]. Xia et al. [39] ont constaté que la photo catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photo activité comparable à celle de la photo catalyseur standard. L'oxyde ferrique ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été aussi utilisé pour la décomposition de l'eau en O_2 et H_2 avec le laser dont la longueur d'onde est de 355 nm [37]. Cette étude a aussi prouvé que le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donne la plus grande activité dans la production de l'oxygène via la décomposition de l'eau en présence de l'ion (Fe^{3+}) comme accepteurs des électrons.

Le semi-conducteur Fe_2O_3 a des propriétés photo catalytiques, cependant, elles restent très faible (par rapport au TiO_2) et l'incorporation des impuretés telles que l'étain augmente sensiblement cette activité et permet aussi une absorbance dans le visible. Dans les réactions de photo catalyse, les semi conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo catalyseurs ». Une bonne photo catalyseur doit posséder les propriétés suivantes:

- ✓ photo actif,
- ✓ excitable en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- ✓ biologiquement et chimiquement inerte,
- ✓ photo stable (non photo corrosif),
- ✓ peu couteux et non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit photo chimiquement actif, le potentiel redox des trous photo générés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH•, pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion super oxyde O₂• (Bhantkhande et al. 2001). Dans le tableau 1.3 sont regroupé l'énergie de la bande interdite de certains photo catalyseurs.

Tableau 1.3 : Energie de la bande gap de plusieurs photo catalyseurs.

Photo catalyseur	Energie de la bande Gap (eV)	Photo catalyseur	Energie de la bande Gap (eV)
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0	TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO ₃	3,4
SnO ₂	3,5	WSe ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	2,2	α-Fe ₂ O ₃	3,1

A travers la bibliographie, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi conducteurs les plus étudiés dans les applications en photo catalyse. L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, une large bande interdite, une grande énergie de liaison d'excitation, une structure géométrique hexagonale compacte et non toxique.

1.10.3. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer:

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

Chapitre 2

Généralités sur le dépôt de couches minces par sol-gel

2.1. Généralités sur les couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau donné déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt à été fortement réduite. Une couche mince possède des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat.

La première méthode pour fabriquer des couches minces par voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat. Leurs caractérisations sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de déposition, post traitement, types des substrats etc. [40].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour les produire en couches minces. Parmi lesquelles, nous citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil. On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la microstructure.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique et le magnétisme en vue des applications pour les capteurs, les micros actionneurs ou encore l'enseignement magnétique (stockage de grande densité).

2.2. Synthèse classique des couches minces

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des couches minces, après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez, détaillée la technique utilisée dans la présente étude en l'occurrence la méthode Sol-gel.

2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, utilise des précurseurs gazeux. Les différents précurseurs, sont évaporés puis transférés par des gaz vecteurs jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [41]. Ce processus n'exige pas de vide poussé et permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes. Il peut s'adapter à des surfaces assez grandes et complexes mais les précurseurs peuvent être chers, difficiles à produire et dangereux à manipuler.

2.2.2. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet de dépôt de la plupart des matériaux solides à température ambiante. Le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz en général de l'argon à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz.

Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [42,43]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et sont déposés sur le substrat.

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation électrique qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

2.2.2.1. Pulvérisation cathodique directe

Dans la pulvérisation dite simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, on crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer (appelé cible) [44] dont les atomes seront arrachés et vont se déposer sur le substrat (anode).

2.2.2.2. Pulvérisation cathodique réactive

Dans la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif (tel que l'oxygène, l'azote...etc) avec l'argon, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

2.2.3. Spray pyrolyses

La technique du spray pyrolyse peut être utilisée pour la synthèse de couches minces. Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs de la solution pour former un dépôt solide sur le substrat [45].

2.3. Sol-Gel

Le terme Sol-Gel [46] a été décrit pour la première fois par un chimiste français, Ebelmen, vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'académie des sciences à paris le 18 Aout 1845). Il a décrit une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke.

Le principe de base du procédé Sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations. Cette grande diversité des matériaux préparés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [47,48], l'électronique [49], les biomatériaux [50], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs.

La technologie Sol-gel peut être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

- L'immobilisation physique où le catalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique lors de la formation du gel.
- Une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, une attention particulière sera portée afin de ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer.

Il existe deux voies de synthèse Sol-gel

Voie inorganique ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

➤ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La synthèse d'un « Sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates « alcoxyde » de formule $M(OR)_n$ où M est un métalloïde comme le Si ou un métal et R un groupe organique alkyle ($-C_nH_{2n+1}$). Par la suite, on peut faire évoluer ce « Sol » par le biais de réactions chimiques **d'hydrolyse**, de **condensation** et de **polymérisation** en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel »

A partir d'une même solution, le matériau final peut prendre des aspects aussi différents que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels) ou des membranes, et bien entendu des films ou couches minces, en fonction du mode d'évaporation du solvant (Figure 2.1).

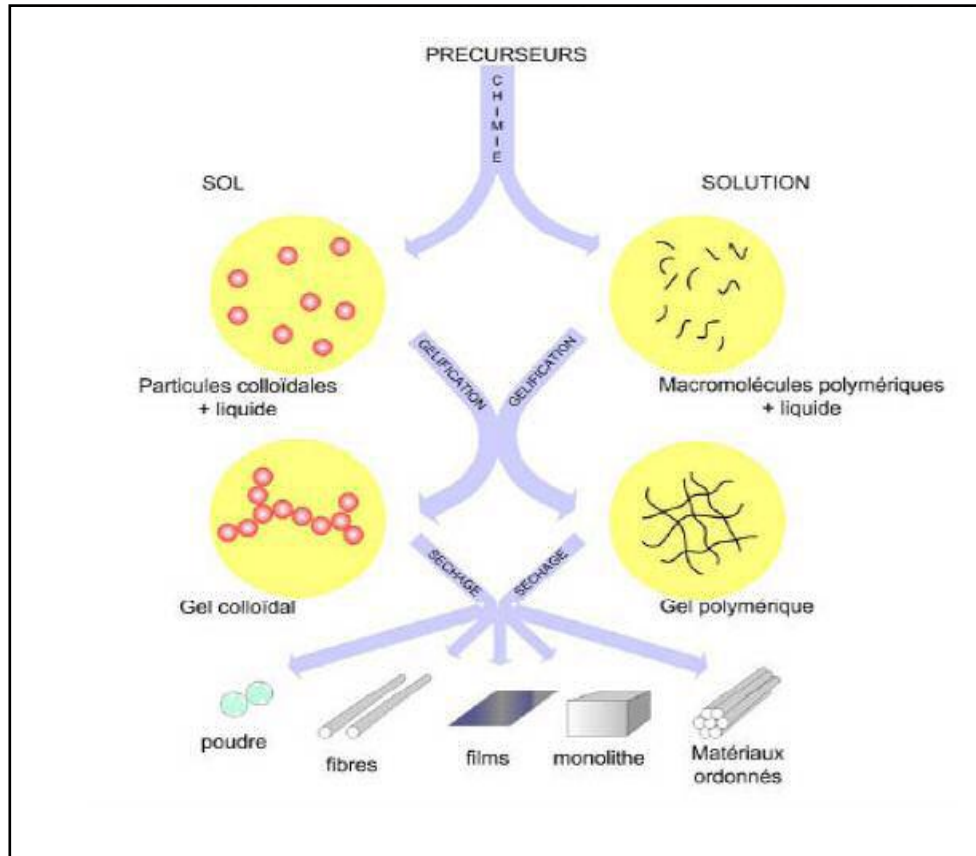


Figure 2.1. Les différents types de mise en forme de matériaux Obtenus Par voie Sol-gel.

2.4. Principaux états du système lors de la transition Sol-gel

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne l'hydrolyse et les réactions polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution. La viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel, le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Puis le gel vieillit, par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. On peut parfois observer une synérèse (c'est-à-dire une expulsion du solvant). Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées:

-Le gel peut être séché dans des conditions douces il durcit en se compactant : c'est un xérogel.

-Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel.

-Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating).

2.5. Etape physico-chimique

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le type de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution

2.5.1. Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$.

Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [51,52] c'est pourquoi, il est nécessaire de rappeler les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

2.5.2. Mécanismes réactionnels

La connaissance des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque Constituant des solutions élaborées [53].

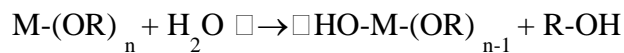
Le mécanisme chimique de transformations se décompose en deux étapes [54 ,55].

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- la condensation – polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.

2.5.2.1. L'hydrolyse

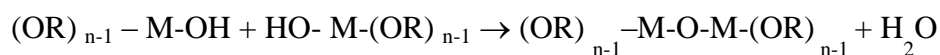
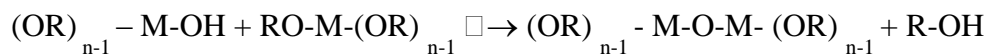
Ils' agi d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements – OR doit débiter les processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation

2.5.2.2. La condensation

Les groupements – OH générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont se lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements -OH où OR au profit des pontages métal- oxygène- métal et conduit à une structure continue hydroxyles terminaux.



Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoscyde. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

2.5.2.3. La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition Sol-gel.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition Sol-gel est sensible à son environnement, tel que la température ou l'humidité, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

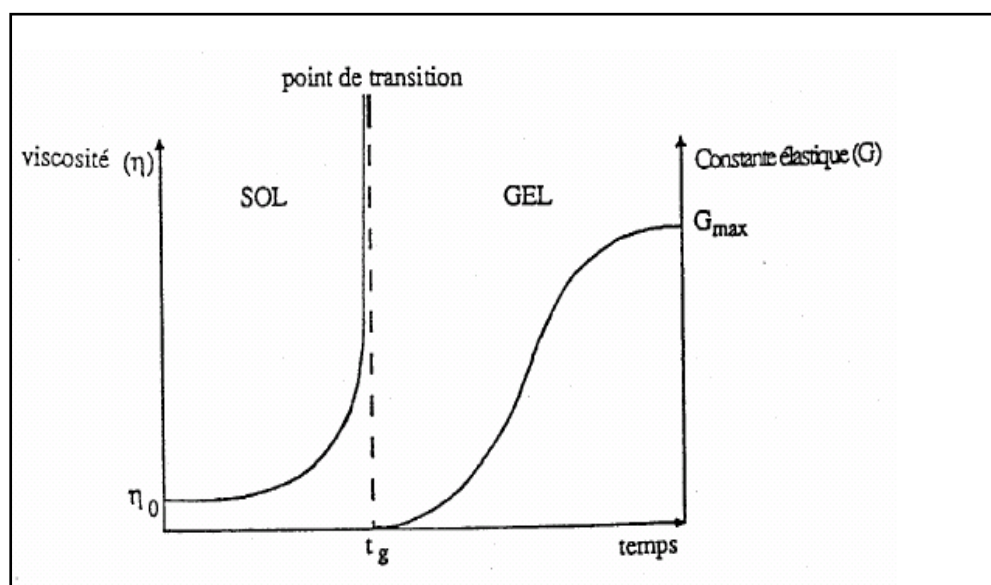


Figure 2.2. Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel [56].

2.5.3. Paramètres influençant la vitesse de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes, suivantes : dépôt, séchage, recuit.

Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé :

-La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Le fait d'augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation, mais affecte très peu la structure des matériaux formés.

-Le type et la concentration en alcoxyde [57] : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

-Le solvant [58] : les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

-Le pH du sol (choix du catalyseur) [59,60] : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes **OR** et donc **l'hydrolyse**, tandis que l'anion OH^- attiré par le métal **M** électro-négatif, privilégie la formation de liaison **M-O-M** par condensation.

-La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

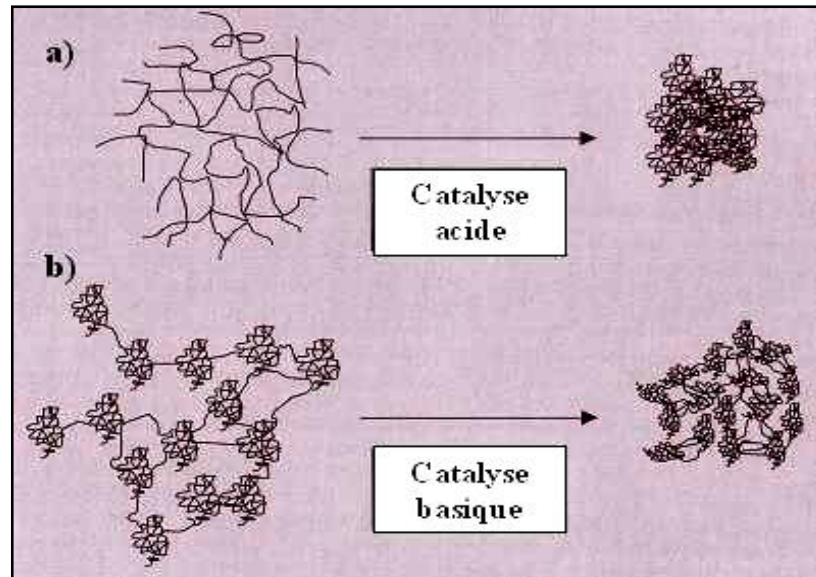


Figure 2.3. Structure schématisée des gels en fonction
De catalyse : [61].

(a) catalyse acide (b) catalyse basique

2.6. Les différents procédés Sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour la mise en forme des couches sur un substrat donné [62]. Ayant chacune ses caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie, sa taille mais aussi sa mouillabilité (aptitude à recevoir un dépôt) et sa tension de surface.

La voie Sol-gel, compte essentiellement deux processus de dépôt : le procédé par centrifugation ou spin coating et le procédé par trempage tirage ou dip coating.

2.6.1. Centrifugation ou spin – coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat [63]. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe vertical. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés.

Elle donne d'excellents résultats sur des surfaces planes de l'ordre de quelques cm². Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la (Figure 2.4).

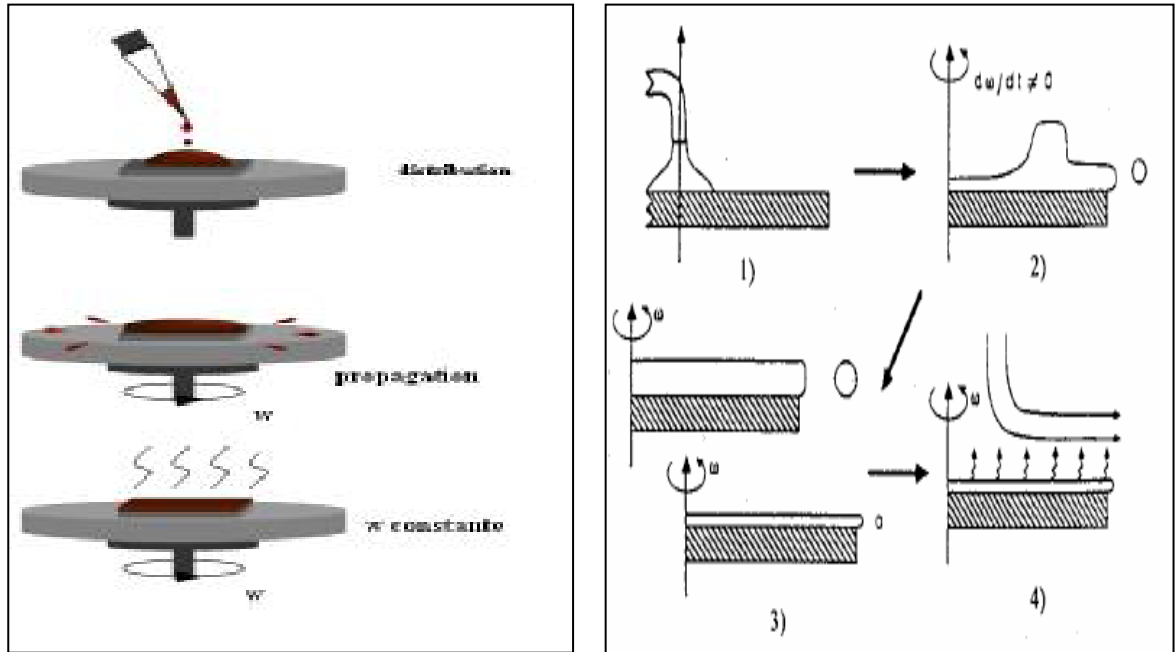


Figure 2.4. Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

- * Le dépôt de la solution.
- * Le début de la rotation : la rotation avec accélération progressive provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- * La rotation à vitesse constante : Elle permet l'éjection de l'excès du liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- * L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [64].

L'épaisseur h (u m) est donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.1)$$

Avec

c : une constante

e : La vitesse d'évaporation,

n : La viscosité de la solution

ω : La vitesse de rotation

p : La densité de la solution

D'après la relation ci-dessus on peut conclure que plus la vitesse de rotation (ω) est élevée moins l'épaisseur de la couche (h) sera grande. Il est alors possible pour une solution donnée de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

2.6.2. Trempage tirage ou dip-coating

Cette méthode est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. La (Figure2.5) résume les étapes de dépôt par dip - coating

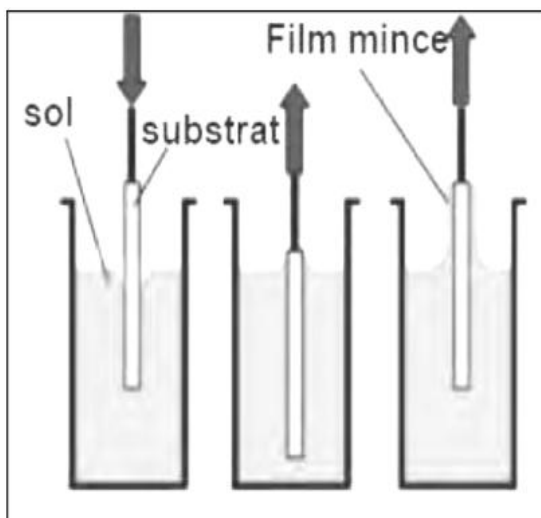


Figure 2.5.Schéma du principe du procédé de dépôt par dip- coating.

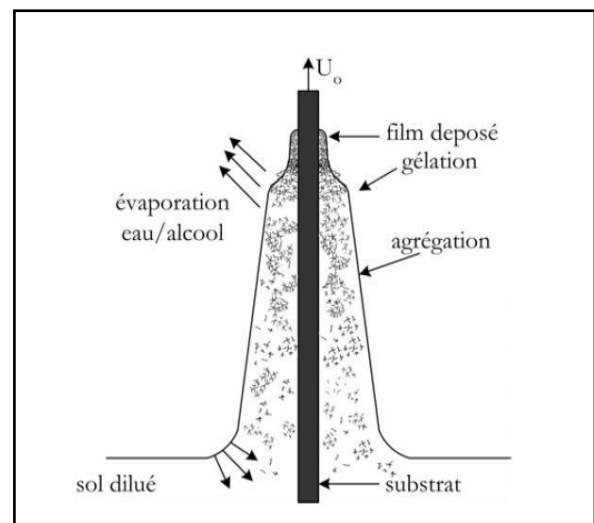


Figure 2.6.La formation d'un film par «dip-coating » [65].

La réalisation des couches dip-.coating s'effectue en trois étapes :

*la préparation des substrats.

* le dépôt du film par la méthode dip - coating).

* le séchage et le traitement thermique.

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 et poreux.

La (Figure 2.6) montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. [66] tous ces phénomènes physico- chimiques sont simultanés.

L'épaisseur de la couche mince obtenue résulte de la compétition de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Il est possible en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée. Lorsque la viscosité du liquide (η), et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notées e , est donnée par la relation :

$$e = C \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}} \quad (2.2)$$

Où ρ est la densité, g la constante de gravité. [67] et C est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides newtoniens. v_t est la vitesse de tirage.

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas du procédé dip - coating), on tient classiquement compte de la tension de surface γ , [68].

$$e = 0.94 \frac{(\eta v_t)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (2.3)$$

De ces relations, nous constatons qu'il suffit de modifier la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Ces ajustements de la vitesse de tirage et de la concentration de la solution sont couramment utilisés pour maîtriser l'épaisseur de la

couche mince désirée. Des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, permettent l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres. Dans la pratique industrielle, il est effectivement observé que plus la vitesse de tirage est lente plus l'épaisseur est faible.

2.7. Densification des couches minces

Cette étape stabilise la couche par élimination des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes :

2.7.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des matériaux ; qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires p [69] induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la (figure 2.7). Les forces capillaires sont données par la relation suivante [70].

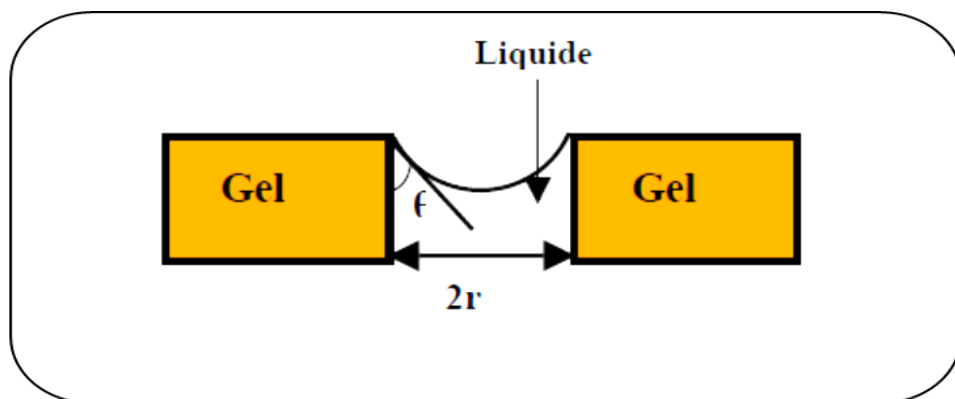


Figure 2.7. Schéma de principe de l'apparition des Contraintes Lors du séchage.

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2.4)$$

Avec:

γ : la tension superficielle du sol.

θ : l'angle de mouillage.

r : le rayon moyen des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50M p a. [71].

Même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Pour l'élaboration des couches minces, obtenus par le procédé Spin-coating, on chauffe l'échantillon pendant une dizaine de minutes à 100 c° dans un four.

2.7.2. Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, est distinct de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a trois fonctions principales :

L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau [65].

En effet, 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 des contraintes. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 C° et 1400 C°.

2.8. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- ✓ Grande pureté du produit.
- ✓ Basse température du procédé.
- ✓ Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- ✓ Faible investissement en capital.
- ✓ Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- ✓ Grande maîtrise du dopage.
- ✓ Faible épaisseur du revêtement
- ✓

Malgré ces avantages, la technique sol-gel a les inconvénients suivant:

- ✓ Prix des précurseurs organométalliques.
- ✓ Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- ✓ Temps de procédé souvent long.
- ✓ Retrait / fissuration lors du séchage.
- ✓ Apparition de craquelures et de fissures.
- ✓ Toxicité de certains précurseurs.

Chapitre 3

Techniques Expérimentales

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales utilisées lors de ce travail pour l'élaboration des échantillons et leur caractérisation. Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de Fe_2O_3 à partir d'un oxyde organométallique par voie Sol-gel. La dernière partie de ce chapitre concerne les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces de Fe_2O_3 .

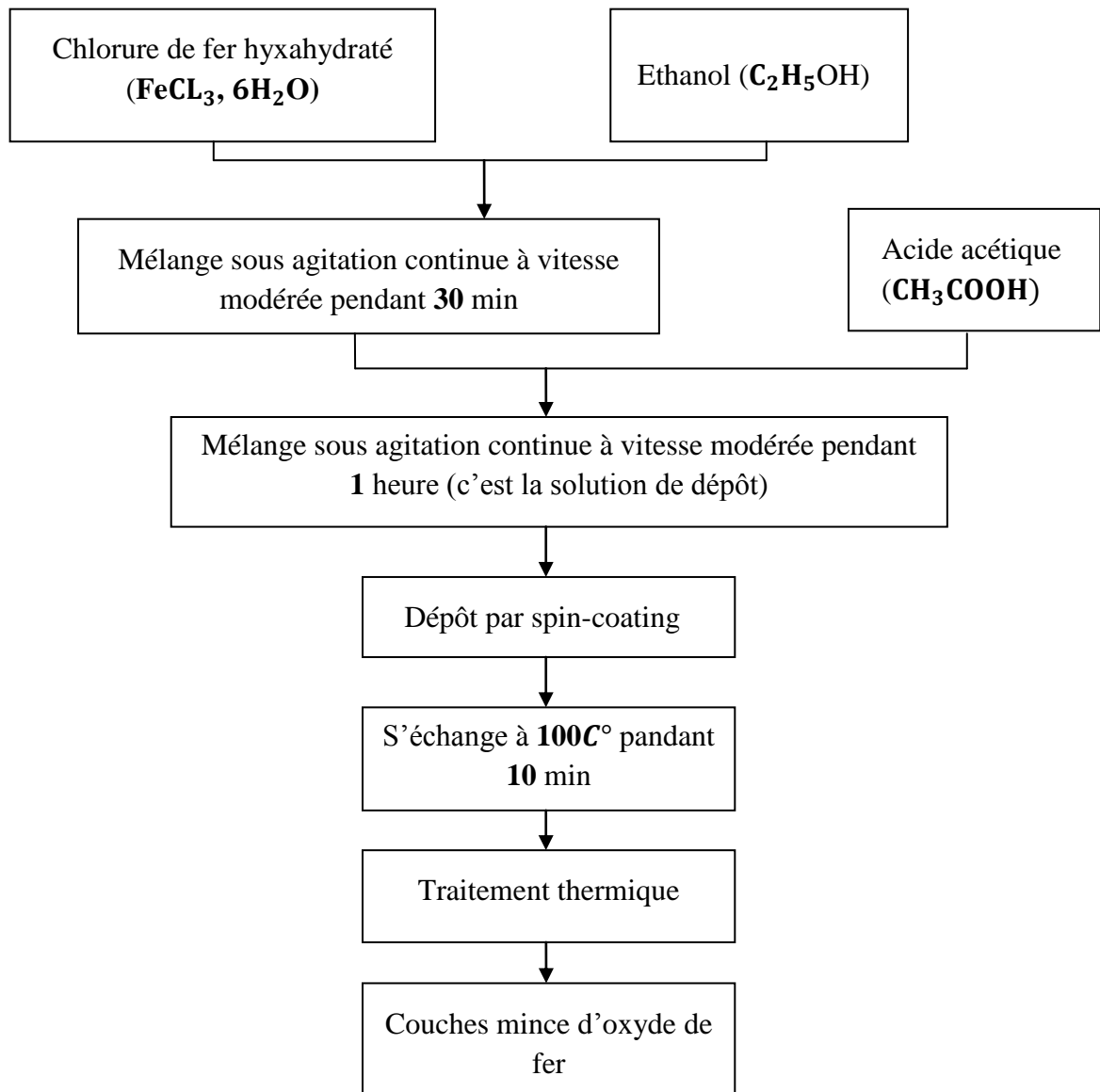
3.1. Elaboration des couches minces d'oxyde de fer

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces de Fe_2O_3 sur un substrat en verre, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique centrifugation (ou spin-coating).

3.1.1. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure de fer hexahydraté dont la formule chimique est ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), comme matériau source que nous avons dissous dans du éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), comme solvant avec une concentration désirée. Suivi de l'ajoute d'acide acétique (CH_3COOH) comme catalyseur. La solution a été préparée à température ambiante, sous une agitation continue à vitesse modérée.

On obtient finalement une solution claire et homogène. L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes de préparation que nous avons suivie pour élaborer les couches minces d'oxyde de fer.



Organigramme. 3.1: Différentes étapes de préparation

Des couches minces d'oxyde de fer.

Tableau.3.1: Rapports molaires et températures de recuit des couches Fe₂O₃ Déposées.

Couche	FeCL3	Ethanol	Ac. acétique	Eau	Recuit (°C)
3F1	1	28,2	9,4	9,2	500
3F2	1	56,3	9,4	12,2	500
3F3	1	112,6	9,4	18,2	500
3F4	1	169	9,4	24,2	500
3F5	1	225,3	9,4	30,2	500

Tableau.3 2: Nombre de sous couches par échantillon.

Couche	FeCl3	Ethanol	Ac. acétique	Eau	Recuit (°C)	NBs/ Couches
6F1	1	225	9,5	30	500	1
6F2	1	225	9,5	30	500	2
6F3	1	225	9,5	30	500	3
6F5	1	225	9,5	30	500	4

3.1.2. Choix du substrat

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence. Il faut, bien entendu, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit bonne et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre comme substrat dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

3.1.3. Nettoyage des substrats

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollage des couches déposées. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Les substrats sont préparés selon le Protocol suivant :

- Les substrats coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Nettoyage dans un bain d'acétone dans un bain à ultra-sons pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Rinçage à l'alcool.
- Séchage des échantillons.

3.1.4. Dépôt des couches minces à partir de la solution colloïdale par la technique spin coating.

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $2 \times 1 \text{ cm}^2$. Le substrat est fixé sur un support rotatif du spin-coating dispositif à vitesse contrôlable. A l'aide d'une burette on dépose quelques gouttelettes de la solution sur le substrat qui est ensuite animé d'une vitesse de rotation jusqu' à obtenir, par centrifugation, le recouvrement totale du substrat par un film continu et uniforme.

3.1.5. Traitement thermique

Le traitement thermique s'effectue en deux étapes :

Un premier séchage qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. On chauffe l'échantillon pendant une dizaine de minutes à 100°C. Le séchage est suivi par un recuit dans un four pour éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Ce traitement thermique permet d'obtenir une matrice Fe₂O₃ très pure et de densifier le film.

3.1.6. Optimisation des conditions d'élaboration

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous pouvons citer : la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le pH de la solution, le taux d'humidité de l'air et la température ambiante.

La température ambiante est le premier paramètre à considérer car il intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du sol, plus elle est élevée plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration dans le sol est le second paramètre influant sur la cinétique de réaction. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les une des autres, ce qui retarde les réactions.

La catalyse agit sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

3.2. Techniques de caractérisation

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les propriétés structurales, optiques de nos matériaux sont brièvement décrites dans cette partie.

Leur structure cristalline a été étudiée par diffraction de rayons X et par la spectroscopie Raman.

L'état de surface ainsi que la morphologie des nos films ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les propriétés d'absorption dans l'ultra-violet et le visible ont été déterminées par la spectroscopie UV-Visible.

3.2.1. Etudes Structurales

3.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

Principe

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident, (Figure 3.1) [72].

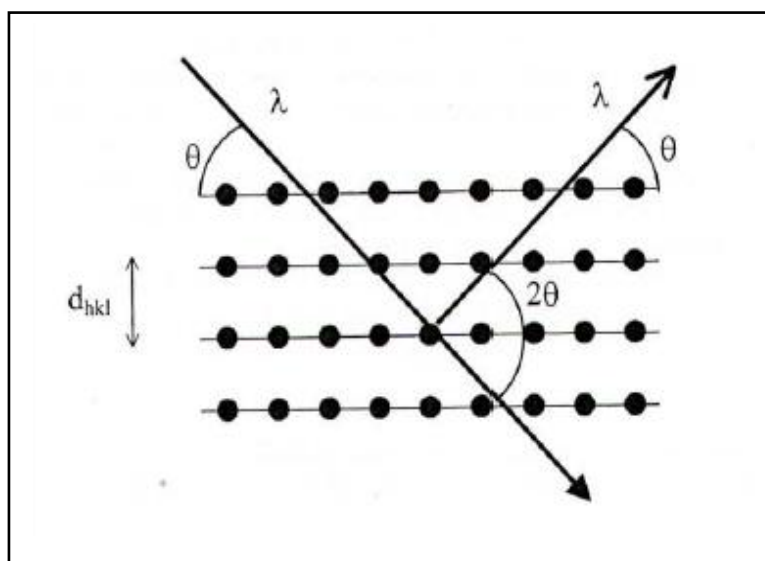


Figure 3.1: Famille de plans cristallins en condition de Diffraction de Bragg.

Tous les diagrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre DRX à incidence rasante de type D8 advance Brucker AXS et un diffractomètre DRX en $(\Theta, 2\Theta)$ de marque Philips.

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$, bombardée par des électrons accélérés sous une tension de (45 KV). Le balayage a été fait pas à pas, entre (20 et 70°). Le diffractomètre est équipé de fentes de Sollers à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

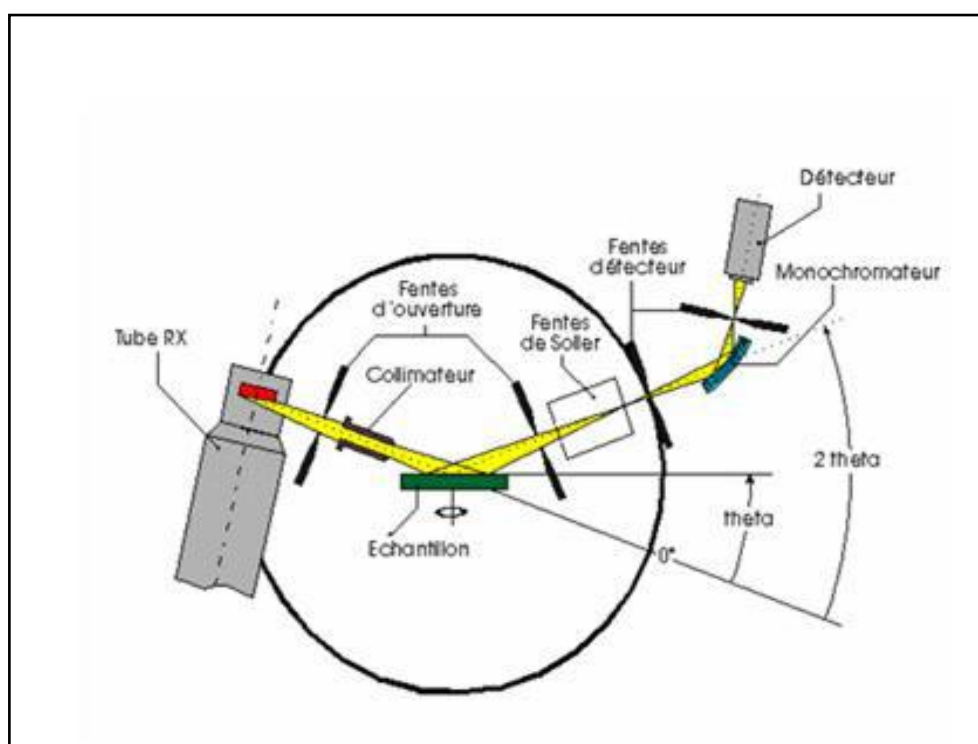


Figure 3.2: Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques $d(hkl)$ à l'angle d'incidence.

$$2d(hkl) \sin \Theta = n \lambda. \quad (3.1)$$

Où d (hkl): distance inter réticulaire du réseau cristallin, λ la longueur d'onde du faisceau incident, n est l'ordre de diffraction et Θ : 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 de inter réticulaire d (hkl) est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence Θ .

La taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic $\Delta\Theta$ la plus connue est la méthode de sherrer [73].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta\Theta \cos \Theta} \quad (3.2)$$

Où D : la taille des grains du pic considéré, ($[D]=\text{nm}$), λ la longueur d'onde (en \AA) et Θ l'angle de diffraction et $\Delta\Theta$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Le paramètre de maille de la structure, a_o a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires d (hkl). Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique :

$$a_o = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg [74].

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.4)$$

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

3.2.1.2. Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique (laser), il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

Principe

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Lors de l'interaction entre une radiation lumineuse monochromatique (laser) et la matière, une faible partie des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Il ya deux types de diffusion : élastique et inélastique. S'il n'ya pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée, c'est la diffusion Rayleigh.

La diffusion Raman correspond à la diffusion inélastique d'un photon incident par la matière sondée. La diffusion est inélastique dans le cas où il ya un échange d'énergie entre le photon incident et une molécule via la création ou l'absorption d'un phonon optique. On distingue deux cas :

1-Décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon. L'intensité des pics reflète la population de niveaux vibrationnels.

2-Décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon. Les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnements sur la structure des composées ainsi que sur la nature et environnement des atomes, les distances interatomiques, symétrie, constantes

de force et structures cristallines. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases.

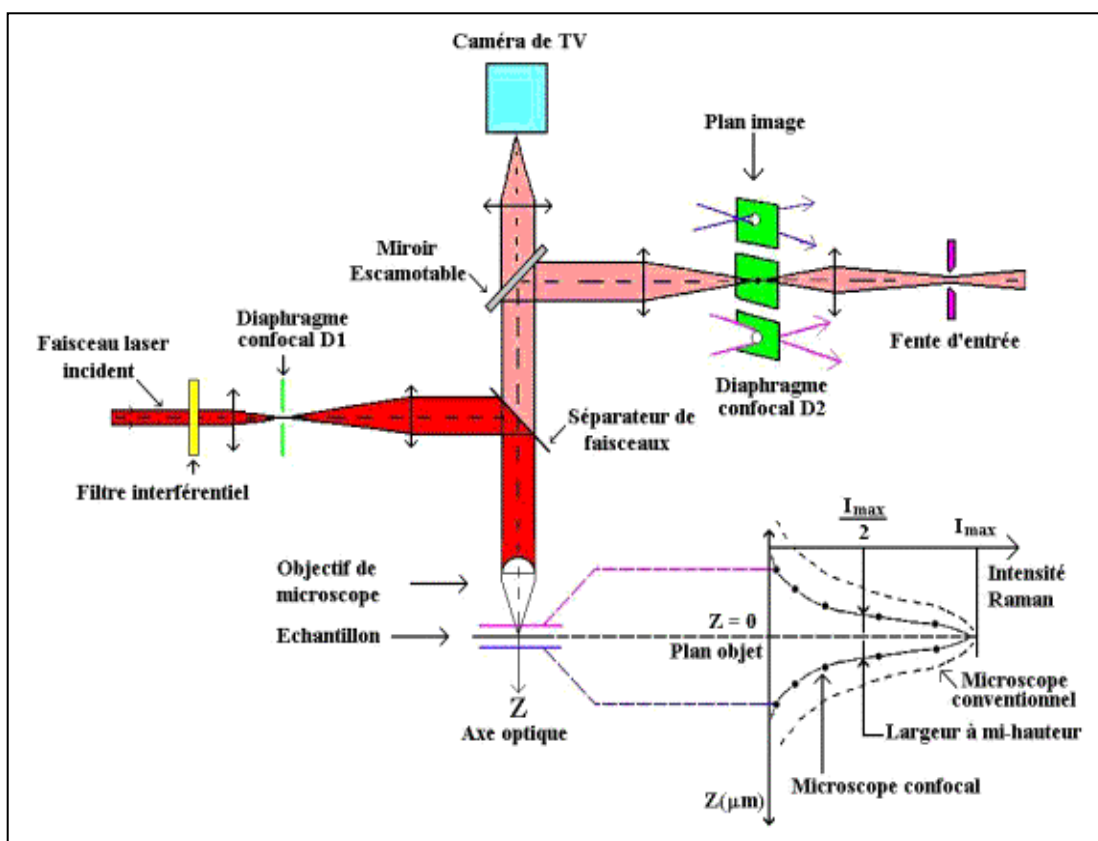


Figure 3.3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman [75].

3.2.1.3. Microscope électronique à balayage (M. E.B)

La microscopie électronique à balayage (M.E.B) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces des échantillons. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides.

Leur morphologie, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie.

Leur composition est déterminée, d'une part, par l'imagerie en électrons rétrodiffusée, (BSE) qui donnent un contraste de composition chimique, d'autre part par la spectroscopie de photons X dispersive en énergie (EDS) qui donne une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon, électrons secondaires, émissions de rayons X, des électrons rétrodiffusés.

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (<50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm).

La deuxième grande source du contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie.

Enfin l'échantillon irradié émet également des photons qui proviennent des réarrangements du cortège électroniques des atomes après une ionisation. On obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé, en combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique c'est le spectromètre en dispersion d'énergie (EDS).

3.2.2. Études optiques

3.2.2.1. La spectroscopie u v-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de la 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 3.4).

Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine L'UV-visible. En exploitant ces courbes, il

est possible de calculer l'épaisseur des films ainsi que des caractéristiques optiques de la couche mince de Fe_2O_3 : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction. La transmittance de la couche de Fe_2O_3 est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second, faisceau on intercale la couche mince de Fe_2O_3 sur son substrat.

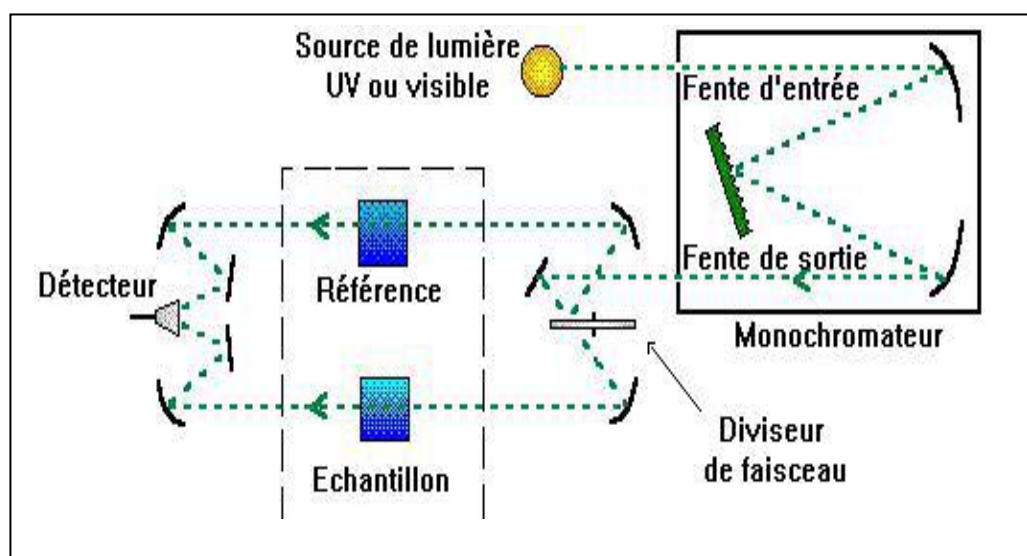


Figure 3.4: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le spectre de transmittance UV-visible, mesurés dans les échantillons relatifs à cette étude, sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHUMADZU (UV 3101PC) à double faisceau. Il est piloté par un ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent. Nous allons déterminer certaines propriétés physiques des couches minces de Fe_2O_3 élaborées par le procédé spin-coating.

4.1. Etudes des propriétés structurales

4.1.1. Diffraction X

4.1.1.1. Spectre de Diffraction

Les mesures DRX de l'ensemble des échantillons donnent le même enregistrement, celui-ci est présenté sur la (Figure 4.1). Nous observons la présence d'un seul pic de diffraction très étroit et intense situé à la position $2\theta=31,703^\circ$. D'après la fiches ASTM ce pic correspond au plan (008) de la phase Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La présence exclusive de ce pic signifie une croissance préférentielle suivant l'axe perpendiculaire à ce plan [76].

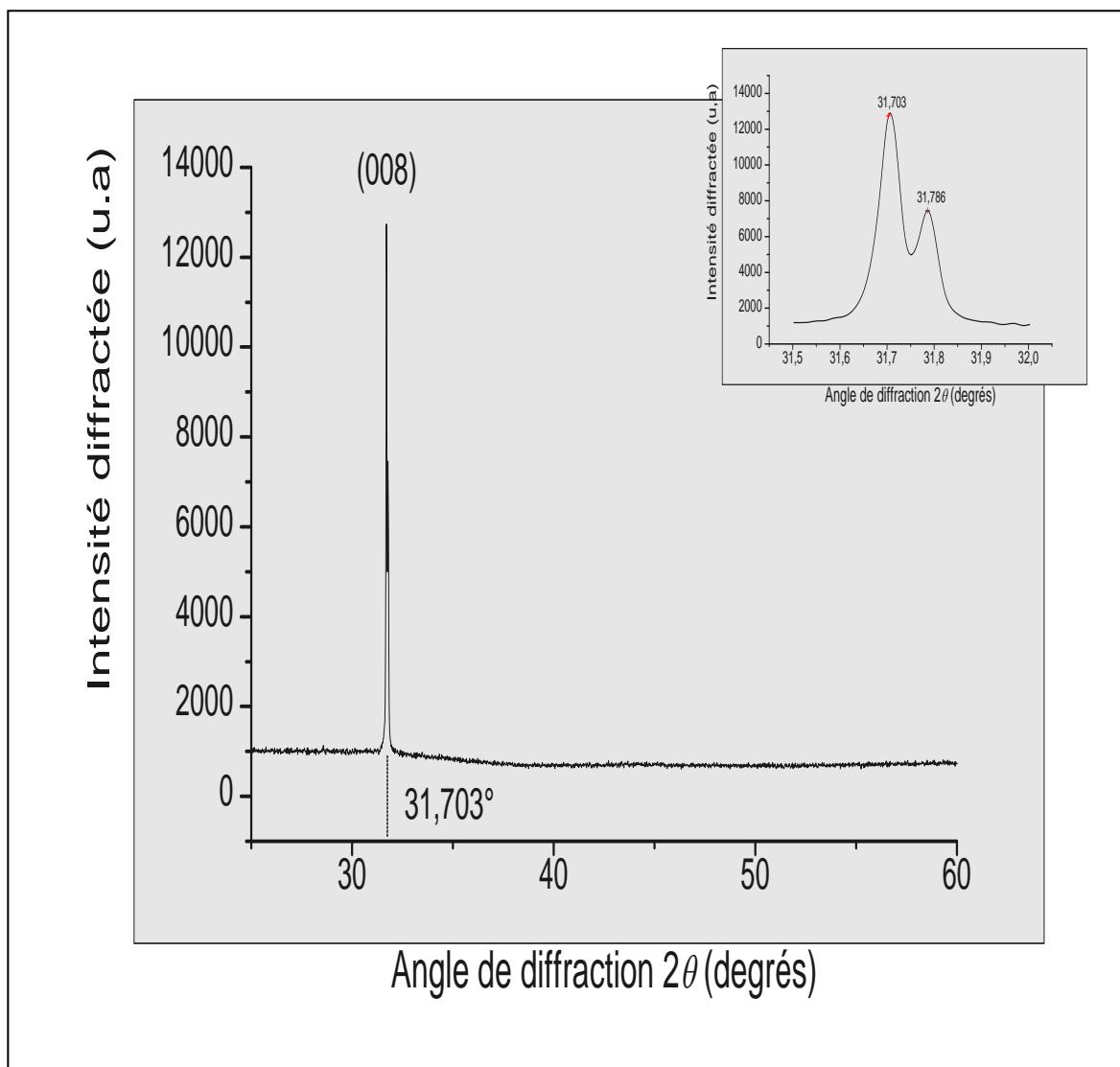


Figure 4.1 : Spectre de diffraction DRX des couches Fe₂O₃.

Le développement de ce pic révèle un doublet : 31,703° et 31,786°. En supposant les deux pics issus du même plan, on applique la relation de Bragg $2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ et en obtient pour le deuxième pic : $\lambda' = 1,5445 \text{ \AA}$ Ce qui correspond à la raie CuK α_2 du générateur RX.

4.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites

Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne du cristallite dans une couche mince. En faisant l'hypothèse qu'elles sont sphériques, Scherrer [77] a donné le diamètre moyen par la relation :

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \Theta} \quad (4.1)$$

Avec :

d Le diamètre moyen du cristallite, supposé sphérique

K Une constante égale à 0,94

λ La longueur d'onde du rayonnement incident

β La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

θ L'angle de diffraction

La connaissance de λ , β et θ permet donc de calculer d . La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction β et l'angle de diffraction θ sont directement mesurés sur les spectres DRX précédents. Pour la longueur d'onde du rayonnement incident λ , nous savons que le rayonnement X utilisé est produit par un tube dont l'anticathode est en Cuivre. Nous prendrons donc pour λ la valeur moyenne du doublet α du Cuivre. Nous prendrons donc pour λ la valeur de 1,5406 Å. La relation de Scherrer, devient alors :

$$2d (hkl) \sin \Theta = n \lambda. \quad (4.2)$$

Les mesures des largeurs à mi-hauteurs des pics de diffractions et les données intermédiaires permettant leur détermination à partir de la relation (4.2). Où λ et θ sont la longueur d'onde et l'angle de diffraction du pic de diffraction le plus important et β est la largeur à mi-hauteur. L'évaluation de ces grandeurs sur le diffractogramme de la figure 2 nous donne une taille de cristallite de l'ordre de 170 nm.

4.1.2. Morphologie des films

La (Figure 4.2) montre une image MEB d'un des échantillons. Elle présente la morphologie de la surface du film. Ces micrographies montrent un dépôt en îlots laissant des parties du substrat complètement nues (1a). A plus fort agrandissement, les endroits couverts se présentent sous forme de grains de diverses tailles allant jusqu'à 200 nm (1b).

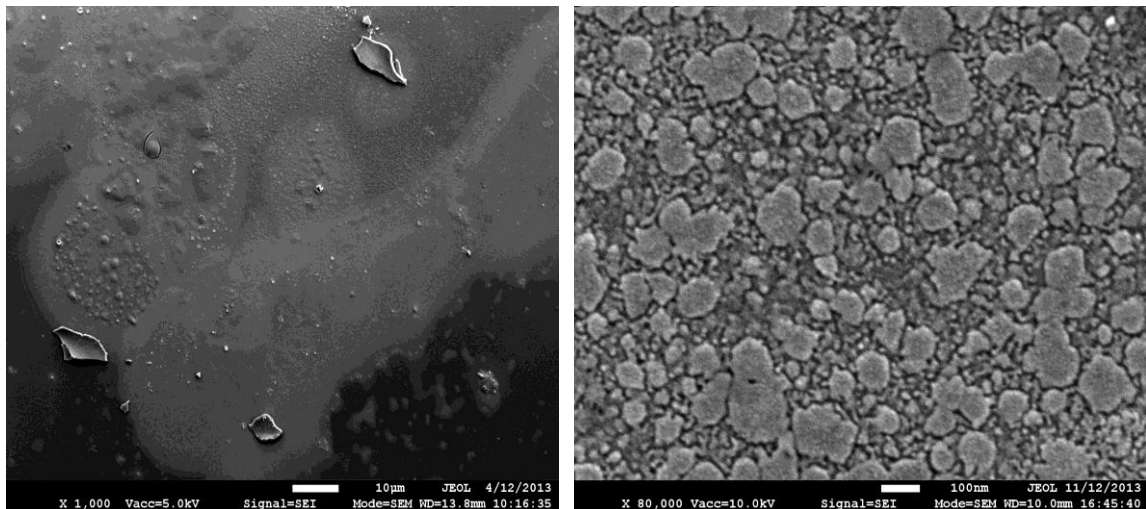


Figure 4.2 : Micrographie MEB de Fe₂O₃.

4.1.3. Caractérisation par la Spectroscopie Raman

La (Figure 4.3) montre les spectres Raman des couches Fe₂O₃ élaborées. Ces spectres sont presque identiques si ce n'est les intensités qui diminuent avec la diminution de la concentration de la solution sol-gel en précurseur. Les spectres se composent des pics 220 ; 288 ; 404,5 ; 495 et 1315 cm⁻¹ qui appartiennent tous à la phase Hématite (α - Fe₂O₃) [8] mais sont décalés de 5 à 7 cm⁻¹ en raison de la variation de la cristallinité et de la taille des grains, comme il a été rapporté par Alian et col.[78]. Quant aux pics restants, 660 et 1022 cm⁻¹, ils pourraient appartenir aux autres phases telles que la Maghémite (γ - Fe₂O₃) ou la Magnétite (Fe₃O₄) [79].

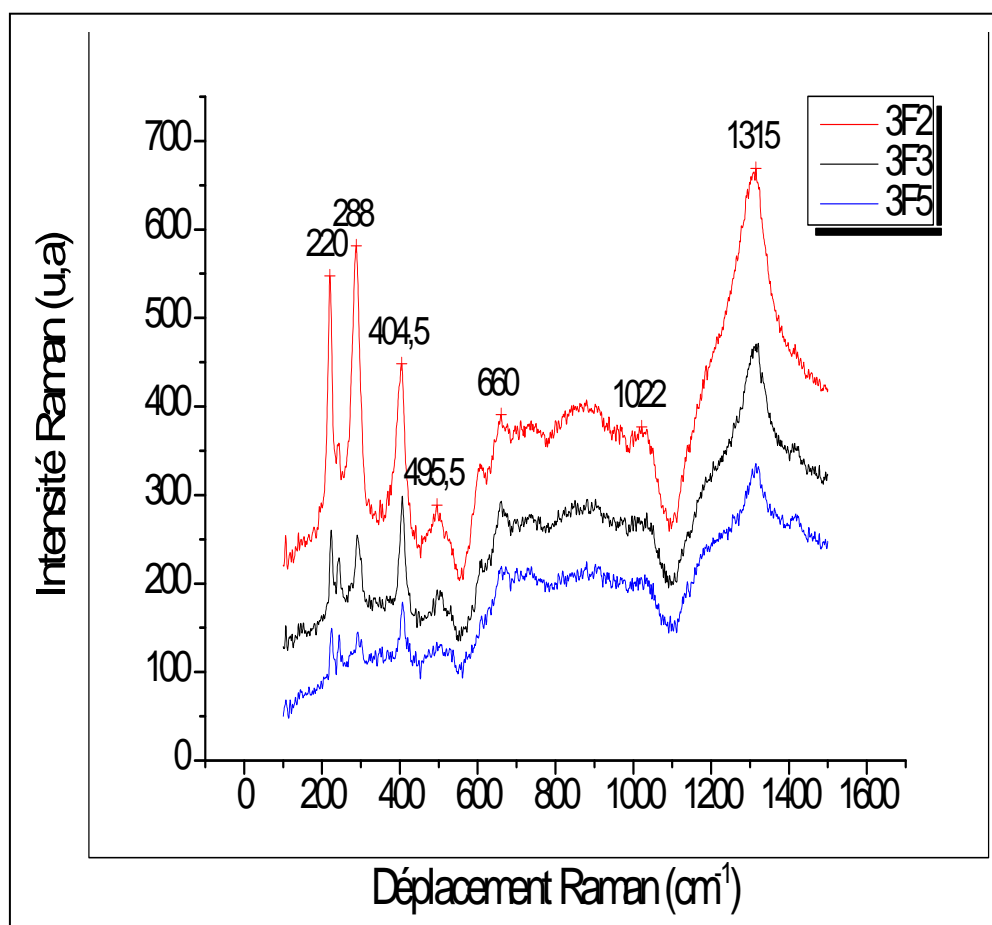


Figure 4.3: Spectroscopie Raman des couches Fe₂O₃ :3F2, 3F3et 3F5.

4.2. Etudes des propriétés optiques

4.2.1. Spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible

La (Figure 4.4) représente le spectre de transmission typique obtenu dans nos films, dans la gamme d'UV –visible de 300 à 800 nm. Il est bien établi que Fe₂O₃ est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission. L'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la

détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractéristiques optiques : seuil d'absorption optique, largeur de la bande de valence, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

4.2.1.1. Influence de la multiplicité des couches

Nous avons superposés les spectres de transmission des couches minces, qui ont subies un séchage, pendant 10 minutes à une température de 100°C et un recuit à la température de 500°C (multiplicité de la couche). Ces couches, minces montrent l'influence de l'épaisseur sur la transmission.

Les spectres de Transmittance de Fe_2O_3 (Figure 4.4) se caractérisent par une zone de moyenne absorption de 300 à 600 nm intercalée entre la zone de forte absorption de 200 à 300 nm et la zone de faible absorption de 600 à 800 nm. Une coupure abrupte se produit entre 300 et 350 nm.

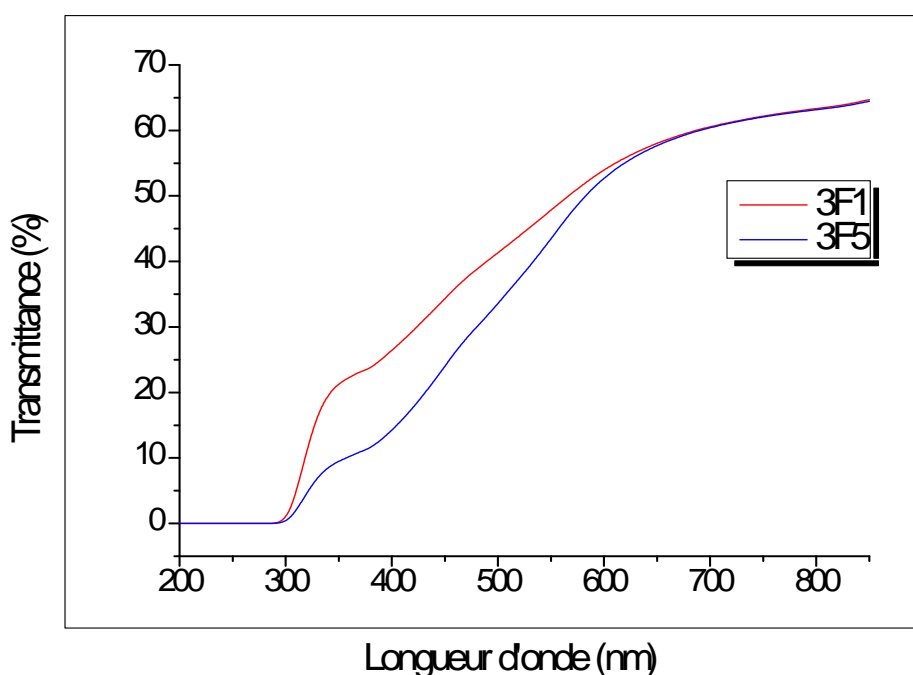


Figure4.4 : Transmittance de Fe_2O_3 .

Dans le domaine de transparence des matériaux, dans notre cas la moitié du domaine du

visible (600 à 800), la diffusion de la lumière par la rugosité de la surface est prépondérante sur l'absorption dans le matériau. Cependant, dans la zone UV (200 à 300nm) de forte absorption, la diffusion de la lumière est très minoritaire.

Dans ce cas le coefficient d'absorption α est relié à la transmittance T et l'épaisseur d de la couche par la relation (4.3) [80] :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad (4.3)$$

Sur la (Figure 4.5) nous avons regroupé les spectres de transmission optique des couches Fe₂O₃. Ces spectres montrent un aspect singulier constitué de trois zones ordinaires de forte absorption dans le domaine UV de 200 à 300 nm, de faible absorption dans le domaine visible de 600 à 800 nm et de moyenne absorption entre les deux zones avec un palier remarquable de faible absorption entre 300 et 400 nm.

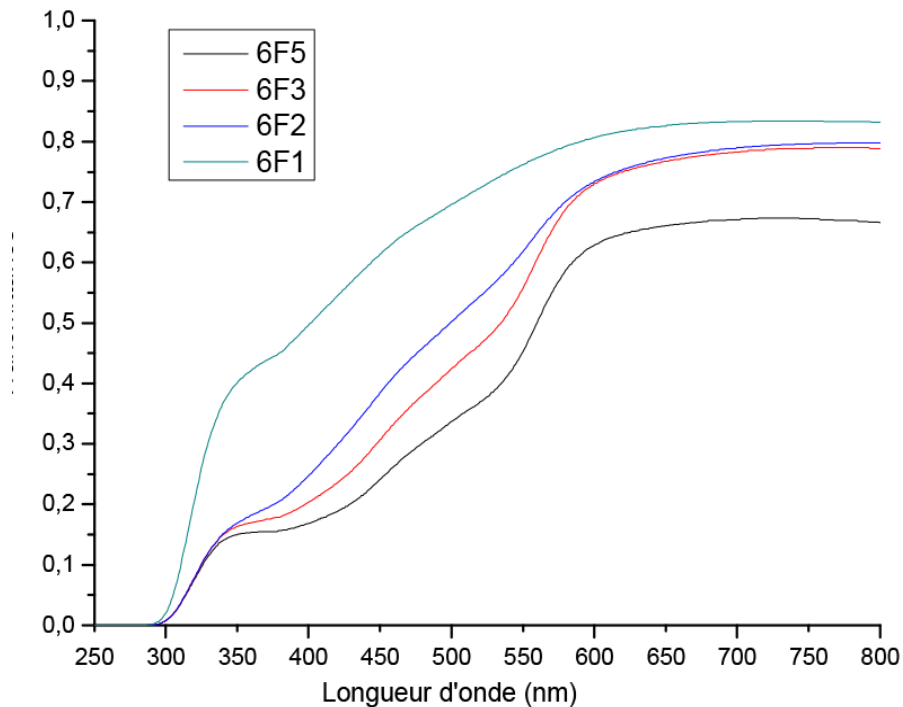


Figure 4.5 : Transmittance des couches Fe₂O₃.

La transmittance des couches minces donnée par Manifacier [81] obéit à la relation :

$$T = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (4.4)$$

Où: $A = 16s(n^2 + k^2)$

$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+s)^2 + k^2]$

$C = 2[-(n^2-1+k^2)(n^2-s^2+k^2) + 4k^2s] + 4 \cdot \cos\varphi - 4k[s(n^2-1+k^2) + (n^2-s^2+k^2)] \cdot \sin\varphi$

$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-s)^2 + k^2]$

$\varphi = 4\pi nd / \lambda$; $x = \exp(-\alpha d)$

k : Indice d'extinction de la couche.

n : Indice de réfraction de la couche.

s : Indice de réfraction du substrat ($s = 1,52$).

λ : Longueur d'onde.

d : Epaisseur de la couche.

Le fittage de la courbe de transmission expérimentale en utilisant la relation théorique ci-dessus permet d'estimer l'épaisseur du film et son indice de réfraction.

4.3. Détermination de propriétés optogéométriques

Dans cette partie nous déterminons les paramètres optogéométriques, à savoir l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de Fe_2O_3 . Tandis que le calcul de ces paramètres se fait à partir de l'exploitation des spectres de transmission.

4.3.1. Calcul de l'épaisseur

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la

surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure 4.6). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation (4.5)

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (4.5)$$

Ou :

d : représente l'épaisseur du film.

λ_1 et λ_2 : les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs.

n_1 et n_2 sont Les indices de réfraction de la couche.

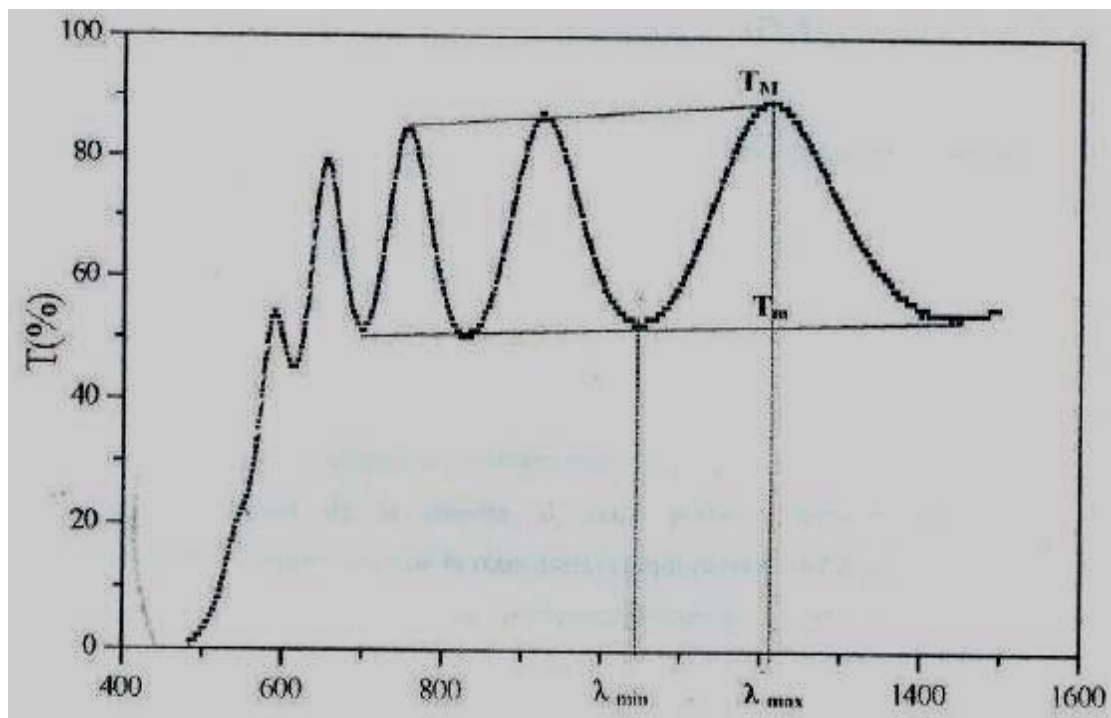


Figure 4.6: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur [82].

4.3.2. Cinétique de croissance des films

Sur la (Figure4.7) nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches mince Fe_2O_3 en fonction du nombre de sous-couches déposées avec une moyenne de 374,5 nm par sous couche.

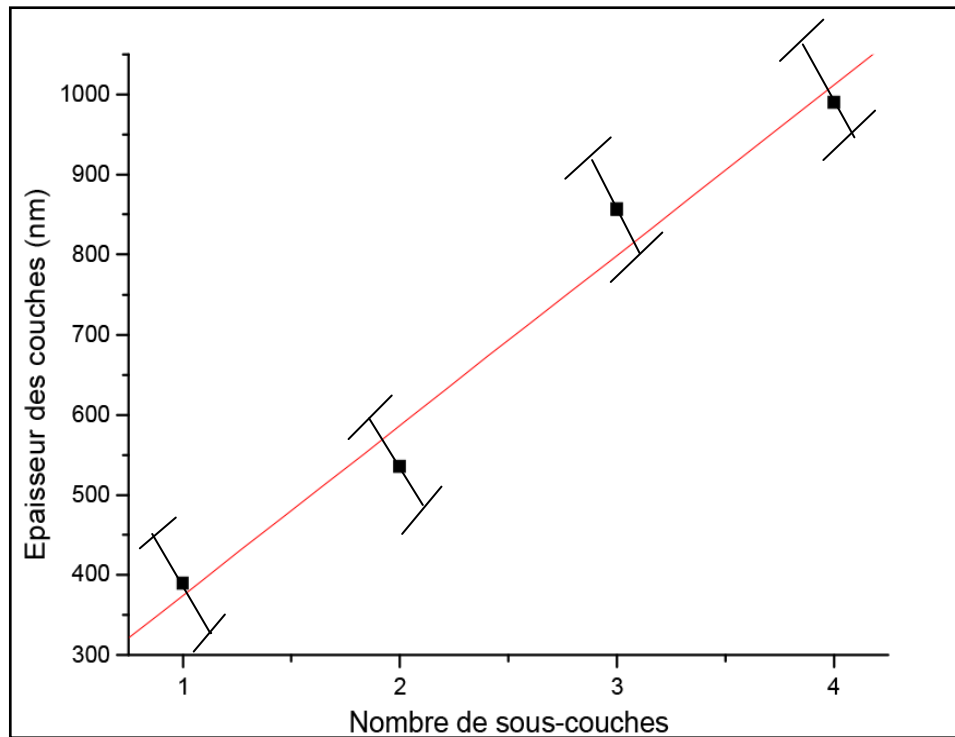


Figure4.7: Epaisseur des couches Fe_2O_3 .

À partir de la (Figure 4.7) on constate que le mode de croissance de nos dépôts est presque linéaire.

4.3.3. Indice de réfraction

Lorsque le spectre de transmission obtenu présente des ondulations dans le domaine De la lumière visible qui sont en réalité des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de dépôts transparent analysé, la détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction sera possible.

Les indices de réfraction des couches minces de Fe_2O_3 ont été calculés à partir du spectre de transmittance. La méthode de calcul est basée sur l'analyse du spectre de la transmission d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non absorbant. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les Extrémités [83]

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_o^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}} \quad (4.6)$$

$$S = \frac{1}{2} \left(n_o^2(\lambda) + n_s^2(\lambda) \right) + 2n_o n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)} \quad (4.7)$$

Où

n_o : est l'indice de réfraction de l'air,

n_s : est l'indice de réfraction du substrat,

T_{\max} et T_{\min} : sont respectivement les transmissions maximale et minimale.

La (Figure 4.8) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Cette variation montre une allure commune avec des valeurs très importantes dans le domaine UV de forte absorption qui diminuent dans le domaine visible pour tendre vers la valeur de 1,74 pour la couche la plus épaisse.

4.3.4. Coefficient d'extinction

Sur la (Figure 4.9) nous avons rapporté la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Cette grandeur passe rapidement d'une valeur importante dans le domaine UV vers une valeur quasi-constante et homogène de 0,03. Il faut rappeler que le coefficient d'extinction est étroitement lié au coefficient d'absorption du film.

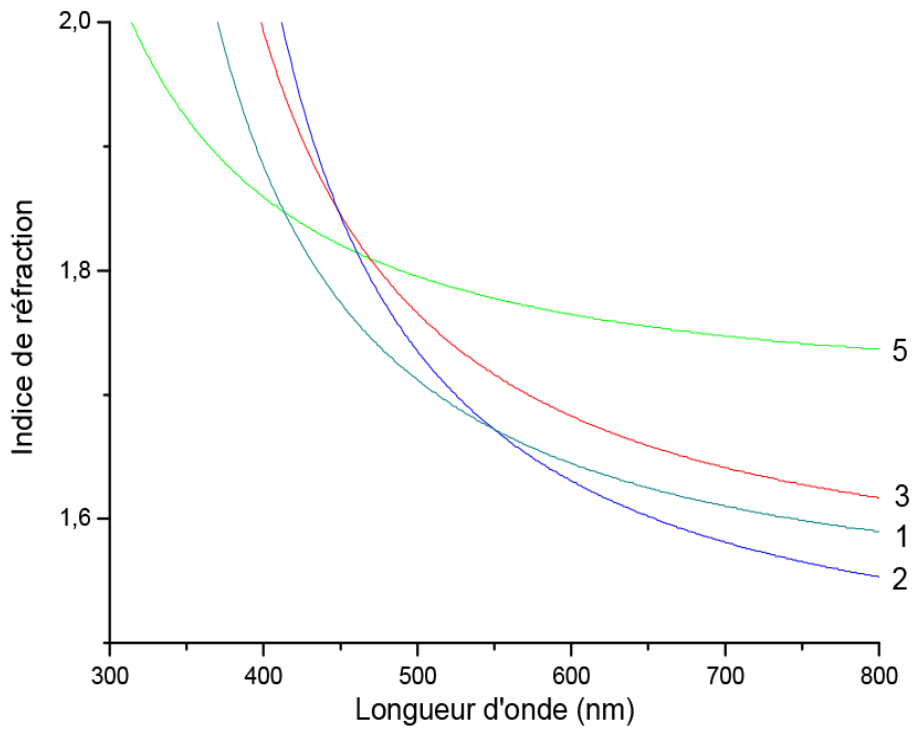


Figure4.8 : Indices de réfracions des couches Fe₂O₃.

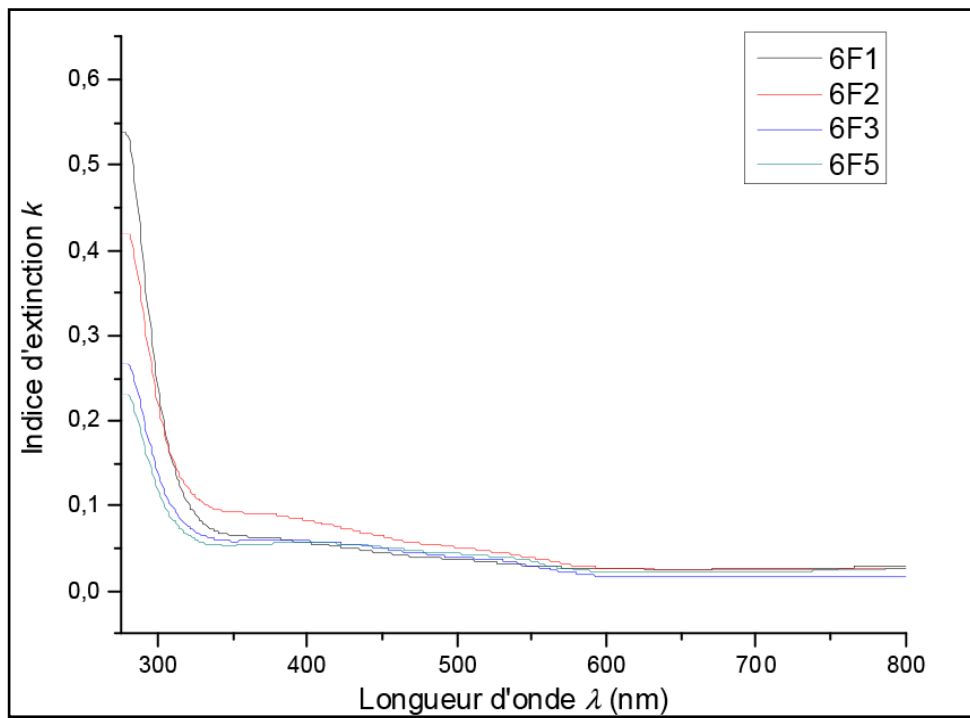


Figure4.9 : Indices d'extinction des couches Fe₂O₃.

4.3.5. Détermination du gap optique

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Wang [84].

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (4.8)$$

Où E_g est le gap optique, A une constante indépendante de l'énergie, et α une constante décrivant le mode de transition du gap, direct ($m=2$) ou indirect ($m=1/2$). Dans le cas de Fe_2O_3 , les travaux de Dghoughi et al [80] donnent la préférence à un gap direct.

En pratique, Cette loi est linéaire sur une grande zone de la région de forte absorption mais devient courbe à l'approche de l'absorption optimale. On déduit alors le gap en extrapolant la partie linéaire au point $\alpha = 0$.

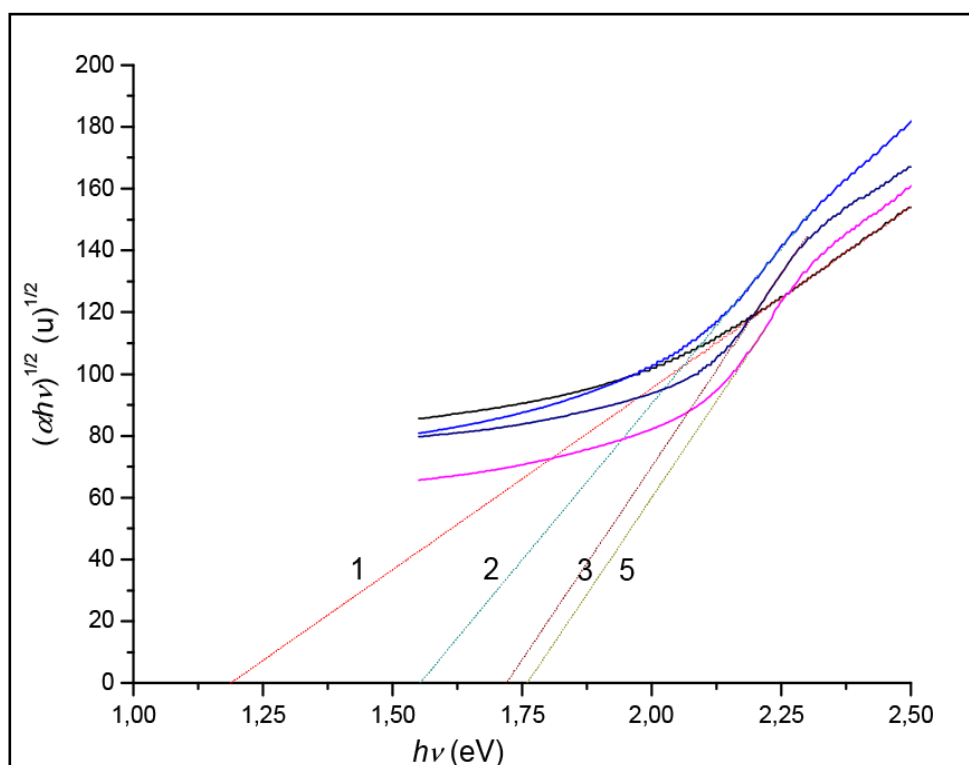


Figure 4.10 : Tracé des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ aux faibles énergies.

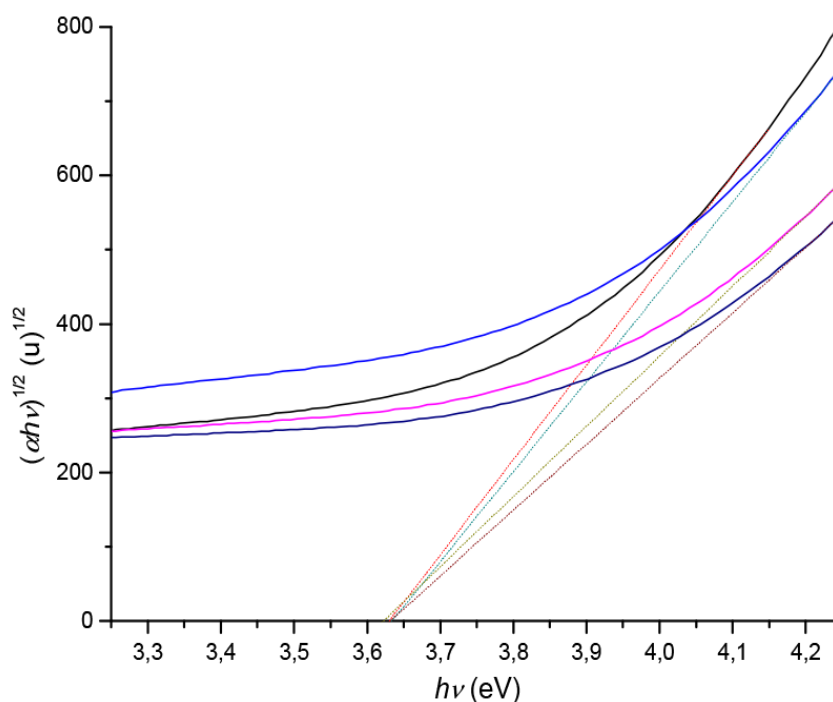


Figure 4.11 : Tracé des courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ aux fortes énergies.

Dans notre cas, le mode indirect nous semble plus probable en raison des valeurs de gap déduites. En effet, dans la zone des faibles énergies nous relevons les gaps des différentes couches (Figure 4.9) et constatons des différences notables allant de 1,19 eV pour la couche 6F1 la moins épaisse (390 nm) à 1,72 eV pour la couche 6F5 la plus épaisse (990 nm). Ces valeurs restent en deçà de la valeur 2,1 eV habituels pour Fe_2O_3 en raison des contraintes dans les nano cristaux.

Cependant, le mode de transition indirect nous fait apparaître une deuxième zone linéaire pour des énergies plus importantes (Figure 4.10). Dans cette zone nous relevons des valeurs de gap quasiment identiques de 3,63 eV.

À partir de la (Figure 4.12) on constate que le mode de croissance du gap d'énergie est Presque exponentiel.

$$E_g = 2,054[1 - \exp(-0,0024x)] \quad (4.9)$$

Où : x L'épaisseur de la couche.

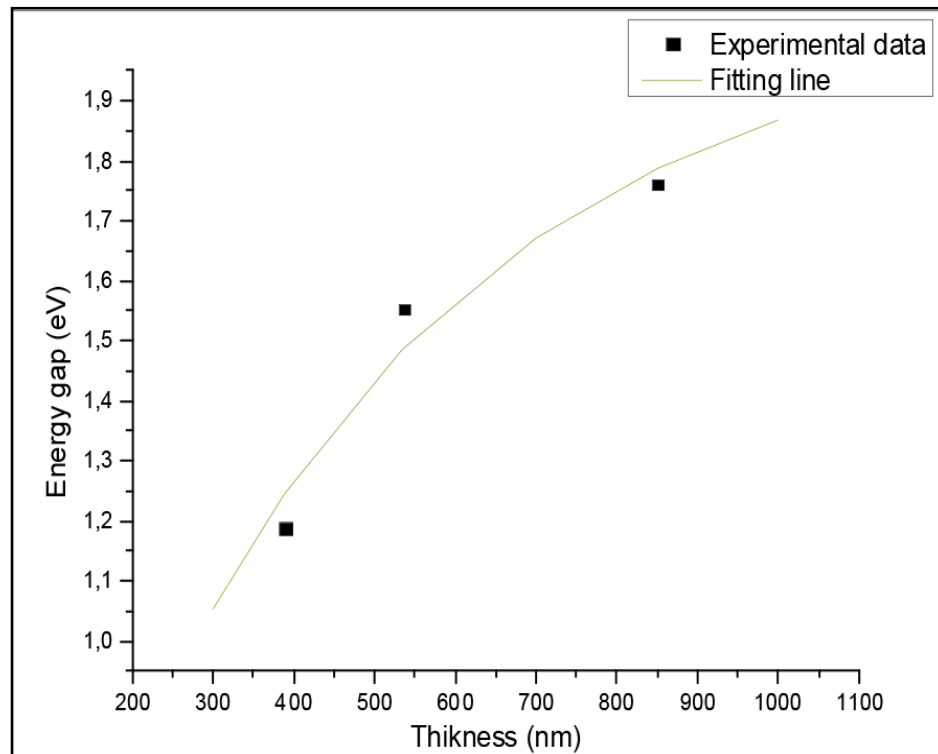


Figure 4.12: variation de l'énergie du gap en fonction de l'épaisseur.

Pour cette caractérisation il a fallu d'abord calculer l'épaisseur des couches à l'aide d'un logiciel d'extrapolation les lois de spectroscopie optique de Swanpoel [85]. Ce calcul a donné les épaisseurs suivantes : 142 et 117nm pour les couches 3F1 et 3F5 respectivement.

Les courbes , représentant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la longueur de l'énergie des photons , relatives aux couches 3F1 et 3F5 sont reportées sur la (Figure 4.13) donnent respectivement les valeurs 2,08 et 2,09 eV qui correspondent très bien à la valeur du gap optique des couches minces Fe_2O_3 de 2,1eV communément connu [86].

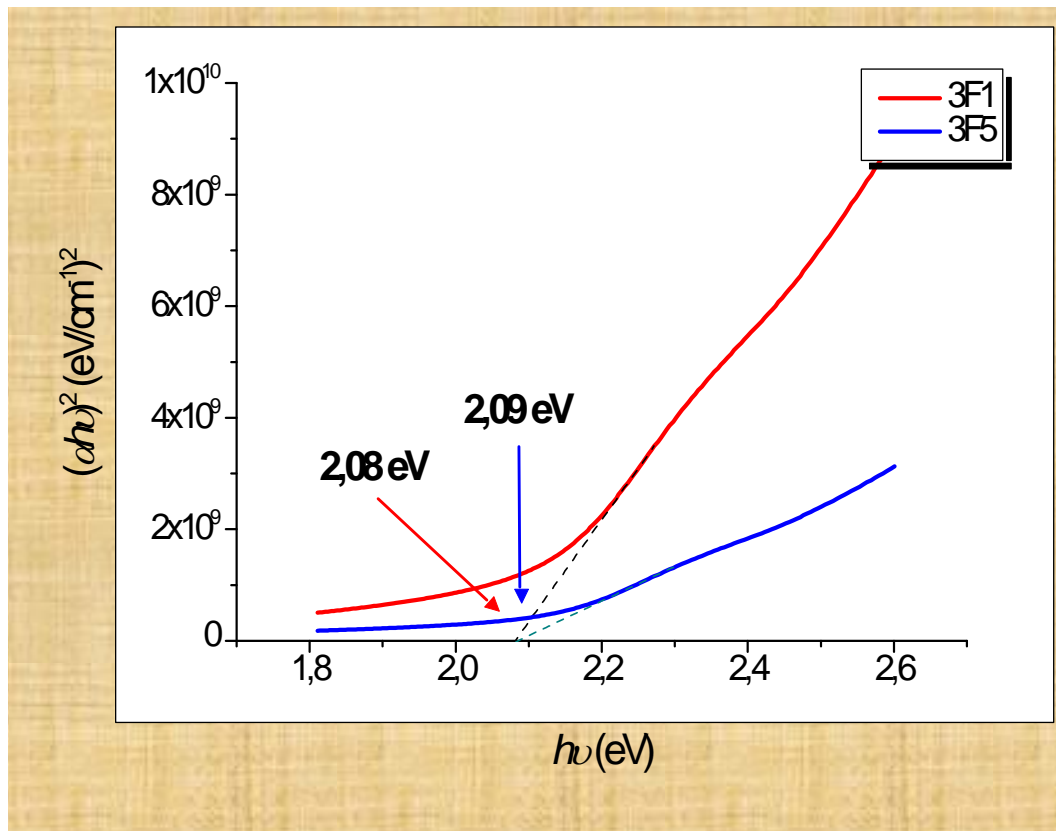


Figure 4.13 : $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et l'étude des propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) préparées par voie Sol-Gel (mode spin-coating) ont été étudiées.

Le but de ce travail était l'étude de l'effet de la concentration et l'épaisseur des couches minces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) sur les propriétés structurales et optique, pour cela on a élaboré deux séries d'échantillons:

La première de cinq échantillons de différente concentration, la deuxième comprend quatre échantillons avec différentes épaisseur.

Les films minces élaborés ont subi une première caractérisation structurale par diffraction des RX, par spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage, et la Spectrophotométrie UV-VISIBLE pour l'étude des propriétés optiques.

L'étude par microscopie électronique à balayage montre une structure granulaire de taille nanométrique de 170 nm environs.

Les spectres DRX se composent d'un seul pic du plan (008) de la phase Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ce qui dénote une croissance préférentielle perpendiculaire à ce plan.

La spectroscopie Raman confirme la présence de la phase Hématite avec des pics décalés en raison de la structure nanocristalline.

L'épaisseur des couches est en concordance avec le nombre de sous-couches déposées. Les constantes optiques n et k varient de façon ordinaire et tendent vers des valeurs habituelles $n = 1.74$ et $k = 0.03$. Fait singulier, notre matériau semble doter de deux gaps, le plus faible variable avec l'épaisseur des couches et augmente de 1,19 eV à 1,72 eV et le plus fort constant de 3,63 eV.

A la fin de ce travail on peut conclure que Le gap Optique, évalué par spectroscopie optique UV-Visible est de 2,085 eV en moyenne, en très bon accord avec la littérature.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/ α - Fe₂O₃ (0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI. (2008).
- [2] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_de_fer%28III%29&oldid=90384978
- [3] W.H. Bragg, Nature. 95 (1915) 561.
- [4] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math.Phys.Soc. 8 (1915) 199.
- [5] R.M. Cornel, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim, New York: VCH. (1996).
- [6] L. TRUFFAULT, «Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires», Thèse de doctorat, Université d'Orléans. (2010).
- [7] Gnanaprakash et al. (2006) ,Belin et al. (2007).
- [8] E.J. Verwey, P.W. Haaymanm, F.C. Romeyn. «Semi-conductors with large negative temperature coefficient of resistance», Philips Tech. Rev., vol. 9, n° 8, 1947/1948.
- [9] [45] D. M. Sherman. Geochimica et Cosmochemica Acta 69 (2005) 3249-3255.
- [10] L.A. Marusak, R. Messier, W.B. White, J. Chem Solids. 41 (1980) 981-984.
- [11] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, ACS Nano. 3 (2009) 3749-3761.
- [12] J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K.H. Johnson, Nature Physical Science. 244 (1973) 42-45.
- [13] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, Fuel. 87 (4-5) (2008) 451.
- [14] R. Jurgons, C. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou, Journal of Physics: Condensed Matter. 18 (38) (2006) 2893.
- [15] D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin, Physical Review B. 34(3) (1986) 1899.

- [16] M. Goutayer, «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [17] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann: *Analysis*. 24 (6) (1996) M7-25.
- [18] M. Wautelet: *Les nano-technologies*. Dunod, Paris. (2003).
- [19] T. Sugimoto, E. Matijevi, *Journal of Colloid and Interface Science*. 74 (1) (1980) 227.
- [20] P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno and C.J. Serna, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 36 (13) (2003) 182.
- [21] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 28 (2005) 290.
- [22] A.A. Khaleel, *Chemistry a European Journal*. 10 (4) (2004) 925.
- [23] J.-P. Jolivet, E. Tronc, *Journal of Colloid and Interface Science*. 25 (2) (1988) 688.
- [24] Xiong Wang, Xiangying Chen, Xuchu Ma, Huagui Zheng, Mingrong Ji, Zude Zhang, «Low-temperature synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles with a closed cage structure», *Chemical Physics Letters*. 384 (2004) 391–393.
- [25] C. Feldmann, «Polyol-Mediated synthesis of nanoscale functional materials», *advfunct. Mater.* 3 (2003) 157-158.
- [26] S. Honda, F.A. Modine, A.A. Meldrum, J.D. Budai, T.E. Haynes, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 711
- [27] M.P. Sharrock, R.E. Bodnar, *Journal of Applied Physics*, 57 (8) (1985) 3919.
- [28] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim. (2003).
- [29] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (1) (2005) 483.

- [30] 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 (20) (1996) 4686.
- [31] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (3) (2008) 599.
- [32] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α - Fe₂O₃(0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI, (2008).
- [33] J.Zhao, X. Yang, *Building and Environment*, 38 (2003) 645.
- [34] P. K-J. Robertson, Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod.* 4 (N° 3-4) (1996) 203 – 212.
- [35] A. Piscopo, Thèse de doctorat, Université de Metz. (2002).
- [36] M.A. Gondal, A. Hameed, H. Zain, C. Yamani, A. Suwaiyan, *Applied Catalysis A: General*. 268 (2004) 159–167.
- [37] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, H.R. Hovhannisyan, Heli Wang, John A. Turne, *Solar Energy*. 81 (2007) 1369.
- [38] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. Mcevoy and J. Nanopart, *Res.* 1 (1999) 439-458.
- [39] Huili Xia, Huisheng Zhuang, Tao Zhang, Dongchang Xiao, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1126–1128.
- [40] K.Z. Ali, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger. (2003).
- [41] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C.Villard, *Ann. Phys.* C1. 153, (1997).
- [42] P.R. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII. (1988).
- [43] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters*. 57 (2002) 573-579.
- [44] B. Boudjema, thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université Claude Bernard Lyon 1. (1983).

- [45] M. T. Duffy and W. Kern, *RCAREview* A25 (1970) 754-770.
- [46] [Http: //fr.wikipedia.org /wiki/ poc %c3%A9d%C3%A9S_sol-gel](http://fr.wikipedia.org/wiki/poc_%c3%A9d%C3%A9S_sol-gel).
- [47] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica*. P E13 (2002) 403.
- [48] M.V. Artemyer, U.Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, w. Langbien , *Nano letters*.1(6) (2001) 309.
- [49] L. Banyai, S. W.Koch, « Semiconductors Quantum Dots », World Scientific publishing, Singapore.(1993).
- [50] V. Ptatschek , T. Schmidt, M. Lerch , G.Müller , L .Spanhel , A .Emmerling , J. Fricke, A. Foitzik, E.Lang, B.Bunsenges.*phys.chem*.102 (1998) 85.
- [51] «Metal alkoxids» D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Academic press, London. (1978).
- [52] R.C. Mehrotra: *J. of Non-Cristalline Solids*. 1 (1988) 100.
- [53] D.C. Bradley: *Nature*.182 (1958) 1211.
- [54] Brinker C.J., Sherrer G. W., *Sol-Gel Science, the physic and Chemistry Sol-Gel. procecssing*, Acadimic press, San Diego.(1989).
- [55] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., *Solid State Ionics*. 135 (1989) 131.
- [56] M. Bathat, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1. (1992).
- [57] Y. Kagaruma, *phys. Rev.* B38.14 (1988) 9797
- [58] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-gel processing of ceramic films*, *Chimia*.43 (1989) 298.

- [59] L. Xu , K. Chen, J. Zhu, H. Chen , H. Huang , J.Xu, X. Huang , Superlattices and Microstructures. 29 (2001) 67.
- [60] O. Wind, F.Gingele, U. Woggon, J. of Lum. 300 (1997) 72-74.
- [61] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers. (2001).
- [62] D.Bonnefont –Rousselot ; Annales de Biologie Clinique. (1999) 409.
- [63] C .J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R .Shunkand and C.S. Ashley, J. Ceram.soc. Japan. 99 (1962) 82.
- [64] M.N. Mozzanega J.M. Herrmann, P. Pichat, Tetrahedron Letters.18 (1977) 2965.
- [65] Brinker C.J., Scherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego. (1990).
- [66] (Fundamentals of Sol – gel them films formation) C. J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward machenezie and Ulrich, Wiley, New York.(1988).
- [67] G.W. Sherer, J. of Am. Ceram.Soc. 3 (1990) 73.
- [68] R.P. Spiers, C.V. Subbaramam,.,W.L. Wilkinson, Ch, Eng .Sciences. 29 (1974) 389.
- [69] C.J. Brinker, A.J hurd, K.J. Ward and U. Mackenzie, Fundamentals of Sol –gel.Thin films formation, Wiley, New York. (1988).
- [70] E.J.A pope and J.D Mackenzie, J. of non crystalline solids. 87 (1986) 185.
- [71] A. Otmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [72] L.C. Klein noyés publication, new Jersey. (1998).
- [73] J-P. Eberhart. Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris. (1989) 614.

- [74] Pawel Nowakowski, thèse de doctorat, université du sud Toulon – VAR et université de science et technologie AGH Cracovie –Pologne. (2008).
- [75] René Didier, Pierre Grecias, exercices et problèmes de chimie générale Spé.2^e édition. (1997).
- [76] K.F. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba et P. Thevenin, *Afrique Science*. 06 (1) (2010) 29-37.
- [77] B.J.LONKHAUDE, P.S. PATIL and M.D.UPLANE, *Materials Letters*. 57 (2002) 573-579.
- [78] Alian Wang, L. A. Haskin, and B. L. Jolliff, Dept. Earth & Planetary Sciences and the McDonnell Center for Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO 63130 (alianw@levee.wustl.edu).
- [79] J. Sei Oh, D.C. Cook and H.E. Townsend, Department of Physics, Old Dominion University, Norfolk, VA 23529, U.S.A.
- [80] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. Alaoui Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, *Applied Surface Science*. 253 (2006) 1823–1829.
- [81] J.C. Manificier, J. Gasiot and J.P. Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 9 (1976) 1002-1004.
- [82] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater.Letters*. 57 (2002) 355.
- [83] A.L. Hurd, *Journal de Physique III France*. 4 (1994) 1231-1242.
- [84] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing.Coat.Technol.* (2001) 140, 155.
- [85] R. Swanpoel. *J. Phys. E : Sci. Instrum*.Vol. 16 (1983).
- [86] Limin Songa, Shujuan Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*. 348 (2009) 217–220.

إعداد بطريقة Sol-Gel و تشخيص الأكسيد المعدني ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: type) ذو خاصية التحفيز الضوئي

ملخص:

تمكنا من خلال هذه الدراسة بترسيب شرائح رقيقة من ثاني أكسيد الحديد Fe_2O_3 على صفائح زجاجية مشبعة، لهذا قمنا بتحضير محلول انطلاقا من $(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})$ كمادة أولية ، الإيثانول كمذيب وحمض الأسيتيك كمحفز للتفاعل، وذلك اعتمادا على طريقة Sol-Gel وبتقنية spin-coating.

تطورات الخواص الضوئية والبنوية لهذه الشرائح درست على مرحلتين :
المرحلة الأولى: خصصت لدراسة تأثير تركيز المحلول على هذه الخواص.
المرحلة الثانية: خصصت لدراسة تأثير سمك شرائح أكسيد الحديد على هذه الخواص.

لهذا الغرض أجريت الدراسة باستعمال عدة تقنيات: انعراج الأشعة السينية RX ، المجهر الإلكتروني الماسح MEB ، التحليل الضوئي Raman ، أشعة فوق البنفسجي – المرئي UV-Vis ،

أكدت الدراسة البنوية لشرائح أكسيد الحديد Fe_2O_3 باستعمال الأشعة السينية RX ، والتحليل الضوئي Raman من تواجد طور Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

مكنت أشعة فوق البنفسجي- المرئي UV-Vis بتعيين عتبة الإمتصاص وحساب حجم البلورات المكونة لهذه الشرائح.

بينت هذه الدراسة وجود سلوك ضوئي وحيد يتميز بإرسال مسطحين ، مع خضوع ظاهر للمسطح الأكثر انخفاض للعوامل الإلكترونية الضوئية لسمك هذه الشرائح .

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة ، Sol-Gel ، Fe_2O_3 ، التحفيز الضوئي، طور Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ، الإنبعاث..

Elaboration by Sol-Gel and characterization of metallic oxide (type: α - Fe_2O_3) with photocatalytic property

Abstract

Thin iron oxide layers Fe_2O_3 were synthesized successfully using ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), as precursor, ethanol as solvent and acetic acid as catalyst according to the Sol-Gel process and spin-coating technique.

The evolution of the optical, structural of these films was split into two parts. The first deals with the effect of the concentration of the solution of deposit. The second part is devoted to the effect of thickness of iron oxide layers thin films.

For that, various techniques of investigation were used: The structural properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, and optical properties by the UV-Vis spectroscopy.

Structural characterisation of Fe_2O_3 thin films by DRX and Raman spectroscopy has proved the formation of Hematite phase (α - Fe_2O_3) size with determined structure.

UV-Visible spectroscopy has been used for the determination of optical gap and for calculating crystallites size.

This study shows a singular behaviour of optical transmission characterized by two bearings and a clear dependence of optoelectronic parameters with film thickness.

Keywords: Thin films, Sol-Gel, Fe_2O_3 , photocatalysis, Hematite phase (α - Fe_2O_3),

Transmission.