



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



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD

SPECIALITE :

PHYSIQUE DES MATERIAUX ET SEMI CONDUCTEURS

THEME

*Elaboration et caractérisation des  
nanopoudres d'oxyde de fer par voie sol-gel*

Par :

**GRABSI Imen**

Soutenu le : 09 / 06 /2022

Devant le jury :

Goumeidane Fayçal	MCA	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Président
Bouaïcha Faiza	MCA	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Directrice de thèse
Iezid Mostepha	MCA	Univ Batna2	Examineur
Belamri zehira	MCA	Univ Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
Zaabat Mourad	Pr	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Co-encadreur

2021 / 2022

## **Remerciements**

*Je remercié avant tout ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la patience et la force pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université « Larbi Ben M'Hidi » d'Oum El Bouaghi, Algérie en collaboration avec le centre de recherche technologie industrielle (CRTI), cheraga, Alger. Ce travail a été dirigé par **D.r.Bouaïcha faïza**, Maître de conférences au Département de Mesures Physiques de l'Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi. Cette lourde tâche à été assumée avec efficacité, rigueur et humanisme.*

*Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements :*

*Au **Dr. Bouaïcha faïza**, Maître de Conférences au Département de Mesures Physiques de l'Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, ma directrice de thèse, pour son enthousiasme, ses conseils indispensables, et sa passion de la recherche qu'elle a su me le transmettre. Je tiens à la remercier pour son comportement humain et naturel avec tout le monde et plus particulièrement à mon égard dans une période dure de ma vie. Merci pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail.*

*Au **Dr.Ziouche Aïcha**, Chercheuse au Centre de Recherche technologie Industrielle (CRTI), pour son énorme soutien, et ses conseils avisés qui m'ont si bien aidée, et pour ses encouragements qui m'ont toujours motivée à continuer le travail.*

*Je tiens à remercier le **Dr.Goumeïdane Fayçal**, Maître de conférences au Département de science de la matière à l'université Larbi Ben M'Hidi, Oum el Bouaghi, d'avoir accepté la présidence du jury.*

Mes remerciements vont également au **Dr.Jazid Mostapha**, Maître de Conférences à l'université Batna 2, de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux en acceptant de faire partie du Jury de thèse. J'exprime également mes remerciements au **Dr.Belamri zehira**, Maître de Conférences à l'université Frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury.

Je voudrais également adresser mes remerciements :

À Monsieur **Mourad Zaabat**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi, qu'il trouve ici ma gratitude.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Fekret yildiz**, Professeur à l'université technique, gebze, Turquie, pour m'avoir aidé à réaliser des caractérisations importantes pour mon travail.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à l'équipe de CRTI, **Nabila**, **Faudhil**, **Amine** et **Walid**.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi aux Professeurs **Azizi Cherifa** et **Guemini Rebai**, respectivement ancien et nouveau Directeurs du Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux de m'avoir permis de réaliser tous mes travaux expérimentaux tout au long de la préparation de cette thèse.

L'heure est maintenant venue de remercier tous les membres de labo CAM qui contribuent à la bonne ambiance régnant au sein de ce laboratoire :

À **Boukhalfa NoureDine**, **Ghoraf Nadia**, **Zaidi Yamina** pour leur disponibilité.

*J'aimerais enfin remercier mes amis Boumezoued amel, Lagraf firouz  
Slimane hayet, Kaour selma, Bouaziz nassima et Bendjedou rahima  
pour leur soutien moral, leur disponibilité, et leur dévouement.*

*Merci aussi à tous ceux que j'oublie de citer.*

*Merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la préparation  
de ce projet.*

***Imen***

# Dédicace

- ✓ *A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, je voudrais lui dire merci et mille fois merci. Ma très chère maman.*
- ✓ *A celui qui m'a guidé en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes. Mon très cher papa.*
- ✓ *A Mes oncles Djamel et Nourddine pour leurs soutiens et leurs encouragements tout au long de mon parcours*
- ✓ *A Ma soeur Rima , Mon frère Mohamed.*
- ✓ *A toutes les familles GRABSI et SAHEL.*
- ✓ *A tous mes professeurs, mes collègues et mes amis surtout Fairouz, Amel, Selma, Hayet, Rahima , Sarah et Nassima*

*Imen*

**Liste des illustrations graphiques**

Figure. I.1 : Schéma illustrant les quatre grandes familles de nanomatériaux.	7
Figure. I.2 : Classification des matériaux magnétiques.	12
Figure. I.3 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ ; (b) La susceptibilité diamagnétique en fonction de la température.	12
Figure. I.4 : Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.	13
Figure. I.5 : Aimantation en fonction du champ magnétique extérieure, pour différentes températures.	13
Figure .I.6 : La dépendance de l'aimantation en fonction de la température.	15
Figure .I.7: Représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière ferro	16
Figure .I.8: Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) En l'absence de champ magnétique extérieur ; (b) Après l'application de champ magnétique extérieur jusqu'à la saturation.	16
Figure . I.9 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique.	17
Figure.I.10: Variation de $1/\chi$ en fonction de la température	17
Figure .I.11: Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.	18
Figure.I.12: Variation de $1/\chi$ en fonction de la température	19
Figure. I.13 : Représentation de l'arrangement des dipôles magnétiques dans cinq types de matériaux différents en présence ou en l'absence de champ extérieur appliqué.	20
Figure .I.14 : Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante.	20
Figure .I.15 : Cycles d'hystérésis réalisés suivant : (a) une direction facile ; (b) une direction difficile	21
Figure. I.16 : Cycle d'hystérésis pour : (a) un matériau magnétique dur ; (b) un matériau magnétique doux	23
Figure .I.17 : Le passage de l'une des directions de facile aimantation à l'autre.	24
Figure .I.18 : Variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique.	25
Figure .II.1 : Diagramme de phase de fer et de ses oxydes.	28

<b>Listes des illustrations graphiques et tableaux</b>	<b>Page</b>
Figure .II.2 : Structure cristalline de la phase l'hématite	29
Figure .II.3: Structure cristalline spinelle de la phase Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31
Figure .II.4: Structure cristalline de γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32
Figure .II.5: Minerai de maghémite.	32
Figure .II.6: La maille de la wustite FeO stœchiométrique.	33
Figure .II.7: Structure spinelle.	34
Figure .II.8: Formation d'un polaron.	37
Figure .III.1: Produits des principales évolutions du sol-gel .	47
Figure .III.2: Représentation schématique des étapes de germination, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par co-précipitation.	49
Figure .III.3: Cycle de traitements thermique.	50
Figure .III.4 : Cycle thermique d'un recuit.	50
Figure .III.5 : Des solutions préparées par la méthode sol-gel.	52
Figure .III.6 : Procédure de la synthèse des nano-poudres de α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	53
Figure .III.7 : Procédure de la synthèse des nano-poudres de α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées par Nickel.	53
Figure .III.8 : Procédure de la synthèse des nano-poudres de α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées Cobalt.	54
Figure .III.9 : Le cycle thermique utilisé pour la calcination.	55
Figure .III.10 : Le cycle thermique utilisé pour le frittage.	55
Figure .III.11: Four de marque Nabertherm utilisé pour les traitements thermiques de nos poudres.	55
Figure .III.12 : Schéma de diffraction des rayons X sur les plans réticulaires.	57
Figure .III.13: Schéma de principe d'un diffractomètre.	58
Figure.III.14 : Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir d'un pic de diffraction des rayons X.	59
Figure .III .17: Particules émises lors de l'interaction électron-matière.	60
Figure .III.15 : Diffractomètre du type BRUKER Discover D8.	62
Figure .III.16 : Diffractomètre du type Rigaku.	62
Figure .III.18: Représentation schématique de principe d'un microscope à balayage (MEB).	63
Figure .III.19: Poire de diffusion.	64

<b>Listes des illustrations graphiques et tableaux</b>	<b>Page</b>
Figure .III.20 : Microscope électronique a balayage du type ZEISS Gemini SEM 300.	65
Figure .III.21: Exemples de modes de vibration possibles.	66
Figure .III.22: Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.	67
Figure .III.23 : Spectromètre à Transformée de Fourier de type VERTEX-70.	67
Figure .III. 24 : Magnétomètre à échantillon vibrant VSM.	70
Figure .III.25 : Système de Mesure des Propriétés Physiques (PPMS).	70
Figure. IV.1 : Spectre de DRX de l'échantillon $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	73
Figure. IV.2 : Microphotographies MEB de l'échantillon $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	74
Figure. IV.3 : Spectres EDS de l'échantillon $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé	74
Figure. IV.4 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	75
Figure. IV.5 : Spectres DRX des poudres de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées avec différentes concentrations de cobalt.	76
Figure. IV.6 : Illustration schématique de la quantification des phases en fonction du taux de dopage avec cobalt.	77
Figure. IV.7 : Spectres DRX des poudres de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées avec différentes concentrations de nickel.	78
Figure. IV.8 : Illustration schématique de quantification des phases en fonction de concentration de dopage avec Nickel.	78
Figure . IV.9 : Spectres DRX des poudres de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées par différentes concentrations de zinc.	79
Figure. IV.10: Illustration schématique de quantification des phases en fonction de concentration de dopage avec le Zinc	80
Figure. IV.11 : Spectres EDS des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au cobalt : (a) x = 0.01 et (b) x = 0.03	81
Figure. IV.12 : Spectres EDX des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au cobalt : (c) x= 0.05 et (d) x = 0.07	82
Figure .IV.13 : Spectres EDS des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au nickel : (e ) x = 0.01 et (f) x = 0.03	83
Figure. IV.14: Spectres EDS des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au nickel : (g) x= 0.05 et (h) x = 0.07	84
Figure. IV.15: Spectres EDS des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au Zinc: (i) x = 0.01, (j) x = 0.03	85

<b>Listes des illustrations graphiques et tableaux</b>	<b>Page</b>
Figure. IV.16 : Spectres EDS des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées au Zinc: (k) x= 0.05 et (l) x = 0.07	86
Figure .IV.17 : Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de cobalt égal à 0.01 et 0.03.	88
Figure.IV.18 : Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de cobalt égal à 0.05 et 0.07.	89
Figure.IV.19: Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de nickel égal à 0.01 et 0.03.	90
Figure.IV.20: Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de nickel égal à 0.05 et 0.07.	91
Figure.IV.21 : Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de zinc égal à 0.01 et 0.03.	93
Figure.IV.22: Microphotographies MEB des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés avec un taux de zinc égal à 0.05 et 0.07.	94
Figure. IV.23 : Cycles d'hystérésis des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées par cobalt.	95
Figure. IV.24 : Cycles d'hystérésis des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées nickel	95
Figure. IV.25 : Cycles d'hystérésis des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées zinc	96
Figure. IV.26: Variation de champ cohésif (Hc) et taille des grains (D) en fonction de la concentration de dopage	99
Figure. IV.27 : Variation de Ms et Mr en fonction de concentration de dopage	100
Figure. IV.28 : Spectre de DRX de l'échantillon $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	102
Figure. IV.29 : Microphotographies MEB de l'échantillon $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	102
Figure .IV.30 : Spectre EDS de l'échantillon $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	103
Figure .IV. 31 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.	103
Figure .IV.32 : Spectres DRX des échantillons de la phase $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées par différentes concentrations de l'aluminium.	104
Figure .IV.33 : Microphotographies MEB des échantillons $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées par aluminium : x = 0.01 et x = 0.03.	106
Figure .IV.34 : Microphotographies MEB des échantillons $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées par aluminium: x = 0.06 et x = 0.09.	107

<b>Listes des illustrations graphiques et tableaux</b>	<b>Page</b>
Figure .IV.35 : Spectres EDS des nanopoudres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées avec l'aluminium : (a) $x = 0.01$ et (b) $x = 0.03$	109
Figure. IV.36: Spectres EDS des nanopoudres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopées Aluminium : (c) $x = 0.06$ et (d) $x = 0.09$	110
Figure. IV.37 : Spectres IR des nanopoudres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pure et dopées Al	111
Figure .IV.38 : Cycle d'hystérésis des échantillons $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé par l'aluminium : $x = 0$ et $x = 0.03$	111
Figure .IV.39 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé par l'aluminium : $x = 0.06$	112
Figure. IV.40: Courbes ZFC et FC des nanopudres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopée aluminium : $x = 0.03$	112
Figure. IV.41: Courbes ZFC et FC de nanopoudre de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée aluminium : $x = 0.06$	113

### **Liste des tableaux**

Tableau II.1 : Dureté des oxydes de fer à l'air ambiant.	35
Tableau .IV.1 : Taille des particules des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées	97
Tableau .IV.2 : paramètres magnétiques des échantillons de la phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopée et dopées	98
Tableau .IV.3 : Les valeurs de Hc et Ms obtenues ainsi reportée dans les travaux de la littérature.	100
Tableau .IV.4 : Taille des particules des échantillons pure et dopées	105

Introduction générale.....	2
<b>Chapitre I :Généralités sur les nanomatériaux et les matériaux magnétiques</b>	
I.1. Introduction .....	5
I.2. Quelques définitions et concepts d'importance .....	5
I.2.1. Nanomonde.....	5
I.2.2. Nanoscience.....	5
I.2.3. Nanotechnologie .....	5
I.2.4. Nanomatériau.....	5
I.3. Les type de nanomatériaux.....	5
I.3.1. Les nano-objets .....	5
I.3.2. Les matériaux nanostructures .....	6
I.4. Classification des nanomatériaux.....	6
I.5. Procédés de fabrication de nanomatériaux.....	7
I.6. Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	8
I.6.1. Effets de taille .....	8
I.6.2. Effets de volume .....	8
I.6.3. Effets de surface .....	9
I.7. Les matériaux magnétiques.....	9
I.7.1. Classification des matériaux magnétiques.....	10
I.7.1.1. Matériaux magnétiques non ordonnés .....	10
I.7.1.2. Matériaux magnétiques ordonnés .....	11
I.7.2.Cycles d'hystérésis .....	21
I.7.3. Superparamagnétisme.....	23
I.7.4. Les courbes ZFC et FC .....	25
<b>Chapitre 2 : Oxydes de fer : propriétés et applications</b>	
II.1 Introduction.....	27
II.2. Structure cristalline des oxydes de fer .....	27
II.2.1 Généralités.....	27
II.2.2 diagramme de phase .....	28
II.2.3 Structure de la phase Hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	29
II.2.4 Structure de la phase $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Magnétite).....	30

II.2.5 Structure de la phase Maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).....	31
II.2.6 Structure de la phase FeO (Wustite) .....	33
II.2.7 Structure des ferrites spinelles.....	33
II.3. Propriétés des oxydes de fer .....	35
II.3.1. Propriétés mécaniques.....	35
II.3.2. Propriétés électriques .....	35
II.3.3. Propriétés optiques .....	37
II.3.4. Propriétés magnétiques .....	38
II.4. Effet du dopage dans les oxydes de fer.....	39
II.4.1. Généralités.....	39
II.4.2. Effet de dopage dans la phase hématite .....	39
II.4.3. Effet de dopage dans la phase magnétite.....	40
II.5 Applications d’oxydes de fer .....	40
II.5.1 Applications biomédicales .....	40
II.5.2 Applications au traitement des eaux usées.....	41
II.5.3 Applications catalytiques .....	42
II.5.4. Application aux capteurs de gaz.....	42
II.5.5 Applications aux accumulateurs lithium-ion.....	42
II.5.6 Applications décoratives et cosmétiques.....	43
II.5.7 Applications aux combustions thermiques.....	43

**Chapitre 3 : Approche expérimentale adoptée**

III.1. Introduction .....	45
III.2. Techniques d’élaborations.....	45
III.2.1. Elaboration par voie physique (PVD).....	45
III.2.2. Elaboration par voie chimique (CVD).....	45
III.2.2.1. Méthode Sol-gel.....	45
III.2.2.1.1. Principe de la méthode sol-gel .....	45
III.2.2.1.2 Réactions chimiques prédominantes.....	46
III.2.2.1.3. Avantages et inconvénients la méthode sol-gel .....	46
III.2.2.2. Méthode de co-précipitation .....	48
III.2.2.2.1. Principe de la méthode de co-précipitation .....	48
III.2.2.2.2. Avantages et inconvénients de la méthode de co-précipitation.....	48
III.3. Traitements thermiques .....	48

III.3.1. Le cycle thermique d'un recuit .....	50
III.3.1.1. Avantages de recuit .....	51
III.3.2. Calcination .....	51
III.3.3. Frittage .....	51
III.4. Synthèse de nos échantillons .....	51
III.4.1. Le choix des dopants.....	52
III.4.2. Méthode de synthèse de la phase hématite .....	52
III.4.3. Méthode de synthèse de la phase maghémite .....	54
III.5. Techniques de caractérisations .....	56
III .5.1. Introduction.....	56
III.5.2. Diffraction des rayons X.....	56
III.5.2.1. Principe d'analyse .....	56
III.5.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	57
III.5.2.2.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites par méthode de Scherrer..	58
III.5.2.2.2. Description du diffractomètre .....	58
III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'EDS.....	59
III.5.3.1. Principe .....	59
III.5.3.2. Description du MEB utilisé.....	64
III.5.3.3. Spectroscopie EDS.....	64
III.5.3.3.1.Principe.....	64
III.5.3.3.2. Description de l'EDS utilisé .....	65
III.5.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	65
III.5.4.1. Principe .....	65
III.5.4.2. Description de FTIR utilisé.....	67
III.5.5. Mesures magnétiques.....	68
III.5.5.1 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) .....	68
III.5.5.1.1 Principe de fonctionnement.....	68
III.5.5.1.2 Description de VSM utilisé.....	68
III.5.5.2 Système de Mesure des Propriétés Physiques (PPMS).....	69
III.5.5.2.1 Principe de fonctionnement .....	69
III.5.5.2.2 Description de PPMS utilisé .....	69
 <b>Chapitre 4 : Résultats et discussion</b>	
IV.1. Introduction .....	72

IV.2. La phase non dopée $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
IV.2.1. Analyse par DRX.....	72
IV.2.2. Evolution de la microstructure.....	73
IV.2.3. Analyse par EDS.....	73
IV.2.4. Mesures de magnétisation.....	75
IV.3. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée.....	75
IV.3.1. Analyse par DRX.....	75
IV.3.1.1. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Cobalt.....	75
IV.3.1.2. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopés par Nickel.....	76
IV.3.1.3. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par zinc.....	79
IV.3.2. Analyse par EDS.....	80
IV.3.2.1. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par cobalt.....	80
IV.3.2.2. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Nickel.....	83
IV.3.2.3. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par zinc.....	85
IV.3.3. Evolution de la microstructure.....	87
IV.3.3.1. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Cobalt.....	87
IV.3.3.2. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par nickel.....	87
IV.3.3.3. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par zinc.....	92
IV.3.4. Mesures de magnétisation.....	92
IV.3.4.1. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Cobalt.....	92
IV.3.4.2. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Nickel.....	92
IV.3.4.3. La phase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par Zinc.....	92
IV.4. Etude comparative de l'effet de dopage.....	96
IV.4.1. Evolution de la taille des grains.....	96
IV.4.2. Etude comparative entre le cobalt et nickel.....	97
IV.5. La phase $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non dopé.....	101
IV.5.1. Analyse par DRX.....	101
IV.5.2. Evolution de la microstructure.....	101
IV.5.3. Analyse par EDS.....	101
IV.5.4. Evolution magnétique.....	101
IV.6. La phase $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopée par aluminium.....	104
IV.6.1. Analyse par DRX.....	104
IV.6.2. Evolution de la taille des grains.....	105

IV.6. 3. Evolution de la microstructure.....	105
IV. 6.4. Analyse par EDS.....	105
IV.6. 5. Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge.....	106
IV.6.6. Evolution magnétique.....	108
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>115</b>
<b>Références.....</b>	<b>118</b>

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Afin d'atteindre des objectifs bien définis, cette innovation a ouvert la voie à une révolution de plus en plus importante au niveau fondamental qu'au niveau des applications [1].

Les nanomatériaux magnétiques de tailles allant de 1 à 20 nm et qui ont des caractéristiques totalement différentes de celles de la matière à l'échelle massif, ont fait l'objet de beaucoup de recherches en raison de leurs propriétés physico-chimique améliorées dans diverses applications [2,7] tels que ferro-fluides, imagerie par résonance magnétique, traitement des eaux usées, bio séparations, biomédecines, les catalyseurs et les matériaux électrodes, ainsi que les revêtements anti corrosifs modifiés [8-15] et particulièrement dans les dispositifs de stockage magnétiques [16,17].

En effet, l'étude des propriétés physiques des matériaux nanométriques ou nanostructures intéressent au plus haut point la communauté scientifique et industrielle. Lorsqu'on réduit la taille de la substance, pour atteindre l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de la substance sont modifiées.

L'utilisation des nanotechnologies, en particulier des nanoparticules d'oxyde de fer, augmente de façon spectaculaire, en raison de leurs propriétés importantes tel que diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans plusieurs domaines variés, notamment dans le domaine de la médecine, ainsi que la photoélectricité, la catalyse, les capteurs lithium-ion et les applications de batterie, la corrosion et les processus hydrothermaux [18-22]. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes de fer est un pas très important pour la réalisation des matériaux plus performants et fiables.

Les nanoparticules sont généralement synthétisées par divers procédés physiques et chimiques tels que l'ablation laser, la pyrolyse, le dépôt chimique ou physique en phase vapeur, le gel en solution, l'électrodéposition par lithographie, dont la plupart sont coûteux et nécessitent l'utilisation de solvants toxiques.

Récemment, de grands efforts ont été faits pour utiliser des méthodes moins coûteuses et facilement accessibles pour la production de matériaux fins ou nanostructures sous forme de poudre, tels que la synthèse par voie sol-gel et la coprécipitation, qui conduisent à la formation des matériaux de haute qualité.

Le travail, présenté dans cette thèse de doctorat, est consacré à élaborer et étudier les propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules d'oxydes de fer non dopés et dopés avec le nickel, le cobalt, le zinc et l'aluminium, par voie sol gel et la coprécipitation. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), et les mesures magnétiques. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au Centre de Recherche en Technologie Industrielle (CRTI), Cheraga, Alger, et au Laboratoire de Physique de l'Université Technique de Gebze, Turquie.

La thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique qui met en évidence dans un premier temps quelques terminologies et définitions ainsi que les propriétés spécifiques des nanomatériaux et dans un second temps, nous présenterons des généralités sur le magnétisme des matériaux magnétiques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des structures des phases d'oxydes de fer, leur propriété et leur effet de dopage dans les phases hématite et maghémite, ainsi que les domaines d'applications.

On trouve dans le troisième chapitre, les différentes méthodes expérimentales permettant d'élaborer les poudres d'oxydes de fer ainsi les techniques de caractérisation utilisés.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenues par les différentes techniques de caractérisation suivis d'une discussion. Enfin, ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

**Chapitre I**  
***Généralités sur les  
nanomatériaux et les  
matériaux magnétiques***

## **I.1. Introduction**

Au cours des dernières années, le développement d'un certain nombre de nouvelles technologies scientifiques a révolutionné de nombreux secteurs industriels. Parmi les plus importants d'entre eux figurent la biotechnologie et la nanotechnologie. Dans ce chapitre, nous donnons d'abord quelques terminologies et définitions, puis nous nous concentrons sur les propriétés spécifiques des nanomatériaux. Dans un second temps, nous présenterons des généralités sur le magnétisme des matériaux.

## **I.2. Quelques définitions et concepts d'importance**

### **I.2.1. Nanomonde**

Le préfixe nano provient du mot grec nanos qui veut dire nain, utilisé pour désigner une taille extrêmement petite. L'unité de référence du nanomonde est le **nanomètre** noté (nm). Un nanomètre est égal à un milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ou environ 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.

### **I.2.2. Nanoscience**

Étude de phénomènes et manipulation de matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire.

### **I.2.3. Nanotechnologie**

La nanotechnologie est fondée sur la connaissance de toutes les sciences, techniques et la maîtrise de petites choses sans limites. C'est un outil pour concevoir, caractériser, fabriquer des structures, des systèmes à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nm) [23 - 25].

### **I.2.4. Nanomatériau**

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé ou fabriqué accidentellement, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou d'agglomérat, dans lequel au moins 50 % des particules, ont une ou plusieurs dimensions externes dans une distribution granulométrique numérique comprise entre 1 et 100 nm.

## **I.3. Les type de nanomatériaux**

Il existe deux types de nanomatériaux : les nano-objets et les matériaux nanostructures.

### **I.3.1. Les nano-objets**

Ce sont des matériaux aux dimensions suivantes : un, deux ou trois, à l'échelle du nanomètre (1 et 100 nm). Les nano-objets peuvent être utilisés sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel. Il est possible de distinguer trois catégories :

- a. Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** : ce sont des nano-objets à une seule dimension externe, dont la taille se situe à l'échelle nanométrique, nous citons parmi eux : les nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure et de cadmium, etc ;
- b. Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** : ces termes désignent des nano-objets longilignes à deux dimensions externes dont la section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètres et de longueur comprise entre 500 et 10000 nm, par exemple : les nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc ;
- c. Les nanoparticules** : également appelées particules ultrafines (PUF), sont des molécules à trois dimensions dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres. Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. On distingue les nanoparticules « élaborées », fabriquées artificiellement, et les « émissions secondaires ». Les nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium constituent un exemple de nanoparticule.

### I.3.2. Les matériaux nanostructures

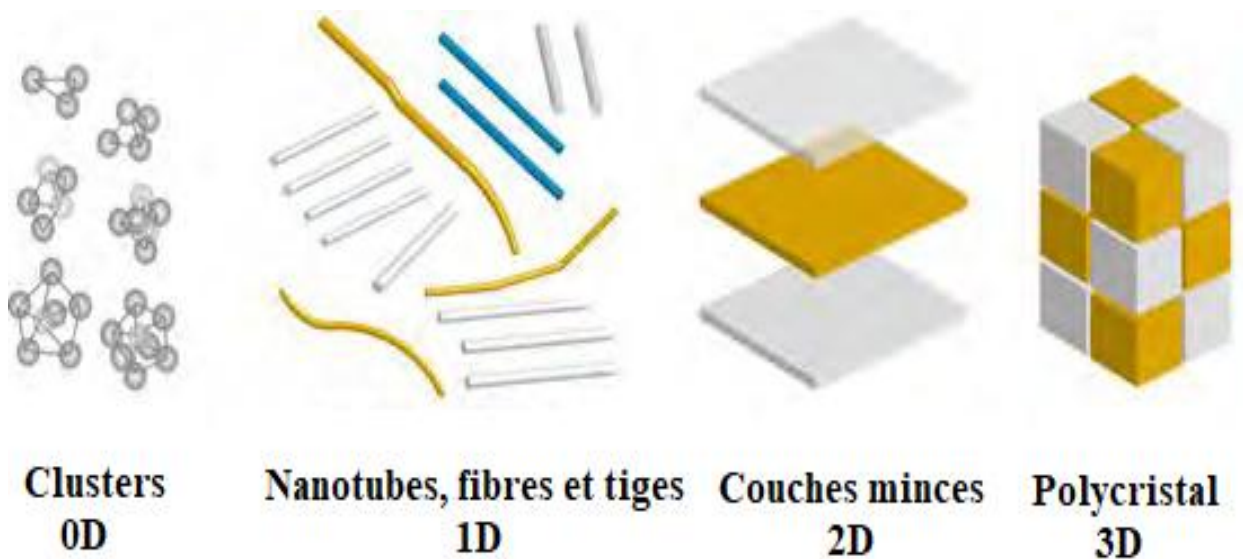
Ce sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres. On peut distinguer plusieurs familles :

- a. Les agrégats et agglomérats de nano-objets** : se présenter sous forme individuelle c'est-à-dire sous forme de particules primaires ou sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm ;
- b. Les nanocomposites** : ce sont des matériaux composés d'une matrice polymère dans laquelle des particules inorganiques dispersées de taille nanométrique sont appelées charges. Ces charges, de nature et de forme variées, joueront le rôle de renfort et permettront d'améliorer les propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques de la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Les polymères chargés de nanotubes de carbone sont un exemple de nanocomposites utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids.
- c. Les matériaux nanoporeux** : ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Un exemple de ces matériaux est les aérogels de silice qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

### I.4. Classification des nanomatériaux

On peut classer les nanomatériaux en quatre familles selon leurs formes (figure. I.1) :

- a. **Matériaux de dimension zéro ou (0D)** : ce sont des matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques ;
- b. **Matériaux de dimension un ou (1D)** : ce sont des matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- c. **Matériaux de dimension deux ou (2D)** : ce sont des matériaux sous forme de film mince, parmi lesquels on cite les dépôts d'agrégats ou les revêtements épais obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique ;
- d. **Matériaux de dimension trois ou (3D)** : ce sont des matériaux sous forme compacte



comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.

**Figure. I.1** : Schéma illustrant les quatre grandes familles de nanomatériaux [26].

### I.5. Procédés de fabrication de nanomatériaux

On peut synthétiser les nanomatériaux selon deux méthodes différentes. La première approche ascendante du génie chimique est dite "bottom-up" qui se résume à arranger la matière atome par atome ou molécule par molécule afin de construire des nano-objets avec certaines propriétés, et ce processus est similaire à celui observé dans la nature. Utilisant des processus physiques et chimiques, cette méthode permet la synthèse d'une grande variété de matériaux avec une taille et une morphologie contrôlables [27].

La deuxième approche descendante est dite "top-down", résultant de l'industrie de la microélectronique est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille afin d'intégrer un maximum de composants dans une surface donnée. Parmi les méthodes utilisées, nous citons les micros nano-lithographies (optiques, RX, électroniques), ou les micros nano gravures par

faisceaux d'ions. Cette méthode est limitée uniquement aux processus mécaniques, ce qui permet d'accéder à de grandes quantités de matériaux avec moins de contrôle [27].

## I.6. Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Ces dernières années, les nanomatériaux magnétiques de tailles allant de 2 à 20 nm ont fait l'objet de beaucoup de recherches en raison de leurs propriétés physico-chimique améliorées dans diverses applications [2, 7] tels que ferro-fluides, imagerie par résonance magnétique, traitement des eaux usées, bio séparations, biomédecines, les catalyseurs et les matériaux électrodes, ainsi que les revêtements anti corrosifs modifiés [8-15] et en particulier dans les dispositifs de stockage magnétiques [16,17]. Ainsi, un nanomatériau est désigné en référence à la taille de ses constituants individuels, qui possèdent des propriétés spécifiques à cette faible taille par rapport à celles de la même substance à l'état massif [28].

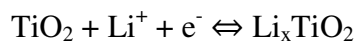
### I.6.1. Effets de taille

Parmi les conséquences de l'effet de taille les plus importants à noter, on retrouve la couleur variée de la diffusion des nanoparticules de semi-conducteurs tels que les chalcogénures de cadmium, de zinc et celles des nanoparticules de métaux tels que l'or, l'argent ou le cuivre. Les chalcogénures de cadmium, de zinc, CdE, ZnE où (E = S, Se, Te) sont des semi-conducteurs dont les propriétés optiques (absorption, fluorescence) dépendent fortement des effets de taille à cause de la modification de la structure électronique du solide [28].

Un autre phénomène dû à l'effet de taille est la relaxation magnétique qui apparaît dans des matériaux magnétiques et notamment dans des nanoparticules d'oxyde de fer de structure spinelle ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ce qui entraîne un nouveau phénomène tel que le superparamagnétique [29-33]. Basé sur leurs propriétés physiques uniques, chimiques, thermiques et mécaniques, les nanoparticules superparamagnétiques offrent un potentiel élevé pour différentes applications [34-38].

### I.6.2. Effets de volume

Un exemple d'effet de volume concerne l'insertion du lithium dans la structure rutile de TiO<sub>2</sub> selon la réaction :



L'insertion d'un ion Li<sup>+</sup> dans le solide est compensée par la réduction d'un ion Ti<sup>+4</sup> en Ti<sup>+3</sup>. Pour un taux de réduction et donc d'intercalation plus élevé, le TiO<sub>2</sub> rutile se transforme irréversiblement en LiTiO<sub>2</sub>, structure type NaCl qui possède une capacité électrochimique réversible. Ainsi, du fait de leur très petite taille, les particules de dioxyde de titane rutile

permettent l'intercalation d'ions  $\text{Li}^+$  et offrent la possibilité de former d'intéressants matériaux d'électrodes [28].

### I.6.3. Effets de surface

La diminution de taille des objets s'accompagne d'un effet de surface, car le rapport surfacé/volume croît considérablement quand la taille de l'objet décroît et plus les propriétés de surface finissent par devenir plus importantes.

Les nanomatériaux condensés offrent des propriétés nouvelles et intéressantes. Ainsi, des minéraux nanostructurés ultra durs sont obtenus du fait de la petite taille des cristaux, alors que dans les céramiques, le matériau devient « superplastique » par rapport au solide, contenant des grains d'une taille d'un micron ou plus. L'origine de ce comportement inhabituel réside dans l'augmentation de la quantité de joints de grains dans le matériau résultant de la diminution de la taille des grains. Dans le cas des métaux, les joints de grains agissent comme des barrières qui limitent le glissement des plans atomiques sous contrainte mécanique, augmentant la dureté et la résistance à la déformation des métaux nanométriques. Dans le cas des céramiques, les joints permettent le mouvement relatif des grains, ce qui présente une certaine déformabilité qui rend le matériau nano texturé moins fragile que le matériau classique. En 2010, Li et al ont montré que les effets de surface interviennent aussi sur la réactivité électrochimique des nanoparticules [28].

### I.7. Les matériaux magnétiques

En 1819, le physicien danois Oersted a observé que les fils conducteurs transportant un courant électrique crée un champ magnétique. Un an plus tard, les chercheurs Biot, Savart et Ampère établissent des relations expérimentales sur le champ magnétique et sa production par les courants électriques.

Le magnétisme est la partie de la physique qui étudie les propriétés et les actions des aimants. En fait, le magnétisme ne peut être observé que par ses effets. Lorsque les moments des atomes s'organisent de manière cohérente sous l'action d'un champ magnétique, on dit que le matériau est un matériau magnétique [39].

Il est caractérisé par [40] :

- Moment magnétique : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur ( $H$ ), les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ, ce qui induit une aimantation  $M$  au sein du matériau, définit comme le moment magnétique par unité de volume ;
- Aimantation à saturation ( $M_S$ ): représente la valeur maximale de l'aimantation d'un matériau lorsque le champ magnétique extérieur augmente ;

- Susceptibilité magnétique ( $\chi$ ): représente la tendance des moments magnétiques du matériau à être alignés en présence d'un champ magnétique extérieur et qui peut être définie par le rapport de l'aimantation sur le champ extérieur.

### I.7.1. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux sont classés en fonction de leur comportement magnétique en deux catégories :

- Matériaux magnétiques non ordonnés ;
- Matériaux magnétiques ordonnés.

Le premier type correspond au magnétisme non coopératif, où on trouvera les diamagnétiques et les paramagnétiques, le second au magnétisme coopératif et qui présente des électrons non appariés, comme les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques (figure. I.2) [41].

#### I.7.1.1. Matériaux magnétiques non ordonnés

**a. Matériaux diamagnétiques :** Le diamagnétisme désigne tous les matériaux qui ne sont pas attirés par le champ magnétique. Le diamagnétisme est observé dans les matériaux constitués d'atomes qui ne possèdent pas assez de moments magnétiques. Il s'agit des atomes dont toutes les couches électroniques sont remplies, tous les électrons sont appariés et dont le nombre total de spins est égal à zéro. Par conséquent, la susceptibilité est négative (figure. I.3) et une perméabilité magnétique relative est inférieure ou égale à 1 [42,43]. Un exemple de ces matériaux est l'or, le mercure, le cuivre et le bismuth.

**b. Matériaux paramagnétiques :** le paramagnétisme désigne le comportement d'un matériau qui ne possède pas une aimantation, mais sous l'effet d'un champ magnétique extérieur acquerra une aimantation dirigée dans le même sens qu'un champ magnétique applique, ce qui conduit à une aimantation positive et une susceptibilité positive.

Le paramagnétisme est observé dans des atomes, molécules ayant un nombre impair d'électrons, pour lesquels le moment cinétique total ne peut pas s'annuler, ou dans des atomes et ions libres en raison des électrons non appariés dans des couches électroniques partiellement remplies (figure. I.4) [42,43].

Parmi les matériaux paramagnétiques : l'aluminium, baryum et gadolinium. En outre, malgré l'influence du champ magnétique extérieur, une augmentation de la température induit de l'agitation thermique qui entraîne la désorientation des moments magnétiques des atomes, et en conséquence la diminution du paramagnétisme. Donc on peut en

déduire qu'une diminution du magnétisme est inversement proportionnelle à la température. Ce phénomène est décrit par la loi de Curie [40].

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu^2\mathbf{B}}{3k_B T} = \mathbf{C} \cdot \frac{\mathbf{H}}{T} \quad \text{et} \quad \mathbf{C} = \frac{N\mu^2}{3k_B}$$

Où :

M : La magnétisation ;

C : Constante de Curie ;

T : La température absolue ;

H: Le flux du champ magnétique appliqué ;

N : Nombre de moments magnétiques ;

$\mu$  : Moment magnétique individuel ;

$k_B$  : Constante de Boltzmann.

La figure. I.5 représente l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieure, pour différentes températures.

### I.7.1.2. Matériaux magnétiques ordonnés

En l'absence du champ extérieur, certains matériaux présentent un arrangement magnétique spontané, dans lequel les moments magnétiques atomiques sont arrangés de manière régulière en raison de la présence d'interactions d'origine électrostatique et de nature quantique. Lorsque l'arrangement est parallèle, on dit qu'il y a un ferromagnétisme, et lorsqu'il est en antiparallèle avec compensation des moments, on dit qu'il y a un antiferromagnétisme, ou antiparallèle sans compensation des moments dans ce cas il y a de ferrimagnétisme. Dans le cas où l'arrangement est non colinéaire c'est de la frustration magnétique.

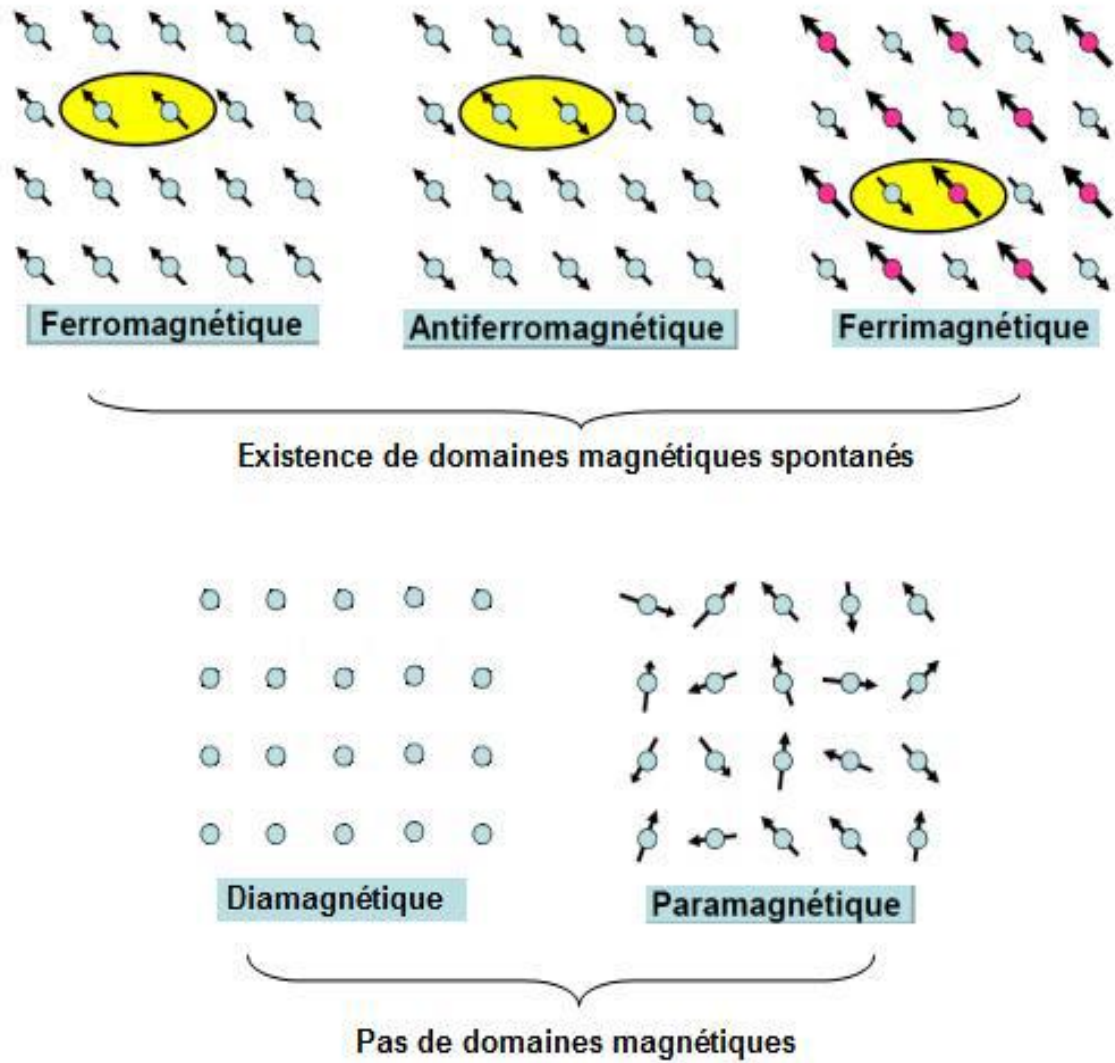


Figure. I.2 : Classification des matériaux magnétiques [41].

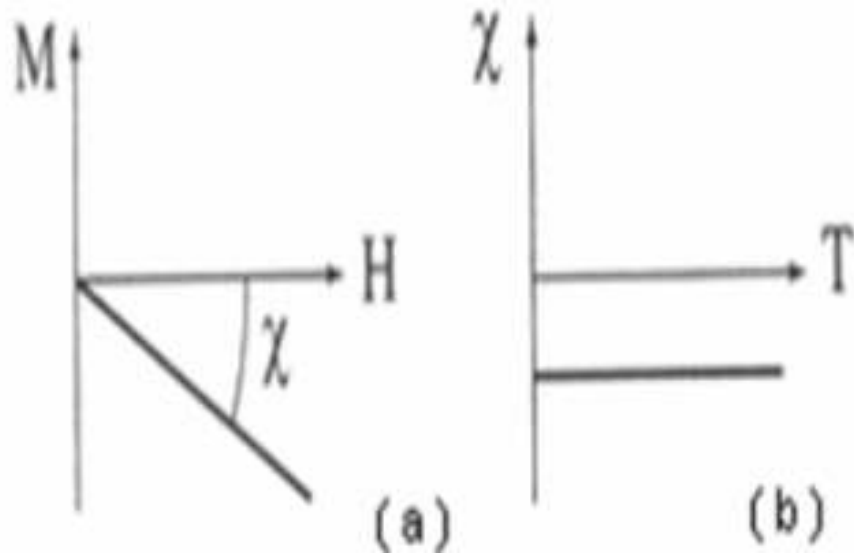


Figure. I.3 : (a) Variation de l'aimantation en fonction du champ ; (b) La susceptibilité diamagnétique en fonction de la température.

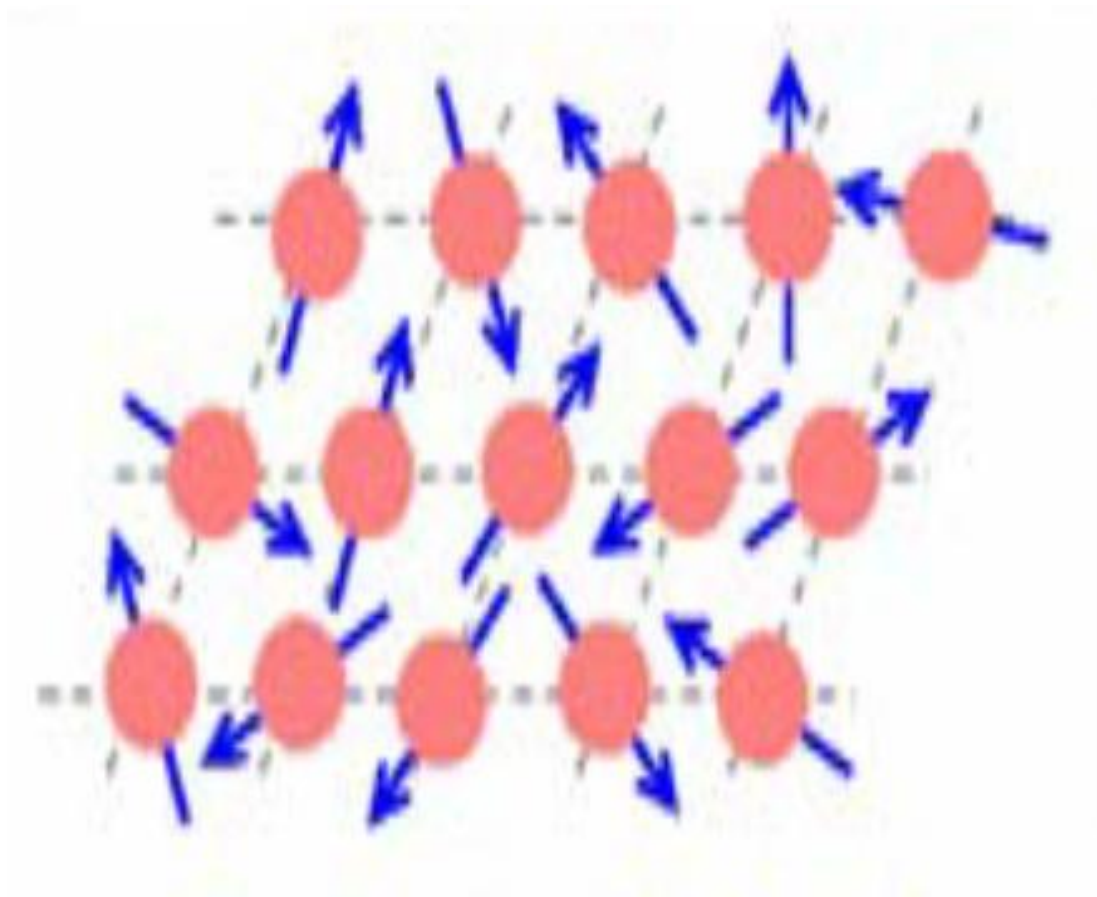


Figure. I.4 : Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.

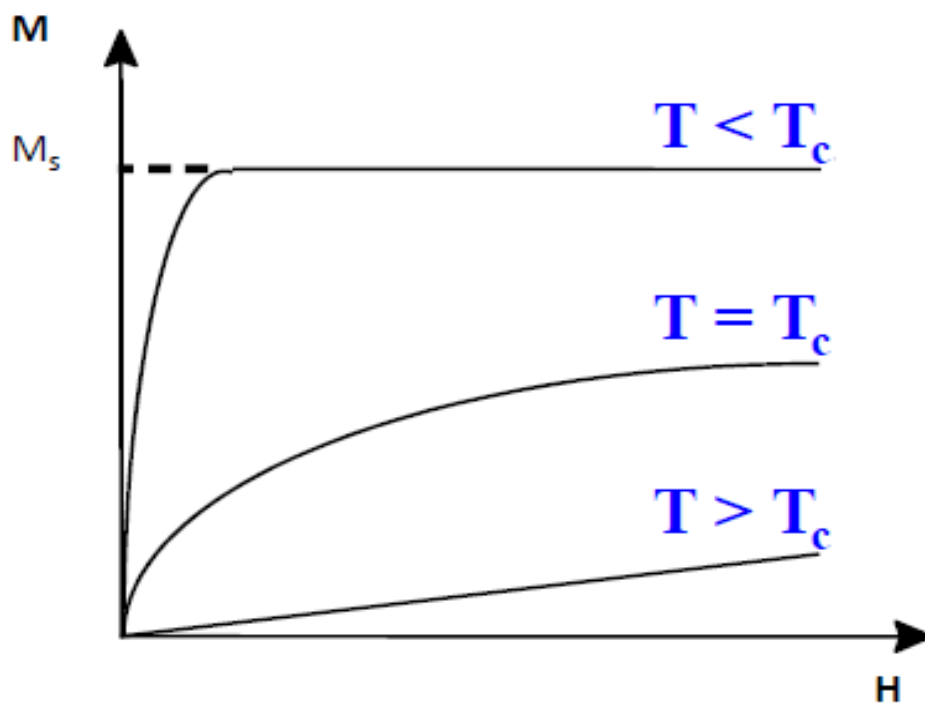


Figure. I.5 : Aimantation en fonction du champ magnétique extérieure, pour différentes températures.

### a. Matériau ferromagnétique

Les matériaux magnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer, le nickel, le cobalt et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, qui ont la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire qu'ils s'aimantent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et conservent une partie de ce magnétisme lorsque le champ magnétique disparaît [42]. Le ferromagnétisme est dû à l'existence d'une forte interaction appelée interaction d'échange d'Heisenberg entre les moments magnétiques qui entraîne les forces d'échange et qui est dû à l'échange des électrons [44]. Sous l'influence des forces d'échange, les moments magnétiques ont tendance de s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres, comme le montre la figure I.6 [45] et la figure.I.7, ce qui leur donne une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur où cette propriété disparaît dès que la température devient supérieure à la température de Curie  $T_c$  [42], et par conséquent le matériau devient paramagnétique.

En absence de champ magnétique extérieur appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines, appelés "domaines magnétiques" ou "domaines de Weiss" (figure .I.8 a). À l'intérieur du domaine, tous les moments magnétiques atomiques sont orientés dans la même direction par les forces d'échange, de sorte que chaque domaine apparaît comme un petit volume aimanté à saturation avec une orientation aléatoire et par conséquent l'aimantation résultante est nulle. Les interfaces entre ces domaines sont appelées "paroi de Bloch" à travers lesquels l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre. La dimension transversale  $\delta$  de cette paroi est définie par deux énergies :

- L'énergie d'échange, responsable du ferromagnétisme ;
- L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, responsable de l'orientation de l'alimentation le long de certaines directions cristallographique et elle est minimale pour les directions de facile aimantation.

Lorsque le champ magnétique extérieur est appliqué, les moments magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (figure .I.8 b). Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques, par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée [46,47].

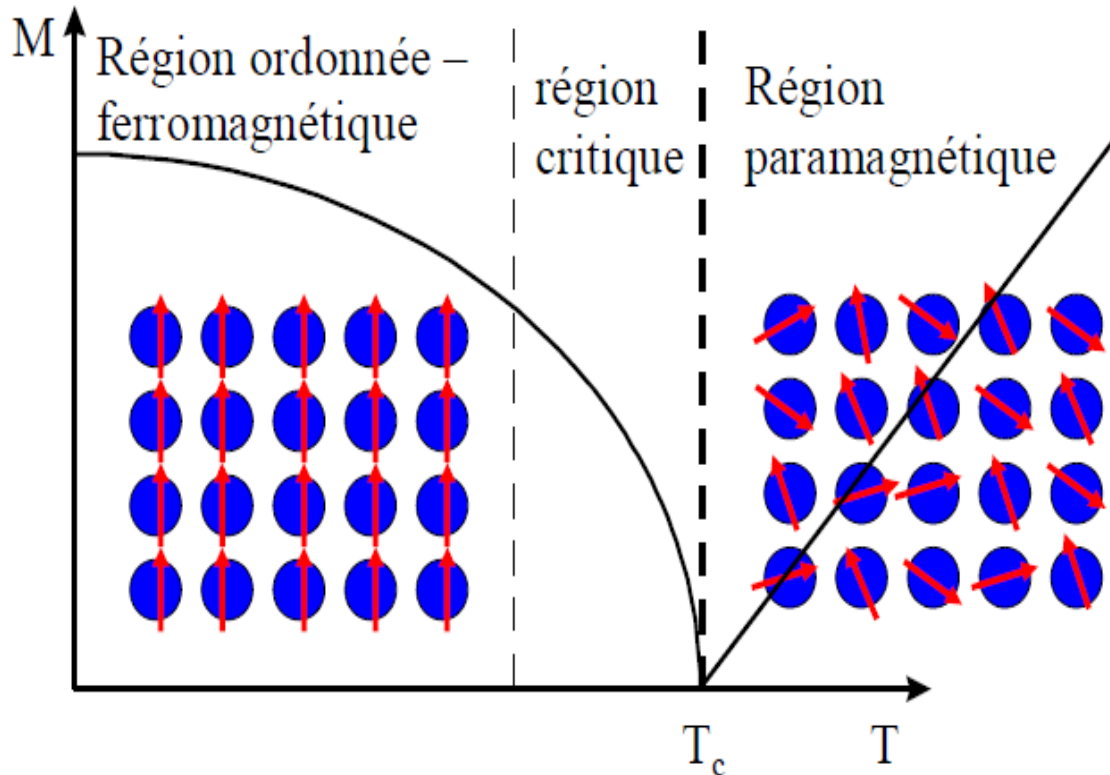
La susceptibilité magnétique est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)}$$

Avec :

$C$  : Constante de Curie ;

$\theta$  : Constante de Weiss



**Figure .I.6** : La dépendance de l'aimantation en fonction de la température.

### b. Matériaux antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont des céramiques composées de métaux de transition ainsi que d'oxyde, halogénures métalliques ou de sulfure. Dans les matériaux antiferromagnétiques, les interactions d'échange entre les atomes voisins est négative, conduisant à aligner de façon antiparallèle les dipôles magnétiques; le réseau atomique s'organise en deux sous-réseaux dont les aimantations sont opposées où l'aimantation totale est nulle (figure .I.9). Au-dessus d'une température de transition, dite température de Néel, l'arrangement se dégrade, la susceptibilité magnétique diminue et le couplage antiferromagnétique disparaît et ces matériaux deviennent paramagnétiques (figure .I.10).

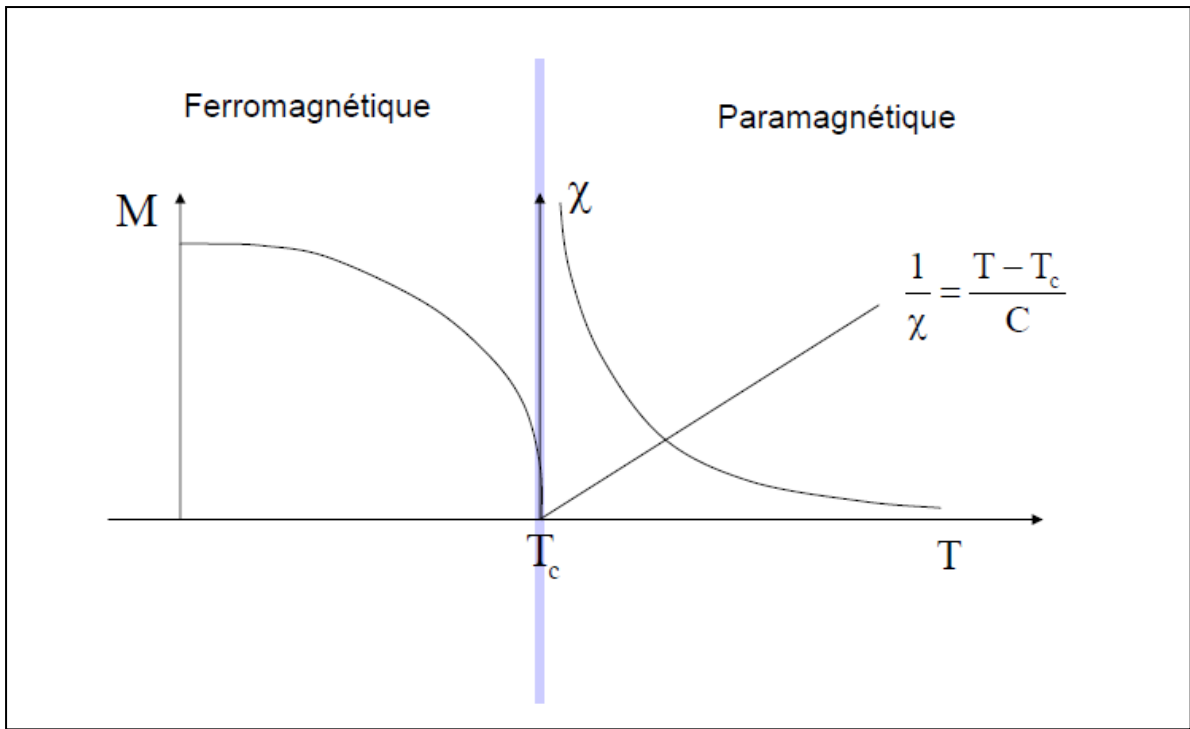


Figure .I.7: Représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière ferro [48]

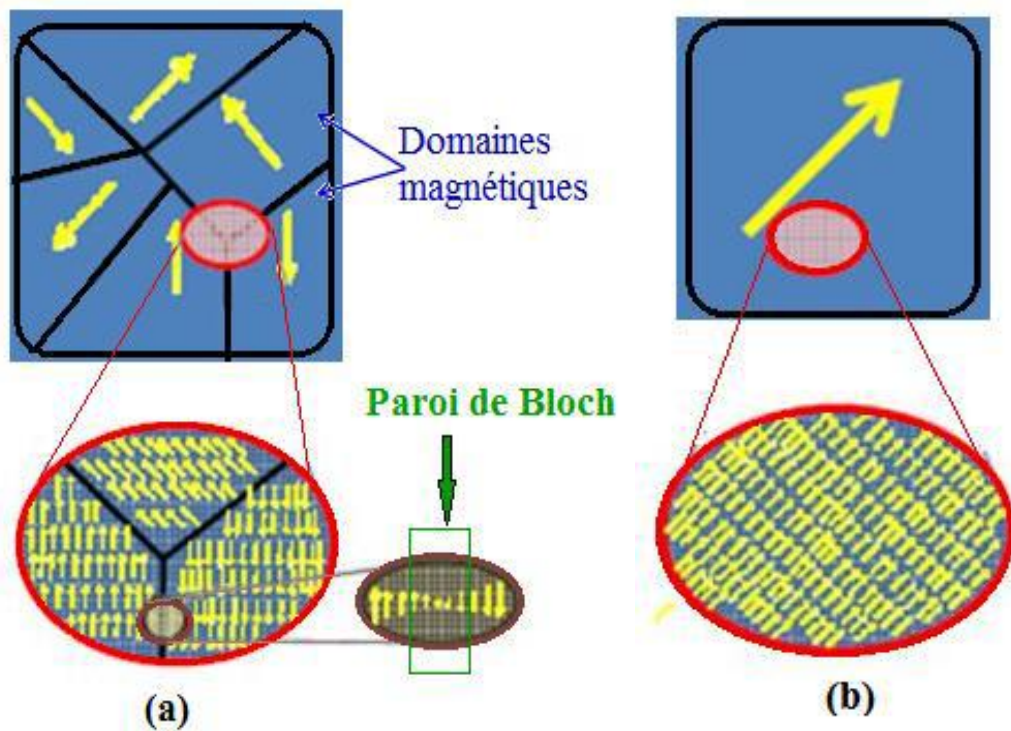


Figure .I.8: Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique :  
 (a) En l'absence de champ magnétique extérieur ;  
 (b) Après l'application de champ magnétique extérieur jusqu'à la saturation.  
 [49]

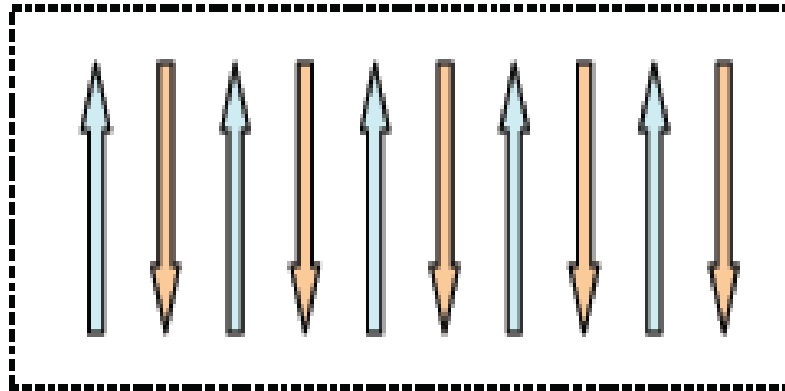


Figure . I.9 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique.

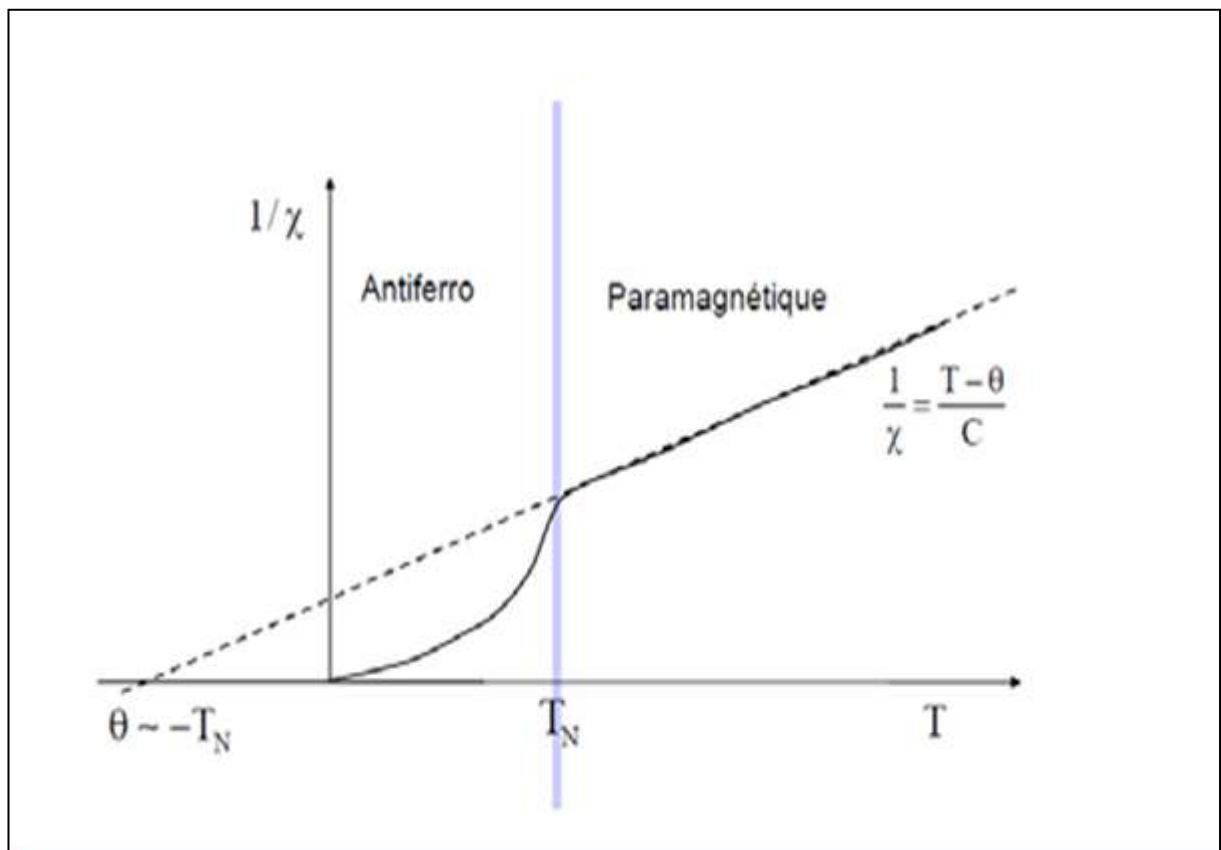
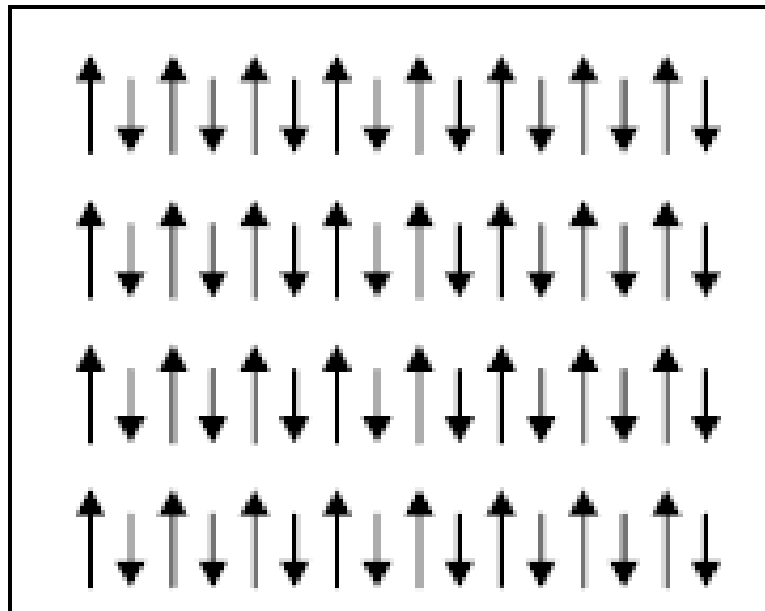


Figure .I.10: Variation de  $1/\chi$  en fonction de la température.

**c. Matériaux ferrimagnétiques**

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites tel que la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexa ferrites comme le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente, où il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus d'une température critique, dite température de Curie, l'ordre magnétique est perdu, le ferrimagnétisme disparaît et le matériau se comporte comme un paramagnétique (figure .I.11).

## Ferrimagnétique

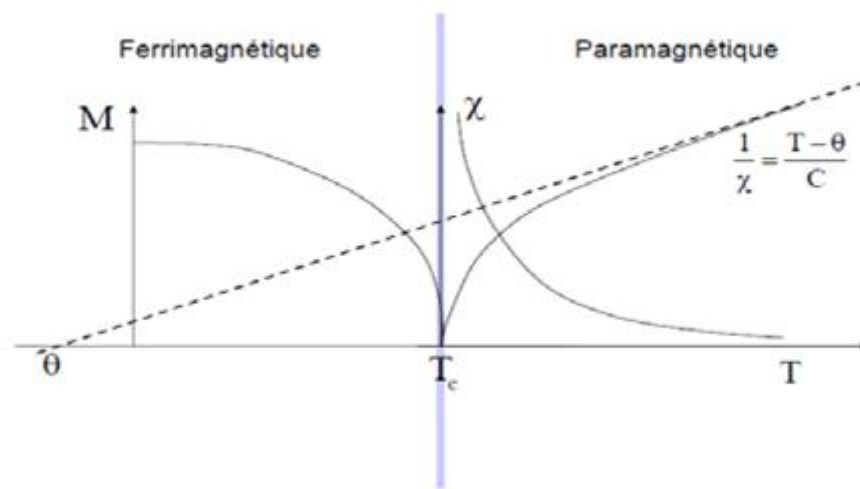


**Figure .I.11:** Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

On dit que le matériau est ferrimagnétique lorsque :

- Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite, le titan magnétite et les oxydes de fer ;
- Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Sur la courbe de la (**Figure.I.12**) représentant la susceptibilité en fonction de la température.



**Figure .I.12:** Variation de  $\chi$  en fonction de la température

La figure. I.13 résume illustration de la disposition des dipôles magnétiques dans cinq types de matériaux différents en présence ou en l'absence de champ extérieur appliqué.

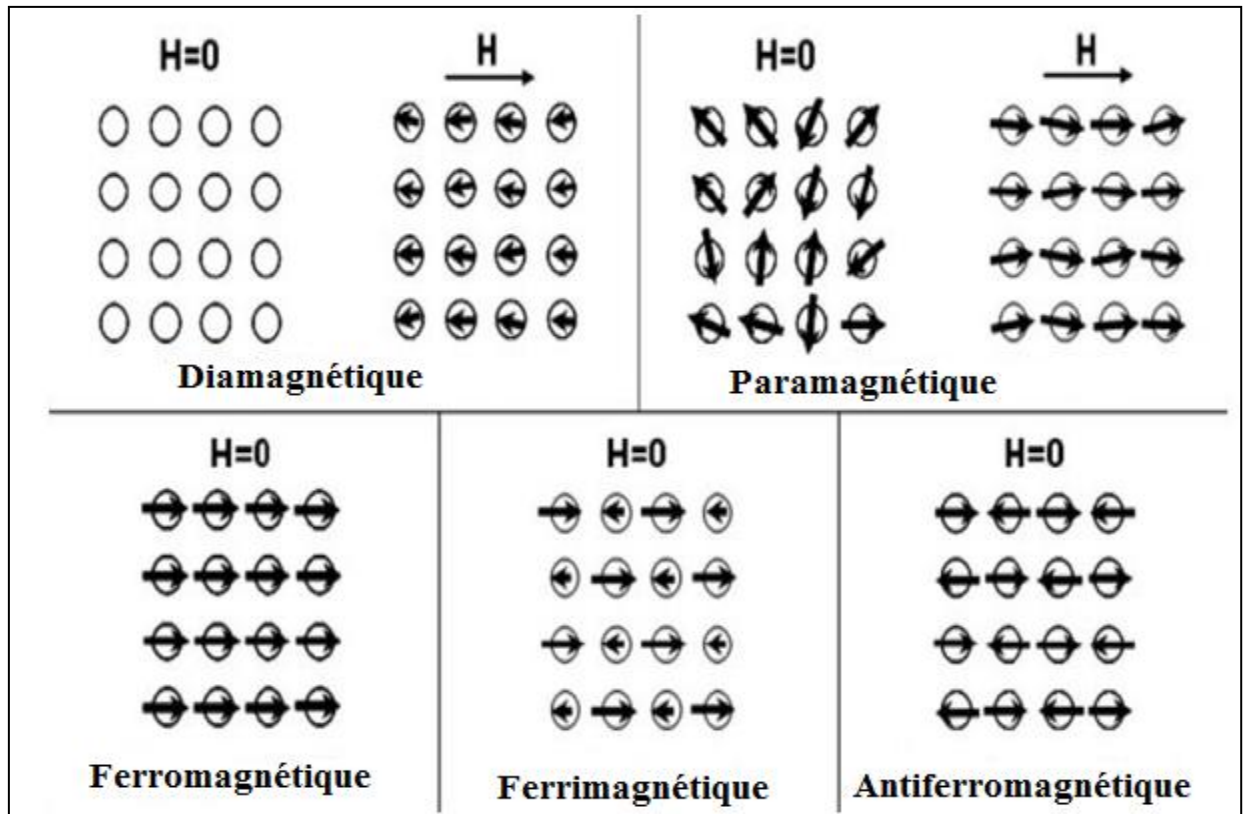


Figure. I.13 : Représentation de l'arrangement des dipôles magnétiques dans cinq types de matériaux différents en présence ou en l'absence de champ extérieur appliqué.

1 H	<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #f4a460; border: 1px solid black;"></span> Ferromagnétique <span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #ffff00; border: 1px solid black;"></span> Antiferromagnétique																2 He	
3 Li	4 Be	<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #ffff00; border: 1px solid black;"></span> Paramagnétique <span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #c8e6c9; border: 1px solid black;"></span> Diamagnétique										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #ff0000; border: 1px solid black;"></span> Ferrimagnétique										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	↓															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		

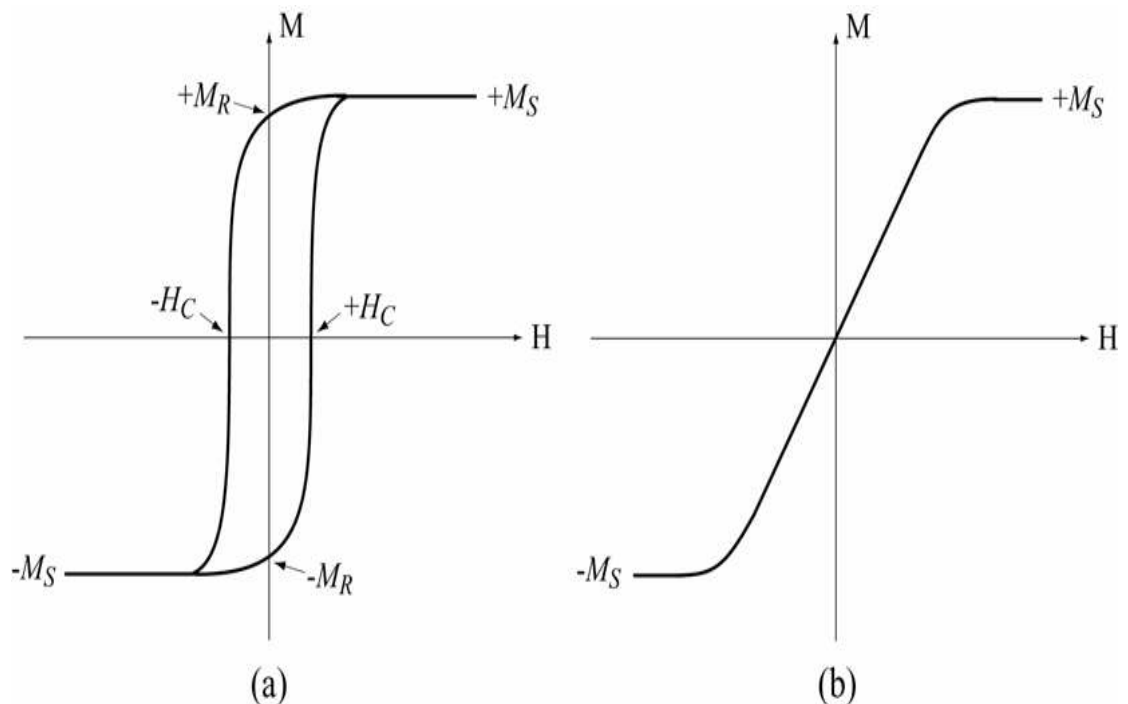
Figure .I.14 : Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante [50].

### I.7.2. Cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérèse appelé aussi courbe d'aimantation, illustre la relation existant entre l'aimantation ( $\mathbf{M}$ ) ou l'induction ( $\mathbf{B}$ ) en fonction du champ magnétique appliqué  $\mathbf{H}$  (figure .I.15). Il existe plusieurs types d'hystérésis selon les domaines, nous ne nous intéressons que des matériaux magnétiques. Le cycle d'hystérésis, est centré par rapport à l'axe des aimantations et toujours symétrique [51-53].

Les grandeurs caractéristiques d'un cycle d'hystérésis sont :

- La valeur de saturation : à ce point, l'aimantation atteint sa valeur maximale et  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_s$ , où  $\mathbf{M}_s$  permettra de calculer le moment magnétique ;
- La demi-largeur ou coercitivité : à ce point,  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$  pour  $\mathbf{H} = \pm \mathbf{H}_c$ , où  $\mathbf{H}_c$  est le champ coercitif d'aimantation.
- La demi-hauteur ou rémanence : au point  $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_r$ .  $\mathbf{M}_r$  est l'aimantation rémanente ;
- Le rapport  $\frac{M_r}{M_s}$  permet de différencier les directions d'aimantation dites faciles (figure .I.15.a) et difficiles dues à l'anisotropie magnétique (figure .I.15.b) [49].



**Figure .I.15 :** Cycles d'hystérésis réalisés suivant : (a) une direction facile ; (b) une direction difficile

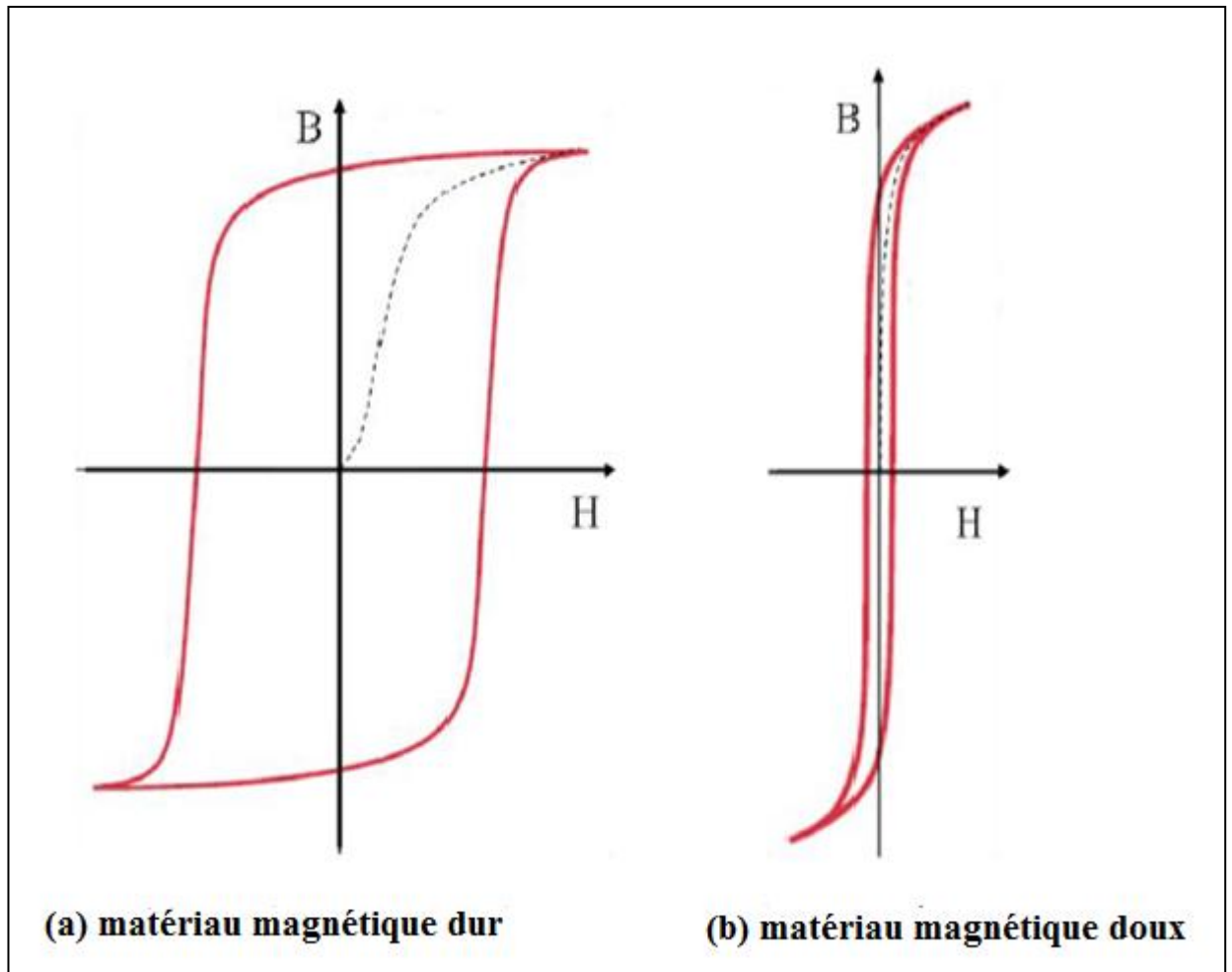
D'un point de vue pratique, et en se référant à la valeur du champ forcé  $H_c$ , on distingue deux grandes classes de matériaux magnétiques que l'on appelle les matériaux doux et durs (figure .I.16) [54].

Les matériaux magnétiques durs, ou les aimants permanents, ont un cycle d'hystérésis large, qui demeurent aimantées et après l'élimination du champ magnétique appliqué, ils gardent un champ coercitif grand supérieur à 106 A/m. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter.

Les matériaux doux qui s'aimantent et se désaimantent facilement, ont un champ coercitif plus faible inférieur à 1000 A/m et une forte perméabilité, ils sont utilisés en régime statique ou dynamique dans des applications électrotechniques.

La ligne pointillée indique la courbe de première aimantation et représente l'évolution du champ magnétique en fonction de l'induction magnétique. Elle est obtenue lors de la première aimantation du matériau et composée de trois zones [49] :

- Dans un premier temps, pour les faibles valeurs de l'induction magnétique, le champ magnétique augmente linéairement, de sorte que B est proportionnel avec H ;
- Dans un second temps, à partir d'une certaine valeur, le champ magnétique augmente moins vite, le matériau commence à se saturer, B n'est plus proportionnel avec H ;
- Pour des valeurs encore plus élevées de l'induction magnétique, le champ magnétique reste quasiment constant, le matériau est saturé.



**Figure. I.16 :** Cycle d'hystérésis pour : (a) un matériau magnétique dur ; (b) un matériau magnétique doux

### I.7.3. Superparamagnétisme

Ce phénomène, est un comportement des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, analogue au paramagnétisme d'un spin libre, a été analysé et nommé superparamagnétisme par Louis Néel. Il se produit lorsque le matériau est sous forme de petits grains ou nanoparticules et l'énergie thermique devient comparable à la barrière d'énergie d'anisotropie d'une particule magnétique, son moment magnétique va pouvoir passer d'une direction de facile aimantation à une autre par un mécanisme d'activation thermique (figure I.17) [55].

Pour passer d'une des directions de facile aimantation à l'autre, une énergie, appelée énergie de barrière  $E_B$  doit être fournie. En tenant compte de la taille des particules,  $E_B$  est très faible et en général de même ordre de grandeur, par rapport à l'énergie thermique  $kT$ . Dans ce cas, la probabilité de passage des spins d'une direction de facile aimantation à l'autre n'est plus nulle, donc, le système de spins va relaxer avec un certain temps caractéristique  $\tau$  [56], donne par la loi d'activation thermique [55]:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E_B / K_B T}$$

Où :

$\tau$  : Le temps de relaxation

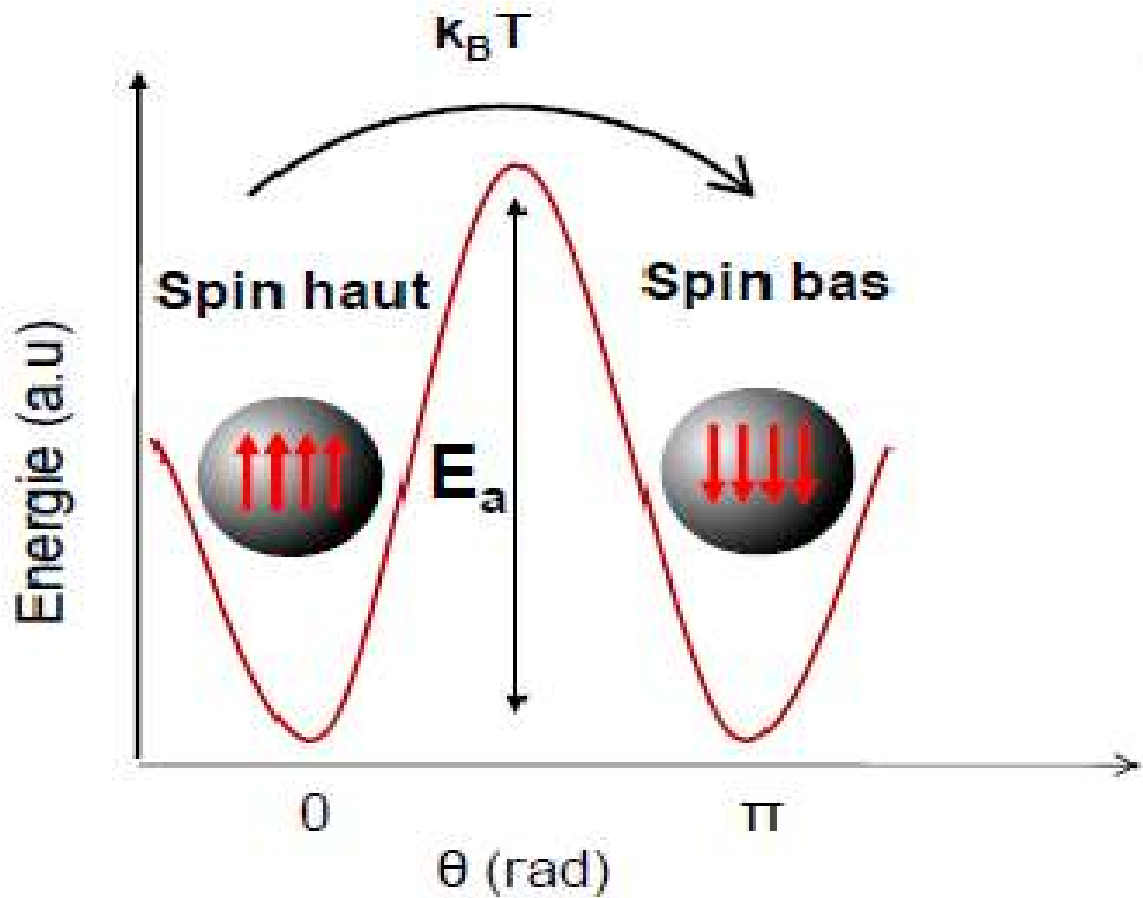
$\tau_0$  : Le temps de relaxation critique.

$K_B$  : Constante de Boltzman

$\Delta E_B$  : Energie de barrière

Si :

- $\tau \ll \tau_0$  : L'état magnétique est celui du corps massif.
- $\tau \gg \tau_0$  : L'état superparamagnétique.



**Figure .I.17** : Le passage de l'une des directions de facile aimantation à l'autre.

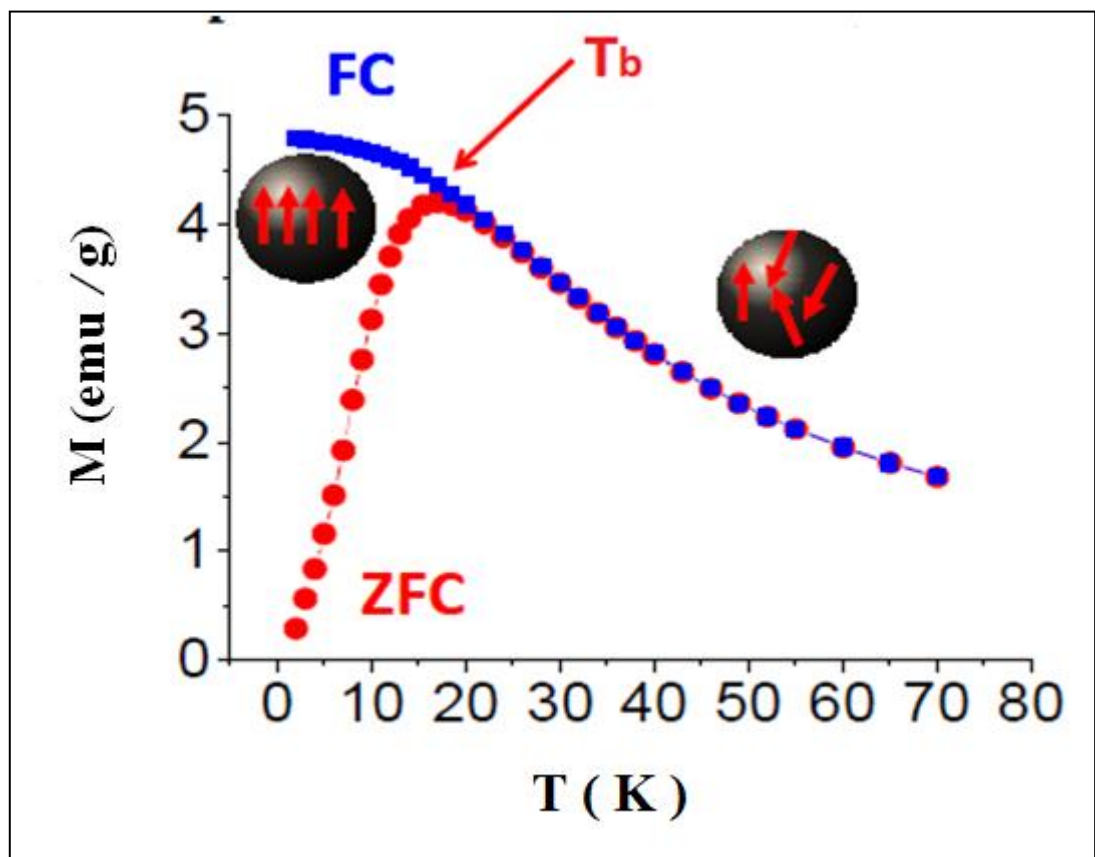
### I.7.4. Les courbes ZFC et FC

Les courbes ZFC et FC, sont des outils usuels utilisés pour déterminer les propriétés magnétiques des matériaux tels que l'énergie d'anisotropie magnétique. Les propriétés magnétiques peuvent être évaluées en mesurant l'aimantation  $M$  en fonction de la température sous ou sans un champ magnétique.

Tout d'abord, sans appliquer le champ magnétique, l'échantillon est refroidi jusqu'à basse température (2 K). Les particules sont alors dans un état bloqué et leur aimantation distribuée aléatoirement et de manière homogène dans toutes les directions de l'espace, où l'aimantation moyenne de l'échantillon est nulle, c'est ce qu'on appelle ZFC, qui est connu sous le nom Zero Field Cooled [57,58].

Ensuite un faible champ  $H$  appliqué pour rester dans l'hypothèse d'un régime de réponse linéaire où la susceptibilité magnétique ne dépend pas de champ magnétique  $H$ . Dans ce cas, un nombre croissant de particules passent de l'état bloqué à l'état superparamagnétique c'est ce qu'on appelle FC ou Field Cooled [57,58].

Les deux courbes (ZFC - FC) sont superposées sur la même courbe où la courbe ZFC présente un pic de susceptibilité à une certaine température  $T_{max}$  qui est assimilé à la température de blocage des nanoparticules (figure.I.18).



**Figure I.18 :** Variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique.

## *Chapitre II*

# *Oxydes de fer : propriétés et applications*

## II.1 Introduction

Les oxydes de fer se trouvent sous diverses formes dans notre environnement avec différentes compositions atomiques, configurations électroniques ou domaines de stabilité thermodynamique [59]. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est une étape très importante pour obtenir des matériaux plus efficaces et plus fiables.

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés générales des oxydes de fer, le concept et l'effet du dopage par différents éléments ainsi que les applications de ces oxydes.

## II.2. Structure cristalline des oxydes de fer

### II.2.1 Généralités

Il existe seize composés d'oxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2003), que l'on peut distinguer lié avec l'oxygène (O) ou un groupe hydroxyde (OH). Quant à l'hydroxyde, est lié à un groupement OH, ce qui donne deux composés [hydroxyde de fer(II) ou  $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ ; hydroxyde de fer(III) ou  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ ], alors que les oxydes-hydroxydes sont liés aux deux groupement (O et OH), ce qui donne huit composés, [Goethite ou  $(\alpha\text{-FeOOH})$ ; Akaganéite ou  $(\beta\text{-FeOOH})$ ; Lepidocrocite ou  $(\gamma\text{-FeOOH})$ ; La feroxyhyte ou  $(\delta\text{-FeOOH})$ ; Ferrihydrite ou  $\text{Fe}_5\text{HO}_8\text{4H}_2\text{O}$ ; FeOOH haute pression; Schwertmannite ou  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$ ]. Enfin, l'oxyde de fer donne les composés suivants : [Oxyde de fer (II), wüstite ( $\text{FeO}$ ); Oxyde de fer (II,III), magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); Oxyde de fer(III) ou  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ; Phase alpha (hématite) ou  $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ; Phase bêta ou  $(\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ; Phase gamma (maghémite) ou  $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ; Phase epsilon ou  $(\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ]. Lorsque le composé est sous la forme trivalente, il est ferrique, où les atomes de fer sont liés à l'oxygène.

La structure des oxydes de fer dépend de la diffusion des ions, l'adsorption des ions, possibilité de déshydratation, processus de transport et des réactions chimiques à la surface. Une des caractéristiques majeures est la supersaturation en ions ferriques, oxygène ou hydroxyde dans la solution, permettant ainsi un taux de croissance du cristal important. La plupart des oxydes de fer, ont une structure cristalline où le degré de la structure ainsi que la taille des cristaux dépend des conditions de formation.

Il existe deux systèmes de représentation de la structure cristalline des oxydes de fer, l'un dans l'arrangement spatial des anions et l'autre selon le type d'assemblage spatial à partir du cation (octaédrique ou tétraédrique). Seuls la ferrihydrite et la schwertmannite ont une structure cristalline faible, ce qui en fait d'elles des oxydes instables [59].

### II.2.2 diagramme de phase

Le fer est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 26$  ou sa structure électronique est  $[\text{Ar}]3d^64s^2$  et il est caractérisé par deux degrés d'oxydation stables **+II** et **+III**. On le trouve dans la nature sous forme de complexes moléculaires, de colloïdes, d'oxydes et d'hydroxydes [60-62]. Par ailleurs, l'atome de fer est présent dans les composants biologiques comme l'hémoglobine. Il est largement utilisé dans divers domaines tels que : la métallurgie, les pigments colorés, les matériaux magnétiques, catalyseurs [60-61].

La figure II.1 représenté le diagramme de la phase oxyde de fer, où l'on voit qu'en dessous de  $560\text{ C}^\circ$ , la phase  $\text{FeO}$  n'est pas stable, mais la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut coexister avec la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}$ . La phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se transforme spontanément en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  lorsqu'il est laissé à l'air, cette réaction est très lente à température ambiante mais la cinétique de la réaction devient beaucoup plus favorable dès que la température s'élève, ce qui rend la détermination de la température de Curie assez délicate puisqu'il est nécessaire de contrôler précisément la pression partielle d'oxygène au cours de la mesure [63].

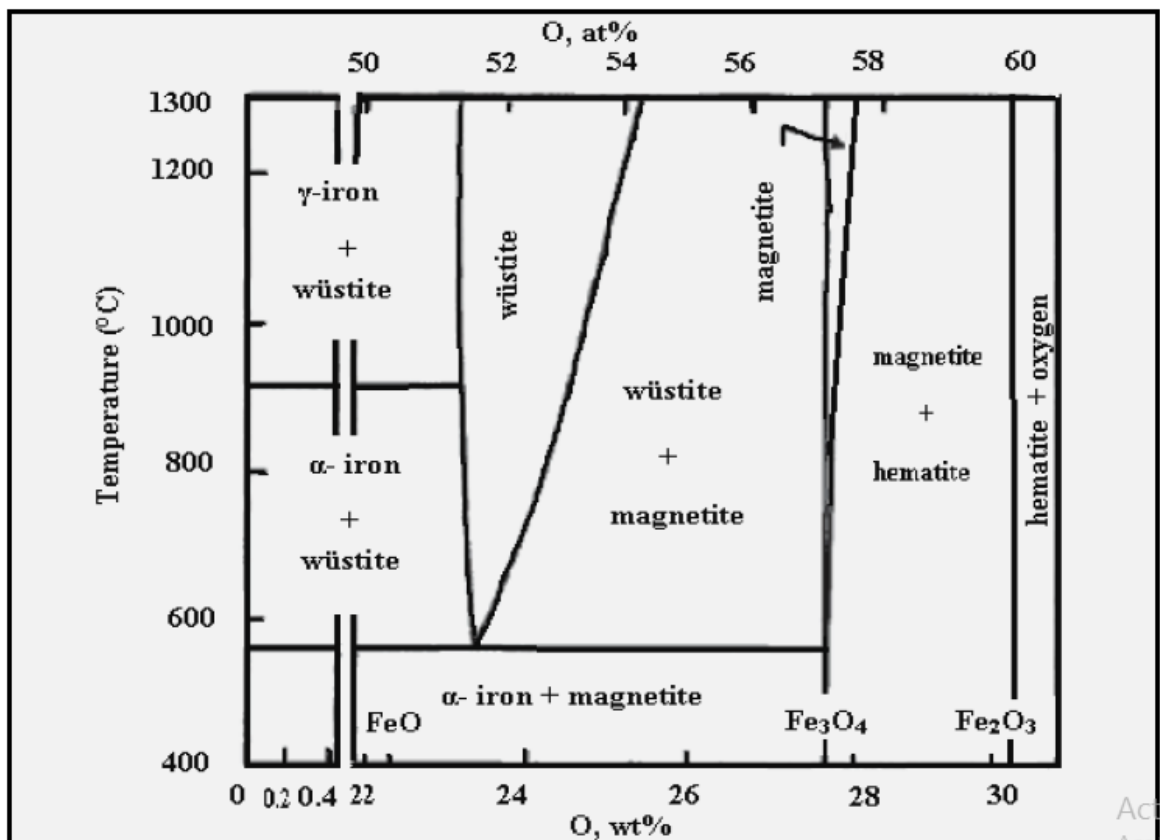


Figure II.1 : Diagramme de phase de fer et de ses oxydes [63].

### II.2.3 Structure de la phase Hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'hématite de couleur rouge sang est un minéral précieux et l'un des plus anciens oxydes de fer minéraux connus, répandus dans les roches et les sols. L'hématite apparaît isolée dans une pâte microlithique de roches volcaniques et sous forme de grains fins dans la structure granulaire des roches plutoniques, ou encore sous forme d'inclusions dans des cristaux.

L'hématite est connue sous d'autres noms tels qu'oligiste, du grec oligos, l'oxyde de fer (III), l'oxyde ferrique, l'ocre rouge et le minéral de rein et souvent le produit final des transformations d'oxydes de fer.

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de fer est le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Les défauts structuraux dans la phase hématite ont été étudiés, mais certains auteurs (Catlow 1988)[64] ont montré que cette phase peut présenter un défaut d'oxygène, qui pourrait conduire à une phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>.

La figure .II.2 représente la structure cristalline de l'hématite qui est similaire à la phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où le réseau des atomes d'oxygène forme pratiquement un assemblage hexagonal compact avec des paramètres de maille  $a = b = 0,504$  nm et  $c = 1,377$  nm où les cations Fe<sup>3+</sup>, occupant deux sites octaédriques sur trois, alors que chaque cation est entouré de 6 anions d'oxygène (O<sup>2-</sup>) [65-69].

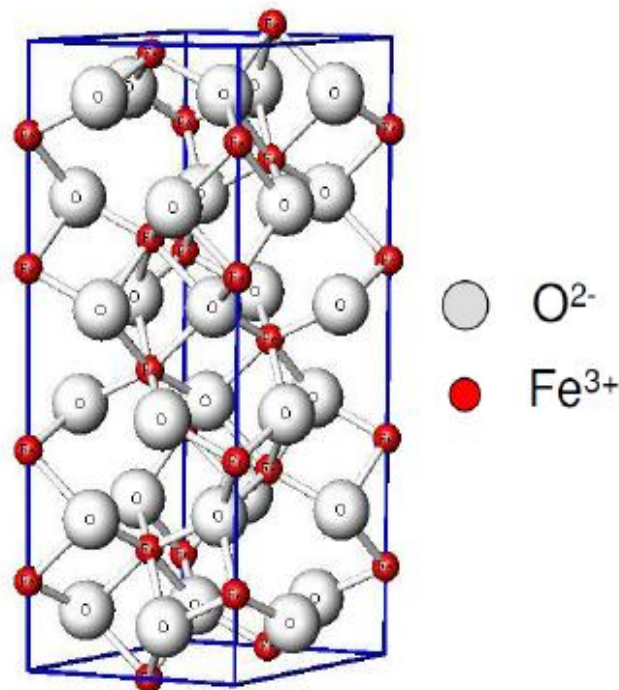


Figure .II.2 : Structure cristalline de la phase l'hématite.

### II.2.4 Structure de la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnétite)

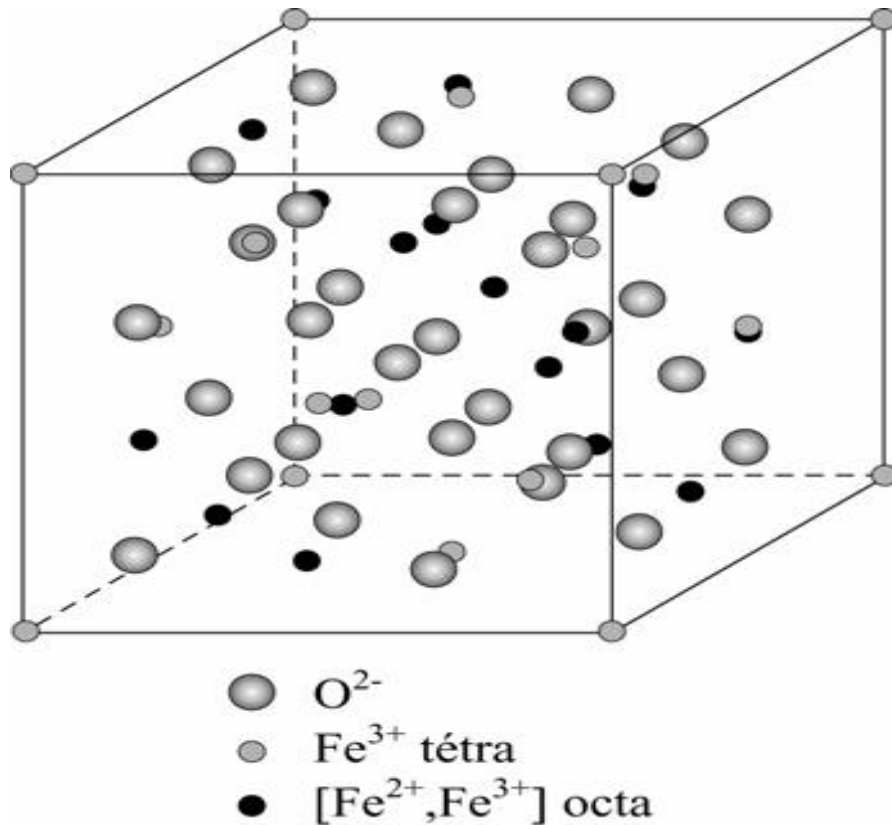
La magnétite, du nom grec magnès (aimant), est un minéral noir important contenant à la fois les ions Fe<sup>+2</sup> et les ions Fe<sup>+3</sup>. Dans la nature, on le trouve sous la forme de titanomagnétites (Ti<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>), où il est responsable des propriétés magnétiques des roches [70].

La pierre des carrières de Magnésie, ou magnétite, est sûrement le plus ancien élément magnétique connu découvert par Thalès de Milet, il y a plus de 2500 ans. La magnétite est connue sous d'autres noms tels que l'oxyde de fer noir, le minerai de fer magnétique, fer (II, III) oxyde et ferrite ferreux [70].

La magnétite est répandue dans trois types de roches : magmatiques, métamorphiques et sédimentaires. La magnétite minérale est omniprésente et attachée aux roches magmatiques basiques ou ultrabasiques (pauvres en silicium), mais elle peut être concentrée en grandes couches en raison de sa cristallisation tardive dans un bain de magma et de sa densité relativement élevée. Elle apparaît aussi, pour la même raison, dans des veines hydrothermales injectées de fluide résiduel de magma plus granitique (plus riche en silicium). Dans les roches métamorphiques, elle cristallise dans les skarns, formés au contact d'intrusions souterraines, accompagnée de grenat (grossulaire, andradite) ou de pyroxène (diopside). Dans les roches sédimentaires, la magnétite peut former de grandes accumulations dans des sables alluvionnaires ou marins, où elle se concentre en raison de sa densité et de sa faible altération [70].

La structure cristalline de la magnétite, de type spinelle, est basée sur un arrangement des ions oxygène en mailles cubiques à faces centrées, les ions fer occupant certains sites interstitiels. La figure .II.3 représente une maille cubique à faces centrées, où des sites octaédriques occupés par des ions Fe<sup>+2</sup> et ions Fe<sup>+3</sup>, entourés par six ions oxygène, se trouvent dans les angles et au centre de la maille, alors que les sites tétraédriques ne sont occupés que par des ions Fe<sup>+3</sup> [70,71].

En dessous d'une température d'environ 120K, la magnétite subit une transition de phase appelée par transition de Verwey, qui se traduit par modification de plusieurs propriétés, et dans lequel la conductivité électrique diminue [71].



**Figure .II.3:** Structure cristalline spinelle de la phase  $Fe_3O_4$ .

### II.2.5 Structure de la phase Maghémite ( $\gamma-Fe_2O_3$ )

La maghémite, est un minéral rouge-brun. Dans la nature, on le trouve sous la forme cristalline  $Fe_2O_3$ . Elle est étroitement apparentée au  $Fe_3O_4$ , puisqu'elle cristallise uniquement sous forme de polycristal, dans le même réseau spinelle et peut être considérée comme une forme non stœchiométrique de la magnétite, dans laquelle un atome de fer sur neuf a été remplacé par une lacune (figure .II.4). La présence de lacunes cationiques ordonnées dans la maghémite se traduit par la cristallisation dans le système quadratique de groupe  $P4_12_12$  et de de paramètres  $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $c = 3 \cdot a = 25.05 \text{ \AA}$  [65-69].

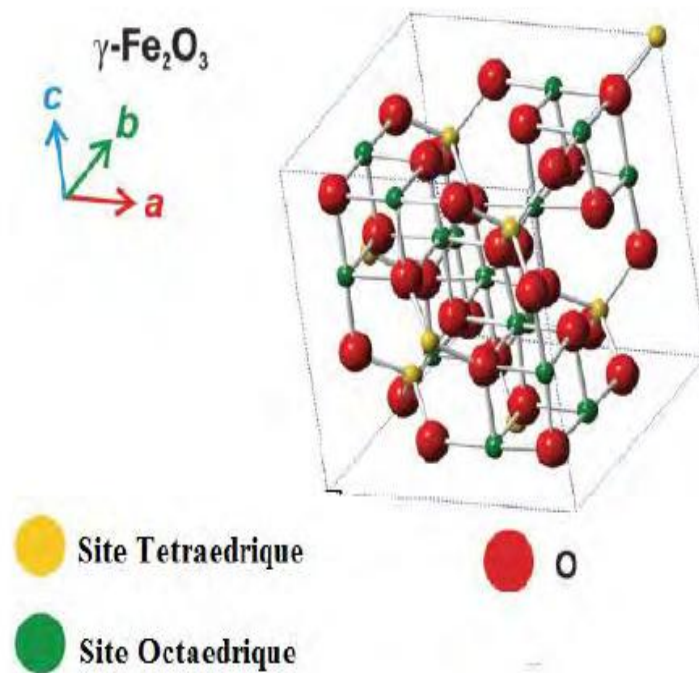


Figure .II.4: Structure cristalline de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

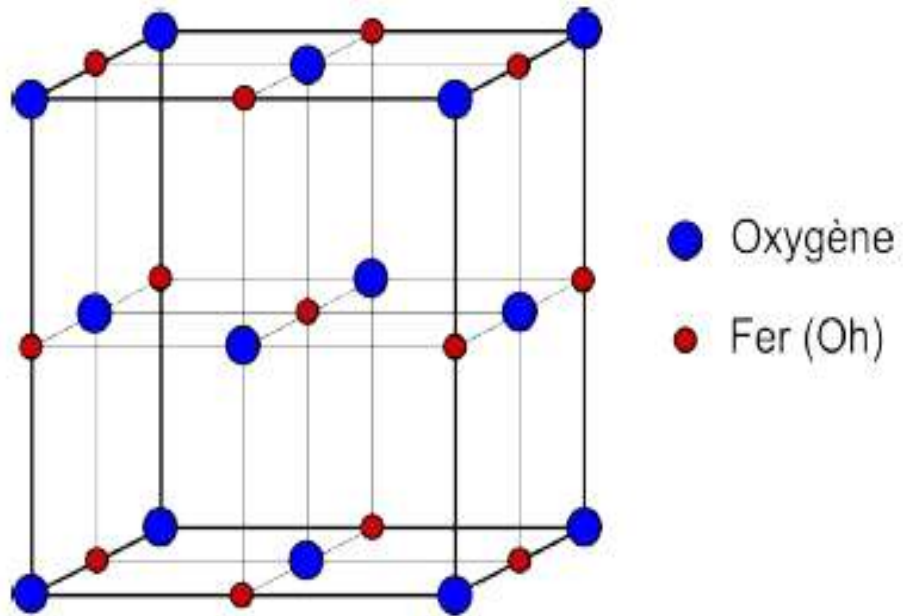


Figure .II.5: Minerai de maghémite.

### II.2.6 Structure de la phase FeO (Wustite)

La wustite possède une structure cubique à faces centrées de type NaCl (figure .II.6 ) avec un paramètre de maille  $a = 0,431\text{nm}$ . On peut représenter cette structure par deux sous-réseaux à faces centrées d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et d'anions  $\text{O}^{2-}$ . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent seulement des sites octaédriques. À température ambiante, la phase FeO très fortement métastable, et souvent obtenu sous forme sous-stoechiométrique  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , où le paramètre de maille diminue lorsque que  $x$  augmente [41, 72-75] -

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'une sous-stœchiométrie induit la création d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  afin d'assurer la neutralité électrique qui peut migrer en sites interstitiels d'environnement tétraédrique. Les défauts de la structure ainsi obtenus ressemblent une fraction de maille de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [41, 72-75] -



**Figure .II.6:** La maille de la wustite FeO stœchiométrique.

### II.2.7 Structure des ferrites spinelles

Les ferrites sont essentiellement étudiées pour leurs propriétés magnétiques, ainsi que photocatalyse. L'utilisation en photocatalyse est due au fait que différents ions peuvent être introduits en substitution des ions Fe(II) et Fe(III), ce qui permet d'obtenir des propriétés de semi-conductrices électriques très variées et des valeurs de bandes interdites ajustables. Ainsi, la réactivité peut être modifiée par rapport à la lumière du soleil.

Les ferrites spinelles, sont des oxydes répondant à la formule  $AB_2O_4$ , où **A** est un métal bivalent tel que le Fer, Magnésium, Zinc, Manganèse, Cobalt et Nickel et **B** un métal trivalent tel que le Fer, Aluminium, Chrome, Vanadium, Gallium et Indium [76].

La structure de ces ferrites spinelles (figure .II.7), est formée d'un assemblage régulier de cubes à faces centrées avec un arrête  $a = 0,839$  nm, matérialisés par les ions oxygène, où les ions  $Fe^{2+}$  et les ions  $Fe^{3+}$  en l'occurrence d'occupée les interstices, c'est-à-dire les sites octaédriques, alors que l'autre moitié des ions de  $Fe^{3+}$  occupent les sites tétraédriques de cet assemblage. Une telle structure est dite " spinelle inverse " et s'écrit plus précisément  $Fe^{3+}(Fe^{2+}.Fe^{3+})O_4$  [76].

Les atomes de fer peuvent être remplacés partiellement par du titane (Ti) dans ce cas la structure ( $Fe^{2+}_2 Ti^{4+}O_4$ ) est dite titanomagnétite et plus riche en titane, ou par du chrome (Cr), formant alors la chromomagnétite, ou encore par d'autres ions [76 -80].

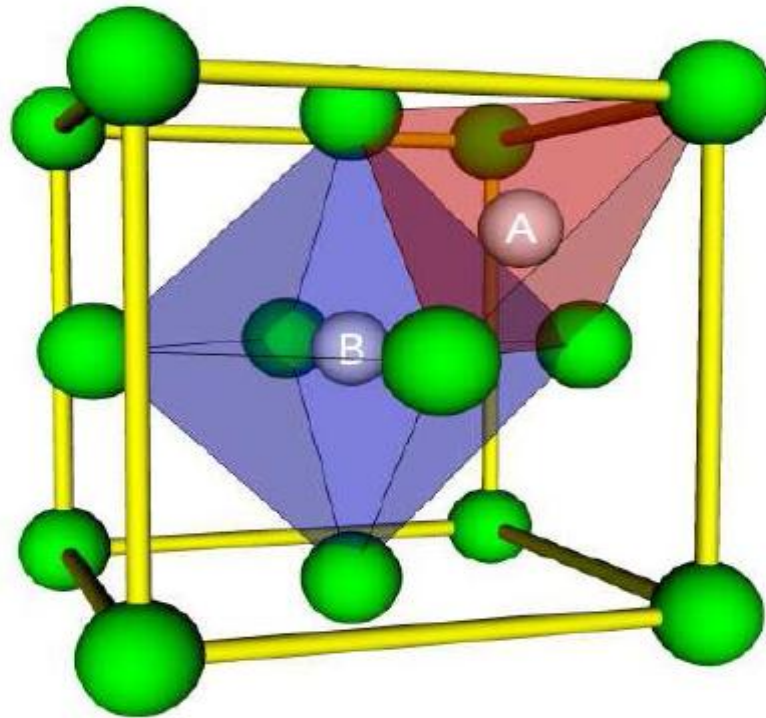


Figure .II.7: Structure spinelle.

## II.3. Propriétés des oxydes de fer

### II.3.1. Propriétés mécaniques

Les oxydes de fer ont généralement un double rôle, d'une part il peuvent être abrasif, et donc source d'endommagements, et d'autre part des lubrifiants et donc source de protection. Nous mentionnons quelques propriétés mécaniques des oxydes de fer.

La dureté de la phase FeO est inversement proportionnelle avec la température et la durée d'application de la charge. Quant à la viscoplasticité est directement proportionnel avec la température et inversement proportionnelle avec le frottement. À haute température, une couche de FeO se forme avec un épaisseur important, qui permet de prendre en charge les efforts de cisaillement, et conduit à réduire le frottement et l'usure [81].

L'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), est l'oxyde le plus dur parmi les oxydes de fer. Vu son caractère abrasif, l'hématite joue un rôle important dans la dégradation des surfaces par usure abrasive [81]. À haute température, l'hématite peut considérablement augmenter le frottement et l'usure [82, 83]. Pour la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), joue le rôle de lubrifiant et limite ainsi le frottement et le taux d'usure.

Le comportement en usure des oxydes dépend à la fois de l'épaisseur et de l'adhérence des couches d'oxydes [84, 85]. Il est admis que le coefficient de frottement et l'usure décroissent quand l'adhérence des oxydes augmente et leurs épaisseurs diminuent [86].

Dans le cas où les oxydes de fer formés ont une bonne ductilité et que les particules ainsi créées ne sont pas abrasives, leur présence va favoriser l'usure par l'adhésion.

En ce qui concerne la ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), possède une bonne stabilité mécanique [29].

Le tableau 1, regroupe les valeurs de la dureté des oxydes de fer mesurées à l'air ambiant.

**Tableau II.1 :** Dureté des oxydes de fer à l'air ambiant [87].

Oxydes	FeO (Wustite)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hématite)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Magnétite)
Dureté (Hv)	270- 300	1030	420- 500

### II.3.2. Propriétés électriques

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes des cations, c'est-à-dire ceux places dans les couches périphériques où deux grandes théories limites peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs ou la théorie des bandes et la théorie des électrons localisés . Au sein des oxydes à bases de fer, les orbitales de plus haute énergie ont un rôle dans les mécanismes de conduction électronique [88].

La configuration électronique de l'atome de fer s'écrit  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ , et celles de ses deux états d'oxydation  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  s'écrivent respectivement  $[\text{Ar}] 3d^6$  et  $[\text{Ar}] 3d^5$ . La structure électronique  $\text{O}^{2-}$  est  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$  où les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de  $\text{Fe}^{3+}$  [88].

Lorsque le nombre d'électrons du niveau  $d$  est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et alors les orbitales  $d$  sont 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 [88].

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. II.8) où cette interaction entre le réseau et la charge réduit l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Comme la localisation des charges sur un seul site du réseau conduit à la création d'un puits de potentiel, leur mobilité nécessite l'apport d'une énergie d'activation. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge 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 forte, plus le polaron formé est localisée [88].

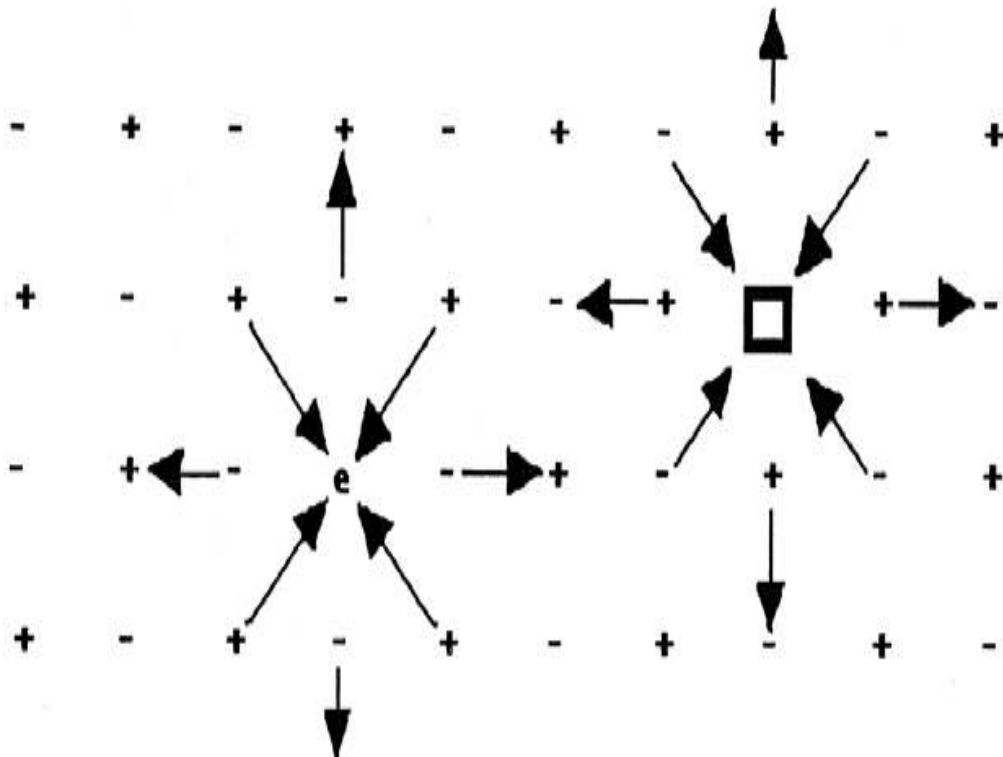


Figure .II.8: Formation d'un polaron [88].

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , qui se répartissent sur des sites interstitiels du type octaédrique (Oh). La teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  variant entre 1/3 des atomes de fer (Fe) pour la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'oxygène (O) pour la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

D'après Verwey [89, 90], au sein des spinelles la conduction se fait par un saut de petits polarons entre les sites équivalents et les sites voisins. 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 la forme spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  occupant les sites (Oh).

La résistivité des ferrites spinelles est d'environ  $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$  pour la magnétite semi conductrice et  $10^{19}\Omega\cdot\text{cm}$  pour la maghémite isolante [91].

La wustite est un semi-conducteur de type *p*, dont sa non stœchiométrie est l'origine des propriétés de semi-conduction, la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et de lacunes autorisent les sauts de charges soient entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , ou en faisant intervenir les lacunes, ces dernières peuvent accepter un électron. Par conséquent, la conductivité de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  augmente avec la température. Alors que la phase stœchiométrique  $\text{FeO}$  est isolante avec une bande interdite égale à 2.4 eV,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  possède une résistivité relativement faible, de l'ordre de 0.1  $\Omega\cdot\text{cm}$ , avec une dépendance à la température [92].

Il faut bien noter que l'ordre magnétique, la pression et les joints de grains sont des paramètres qui influencent sur la conduction des ferrites spinelles [88].

### II.3.3. Propriétés optiques

Comprendre les propriétés optiques de l'oxyde de fer nécessite de connaître les propriétés de la structure électronique, permettant d'étudier les niveaux d'énergie puis de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanoparticules [93].

Les plaquettes d'hématite, d'épaisseur de 500 Å, ont été mesurées par un spectromètre d'absorption d'une longueur d'onde 564 nm, où ils ont trouvé que la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est de l'ordre de 2,2eV. Avec des nanoparticules de tailles plus petites, un décalage progressif vers le bleu est attendu [65-69].

La phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , est un isolant ferrimagnétique dont la bande d'énergie interdite est égale à 2.5 eV. D'une façon globale, on peut considérer que les oxydes de fer, excepté la magnétite, peuvent être des semi-conducteurs où leur gap est inférieur à 5 eV, ou comme des isolants, leurs gaps supérieurs à 2 eV [93]. La structure de la magnétite explique certaines propriétés telles que l'isotropie optique où la lumière se propage dans le minéral de la même manière, quelle que soit la direction d'incidence [93].

### II.3.4. Propriétés magnétiques

Le ferromagnétisme de la magnétite, est dû aux atomes de fer chacune de ces derniers possèdent un moment magnétique électronique, appelé spin. Ces moments magnétiques interagissent et tendent à s'aligner dans la même direction et le même sens, ce qui induit une aimantation globale spontanée qui est stable à basse température. À une certaine température, dite température de Curie (858K), l'agitation thermique détruit l'ordre magnétique, la magnétite devient paramagnétique, dans ce cas la magnétite n'est plus un aimant naturel, mais elle retrouvera ses propriétés, si elle est placée dans un champ magnétique extérieur suffisant [93].

La maghémite a une structure plus stable [58-59] et elle a une grande importance technologique, car elle utilise souvent des cristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de plus, elle présente un comportement ferrimagnétique à haute température de Curie (900K). L'ensemble de ses propriétés magnétiques est gouverné par un super échange antiferromagnétique entre sites tétraédriques et sites octaédriques, où le moment magnétique de la maghémite est  $1.18 \mu\text{B}$  par atome de fer, soit une réduction de 17% de l'aimantation par unité de volume par rapport à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [93].

Les propriétés magnétiques de la phase hématite sont étroitement liées à la morphologie et à la taille des nanoparticules. L'hématite a une température de Neel (TN) égale à 955 K. A une température de 260 K, dite température murine (TM), l'hématite subit une transition de phase, c'est le produit de la combinaison d'une anisotropie magnétique cristalline et d'un dipôle de signe opposé. Il en résulte, au-dessus de la température de Morin (TM), une rotation de  $90^\circ$  de l'ensemble des rotations qui s'alignent dans les plans (0001). Le comportement ferromagnétique de l'hématite est dû à une légère perturbation de l'axe de spin par dès l'antiparallélisme [65-69].

D'autre part, à basse température le FeO est antiferromagnétique, c'est-à-dire que les moments portés par les spins des cations  $\text{Fe}^{3+}$  s'alignent d'une manière antiparallèle et s'annulent. Au-delà de la température de Néel égale à 198 K, l'agitation thermique brise l'alignement des moments, le FeO devient paramagnétique. Cependant, Kim et Oliviera [94] caractérisent une couche de wustite avec des propriétés ferrimagnétiques. Ils soulignent la possibilité de la formation des clusters dans la FeO non stœchiométrique telle que ceux présentés par Koch et Cohen [95]. La formation de ces clusters de structure proche de celle des spinelles expliquera ses propriétés ferrimagnétiques, comme dans la magnétite. Pour la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , est la plus étudiée dans la littérature car elle possède une forte anisotropie magnétique, une haute coercivité à température ambiante ainsi qu'une aimantation modérée à saturation [92].

## II.4. Effet du dopage dans les oxydes de fer

### II.4.1. Généralités

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'une substance étrangère avec de petites quantités. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage des électrons ou des trous, dans le but de perfectionner ses propriétés, par exemple augmenter la conductivité superficielle ou améliorer la stabilité physique des matériaux céramiques. Les atomes étrangers sont "incorporés" dans le réseau cristallin du matériau. Les inclusions ainsi générées dans le réseau cristallin confèrent au matériau les nouvelles propriétés souhaitées.

Le dopage peut être réalisé de deux manières différentes :

- a. **Dopage de type n** : consiste à introduire dans le matériau des impuretés (atome) de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont négativement chargés ;
- b. **Dopage de type p** : qui consiste à introduire des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Les dopages dans les oxydes de fer ont concerné principalement la phase hématite et magnétite.

### II.4.2. Effet de dopage dans la phase hématite

Le dopage de la phase hématite avec le cadmium et le phosphate montre que les précipités formés ne contiennent aucune trace d'impuretés de cadmium. De plus, ils ont constaté que l'augmentation relative de la concentration de phosphate, induit la formation de la phase de transition du type akaganéite, qui semble directement corrélée avec le retard de la cristallisation de l'hématite. En outre, l'augmentation relative de la concentration des anions phosphates a un effet prédominant pour le changement morphologique des particules de fuseau à pseudo-sphère et de nanotube à nano-anneau [100].

De nombreux travaux ont traité l'influence des dopants tels que silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ), étain ( $\text{Sn}^{4+}$ ), titanium ( $\text{Ti}^{4+}$ ) et zirconium ( $\text{Zr}^{4+}$ ) sur des nano-tiges d'hématite où ils ont trouvé des améliorations de la densité du photo-courant [101]. En outre, le dopage avec aluminium et zirconium augmente la surface spécifique et le volume des pores des catalyseurs de la phase  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dechao Wang et al, ont montrés que la surface spécifique est la plus élevée que le volume des pores et les catalyseurs  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopés présentent une meilleure performance catalytique que les catalyseurs  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  purs [102].

### II.4.3. Effet de dopage dans la phase magnétite

L'augmentation de la concentration de cérium dans la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , diminue la valeur de la magnétisation de saturation ( $M_s$ ) [103]. En outre, B.E. Monarrez-Cordero et al, ont montré que le dopage avec l'aluminium dans la phase magnétite, améliore une morphologie poreuse et diminue le temps d'adsorption [104].

Laura Bissoli de Mello et al, ont constaté que l'insertion de manganèse dans la structure de magnétite, entraîné une augmentation significative de magnétisation par saturation du matériau. En outre, l'insertion de zinc favorise également l'augmentation de la magnétisation de saturation en faible concentration. Ils ont également remarqué qu'en ajoutant du zinc à la composition, il réduit le taux d'hyperthermie du matériau, tandis que le manganèse, l'augmente significativement, car ce dernier est considéré comme un bon réchauffeur pour l'hyperthermie[105].

Une étude catalytique a confirmé que la substitution du cobalt dans la phase magnétite améliore la réactivité de cette dernière, et cette activité catalytique peut être significativement améliorée en augmentant le taux de substitution du cobalt dans la magnétite [106].

D'une autre part, l'étude de p. Emil et al, sur l'effet du dopage par cobalt en teneur faible et élevé, sur les propriétés magnétiques montre un comportement super-paramagnétique dominant ainsi que des propriétés ferromagnétiques [107].

En ce qui concerne l'effet du dopage sur les propriétés électriques, des résultats électrochimiques indiquent que la combinaison du dopage  $\text{Zn}^{2+}$  et du revêtement de carbone améliore la conductivité électrique et ionique, ce qui conduit finalement à de meilleures performances électrochimiques [108]. D'un autre côté, le changement de résistivité électrique est attribué à la localisation de charge sur l'octaèdre qui dépend du dopage de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec du cuivre [109].

## II.5 Applications d'oxydes de fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer représentent de bons nanomatériaux, grâce à leurs tailles extrêmement petites ainsi qu'à leurs diverses propriétés telles que magnétique, électrique, optique et réactive qui permettent plusieurs domaines d'application, tels que la biomédecine, le traitement des eaux, la catalyse, les capteurs de gaz, les accumulateurs lithium-ions, la décoration et le cosmétique.

### II.5.1 Applications biomédicales

Les nanoparticules d'oxyde de fer, ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés super-paramagnétiques et de leurs applications biomédicales, et les développements

récents dans la préparation de nanoparticules d'oxyde de fer par décomposition thermique de sels carboxyliques de fer ont considérablement amélioré la qualité des nanoparticules d'oxyde de fer conventionnel, en termes dimension et de structure cristalline [57].

À l'aide d'une stratégie exclusive de revêtement polymère monocouche, les nanoparticules d'oxyde de fer hydrophobes et organiques ont été converties avec succès en nanoparticules d'oxyde de fer hydrosolubles et bio-accessible. La grande stabilité de ces derniers dans des conditions difficiles de pH élevé et de la température élevée permet la liaison de ces nanoparticules avec d'autres biomolécules [58].

D'autres revêtements biocompatibles *in vivo*, ont été également développés, notamment des polysaccharides (par exemple la dextrine) et des molécules lipidiques, résultant des nanoparticules entièrement formées à partir de matériaux approuvés par la Food and Drug Administration des États-Unis [57,58].

L'amélioration de la qualité des nanoparticules d'oxyde de fer organiques et hydrosolubles ouvre la voie au développement d'applications basées sur les nanoparticules d'oxyde de fer, par exemple:

- Comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ;
- En tant que transporteurs de médicaments pour leur livraison de médicaments spécifiques ;
- Comme porteurs de gènes pour la thérapie génique ;
- Comme agents thérapeutiques pour les traitements du cancer à base d'hyperthermie ;
- Comme sondes de détection magnétique pour les diagnostics *in vitro* (IVD) ;
- Nanoparticules pour la production de vaccins et d'anticorps.

Les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être utilisées comme véhicules pour l'administration ciblée de médicaments aux tissus et cellules endommagés. Ce concept n'est pas nouveau, et il y a eu de nombreuses études visant à établir un lien entre les caractéristiques physiques et chimiques uniques des nanoparticules d'oxyde de fer et la capacité d'administrer un médicament ou une autre substance active à une partie précise de l'organisme [110-112].

### **II.5.2 Applications au traitement des eaux usées**

La protection de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeures actuelles dans la mesure où sa dégradation, sa pollution et ses modifications ont atteint des proportions importantes à l'échelle mondiale. Cette prise de conscience sur la pollution se traduit sur le terrain par différentes actions telles que la gestion des effluents (métaux lourds, matières organiques) issus des eaux usées. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont utilisées dans le

domaine du traitement des eaux usées comme des adsorbants des métaux lourds et des polluants organiques. Elles présentent un post traitement facilité par une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique [113].

### II.5.3 Applications catalytiques

Étant donné que la pollution par les métaux lourds a été l'un des problèmes environnementaux les plus graves au cours des dernières années, diverses méthodes d'enlèvement des métaux lourds des eaux usées ont été étudiées. Par conséquent, une attention considérable a été accordée à l'élimination des métaux lourds tels que les ions  $Pb^{2+}$ , les eaux usées industrielles, en utilisant un processus d'adsorption avec différents adsorbants, comme le charbon actif, les adsorbants polymériques, les oxydes métalliques et les bio adsorbants [114]. Parmi eux, les adsorbants basés sur des nanomatériaux magnétiques tels que le maghémite ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) avec une taille de particules de 60 nm, ont été distingués en raison de leurs propriétés uniques telles que le rapport surface-volume, la consommation réduite de produits chimiques et l'absence de polluants secondaires [115].

### II.5.4. Application aux capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés de matériaux capables de réagir et de nous avertir de la présence d'une espèce gazeuse (telle que  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ). Ceci est lié à la modification des propriétés des matériaux telle que la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. Les capteurs à base de semi-conducteur d'oxyde de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans ce domaine [116,117].

### II.6.5 Applications aux accumulateurs lithium-ion

Tout accumulateur chargé, possède deux pôles électriques différents (oxydant-réducteur), l'un est positif et l'autre négative. Il existe donc une tension électrique entre les deux pôles, qui induit une énergie emmagasinée dans le matériau, cette énergie est appelée énergie chimique, car elle est due aux liaisons chimiques entre les atomes qui constituent ces matériaux [22].

Le principe de fonctionnement d'une pile ou d'accumulateur est le suivant : Lorsqu'on relie les deux pôles par un conducteur un courant électrique (continu) prend naissance dans ce conducteur. L'énergie chimique des matériaux est alors transformée en énergie électrique véhiculée par les électrons qui forment le courant. Les électrons cèdent leur énergie au conducteur qui s'échauffe : l'énergie électrique est transformée en énergie calorifique. Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) ont été testées comme électrodes dans ces batteries et ont présenté des performances notables en ayant une grande capacité de stockage d'énergie [118].

**II.5.6 Applications décoratives et cosmétiques**

Les nanoparticules d'oxyde de fer de longueur d'onde, appartenant au domaine du visible, sont utilisées dans les applications décoratives et cosmétiques. Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite et hématite) offrent un grand pouvoir de coloration. Elles sont donc généralement utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture [119].

**II.5.7 Applications aux combustions thermiques**

Les oxydes de fer sont couramment utilisés comme additifs balistiques dans les formulations composites de propergol solide afin d'accélérer la surface de combustion et ainsi d'augmenter le taux de combustion du propergol et sa courbe de poussée-temps. De cette façon, ils permettent d'adapter la vitesse de combustion à un grain spécifique. Étant donné que le mécanisme de combustion des agents propulsifs dépend beaucoup de la décomposition du perchlorate d'ammonium, il existe de nombreuses études concernant l'effet catalytique de l'oxyde ferrique nanométrique sur la décomposition thermique de l'oxydant [120].

Dans le domaine de la propulsion solide, les oxydes métalliques de transition nanométriques tels que l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la maghémie ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sont des matériaux qui se distinguent comme catalyseurs de combustion dans les réactions de combustion thermique [121].

## *Chapitre III*

*Approche expérimentale adoptée*

### **III.1. Introduction**

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous concentrons sur certaines méthodes, les plus utilisées pour préparer des nanomatériaux sous forme de poudre. Ensuite, nous présenterons des techniques de caractérisations.

### **III.2. Techniques d'élaborations**

#### **III.2.1. Elaboration par voie physique (PVD)**

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir du dépôt physique en phase vapeur (PVD), qui est une technique de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu vide ou plasma. Le matériau à déposer est chauffé par fusion ou par un bombardement d'électrons. Après, les atomes ou les molécules sont collectés les plus rapidement possibles sur une paroi, afin d'éviter la croissance ou la coalescence des amas [122]. Ci-dessous sont listés plusieurs mécanismes physiques de dépôt :

- Évaporation directe ;
- Évaporation sous vide ;
- Évaporation par faisceau d'électron en phase vapeur ;
- pulvérisation cathodique ;
- Ablation laser pulsé ;
- Épitaxie par jet moléculaire.
- Dépôt par arc électrique.

#### **III.2.2. Elaboration par voie chimique (CVD)**

Dans ce procédé, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. La voie chimique (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Elle a l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offre un large paramètre permettant généralement un bon contrôle morphologique, parmi eux :

- Méthode Sol-Gel.
- Méthode de coprécipitation.

##### **III.2.2.1. Méthode Sol-gel**

###### **III.2.2.1.1. Principe de la méthode sol-gel**

La technique sol-gel a été utilisée pendant plusieurs années pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques, où elle couvre presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, supraconducteur, catalyseur et capteurs.

L'appellation "sol-gel" est une abréviation du terme "solution-gélification", qui désigne la transition d'un système de l'état liquide "sol" à l'état solide "gel", connu par la succession de réaction chimique d'hydrolyse et condensation. Le mot "sol" est constitué de précurseurs qui sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide de taille comprise entre un nanomètre et un micromètre ou des alkoxydes (organométallique) et le mot "gel" signifie un solide semi-rigide de viscosité infinie où le solvant est emprisonné dans le réseau du solide (figure .III.1) [93,123].

Une fois gélifié, le matériau sol-gel subit un séchage permettant l'obtention de la poudre, on élimine la phase liquide qui, constituée d'alcool ou de l'eau piégé dans les trous et les pores existant dans le gel humide, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie, et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Il existe plusieurs types de séchage :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% ;
- **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume [123].

On distingue deux voies de synthèse sol-gel :

- **La voie organique** : dans laquelle le précurseur est un alkoxyde dissout dans un solvant organique où le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée ;
- **La voie inorganique** : le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau, où le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [124,125].

Par conséquent, on peut dire que les procédés sol-gel présentent une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

### III.2.2.1.2 Réactions chimiques prédominantes

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [126,127]:

- a. **Réaction d'hydrolyse** : cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, la solution ainsi obtenue est appelée sol ;
- a. **Réaction de condensation** : conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagissent.

### III.2.2.1.3. Avantages et inconvénients la méthode sol-gel

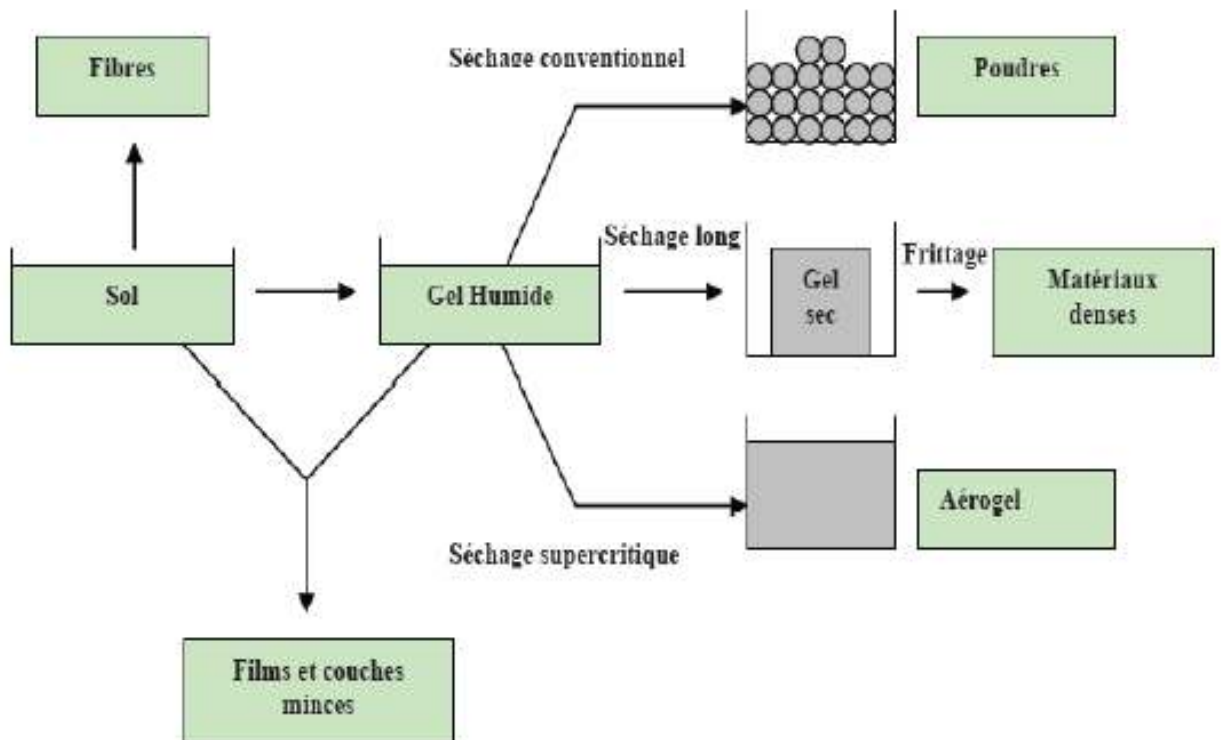
Les principaux avantages du procédé sol-gel sont [128] :

- Simplicité du procédé et vitesse d'exécution ;

- Mise en œuvre simplifiée ;
- Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules ;
- Ce procédé est réalisé à des températures plus basses ;
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau ;
- Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles ;
- Grande maîtrise du dopage.

Les principaux inconvénients du procédé sol-gel sont :

- Manipulation d'une quantité importante de solvants ;
- Faible rendement et produits de faible densité ;
- Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé ;
- Prix des précurseurs ;
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité ;
- Temps de procédé souvent long ;
- Toxicité de certains précurseurs.



**Figure .III.1:** Produits des principales évolutions du sol-gel [127].

### **III.2.2.2. Méthode de co-précipitation**

#### **III.2.2.2.1. Principe de la méthode de co-précipitation**

La coprécipitation peut produire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et des tailles de grains nanométriques, ce qui la technique la plus largement utilisée pour la production industrielle. La coprécipitation de solution est l'un des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste à préparer une solution aqueuse contenant le cation désiré, ensuite le mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage puis pyrolyse pour atteindre le produit souhaité (figure .II.2) [129,130].

Afin de maîtriser la morphologie et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser ;
- La naissance de germes par condensation ;
- La croissance de germes par condensation également ;
- Le vieillissement des particules.

#### **III.2.2.2.2. Avantages et inconvénients la méthode co-précipitation**

Les principaux avantages du procédé co-précipitation sont :

- C'est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués ;
- Diffusion facile des réactifs ;
- Bonne homogénéité.

Toutefois, elle présente aussi des inconvénients comme :

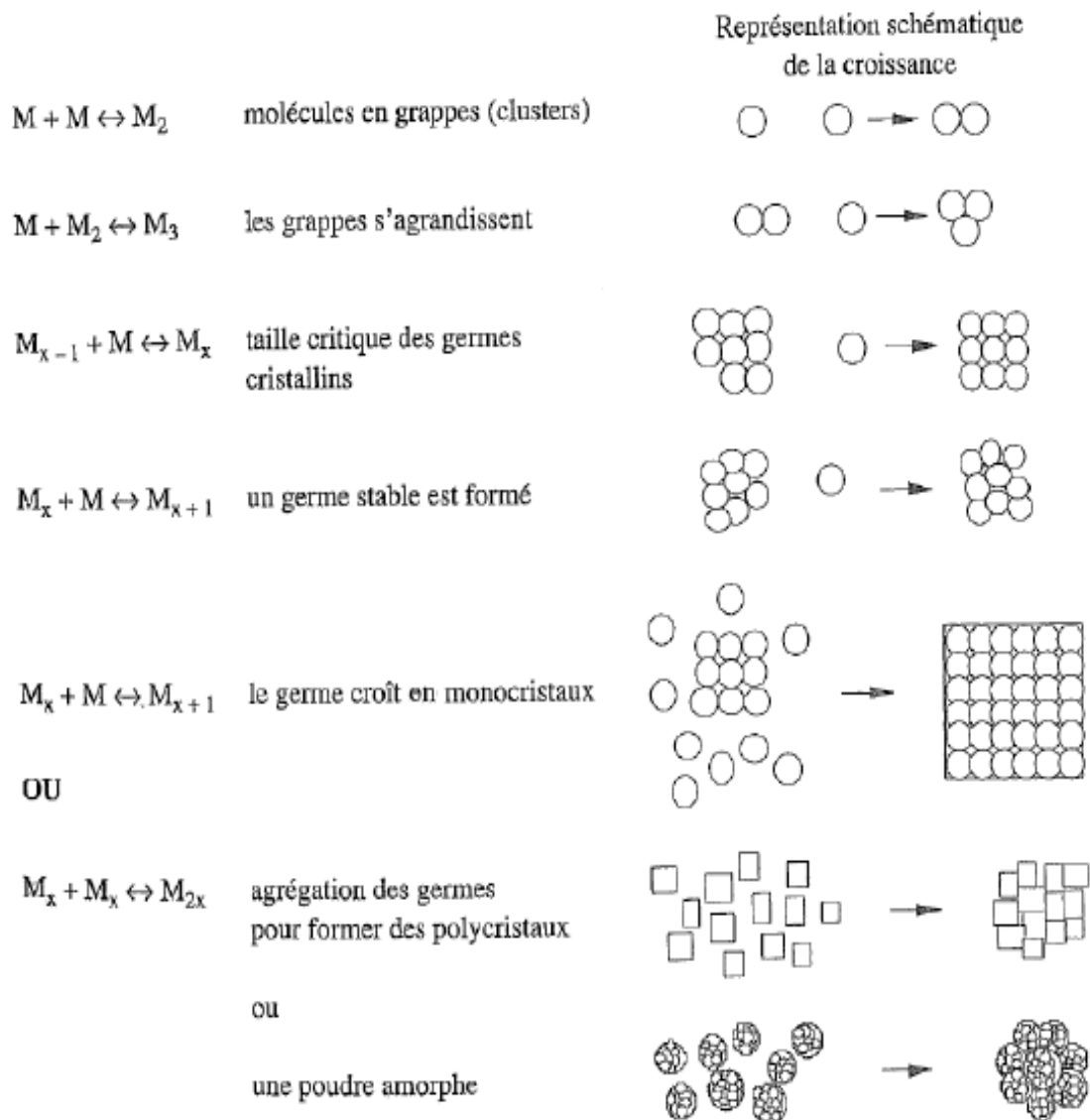
- Difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs ;
- Utilisation du milieu basique concentré ;
- Pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ont ajouté goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.

### **III.3. Traitements thermiques**

Le traitement thermique est un processus de contrôle utilisé pour modifier la microstructure de matériaux tels que les métaux et alliages afin d'obtenir des propriétés qui améliorent la durée de vie d'un composant ; par exemple, en augmentant la dureté de surface, la

résistance à la température, la ductilité et la résistance. Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement. La figure .III.3 représente le procédé de traitement thermique qui se compose de :

- AB : L'échauffement à des températures supérieures aux températures de transformation (par exemple : AC3) ;
- BC : Maintient à une température définie ;
- CD : Refroidissement avec une vitesse donnée :
  - Lente (dans le four, à l'air) ;
  - Assez rapide (dans l'huile) ;
  - Très rapide (dans l'eau).



**Figure .III.2:** Représentation schématique des étapes de germination, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par co-précipitation.

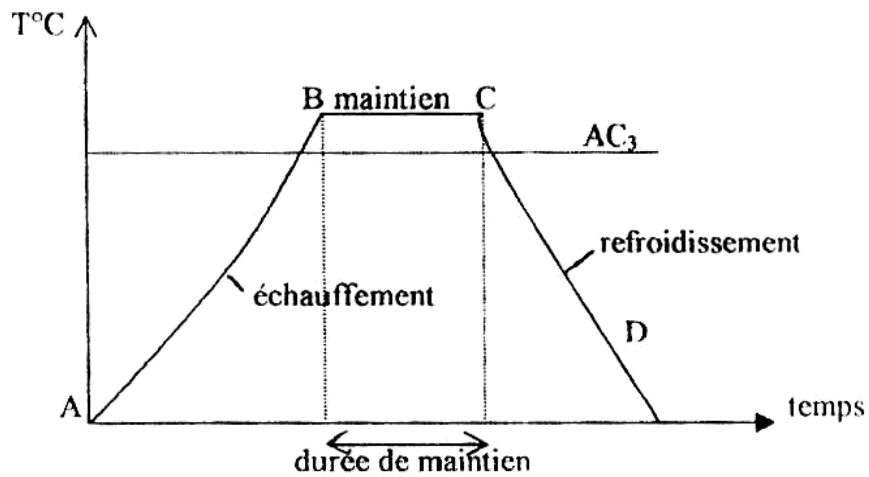


Figure .III.3: Cycle de traitements thermique.

### III.3.1. Le cycle thermique d'un recuit

Le cycle thermique d'un recuit, est un processus de traitement thermique utilisé pour réduire la dureté, augmenter la ductilité et faciliter l'élimination des contraintes internes. Il comprend (figure. III.4) :

- Un chauffage jusqu'à une température dite température de recuit ( $T_r$ ) qui dépend du type de recuit à réaliser ;
- Un maintien isotherme à la température de recuit ;
- Un refroidissement très lent généralement à l'air calme ;
- La vitesse de refroidissement doit être inférieure à la vitesse critique de recuit.

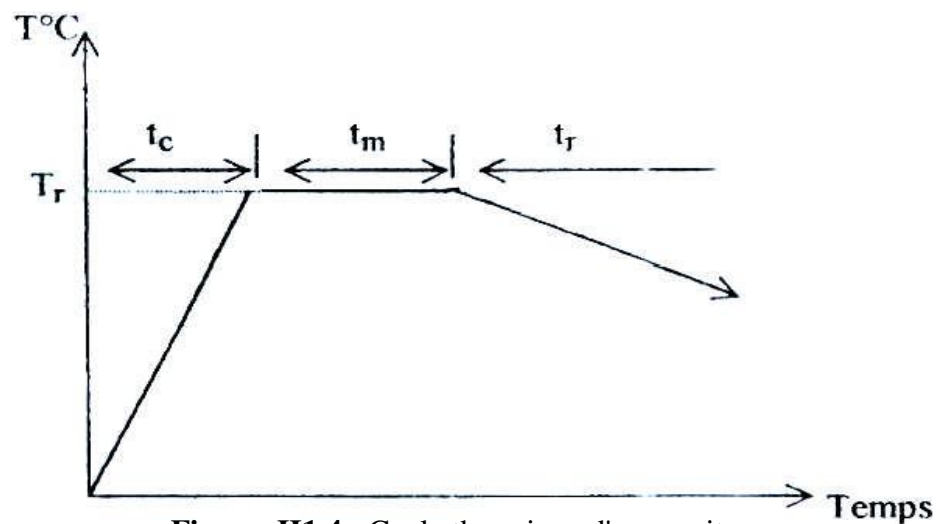


Figure .III.4 : Cycle thermique d'un recuit.

Où :

- $T_r$  : Température de recuit ;
- $t_c$  : Temps de chauffage,
- $t_m$  : Temps de maintien ;
- $t_r$  : Temps de refroidissement.

**III.3.1.1. Avantages de recuit**

En fonction des propriétés désirées, les avantages varient et incluent :

- Amélioration des propriétés mécaniques et électriques ;
- Stabilité dimensionnelle.

**III.3.2. Calcination**

La calcination fait référence au chauffage d'un solide à des températures élevées en l'absence d'air ou d'oxygène, généralement dans le but d'éliminer les impuretés ou les substances volatiles. Cependant, par calcination, on entend également un procédé de traitement thermique en l'absence ou en un apport limité d'air ou d'oxygène appliqué aux minerais et autres matériaux solides pour provoquer une décomposition thermique [128,134].

**III.3.3. Frittage**

Le frittage consiste à porter l'échantillon à haute température tout en restant en dessous de sa température de fusion dans le but d'activer le transport de matière par diffusion à l'échelle du grain et de minimiser son énergie de surface, plus stable sur un système dense qu'un système poreux. Ceci va permettre une consolidation dans un premier temps par formation de ponts ou cous entre les grains puis une densification partielle ou totale de massif par diffusion ionique et/ou atomique le long de ces ponts [131].

Le frittage naturel peut être soit en phase solide, soit en phase liquide. Dans le premier cas, tous les constituants sont solides et le restent durant tout le traitement thermique. C'est le cas de la très grande majorité des frittages. En outre, il est dit en phase liquide lorsque l'un des constituants se liquéfie. Le frittage en phase liquide s'accompagne d'une densification par glissement inter-particulaire mais aussi par des phénomènes de diffusion et dissolution (reprécipitation) pouvant expliquer le phénomène de comblement de la porosité [132].

Dans le cycle thermique de frittage, les températures sont choisies dans un intervalle limité par les deux tiers ( $2/3$ ) et les trois quarts ( $3/4$ ) de la température de fusion du matériau principal, avec un temps de maintien assez courte de 15 minutes à 2 heures afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé. L'opération de frittage comprend la montée (échauffement) et la descente (le refroidissement), ainsi que le maintien en température [133].

**III.4. Synthèse de nos échantillons**

La solution est constituée d'un ensemble d'ions de fer (issus du nitrate de fer non hydraté ou du chlorure de fer II tétra hydraté comme précurseur) dispersé dans un solvant (tel que l'eau

ou l'éthanol) dans lequel on ajoute une molécule organique. Le gel obtenu est traité thermiquement à des températures supérieures à 150°C, pour former les nanoparticules. En revanche, l'obtention de la phase hématite nécessite généralement d'autres traitements thermiques.

#### III.4.1. Le choix des dopants

Dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des oxydes de fer (hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )), on a choisi les dopants suivants : le cobalt et le nickel comme des éléments ferromagnétiques, le zinc comme un élément diamagnétique et l'aluminium comme un élément paramagnétique. Pour cet objectif, plusieurs séries de synthèses ont été réalisées en se basant sur la variation de concentration de dopage afin de trouver des nanoparticules avec les compositions chimiques souhaitées.

#### III.4.2. Méthode de synthèse de la phase hématite

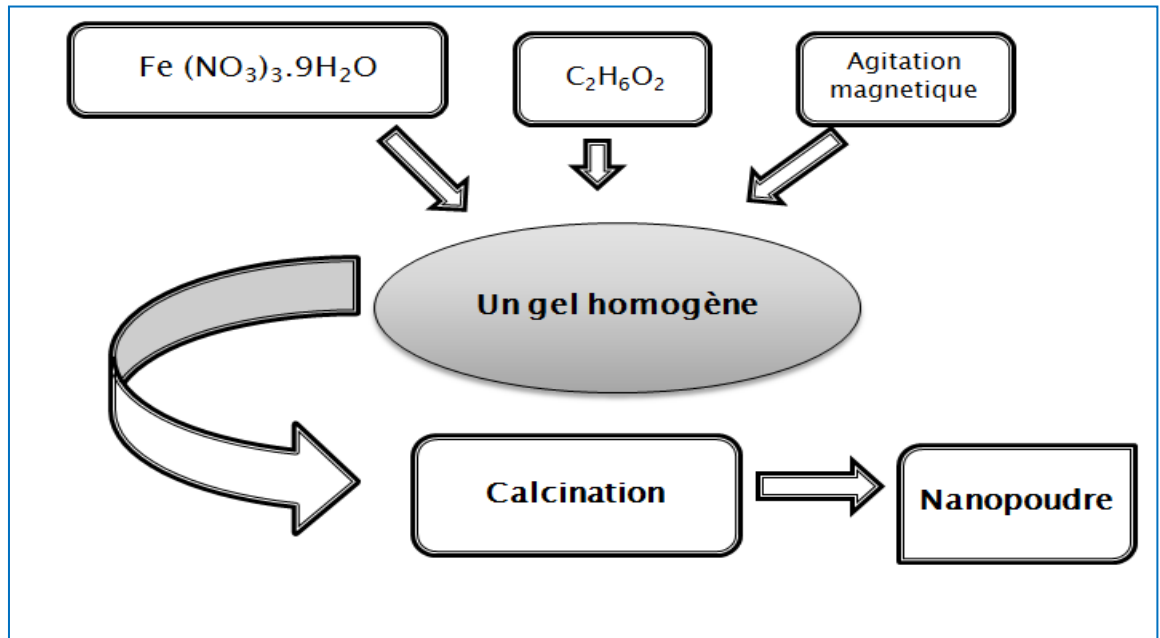
Tous les échantillons de nanoparticules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) non dopées, et dopées avec du Co, Ni et du Zn en différentes concentrations, ont été préparés par la méthode sol-gel (figure.III.5).



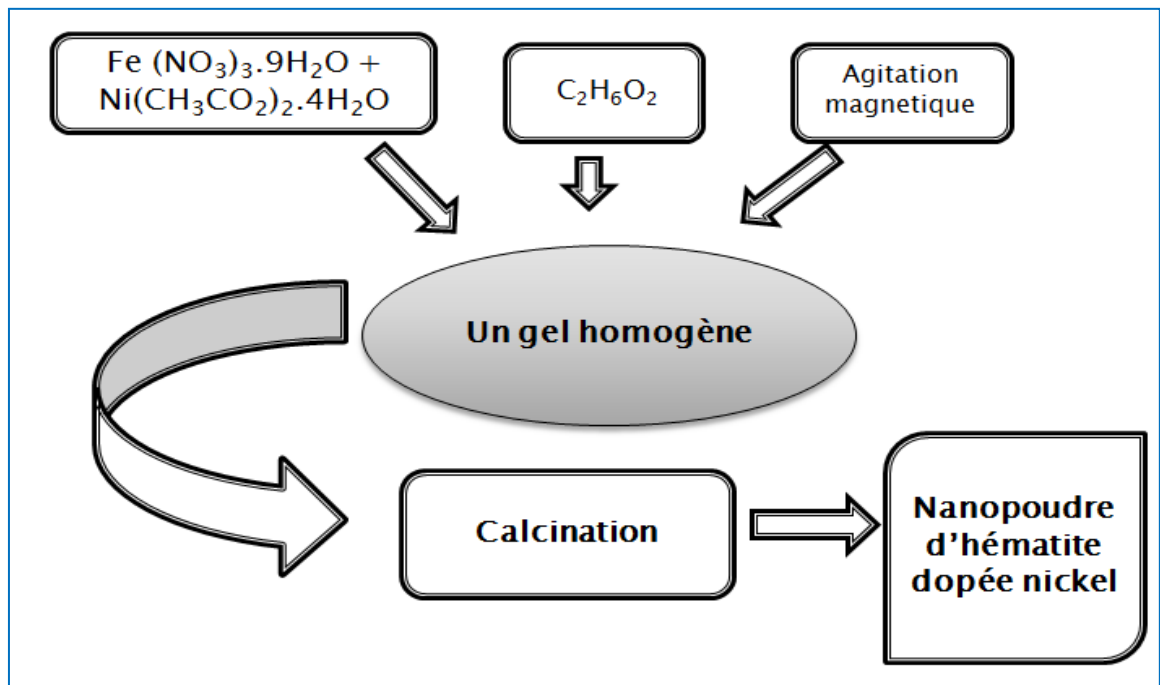
**Figure .III.5 :** Des solutions préparées par la méthode sol-gel.

Dans le but d'obtenir la phase hématite non dopée ainsi que les phases hématite dopées avec cobalt, nickel et zinc respectivement, nous avons préparé les solutions à partir des précurseurs : 2M Fer(III) Nitrate non hydraté [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], le chlorure de cobalt (II) hexahydraté [ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], en plus l'acétate de nickel (II) [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] et le chlorure de zinc [ $\text{ZnCl}_2$ ]. Toutes ces préparations ont été dissoutes dans 8 ml d'éthylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), puis, le mélange a été agité sous une température de 80°C pendant 2 heures. Puis, on a ajouté

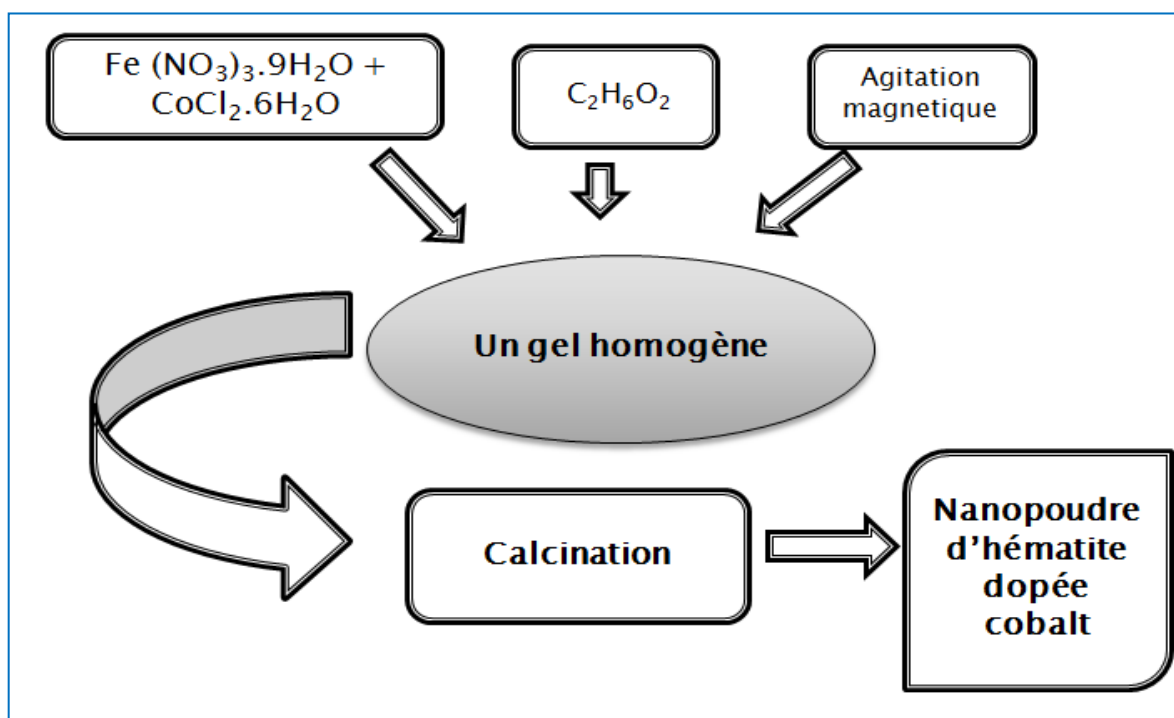
4,5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour obtenir une solution homogène. Ensuite, le gel a été séché et calciné à  $150^\circ\text{C}$  pendant environ 20 min. Les poudres résultantes ont été frittées à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Les figures. III.6, III.7 et III.8 représente la procédure de la synthèse de nos échantillons. En outre, les figures. III.9, III.10 représente les cycles thermiques utilisé pour nos échantillons.



**Figure .III.6 :** Procédure de la synthèse des nano-poudres de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure .III.7 :** Procédure de la synthèse des nano-poudres de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopées par Nickel.



**Figure .III.8 :** Procédure de la synthèse des nano-poudres de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopées Cobalt.

#### III.4.3. Méthode de synthèse de la phase maghémite

Tous les échantillons de nanoparticules maghémite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) non dopé et dopées avec du aluminium (Al) en différentes concentrations, ont été préparés par la méthode co-précipitation.

Dans le but d'obtenir la phase  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et les phases  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopées, nous avons préparé les solutions à partir des précurseurs : fer (II) chlorure de fer tétrahydraté [ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], fer (III) chlorure de fer hexahydraté [ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] et chlorure d'aluminium hexahydraté [ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]. Toutes ces préparations ont été dissoutes dans 80 ml d'eau distillé ( $\text{H}_2\text{O}$ ), puis on a ajouté 8 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et 20 ml d'une solution basique de  $\text{NaOH}$  (25%) pour assuré la précipitation. Le mélange a été agité sous une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Le précipité obtenu lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé, pour cela on a utilisé le papier-filtre pour réaliser cette opération. La filtration n'a aucun rôle sur l'agglomération ou la pureté des poudres après synthèse, elle permet simplement de séparer le surnageant du précipité. Le lavage, permet l'élimination des groupements résiduels faiblement liés aux précipités tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates, ou encore les ions hydroxydes [134]. Le précipité obtenu à la suite de filtration et lavage est ensuite séché. Le séchage s'effectue à température ambiante sous air, pendant 24 h.

La température et la durée de calcination jouent un rôle, à la fois sur la nature des phases formées, mais également sur l'agglomération des poudres. Nos échantillons ont été calcinés à la température  $400^\circ\text{C}$  pendant 2 h.

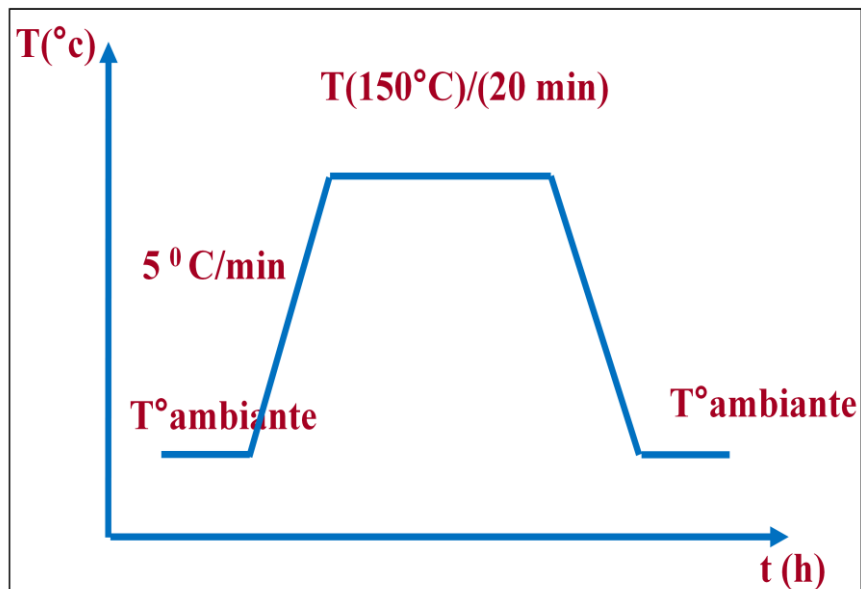


Figure .III.9 : Le cycle thermique utilisé pour la calcination.

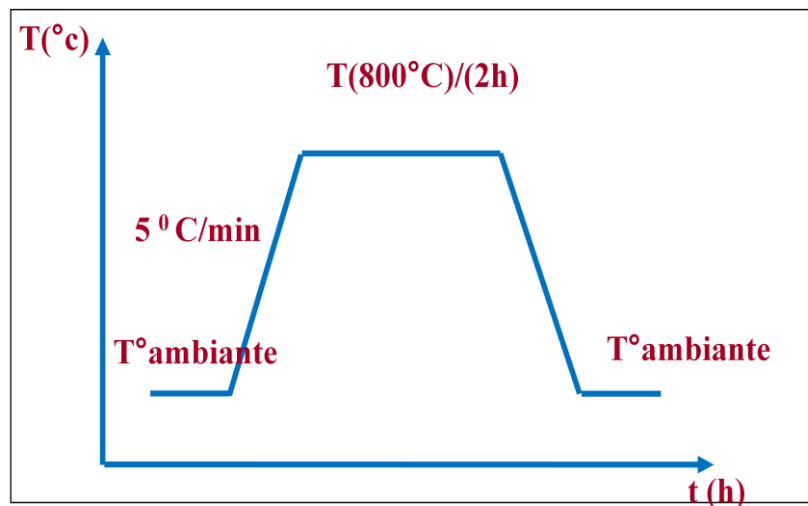


Figure .III.10 : Le cycle thermique utilisé pour le frittage.



Figure .III.11: Four de marque Nabertherm utilisé pour les traitements thermiques de nos poudres.

### III.5. Techniques de caractérisations

#### III .5.1. Introduction

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation, nous citons dans cette partie les techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons des oxydes de fer non dopés et dopés. La technique la plus utilisée pour caractériser les nanopoudres à la suite de leurs élaborations, c'est la diffraction des rayons X (DRX), où les spectres de DRX permettent d'identifier la phase obtenue ainsi que les mesures des paramètres cristallins qui donnent des indications sur la composition des poudres analysées. D'autres techniques de caractérisation permettent de compléter l'étude telles que: la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), les observations en microscopie électronique à balayage (MEB), L'analyse dispersive en énergie (en anglais Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX) et les mesures magnétiques utilisant le VSM (Magnétomètre à échantillon vibrant) et PPMS (Système de Mesure des Propriétés Physiques).

#### III.5.2. Diffraction des rayons X

##### III.5.2.1. Principe d'analyse

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils s'interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle se considère comme technique non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines des solides étudiés et dépend de la structure cristallographique [135].

Lorsqu'un échantillon est irradié à l'aide d'un faisceau des rayons X, il en résulte des faisceaux diffractés dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite (figure.III.12). En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles d'indice de Miller (hkl) dont la distance qui les sépare est appelée distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ) [134,135].

Un faisceau incident des rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser de ce fait, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase.

La diffraction est possible lorsque la condition de Bragg est satisfaite [135]:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où:

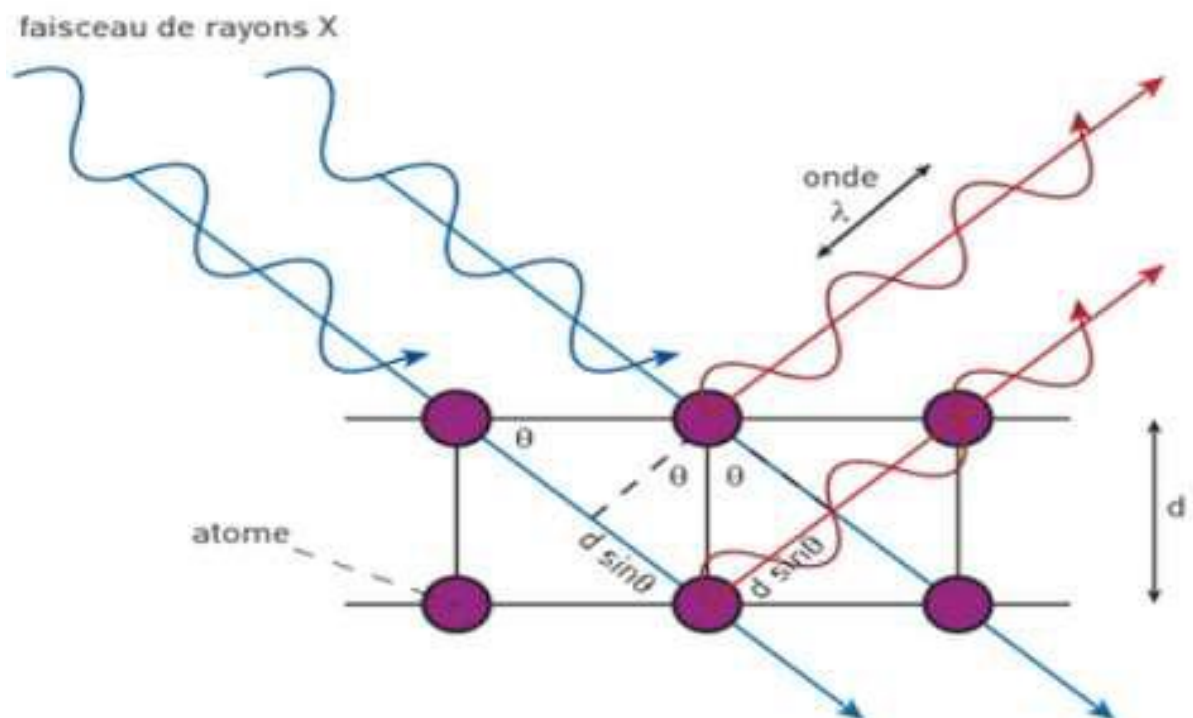
$d_{(hkl)}$  : représente la distance inter réticulaire des plans (hkl) du réseau cristallin ;

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident ;

$n$ : un entier qui représente l'ordre de la réflexion ;

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

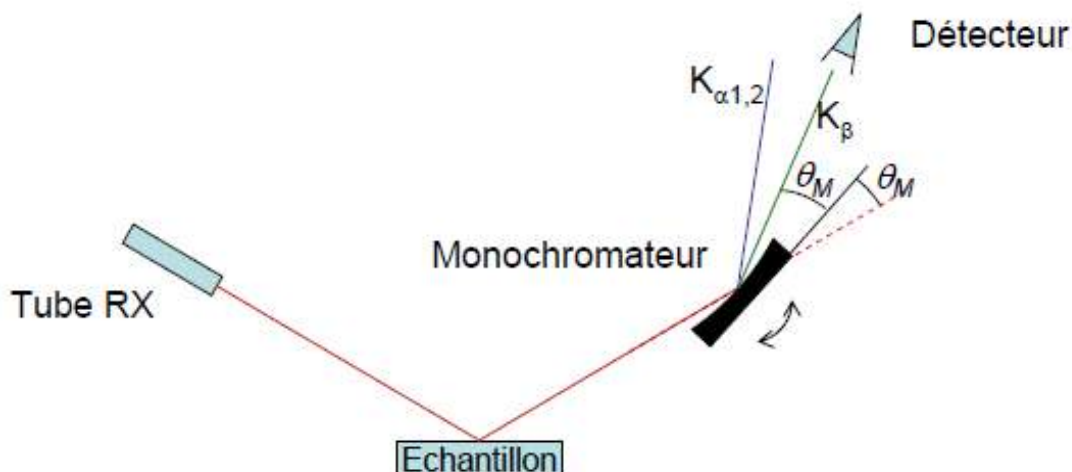
De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié. L'identification des phases existantes peut aussi être effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée comme les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).



**Figure .III.12 :** Schéma de diffraction des rayons X sur les plans réticulaires.

### III.5.2.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre

La figure .III.13 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur des rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement. Le signal de diffraction enregistré  $I(2\theta)$  est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans  $(hkl)$ . Le diagramme ainsi obtenu, constitue une empreinte des espèces constituant l'échantillon [135].



**Figure .III.13:** Schéma de principe d'un diffractomètre.

### III.5.2.2.1. Détermination de la taille moyenne des cristallites par méthode de Scherrer

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans, ces et qui sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction [128,135].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où

D : la taille des cristallites ;

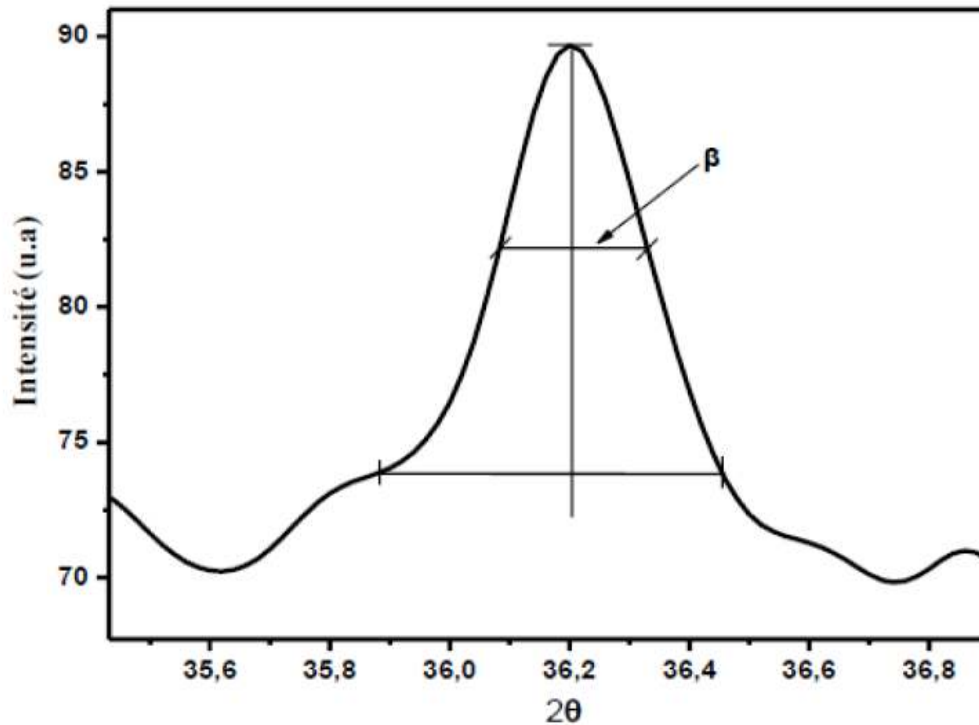
$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents exprimée en Å.

B : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction exprimée en radian (figure.III.14) ;

$\theta$  : la position du pic de diffraction considéré.

### III.5.2.2.2. Description du diffractomètre

Il s'agit d'un diffractomètre du type BRUKER Discover D8 (figure .III.15) où la source des rayons X est une cible de cobalt, ayant une longueur d'onde  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ). Les autres spectres de diffraction des échantillons ont été enregistrés par un diffractomètre du type Rigaku (figure .III.16), où la source des rayons-X est la cible de cuivre ayant une longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Tous les spectres de diffraction des échantillons sont enregistrés dans un domaine angulaire de  $0^\circ$  à  $120^\circ$  avec un pas de  $0.008^\circ$  à  $0.02^\circ$ .



**Figure.III.14 :** Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir d'un pic de diffraction des rayons X.

### III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'EDS

Le microscope électronique à balayage est une puissante technique d'observation de la topographie des surfaces. Son utilisation dans l'analyse des microstructures des aciers présente l'avantage d'obtenir des résolutions nettement supérieures à celles obtenues en microscopie optique. Il est très utilisé pour la caractérisation des couches minces, il fournit une image de la surface et des informations sur la morphologie et l'homogénéité. Le MEB peut être couplé à un système d'analyse de Dispersion d'Énergie des rayons X rétro diffusés ou EDS (Energy Dispersive Analysis of X-ray). Ce système permet l'analyse, à la surface de l'échantillon, de la composition atomique de la zone éclairée par le faisceau.

#### III.5.3.1. Principe

Cette technique est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface à observer et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. L'instrument permet de former un faisceau très fin (jusqu'à quelques nanomètres) quasi parallèle d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir les signaux lors du balayage de la surface et

d'en former diverses images significatives. Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X (figure .III.17) [134].

**a. Les électrons secondaires**

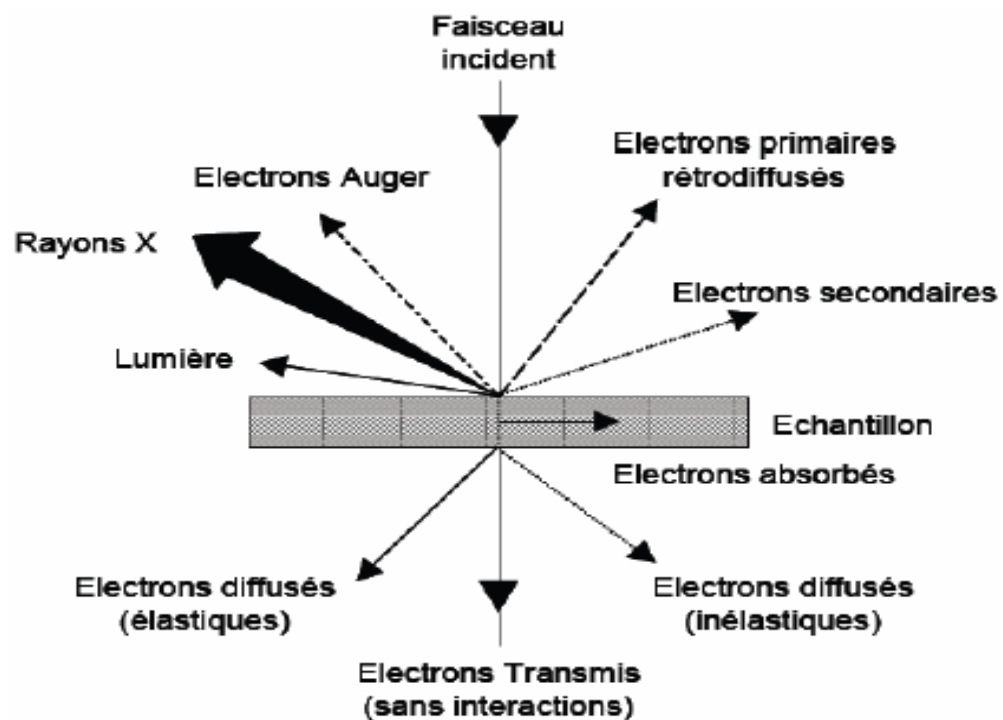
Sont des électrons créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces derniers permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

**b. Les électrons rétrodiffusés**

Sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche d' $E_0$ . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

**c. Les rayons X**

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.



**Figure .III .17:** Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

La figure .III.18 illustre le schéma de principe d'un MEB. Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dite poire de diffusion (figure .III.19), dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques [50, 136]. Il faut noter que l'utilisation de la microscopie électronique à balayage, dans le cas des nanomatériaux, n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [50].



Figure .III.15 : Diffractomètre du type BRUKER Discover D8.



Figure .III.16 : Diffractomètre du type Rigaku.

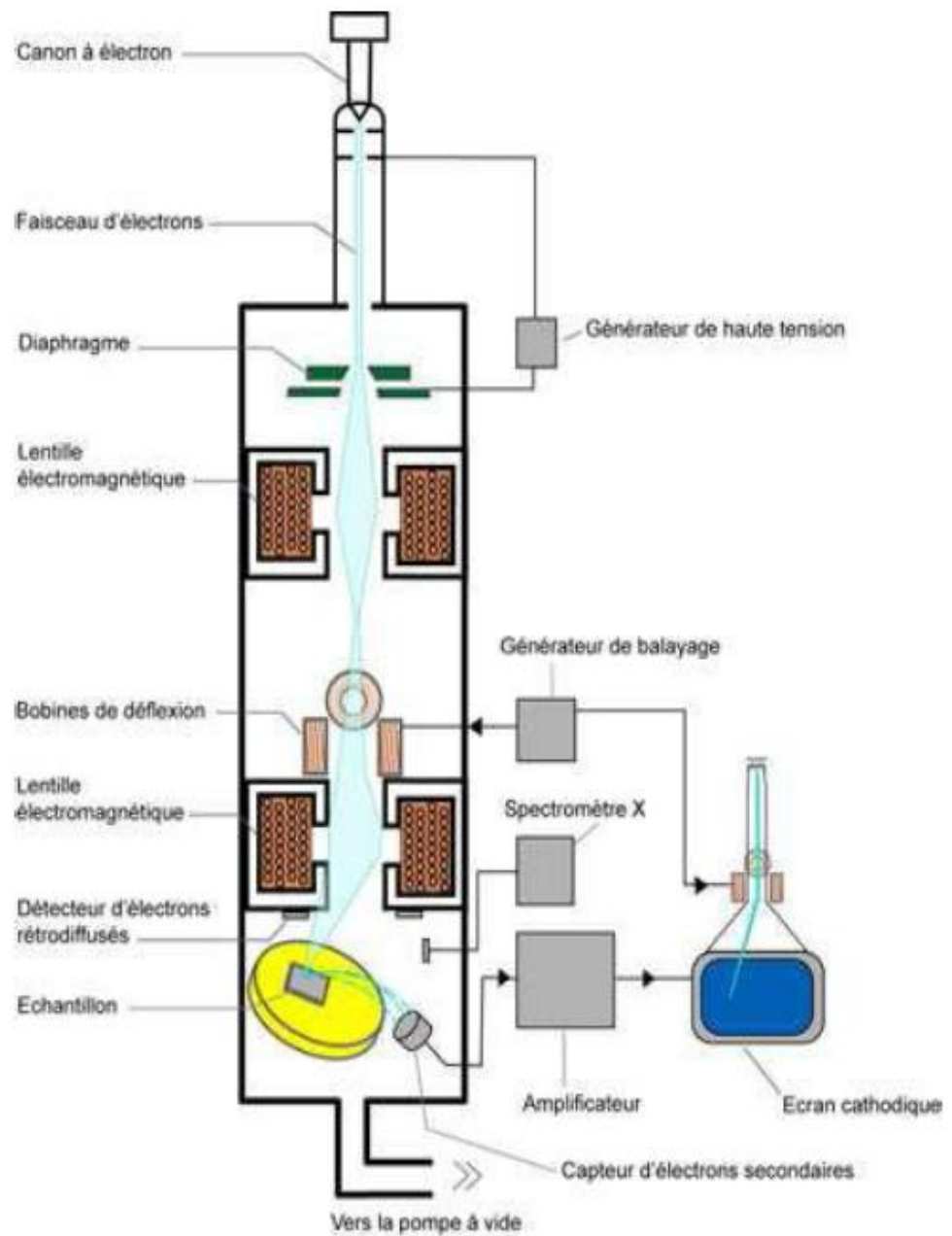


Figure .III.18: Représentation schématique de principe d'un microscope à balayage (MEB).

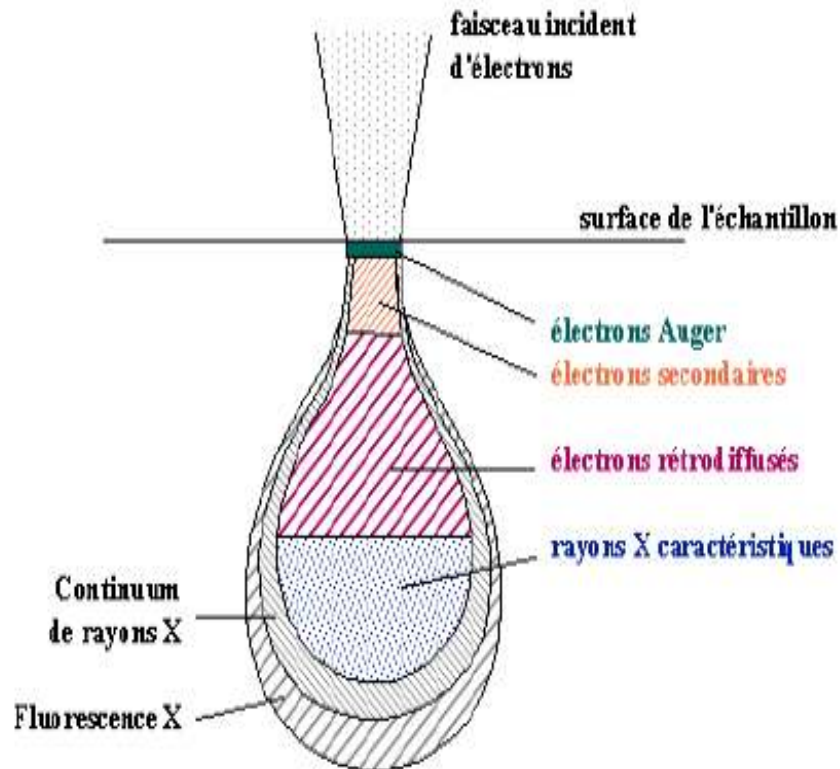


Figure .III.19: Poire de diffusion.

### III.5.3.2. Description du MEB utilisé

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque ZEISS Gemini SEM 300 (figure .III.20) avec :

- Un voltage d'accélération variant de 1 à 15 KV ;
- Un agrandissement entre 100 à 20000 fois.

### III.5.3.3. Spectroscopie EDS

#### III.5.3.3.1.Principe

La Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique d'analyse chimique qui permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire au sein d'un échantillon. Son principe repose sur la détection des photons X émit lors de la "désexcitation" des atomes "excités" par le faisceau d'électrons primaires. En effet, le faisceau d'électrons incident contribue à l'excitation des électrons des orbitales atomiques les plus basses en énergie vers des niveaux inoccupés des différents éléments. Au moment où les états excités détendent vers des états de plus faibles énergies, ils émettent des rayonnements X caractéristiques des éléments chimiques considérés. On obtient donc un spectre de raies caractéristiques permettant l'identification des éléments atomiques constitutifs de l'échantillon analysé.

### III.5.3.3.2. Description de l'EDS utilisé

Dans notre cas, l'EDS utilisé est couplé avec le microscope électronique à balayage du type ZEISS Gemini SEM 300 (figure .III.20).



**Figure .III.20 :** Microscope électronique a balayage du type ZEISS Gemini SEM 300.

### III.5.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

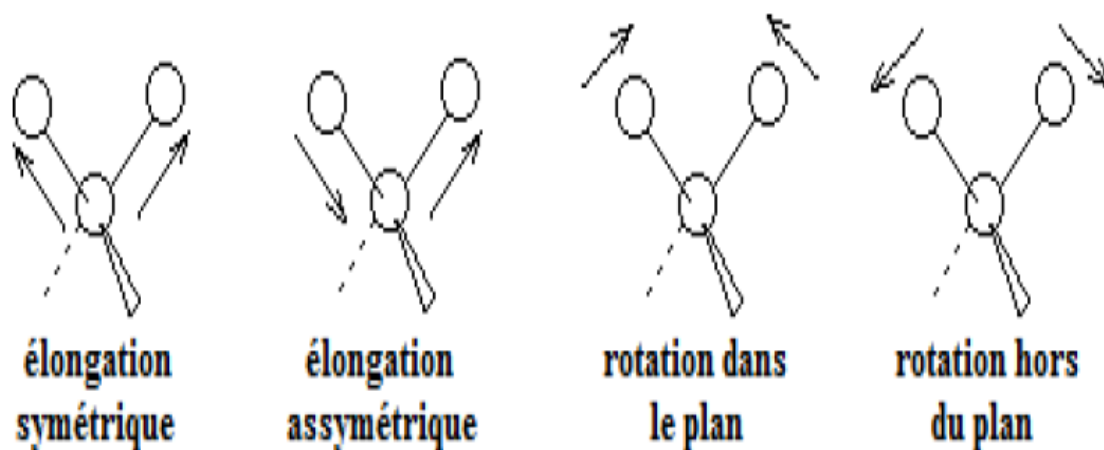
La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode efficace pour caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques. Pour nous, est la meilleure façon de décrire les échantillons composites, car chacun a sa propre signature grâce aux groupements carbonyles, ce qui permet de connaître la nature du produit obtenu.

#### III.5.4.1. Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Selon l'énergie de l'onde absorbée, ces vibrations peuvent être de deux types : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font

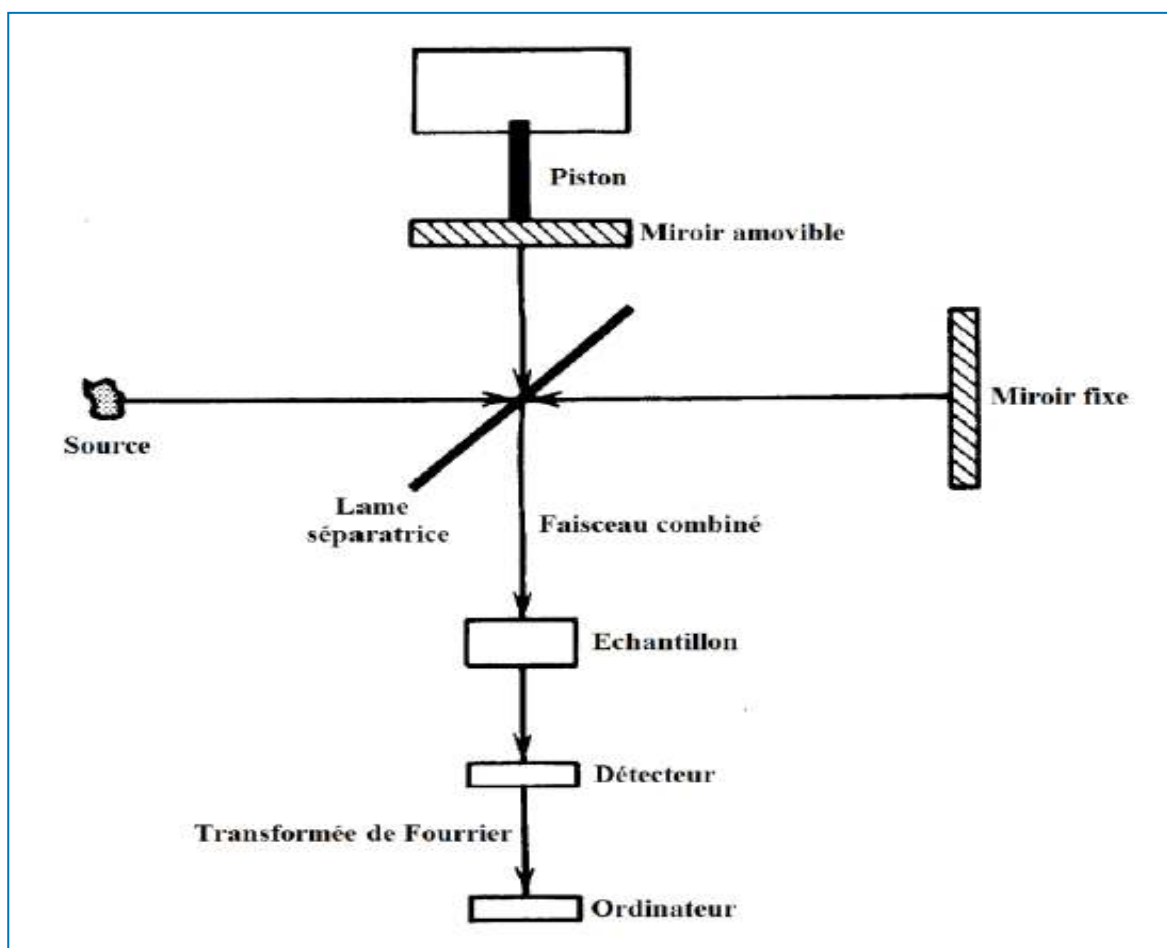
intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (figure .III.21)[134].

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 5000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$ , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent. La position des bandes observées sur les spectres IR entre 5000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est donnée en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), qui est proportionnelle à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs [134].



**Figure .III.21:** Exemples de modes de vibration possibles.

La figure. III.22, décrit le fonctionnement du dispositif FTIR, où la source de la lumière envoie un faisceau vers la lame séparatrice. Ce faisceau est divisé en deux parties par la lame séparatrice où 50 % de la lumière est réfracté vers le miroir fixe, et 50 % est transmise vers le miroir mobile. Le fait de modifier la position du miroir mobile induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, et qui donne comme résultats la formation des interférogrammes. Ensuite, sont convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir mobile de manière à balayer toute la gamme souhaitée.



**Figure .III.22:** Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

#### III.5.4.2. Description de FTIR utilisé

Nos mesures ont été effectuées par un Spectromètre à Transformée de Fourier de type VERTEX-70 (figure .III.23).



**Figure .III.23 :** Spectromètre à Transformée de Fourier de type VERTEX-70.

### III.5.5. Mesures magnétiques

#### III.5.5.1. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques, plusieurs techniques de caractérisations magnétiques sont utilisées. Dans ce travail, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), pour effectuer les mesures magnétiques (cycles hystérésis, champs coercitif, saturation, ...).

Dans le cas du cycle d'hystérésis, le matériau est porté alternativement une saturation à une autre dans deux directions opposées, à l'aide d'une excitation magnétique extrême alternative. Partant de l'état saturé, nous retrouvons alors les phénomènes inverses de ceux décrits lors de la première aimantation et ayant abouti à la saturation [137] :

- Partant de l'état saturé, alors que  $H$  diminue, les moments magnétiques vont retourner dans la direction de facile aimantation la plus proche ;
- De nouveaux domaines de fermeture vont apparaître : phénomène de germination ;
- Décroissance des domaines orientés favorablement par rapport à  $H$  ;
- Croissance de ceux orientés dans la direction opposée ;
- Disparition des domaines défavorablement orientés ;
- Enfin rotation des moments magnétiques pour s'aligner dans la direction de  $H$

##### III.5.5.1.1. Principe de fonctionnement

Le magnétomètre à échantillon vibrant est une technique de caractérisation non destructive, le principe de fonctionnement du VSM se base sur la vibration d'un échantillon magnétique à proximité d'un ensemble de bobines en créant un flux variable. Ce flux est proportionnel au moment magnétique qui est mesuré et tracé en fonction du champ magnétique ( $H$ ), de l'angle du champ, et de la température de l'échantillon. L'échantillon est relié par une tige (porte échantillon) à une source de vibration. L'échantillon est placé au milieu d'un ensemble de bobinage de détection dans lesquels une tension est induite. Un aimant entourant l'échantillon est utilisé pour faire varier le champ dans lequel il est exposé de sorte que l'aimantation peut être mesurée en fonction du champ appliqué [137].

##### III.5.5.1.2. Description de VSM utilisé

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un VSM-09 de marque Microsense avec un champ magnétique extérieur appliqué entre -22000 à 22000 Oe (Figure.III.24).

**III.5.5.2. Système de Mesure des Propriétés Physiques (PPMS)****III.5.5.2.1. Principe de fonctionnement**

Le système de mesures des propriétés physiques (PPMS) est un dispositif de mesure importante utilisée dans le processus de recherche et de développement de matériaux magnétiques. Les mesures dans la plage de température de 2k-1000k et sous champ magnétique jusqu'à 9 Tesla. Avec ce dispositif, deux types de mesures différents peuvent être effectués en utilisant deux options différentes. Le premier est la propre option VSM du système qui permet de mesurer la magnétisation, et le second est l'option de magnétorésistance qui permet de mesurer la résistance sous le champ magnétique appliqué. L'option magnétorésistance contient une station de rotation d'échantillon et des dispositifs électriques pour appliquer et mesurer le courant ou/ et tension [138].

**III.5.5.2.2 Description de PPMS utilisé**

Nos mesures ont été effectuées dans PPMS (figure. III.25), ou l'échantillon peut se présente sous forme de cristaux ou poudre. Un courant alternatif est appliqué à l'échantillon causant ainsi un moment magnétique variable en fonction du temps. Le champ du moment, dépendant du temps induit dans les bobines de mesures, permet une mesure sans déplacement de l'échantillon.



Figure .III. 24 : Magnétomètre à échantillon vibrant VSM.

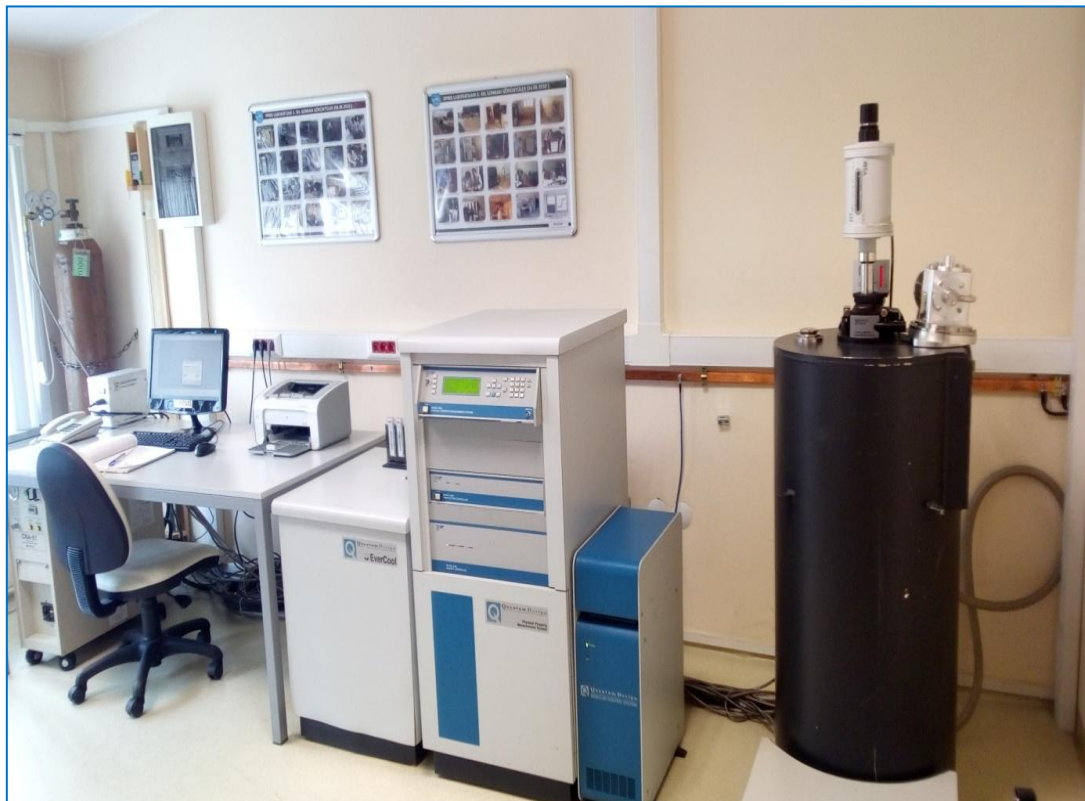


Figure .III.25 : Système de Mesure des Propriétés Physiques (PPMS).

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussion*

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation. Les rayons X (DRX) permettent l'analyse de divers échantillons où l'identification des phases existantes et la détermination de la structure cristalline ont été effectuée par utilisation du programme High Score plus. L'étude microstructurale a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été complétées par d'autres mesures, magnétiques et spectroscopie infrarouge (IR). Nos échantillons ont été élaborés par la méthode sol-gel. Le dopage par le nickel, le cobalt, le zinc et l'aluminium de faibles concentrations ont été réalisés sur la phase hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), afin de comparer leur effet sur les propriétés structurales et magnétique. Les conditions de préparation ont une grande influence sur les propriétés finales des échantillons et pour cela, nous avons imposé les mêmes conditions de préparation.

## IV.2. La phase non dopée $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### IV.2.1. Analyse par DRX

Nous commençons d'abord par l'étude des propriétés structurales à cause de leur importance dans la compréhension d'autres propriétés. Dans le cadre de notre présente étude, le diffractomètre utilisé est du type BRUKER Discover D8, de marque X, les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation cobalt, ayant une longueur d'onde ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7890\text{\AA}$ ). La figure .IV.1 montre le spectre XRD de l'échantillon non dopé. Les principaux pics de réflexion observés ont une valeur de  $2\theta$  égale à  $28,09^\circ$ ,  $38,68^\circ$ ,  $41,58^\circ$ ,  $47,79^\circ$ ,  $58,09^\circ$ ,  $63,68^\circ$ ,  $68,02^\circ$ ,  $73,94^\circ$  et  $75,87^\circ$  correspondant aux indices de Miller (012), (104), (110),(113) (024), (116), (018), (214) et (300) respectivement, correspondant à la maille rhomboédrique  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec le groupe d'espace R3c, où les paramètres de maille affinée sont  $a = 5.0356 \text{\AA}$ ,  $b = 5.0356 \text{\AA}$  et  $c = 13.7489 \text{\AA}$ , similaire au même indiqué sur la fiche ICDD numéro 00-033- 0664 [139]. Il convient de noter que les pics majoritaires identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) avec des phases intermédiaires en faible quantité sous forme de traces.

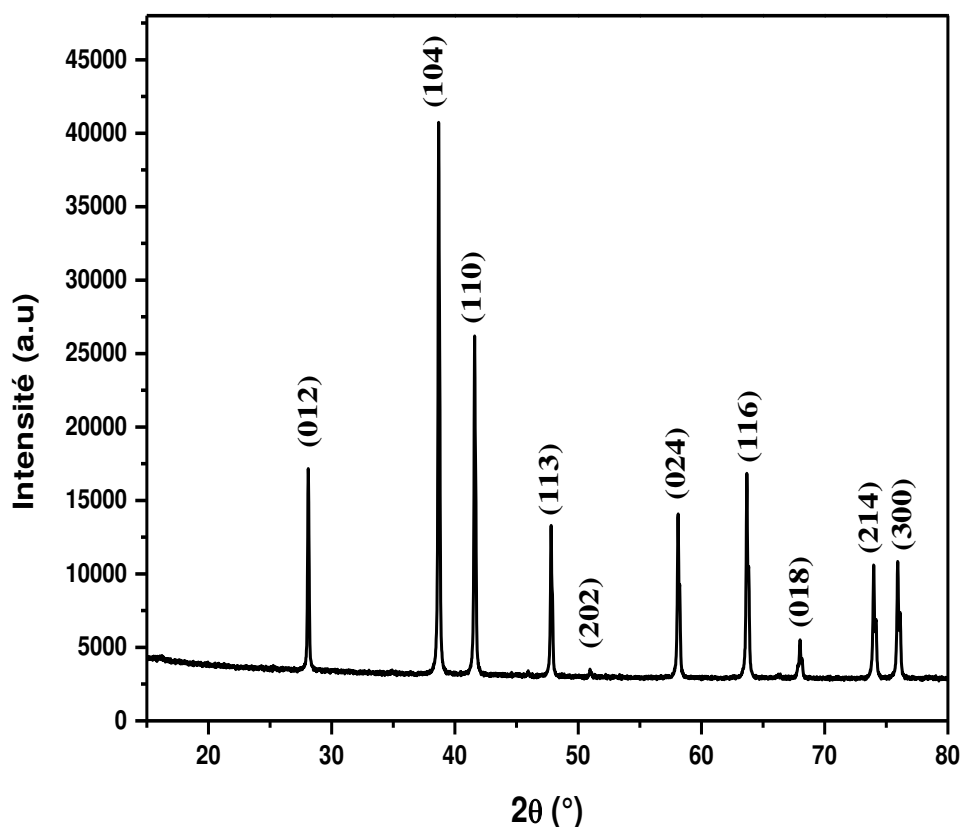


Figure. IV.1 : Spectre de DRX de l'échantillon  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  non dopé.

#### IV.2.2. Evolution de la microstructure

La figure .IV.2 montre la microphotographie MEB de l'échantillon non dopé ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec un grossissement 5,04 KX en mode électronique secondaire. Il est clairement démontré que la microstructure de l'échantillon non dopé présente des grains sous forme de bacilles irréguliers [140], orientés aléatoirement avec une taille de  $3\mu\text{m}$ . La porosité de cet échantillon est remarquable.

#### IV.2.3. Analyse par EDS

La figure .IV.3 représente le spectre EDS de l'échantillon non dopé. Les éléments identifiés sont le fer (Fe), l'oxygène (O). Certaines raies de fer sont associées à celle de l'oxygène. Le spectre obtenu montre une bonne stœchiométrie ce qui affirme que nos poudres sont synthétisées dans des conditions optimales (figure .IV.2). Une concentration plus élevée d'oxygène se traduit par un léger élargissement de la raie où l'oxygène apparaît associé avec le fer.

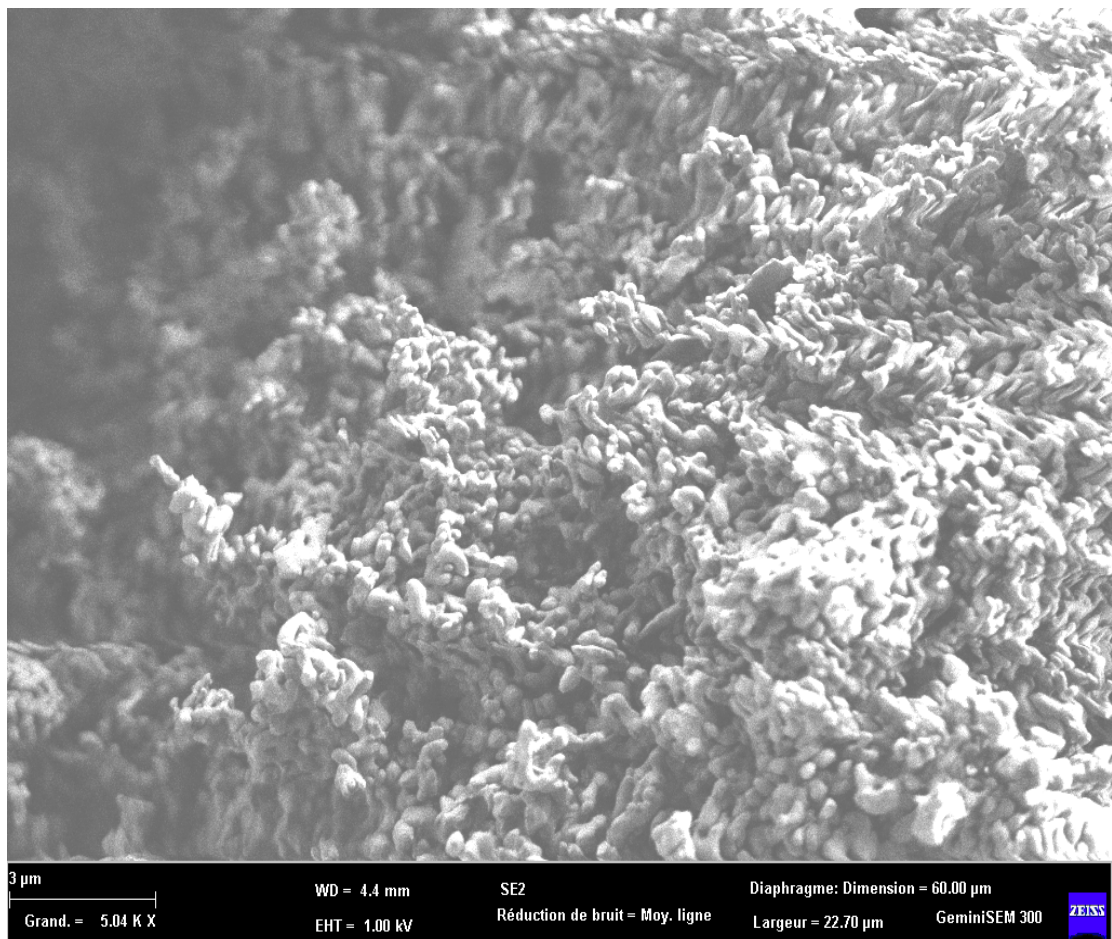


Figure. IV.2 : Microphotographies MEB de l'échantillon  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé.

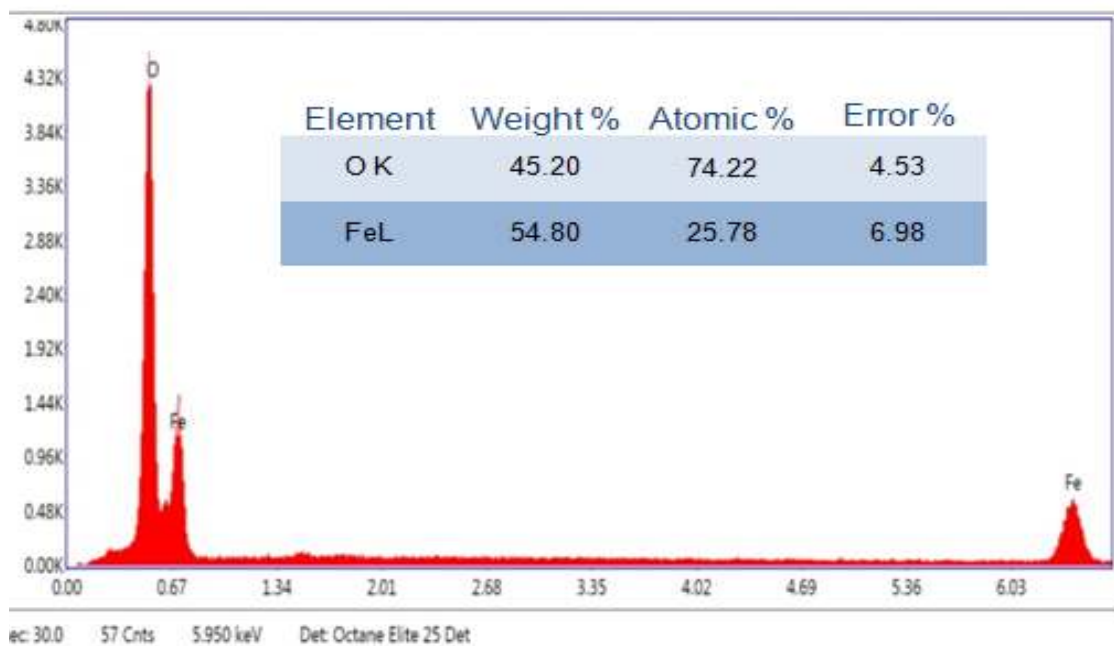


Figure. IV.3 : Spectres EDS de l'échantillon  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé

#### IV.2.4. Mesures de magnétisation

La figure .IV.4 montre la courbe de magnétisation en fonction du champ magnétique de l'échantillon  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé, où un champ magnétique a été appliqué de -20 à 20K Oe. Un comportement ferromagnétique est bien remarquée, avec une valeur de champs cohésif  $H_c = 1087.12$  Oe et une magnétisation de saturation  $M_s = 805.737 \text{ E}^{-3} \text{ emu/g}$ .

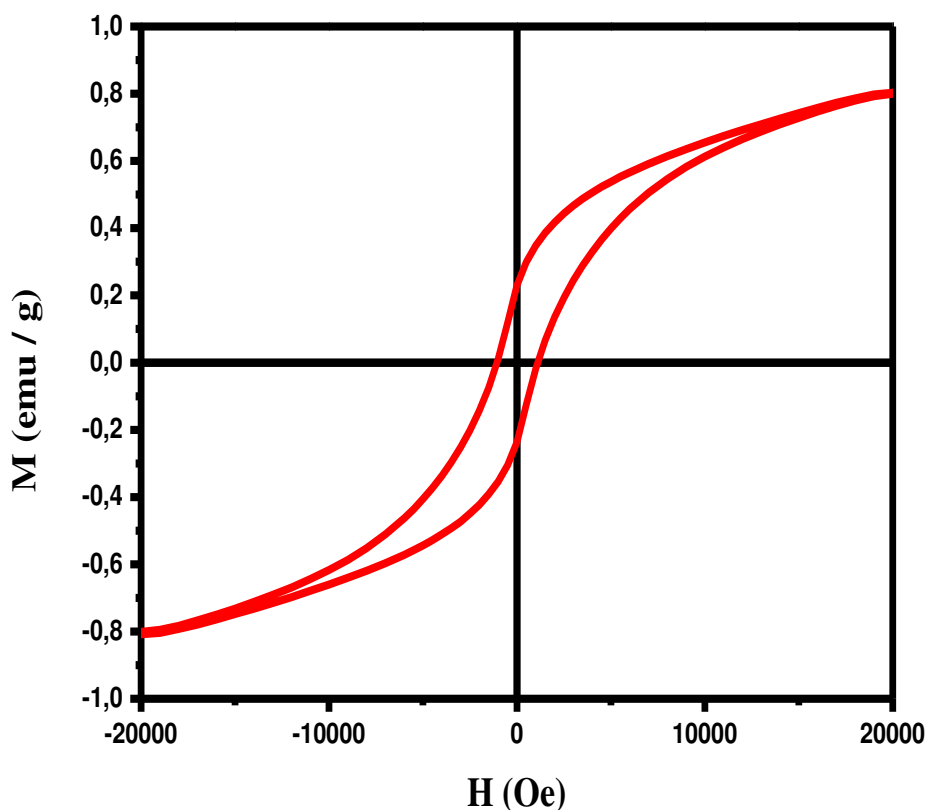


Figure. IV.4 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé.

#### IV. 3. La phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopée

La phase hématite a été dopée avec des pourcentages à faible concentration ( $x = 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ ), où nous avons utilisé les dopants suivants : cobalt, zinc et nickel.

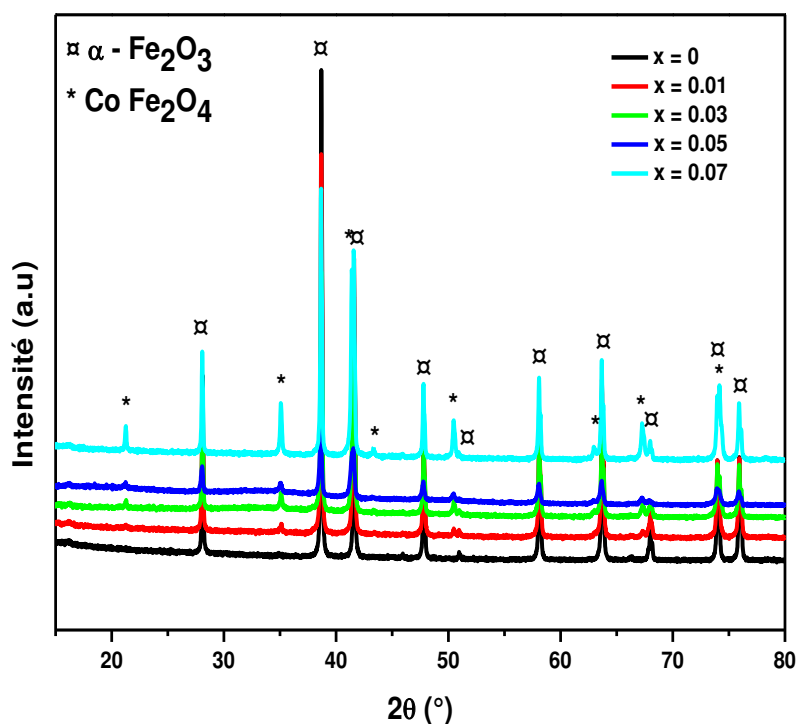
##### IV.3.1. Analyse par DRX

##### IV.3.1.1. La phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopée par Cobalt

Le figure .IV.5 montre les spectres XRD des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec du cobalt avec différentes concentrations. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux  $x$  de Co croissant de 0 à 0.07. Les principaux pics de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont associés à la phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  qui appartient à une maille cubique avec un groupe d'espace  $Fd\text{-}3\text{m}$ , où les paramètres de maille sont  $a = b = c = 8,3919 \text{ \AA}$ , similaires à ceux mentionnés dans la carte ICDD numéro 00-022-1086 [144].

Pour tous les taux  $x$  de Cobalt, les pics sont à gauche de ceux de la phase non dopée ( $x = 0$ ). La position angulaire des pics est décalée de  $2\theta = 0.03^\circ$ . Avec l'augmentation du taux de dopage, l'intensité de ces raies diminue. Par ailleurs, la diminution successive de l'intensité des échantillons dopés confirme l'introduction de Cobalt dans la phase non dopée.

La quantification de la phase spinelle excrète par le logiciel High Score Plus (Figure. IV.6), montre une augmentation considérable avec l'augmentation le taux de dopage du cobalt. On peut conclure aussi que le dopage par cobalt dans la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a des effets remarquables sur la structure de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dont la création de la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

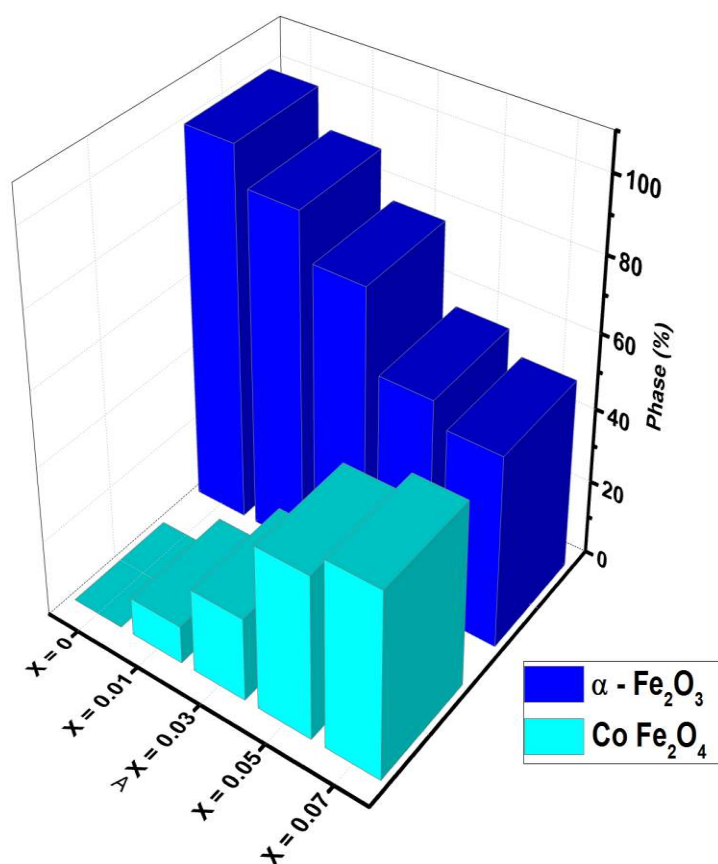


**Figure. IV.5 :** Spectres DRX des poudres de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopée et dopées avec différentes concentrations de cobalt.

#### IV.3.1.2. La phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopée par Nickel

Le figure .IV.7 montre les spectres DRX des échantillons de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec du Nickel avec différentes concentrations. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux  $x$  de Ni croissant de 0 à 0.07. Les principaux pics de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont associés à la

phase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  qui appartient à une maille cubique avec un groupe d'espace  $\text{Fd-3m}$ , où les paramètres de maille sont  $a = b = c = 8,3379 \text{ \AA}$  similaire à ceux mentionnés dans la fiche ICDD numéro 01-074-2081[142]. Par ailleurs, la diminution successive de l'intensité des échantillons dopés confirme l'incorporation de Nickel dans phase non dopé. Pour tous les échantillons, nous avons observé un déplacement des pics vers la gauche avec un taux  $2\theta = 0,03^\circ$ . Ce déplacement est accompagné par un changement des intensités. La quantification de cette phase spinelle excrète à l'aide de logiciel High Score Plus (figure .IV.8), montre une augmentation considérablement de la phase spinelle avec l'augmentation de taux de dopage de Nickel, où on peut conclure que la création de la phase spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est associée à l'augmentation du taux de Nickel. On constate aussi un effet de saturation de la substitution par le nickel.



**Figure. IV.6 :** Illustration schématique de la quantification des phases en fonction du taux de dopage avec cobalt.

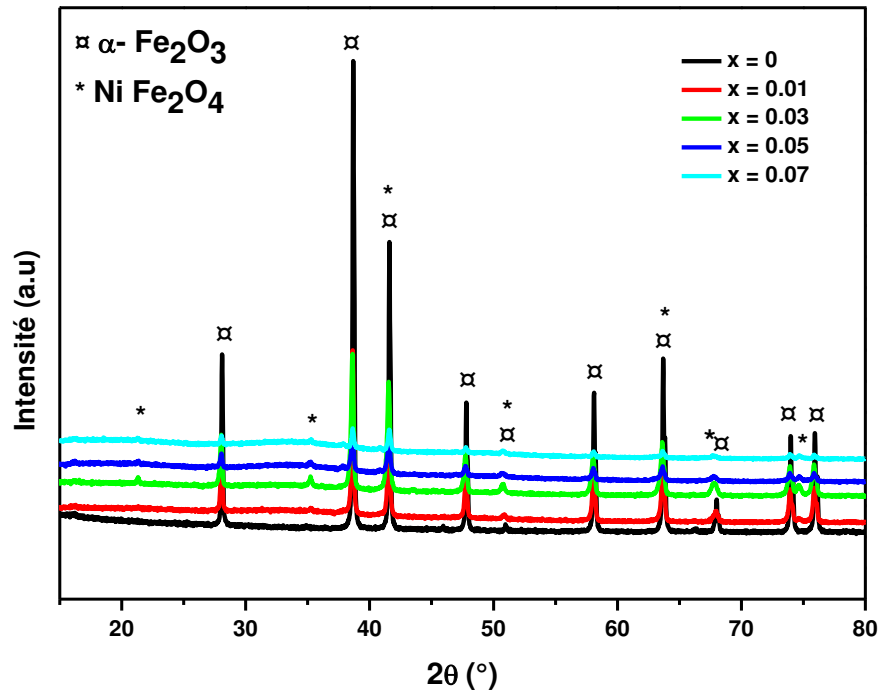


Figure. IV.7 : Spectres DRX des poudres de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée et dopées avec différentes concentrations de nickel.

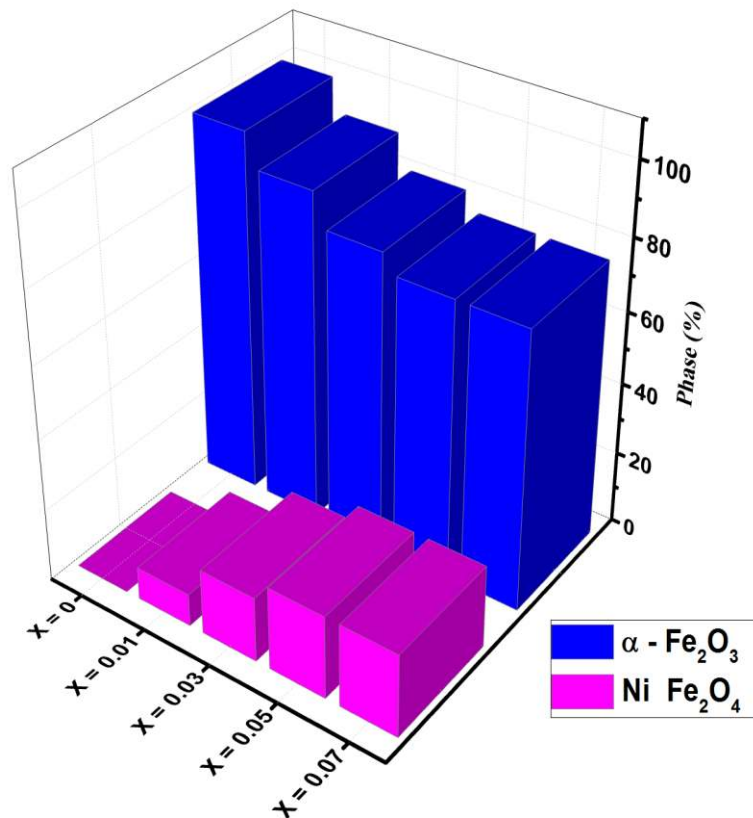


Figure. IV.8 : Illustration schématique de quantification des phases en fonction de concentration de dopage avec Nickel.

### IV.3.1.3. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par zinc

La figure .IV.9 montre les spectres XRD des échantillons de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés avec Zinc avec différentes concentrations. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux  $x$  de Zn croissant de 0 à 0.07. Les principaux pics de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont associés à la phase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui appartient à une maille cubique avec un groupe d'espace Fd-3m, où les paramètres de maille sont  $a = b = c = 8,4430 \text{ \AA}$ , similaires à ceux mentionnés dans la fiche ICDD numéro 01-089-4926. Par la suite, la diminution successive de l'intensité des échantillons dopés confirme l'introduction de Zn dans la phase non dopée, ainsi que la formation de la phase spinelle ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On constate que la quantification de la phase spinelle ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figure.10), augmente considérablement avec l'augmentation du taux de dopage avec le Zinc.

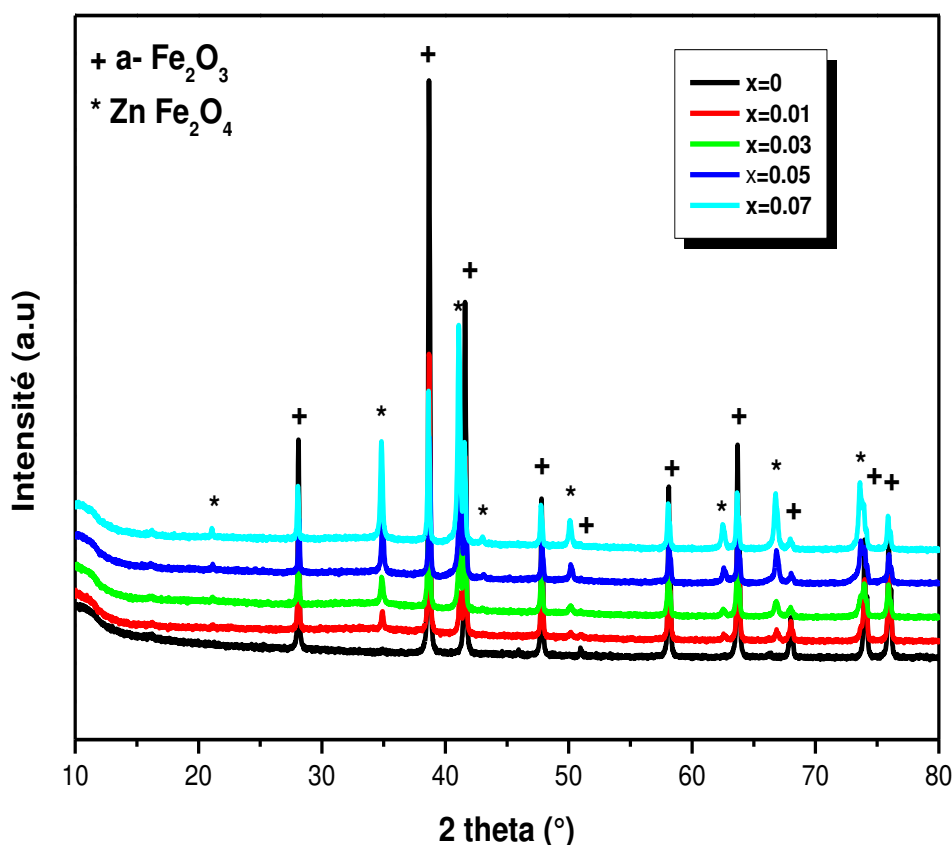
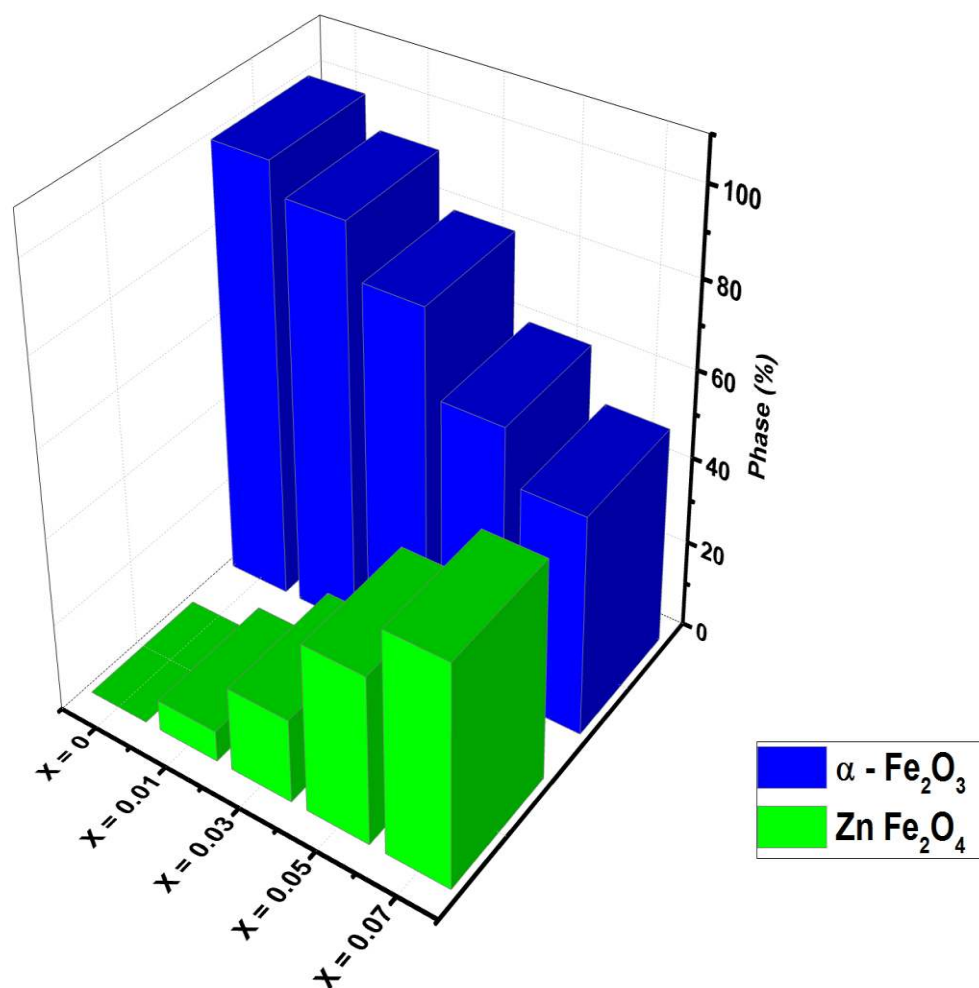


Figure . IV.9 : Spectres DRX des poudres de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée et dopées par différentes concentrations de zinc.

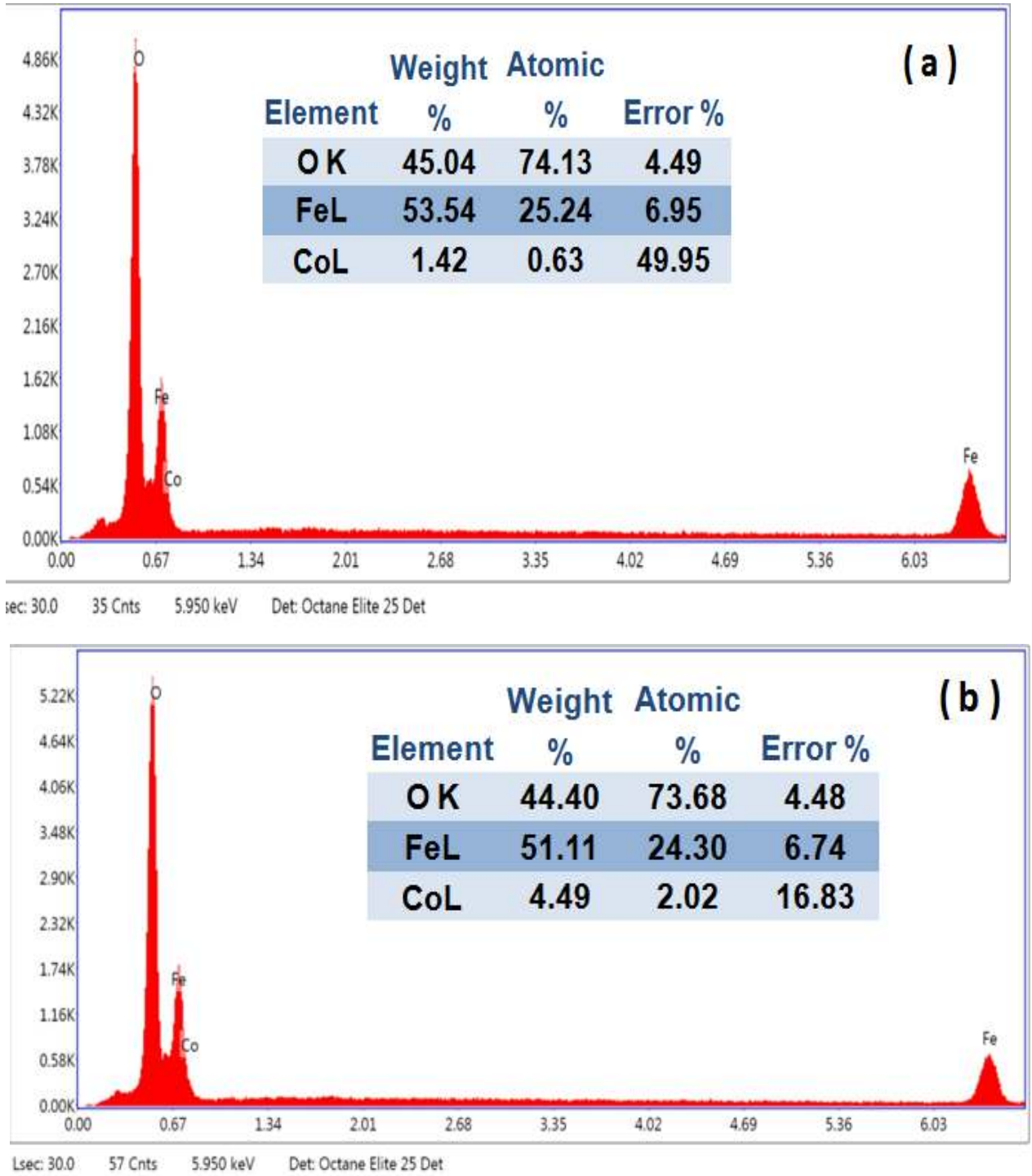


**Figure. IV.10 :** Illustration schématique de quantification des phases en fonction de la concentration de dopage avec le Zinc

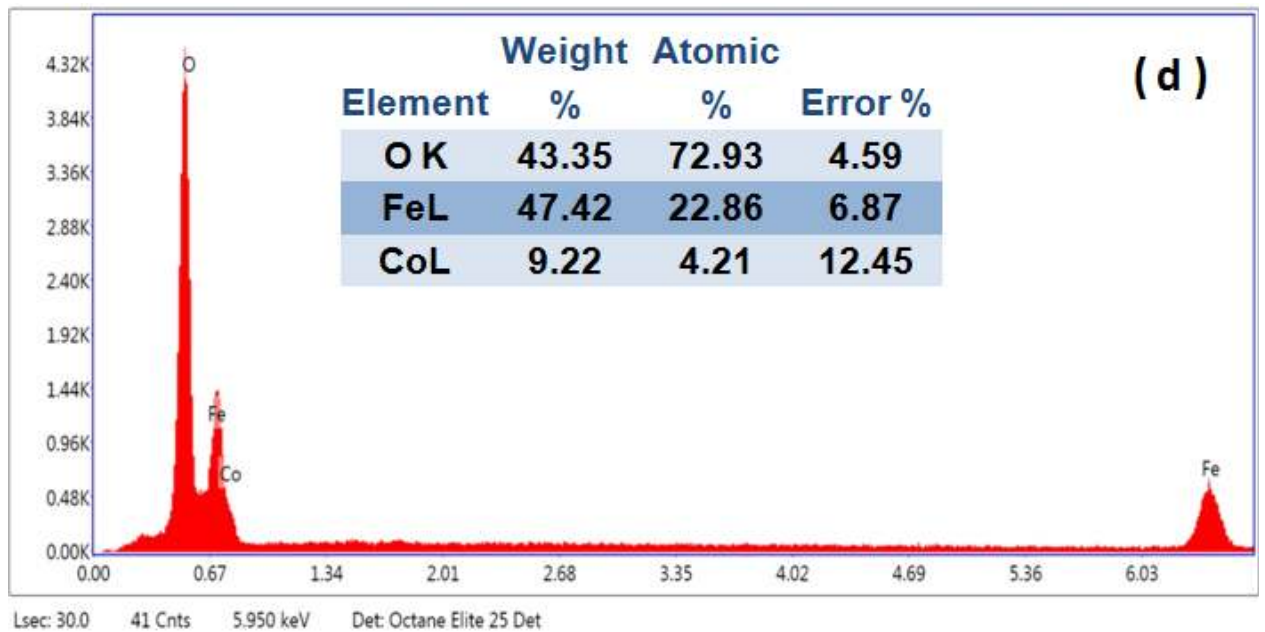
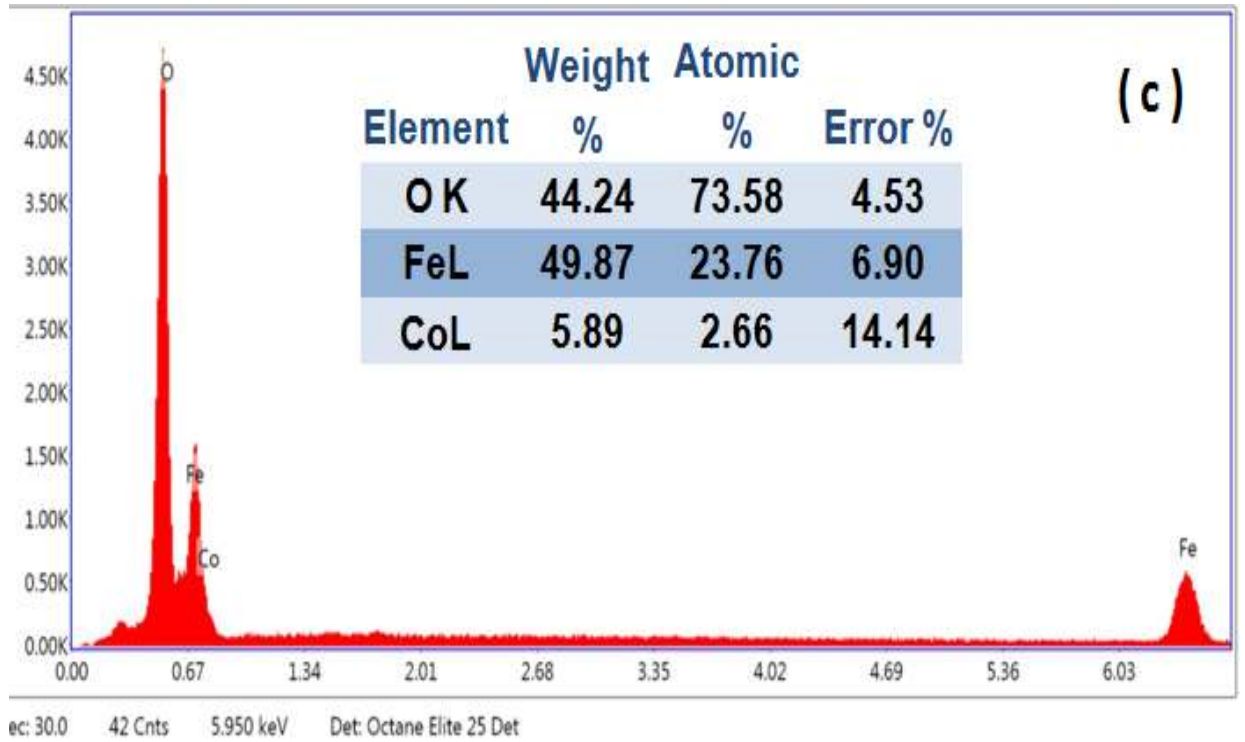
### IV.3.2. Analyse par EDS

#### IV.3.2.1. La phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopée par cobalt

Les figures .IV.11 et IV.12 représentent les spectres EDS des échantillons dopés par le cobalt avec des taux  $x = 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ . Les éléments identifiés sont de gauche à droite : l'oxygène (O), le fer (Fe), et le cobalt(Co). Certaines raies de cobalt sont associées à celle de fer, qui indique que les atomes de cobalt sont fortement dispersés dans la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , avec une absence totale d'impuretés étrangères, ce qui confirme la pureté des poudres élaborées. Une concentration plus élevée d'oxygène se traduit par un léger élargissement de la raie où l'oxygène apparaît associé avec le fer et le cobalt. Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX.



**Figure. IV.11** : Spectres EDS des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées au cobalt :  
 (a)  $x = 0.01$  et (b)  $x = 0.03$



**Figure. IV.12** : Spectres EDS des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées au cobalt : (c) x= 0.05 et (d) x = 0.07

IV.3.2.2. La phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par Nickel

Les figures .IV.13 et IV.14, représentent les spectres EDS des échantillons dopés par le nickel avec des taux  $x = 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ . Les éléments identifiés sont de gauche à droite : l'oxygène (O), le fer (Fe), et le nickel (Ni). Certaines raies de nickel sont associées à celle de fer, mais avec une intensité très faible, avec l'augmentation du taux de dopage l'intensité des raies augmente et confirme que les atomes de nickel sont bien introduits dans la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une concentration plus élevée d'oxygène se traduit par un léger élargissement de la raie où l'oxygène apparaît associé avec le fer et le nickel. Un manque total d'impuretés étrangères est observé, ce qui garantit la pureté des poudres élaborées. Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX.

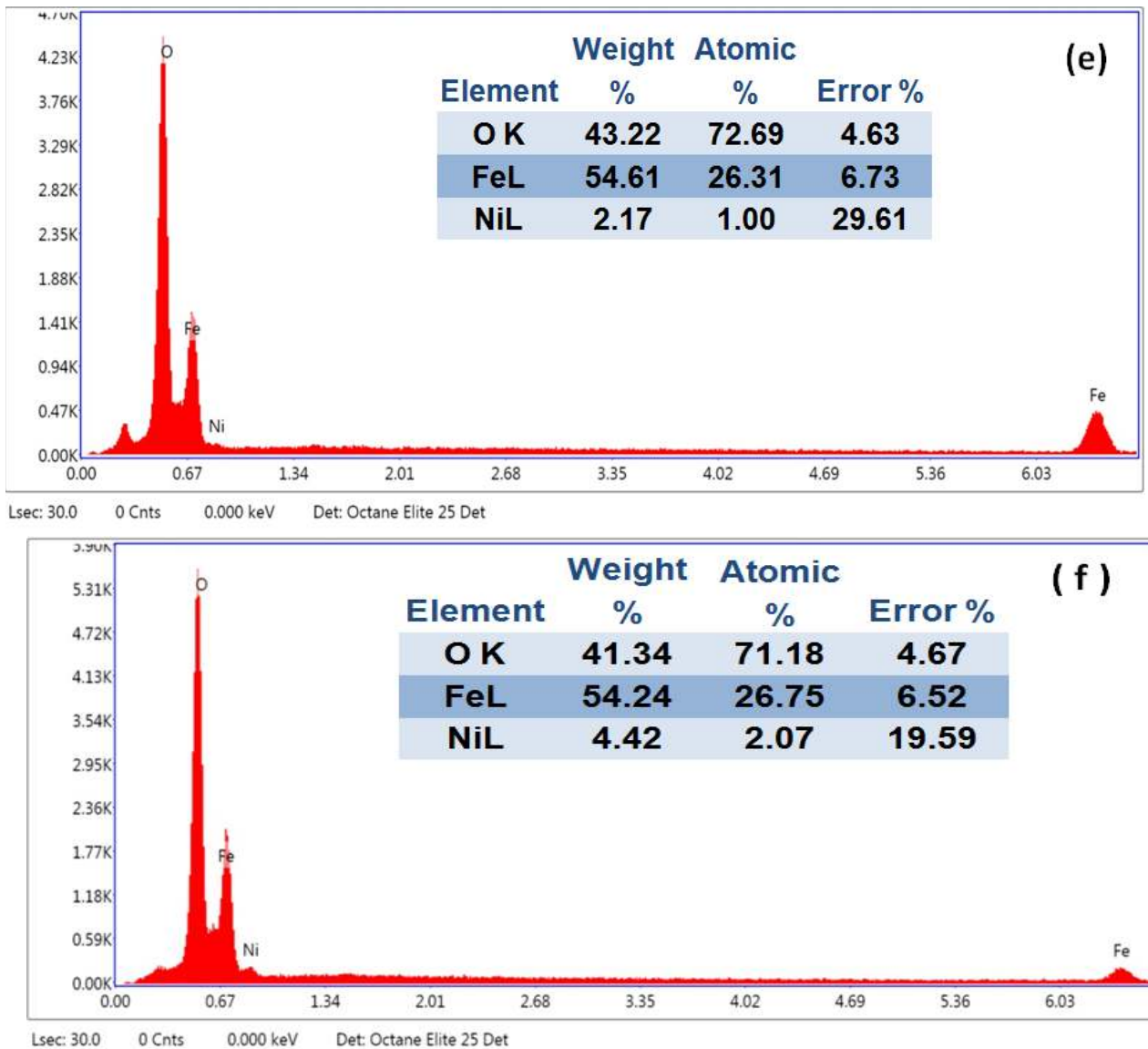
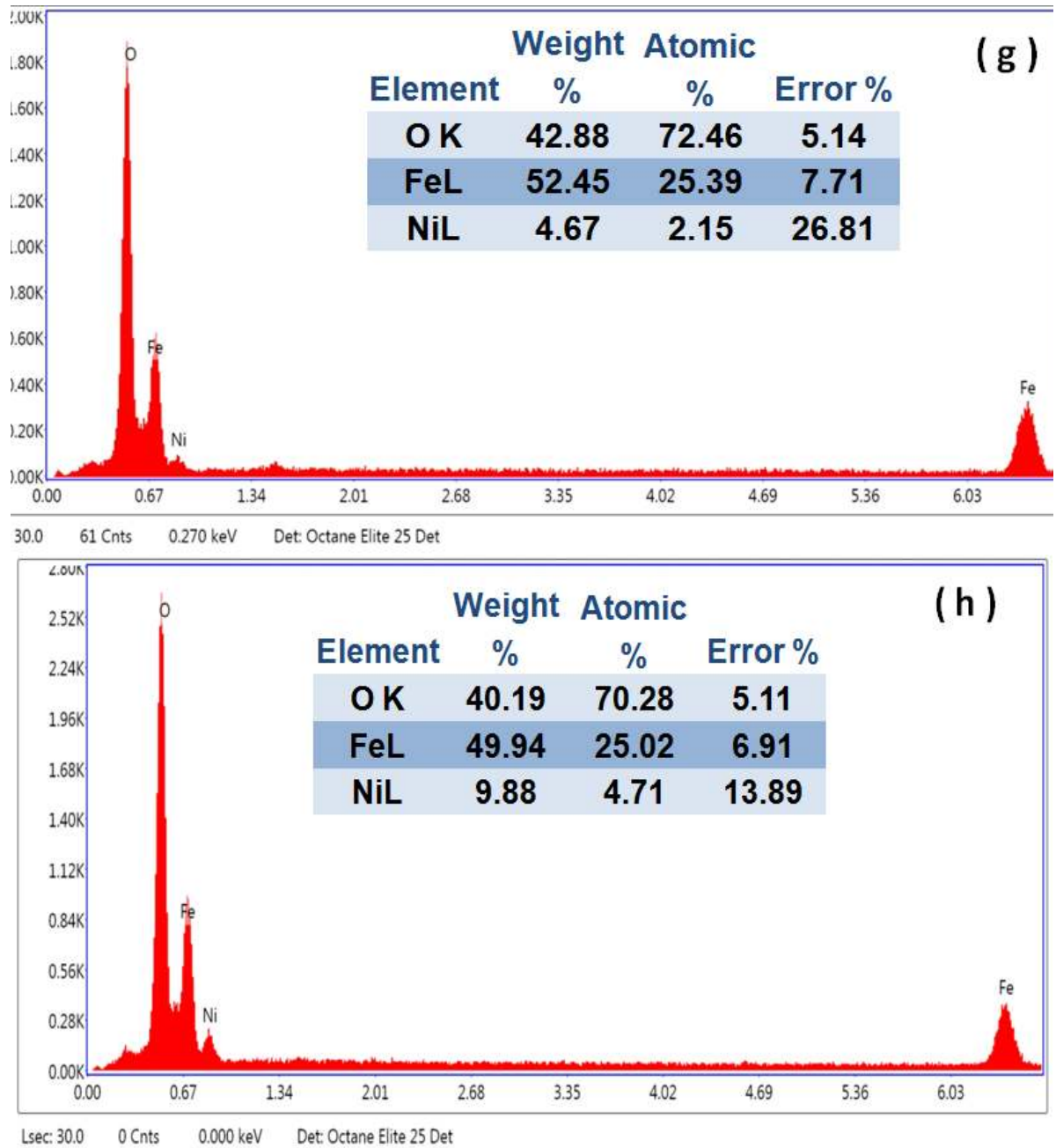


Figure .IV.13 : Spectres EDS des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés au nickel : (e )  $x = 0.01$  et (f)  $x = 0.03$



**Figure. IV.14** Spectres EDS des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés au nickel : (g) x= 0.05 et (h) x = 0.07

IV.3.2.3. La phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par zinc

Les figures .IV.15 et IV.16, Les spectres EDS des échantillons dopés par le zinc avec des taux  $x = 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ . Les éléments identifiés sont de gauche à droite : l'oxygène (O), le fer (Fe), et le zinc (Zn), montrent que les atomes de zinc sont convenablement dispersés dans la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une absence totale des impuretés étrangères, ce qui certifie la pureté des poudres synthétisées. Certaines raies de zinc sont associées à celle de fer, mais avec une intensité très faible, avec l'augmentation de taux de dopage de Zn, l'intensité des raies augmente qui confirme que les atomes de zinc sont bien introduits dans la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces résultats affirment les résultats obtenus par DRX.

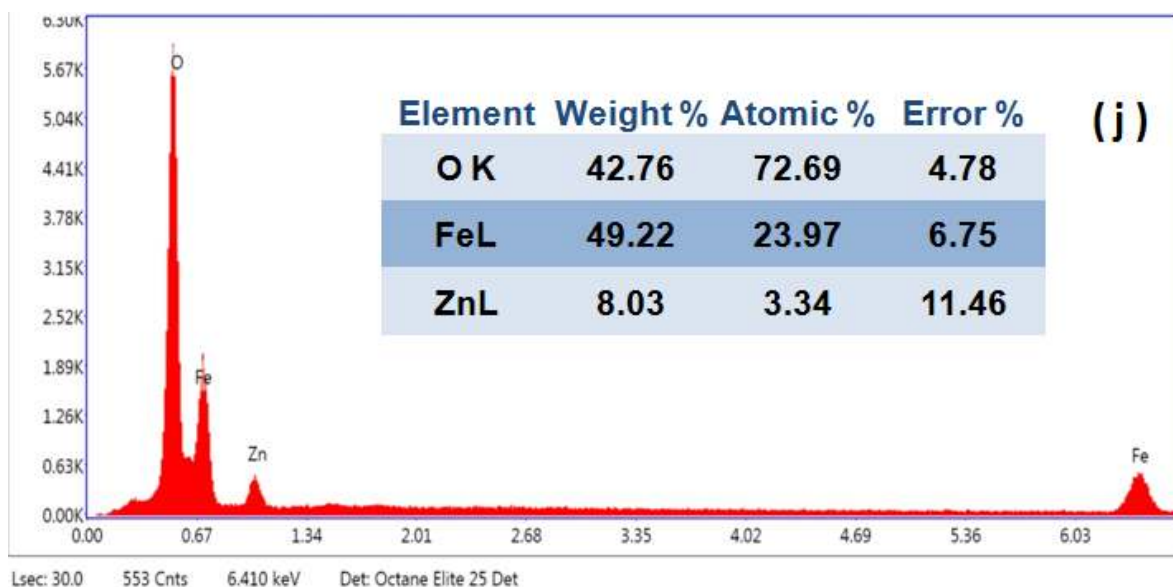
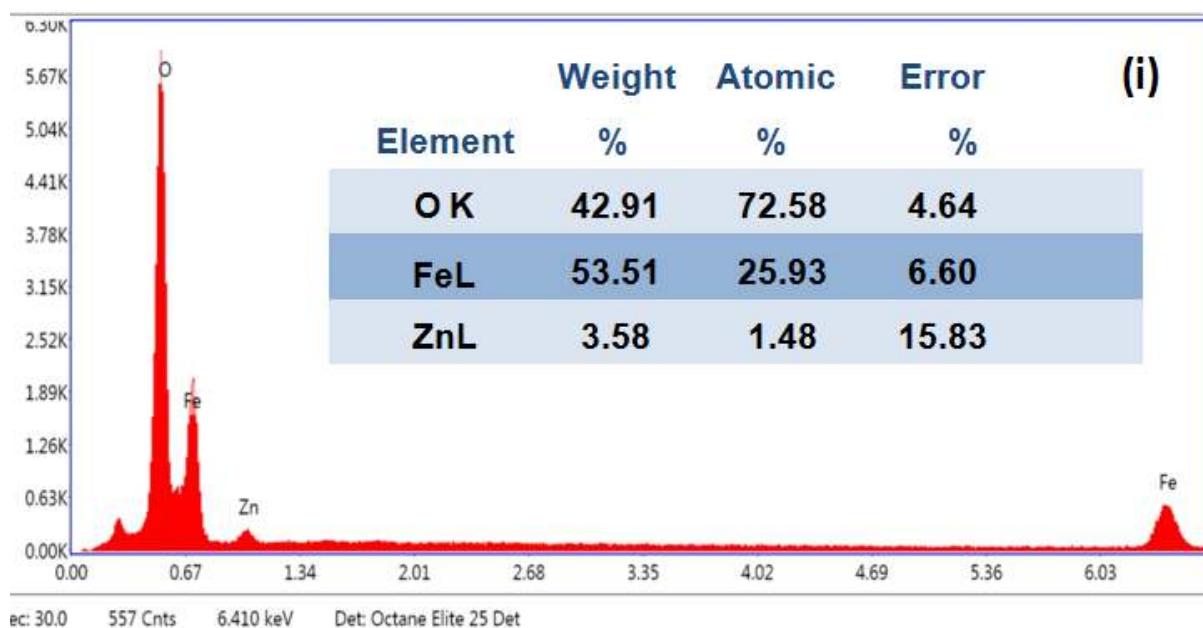
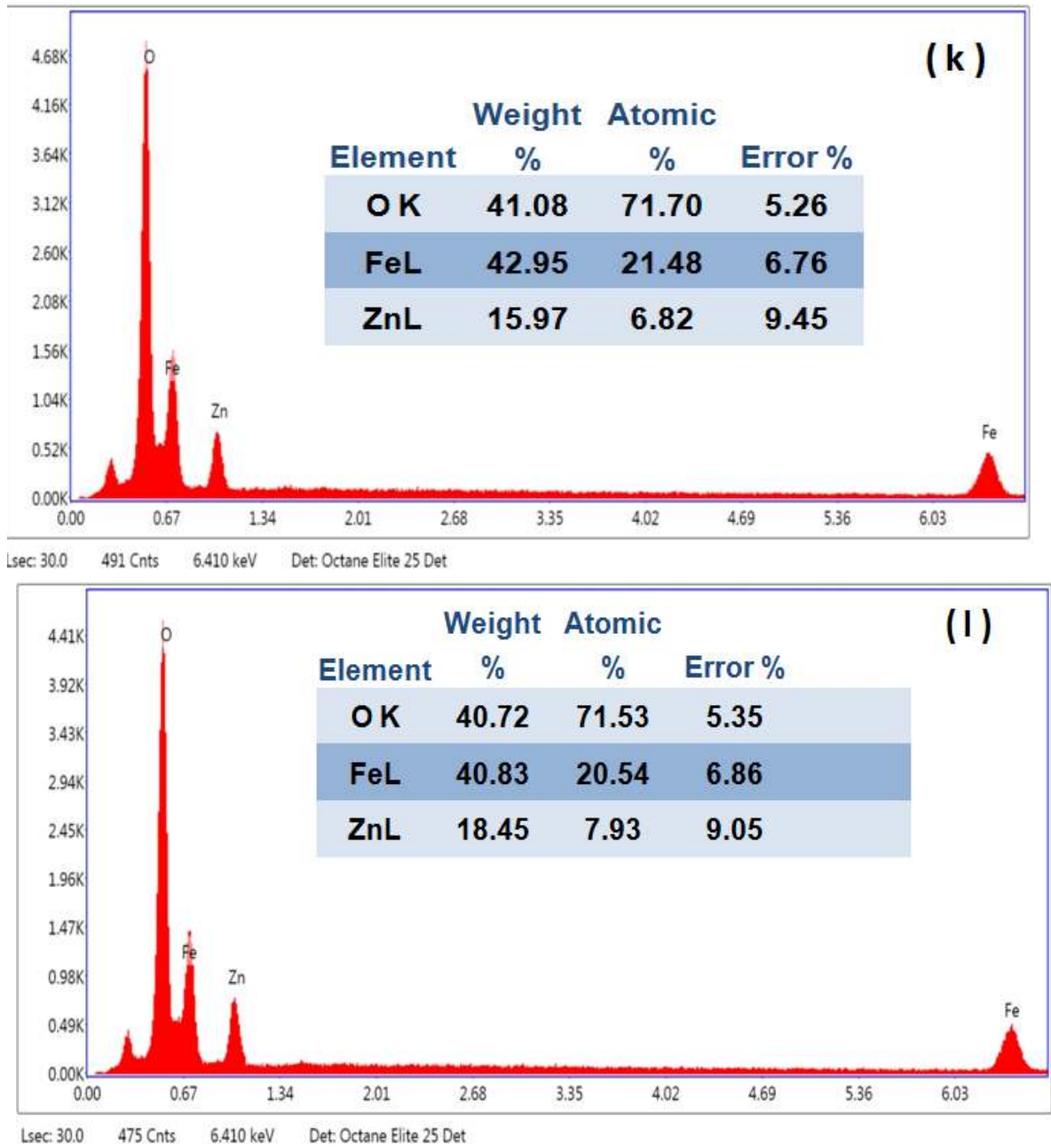


Figure. IV.15 Spectres EDS des échantillons de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés au Zinc:

(i)  $x = 0.01$ , (j)  $x = 0.03$



**Figure. IV.16 :** Spectres EDS des échantillons de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés au Zinc:

(k)  $x= 0.05$  et (l)  $x = 0.07$

### IV.3.3. Evolution de la microstructure

#### IV.3.3.1. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par Cobalt

Les figures .IV.17 et IV.18 montrent les microphotographies MEB des échantillons dopés au cobalt avec différents grossissements en mode électronique secondaire. La forme des grains est aplatie dans beaucoup d'entre eux, Les grains sont assez denses et moins connectés. Les grains semblent avoir le même alignement en raison de la présence d'une interaction magnétique résultant des nanoparticules  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> affectées par le cobalt [143], où les particules ont tendance à s'agglomérer lorsque le dopage augmente.

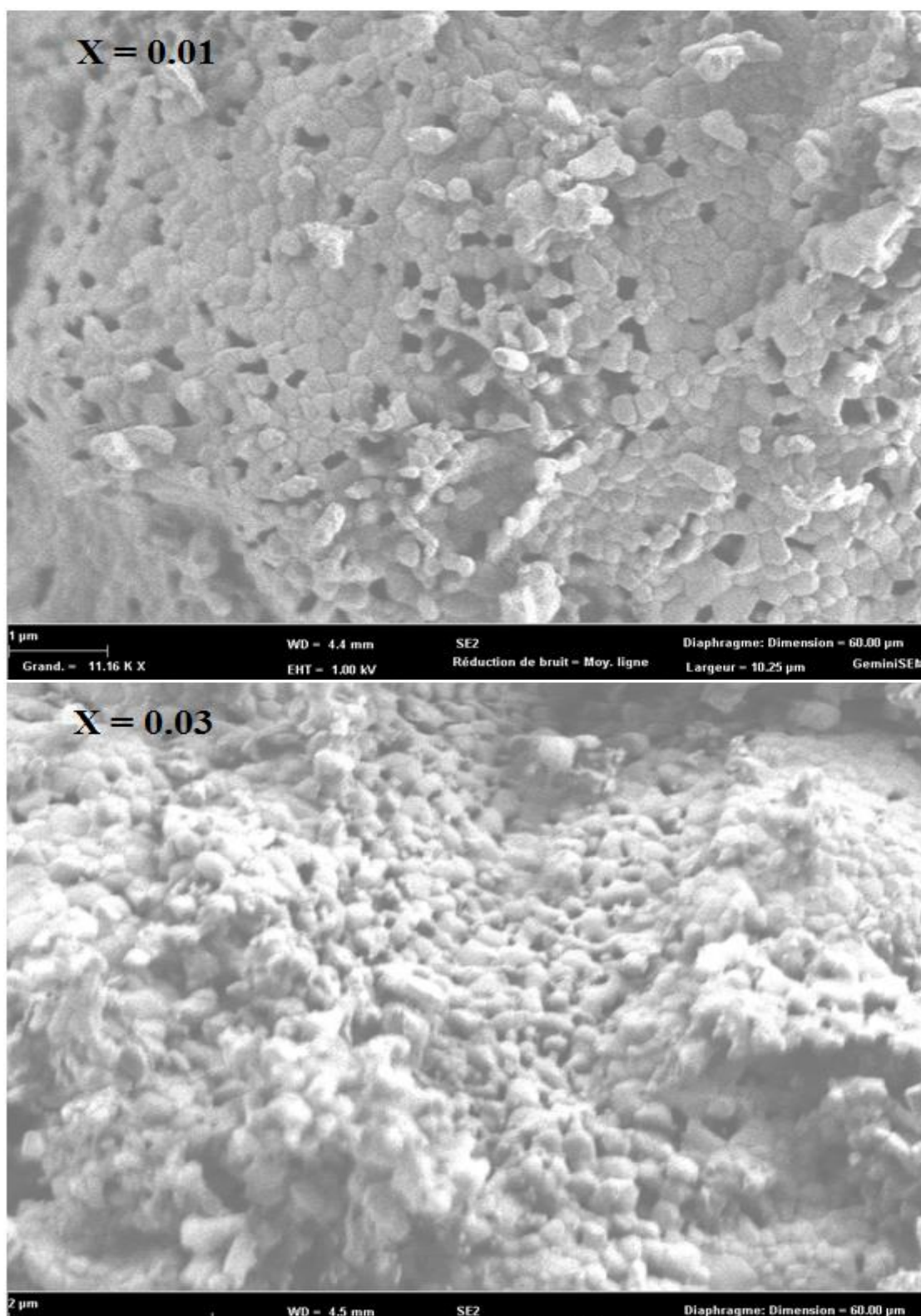
L'échantillon avec  $x = 0.01$ , les grains ont la même forme aplatie et une orientation aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . En outre, la porosité de cet échantillon a diminué par rapport à l'échantillon non dopé.

Avec  $x = 0.03$ , la porosité diminue par rapport à l'échantillon ayant un taux  $x = 0.01$ . La morphologie des grains a changé par rapport à celle observée dans l'échantillon précédent. La taille à une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 2 $\mu\text{m}$ .

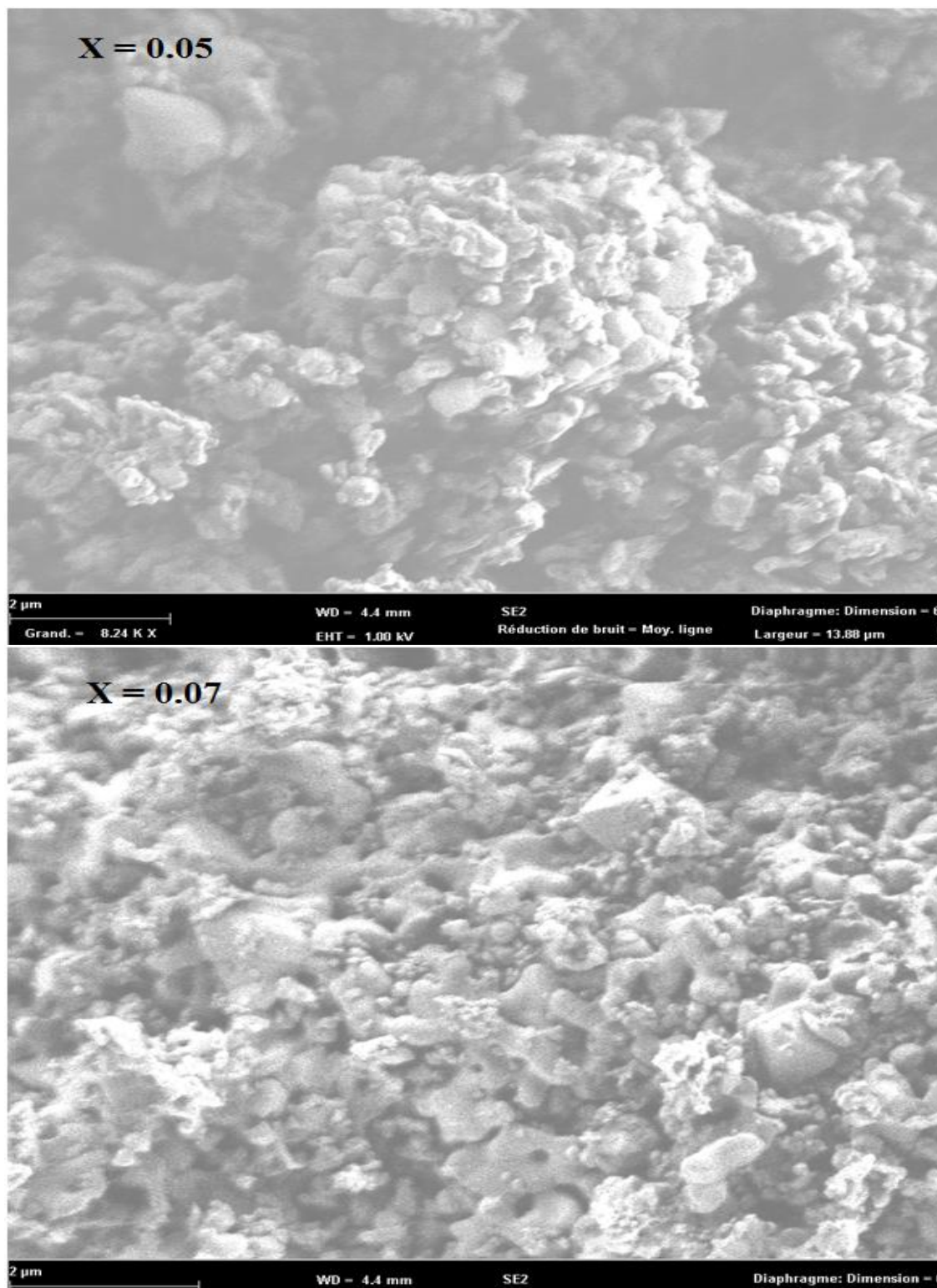
Avec les taux  $x = 0.05$  et  $x = 0.07$ , la porosité diminue encore par rapport à l'échantillon de taux  $x = 0.01$ . La morphologie des grains a changé par rapport à celle observée dans l'échantillon non dopé et leur orientation est aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 2 $\mu\text{m}$

#### IV.3.3.2. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par nickel

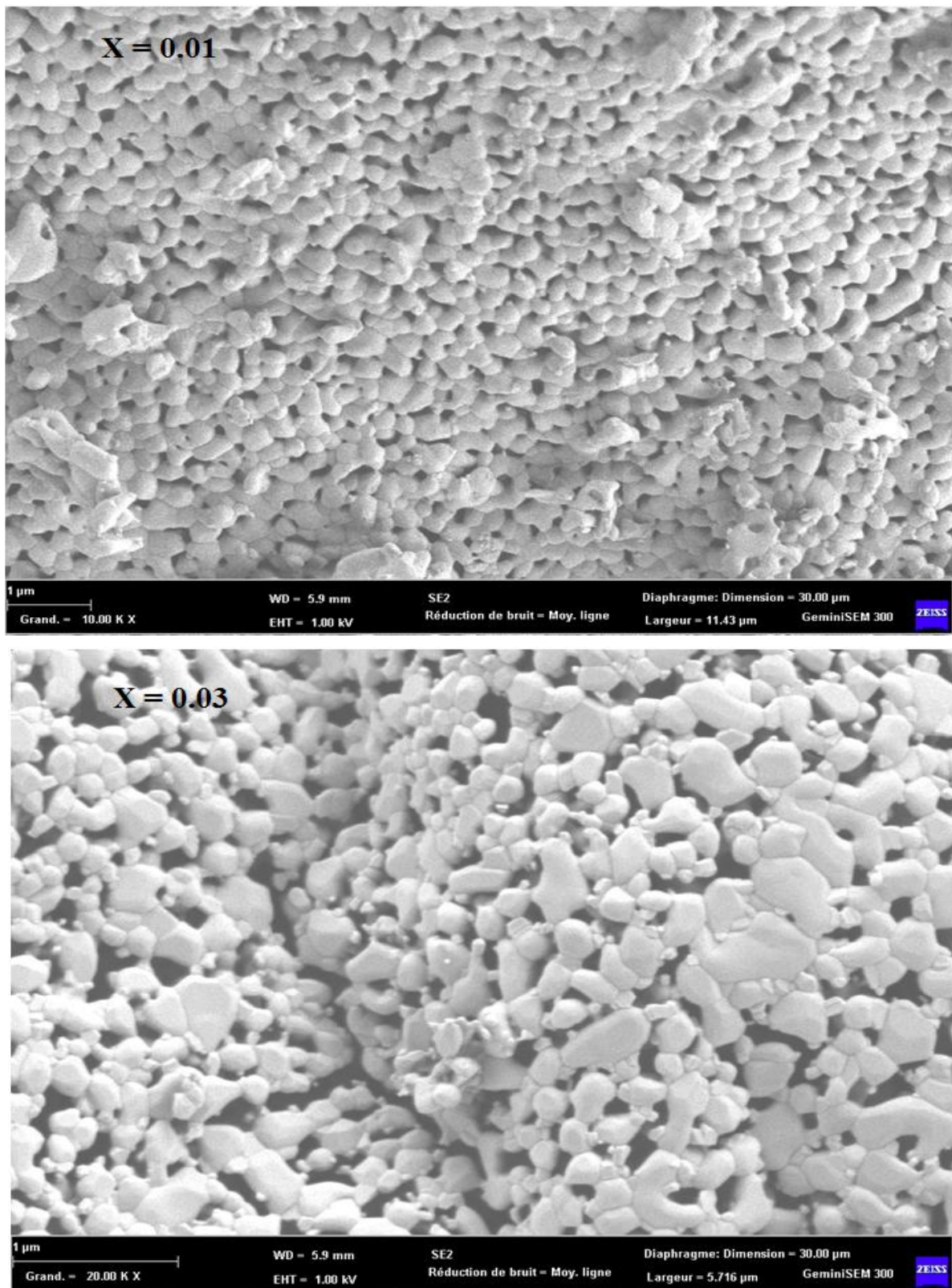
Les figures .IV.19 et IV.20 montrent les microphotographies MEB des échantillons dopés au nickel avec différents grossissements en mode électronique secondaire. Il est clairement visible à partir de ces microphotographies de voir un changement considérable dans la morphologie des nanoparticules. Les grains ont la même forme aplatie dans beaucoup d'entre eux, et leur orientation semble plus aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Une grande porosité apparente qui peut être observée pour les échantillons dopés avec les  $x = 0.01$  et 0.03. Avec l'augmentation du taux de dopage la porosité diminuée encore par rapport à l'échantillon de taux  $x = 0.01$ . Avec les taux  $x = 0.05$  et  $x = 0.07$  les grains sont assez denses et bien connectés. Les pores qui sont visualisés entre ces nanoparticules révèlent une structure poreuse, laquelle est préférée pour l'application de détection de gaz [144, 145]. En outre, lorsque le dopage augmente, les particules ont tendance à s'accumuler, où induit le comportement ferromagnétique [146].



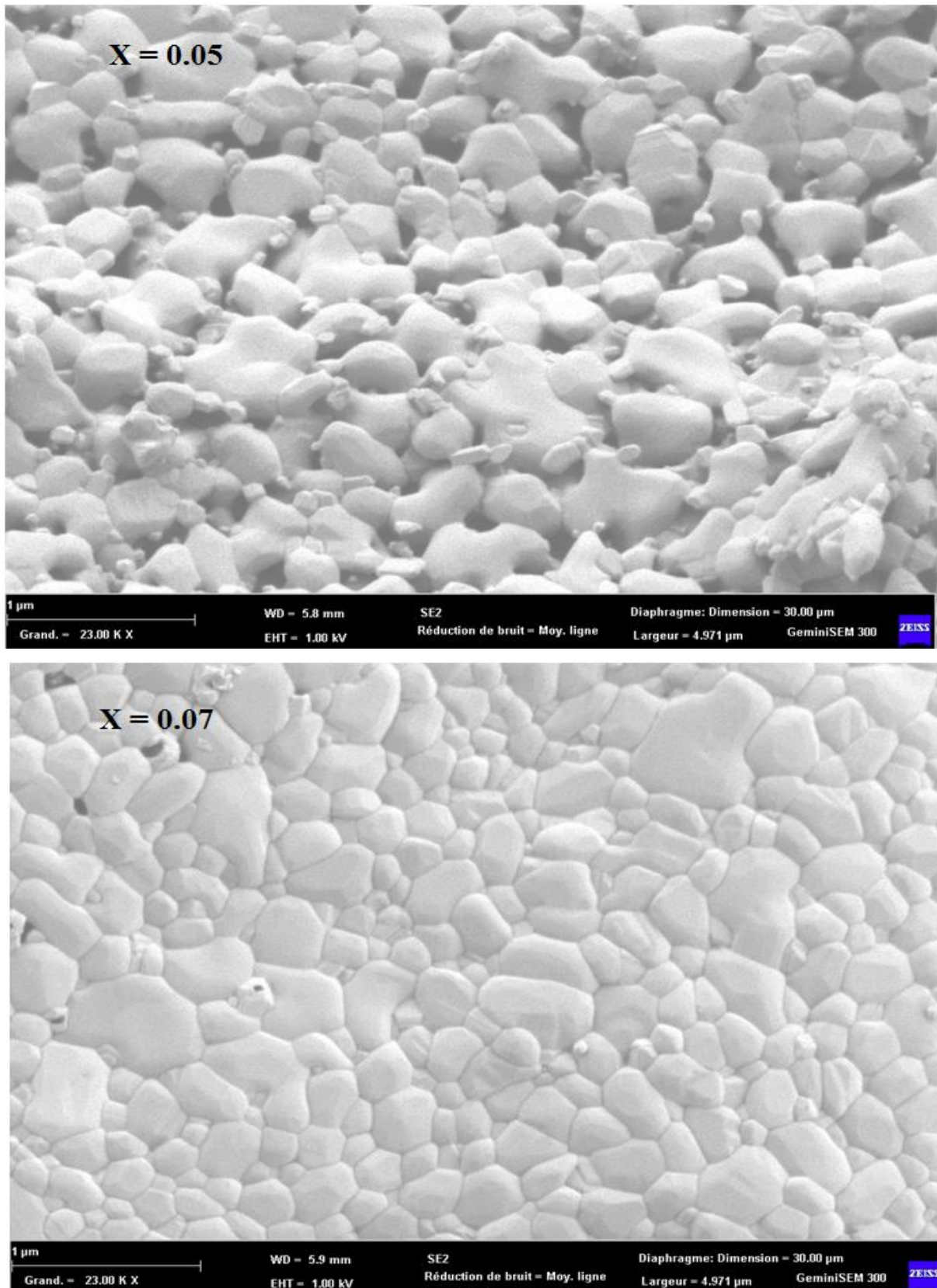
**Figure .IV.17 :** Microphotographies MEB des échantillons de la phase  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de cobalt égal à 0.01 et 0.03.



**Figure.IV.18** : Microphotographies MEB des échantillons de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de cobalt égal à 0.05 et 0.07.



**Figure.IV.19:** Microphotographies MEB des échantillons de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de nickel égal à 0.01 et 0.03.



**Figure.IV.20:** Microphotographies MEB des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de nickel égal à 0.05 et 0.07.

### IV.3.3.3. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par zinc

Les figures .IV.21 et IV.22 montrent les microphotographies MEB des échantillons dopés au zinc avec différents grossissements en mode électronique secondaire. La morphologie des grains a changé par rapport à celle observée dans les échantillons précédents. Les grains ont la même forme aplatie dans beaucoup d'entre eux, et semblent avoir le même alignement, sont assez denses et bien connectés. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1  $\mu$ m, mais pour un taux  $x = 0.05$ , la taille est de l'ordre de 200 nm.

### IV.3.4. Mesures de magnétisation

#### IV.3.4.1. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par Cobalt

La figure .IV.23 montre la courbe de magnétisation en fonction du champ magnétique des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopés par cobalt, où un champ magnétique a été appliqué de -20 à 20 K.Oe. D'après les courbes du cycle d'hystérésis, les nanopoudres présentent un comportement ferromagnétique dû à l'effet de dopage [147, 148,155], on observe, lorsque la concentration en cobalt dans l'échantillon augmente, la largeur de la boucle augmente, ce qui induit à une augmentation du champ forcé (Hc) et de l'aimantation à saturation (Ms).

#### IV.3.4.2. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par Nickel

La figure .IV.24 montre la courbe de magnétisation en fonction du champ magnétique des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par nickel, où un champ magnétique a été appliqué de -20 à 20 K.Oe. D'après les courbes du cycle d'hystérésis, les nanopoudres présentent un comportement ferromagnétique dû à l'effet de dopage [147, 149, 150,151], on observe lorsque la concentration en nickel dans l'échantillon augmente, la largeur de la boucle augmente progressivement, ce qui induit à une augmentation du champ coercitif (Hc) et de l'aimantation à saturation (Ms).

#### IV.3.4.3. La phase $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par Zinc

La figure .IV.2524 montre la courbe de magnétisation en fonction du champ magnétique des échantillons de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par zinc, où un champ magnétique a été appliqué de -20 à 20K.Oe. D'après les courbes du cycle d'hystérésis, les nanopoudres présentent un comportement paramagnétique dû à l'effet du dopage [149,150], on observe, lorsque la concentration en zinc augmente dans l'échantillon, la largeur de la boucle étroite progressivement, contrairement au  $x$  valeurs de la magnétisation de saturation qui augmente avec l'augmentation de concentration de dopage.

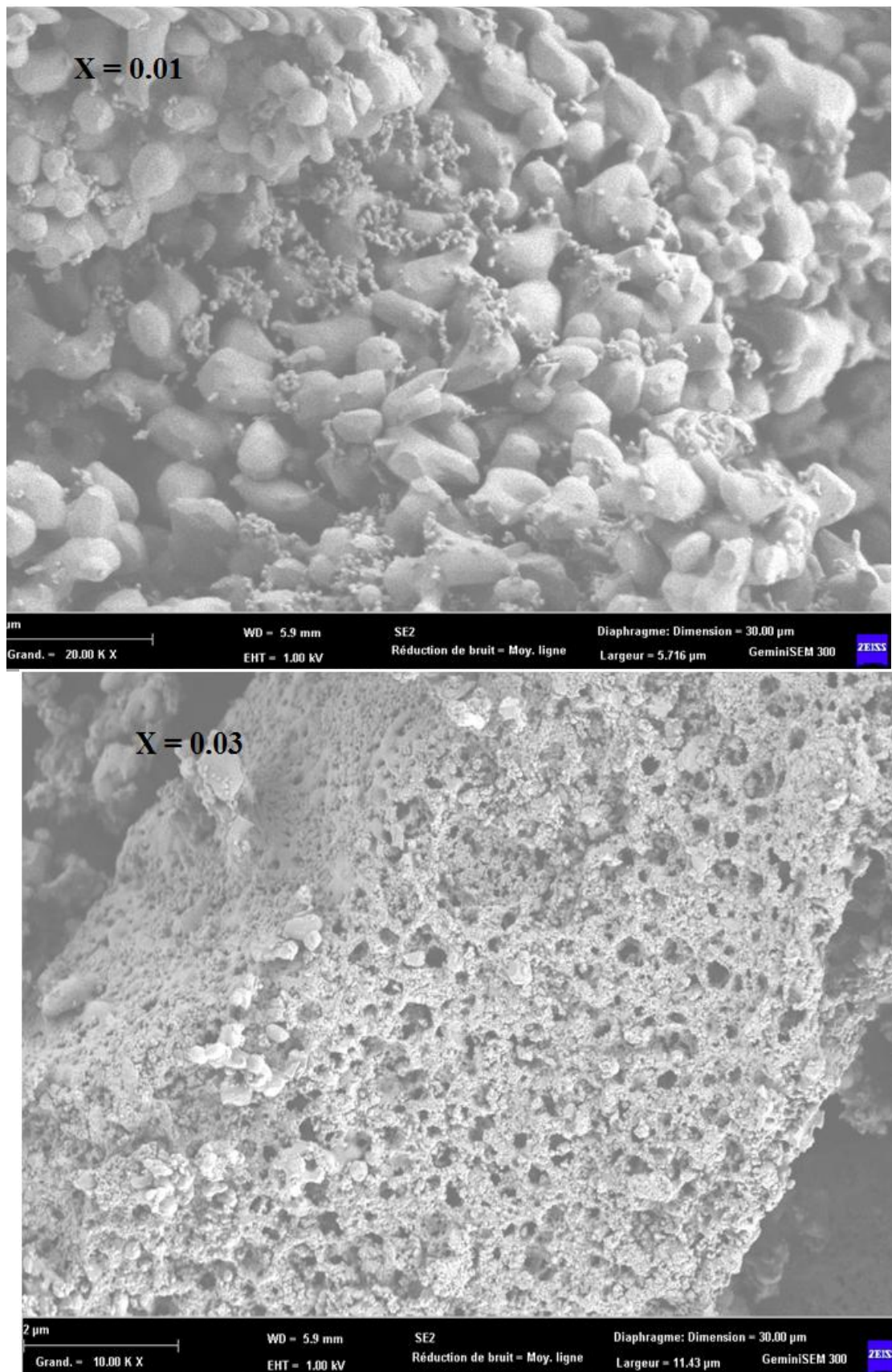
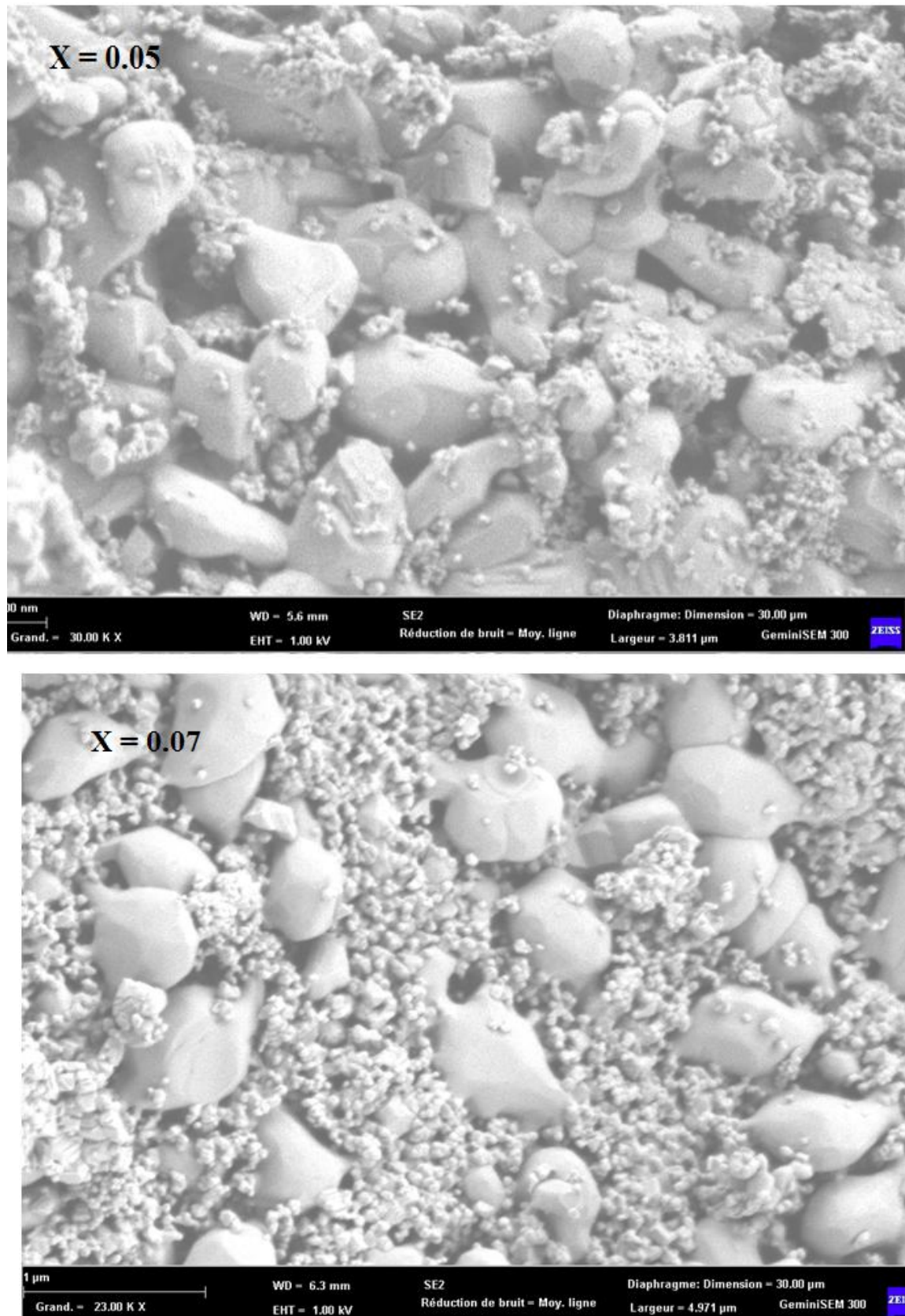


Figure.IV.21 : Microphotographies MEB des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de zinc égal à 0.01 et 0.03.



**Figure.IV.22** : Microphotographies MEB des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés avec un taux de nickel égal à 0.05 et 0.07.

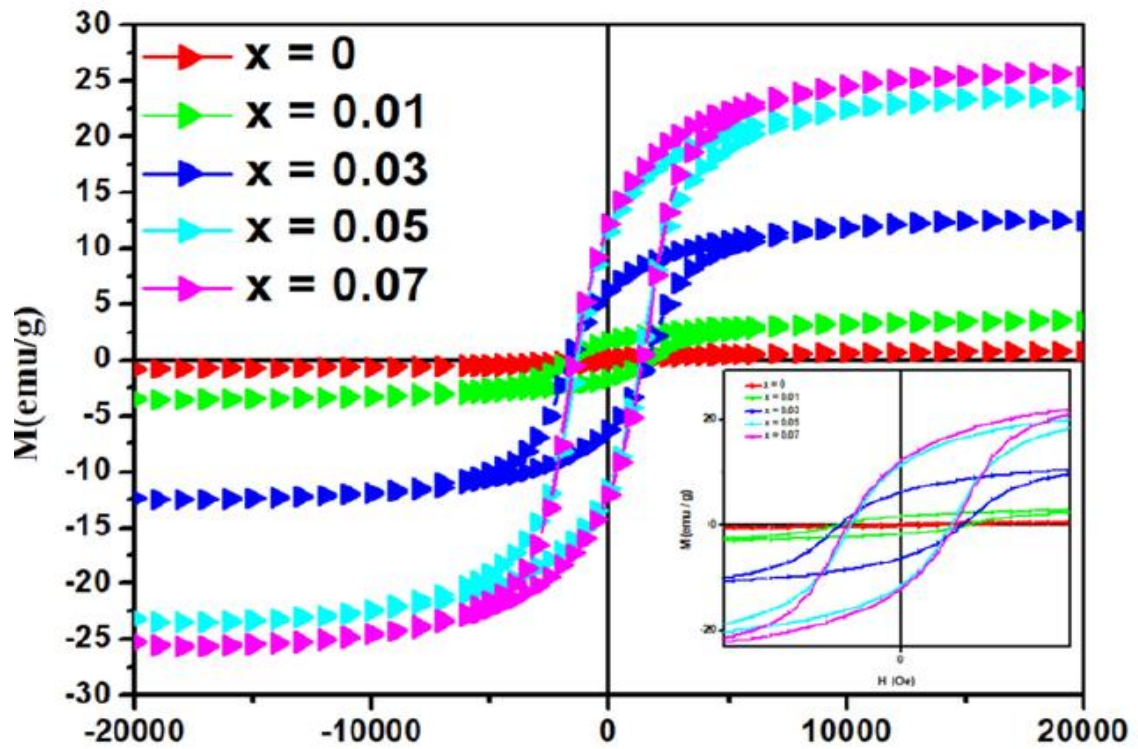


Figure. IV.23 : Cycles d’hystérésis des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et dopés par cobalt.

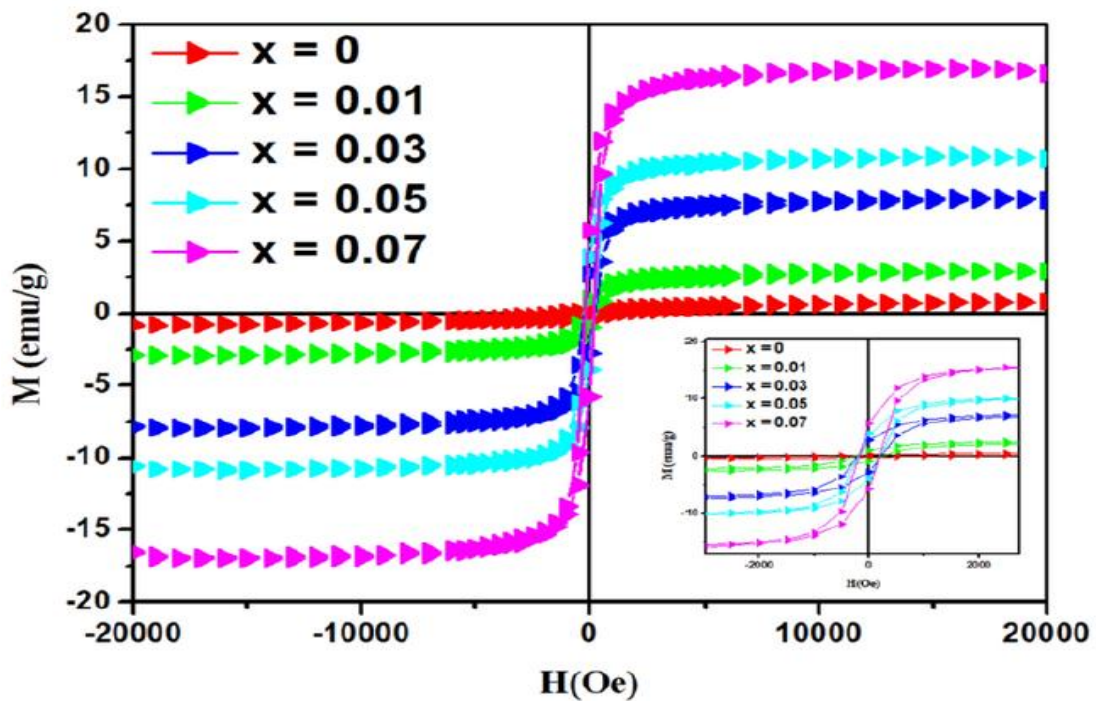
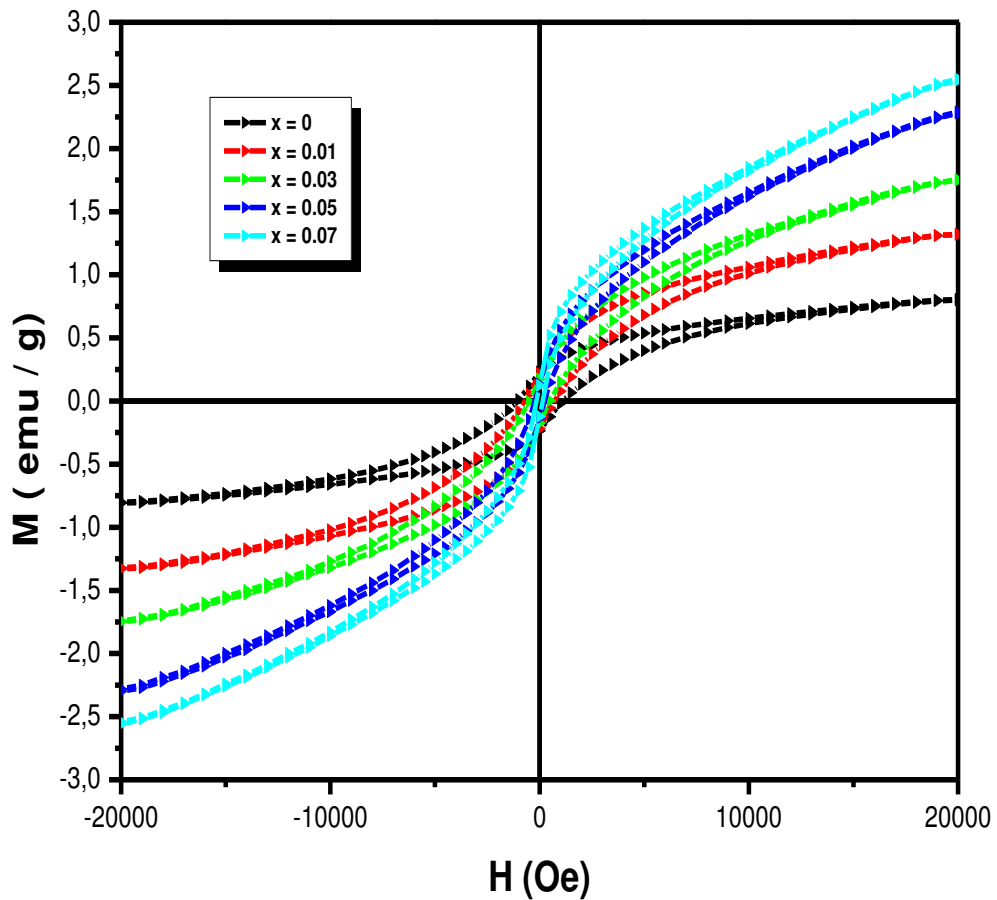


Figure. IV.24 : Cycles d’hystérésis des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et dopés nickel



**Figure. IV.25 :** Cycles d'hystérésis des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et dopés zinc

#### IV.4. Etude comparative de l'effet de dopage

##### IV.4.1. Evolution de la taille des grains

Les valeurs de la taille des grains de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopée et dopées ont été estimées à partir de la formule de Scherrer [70] et répertoriée dans le Tableau .IV.1, où :

$D$  : taille des grains ;

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X égale  $1,7890 \text{ \AA}$  ;

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur (*FWHM*) ;

$\theta$  : L'angle de diffraction.

Les résultats montrent que la taille moyenne des grains est égale à 58,75 nm pour l'échantillon  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée. Lorsque des atomes de cobalt ou de nickel sont introduits dans la phase non dopée, on constate qu'il y a une légère diminution de la taille des grains par rapport à l'échantillon non dopé et on constate également que la taille des grains conserve son ordre nanométrique. En outre, il semble qu'il y ait une variation dans la taille des grains des échantillons dopés par Co et Ni, qui passe par le minimum, puis une légère augmentation. Selon ces résultats, une saturation est remarquée, lorsque le dopant est le nickel. D'une autre part, lorsque nous avons introduit les atomes de zinc dans la phase non dopée, nous avons remarqué une diminution de la taille des grains par rapport à l'échantillon non dopé. Les auteurs Kumar Rana et al. [68] ainsi que R. Krishnapriya et al [69], ont reporté que le dopage par Co et Ni dans le réseau ZnO, induit un déplacement vers les angles  $\theta$ , supérieurs. Les auteurs expliquent que cela est dû aux rayons ioniques de Co (0,56 Å) et de Ni (0,55 Å) qui sont plus petits par rapport au rayon ionique Zn (0,60 Å), ce qui conduit à l'introduction d'ions Co et Ni dans le réseau ZnO. Notre résultat semble alors acceptable, car le rayon ionique de Fer est de (0,78 Å) est grand devant celui de zinc, de cobalt et de nickel.

**Tableau .IV.1 :** Taille des particules des échantillons des échantillons  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé et dopés

Dopant		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x = 0.01	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.07
Co	Taille des grains D (nm)	58,75	55,14	46,84	44,16	55,17
Ni			45,52	38,23	45,94	46,66
Zn			56,88	55,04	53,32	51,86

#### IV.4.2. Etude comparative entre le cobalt et le nickel

Le tableau .IV.2 résume les résultats des valeurs de la coercivité, la magnétisation de saturation et le magnétisme résiduel qui révèlent que pour chaque échantillon, les valeurs des Ms et Mr dépendent fortement du dopage avec Co et Ni, où atteignant une valeur maximale lorsque l'échantillon est dopé avec un taux x = 0,01. D'un autre côté, les valeurs de Ms augmentent de manière significative avec l'augmentation de la taille des cristallites, ce qui a été confirmé par

Jansi Rani et al [150]. Srikrishna et al [155] montrent que les valeurs de  $H_c$  diminuent avec l'augmentation du taux de dopage par cobalt. Le dopage avec Co dans la structure  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  provoque l'apparition de Co dans les sites interstitiels d'oxygène, ce qui contribue à l'apparition des propriétés magnétiques, où induit l'augmentation des paramètres magnétiques [155].

**Tableau .IV.2 :** paramètres magnétiques des échantillons  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et dopés

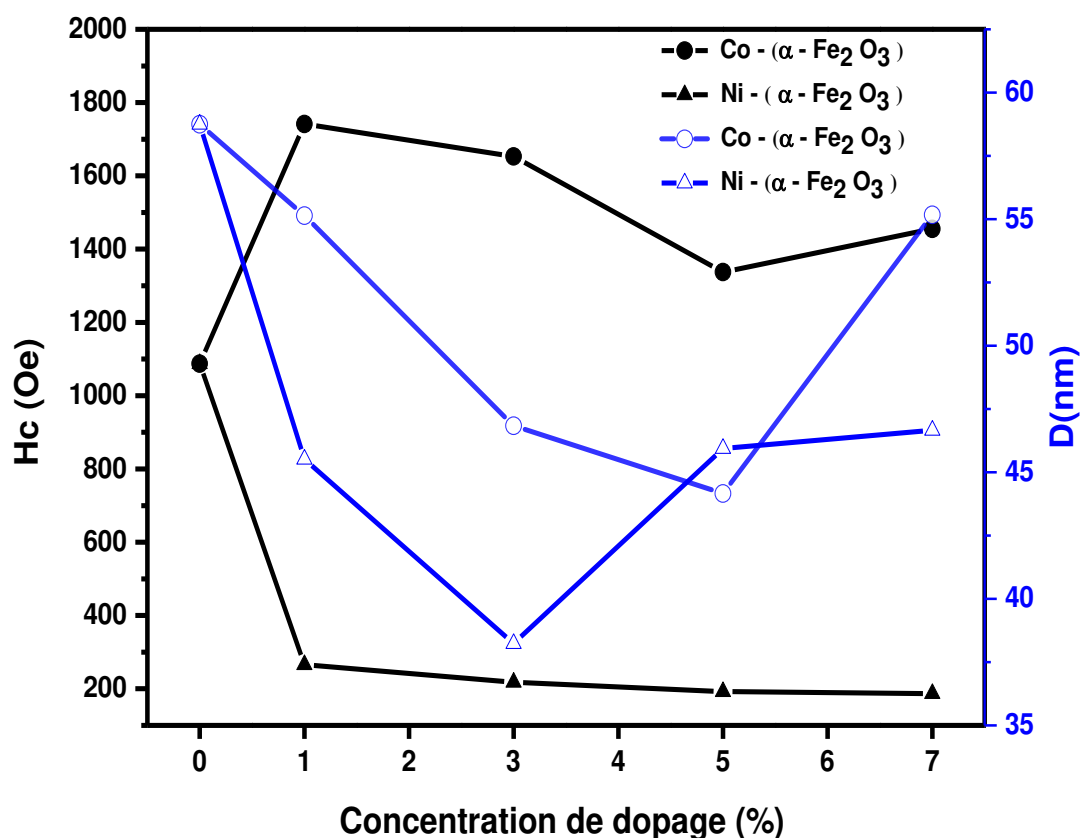
Dopant		Paramètres magnétiques		
		Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	x = 0	1087.12	805.737 E-3	232.421 E-3
Co	x = 001	1741.64	3.527	1.692
	x = 003	1652.90	12.545	6.270
	x = 005	1337.22	23.566	11.539
	x = 007	1455.24	25.684	12.139
Ni	x = 001	265.92	2.927	967.093 E-3
	x = 003	217.92	7.964	2.775
	x = 005	192.24	10.855	3.899
	x = 007	186.70	17.005	5.750

La figure .IV.26 illustre les variations du champ coercitif et la taille des grains en fonction du taux  $x$  de dopage. Selon cette représentation le champ coercitif et la taille des grains, ont le même changement, où le champ coercitif et la taille de grain passent par un minimum pour le dopage par cobalt. La taille des grains passe par un maximum pour le dopage par nickel. Pour que le champ cohésif diminue progressivement avec l'augmentation du taux de nickel. Pour le taux  $x = 0.01$  et  $0.03$ , le champ coercitif et la taille de grain ont le même changement où on remarque une légère diminution pour les deux types de composés. Cette variation est liée aux changements dans la microstructure de la nanoparticule [146]. Cependant, la limite de  $H_c$  est influencée par la taille des particules et l'homogénéité de chaque matériau [147].

Le tableau .IV.3 résume les valeurs auparavant étudiées et les valeurs obtenues dans notre étude. Pour l'échantillon  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé et les échantillons dopés au cobalt, les valeurs de  $H_c$  sont plus grandes que celles mentionnées par Qasim et al[156] et Srikrishna et al [155]. Pour l'échantillon dopé au nickel, les valeurs de  $H_c$  ont été améliorées par rapport aux valeurs

rapportées dans la littérature [142,150 ,151]. La magnétisation peut être influencée par la température de calcination [157], et à partir de là, la forme des nanoparticules peut être contrôlée [158], ce qui a également été confirmé par Pottker et al [151]. Pour les échantillons dopés par nickel, les valeurs de  $M_s$  sont proches des valeurs rapportées dans la littérature [150, 151], et augmentent avec l'augmentation du dopage.

Le dopage au cobalt augmente considérablement le champ cohésif et les magnétisations de saturation et résiduelle, on note aussi que le dopage par le nickel a causé des changements sur les propriétés magnétiques ainsi donc le champ coercitif diminue considérablement et les magnétisations de saturation et résiduelle augmente presque linéairement avec le taux de nickel (Figure. IV.27).



**Figure. IV.26:** Variation de champ coercitif ( $H_c$ ) et taille des grains ( $D$ ) en fonction de la concentration de dopage

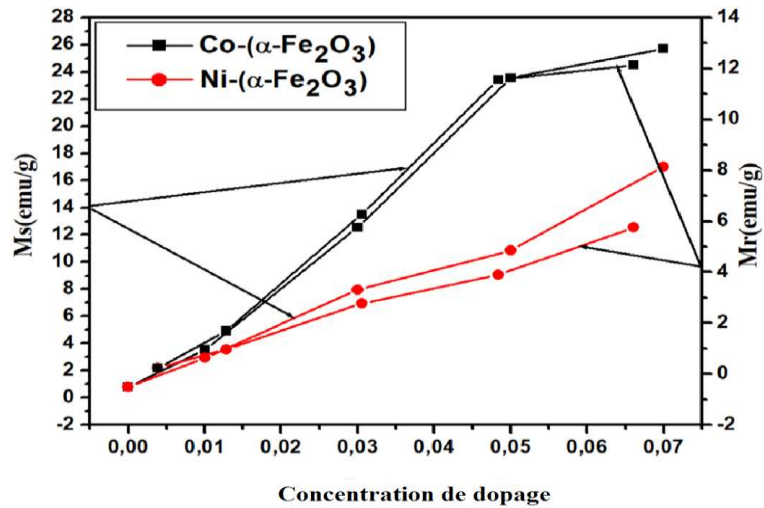


Figure. IV.27 : Variation de Ms et Mr en fonction de concentration de dopage

Tableau .IV.3 : Les valeurs de Hc et Ms obtenues ainsi reportée dans les travaux de la littérature.

Échantillons	Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Ref
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1087 .12	805.737 E-3	Ce travail
	2340	0.53	[150]
	3891	0.4193	[140]
1% Co – (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1741.64	3.527	Ce travail
7% Co – (αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1455.24	25.684	Ce travail
1% Ni – (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	265.92	2.927	Ce travail
7% Ni – (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	186.70	17.005	
Co Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	230 -240	88	[156]
	9900-17700	51 - 66	[159]
Ni Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40 -160	42 - 53	[142]
	118.4	12.1	[151]
	25.3	16.71	[146]

## IV.5. La phase $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée

### IV.5.1. Analyse par DRX

La figure .IV.28 représente le spectre de DRX de l'échantillon non dopé. L'identification à l'aide de programmes High Score plus nous a permis d'identifier les principaux pics de réflexion. Ces pics ont une valeur de  $2\theta$  égale à 24,29°, 33,24°, 35,81°, 41,03°, 49,77°, 54,26°, 62,67° et 64,27° correspondant aux indices de Miller (212), (303), (313), (307), (335), (430), (440) et (518) respectivement. La maille de la phase maghémite identifiée est tétragonale où le groupe d'espace P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 et les paramètres de maille sont  $a = b = 8,3460 \text{ \AA}$  et  $c = 25,0340 \text{ \AA}$ , similaires aux mêmes mentionnés dans la fiche ICDD numéro 01-089-5894. Il convient de noter que les pics majoritaires identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec des phases intermédiaires en faible quantité sous forme de traces.

### IV.5.2. Evolution de la microstructure

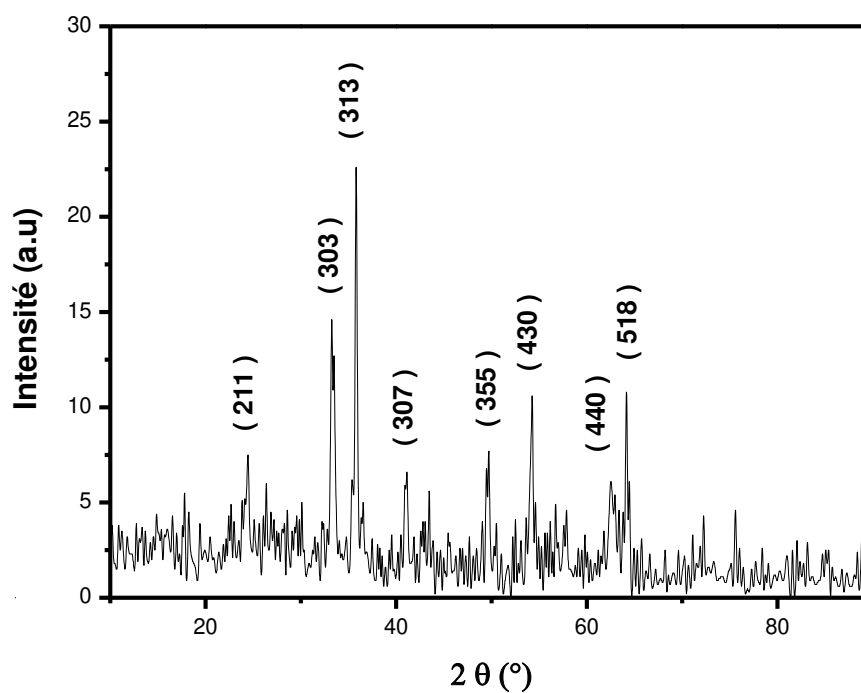
La figure IV.29 montre la microphotographie MEB de l'échantillon maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) non dopé avec un grossissement 50KX en mode électronique secondaire. La microstructure de l'échantillon non dopé présente un nombre de grains sous forme de bacilles irréguliers [140], et orientés aléatoirement, avec une taille dépassant 500 nm. Les grains sont assez denses et bien connectés. C'est ce que confirme la relativement faible porosité apparente qui peut être observée. L'observation d'un contraste élevé explique l'existence de la phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### IV.5.3. Analyse par EDS

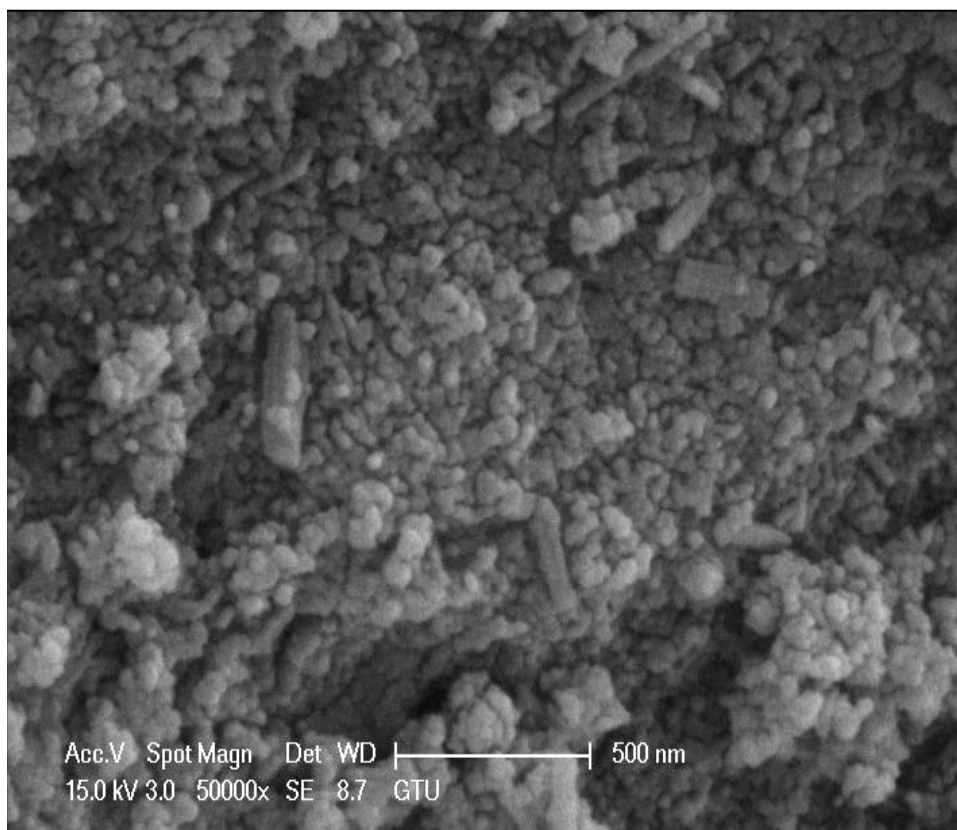
La figure .IV.30 représente le spectre EDS de l'échantillon  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé. Les éléments identifiés sont le fer (Fe), l'oxygène (O). Certaines raies de fer sont associées à celle de l'oxygène. Le spectre obtenu montre une bonne stœchiométrie ce qui affirme que nos poudres sont synthétisées dans des conditions optimales. Une concentration plus élevée de fer où le fer apparaît associé avec l'oxygène.

### IV.5.4. Evolution magnétique

La figure .IV.31 montre la courbe de magnétisation en fonction du champ magnétique de l'échantillon  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé, où un champ magnétique a été appliqué de -15 à 15KOe. La boucle est très étroite, ce qui conduit à un comportement super paramagnétique est bien remarquée, avec une valeur de champs cohésif  $H_c = 162.8 \text{ Oe}$  et une magnétisation de saturation  $M_s = 0.0016 \text{ (emu/g)}$ .



**Figure. IV.28 :** Spectre de DRX de l'échantillon  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé.



**Figure. IV.29 :** Microphotographies MEB de l'échantillon  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopé.

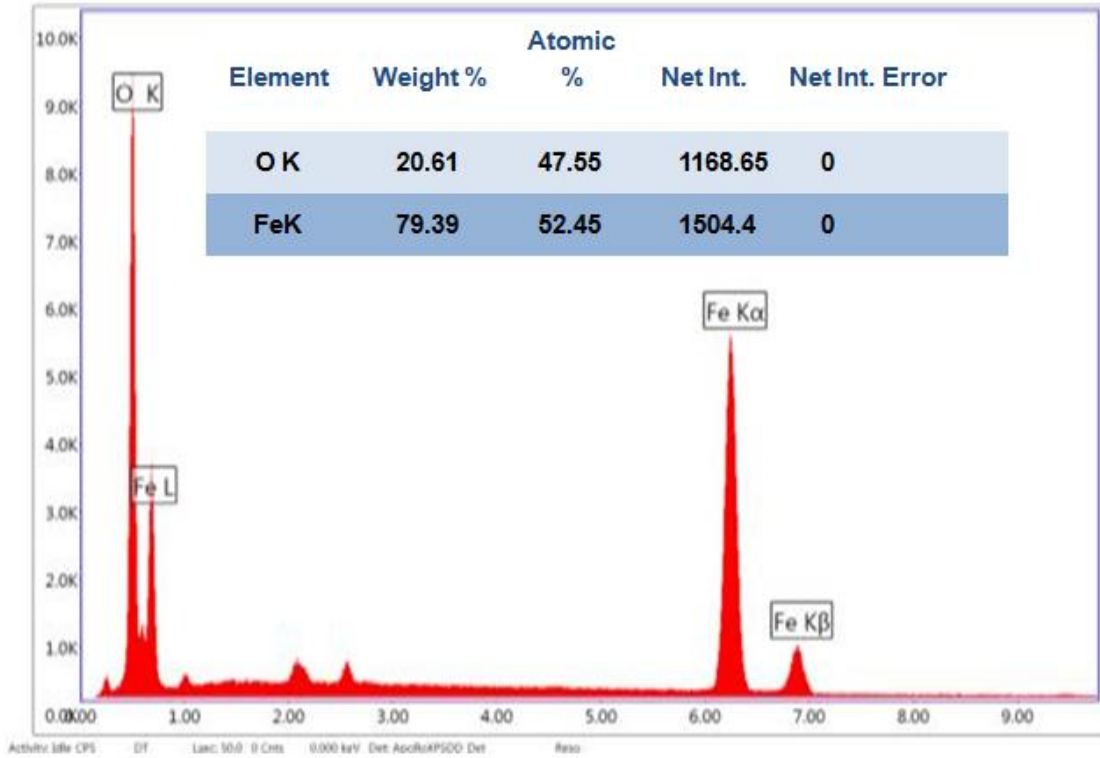


Figure .IV.30 : Spectre EDS de l'échantillon  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé.

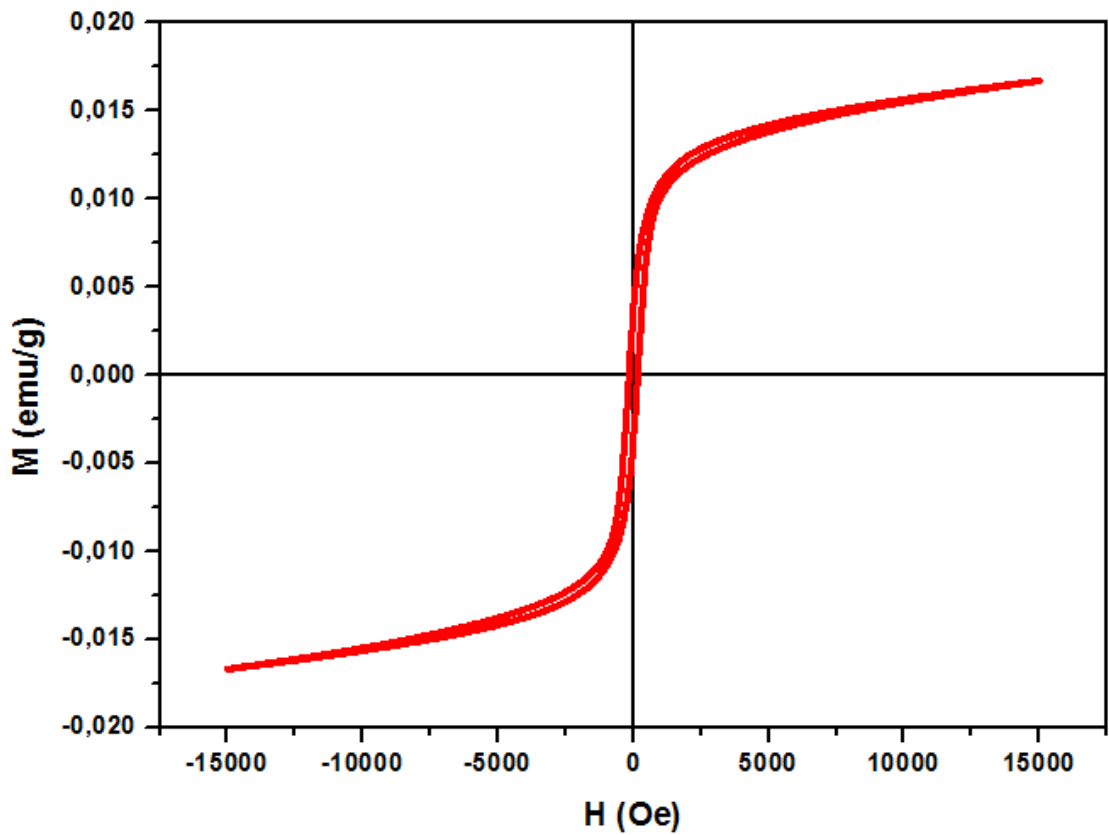


Figure .IV. 31 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé.

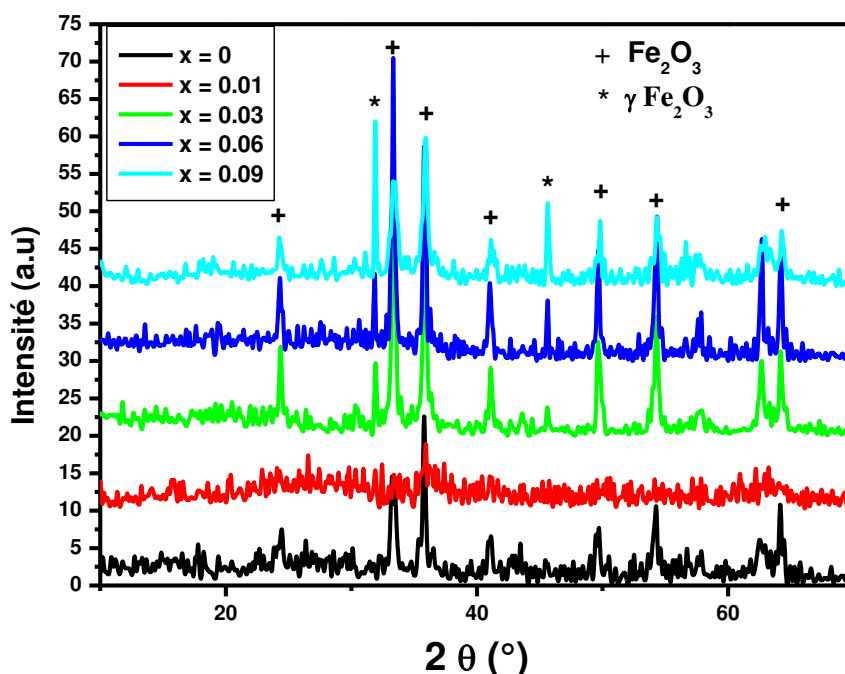
## IV.6. La phase $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée par aluminium

La phase maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été dopée avec des pourcentages à faible concentration ( $x = 0.01, 0.03, 0.06$  et  $0.09$ ), où nous avons utilisé l'aluminium comme dopant.

### IV.6.1. Analyse par DRX

Le figure IV.32 représente les spectres DRX des échantillons  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant un taux  $y$  de Aa égal à  $0.01 ; 0.03 ; 0.06$  et  $0.09$ . Ces spectres montrent l'obtention de la phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al <sub>$x$</sub> , accompagnée des phases parasites Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La maille de la phase maghémite est tétragonale avec le groupe d'espace P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2, où les paramètres de maille sont  $a = b = 8,3460 \text{ \AA}$  et  $c = 25,0340 \text{ \AA}$ , similaires à ceux mentionnés dans la fiche ICDD fiche numéro 01-089-5894.

Ces spectres permettent aussi d'avoir une idée de l'influence de l'aluminium sur l'obtention de la phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'augmentation du taux  $x$  de l'aluminium se traduit par une augmentation considérable des pics principaux de la phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont l'intensité atteint, pour  $x = 0.06$ , presque le double de celle des pics de la phase sans aluminium, confirme l'introduction de l'aluminium dans la phase non dopée. Pour un taux  $x = 0.09$ , l'intensité du pic principal de la phase parasite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue. La phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une maille rhomboédrique avec le groupe d'espace R3c, où les paramètres de maille sont  $a = b = c = 5,4200 \text{ \AA}$ , similaires au même indiqué sur la carte ICDD n° 01-085-0987.



**Figure .IV.32 :** Spectres DRX des échantillons de la phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée et dopés par différentes concentrations de l'aluminium.

### IV.6.2. Evolution de la taille des grains

Les tailles des grains de la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopée et dopée ont été estimées à partir de la formule de Scherrer [152] et répertoriées dans le Tableau .IV.4, où

$D$  : Taille des grains ;

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X égale  $1,7890 \text{ \AA}$  ;

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur (*FWHM*) ;

$\theta$  : L'angle de diffraction.

On constate une taille nanométrique pour tous les échantillons, ainsi qu'une diminution remarquable de la taille des grains pour les échantillons  $x = 0,03$  et  $x = 0,09$ . Pour  $x = 0,01$ , nous n'enregistrons aucune valeur pour la taille grains.

**Tableau .IV.4 :** Taille des particules des échantillons pure et dopées

Échantillon	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$x = 0.01$	$x = 0.03$	$x = 0.06$	$x = 0.09$
Taille des grains D (nm)	39,08	-----	29,9	42	15,29

### IV.6.3. Evolution de la microstructure

Les figures .IV.33 et IV.34 montrent les microphotographies MEB des échantillons dopés avec l'aluminium avec différentes concentrations  $x = 0.01$  ;  $0.03$  ;  $0.06$  et  $0.09$  avec un grossissement 50KX en mode électronique secondaire. Il est clairement démontré que la microstructure des échantillons dopés est très différente de celle de l'échantillon non dopée. L'évolution de la morphologie des nanoparticules a été observée de forme irrégulière à plus régulière. Les grains ont une forme cylindrique dont l'orientation est aléatoire. Les grains sont assez denses et bien connectés. C'est ce que confirme la relativement faible porosité apparente qui peut être observée. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 500nm. On constate, que l'effet de dopage qui rend la morphologie plus homogène que l'échantillon non dopé. L'observation d'un contraste élevé explique l'existence de la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

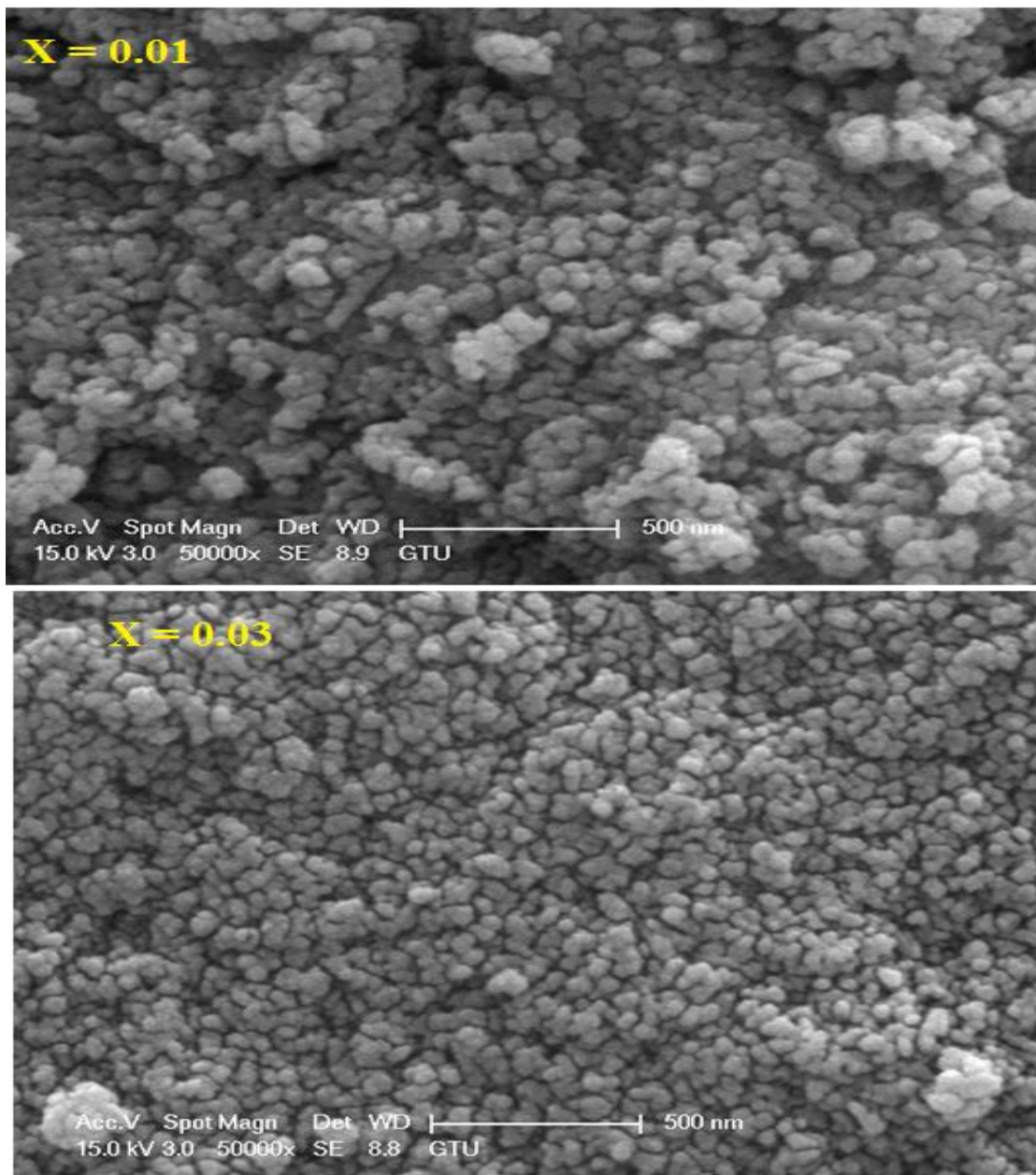
### IV.6.4. Analyse par EDS

Les figures .IV.35 et IV.36 représentent les spectres EDX des échantillons dopés par aluminium avec des taux  $x = 0.01$ ,  $0.03$ ,  $0.06$  et  $0.09$ . Les éléments identifiés sont de gauche à droite : l'oxygène (O), le fer (Fe), et l'aluminium (Al), ce qui confirme que les atomes d'aluminium sont bien incorporés dans la matrice de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Certaines raies de fer sont

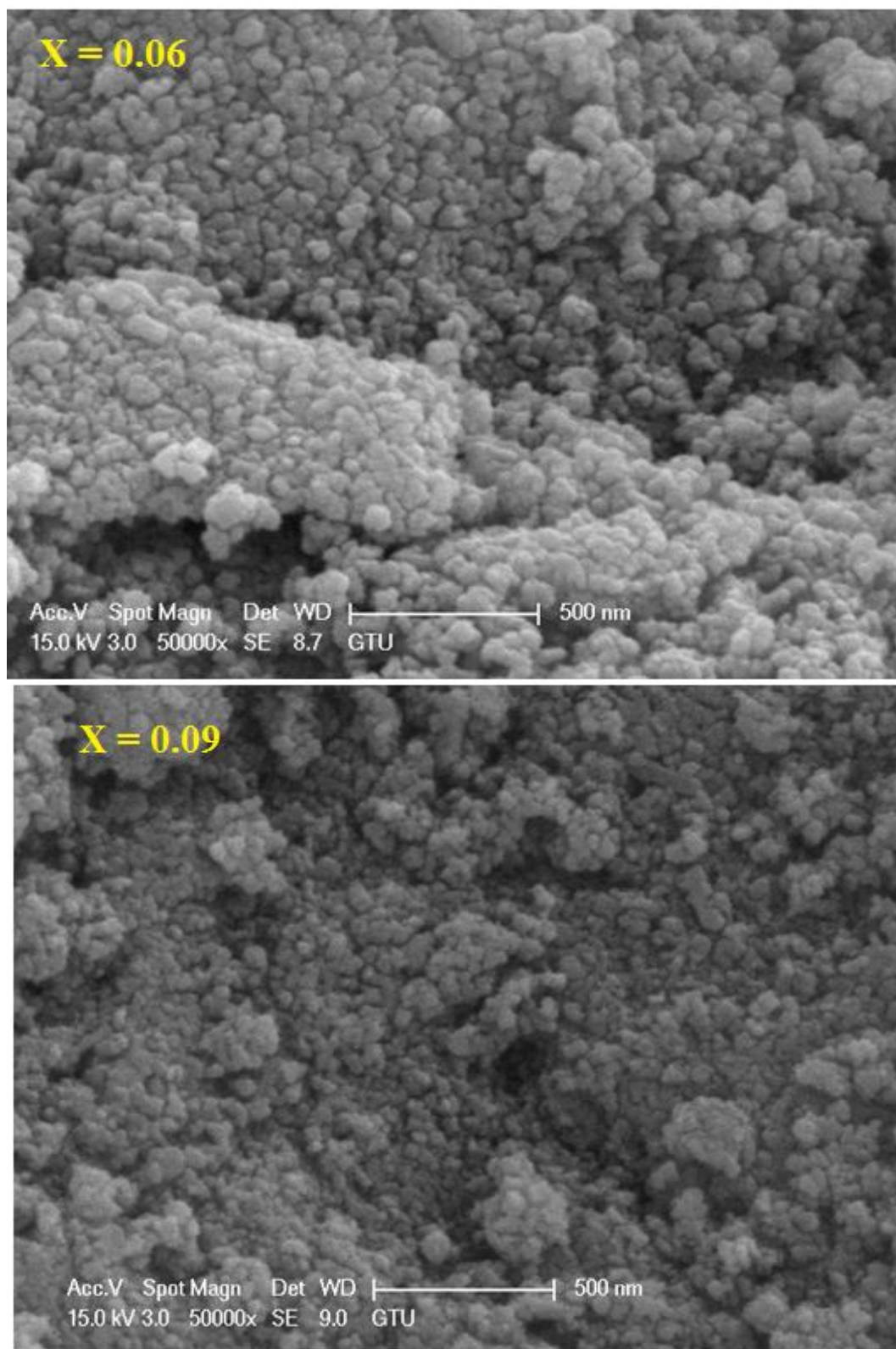
associées à celle de l'oxygène, mais avec une intensité très faible. Une concentration plus élevée de fer, indique la présence de la phase parasite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX.

#### IV.6. 5. Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

La figure. IV.37 représente les spectres IR des échantillons  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés par aluminium avec des taux  $x = 0.01, 0.03, 0.06$  et  $0.09$ . Ces mesures ont été réalisées dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction de la variation de la concentration de dopage.



**Figure .IV.33 :** Microphotographies MEB des échantillons  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopées par aluminium :  $x = 0.01$  et  $x = 0.03$ .



**Figure .IV.34 :** Microphotographies MEB des échantillons  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par aluminium:  $x = 0.06$  et  $x = 0.09$ .

D'après ces mesures : les pics 2922 et 2839  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux groupes C-H, les pics 2360 et 2330  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de  $\text{CO}_2$ , le pic 1444  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la bande C-O, les pics 518 et 423  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux groupes fonctionnels Fe-O, indiquant la présence de la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . On remarque qu'il n'y a aucun pic qui correspond à l'aluminium ce qui confirme l'incorporation des atomes d'aluminium dans la phase maghémite.

#### IV.6.6. Evolution magnétique

Les figures IV.38 et IV.39 présentent les courbes de magnétisation en fonction du champ magnétique des échantillons de la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopés et dopés par aluminium, où un champ magnétique a été appliqué de -6 à 6 KOe, pour les échantillons non dopé et dopés par un taux  $x = 0.03$ , pour un taux  $x = 0.06$  le champ magnétique appliqué est de -15 à 15 KOe.

D'après, les courbes du cycle d'hystérésis, les nanopoudres présentent un comportement superparamagnétique où  $H_c$  est presque nul, on observe, lorsque la température est ambiante, les nanoparticules ont un comportement correspondant à mono domaines. Pour un taux  $x = 0.03$  l'aimantation de saturation  $M_s$ , augmente considérablement. Donc de là, nous pouvons conclure l'intérêt de l'utilisation de dopage par l'aluminium, afin d'obtenir des nanoparticules de la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de petite taille et des bonnes propriétés magnétiques.

Les figures IV.40 et IV.41 représente la courbe de l'aimantation en fonction de la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) non dopée et dopées ( $x = 0.03$  et  $x = 0.06$ ) par l'aluminium mesurée avec les procédures ZFC et FC, sous un champ magnétique appliqué de 15 K Oe. La courbe ZFC présente un maximum où l'aimantation augmente puis diminue avec la température, ce qui conduit à un comportement magnétique dite supersupramagnetique. Cette substitution par l'aluminium au sein du maghémite semblerait renforcer les interactions Fe-O et faire disparaître la mise en ordre progressive des sites de fer mise en évidence lors des analyses par spectrophotométrie infrarouge présentées précédemment. Pour la courbe FC présente la même allure pour les échantillons dopées par aluminium ( $x = 0.03$  et 0.06).

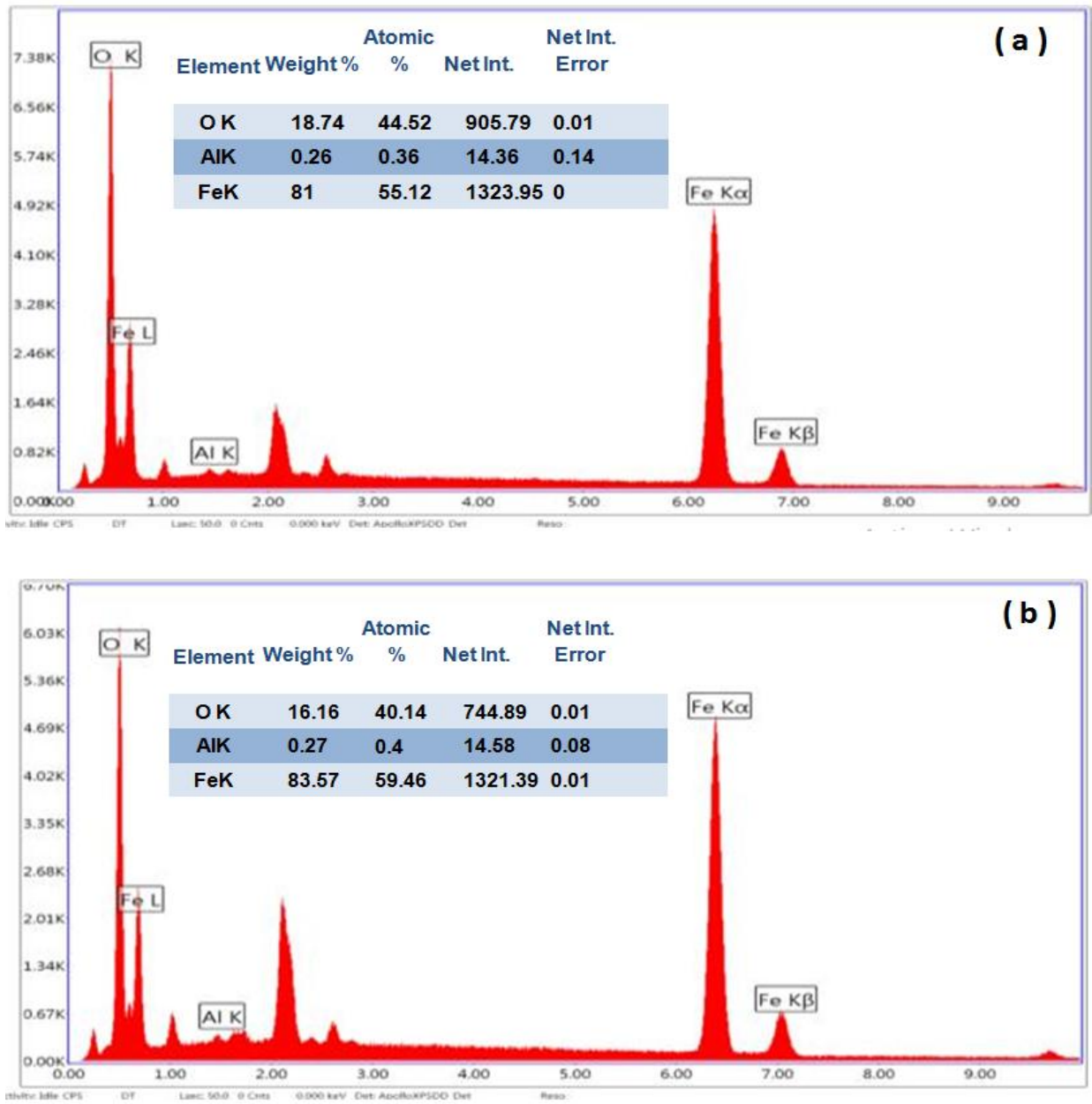


Figure .IV.35 : Spectres EDS des échantillons de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées par l'aluminium :  
 (a) x = 0.01 et (b) x = 0.03

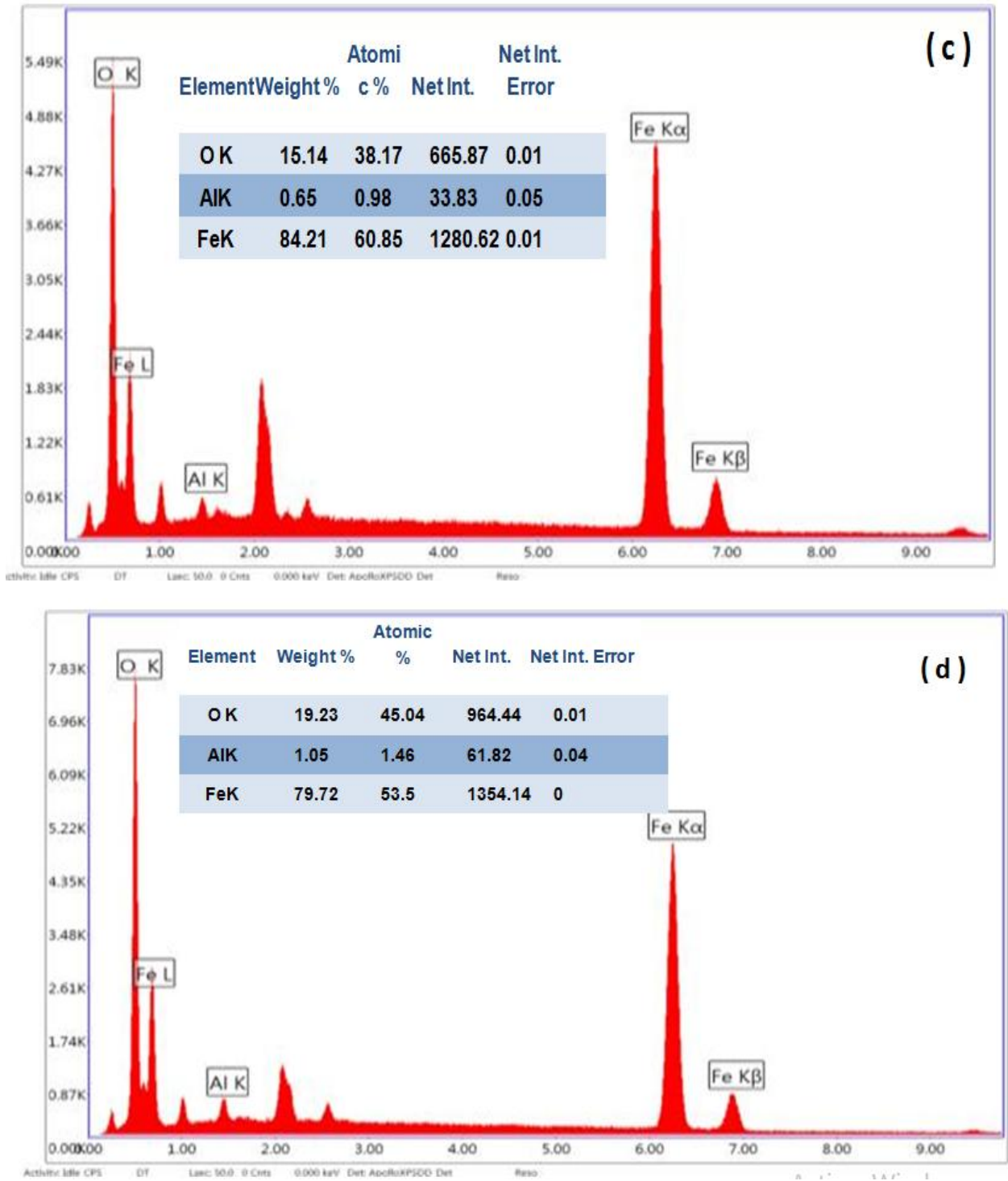


Figure. IV.36: Spectres EDS des échantillons de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés par aluminium :  
(c)  $x = 0.06$  et (d)  $x = 0.09$

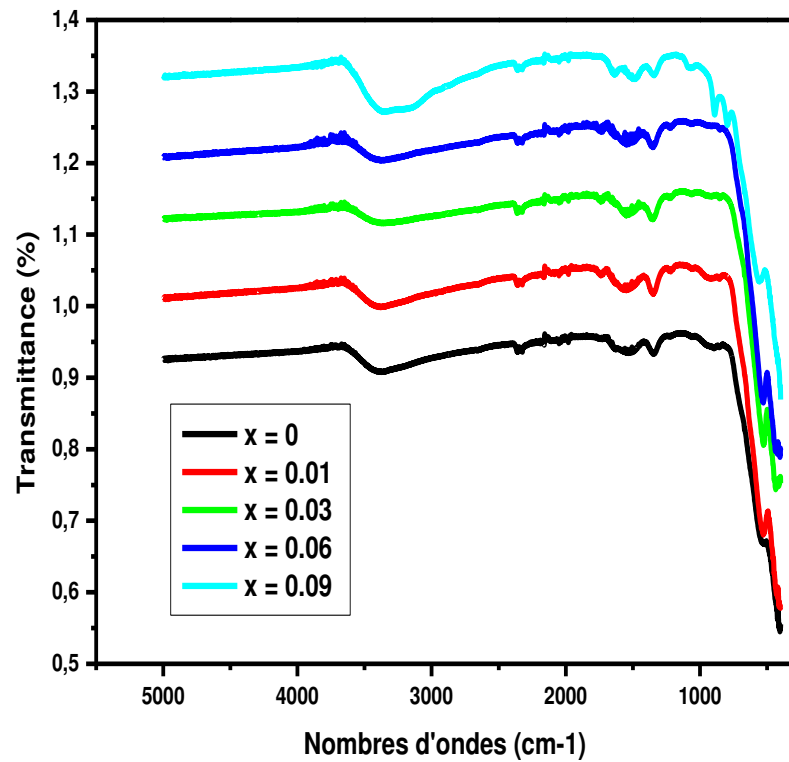


Figure. IV.37 : Spectres IR des échantillons de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  non dopés et dopés par Al

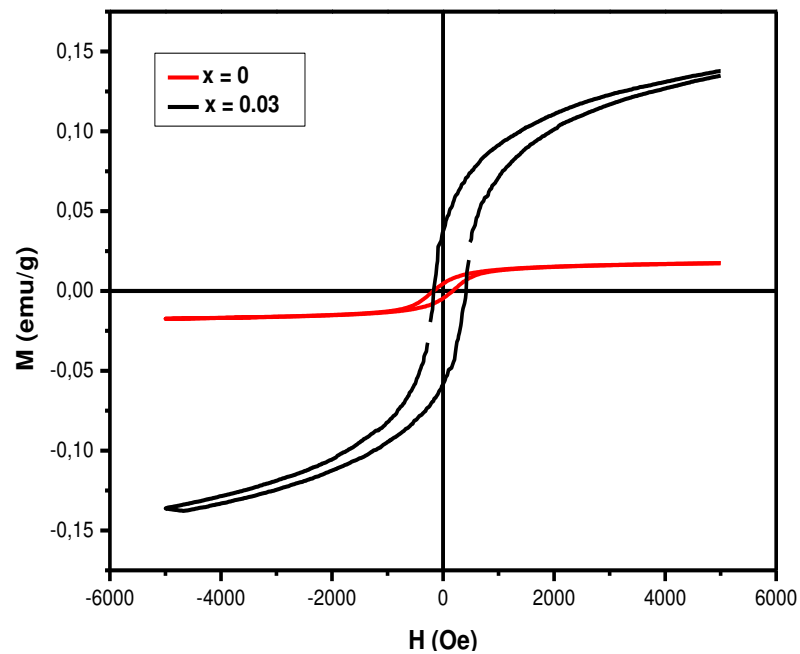


Figure IV.38 : Cycle d'hystérésis des échantillons  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopés par l'aluminium :  $x = 0$  et  $x = 0.03$

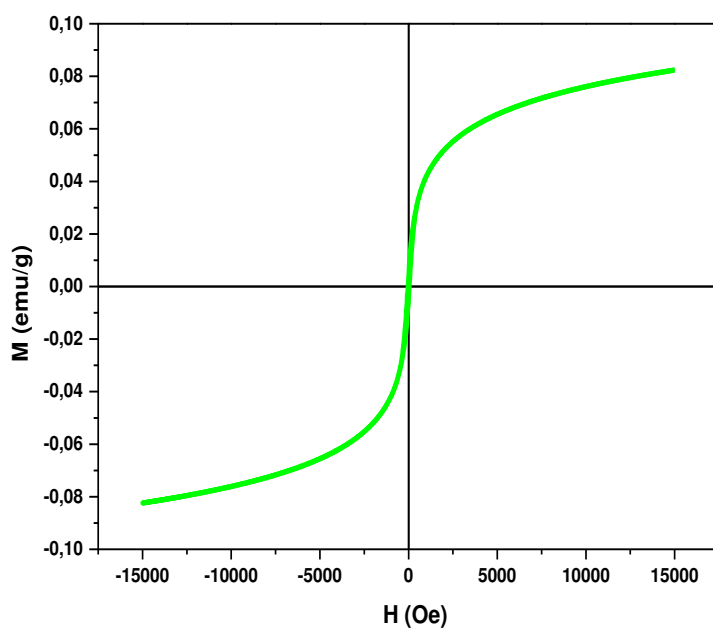


Figure .IV.39 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés par l'aluminium :  $x = 0.06$

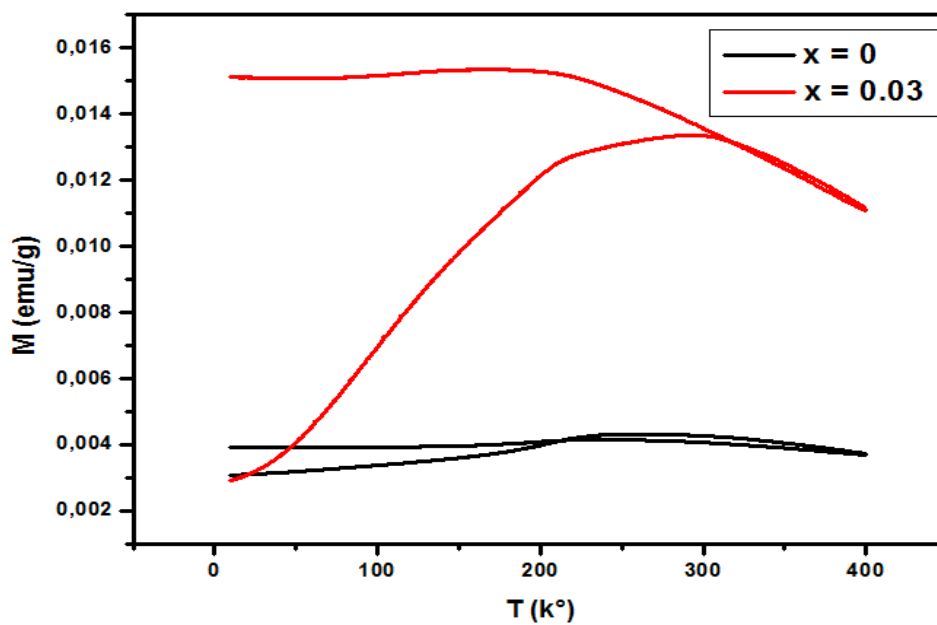
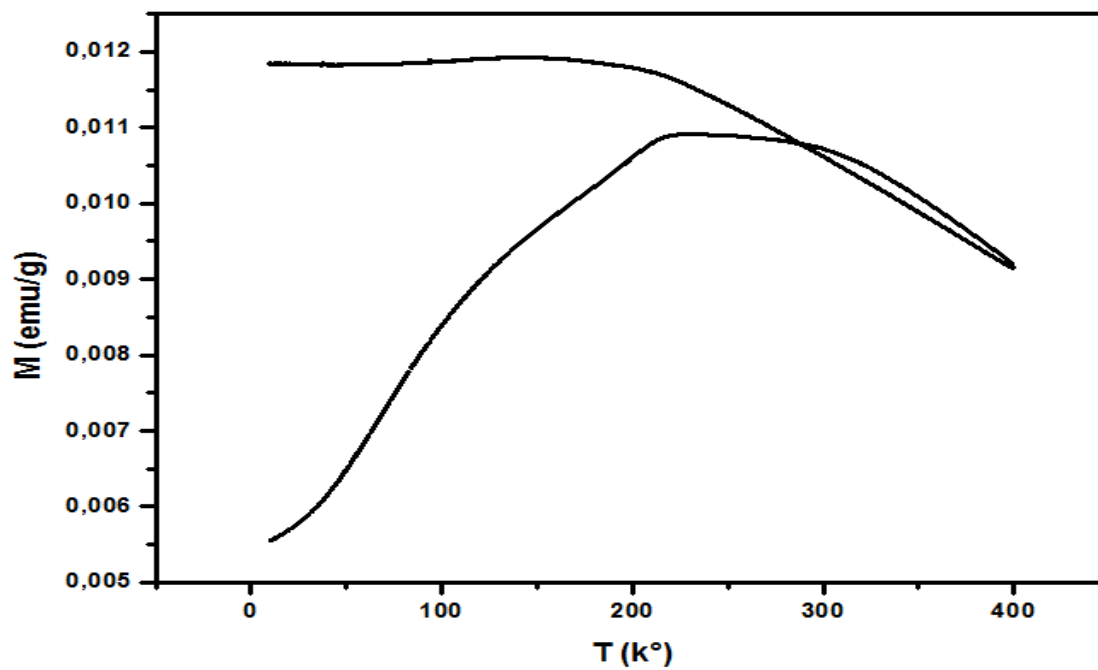


Figure. IV.40: Courbes ZFC et FC des nanopudres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopée et dopée aluminium :  $x = 0.03$



**Figure. IV.41:** Courbes ZFC et FC de nanopoudre de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopée aluminium :  $x = 0.06$

# *Conclusion Générale*

## ***Conclusion Générale***

Dans ce travail, nous avons procédé à l'élaboration et à la caractérisation structurale, morphologique et magnétique ainsi l'effet de dopage des nanoparticules d'oxydes de fer. Ces composés étudiés, sont des oxydes de fer non dopé et dopés au cobalt, zinc, nickel et aluminium.

Des échantillons ont été préparées par la méthode sol-gel et d'autres par la méthode de coprecipitation. L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration (éléments de dopage, concentration de dopage, frittage, recuit...).

Dans le but d'obtenir la phase hématite non dopé ainsi que les phases hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopées, nous avons préparé les solutions à partir des précurseurs : Fer(III) Nitrate non hydraté [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O], le chlorure de cobalt (II) hexahydraté [CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O], en plus l'acétate de nickel (II) [Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] et le chlorure de zinc [ZnCl<sub>2</sub>]. Toutes ces préparations ont été dissoutes dans 8 ml d'éthylène glycol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), puis, le mélange a été agité sous une température de 80°C pendant 2 heures. Puis, on a ajouté 4,5 ml de NH<sub>4</sub>OH pour obtenir une solution homogène. Ensuite, le gel a été séché et calciné à 150°C pendant environ 20 min. Après un broyage, les poudres résultantes ont été frittées à 800°C pendant 2 h. Pour l'obtention de la phase maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) non dopée et dopées, nous avons préparé les solutions à partir des précurseurs : fer (II) chlorure de fer tétrahydraté [FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O], fer (III) chlorure de fer hexahydraté [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] et chlorure d'aluminium hexahydraté [AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O]. Toutes ces préparations ont été dissoutes dans 80 ml d'eau distillé (H<sub>2</sub>O), puis on a ajouté 8 ml de NH<sub>4</sub>OH et 20 ml d'une solution basique de NaOH. Le mélange a été agité sous température de 80°C pendant 2 heures. Le précipité obtenu lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé, ensuite séché. Le séchage a été effectuée à la température ambiante sous air, pendant 24 h. Après broyage, les échantillons ont été calcinés à la température 400°C pendant 2 h. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'EDX, l'IR et les mesures magnétiques par le PPMS et ZFC (FC).

L'analyse par DRX montre ce qui suit :

- L'obtention de la phase hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), avec une fraction majoritaire, accompagnée des phases intermédiaires en faible quantité sous forme de traces ;
- En ajoutant le cobalt, l'intensité de ces raies diminue, et les pics sont à gauche de ceux de la phase non dopée ;
- Par ailleurs, la diminution successive de l'intensité des échantillons dopés confirme l'introduction de cobalt dans la phase non dopé ;

- Les principaux pics de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont associés à la phase spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ;
- Avec l'introduction du nickel, les principaux pics de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont associés à la phase spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,
- Pour tous les échantillons, nous avons observé un déplacement des pics vers la gauche, ce déplacement est accompagné par un changement des intensités ;
- En ajoutant du zinc, l'obtention de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  associée avec la phase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ;
- L'augmentation de la phase spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  avec l'augmentation de taux de dopage avec le Zinc ;
- En ajoutant l'aluminium, la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est majoritaire avec des phases intermédiaires en faible quantité sous forme de traces ;

L'indexation par le logiciel High Score Plus confirme des variations des structures différentes selon les types de dopage.

Les microphotographies MEB et l'EDS mettent en évidence la création de la phase hémite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) accompagnée des phases spinelles selon le type de dopage. La taille des grains diminue. Ces résultats montrent que l'introduction du cobalt, nickel et zinc ont un effet certain sur la cinétique de formation de la phase hémite. L'introduction du zinc induit une morphologie différente des échantillons dopés par le cobalt et nickel. Pour la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), les grains sous forme de bacilles irréguliers, assez denses et bien connectés et orientés aléatoirement, avec une taille dépassant 500 nm.

Les mesures magnétiques montrent ce qui suit :

- En ajoutant du cobalt ou le nickel, les nanopoudres présentent un comportement ferromagnétique avec une augmentation du champ ( $H_c$ ) et l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) ;
- En ajoutant du zinc, les nanopoudres présentent un comportement paramagnétique dû à l'effet la magnétisation de saturation qui augmente avec l'augmentation de concentration de dopage ;
- En ajoutant l'aluminium, un comportement super paramagnétique est bien remarquée, avec une valeur de champs cohésif  $H_c = 162.8\text{Oe}$  et une magnétisation de saturation  $M_s = 0.0016$  (emu/g) ;
- La courbe ZFC présente un comportement supersupramagnétique ;

Les résultats par Spectrophotométrie Infrarouge (IR), indiquant la présence de la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

# *Références*

- [1] R. Feynman, There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics, California Institute of Technology Engineering and science magazine, 1960.
- [2] A. P. Alivisatos, Science, 1996, 271, 933
- [3] H. Weller, Angew.Chem., Int. Ed. Engl., 1993, 32, 41
- [4] Clusters and Colloids, ed. G. Schmid, VCH Press, New York, 1994
- [5] Nanoscale Materials in Chemistry, ed. K. J. Klabunde, Wiley-Interscience, New York, 2001
- [6] Nanoparticles and Nanostructured Films, ed. J. H. Fendler, Wiley- VCH, Weinheim, 1998).
- [7] Morteza Mahmoudi, Shilpa Sant, Ben Wang, Sophie Laurent, Tapas Sen. Advanced Drug Delivery Reviews (6)3 (2011) 24–46.
- [8] Dong-Hwang Chen , Shih-Hung Huang. Process Biochemistry 39 (2004) 2207–2211.
- [9] Suber L, Foglia S, Ingo GM, Boukos N. Organomet Chem 2001;15:414–20.
- [10] Šafařík I. Water Res 1995;29:101–5.
- [11] Šafařík I, Šafaříková M. Water Res 2002;36:196–200.
- [12] Denizli A, Say R. J Biomater Sci Polym Edn 2001;12:1059–73.
- [13] Schütt W, Grüttner C, Häfeli U, Zborowski M, Teller J, Putzar H, et al. a mini-review. Hybridoma 1997;16:109–17.
- [14] Häfeli U, Schütt W, Teller J, Zborowski M. New York: Plenum Press, 1997.
- [15] Xu Z, Liu Q, Finch JA. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 31–50.
- [16] D. D. Awschalom and D. P. DiVincenzo, Phys. Today, 1995, 4, 43
- [17] Rudolf Hergt, Silvio Dutz, Robert Müller and Matthias Zeisberger. Chemcomm.rsc.org December 2002.
- [18] R. Kumar, S. Shampa, G. Suja, S. Lakshmana Senthil, T.V. Kumar, Colloids Surf. B. **157**, 101–109 (2017). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. colsu rfb. 2017. 05. 052](https://doi.org/10.1016/j.colsu rfb. 2017. 05. 052)
- [19] K. Kamburova, V. Milkova, Ts. Radeva, Colloids Surf. A. 462, 237–243 (2014). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. colsu rfa. 2014. 09. 018](https://doi.org/10.1016/j.colsu rfa. 2014. 09. 018)
- [20] H. Jingwei, H. Guowen, D. Yong, P. Mingchun, M. Baochun, J. Catal. 340, 261–269 (2016). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. jcat. 2016. 05. 007](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.007)
- [21] W. Dechao, J. Lijun, L. Yang, H. Haoquan, Fuel 210, 803–810 (2017). [https:// doi. org/ 10. 1016/j. fuel. 2017. 09. 008](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.008)

- [22] C. By Jun, X. Lina, L. Weiyang, G. Xinglong, Adv. Mater. 17, 582–586 (2005). [https:// doi.org/ 10. 1002/ adma. 20040 1101](https://doi.org/10.1002/adma.200401101)
- [23] A. Tari, R.W. Chantrell, S.W. Charles, J. Popplewell. Physica B & C 97 (1) (1979) 57–64.
- [24] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon. Nature 407 (6803) (2000) 496–499.
- [25] M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, P. Stroeve, A. Sohra-bi. Thin Solid Films 518 (15) (2010) 4281–4289.
- [29] Battle X and Labarta A 2002 J. Phys. D: Apply. Phys. 35 R15.
- [30] Frenkel J and Dorfman J 1930 Nature 126- 274.
- [31] The Physics and Chemistry of Nanosolids Wiley. Frank J. Owens, Charles P. Poole Jr. 2009.
- [32] Bean C P and Livingston J D 1959 J. Appl. Phys. 30 120.
- [33] Babes L, Denizot B, Tanguy G, Le Jeune JJ, Jallet P. a para-metric study. J Coll Int Sci 1999(212) 474–82.
- [34] Goya GF, Berquo TS, Fonseca FC. J Appl Phys 2003;94(5):3520–8.
- [35] Arbab AS, Bashaw LA, Miller BR, Jordan EK, Lewis BK, Kalish H, Frank JA. Radiology 2003;229 (3):838–46.
- [36] Reimer P, Weissleder R. Radiology 1996;36:153–63.
- [37] Pankhurst QA, Connolly J, Jones SK, Dobson J. J Phys D: Appl Phys 2003;36:R167–81.
- [38] Häfeli U, Schütt W, Teller J, Zborowski M. New York: Plenum Press; 1997.
- [39] Estelle RASCOL, Etude des propriétés de surface de nanoparticules à l'interface avec les fluides biologiques et les membranes cellulaires, thèse n°168, Université de Montpellier
- [40] Laurent-Patrick Levy, Magnétisme et supraconductivité, InterEditions / CNRS Editions, 1997. ISBN: 2-7296-0661-0, ISBN: 2-271-05502-4
- [41] F. Koch J. B. Cohen. Acta Crystallogr. B 25 (1969) 275-287.
- [42] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme I – Fondements, Editeur, Presses Universitaires de Grenoble, 1999, ISBN: 2-7061-0831-2
- [43] C. Kittel, Introduction to the solid state physics, Fourth edition, Editeur, John Wiley & Sons, Inc, 1971, ISBN: 978-0471111818
- [44] W. Nolting et A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009.

- [45] Sanae ZRIOUEL, Contributions à l'étude Monte Carlo des propriétés magnétiques des nanomatériaux type graphyne et graphone, thèse de doctorat UNIVERSITÉ MOHAMMED V-RABAT, 2016.
- [46] Bruce M. Moskowitz, Hitchhiker's Guide to Magnetism Environmental Magnetism Workshop, June 1991
- [47] I. Chicinaș, Mărimi magnetice de material, Casa cărții de știință, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0
- [48] Fatma ISSAOUI, Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_2BO_4$ ) et monocristaux ( $RMX_5$ ), thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006
- [49] Boukherroub Nadia, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécano synthèse, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara –Boumerdes, Algérie, 2015
- [50] M. Saib, thèse doctorat, Imagerie magneto-optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , Université de Caen / Basse – Normandie, 2007.
- [51] P. Robert, Traité électricité, Vol. 2 - Matériaux de l'électrotechnique Editeur Jaques Neiryck, 1999, ISBN: 2-88074-419-9
- [52] Chih-Wen Chen Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials Editeur North Holland Publishing Company, 1977, ISBN : 0-486-64997-0
- [53] G. Bertotti, Hysteresis in magnetism – For physicist, Materials scientists, and Engineers, Editeur, Academic Press, 1998, ISBN: 978-0-12-093270-2
- [54] Bogdan Viorel Neamtu, Matériaux compacts magnétiques doux obtenus à l'état nanocristallin à partir de poudres d'alliages Ni-Fe-X issues de mécano synthèse, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2010
- [55] Romain SAPPEY, Etude de la dynamique de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures, thèse de doctorat, université de paris-sud centre d'orsay, 1997
- [56] J.L. Dormann, le phénomène de superparamagnétisme Revue Phys. Appl. 16 (1981) 275-301
- [57] Essyed Ahmed, Les nanoparticules de  $MnFe_2O_4$  superparamagnétiques pour la nano-médecine, thèse de doctorat, l'université de Strasbourg, 2019

- [58] JEAN PIERRE MBAKIDI, *Élaboration et caractérisation de nouvelles nanoparticules superparamagnétiques à motifs porphyriniques pour une application en photothérapie dynamique des cancers*, thèse de doctorat, université de Limoges, 2011
- [59] Mohapatra, M.; Anand, S. (2010) Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *International Journal Engineering Science and Technology*, 2: 127–146.
- [60] Astanina, K.; Simon, Y.; Cavalius, C.; Petry, S.; Kraegeloh, A.; Kiemer, A.K. (2014) Superparamagnetic iron oxide nanoparticles impair endothelial integrity and inhibit nitric oxide production. *Acta Biomaterialia*, 10: 4896–4911. doi: [10.1016/j.actbio.2014.07.027](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.027).
- [61] Jha, D.K.; Shameem, M.; Patel, A.B.; Kostka, A.; Schneider, P.; Erbe, A.; Deb, P. (2013) Simple synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles as highly efficient contrast agent. *Materials Letters*, 95: 186–189. doi: [10.1016/j.matlet.2012.12.096](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.096).
- [62] Unni, M.; Uhl, A.M.; Savliwala, S.; Savitzky, B.H.; Dhavalikar, R.; Garraud, N.; Arnold, D.P.; Kourkoutis, L.F.; Andrew, J.S.; Rinaldi, C. (2017) Thermal decomposition synthesis of iron oxide nanoparticles with diminished magnetic dead layer by controlled addition of oxygen. *ACS Nano*, 11 (2): 2284–2303. doi: [10.1021/acsnano.7b00609](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00609).
- [63] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI. (2008).
- [64] A. CATLOW et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [I] 42-49 (1988)
- [65] Y.C. Zhang, J.Y. Tang, X.Y. Hu. *J. Alloys Compounds*. 462 (2008) 24–28.
- [66] B. Lv, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun. *Particuology*. (2008), doi:10.1016/j.partic.2008.04.006.
- [67] Z. Jing, S. Wu. *Mater. Lett.* 58 (2004) 3637 – 3640.
- [68] S. Mandal, A.H.E. Muller. *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 438–443.
- [69] S. Giri, S. Samanta, S. Maji, S. Ganguli, A. Bhaumik. *J. Magn. Magn. Mater.* 285 (2005) 296–302.
- [70] T. Chen, H. Xu, Q. Xie, J. Chen, J. Ji, H. Lu. *Earth Planetary Sci. Lett.* 240 (2005) 790-802.
- [71] F. Walz. *J. Phys.: Condens. Matter*. 14 (2002) R285-R340.
- [72] J.D. Hodge, H.K. Bowen. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 220 – 223.
- [73] G.C. Papaefthymiou, F.X. Redl, C.T. Black, R.L. Sandstrom, M. Yin, C.B. Murray, S.P. O'Brien. *Hyperfine Interact.* 165 (2005) 239–245.

- [74] M. Gheisari, M. Mozaffari, M. Acet, J. Amighian. *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 2618–2621.
- [75] M. Yin, Z. Chen, B. Deegan, S. O'Brien. *J. Mater. Res.* 22 (2007) 1987-1995.
- [76] W. H. Bragg, *Philos. Mag.* 30 305 (1915)
- [77] A.K. Giri, E.M. Kirkpatrick, P. Moongkhamklang, S. A. Majetich, V.G. Harris. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2341-2443.
- [78] Q. Chen, Z.J. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3156-3158.
- [79] S.A. Morrison, C.L. Cahill, E.E. Carpenter. *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6392-6395.
- [80] S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V. G. Harris, M. E. McHenry. *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7589-7591.
- [81] J. Marciniak, "Interprétation of sliding speed effect on wear of low carbon steel based on the theory of oxidation", Eurotrib, 241-256. 1981.
- [82] P. Baque, P. Fernier, "Les Notes Techniques du CETIM", 12, 1975.
- [83] A. Magnee, C. Gaspard, D. Coutouradis, M. Laubin, "Analyse des sollicitations de cylindres de travail à chaud", *Revue de Métallurgie*, 35-52. 1977.
- [84] T. Suzuki, S. Takeuchi, H. Yoshinaga, "Dislocation dynamics and plasticity", Ed. Springer-Verlag (1991).
- [85] F.R.N. Nabarro, "Conference of Strength of Solids", Physical Society, London pp. 75. 1948.
- [86] P. A. Munther, J. G. Lenard, *J. Mater.* "A high-silicon anti-oxidation coating for carbon steel at high temperature", *Process. Technol.* 88 pp. 105-113, 1999
- [87] O.Kubaschewski and B.E. Hopkins, "Oxidation of metals and alloys". Butterworths Scientific Publications, London, 1953.
- [88] Bruno MAUVERNAY, Nano composites d'oxydes de fer en couches minces. étude de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique, Université de Toulouse, 2007
- [89] Verwey, E. J. W., P. W. Haayman and F. C. Romeyn (1947). "Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance." *Philips Tech. Rev.* 9: 239-48.
- [90] Verwey, E. J. W., P. W. Haayman, F. C. Romeyn, et al. (1950). "Controlled-valency semiconductors." *Philips. Res. Rpts.* 5: 173-87.
- [91] Y. Kagaruma, *phys. Rev.* B38.14 (1988) 9797
- [92] Laurent PUECH, Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications micro bolométriques, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009

- [93] BAZINE Abdelmadjid, Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type :  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aux propriétés photo catalytiques, mémoire de magister, Université des frères Mentouri Constantine 1, 2017
- [94] Y. K. Kim et M. Oliveria, « Magnetic properties of reactively sputtered Fe<sub>1-x</sub>O and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 1, p. 431–437, 1994.
- [95] F. Koch et J. B. Cohen, « The defect structure of Fe<sub>1-x</sub>O », *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, vol. 25, n° 2, p. 275–287, 1969.
- [100] G. Dra\_zi\_c, et al., Impact of cadmium and phosphate ions on the hematite nanorings formation, *Journal of Molecular Structure* (2017)
- [101] Arunprabakaran Subramanian, Eduardo Gracia- Espino, Alagappan Annamalai, Hyun Hwi Lee, Su Yong Lee, Sun Hee Choi, Jum Suk Jang, Effect of Tetravalent Dopants on Hematite Nanostructure for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *Applied Surface Science* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.042>
- [102] D. Wang et al. / *Fuel* 210 (2017) 803–810. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.008>
- [103] S.K. Shaw et al. / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 434 (2017) 181–186
- [104] B.E. Monárrez-Cordero, P. Amézaga-Madrid, L. Fuentes-Cobas, M.E. Montero-Cabrera, M. Miki-Yoshida, High and fast adsorption efficiency of simultaneous As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup> and F<sup>-</sup> by Al-doped magnetite synthesized via AACVD, *Journal of Alloys and Compounds* (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.126.
- [105] L. Bissoli de Mello, L.C. Varanda, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia, *Journal of Alloys and Compounds* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.280>.
- [106] H. Liu et al. / *Applied Surface Science* 389 (2016) 438–446
- [107] P. Emil, S. Liviu, P.L. Larisa, et al., Study on the effect of some surface phenomena on the properties of citrate capped cobalt doped ferrites, *Applied Surface Science*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.326>
- [108] C. Hu et al. / *Electrochimica Acta* 148 (2014) 118–126
- [109] D. Varshney, A. Yogi / *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 434–438
- [110] Pellico, J.; Ruiz-Cabello, J.; Saiz-Alía, M.; Del Rosario, G.; Caja, S.; Montoya, M.; Fernández de Manuel, L.; Morales, M.P.; Gutiérrez, L.; Galiana, B.; Enríquez, J.A.; Herranz, F. (2016) Fast synthesis and bioconjugation of <sup>68</sup>Ga core-doped extremely small iron oxide nanoparticles for PET/MR imaging. *Contrast Media Molecular Imaging*, 11 (3): 203–210. doi: 10.1002/cmml.1681.

- [111] J.C. Bear, B. Yu, C. Blanco-Andujar, P.D. McNaughter, P. Southern, M.K. Mafina, Q.A. Pankhurst, I.P. Parkin, A low cost synthesis method for functionalised iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia from readily available materials, *Faraday Discuss.* 175 (2014) 83–95. doi:10.1039/c4fd00062e.
- [112] Alexis BORDET, Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2016
- [113] Waijarean, N.; MacKenzie, K.J.D.; Asavapisit, S.; Piyaphanuwat, R.; Jameson, G.N.L. (2017) Synthesis and properties of geopolymers based on water treatment residue and their immobilization of some heavy metals. *Journal of Materials Science*. doi: [10.1007/s10853-017-0970-4](https://doi.org/10.1007/s10853-017-0970-4).
- [114] Fernández-Ibáñez, M.Á.; Ligands control reactivity and selectivity in palladium-catalyzed functionalization of unactivated C sp<sup>3</sup> H bonds. *Chemical Catalysis Catalytical Chemistry*, (2014) 6: 2188–2190.
- [115] Alexandre Charmot, Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des méso structures organisées, caractérisation et activité catalytique, thèse de doctorat, université de Poitiers, 2006
- [116] Alizadeh, T.; Jahani, R. (2015) A new strategy for low temperature gas sensing by nano-sized metal oxides: development a new nerve agent simulant sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 168: 180–186. doi: [10.1016/j.matchemphys.2015.11.019](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.019).
- [117] Saritas, S.; Kundakci, M.; Coban, O.; Tuzemen, S.; Yildirim, M. (2018) Ni: fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg: fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films gas sensor application. *Physics B Condensed Matter*, 541: 14–18. doi: [10.1016/j.physb.2018.04.028](https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.04.028).
- [118] Sophie MEILLON, Etude des nouvelles propriétés de la magnétite et de l'hématite après transformation par irradiation et par mécano synthèse, thèse de doctorat, université de paris XI ORSAY, 1996
- [119] H. Katsuki, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 183–185 (2003). [https:// doi. org/ 10. 1111/j. 1151- 2916. 2003. tb033 00.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03300.x)
- [120] B.-G. Ma et al. / *Thermochimica Acta* 445 (2006) 19–22
- [121] Patil et al. / *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31, No. 6 (2006)
- [122] Tarek SAIDANI, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO, thèse de doctorat, université de l'arbi ben m'hidi Oum el bouaghi, 2017

- [123] David Levy et Marcos Zayat The Sol-Gel Handbook Volume 1: Synthesis and Processing edition Wiley-VCH 2015
- [124] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [125] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [126] E.I.Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkmap, Wiley –VCH : Weinheim (1997) 86 – 94.
- [127] C.J. Brinker and Sherrer G.W, Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel processing, Academic Press 1990 .
- [128] BOUMEZOUED Amal, Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d’oxydes semiconducteurs et leurs applications, thèse de doctorat, université de l’arbi ben m’hidi Oum el bouaghi ,2020
- [129] M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [130] LÜ. Wensheng, dissertation: Synthesis of nanosized BaSnO<sub>3</sub> powders. Saarbrücken. 2002.
- [131] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, «Frittage : aspectsphysico-chimiques - Partie 1 :frittage en phase solide,» *Techniques de l'Ingénieur*, vol. réf : AF6620 V1, 2005.
- [132] D. Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Paris: Hermes, 1993, pp. 251-284.
- [133] M. Eudier « Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés », *Technique de l'Ingénieur*, M864, M866
- [134]Rihab Lakhal , Nouveau procédé d’élaboration de micro et nanoparticules d’oxyde de fer en voie sèche :caractérisation , étude du procédé et proposition d’un mécanisme réactionnel , thèse de doctorat , Université de Toulouse ,2016
- [135]Michel GUYMONT, Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Éditions Belin, 2003
- [136]L. REIMER, « Scanning Electron Microscopy », Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, (1985).
- [137] Ziouche Aicha ,Elaboration et caractérisation des couches minces sur sur les aciers par les méthodes non destructives ,thèse de doctorat, université M’hamed bougara Boumerdes ,2018
- [138] Aidin Lak,Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles ,thèse ,université technique de Braunschweig,2013
- [139] W. Dechao, J. Lijun, L. Yang, H. Haoquan, Fuel **210**, 803–810 (2017). [https:// doi. org/ 10.1016/j. fuel. 2017. 09. 008](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.008)

- [140] K. Raja, M. Mary Jaculine, M. Jose, S. Verma, A.A.M. Prince, K. Ilangoan, K. Sethusankar, S. Jerome Das, Superlattices Microstruct. **86**, 306–312 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.044>
- [141] H.J. Zhang, L.Z. Liu, X.R. Zhang, S. Zhang, F.N. Meng, J. Alloy. Compd. **788**, 1103–1112 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.009>
- [142] D.K. Dinkar, B. Das, R. Gopalan, B.S. Dehiya, Mater. Chem. Phys. **218**, 70–76 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.020>
- [143] M. Kamranifar, A. Allahresani, A. Naghizadeh, J. Hazard. Mater. **366**, 545–555 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.046>
- [144] S. Zhang, W. Jiang, Y. Li, X. Yang, P. Sun, F. Liu, X. Yan, Y. Gao, X. Liang, J. Ma, G. Lu, Sensors Actuators B **291**, 266–274 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.090>
- [145] J.Y. Patil, D.Y. Nadargi, J.L. Gurav, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, Mater. Lett. **124**, 144–147 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.051>
- [146] Y. Slimani, M.A. Almessiere, M. Nawaz, A. Baykal, S. Akhtar, I. Ercan, I. Belenli, Ceram. Int. **45**, 6021–6029 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.072>
- [147] K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, K. Kaviyarasu, Mater. Chem. Phys. **221**, 11–28 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.012>
- [148] R. Krishnapriya, S. Praneetha, S. Kannan, A. Vadivel Murugan, ACS Sustain. Chem. Eng. **5**, 9981–9992 (2017)
- [149] A. Kumar Rana, Y. Kumar, P. Rajput, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, P.M. Shirage, ACS Appl. Mater. Interf. **9**(8), 7691–7700 (2017)
- [150] B. Jansi Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar, Nano-Structures Nano-Objects. **14**, 84–91 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.01.012>
- [151] W.E. Pottker, R. Ono, M.A. Cobos, A. Hernando, J.F.D.F. Araujo, A.C.O. Bruno, S.A. Lourenco, E. Longo, F.A. La Porta, Ceram. Int. **44**, 17290–17297 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.190>
- [152] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition*, vol. 32 (Wiley, Hoboken, 1974), pp. 992–999
- [153] A. Kumar Rana, Y. Kumar, P. Rajput, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, P.M. Shirage, ACS Appl. Mater. Interf. **9**(8), 7691–7700 (2017)
- [154] R. Krishnapriya, S. Praneetha, S. Kannan, A. Vadivel Murugan, ACS Sustain. Chem. Eng. **5**, 9981–9992 (2017)

- [155] S.I. Srikrishna Ramya, C.K. Mahadevan, *J. Solid State Chem.* **211**,37–50 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.022>
- [156] M. Qasim, K. Asghar, D. Das, *Ceram. Int.* **45**, 24971–24981 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.049>
- [157] B. Purnama, A.T. Wijayanta, Suharyana, *J. King Saud. Univ. Sci.* **31**, 956–960 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.07.019>
- [158] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.* **320**, 183–187 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.193>
- [159] M. Tadic, L. Kopanja, M. Panjan, S. Kralj, J. Nikodinovic-Runic, Z. Stojanovic, *Appl. Surf. Sci.* **320**, 183–187 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.115>
- [160]

# *Élaboration et caractérisation des nanopoudres d'oxyde de fer par voie sol-gel.*

## **Résumé**

L'objectif de cette thèse est la synthèse et à la caractérisation structurale, morphologique et magnétique des nanoparticules d'oxydes de fer non dopé et dopé par plusieurs additifs. Des échantillons ont été préparés à partir des nitrates et des chlorures avec la méthode sol-gel et d'autres par la méthode de Coprécipitation dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les différentes propriétés des oxydes de fer. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la spectroscopie infra rouge a Transformée de Fourier (FTIR) et les mesures magnétiques par le PPMS et ZFC (FC). Les résultats de DRX montrent l'obtention des phases maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) avec une fraction majoritaire accompagnait par des phases spinelles selon le type de dopage. Les microphotographies MEB et l'EDS mettent en évidence la création de la phase maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Les mesures magnétiques confirment le comportement ferromagnétique, paramagnétique et super-paramagnétique selon le type de dopage.

**Mot clés :** oxyde de fer,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Sol-gel, dopage, nanoparticules, magnétisation.

## **Abstract**

The objective of this thesis is the synthesis and the structural, morphological and magnetic characterization of iron oxide nanoparticles not doped and doped with several additives. Samples were prepared from nitrates and chlorides with the sol-gel method, and others by the method of Coprecipitation in order to study the effect of doping on the different properties of iron oxides. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and magnetic measurements by PPMS and ZFC (FC). The results of XRD show the obtaining of the phases maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) with a majority fraction accompanied by spinel phases according to the type of doping. SEM and EDX photomicrographs highlight the creation of the maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) phase. The magnetic measurements confirm the ferromagnetic, paramagnetic and super-paramagnetic behavior depending on the type of doping.

**Keywords:** iron oxide,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Sol-gel, doping, nanoparticles, magnetization.

## **المخلص**

الهدف من هذه الرسالة هو التوليف والتوصيف التركيبي والمورفولوجي والمغناطيسي لجسيمات أكسيد الحديد النانوية غير المطعمة والمطعمة. تم تحضير عينات من النترات والكلوريدات بطريقة سول-جل. وأخرى بطريقة الترسيب المشترك في بهدف دراسة تأثير المنشطات على الخصائص المختلفة لأكاسيد الحديد. تميزت العينات بحيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) و EDX و FTIR والقياسات المغناطيسية بواسطة PPMS و ZFC (FC). تظهر نتائج XRD الحصول على أطوار المغنيميت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) مع جزء أغلبية مصحوبًا بمراحل الإسبينيل وفقًا لنوع المنشطات. تسلط الصور المجهرية للصور المجهرية SEM و EDX الضوء على إنشاء مرحلة maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). تؤكد القياسات المغناطيسية السلوك المغناطيسي الحديدي، والمغناطيسي، والفاثق المغناطيسية اعتمادًا على نوع المنشطات.

**الكلمات المفتاحية :** أكسيد الحديد،  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، التطعيم، الجسيمات النانوية، المغناطيسية