



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



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE MASTER 2 EN PHYSIQUE
OPTION

Physique des Matériaux

Les couches minces Fe_2O_3 :
Cristalline oxyde de fer dispersé dans une
matrice Polymère
Élaboration et caractérisation

Présenté par : RAHEM Smail
CHEMALI Abdelkader

La Soutenance aura lieu le 01/07/2024 à 10h00

Devant le jury :

Président:	Mr L.BOUHDJER	M.C.A	Univ. Bouira
Rapporteur :	Mme S.ADDALA	M.C.A.	Univ. Bouira
Examineurs :	Mr N.TOUKA	M.C.A.	Univ. Bouira
	Mr H. ZITOUNE	M.C.B.	Univ. Bouira

Remerciement

Nous remerciié tout d'abord Dieu tout puissant, Allah, sans la volonté duquel rien n'est possible, de m'avoir guidé vers le droit chemin. Il m'a donné la force, la patience et la volonté nécessaires pour terminer ce travail.

*Nous remercie sincèrement mes encadreurs, **Dr. S. ADDALA**, pour leur conseil avisé, leur patience et leur soutien constant. Leur expertise et leur encadrement a été essentiel à la réalisation de ce travail.*

*Nous sommes également reconnaissants envers les membres du jury : **L. BOUDJER** en tant que président du jury et les examinateurs : **N.TOUKA** et **H.ZITOUNE** pour avoir accepté d'examiner ce travail et un grand merci à Doctorant **M.HAROUN Mouloud** pour son aide technique précieuse et ses conseils pertinents qui ont grandement enrichi ce projet.*

Nos remerciements s'adressent aussi à tous les enseignants du département de physique pour leurs enseignements de qualité et leur dévouement tout au long de mon parcours universitaire.

*Cher ami, **M. MESSOUAK Yousef**, pour son aide précieuse et son amitié fidèle durant ces deux années de master.*

Dédicace

À ma mère et mes frères et sœurs, pour leur amour et leur soutien inconditionnels.

*À la mémoire de mon père **M. Omar**, et de mon frère **M. Abdelouahab**, qui nous ont quittés mais dont l'esprit continue de m'inspirer chaque jour.*

*À mon responsable de travail, **M. SAAD Hamid**, pour son soutien professionnel et sa compréhension tout au long de cette période où j'ai jonglé entre mes études et mes responsabilités professionnelles.*

À tous mes amis.

RAHEM Smail

Dédicace

À mes parents ma sœur et mes frères, pour leur soutien inconditionnel et leur inspiration constante. Sans vous, ce travail n'aurait pas été possible.

À toute la famille de SARL Le Paon Environnement, pour leur encouragement et leur soutien tout au long de cette aventure académique. Votre confiance en moi a été une grande source de motivation.

À mes amis, pour leur amitié sincère, leur soutien et leurs encouragements. Vous avez rendu ce parcours plus agréable et mémorable.

CHEMALI Abdelkader

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I: Généralité sur les nanomatériaux

I-1 Introduction	3
I-2 Définition de Nanomatériaux	3
I-3 Caractéristiques physico-chimiques des nanomatériaux	4
I-4 Influence de la fraction atomique en surface et en volume	4
I-5 Energie de surface	5
I-6 Effets du confinement quantique	6
I-7 Classification des nanomatériaux	7
I-7-1 Nanomatériaux de dimension 0	8
I-7-2 Nanomatériaux de dimension 1	9
I-7-3 Nanomatériaux de dimension 2	9
I-7-4-Nanomatériaux de dimension 3	9
I-8 Les propriétés du Fe ₂ O ₃	10
I-8-1 Introduction	10
I-8-2 Généralités sur le Fer	10
I-8-3 Présentation de l'hématite α -Fe ₂ O ₃	12

SOMMAIRE

I-8-3 -1 Définition de l'hématite	12
I-8-3 -2 Propriétés de l'hématite	12
I-8-3 -2 -1 Propriétés physico-chimiques	12
I-8-3 -2 -2 Structure cristallographique de l'hématite	13
I-8-3 -2 -3 Propriétés électriques et optiques d'hématite	14
I-8-3 -2 -4 Propriétés électroniques	15
I-8-3-2-5 Conductivité électrique	15
I-8-3-2-6 Magnétisme	16
I-8-4 Conclusion	17

SOMMAIRE

Chapitre II: Techniques d'élaboration des couches minces

II-1 Introduction	18
II-2 Les couches minces	18
II-2-1 Domaines d'applications des couches minces	19
II-3 Procédés de dépôt des couches minces	19
II-3-1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	20
II-3-1-1 Evaporation thermique	20
II-3-1-2 Pulvérisation cathodique	21
II-3-1-3 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)	22
II-3-2 Dépôts chimiques en phase liquide (CVD)	23
II-3-2-1 Dépôts par Spray pyrolyse	23
II-3-2-1-1 Avantages et inconvénients	24
II-3-2-2 Électrodéposition	26
II-3-2-3 La méthode Sol-gel	26
II-3-2-3-1 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel	29
II-3-2-3-1-1 Avantages de la méthode sol-gel	29
II-3-2-3-1-2 Inconvénients de la méthode sol-gel	30
II-4 Conclusion	31

SOMMAIRE

Chapitre III: Résultats et discussion

III-1 Introduction	32
III-2 Description détaillée du protocole expérimental	33
III-2-1 Matériaux et réactifs	33
III-2-2 Préparation de la solution sol-gel	34
III-2-2-1 Préparation	34
III-3 Condition du Dépôt des couches minces	36
III-3-1 Technique de dépôt	36
III-3-2 Critères de dépôt	37
III-4 Description morphologique par microscopie optique	40
III-4-1 Caractérisation	40
III-4-1-1 Microscope optique	40
III-4-1-2 Diffraction des RX	41
III-5 Résultats et discussions	42
III-5-1 Microscope optique	42
III-5-1-1 Méthodologie	43
III-5-1-1-1 Résultats	43
III-5-2 Analyse structurale par diffraction des rayons X	45
III-5-3 Analyse des propriétés optiques par spectroscopie UV-Vis	48

SOMMAIRE

III-6 Conclusion	51
Conclusion Générale	53
Référence bibliographique	55
Abstracts	59

Liste Des Figures

Figures de Chapitre I

Figure I.1: L'échelle des dimensions du visible à l'invisible	4
Figure I.2- Effet de la subdivision de la matière sur la surface totale	5
Figure I.3- Formation de nouvelles surfaces par division d'une grande particule en plus petites	5
Figure I.4 - Variation de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs en fonction de la taille des cristallites	7
Figure I.5- Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité	8
Figure I.6 : Propriétés de l'élément chimique Fe	11
Figure I.7 : Structure de la surface d'hématite	14
Figure I.8: Structure de bande de l'hématite	15

Liste Des Figures

Figures de Chapitre II

Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces	19
Figure II.2- Bâti de dépôt par évaporation thermique	19
Figure II.3-Schéma du principe de la pulvérisation cathodique	20
Figure II.4- Schéma du principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	21
Figure II.5- Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	22
Figure II.6- Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	23
Figure II.7- Schéma de principe de l'électrodéposition	25
Figure II.8- Schéma de principe du procédé Sol-Gel	26
Figure II.9- Schéma de principe de spin-coating	27

Liste Des Figures

Figures de Chapitre III

Figure III.1: Fiche technique de Fe ₂ O ₃	32
Figure III.2 : L'eau distillée	32
Figure III.3 : La quantité de PVA et d'eau distillée utilisée pour la préparation de la solution sur une balance numérique	33
Figure III.4 : Mélange de PVA avec l'eau distillée dans un bécher	33
Figure III.5 : Agitation de la solution sur un agitateur magnétique pendant 21 heures.	34
Figure III.6 : Ajoute de 0,05 g de Fe ₂ O ₃ dans la solution préparé	35
Figure III.7 : la technique du spin-coating	36
Figure III.8 : Séchage des échantillons (Fe ₂ O ₃ PVA et pur) enduits à température ambiante (25 ⁰ C) pendant 24 h.	37
Figure III.09 : Schéma d'explication de la méthode de préparation	38
Figure III.10 : Direction de diffraction et condition de Bragg	40
Figure III.11 : Microscope optique optika	41
Figure III.12: Image au microscope optique montrant la morphologie des couches minces de PVA-Fe ₂ O ₃ . Les grains distincts de Fe ₂ O ₃ sont visibles, indiquant une distribution granulée sur la surface de la couche mince	43

Liste Des Figures

Figure III.13: Image au microscope optique montrant la morphologie des couches minces de gel pur de PVA. La surface lisse et uniforme sans grains est observe 43

Figure III.14 : Spectre de diffraction des rayons X 44

Liste Des Tableaux

Tableaux de Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés des oxydes de fer	12
Tableau I.2 : propriétés physico-chimiques de l'hématite	13
Tableau I.3 : Caractéristique de l'hématite	13

Tableaux de Chapitre II

Tableau II.1 : Domaines d'applications des couches minces	18
---	----

Tableaux de Chapitre III

Tableau III.1 : Résultats diffraction des rayons X	44
--	----

Introduction Générale

La recherche sur les nanomatériaux a été au cœur de nombreux développements scientifiques et technologiques. Cette quête incessante vise à maîtriser les propriétés de la matière à l'échelle atomique et moléculaire, ouvrant ainsi la voie à une multitude d'applications innovantes dans divers domaines. Parmi les nanomatériaux, Et en raison de leurs caractéristiques uniques et de leurs applications prometteuses, les couches minces nanostructures sont des composants cruciaux dans l'optique et dans les dispositifs de stockage d'énergie des domaines de l'électronique.

Le procédé sol-gel, à pour avantage la simplicité, le coût bas et la capacité à produire des films homogènes et bien contrôlés, utilisé comme outil de synthèse des composites PVA-Fe₂O₃. En combinant de l'oxyde de fer avec une matrice PVA, cette approche offre une nouvelle approche des efforts technologiques innovants.

La présente étude se concentre sur l'exploration et la caractérisation des couches minces nanostructures, en mettant particulièrement l'accent sur les composites de polyvinyle alcoolique (PVA) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃), plus spécifiquement la phase hématite α -Fe₂O₃. Ces composites présentent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques et catalytiques remarquables, ainsi que de leur potentiel à améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles des films obtenus.

Le thème général de la thèse comprend trois sujets spécifiques : une introduction générale, trois chapitres spécifiques et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente une vue d'ensemble des caractéristiques des nanomatériaux et examine leurs principales applications dans différents secteurs technologiques. de même que les caractéristiques du Fe₂O₃.

Nous réalisons une recherche bibliographique sur les couches minces dans un deuxième chapitre, en examinant en détail les diverses techniques d'élaboration utilisées pour leur fabrication. Nous explorerons leurs applications dans différents domaines. De plus, nous analyserons les avantages et les limitations de ces techniques, tout en mettant en évidence les tendances récentes et les développements futurs dans ce domaine de recherche.

Dans le troisième chapitre, nous exposons en détail le protocole expérimental employé pour préparer les couches minces composites de PVA- Fe_2O_3 en utilisant la méthode sol-gel, et les données des caractérisations observées.

En final, nous examinerons les résultats et les perspectives futures pour cette étude des films de Fe_2O_3 .

I-1 Introduction

Dans le domaine de la science des matériaux, les nanomatériaux suscitent une grande attention en raison de leurs caractéristiques remarquables liées à leur échelle nanométrique. Ces matériaux, caractérisés par au moins une dimension mesurant entre 1 et 100 nanomètres, présentent des propriétés distinctes. Les comportements physiques, chimiques et électriques qu'ils présentent sont souvent différents de ceux de leurs homologues à grande échelle. Cette particularité permet un vaste éventail d'applications possibles dans divers secteurs, incluant l'électronique, la catalyse, la médecine et le domaine énergétique.

L'hématite, un minéral d'oxyde de fer, présente également un intérêt particulier en tant que nanomatériau en raison de ses propriétés électroniques distinctives. Avec sa bande interdite étroite, ses propriétés magnétiques et son potentiel optique, l'hématite offre des possibilités d'application dans des domaines variés tels que l'électronique, l'optoélectronique et la conversion d'énergie. Cette combinaison de propriétés en fait un sujet d'étude fascinant et une cible prometteuse pour la recherche et le développement de nouveaux matériaux fonctionnels. Cette introduction explorera les caractéristiques générales des nanomatériaux et examinera en détail les propriétés spécifiques de l'hématite.

I - 2 Définition de nanomatériaux

Le préfixe "nano" est dérivé du grec "nanos", signifiant "très petit". Adopté en 1956, il constitue une sous-unité du mètre, soit un milliardième de mètre [1]. Les nanomatériaux se caractérisent par un agencement de particules nanométriques qui présentent des caractéristiques particulières en raison de la présence d'atomes libres aux limites de leurs grains, ainsi que de leur taille, leur structure nanométriques, moins de 100 nm. Cette gamme de nanomatériaux ne permet de visualiser la taille des grains que par des techniques telles que la microscopie à force atomique, la microscopie électronique en transmission ou la diffraction des rayons X. [1]

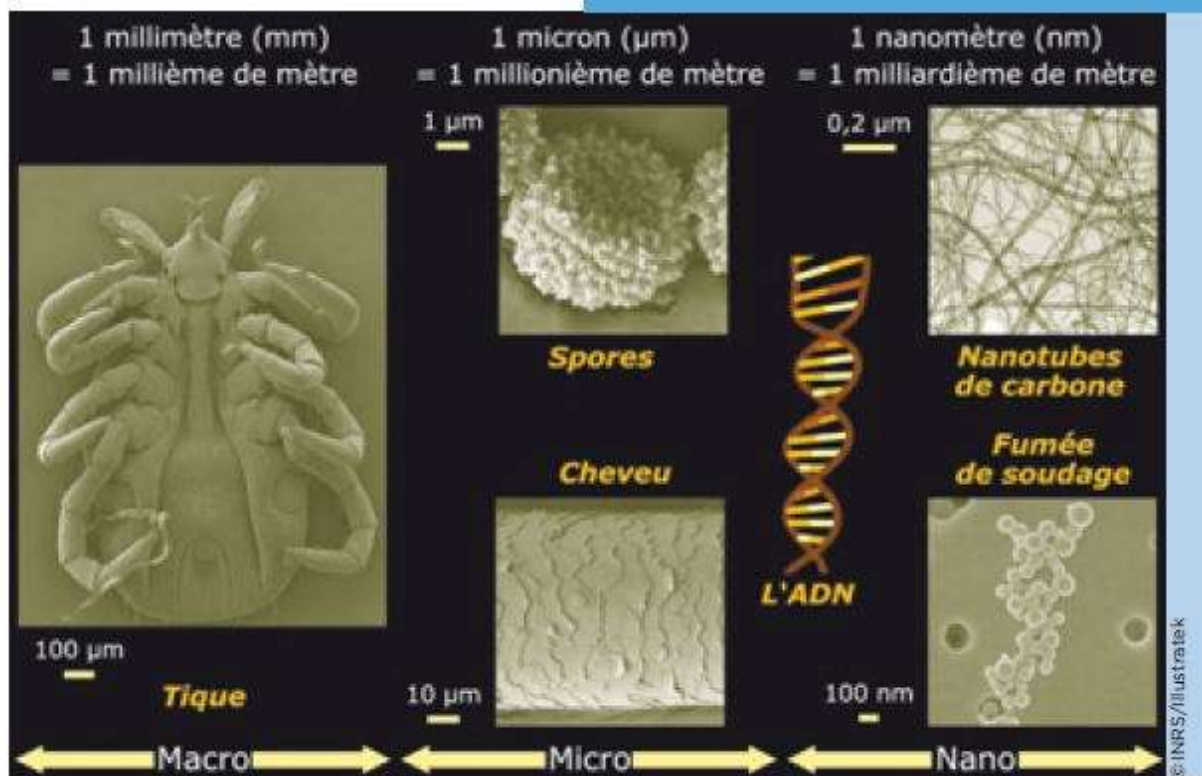


Figure I.1- L'échelle des dimensions du visible à l'invisible [2]

I-3 Caractéristiques physico-chimiques des nanomatériaux

Les caractéristiques physiques et chimiques d'un matériau varient en fonction de la granulométrie. Ces variations sont expliquées par deux principaux facteurs :

- **Effets de surface** : résultent de l'augmentation considérable de la surface des particules par rapport à leur volume.
- **Effets de confinement** : comprennent le confinement quantique, le confinement dans l'espace, ainsi que le confinement lié à la structure des nanoparties.

I-4 Influence de la fraction atomique en surface et en volume

Les effets superficiels ont un rôle crucial dans les phénomènes physiques et chimiques. Des caractéristiques telles que la résistance mécanique, la réactivité chimique, la conductivité électrique, la fluorescence, les caractéristiques optiques et le point de fusion

peuvent être influencées par eux. Les atomes en surface des nanomatériaux sont plus nombreux que les atomes en volume. La relation entre les atomes de surface et internes évolue considérablement de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique. (Figure I.1) [3].

Par exemple, une surface totale d'un cube de 1 cm de côté est de 0.06 m^2 . La surface totale de ce cube augmentera à 0.6 m^2 si on divise ce cube en petits cubes de 1 mm de côté. En divisant ces cubes de manière continue en cubes de 1 nm de côté, la surface totale atteindra $0.06 \cdot 10^7 \text{ m}^2$. Le changement dans le rapport atomique peut entraîner une transition des niveaux énergétiques de l'état continu à l'état discret, ce qui rend la matière très réactive à son environnement.

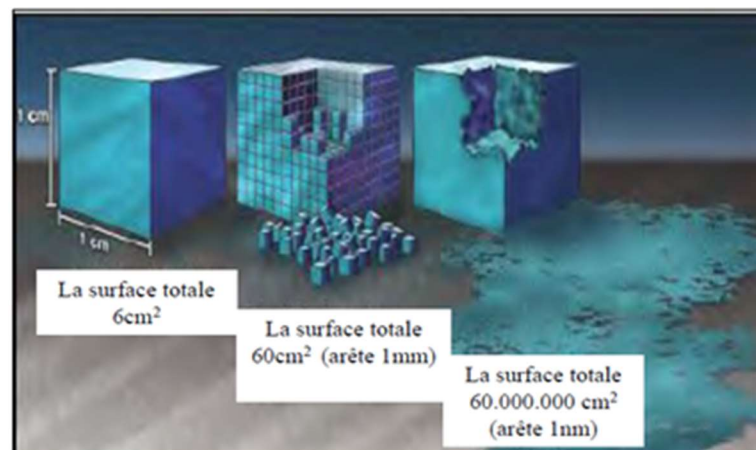
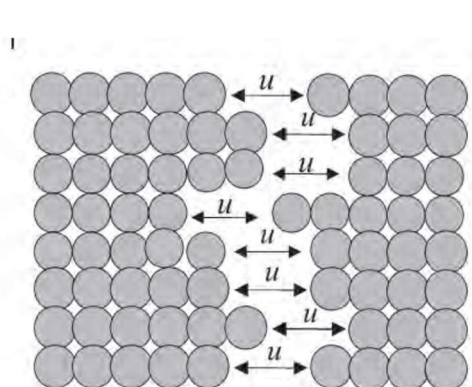


Figure I.2- Effet de la subdivision de la matière sur la surface totale [4].

I-5 Energie de surface

La fabrication de nanoparticules consiste à diviser un matériau volumineux en particules plus petites. Ce processus nécessite la rupture des liens chimiques entre les atomes, ions ou



molécules adjacents, ce qui nécessite une énergie particulière, connue sous le nom d'énergie μ , pour rompre chaque liaison. (Figure I.3).

Figure I.3- Formation de nouvelles surfaces par division d'une grande particule en plus petites [5].

La proportion d'atomes à la surface par rapport aux atomes à l'intérieur augmente considérablement lorsque la taille des particules diminue à l'échelle nanométrique. La présence de liaisons non saturées entre les atomes en surface leur confère une énergie supérieure par rapport aux atomes à l'intérieur de la particule. La création de nouvelles surfaces lors du processus de fragmentation est responsable directement de cette augmentation de l'énergie de surface [5].

L'énergie de surface est essentielle pour déterminer les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules. Par exemple:

- **Stabilité** : Les nanoparticules ont tendance à agglomérer pour minimiser leur énergie de surface, affectant ainsi leur stabilité.
- **Réactivité chimique** : Une plus grande proportion d'atomes en surface rend les nanoparticules plus réactives chimiquement, ce qui peut être exploité dans des applications catalytiques.
- **Propriétés mécaniques** : L'extension de la surface spécifique peut entraîner des changements. Les matériaux possèdent des propriétés mécaniques telles que la dureté et la résistance à la fracture.
- **Propriétés optiques et électroniques** : Les modifications dans la structure électronique des atomes en surface peuvent affecter les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules, influençant leur utilisation dans des dispositifs comme les capteurs et les cellules photovoltaïques.

I-6 Effets du confinement quantique

Ce phénomène est dû aux principes de la mécanique quantique : les électrons sont enfermés dans un puits de potentiel dont les dimensions sont proches des longueurs d'onde propres aux transitions électroniques. Le seuil d'absorption est déplacé vers des énergies plus élevées en réduisant considérablement la taille des particules semi-conductrices, ce qui entraîne une expansion de la bande interdite et des changements dans la structure électronique [6].

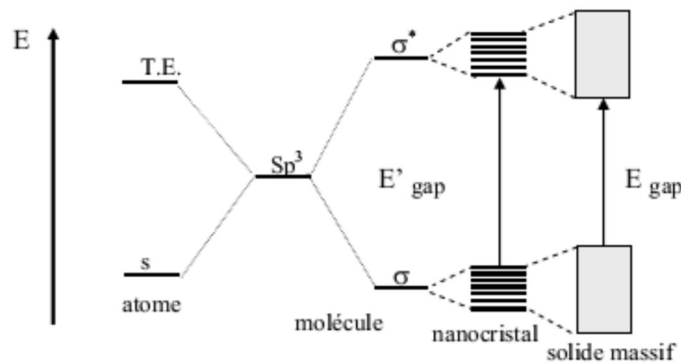


Figure I.4 - Variation de la densité d'états électroniques des semi-conducteurs en fonction de la taille des cristallites [6].

I-7 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont classés en quatre groupes selon leurs dimensions et leurs applications:

- Matériaux de dimension 0 : matériaux dispersés de manière aléatoire ou structurée, comme les cristaux colloïdaux utilisés dans le domaine de l'optique ou les fluides magnétiques.
- Matériaux de dimension 1 : des matériaux présents sous la forme de nanofils ou de nanotubes.
- Matériaux de dimension 2 : sont des couches minces, telles que les agrégats déposés ou les revêtements épais obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique.
- Matériaux de dimension 3 : sont des matériaux compacts, comme les céramiques et les métaux nanostructures.

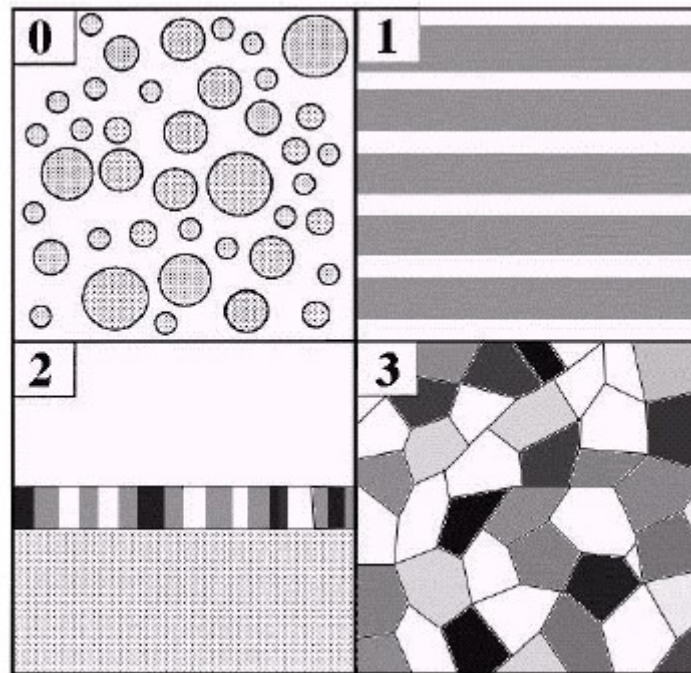


Figure I.5- Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [7] (0) nanoparticules ou amas d'atomes. (1) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique. (2) couches simples nanostructures. (3) matériaux nanocristallins ou nanostructures à 3D.

I-7-1 Nanomatériaux de dimension 0 : poudres ultrafines et nanopoudres

Il est possible d'utiliser directement les nanoparticules sans avoir besoin de structurer spécifiquement, en particulier dans le cas des catalyseurs à base de nanopoudres, qui sont particulièrement performants. En effet, plus la taille des particules est faible, plus leur rapport surface/volume est élevé, ce qui renforce les interactions avec leur milieu. Il convient de souligner que la plupart (95 %) des nanoparticules sont utilisées dans des matériaux courants tels que les pigments pour peintures et les dispersions en milieu liquide, entre autres[8].

I-7-2 Nanomatériaux de dimension 1 : nanotubes et nanofils

Il est essentiel d'étudier les nanofils, les nanotubes dans le domaine des nanomatériaux unidimensionnels. Les nanofils de carbone, en particulier les nanotubes de carbone, constituent un cas spécifique important[8].

I-7-3 Nanomatériaux de dimension 2: matériaux pour revêtements de Surface

Les nanomatériaux présentent une perspective prometteuse pour la recherche de revêtements aux caractéristiques multiples. Ces revêtements, composés de nano-couches simples ou multiples, L'objectif est de donner à la surface des caractéristiques telles que la dureté mécanique, les caractéristiques liées à l'eau (hydrophobes, hydrophiles, antiadhésives), la résistance thermique, l'isolation thermique, la résistance à la corrosion chimique, ainsi que des propriétés biologiques, électroniques, magnétiques ou optiques.

En général, ces revêtements sont appliqués à l'aide de techniques physiques ou chimiques. Les multicouches sont particulièrement étudiées dans le domaine de l'électronique et des circuits intégrés, ainsi que pour les surfaces destinées aux applications tribologiques, afin d'améliorer différentes propriétés physico-chimiques[8].

I-7-4 Nanomatériaux de dimension 3 : les nanocomposites

Les nanoparticules peuvent être intégrées dans une matrice pour conférer de nouvelles fonctionnalités ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications exploitent ces propriétés émergentes. Le concept de nanocomposite englobe diverses définitions, toutes caractérisées par la présence de renforts nanométriques dans la matrice ou par des domaines multiphasiques formant le composite [8].

I-8 Les propriétés du Fe_2O_3

I-8 -1 Introduction

L'oxyde de fer, en particulier sous la forme cristalline de l'hématite, est particulièrement intéressant en raison de ses caractéristiques particulières qui le rendent attractif pour diverses applications. Parmi ces propriétés, on peut citer sa largeur de bande interdite, sa résistance à la corrosion induite par la lumière, son abondance naturelle et son coût relativement bas [9].

La méthode de synthèse notable pour les nanostructures d'oxyde de fer est l'anodisation électrochimique, reconnue pour sa simplicité et son coût modéré, permettant un contrôle précis sur la morphologie des nanostructures produites. Des études détaillées ont été réalisées afin de saisir les processus d'anodisation et d'évaluer l'influence des divers paramètres sur les caractéristiques des nanostructures d'oxyde de fer obtenues. Cette introduction souligne l'importance de continuer les recherches dans ce domaine afin de maximiser l'utilisation des nanostructures d'oxyde de fer dans de multiples domaines technologiques.

I-8-2 Généralités sur le Fer

Le fer, numéro atomique $Z = 26$, est représenté dans le tableau périodique comme un élément de transition. Sa configuration électronique est $4s^2 3d^6$. Ce métal constitue l'un des éléments les plus répandus dans la croûte terrestre après l'aluminium. Il est principalement présent sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, souvent hydratés et cristallisés (Figure II .1)

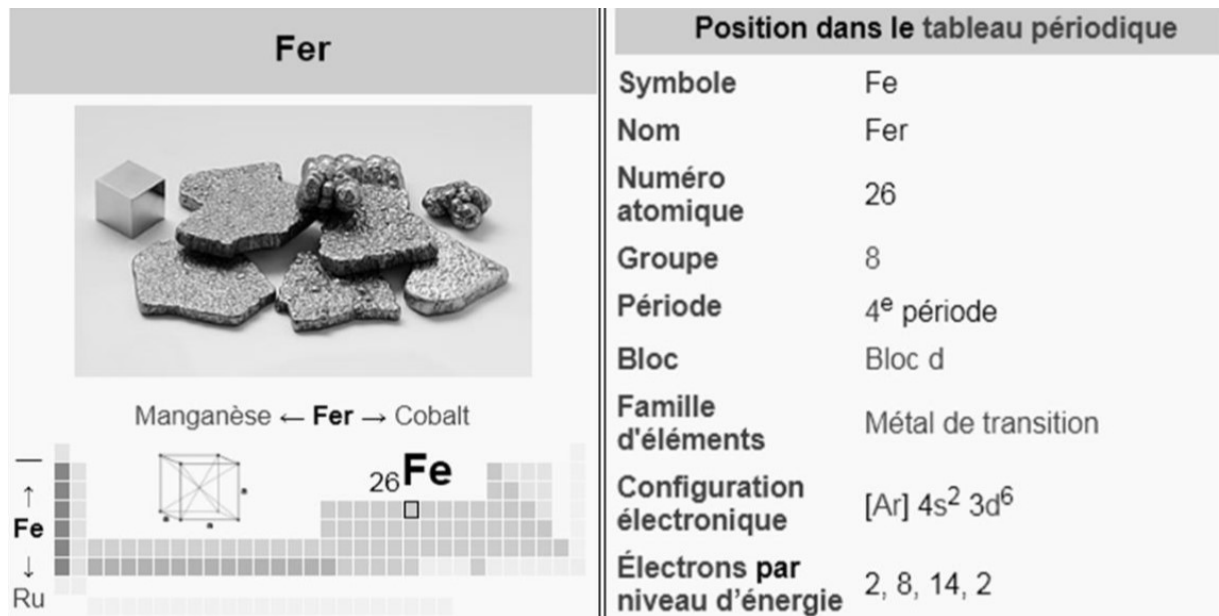


Figure I.6 : Propriétés de l'élément chimique Fe [10].

Lorsqu'il est combiné avec l'oxygène, le fer peut subir plusieurs degrés d'oxydation stables, notamment :

- L'oxyde de fer (II) : La configuration électronique du FeO (oxyde ferreux) est 3d⁶ 4s².
- L'oxyde de fer (III) : La structure électronique du Fe₂O₃ (oxyde ferrique) est 3d⁵ 4s⁰, ce qui lui confère une stabilité supérieure par rapport au fer (II).
- Il existe sous formes de deux principaux types : La maghémite (γ - Fe₂O₃) et l'hématite (α - Fe₂O₃).

Le tableau I.1 présente quelques propriétés caractéristiques des oxydes de fer.

Nom	Formule Chimique	Structure cristallographique	Propriétés électroniques	Température critiques (K)	Structure magnétique
Wüstite	FeO	Cubique Fm 3m	Semi conducteur(p) Gap = 2.3eV	$T_N=203$ à 211	Anti-Ferromagnétique
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal (rhomboédrique) R-3c (corindon) (Fe^{3+}) en sites octaédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 eV	$T_M = 956$ Transition de Morin 260	Anti-Ferromagnétique
Maghémite	$\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cubique Fd 3m Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques	Semi-conducteur (n ou p) Gap = 0.1eV (demi- métal)	$T_V=850$ Transition de Verwey 120	Ferromagnétique
Magnétite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) Cubique ou tetragonal Fd 3m (Fe^{3+}) en sites octaédriques et tétraédriques	Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV	$T_C=820$ à 986	Ferromagnétique

Tableau I.1 : Propriétés des oxydes de fer [11].

I-8-3 Présentation de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

I-8-3-1 Définition de l'hématite

Hématite est un mot qui provient du grec ancien Haimatites, qui signifie « comme le sang », en raison de sa couleur rouge distinctive. Il s'agit d'un minéral composé d'oxyde de fer (III), Très prisé pour sa résistance et son prix de fabrication modéré. Déjà utilisé dans les peintures rupestres depuis la préhistoire en raison de ses propriétés colorantes. [12],

L'hématite offre de nombreux bénéfices, notamment une faible bande interdite, une abondance naturelle, avec une importance significative dans des secteurs tels que la catalyse, les capteurs, les supercondensateurs, l'écoulement des eaux et la photocatalyse. [13].

I-8-3-2 Propriétés de l'hématite

I-8-3-2-1 Propriétés physico-chimiques

La forme d'hématite de l'oxyde de fer est un semi-conducteur de type n. Les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau peuvent être exposées dans le tableau ci-dessous :

consistance	Couleur	Température de fusion °C	Masse	
			molaire (g/mol)	volumique (kg.m ⁻³)
Solide	Rouge à noir	1350	160	5260

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'hématite [14].

Caractéristique	Description
Composition chimique	Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)
Couleur et apparence	Rouge brunâtre à noirâtre, parfois rouge ou argenté
Dureté	Environ 5,5-6,5 sur l'échelle de Mohs
Clivage	Parfait selon (0001), se divise facilement en lamelles
Brillance et éclat	Métallique à submétallique
Transparence	Généralement opaque, parfois translucide
Densité	Environ 5,0 à 5,3 g/cm ³
Magnétisme	Légèrement magnétique en raison des ions ferriques
Réactivité chimique	Relativement stable, réagit avec certains acides forts

Tableau I.3 : Caractéristique de l'hématite.

I-8-3-2-2 Structure cristallographique de l'hématite

La cristallisation de l'hématite présente une structure rhomboédrique similaire à celle du corindon (Al₂O₃) avec un groupe d'espace R-3C. On considère ce matériau comme un antiferromagnétique. [15].

Paramètres de maille : $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = 2\pi/3$.

Se compose d'un groupe compact d'atomes d'oxygène. Les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations Fe₃⁺, cela veut dire que chaque cation Fe₃⁺ est entouré de six anions O₂⁻. (Figure II .2)

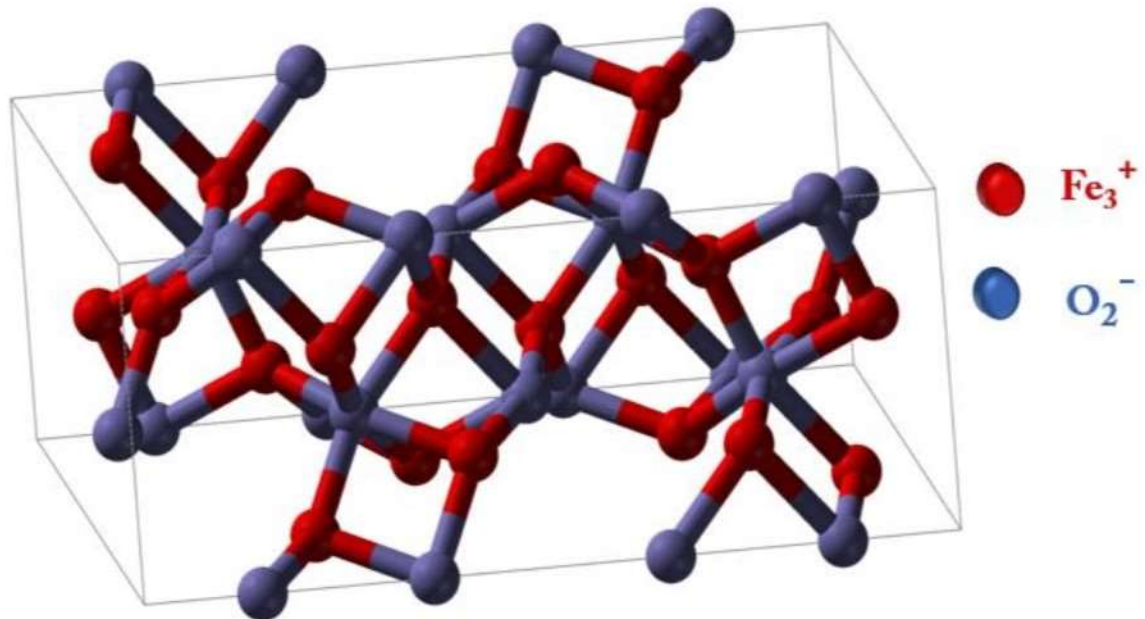


Figure I .7: Structure de la surface d'hématite [10].

I-8-3-2-3 Propriétés électriques et optiques d'hématite

Dans l'atome isolé, ils présentent une structure électronique. Fe^{3+} , qui est un composé de $3d^5$, présente des niveaux d'énergie dégénérés et possède cinq orbitales 3d ($3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ et $3d_{z^2}$). Quand l'atome se trouve dans un milieu octaédrique, un champ électrostatique provoque la dégénérescence des orbitales 3d formées par les six ligands O^{2-} , une dégénérescence en triplet de basse énergie t_{2g} des orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et une autre dégénérescence en doublet de haute énergie e_g des orbitales ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). On divise les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g en deux sous-niveaux α et β .

La composition électronique de l' O^{2-} est $2s^2 2p^4$ et les orbitales 2p sont à des niveaux d'énergie plus bas que ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} . La structure des bandes de l'hématite est similaire à celle des oxydes de titane (TiO_2), du zinc (Zn) et du cérium (Ce). Le spectre d'absorption ultra visible (U-V) de l'hématite est constitué de plusieurs bandes:

- La bande de conduction : orbitales vides 3D du fer ($t_{2g\beta}$ et $e_g\beta$).
- La bande de valence : orbitales 3d remplies de fer ($t_{2g\alpha}$ et $e_g\alpha$), et orbitales 2p non-liantes de l'oxygène qui se trouvent à un niveau énergétique inférieur.

Grâce à cette configuration, le présent oxyde peut faire face à diverses transitions. (Figure II .3) [16] .

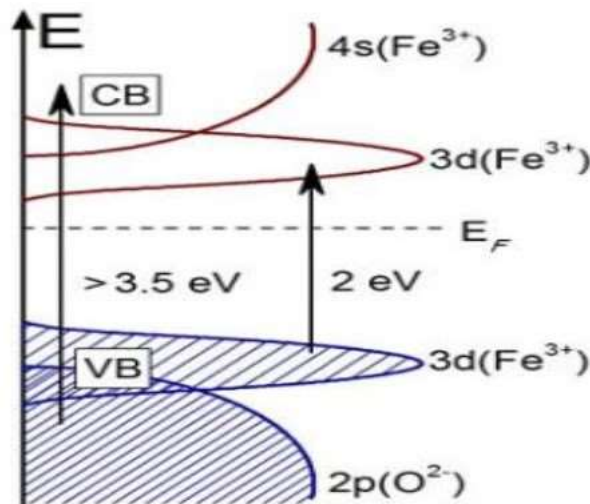


Figure I.8 : Structure de bande de l'hématite [17].

I-8-3-2-4 Propriétés électroniques

L'hématite est composée d'ions ferriques (Fe³⁺), avec une configuration électronique 3d⁵. Chaque ion Fe³⁺ contribue avec cinq électrons non appariés dans ses orbitales 3d.

En tant que semi-conducteur, L'hématite possède une bande interdite d'énergie, Cela implique qu'il existe une zone d'énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction dans laquelle les électrons ne peuvent pas se trouver. Cette bande interdite est relativement étroite, avec une largeur typique comprise entre 2,2 -2,9 (eV).

I-8-3-2-5 Conductivité électrique :

À température ambiante, l'hématite présente une conductivité électrique relativement faible en raison de sa bande interdite étroite, Le mouvement des électrons dans la bande de conduction est limité. Toutefois, il est possible d'améliorer cette conductivité en dispersant avec des impuretés adéquates ou en modifiant les conditions de cristallisation pour introduire des défauts contrôlés dans la structure cristalline.

I-8-3-2-6 Magnétisme

À température ambiante, l'hématite est antiferromagnétique, ce qui signifie que les moments magnétiques des ions ferriques sont ordonnés de manière antiparallèle dans la structure cristalline. Cependant, à des températures plus basses ou en présence de défauts cristallins, l'hématite peut également présenter des propriétés ferromagnétiques.

Ces caractéristiques électroniques positionnent l'hématite comme un matériau d'une grande pertinence pour diverses applications, incluant l'électronique, l'optoélectronique, le magnétisme et l'énergie.

I-8-4 Conclusion

En résumé, les caractéristiques des nanomatériaux découlent fréquemment des effets de confinement quantique, des changements de surface spécifique et des interactions à l'interface. Les propriétés ajustables et leur réactivité élevée leur permettent d'être largement utilisées dans les domaines de l'électronique, de la catalyse, de la médecine et de l'énergie.

L'hématite présente des propriétés électroniques distinctives en tant que semi-conducteur avec une bande interdite relativement étroite. Et en raison de ses propriétés magnétiques et optiques, il est intéressant d'utiliser ce matériau dans les secteurs de l'électronique, de l'optoélectronique et de l'énergie.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

II-1 Introduction

Les couches minces (matériaux se déposent sur des substrats), ont un rôle essentiel dans de nombreuses applications depuis des siècles. Leur utilisation remonte à plusieurs centaines d'années et s'est étendue à divers domaines, offrant des solutions innovantes dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique, la mécanique et la chimie. Initialement utilisées pour créer des revêtements réfléchissants ou anti-reflets dans le domaine de l'optique, ainsi que des couches métalliques conductrices (domaine électrique), les couches minces ont progressivement élargi leur champ d'application.

Au cours du 20^{ème} siècle, les couches minces ont une croissance industrielle significative, notamment dans l'optique et dans l'électronique. Elles ont un rôle important dans la réduction des éléments, répondant aux besoins grandissants des domaines de l'électronique, de l'optique, de la photonique et du magnétisme. Ils sont maintenant utilisés dans des technologies avancées comme les capteurs, les micro-actionneurs et le stockage magnétique à haute densité. Cette introduction explorera l'évolution des couches minces, leur importance dans divers domaines et les défis et opportunités qu'elles offrent dans le paysage technologique actuel [18-20].

II-2 Les couches minces

Une couche mince d'un matériau se caractérise par son épaisseur réduite, souvent mesurée en nanomètres. Cette réduction importante de la distance entre les deux surfaces opposées (quasi-bidimensionnalité) perturbe notablement les propriétés physiques [21].

La différence entre un matériau en vrac et une couche mince est : Dans le cas du matériau en vrac, les effets de surface sont souvent négligés, et dans une couche mince, ces effets peuvent devenir dominants. Plus l'épaisseur est réduite, plus l'effet de bidimensionnalisation est accentué. À l'inverse, lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil, et en réduisant

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

l'impact de l'épaisseur, le matériau retrouve les caractéristiques classiques du matériau massif. [22].

Une caractéristique importante des couches minces est leur adhésion à un substrat pendant leur fabrication (même s'il est parfois possible de séparer le film mince du substrat ultérieurement). Ainsi, lors de la conception, Il est primordial de considérer l'impact important du substrat sur les caractéristiques structurelles de la couche déposée. [23].

II-2-1 Domaines d'applications des couches minces

Secteur	Model
Mécanique	Réduction de friction, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Médical	Capture neurologique, revêtement d'implant
Décoration	Revêtement
Technologie Semi-conducteur	Circuits intégrés
Optique	Verre miroir, traitements antireflets de l'objectif camera, casque de pompier nickelé peut refléter la chaleur, pare-soleil plaqué or afin d'éviter les reflets
Chimique	Barriere de diffusion, protection anticorrosion

Tableau II.1: domaines d'applications des couches minces [24].

II-3 Procédés de dépôt des couches minces

Différentes méthodes de dépôt de couches minces existent, chacune adaptée à un type spécifique de couche. Différentes méthodes peuvent être adaptées à un matériau spécifique, et le choix de la méthode dépend de différents éléments tels que la compatibilité (est-ce que le substrat peut être chauffé ou non, la nature des couches sous-jacentes déjà déposées), les coûts de dépôt, ainsi que les performances souhaitées en termes de stabilité dans le temps et de résistance aux chocs thermiques.. [25].

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

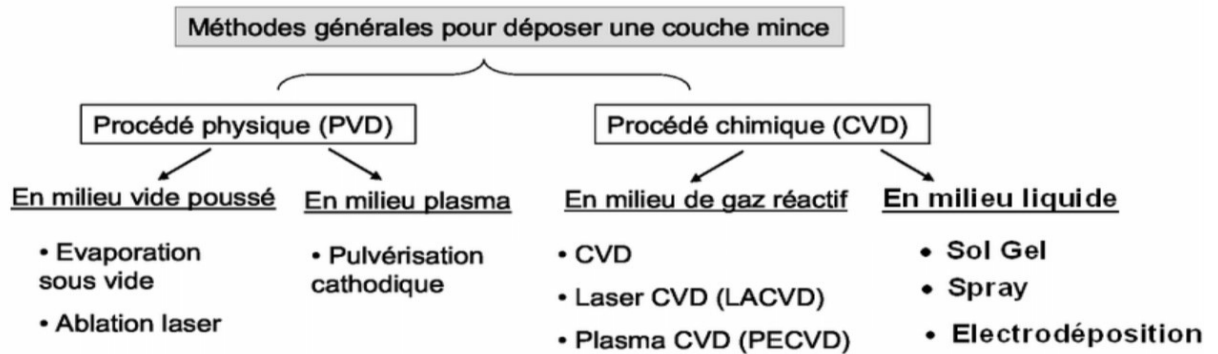


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [25].

II-3-1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

En utilisant des méthodes physiques, les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) se basent sur le transfert d'atomes et de molécules vers un substrat afin de générer des espèces en phase vapeur. Il est nécessaire de déposer le film dans un environnement à vide poussé afin d'éviter toute contamination du film par l'environnement.[26].

II-3-1-1 Evaporation thermique

Les deux processus essentiels de l'évaporation sous vide sont l'évaporation d'une source chauffée et la condensation de la matière évaporée à l'état solide sur le substrat.[27].

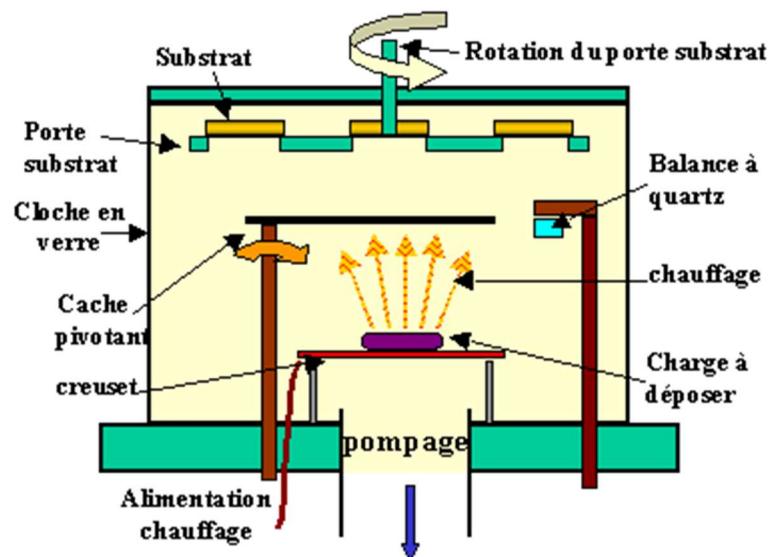


Figure II.2- Bâti de dépôt par évaporation thermique [27].

II-3-1-2- Pulvérisation cathodique

Les atomes de surface d'une cible sont éjectés par pulvérisation cathodique, c'est-à-dire par collision avec des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare. Par la suite, ces atomes éjectés sont déposés sur un substrat afin de créer une couche mince. En général, ce processus se déroule dans une chambre à vide où la cible et le substrat sont placés. Les ions de bombardement sont généralement issus de l'argon incorporé dans la chambre à vide avec un autre gaz réactif. L'électrode cible est soumise à une tension de 500 à 5000 volts, ce qui provoque une décharge électrique qui ionise l'argon par des collisions électroniques et provoque la formation d'un plasma. Il est nécessaire de maintenir ce plasma afin de continuer le processus de pulvérisation. [28].

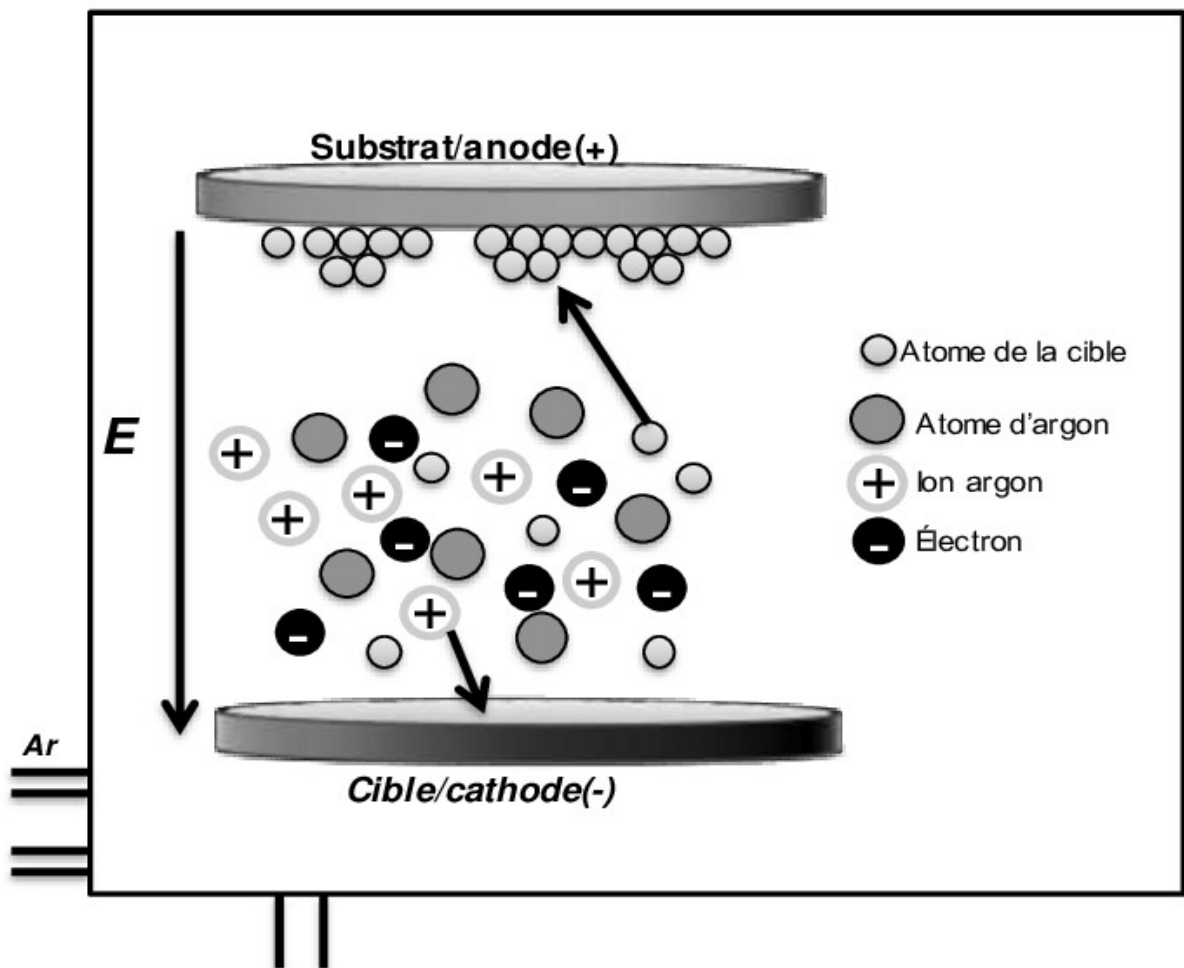


Figure II.3-Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [29].

II-3-1-3- Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

Cette technique consiste à appliquer un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible solide, ce qui entraîne l'absorption d'une partie du faisceau. Un seuil critique de densité de puissance entraîne l'éjection d'une grande quantité de matière de la cible sous forme de vapeur dense et lumineuse, créant ainsi un plasma en forme de plume. Un substrat est placé à quelques centimètres de la cible, où les particules éjectées de la plume d'ablation se regroupent à sa surface. La progression du film se déroule par impulsions successives. Pendant ce processus, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans la chambre, Les espèces présentes dans la plume ou sur la surface du film en formation sont influencées par cela. En outre, il est possible de chauffer le substrat afin d'apporter une énergie supplémentaire aux espèces adsorbées, ce qui favorise la cristallisation du film mince. [30].

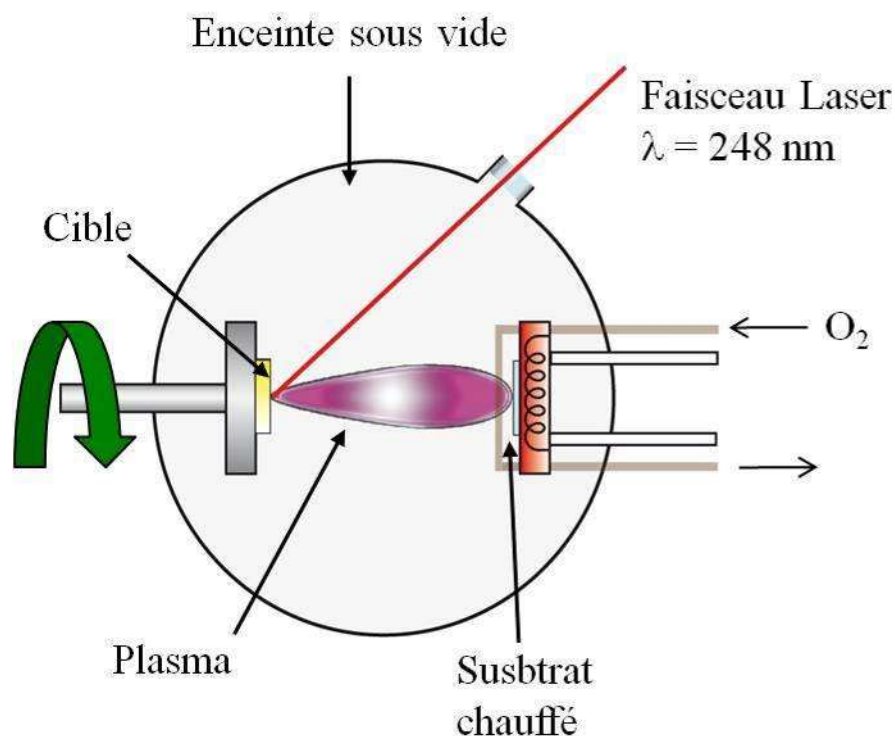


Figure II.4- Schéma du principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [31].

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

II-3-2 Dépôts chimiques en phase liquide (CVD)

Une méthode de dépôt, connue sous le nom de dépôt chimique, consiste à réagir des composants chimiques sur la surface du substrat afin de créer un film solide. À la différence du dépôt physique, le dépôt chimique utilise généralement un gaz inerte et peut être réalisé à pression atmosphérique.

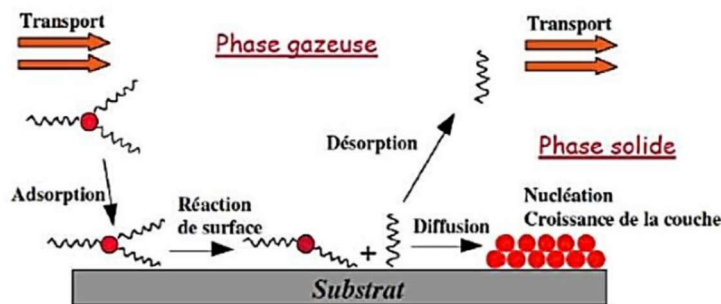


Figure II.5- Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [32].

Grâce à cette technique, il est possible d'appliquer des couches minces de matériaux conducteurs, isolants ou semi-conducteurs sur des substrats en silicium pour former des structures complexes à moindre échelle.

II-3-2-1 Dépôts par Spray pyrolyse

On utilise la méthode de spray pyrolyse afin de créer des couches minces et épaisses de manière facile, sans avoir besoin de produits chimiques de haute qualité. Elle est particulièrement adaptée au dépôt de films denses et poreux.

Ce processus implique la pulvérisation d'une solution contenant un sel métallique sur un substrat chauffé (voir Figure II.9).

L'atteinte du substrat par les gouttelettes de solution provoque la formation d'un dépôt suite à la décomposition et aux réactions chimiques à la surface. [33].

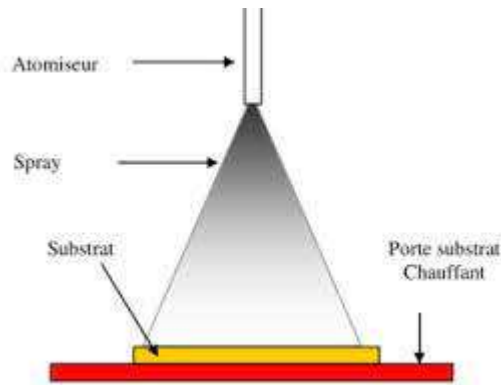


Figure II.6- Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [34].

La méthode spray pyrolyse trouve un grand usage dans plusieurs domaines pour produire des revêtements fonctionnels sur une gamme variée de substrats. Son application s'étend de la préservation des surfaces à la production de dispositifs photovoltaïques, de capteurs chimiques, de revêtements médicaux et de revêtements électro chromiques.

II-3-2-1-1 Avantages et inconvénients

La méthode de dépôt par spray pyrolyse comporte à la fois des avantages et des inconvénients, comme suit :

➤ Avantages :

1. Offre une grande polyvalence en ce qui concerne le dépôt de différents matériaux tels que des oxydes métalliques, des pérovskites, des semi-conducteurs et des matériaux organiques sous forme de films minces.
2. Elle permet une répartition uniforme des revêtements minces sur de larges surfaces, ce qui en fait une option idéale pour les applications à grande échelle.
3. L'épaisseur du film peut être contrôlée de manière précise grâce à la technique, qui permet d'ajuster des paramètres tels que la concentration de la solution précurseur, la vitesse de pulvérisation et la température du substrat..
4. En comparaison avec d'autres techniques de dépôt de films minces, la spray pyrolyse est souvent plus abordable de prix, en ce qui concerne l'équipement et les matériaux requis.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

5. Elle peut être utilisée sur différents matériaux tels que le verre, le plastique, le métal et le silicium grâce à sa compatibilité avec plusieurs matériaux.

Inconvénient:

1. La technique offre un contrôle précis de l'épaisseur du film, il peut être difficile de contrôler uniformément d'autres caractéristiques du film, telles que la composition et la microstructure.
2. La spray pyrolyse nécessite un équipement spécifique, notamment un système de pulvérisation, un four pour le traitement thermique et des dispositifs pour contrôler la température et la vitesse de pulvérisation.
3. Peut avoir un impact sur les caractéristiques du film déposé (sensibilité), comme la température, la pression et la composition de la solution de précurseur.
4. Difficulté de traitement de manière homogène les substrats de grande taille en raison des contraintes liées à la pulvérisation et au traitement thermique.
5. Entraîne la création de défauts tels que des fissures, des pores ou des inclusions, ce qui peut avoir un impact sur les caractéristiques du film final.

II-3-2-2 Électrodéposition

Consiste à appliquer un courant électrique à travers une solution électrolytique contenant des ions métalliques à déposer. Ce processus se déroule entre une électrode métallique et un substrat, favorisant ainsi le dépôt contrôlé du métal sur la surface du substrat [35].

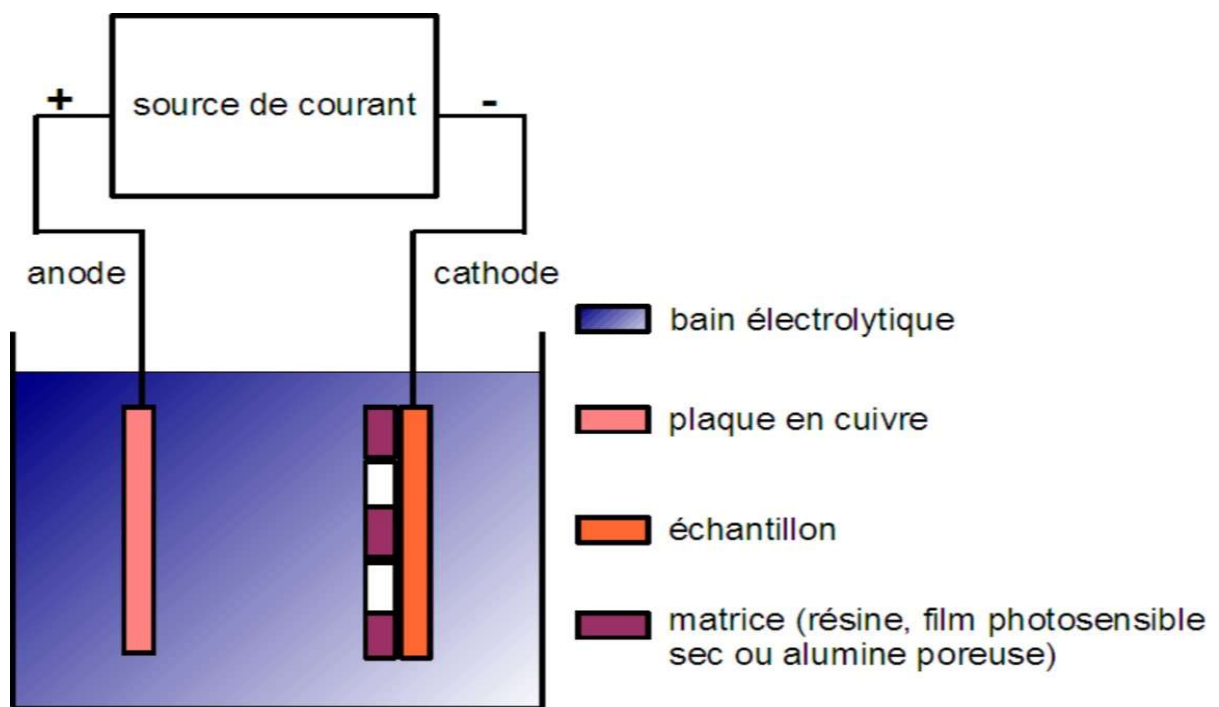


Figure II.7- Schéma de principe de l'électrodéposition [35].

II-3-2-3 La méthode Sol-gel

La technique Sol-gel est un procédé chimique employé afin de créer des couches fines. La formation d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution débute. Les sols sont gélifiés, ce qui entraîne la formation d'un réseau solide tridimensionnel dans le milieu liquide, à la suite des interactions entre les espèces en suspension et le solvant. À cette étape, le système se trouve en gel. On peut transformer les gels humides obtenus en matière sèche amorphe en évaporant les solvants, ce qui donne naissance à un aérogel, ou en les évaporant simplement sous pression atmosphérique, ce qui donne naissance à un xéro-gel.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

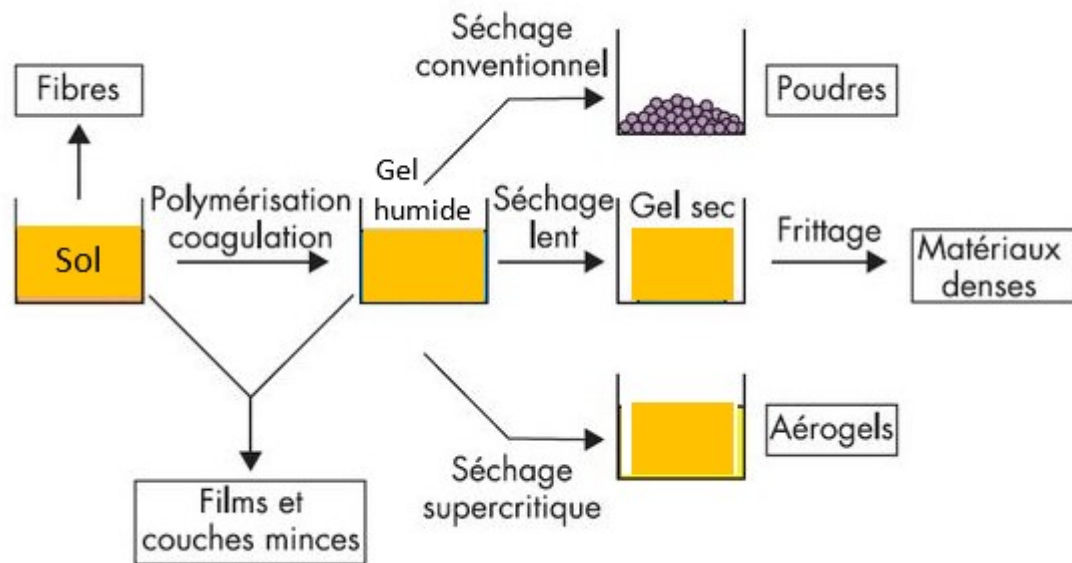


Figure II.8- Schéma de principe du procédé Sol-Gel [36].

Les étapes typiques de cette méthode :

1. **Formation du sol** : Pour commencer, il faut préparer une solution liquide avec des précurseurs métalliques, organiques ou inorganiques. En général, ces précurseurs sont composés de sels métalliques ou d'alcogels. On nomme la solution "sol".
2. **Gélification** : Une fois la solution préparée, elle subit un processus de gelification pour former un gel tridimensionnel. Ce gel est constitué d'un réseau de polymères interconnectés qui maintient la structure du matériau. La gelification peut être induite par divers moyens, tels que l'évaporation du solvant, la réaction chimique ou le changement de pH.
3. **Vieillessement (ou maturation)** : Après la gelification, le gel est généralement vieilli ou mûri pendant une période déterminée. Cette étape permet d'améliorer les propriétés du matériau final en favorisant la formation de liaisons chimiques supplémentaires et en éliminant les défauts structurels.
4. **Traitement thermique** : Le gel est ensuite soumis à un traitement thermique, généralement à des températures relativement basses, pour éliminer les molécules de

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

solvant restantes et consolider la structure du matériau. Ce traitement thermique peut également induire des réactions chimiques supplémentaires pour modifier les propriétés du matériau.

5. **Façonnage (facultatif)** : Enfin, le matériau gelifié peut être façonné selon les besoins, par des techniques telles que le moulage, l'extrusion ou l'impression 3D, avant d'être soumis à une dernière étape de traitement thermique pour consolider la forme finale du matériau.

Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes [25]

- **Le spin-coating ou centrifugation** : implique de verser du sol ou du gel sur un substrat en rotation à l'aide d'une tournante.

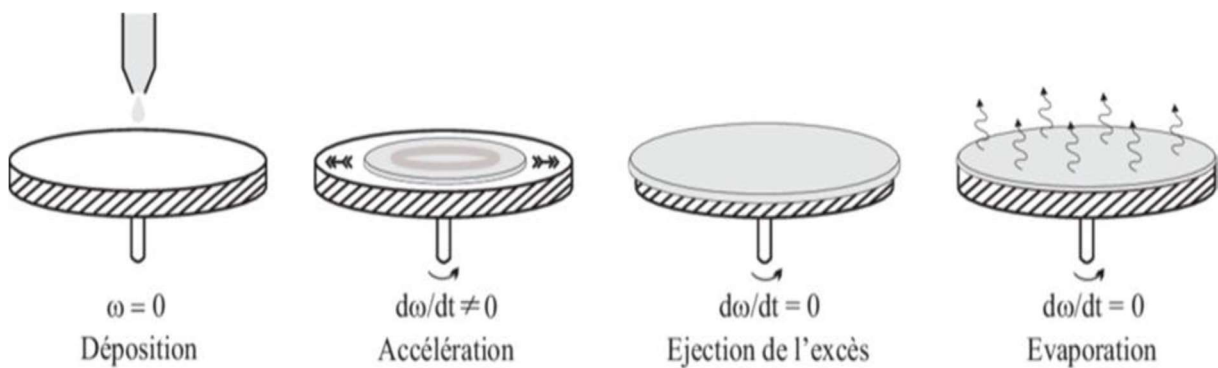


Figure II.9- Schéma de principe de spin-coating [37].

- **Le dip-coating ou trempé** : implique de tremper le substrat dans la solution à déposer et de le retirer.

cette méthode fonctionne comme suit :

1. **Préparation de la solution de revêtement** : Tout d'abord, on prépare une solution de revêtement en dissolvant le matériau de revêtement souhaité dans un solvant approprié. Cette solution peut contenir des polymères, des composés inorganiques ou d'autres matériaux fonctionnels selon l'application visée.
2. **Immersion du substrat** : Le substrat à revêtir est soigneusement nettoyé pour éliminer les contaminants et assurer une adhérence optimale du revêtement. Ensuite, le substrat est plongé dans la solution de revêtement à l'aide d'un dispositif de trempage contrôlé.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

3. **Remontée du substrat** : Après une période d'immersion déterminée, le substrat est lentement retiré de la solution de revêtement. Pendant cette étape, une fine couche de solution adhère à la surface du substrat.
4. **Extraction et séchage** : Après avoir retiré le substrat de la solution, il est généralement laissé à égoutter pendant un court instant pour permettre à l'excès de solution de s'écouler. Ensuite, le substrat est placé dans un environnement contrôlé pour permettre le séchage du film. Pendant cette étape, le solvant s'évapore progressivement, laissant derrière lui sur la surface du substrat un film mince uniforme.

II-3-2-3-1 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

II-3-2-3-1-1 Avantages de la méthode sol-gel

1. Vérification de la composition :

Elle offre une surveillance précise de la composition chimique des matériaux obtenus, ce qui revêt une importance capitale pour les applications nécessitant des caractéristiques particulières.

2. Pureté élevée :

La méthode sol-gel permet de produire des matériaux avec une pureté très élevée, car les réactifs utilisés peuvent être de qualité chimique très pure.

3. Homogénéité :

Elle assure une distribution homogène des éléments dans le matériau final, réduisant les défauts structuraux et améliorant les propriétés mécaniques, électriques ou optiques.

4. Conditions de traitement douces :

Les températures de traitement sont généralement plus basses que celles requises pour d'autres méthodes de fabrication, ce qui peut réduire les coûts énergétiques et minimiser les déformations thermiques.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

5. Niveau nanométrique :

Sert à réguler la taille des particules à l'échelle nanométrique, ce qui est essentiel pour les applications dans les nanotechnologies.

II-3-2-3-2 Inconvénients de la méthode sol-gel

1. Temps de traitement long :

La maturation et le séchage du sol et gel soit lente et demande une longue durée

2. Fragilité des gels :

Sont souvent fragiles et peuvent se fissurer facilement lors du séchage, ce qui complique leur manipulation et leur mise en forme.

3. Rétractation et fissuration :

Lorsque le matériau se rétracte pendant la phase de séchage, cela peut provoquer des fissures, ce qui peut compromettre l'intégrité structurelle du matériau final.

4. Coût des précurseurs :

Les précurseurs chimiques employés peuvent être onéreux, en particulier lorsqu'il s'agit de composés spécifiques et de haute pureté.

5. Complexité de la synthèse :

Difficile de contrôler les paramètres de synthèse (pH, température, concentration des réactifs, etc.) et il est essentiel de bien comprendre le processus chimique afin d'obtenir les propriétés recherchées.

Chapitre II Techniques d'élaboration des couches minces

6. Sensibilité à l'environnement :

Les réactions chimiques impliquées dans le processus sol-gel peuvent être sensibles aux conditions environnementales (humidité, température), ce qui peut nécessiter un contrôle strict des conditions de production.

II-4 Conclusion

Les méthodes de fabrication de couches minces proposent une variété de techniques permettant de créer des revêtements fonctionnels sur divers substrats. De la pulvérisation cathodique à la phase vapeur chimique (CVD) en passant par la pyrolyse par spray., chaque méthode présente ses propres avantages et limitations, permettant ainsi aux chercheurs et aux ingénieurs de choisir la technique la mieux adaptée à leurs besoins spécifiques.

Les techniques de dépôt de couches minces jouent un rôle crucial dans divers secteurs industriels, de l'électronique à l'énergie solaire en passant par les dispositifs médicaux. Elles offrent la possibilité de concevoir des revêtements qui possèdent différentes caractéristiques telles que la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la compatibilité avec la nature et la sensibilité aux gaz. Leur polyvalence joue un rôle important dans l'évolution des nouvelles technologies et l'amélioration des produits déjà existants.

Cependant, malgré les progrès réalisés dans le domaine des techniques d'élaboration des couches minces, différents affrontements demeurent, comme la connaissance des caractéristiques des films à l'échelle nanométrique, la diminution des dépenses de production et l'amélioration des procédés pour une production à grande échelle.

III-1 Introduction

Les propriétés uniques des couches minces de nanostructures matérielles attirent l'attention en raison de leurs applications prometteuses dans différents domaines, tels que l'électronique, l'optique, et les dispositifs de stockage d'énergie. Parmi ces matériaux, l'oxyde de fer (Fe_2O_3), et plus particulièrement la phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui a attiré l'attention en raison de ses propriétés magnétiques, électriques et catalytiques remarquables.

Pour la synthèse de couches minces, la méthode sol-gel est couramment utilisée en raison de sa simplicité, de son coût relativement abordable et de sa capacité à générer des films homogènes et bien contrôlés.

Notre attention est portée sur la préparation et la classification des couches minces composites de polyvinyle alcoolique (PVA) et de Fe_2O_3 en utilisant la technique sol-gel.

Le PVA est un polymère hydrophile largement utilisé pour ses excellentes propriétés de filmogène et sa compatibilité avec divers matériaux inorganiques, ce qui en fait un candidat idéal pour la création de composites avec Fe_2O_3 .

L'intégration de Fe_2O_3 dans une matrice de PVA peut potentiellement améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles des films obtenus, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications technologiques.

III-2 Description détaillée du protocole expérimental

III-2-1 Matériaux et réactifs

Pour l'élaboration des couches minces de PVA- Fe_2O_3 avec la méthode sol-gel, nous avons utilisé les réactifs qui suit :



Figure III.1 : Fiche technique de Fe_2O_3



Figure III.2 : L'eau distillée

Avec utilisation de l'eau distillée pour la préparer la solution.

III-2-2 Préparation de la solution sol-gel

Proportions

Pour préparer une solution de sol-gel, les proportions suivantes ont été utilisées pour une solution totale de 100% :

- **Eau distillée** : 90% (soit 50.116 g)
- **PVA** : 10% (soit 5.56 g)

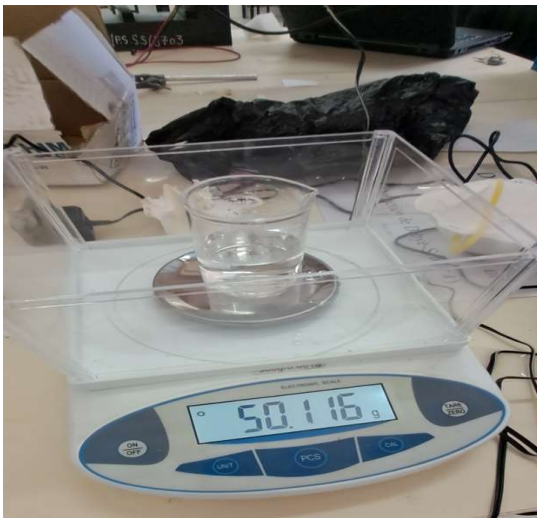


Figure III.3 : La quantité de PVA et d'eau distillée utilisée pour la préparation de la solution sur une balance numérique

III-2-2-1 Preparation

- **Dissolution du PVA:** 5.56 g de PVA ont été versé dans 50.116 g (ou 50.116 ml) d'eau distillée.



Figure III.4 : Mélange de PVA avec l'eau distillée dans un bécher

2. Préparation de la solution sol-gel :

- La solution préparée a été placée sur un agitateur chauffant magnétique maintenu à température ambiante (25°C) pendant 21 heures pour assurer une dissolution complète et la formation du gel.



Figure III.5 : Agitation de la solution sur un agitateur magnétique pendant 21 heures.

3. Division et dilution :

- Après 21 heures, le gel formé obtenue est très visqueux a été divisé en deux portions égales.
- Chaque portion a été diluée avec l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 200 ml.

Grâce à ce protocole, on obtient une solution sol-gel bien mélangée, prête à être utilisée pour la formation de couches minces sur les sols. La solution finale doit avoir une uniformité, sans particules non dissoutes, pour garantir la qualité des films déposés

Chaque portion de la solution sol-gel, après avoir été diluée avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 200 ml. A été placée sur un agitateur magnétique chauffant jusqu'à la solution devient transparente,

Le mélange sol-gel est utilisé pour le dépôt des couches. Nous avons ajouté 0.05 g de Fe_2O_3 à l'une des portions afin d'obtenir la composition désirée.

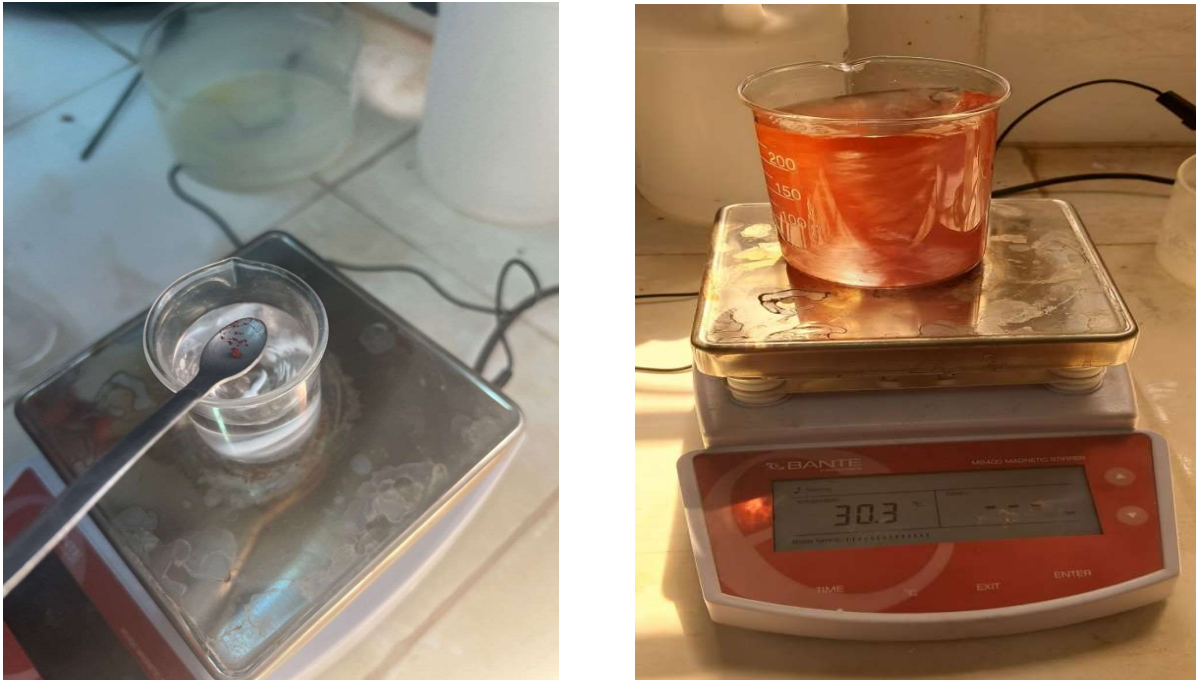


Figure III.6 : 0,05 g de Fe_2O_3 versé dans le mélange.

III-3 Conditions de Dépôt des couches minces

III-3-1 Techniques de dépôt

La technique du **spin-coating** a été utilisée Pour déposer les couches minces sur le substrat. Cette méthode est largement employée en raison de sa capacité à produire des films uniformes et bien contrôlés.

Procédure détaillée :

Un prélèvement de 5 ml de la solution sol-gel à l'aide d'une seringue, et ajoutée au substrat, en déposant trois à quatre gouttes à chaque minute. Cette technique permet de contrôler précisément la quantité de solution déposée, assurant ainsi une distribution homogène sur le substrat.



Figure III.7 : Spin-coating

III-3-2 Critères de dépôt

Les critères de dépôt des couches minces sont :

- **Temps de dépôt** : La solution est établie pendant 30 minutes à cette vitesse pour assurer une répartition uniforme sur le substrat.
- **Vitesse de rotation**: 2800 tours par minute.
- **Température de séchage** : Après le dépôt, les substrats enduits sont séchés à température ambiante (25°C) pendant 24heure pour éliminer les solvants résiduels et éviter les contaminations des surfaces des substrats et permettre la formation d'un film solide.



Figure III.8 : Séchage des échantillons (Fe_2O_3 PVA et pur) enduits à température ambiante (25°C) pendant 24 h.

Ces conditions de dépôt ont été optimisées pour obtenir des films minces homogènes, adhérents et sans défauts. Les films obtenus seront ensuite soumis à des traitements thermiques supplémentaires si nécessaire pour améliorer leurs propriétés structurales et fonctionnelles.

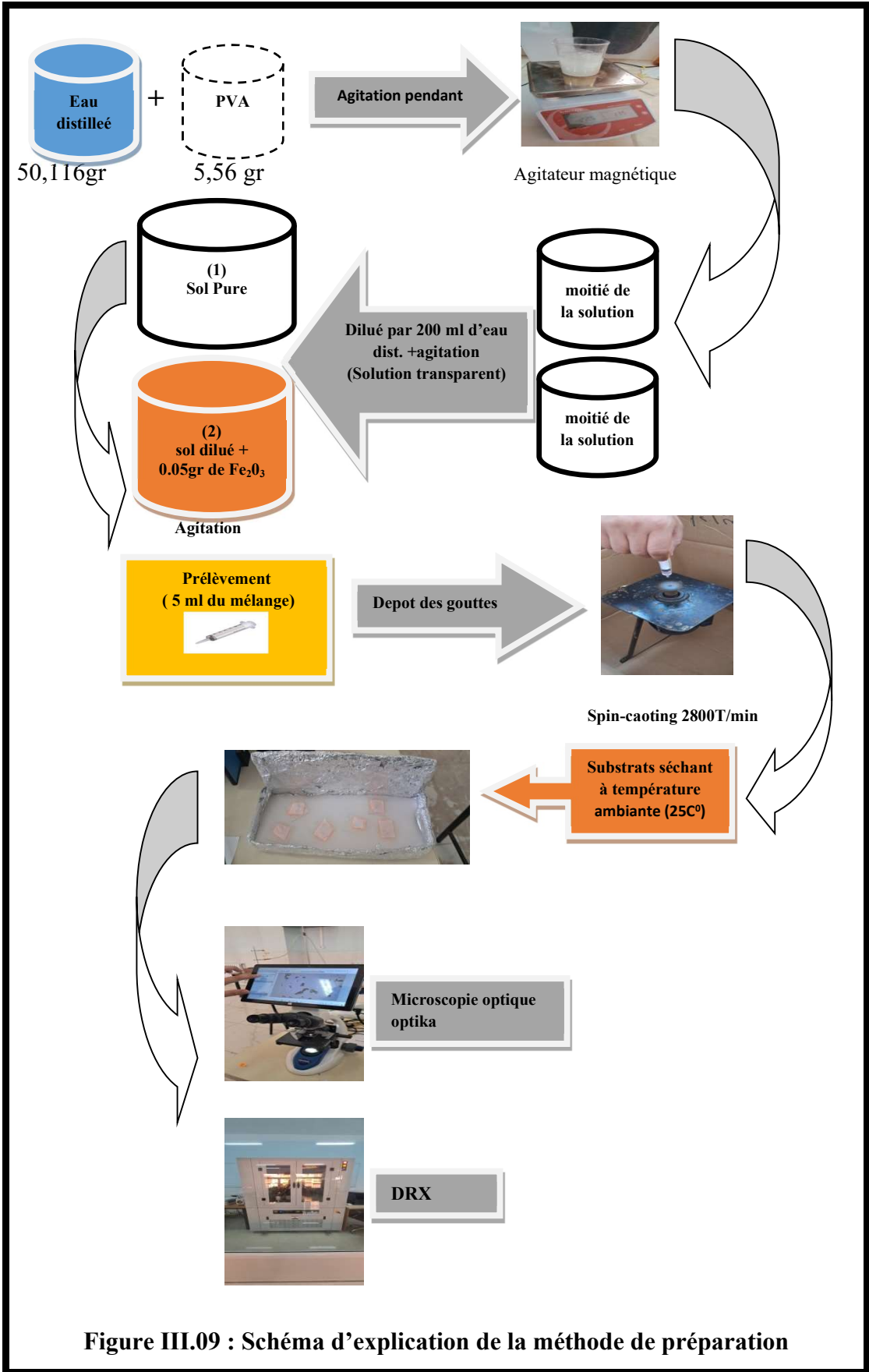


Figure III.09 : Schéma d'explication de la méthode de préparation

III-4 Description morphologique par microscopie optique

III-4-1 Caractérisation

III-4-1-1 Microscope optique

Cet outil est utilisé pour zoomer et résoudre les détails fins des objets microscopiques avec la lumière visible.

Le principe de fonctionnement repose sur plusieurs composants clés:

1. **Source de lumière** : une lampe halogène ou LED, émet un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon.
2. **Échantillon** : L'échantillon, placé sur une lame de verre, doit être suffisamment mince pour que la lumière puisse le traverser. Il est souvent teinté pour améliorer le contraste.
3. **Objectif** : Le faisceau lumineux traversant l'échantillon est capté par l'objectif, une lentille convexe à haute puissance située juste au-dessus de l'échantillon. L'objectif collecte la lumière et forme une image agrandie de l'échantillon. Le grossissement des objectifs varie typiquement de 4x à 100x.
4. **Tube optique et oculaire** : L'image agrandie formée par l'objectif est ensuite projetée à travers le tube optique vers l'oculaire. L'oculaire, une autre lentille convexe, offre un second niveau de grossissement (généralement 10x). Ainsi, l'image finale perçue par l'œil de l'utilisateur est encore plus agrandie.
5. **Réglage de la mise au point** : Les systèmes de mise au point, souvent divisés en réglages grossiers et fins, permettent de déplacer l'objectif ou la platine porte-objet pour obtenir une image nette de l'échantillon.
6. **Système de diaphragme et de condenseur** : Le diaphragme régule l'intensité lumineuse et le condenseur concentre la lumière sur l'échantillon, améliorant la résolution et contraste.

III-4-1-2 Diffraction des Rayons X

La diffraction due à la diffusion élastique par un réseau cristallin d'atomes disposés de manière périodique. Cette organisation atomique permet l'alignement de phases des ondes émises par les atomes dans certaines directions, créant ainsi des interférences constructives, phénomène est nommé ‘diffraction’.

La figure III.10 illustre la loi de Bragg (Condition de diffraction de Bragg), En estimant la distance de chemin optique entre deux rayons qui s'écoulent sur des atomes proches.

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

d : Distance inter-réticulaire

λ : Longueur d'onde incidente

n : nbr entier

θ : Angle de diffraction,

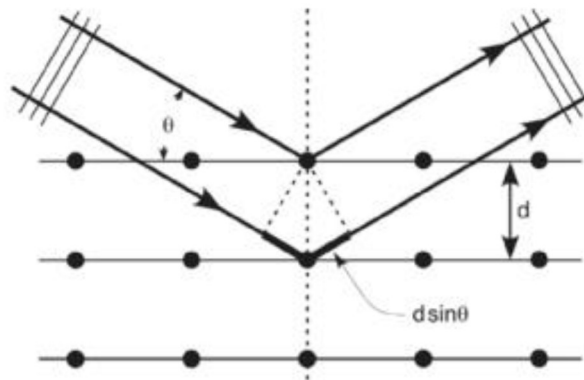


Figure III.10 : Direction de diffraction et condition de Bragg.

Il est primordial de consulter La loi de Bragg afin de saisir la diffraction. L'observation d'un pic de diffraction à angle spécifique permet de déterminer la distance entre deux plans atomiques. La zone de diffraction est infinie si le cristal est infini, ce qui signifie que même les ondes diffusées à des distances considérables interféreront. Le point d'observation d'un pic de diffraction est très précis, et la largeur du pic est principalement déterminée par la largeur angulaire intrinsèque du faisceau incident. D'autre part, quand les cristallites sont très petits, les ondes diffusées sont proches les unes des autres, ce qui assouplit les conditions d'interférence et entraîne une expansion des pics.

III-5 Résultats et discussions

III-5-1 Microscope optique

Afin d'analyser la structure des minces couches de PVA- Fe_2O_3 , nous avons utilisé un microscope optique de la marque Optika. Cet appareil est équipé d'objectifs à haute résolution permettant d'observer les détails micrométrique des échantillons avec une grande clarté. Le microscope dispose également d'un système de capture d'images pour documenter les observations.



Figure III.11 : Microscope optique optika

III-5-1-1 Méthodologie

La méthode utilisée pour obtenir des images des couches minces est comme suite :

1. **Préparation des échantillons** : Deux substrats ont été préparés pour l'observation :
 - Le premier substrat contient le composite PVA-Fe₂O₃.
 - Le deuxième substrat contient le gel pur de PVA sans ajout de Fe₂O₃.
2. **Placement des échantillons** : Les substrats sont soigneusement nettoyés pour éliminer toute contamination de surface, puis placés sur la platine du microscope optique Optika.
3. **Observation**:
 - Pour le premier substrat contenant Fe₂O₃, l'observation révèle la présence de grains distincts dans la solution déposée, indiquant une distribution granulée des particules de Fe₂O₃ sur la matrice PVA.
 - Le second substrat composé d'un gel pur de PVA, l'observation montre une surface lisse et uniforme sans grains.
4. **Capture d'images** : Les images des deux échantillons sont capturées à l'aide du système de capture intégré au microscope.

III-5-1-1-1 Résultats

Les images obtenues révèlent plusieurs caractéristiques morphologiques importantes des couches minces PVA- Fe₂O₃.

Les observations comprenant:

- **Uniformité des couches minces du gel pure PVA** : une excellente uniformité sans particules visibles, tandis que les couches minces de PVA-Fe₂O₃ présentent une uniformité partielle avec des zones granulées.
- **Grains** : Les couches minces de PVA- Fe₂O₃ présentent des grains distincts, ce qui suggère une distribution hétérogène des particules de Fe₂O₃.
- **Rugosité de surface** : La surface des couches minces PVA-Fe₂O₃ démontre une rugosité due à la formation des grains, ce qui pourrait affecter les propriétés optiques et mécaniques des films.

Figures et légendes

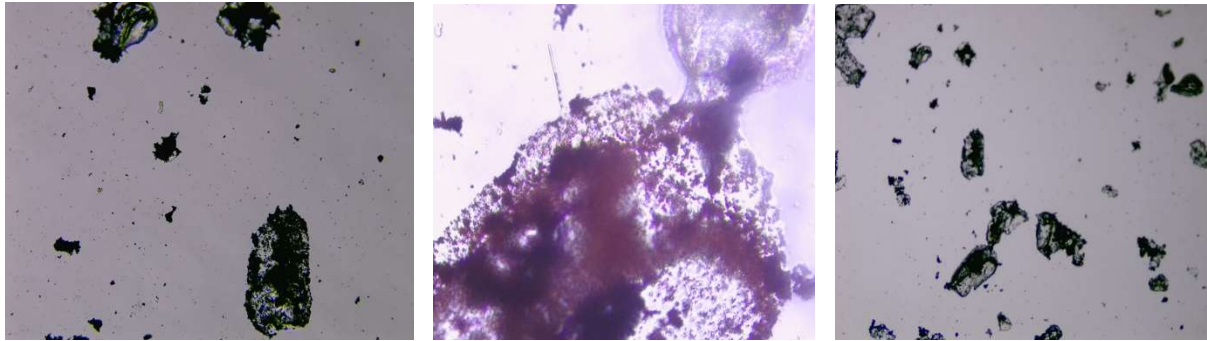
*Zoom X 10**Zoom X 40**Zoom Optika*

Figure III.12 : Image au microscope optique montrant la morphologie des couches minces de PVA- Fe_2O_3 . Les grains distincts de Fe_2O_3 sont visibles, indiquant une distribution granulée sur la surface de la couche mince.



Figure III.13: Image au microscope optique montre la morphologie des couches minces du gel pur PVA.

Donc la Figure (III-13) démontre que la surface des couches minces du gel pur PVA est lisse et uniforme sans grains observées.

III-5-2 Analyse structurale par diffraction des rayons X

À partir de l'analyse du spectre, nous constatons exclusivement l'apparition de la phase d'hématite (N de carte 024-0072), témoignant d'une pureté significative de la structure cristalline utilisée. Cette observation revêt une importance particulière, car l'hématite, en tant que forme minérale de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), présente des propriétés uniques en matière de magnétisme et de catalyse. De plus, la taille des cristallites, estimée par la relation de Scherrer, se situe à l'échelle nanométrique (quelques dizaines de nanomètres).

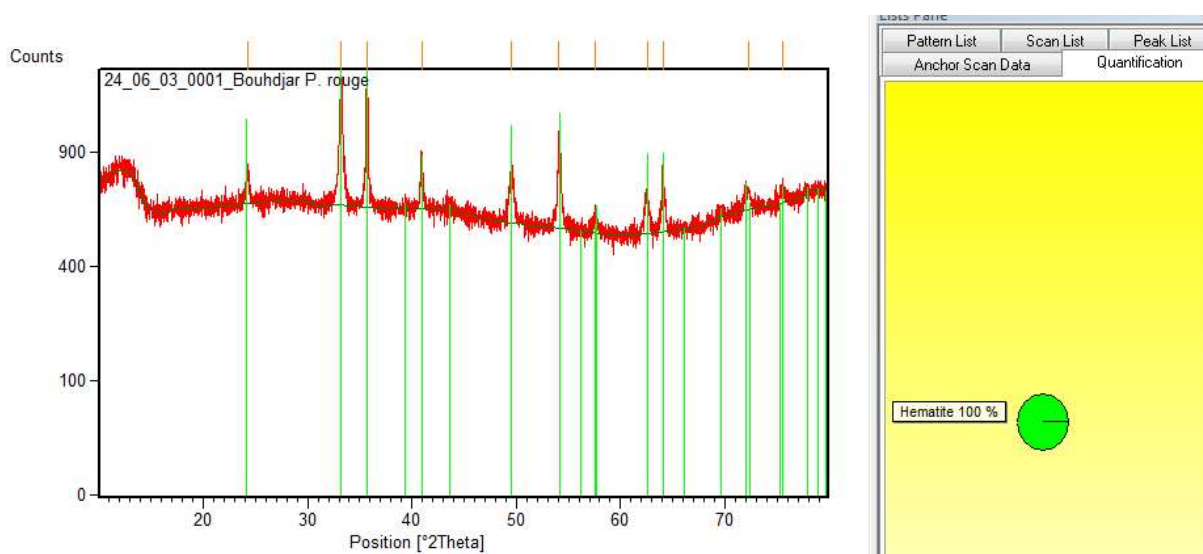


Figure III.14: Spectre de DRX des cristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

N ⁰	Pos [2Th]	FWHM (degré)	FWHM (Rad)	D(nm)
1	24,2547	0,2362	0.004122	34
2	33,2139	0,1889	0.003297	43
3	35,6664	0,1889	0.003297	44
4	40,9311	0,1889	0.003297	45
5	49,5435	0,2834	0.004946	31
6	54,0803	0,1653	0.002885	54
7	57,6062	0,2834	0.004946	32
8	62,5553	0,3306	0.005770	52
9	64,0493	0,2834	0.004946	33
10	72,2159	0,5668	0.009893	17
11	75,5704	0,9216	0.016085	11

Tableau III.1 : Résultats de diffraction des rayons X

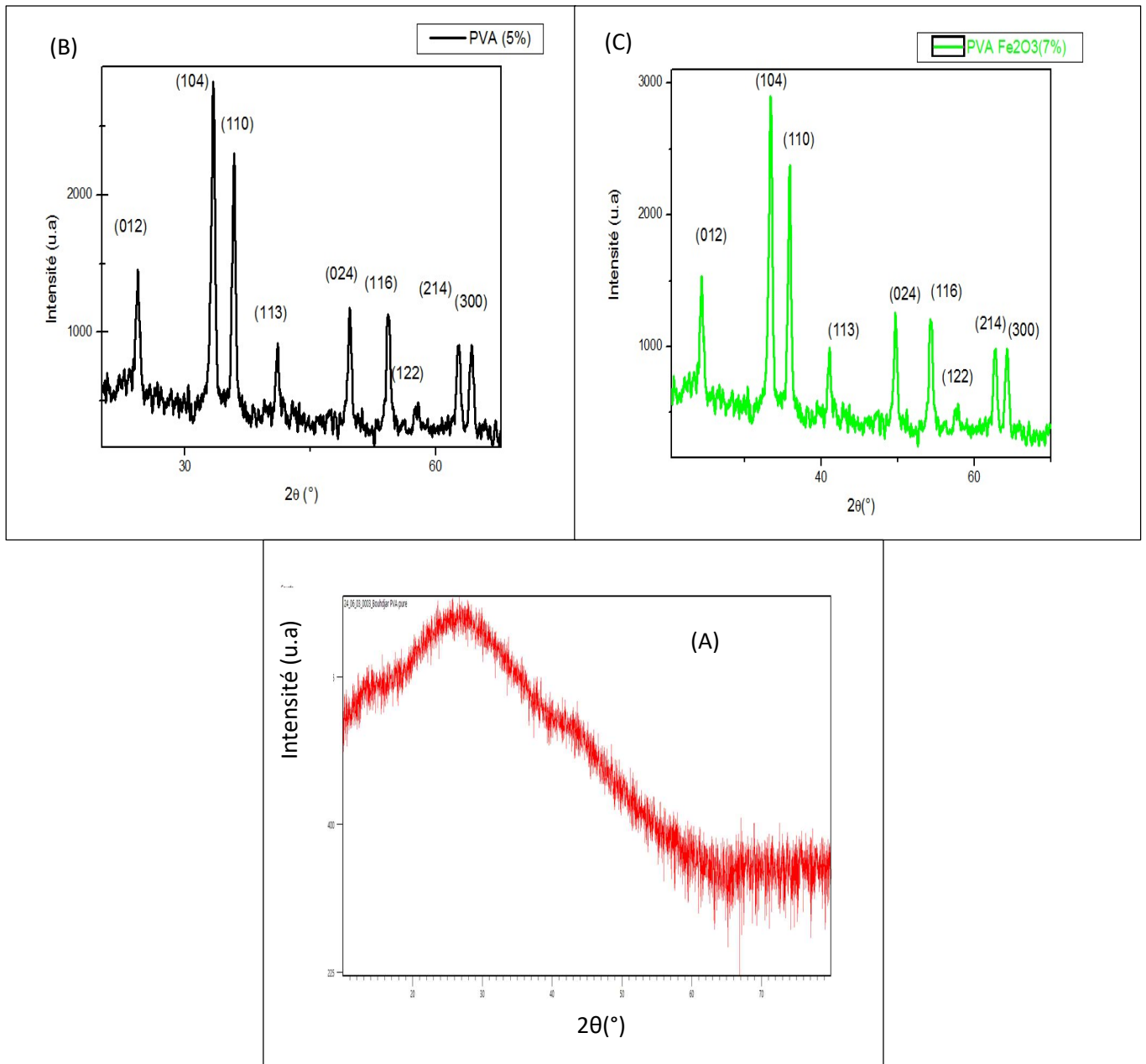


Figure III.15: Spectre de DRX de film PVA pure (A), film de PVA 5w% de α -Fe₂O₃ (B), et film de PVA 7w% de α -Fe₂O₃ (C)

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X pour les trois échantillons nous a permis d'extraire les conclusions suivantes :

1. **Phase amorphe de la matrice de PVA** : La matrice (PVA) présente une structure amorphe. Cette observation est indiquée par l'absence de pics de diffraction nets dans le spectre, ce qui est caractéristique des matériaux amorphes où les chaînes polymériques sont disposées de manière désordonnée.
2. **Cristallinité des films de PVA à 5 % et 7 % en poids de α -Fe₂O₃** : Les films de PVA 5 % et 7 % en poids d' α -Fe₂O₃ montrent une bonne cristallinité. Cette cristallinité améliorée est mise en évidence par des pics de diffraction plus nets et plus intenses dans le spectre de diffraction des rayons X. De plus, ces films exhibent une orientation préférentielle vers le plan (104), suggérant une organisation structurée et régulière des cristaux de Fe₂O₃ dans la matrice polymérique. L'incorporation de nanoparticules de Fe₂O₃ favorise donc l'alignement des chaînes de PVA et la formation de domaines cristallins.
3. **Relation entre densité diffractée et dopage** : Une augmentation du dopage en α -Fe₂O₃ conduit à une densité diffractée proportionnellement plus élevée. Cela signifie que l'intensité des pics de diffraction croît avec la concentration de nanoparticules de Fe₂O₃. Cette corrélation suggère que l'accroissement de la teneur en Fe₂O₃ intensifie la structuration cristalline du matériau composite, augmentant ainsi la densité des domaines cristallins et, par conséquent, l'intensité des signaux de diffraction.

Ces observations mettent en lumière l'impact significatif du dopage en Fe₂O₃ sur les propriétés structurales des films de PVA, ouvrant des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux avancés à base de PVA avec des propriétés améliorées pour diverses applications.

III-5-3 Analyse des propriétés optiques par la spectroscopie UV-Vis

Les trois couches minces ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de marque Shimadzu, afin de déterminer les variations de leurs propriétés optiques en fonction du taux de dopage en α -Fe₂O₃. Les résultats révèlent une diminution progressive de la transmittance avec l'augmentation du dopage. Plus précisément, la transmittance passe de 68 % pour le PVA pur à 63 % pour les couches dopées à 5 % en poids, et à 54 % pour celles dopées à 7 % en poids. Cette réduction de la transmittance peut être attribuée à l'absorption accrue de la lumière par les nanocristallites de α -Fe₂O₃ incorporées dans la matrice polymérique, qui perturbent la transmission de la lumière à travers le matériau.

En outre, il est crucial de souligner que le gap optique des films minces diminue également avec l'augmentation du taux de dopage en α -Fe₂O₃. Le gap optique, qui représente l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, a été estimé en utilisant la méthode de la seconde dérivée des spectres d'absorption. Pour le PVA pur, le gap optique est de 210 nm, soit 5,9 eV. Cette valeur diminue légèrement à 211 nm (5,87 eV) pour les films dopés à 5 % en poids, et à 212 nm (5,84 eV) pour ceux dopés à 7 % en poids.

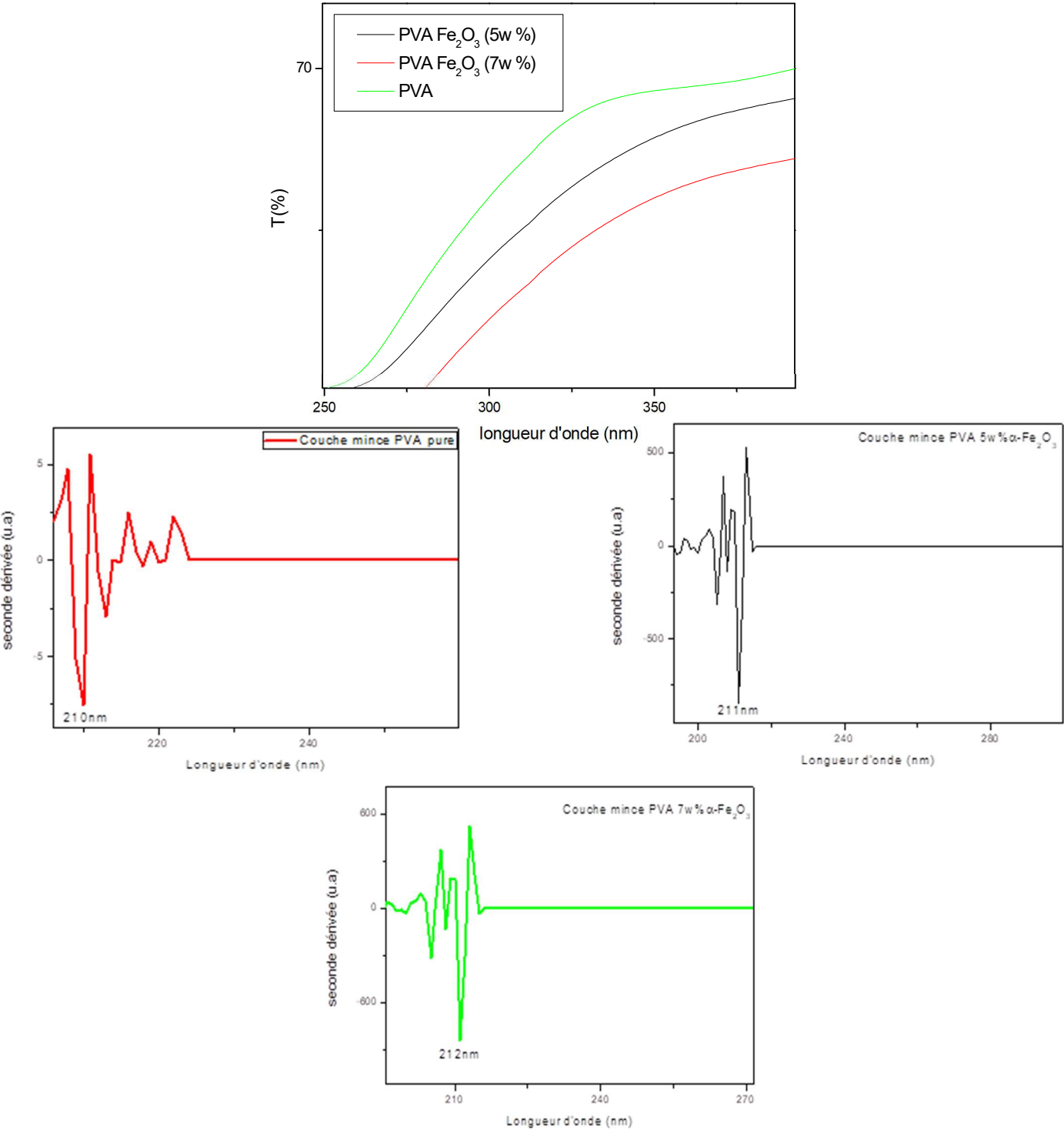


Figure III.16: Transmittance optique de film PVA pure, film de PVA 5w% de α -Fe₂O₃, et film de PVA 7w% de α -Fe₂O₃, plus l'estimation de gap optique pour chaque échantillon.

La diminution du gap optique avec l'augmentation du dopage indique que les nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ introduisent des états électroniques supplémentaires dans la bande interdite du PVA, facilitant ainsi la transition des électrons et réduisant l'énergie nécessaire pour cette transition. Ces observations sont cohérentes avec les attentes théoriques et montrent comment l'incorporation de nanoparticules peut moduler les propriétés optiques des matériaux polymériques.

En conclusion, l'étude des propriétés optiques des films minces de PVA dopés avec des nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ révèle une diminution significative de la transmittance et du gap optique, proportionnelle au taux de dopage. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux optoélectroniques avancés, où le contrôle précis des propriétés optiques est crucial.

III-6 Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'explorer et de caractériser les effets du dopage en nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de (PVA). Les résultats obtenus à travers diverses techniques d'analyse, notamment la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-Vis, ont permis de tirer des conclusions significatives quant à l'impact de l'incorporation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur la matrice polymérique de PVA.

Les analyses DRX ont révélé que la matrice de PVA présente une phase amorphe, tandis que les films de PVA dopés à 5 % et 7 % en poids de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ affichent une cristallinité améliorée et une orientation préférentielle vers le plan (104). Cette cristallinité accrue est attribuée à l'effet structurant des nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui favorisent l'alignement des chaînes polymériques et la formation de domaines cristallins.

Les études optiques, menées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, ont montré une diminution progressive de la transmittance des films avec l'augmentation du taux de dopage. Cette réduction de la transmittance est accompagnée d'une diminution du gap optique, passant de 5,9 eV pour le PVA pur à 5,84 eV pour les films dopés à 7 % en poids de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ces observations suggèrent que les nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ introduisent des états électroniques supplémentaires dans la bande interdite du PVA, facilitant les transitions électroniques et modifiant ainsi les propriétés optiques du matériau.

En outre, les mesures électriques ont démontré que le dopage en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ améliore la conductivité électrique des films de PVA, ouvrant ainsi des perspectives pour leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques et des applications nécessitant des matériaux à conductivité contrôlée.

En conclusion, cette thèse a mis en évidence l'impact significatif du dopage en nanocristallites de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de PVA. Les résultats obtenus offrent des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux matériaux composites à base de PVA avec des performances améliorées, adaptés à diverses applications dans le domaine de l'électronique, de l'optique et des capteurs. De futures recherches pourraient explorer l'optimisation des conditions de dopage et l'étude de l'effet

d'autres types de nanoparticules pour élargir davantage les applications potentielles de ces matériaux avancés.

Conclusion Générale

Le but de cette étude était de produire et caractériser les couches minces de Fe_2O_3 en utilisant la méthode sol-gel, intégrés dans une matrice de polyvinyle alcoolique (PVA). Les résultats obtenus permettent de conclure sur plusieurs aspects clés de cette étude.

Les couches minces de Fe_2O_3 , sous forme d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), présentent des propriétés intéressantes pour diverses applications technologiques en raison de leurs caractéristiques magnétiques, électriques et catalytiques. L'utilisation de la méthode sol-gel a permis d'obtenir des films homogènes et bien contrôlés, démontrant ainsi la pertinence de cette technique pour la préparation de matériaux nanostructurés.

L'intégration de Fe_2O_3 dans une matrice de PVA a montré un potentiel pour améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles des films obtenus. Le PVA, grâce à ses excellentes propriétés de filmogène et sa compatibilité avec des matériaux inorganiques, a facilité la formation de composites homogènes.

Le processus de dépôt par spin-coating a été optimisé pour garantir une répartition uniforme de la solution sol-gel sur les substrats.

Les paramètres de dépôt (le temps de dépôt et la vitesse de rotation), ont été ajustés pour obtenir des couches minces de haute qualité. Le séchage à température ambiante a permis d'éliminer les solvants résiduels, formant ainsi des films solides et homogènes.

Les analyses morphologiques par microscopie optique ont révélé que les couches minces de gel pur de PVA étaient lisses et uniformes, tandis que les couches composites de PVA- Fe_2O_3 présentaient une distribution granulée des particules de Fe_2O_3 . Cette distribution hétérogène a entraîné une certaine rugosité de surface, qui pourrait influencer les propriétés optiques et mécaniques des films.

En conclusion, les résultats de cette étude montrent que la méthode sol-gel combinée au dépôt par spin-coating, est efficace pour la préparation de couches minces Fe_2O_3 intégrées dans une matrice PVA.

Ces films présentent des propriétés prometteuses pour des applications dans divers domaines technologiques. Des études ultérieures pourraient se focaliser sur l'amélioration des conditions

Conclusion Générale

de dépôt et sur l'analyse approfondie des caractéristiques fonctionnelles des films obtenus afin d'élargir leurs diverses applications.

Reference bibliographies

- [1] : Mark Ratner et Daniel Ratner « Les nanotechnologies : La révolution de demain » (2003) édition Campuspress (2003), p 7.
- [2]: Simonin, Marie. (2015). Dynamics, reactivity and ecotoxicity of metal oxide nanoparticles in soils: impact on functions and diversity of microbial communities.
- [3] :S.ADDALA, thèse de doctorat, université de Constantine, 2015.
- [4]:T. E. Bell, National Nanotechnology Initiative, US, 2009.
- [5]:D. Vollath, Nanoparticles- Nanocomposites- Nanomaterials An introduction for Beginners,Wiley-VCH Verlag GmbH, Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2013.
- [6]: M. Niederberger, Colloids Gold. Vol 22.11. 2006.
- [7]: Gaffet, Eric. (2004). Différents modes d'obtention des nanomatériaux. Conférence invitée au Congrès Annuelle de la Société de l'Industrie Minérale (2004).
- [8] : Eric Gaffet « Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » rapport agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, France (2006), p 18.
- [9]: TONG, Qingguo, et al. Semi-quantitative analysis of geological samples using laser plasma time-of-flight mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,
- [10]:Calculated from ICSD using POWD Sadykov, V.A., Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Cherepanova, S.V., Litvak, G.S., Burgina, E.B., Kustova, G.N., Kolomiichuk, V.N., Ivanov, V.P., Paukshtis, E.A., Golovin, A.V., Avvakumov, E.G., J. Solid State Chem., 123, 191, (1996).
- [11]: Calculated from ICDD using POWD-12++ Mazzocchi, V.L., Parente, C.B.R., J. Appl. Crystallogr., 31, 718, (1998).
- [12]: Calculated from ICDD using POWD-12++, (1997) Finger, L.W., Hazen, R.M., J. Appl. Phys., 51, 5362, (1980).

Reference bibliographies

- [13]: Sakurai, Shunsuke, et al. "First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)." *Journal of the American Chemical Society* 131.51 (2009): 18299-18303.
- [14]: XIE, Keyu, et al. Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization. *Corrosion science*, 2014, 88: 66-75.
- [15]: Momma, Koichi, and Fujio Izumi. « VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. » *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008): 653-658.
- [16]: RUFUS, Alex; SREEJU, N.; PHILIP, Daizy. Synthesis of biogenic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC advances*, 2016, 6.96: 94206-94217.
- [17]: MAHMOUD, Zaid Hamid. The magnetic properties of alpha phase for iron oxide NPs that are prepared from its salt by novel photolysis methods. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2017, 9.8: 29-3
- [18]: M. N. Kamalasanan, Subhas Chandra, Sol gel synthesis of ZnO thin films, *Thin Solid Films* 288, 112-115, 1996.
- [19]: N.V.Keneva, C.D.Dushkin, A.S.Bojinova, ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol- gel methods, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 44, Proceeding of the IIIrd National Crystallographic Symposium ,pp. 63- 69, 2012.
- [20]: Jijoy. P. Mathew, George Varghese, Jacob Mathew Chin. *Phys. B*, Vol. 21 No.7, 078104, 2012
- [21]: [T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, Université de Constantine, (1992)].
- [22]: [F. Ynineb, Thèse de magister, Université de Constantine, Elaboration et caractérisation par RX d'oxyde sous forme de couche minces, (2010)].
- [23]: O.BOUSSOUM, mémoire de magister , Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium,(2011)], [S.Abed, Mémoire de Magister,

Reference bibliographies

Elaboration et caractérisation de couche minces d'oxyde de Zinc obtenues par sprau pyrolyse, Université MentouriConstantine.

[24]: sana hariechdiplome de magister, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(cds) préparées par bain chimique (cbd),universitementouri-constantine,2009.

[25]: Hafdallah, Abdelkader. (2007). Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique.

[26]:J. R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum publishers, New York (1998).

[27]: Supervisor, Gueddime & Bekhouche, Houari. (2019). ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS.

[28] :K. Arezki et B. Athmane, Mémoire de Master, Université Mira – Bejaïa (2012).

[29] : AOUADI, Khalil. (2018). Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif.

[30] :S. Tricot, Thèse de Doctorat, université d'Orléans (2008).

[31] : Le Febvrier, Arnaud. (2012). Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences / Thin films and multilayers based on KTN ferroelectric and BZN dielectric oxides for microwave devices.

[32] : C. SARANTOPOULOS, "Photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

[33] :J. H. Park et al, Chemical Vapor Deposition, ASM International (2001).

[34] :H. Moualkia, Thèse de Doctorat, Université Mentouri – Constantine (2010)

[35] : Ménager, Ludovic & Luan, Quoc & N'Guyen, Van & Allard, Bruno & Bley, Vincent & Martin, Christian & Lebey, Thierry & Castelan, Pablo & Khatir, Zoubir & Schlegel, B. &

Reference bibliographies

Vaday, Tomer. (2008). Etude de l'Elaboration d'Interconnexions Electrodeposées en Electronique de Puissance.

[36] : Ben Slimen, Fedia. (2016). Caractérisation de verres luminescents préparés par la méthode Sol-Gel. 10.13140/RG.2.2.31170.79044.

[37] :R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. (Chemical Engineeringjournal). (1994).

Abstract

This study focuses on the synthesis and characterization of thin films of the phase hematite iron oxide (Fe_2O_3) using the sol-gel method, incorporated into a polyvinyl alcohol (PVA) matrix. The results demonstrate the efficacy of the sol-gel method in producing homogeneous and well-controlled films. The incorporation of Fe_2O_3 into the PVA matrix improved the mechanical and functional properties of the resulting films. The spin-coating deposition technique was optimized to ensure a uniform distribution of the sol-gel solution on the substrates. Optical microscopy revealed a smooth and uniform surface for pure PVA films, while PVA- Fe_2O_3 composite films exhibited a granular distribution of Fe_2O_3 particles, affecting surface roughness. These findings highlight the potential of these films for various technological applications, suggesting future research directions for further optimization and application exploration.

Résumé

Cette étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation de couches minces d'oxyde de fer (Fe_2O_3) par la méthode sol-gel, intégrées dans une matrice d'alcool polyvinylique (PVA). Les résultats démontrent l'efficacité de la méthode sol-gel pour produire des films homogènes et bien contrôlés. L'intégration de Fe_2O_3 dans la matrice de PVA a amélioré les propriétés mécaniques et fonctionnelles des films obtenus. La technique de dépôt par spin-coating a été optimisée pour assurer une distribution uniforme de la solution sol-gel sur les substrats. La microscopie optique a révélé une surface lisse et uniforme pour les films de PVA pur, tandis que les films composites PVA- Fe_2O_3 présentaient une distribution granulée des particules de Fe_2O_3 , affectant la rugosité de surface. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de ces films pour diverses applications technologiques, suggérant des directions de recherche futures pour une optimisation et une exploration des applications. Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont montré que la matrice de PVA est amorphe, tandis que les films de PVA dopés à 5 % et 7 % en poids d' α - Fe_2O_3 présentent une cristallinité accrue et une orientation préférentielle vers le plan (104). Cette amélioration de la cristallinité est attribuée à l'effet structurant des nanocristallites d' α - Fe_2O_3 , qui favorisent l'alignement des chaînes polymériques et la formation de domaines cristallins. De plus, Les études optiques utilisant un spectrophotomètre UV-Vis ont démontré une réduction progressive de la transmittance des films en fonction de l'augmentation du taux de dopage en α - Fe_2O_3 . Cette réduction

s'accompagne d'une diminution du gap optique, qui passe de 5,9 eV pour le PVA pur à 5,84 eV pour les films dopés à 7 % en poids d' α -Fe₂O₃. Cela suggère que les nanocristallites d' α -Fe₂O₃ introduisent de nouveaux états électroniques dans la bande interdite du PVA, facilitant ainsi les transitions électroniques et modifiant les propriétés optiques du matériau.

Abstract :

This study focuses on the synthesis and characterization of thin layers of iron oxide (Fe₂O₃) by the sol-gel method, integrated into a polyvinyl alcohol (PVA) matrix. The results demonstrate the effectiveness of the sol-gel method to produce homogeneous and well-controlled films. The integration of Fe₂O₃ into the PVA matrix improved the mechanical and functional properties of the films obtained. The spin-coating deposition technique was optimized to ensure uniform distribution of the sol-gel solution on the substrates. Optical microscopy revealed a smooth and uniform surface for the pure PVA films, while the PVA-Fe₂O₃ composite films exhibited a grainy distribution of Fe₂O₃ particles, affecting the surface roughness. These results highlight the potential of these films for various technological applications, suggesting future research directions for application optimization and exploration. X-ray diffraction (XRD) analyzes showed that the PVA matrix is amorphous, while PVA films doped with 5 wt% and 7 wt% α -Fe₂O₃ exhibit increased crystallinity and preferential orientation toward the plan (104). This improvement in crystallinity is attributed to the structuring effect of α -Fe₂O₃ nanocrystallites, which promote the alignment of polymer chains and the formation of crystalline domains. Furthermore, optical studies using a UV-Vis spectrophotometer demonstrated a progressive reduction in the transmittance of the films as a function of increasing the α -Fe₂O₃ doping rate. This reduction is accompanied by a reduction in the optical gap, which goes from 5.9 eV for pure PVA to 5.84 eV for the films doped with 7% by weight of α -Fe₂O₃. This suggests that α -Fe₂O₃ nanocrystallites introduce new electronic states into the bandgap of PVA, thereby facilitating electronic transitions and changing the optical properties of the material.

المخلص

تتمحور هذه الدراسة حول تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد الحديد (Fe_2O_3) باستخدام طريقة التحول سائل-جال، المدمجة في مصفوفة كحول البولي فينيل (PVA). أظهرت النتائج فعالية طريقة التحول سائل-جال في إنتاج أفلام متجانسة. أدى دمج Fe_2O_3 في مصفوفة PVA إلى تحسين الخصائص الميكانيكية والوظيفية للأفلام الناتجة. تم تحسين تقنية الترسيب بالدوران لضمان توزيع متساوي لمحلول السائل-جال على الركائز. كشفت المجهرية البصرية عن سطح ناعم ومتجانس للأفلام النقية من PVA، بينما أظهرت الأفلام المركبة من PVA- Fe_2O_3 توزيعاً حبيبيًا لجسيمات Fe_2O_3 مما أثر على خشونة السطح. تسلط هذه النتائج الضوء على إمكانات هذه الأفلام لتطبيقات تكنولوجية متنوعة، مما يشير إلى اتجاهات بحثية مستقبلية لمزيد من التحسين واستكشاف التطبيقات.

أظهرت تحليلات حيود الأشعة السينية (XRD) أن مصفوفة PVA غير متبلورة، في حين أن أفلام PVA المشبعة بـ 5٪ بالوزن و 7٪ بالوزن $\alpha-Fe_2O_3$ تظهر زيادة في التبلور واتجاه تفضيلي نحو الخطة (104). ويعزى هذا التحسن في التبلور إلى التأثير الهيكلي للبلورات النانوية $\alpha-Fe_2O_3$ ، التي تعزز محاذاة سلاسل البوليمر وتكوين المجالات البلورية. علاوة على ذلك، أظهرت الدراسات البصرية باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) انخفاضاً تدريجياً في نفاذية الأفلام كدالة لزيادة معدل المنشطات $\alpha-Fe_2O_3$. ويرافق هذا التخفيض انخفاض في الفجوة الضوئية، والتي تتراوح من 5.9 فولتاً لـ PVA النقي إلى 5.84 فولتاً للأفلام المشبعة بـ 7٪ وزناً من $\alpha-Fe_2O_3$. يشير هذا إلى أن البلورات النانوية $\alpha-Fe_2O_3$ تقدم حالات إلكترونية جديدة في فجوة نطاق PVA، مما يسهل التحولات الإلكترونية وتغيير الخصائص البصرية للمادة.