

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique  
Option : **Physique Appliquée**

Thème :

**Synthèse et caractérisation des nanostructures d'hématite  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Présenté par :

**Salima BOUKHALFA**

Soutenu le 06/10/2020 devant le jury composé de :

A. BENHAFFAF	Maître-assistante A	USDB1	Président
A. GUITTOUM	Chercheur expert / DR	CRNA d'Alger	Encadreur
M. HEMMOUS	Chercheur Principal / MRB	CRNA d'Alger	Co-Encadreur
N. SOUAMI	Chercheur confirmé/CR	CRNA d'Alger	Examineur

Blida 1 - 2019/2020

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division de Physique du Centre Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).*

*Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté, la patience et le courage et la connaissance afin d'accomplir ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent à la Directrice Générale du CRNA ainsi qu'au directeur de la division de Physique qui m'ont permis d'accéder au centre pour mener mon travail de Master.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr. GUITTOUM Abderrahim**, Chercheur Expert (Directeur de recherche) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour avoir accepté de diriger avec beaucoup d'attention et de soin mon mémoire et pour sa bienveillance, ses précieux conseils, sa patience et sa disponibilité. J'espère qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadreur **Dr. HEMMOUS Messaoud**, Chercheur Principal (Maitre de Recherche B), au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, c'est grâce à son soutien, sa confiance, sa patience, sa gentillesse, son savoir, que ce travail a pu aboutir.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur, **BENHAFFAF Abderrahmane** maître-assistante A de l'Université Saad Dahlab -Blida 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers, **SOUAMI Nassim** Chercheur confirmé (Chargé de recherche) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, d'avoir accepté examiner ce travail.*

*Que soit remercié Mme **BABA AHMED Latifa** maître de conférences A à l'Université Saad Dahlab de Blida 1 et tous les personnels qui ont beaucoup contribué à la réalisation de ce travail, en répondant à mes questions*

*Mes vifs remerciements vont à :*

**Mr. BADREDDINE, Mr. MOUZALI, Mr. BENREKIA, Mme. MATTALLAH ET Mme. BOUELKREB.**

*Je ne peux omettre de remercier mes amis et collègue aux seins du laboratoire :  
**LILIA, DJAMILA, HADJER, AMIRA, ZAHRA, SOUNDOUS.***

*Enfin, un très grand MERCI à toute ma famille qui m'a gratifié de son amour et fourni les motivations. Je leur adresse toute ma gratitude du fond du cœur.*

## Table de matière

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	3
<b>Chapitre I</b> <i>Généralités et état de l'art sur les oxydes du fer</i>	
I. Introduction.....	4
II. Généralité sur les nanomatériaux .....	4
II. 1. Classement des nanomatériaux.....	5
II. 2. Propriétés des nanomatériaux .....	5
III. Généralités sur les matériaux magnétiques .....	8
III. 1. Cycle d'hystérésis .....	9
III. 2. Classification des matériaux ferromagnétiques .....	10
III. 2. 1. Matériaux magnétiques doux.....	10
III. 2. 2. Matériaux magnétiques durs .....	10
III. 2. 3. Matériaux pour la mémorisation de l'information .....	10
IV. Les oxydes de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	10
IV. 1. Propriétés des oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	10
IV. 2. Diagramme de phases de Fe-O .....	11
IV. 3. Etat de l'art de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	12
V. Conclusion .....	17
Références bibliographiques.....	18
<b>Chapitre II</b> <i>Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation</i>	
I. Introduction .....	20
II. Synthèse hydrothermale .....	20
II. 1. Synthèse des nanomatériaux de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	21
II. 2. Les réactifs et les solvants utilisés .....	21
II. 3. Protocole expérimental pour la synthèse de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	21
III. Techniques de caractérisation .....	22
III. 1. Diffraction des rayons X .....	22
III. 1. 1. Principe de fonctionnement .....	23
III. 1. 2. Description du diffractomètre .....	24
III. 1. 3. Identification des phases (High Score Plus) .....	25
III. 2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	27

III. 2. 1. Principe de fonctionnement .....	27
IV. Conclusion .....	29
Références bibliographiques .....	30

### *Chapitre III Etude des propriétés structurales et microstructurales de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

I. Introduction.....	31
II. Etude des propriétés de la série préparée avec 3 g de NaOH.....	31
II. 1. Propriétés structurales .....	31
II. 1. 1. Evolution de la structure cristalline.....	31
II. 1. 2. Evolution des paramètres de maille.....	33
II. 1. 3. Evolution de la taille moyenne des grains .....	34
II. 2. Propriétés microstructurales .....	35
II. 2. 1. Etude de la morphologie .....	35
II. 2. 2. Quantification par EDX.....	36
III. Etude des propriétés de la série préparée avec 9 g de NaOH .....	37
III. 1. Propriétés structurales .....	37
III. 1. 1. Evolution de la structure cristalline.....	37
III. 1. 2. Evolution des paramètres de maille.....	39
III. 1. 3. Evolution de la taille moyenne des grains.....	40
III. 2. Propriétés microstructurales.....	40
III. 2. 1. Etude de la morphologie.....	40
III.2 .2. Quantification par EDX.....	41
IV. Etude comparative des deux séries.....	42
IV. 1. Elaboration des nanomatériaux $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
IV. 2. Propriétés structurales .....	42
IV. 2. 1. Structure cristalline .....	42
IV. 2. 2. Paramètres de maille .....	42
IV. 2. 3. Taille moyenne des grains .....	44
IV. 3. Propriétés microstructurales.....	44
V. Conclusion.....	46
Références bibliographiques.....	47
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>48</b>

*Introduction*

*générale*

## **Introduction générale**

Au cours des dernières années, un intérêt majeur a été consacré au développement et à l'amélioration des propriétés des nanomatériaux, en raison de leurs propriétés exceptionnelles, provenant de leur taille limitée, leur rapport surface/volume élevé, leur température de transition, ... etc [1]. Notons que les nanomatériaux ou bien les matériaux nanostructurés sont des matériaux constitués partiellement ou totalement de nano-objets dont leur taille varie suivant un spectre de dimension nanométrique allant de 1 jusqu'à 100 nm [2].

De nos jours, les nanomatériaux présentent dans plusieurs domaines de recherche à savoir l'électronique, la biologie, la médecine, l'informatique, l'énergie, ...etc [3,4]. Ceci est dû à leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. D'autre part, les nanomatériaux magnétiques comme les oxydes métalliques, en particulier l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui est une phase plus stable, ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé par les différentes applications technologiques, telles que le catalyseur, le capteur de gaz, la nanoélectronique, la biomédecine, les piles au lithium-ion, l'agent de nettoyage des polluants environnementaux et l'électrode de matériaux, ...etc. [5-11]. Il est intéressant de noter que l'hématite est un matériau plus stable avec une résistance élevée à la corrosion, faible coût, biocompatible, respectueux de l'environnement et non toxique [1].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , telles que le processus sol-gel, la transformation à l'état solide, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation, l'hydrolyse induite par micro-ondes et la méthode hydrothermale [12-17]. Cette dernière méthode présente plusieurs avantages comme la diversité poudres cristallines produites, la haute pureté des poudres élaborées, l'homogénéité de phase, la morphologie contrôlée et le peu ou pas d'agglomération macroscopique et une excellente reproductibilité [7].

Dans ce travail du Master, nous nous sommes intéressés à la synthèse, par la méthode hydrothermale, des poudres nanostructurées de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le but principal de ce travail est de voir la possibilité d'obtenir des nanomatériaux de l'hématite de haute pureté et d'étudier l'effet de la quantité du NaOH (3 et 9 g) et du CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) sur les propriétés structurales et microstructurales de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Ce manuscrit du mémoire est structuré en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Le premier chapitre comporte des généralités sur les matériaux magnétiques et les nanomatériaux. Il comporte aussi une synthèse de quelques travaux de recherches publiés récemment sur les nanomatériaux de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la voie hydrothermale.

Le second chapitre est constitué de deux parties, la première est consacrée à l'élaboration, après optimisation des conditions, des poudres de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La deuxième partie est dédiée à une description détaillée des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail expérimental, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage MEB.

Le troisième chapitre présente, dans une première section, l'étude de l'effet de la quantité du CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) sur les propriétés structurales et microstructurales de la série synthétisée à 3 g de NaOH ; c.-à-d., sur la structure cristalline, le paramètre de maille, la taille moyenne des grains, la morphologie et la composition chimique. Ensuite, dans une deuxième section, la même étude sera effectuée pour la série des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisée à 9 g de NaOH. Puis, dans une dernière section, une étude comparative des propriétés physiques des deux séries est présentée.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce mémoire et donne des perspectives sur le travail future qui pourra être effectué.

## **Références bibliographiques**

- [1] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.* 320(2014)183-187.
- [2] S. GHRIEB, thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2018).
- [3] D. Vollath. “*Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [4] A. I. Gusev, A. A. Rempel, “*Nanocrystalline Materials*”. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [5] N. Pailhe, A. Wattiaux, M. Gaudon, A. Demourgues, *J. Solid. State. Chem.* 181 (2008) 2697–2704.
- [6] D. K. Zhong, J. W. Sun, H. Inumaru, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6086-6087.
- [7] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, M. Ji, C. Tang, T. Shen, Z. Zhang, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 905.
- [8] R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 1937.
- [9] Y. NuLi, P. Zhang, Z.Guo, P. Munroe, H. Liu, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4213-4218
- [10] M. -C. Huang, *Ceram. Int.* 40 (2014)10537-10544.
- [11] A. S. Teja, P .Y \$. Koh, *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.* 55(2009)22-45.
- [12] X.W. Wang, Z.Y. Zhang, S. X. Zhou, *Mater. Sci. Eng. B* 86 (2001) 29.
- [13] D.A. Everest, I.G. Sayce, B. Selton, *J. Mater. Sci.* 6 (1971) 218.
- [14] R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, L. Zongquan, L. Ting, R. Gronsky, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1367.
- [15] C.R. Bickmore, K.F. Waldner, R. Baranwal, T. Hinklin, D.R. Treadwell, R.M. Laine, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 287.
- [16] D. Dong, P. Hong, S. Dai, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 531
- [17] R.J. Davey, T. Hirai, *J. Cryst. Growth* 17 (1997) 1318

# *Chapitre I*

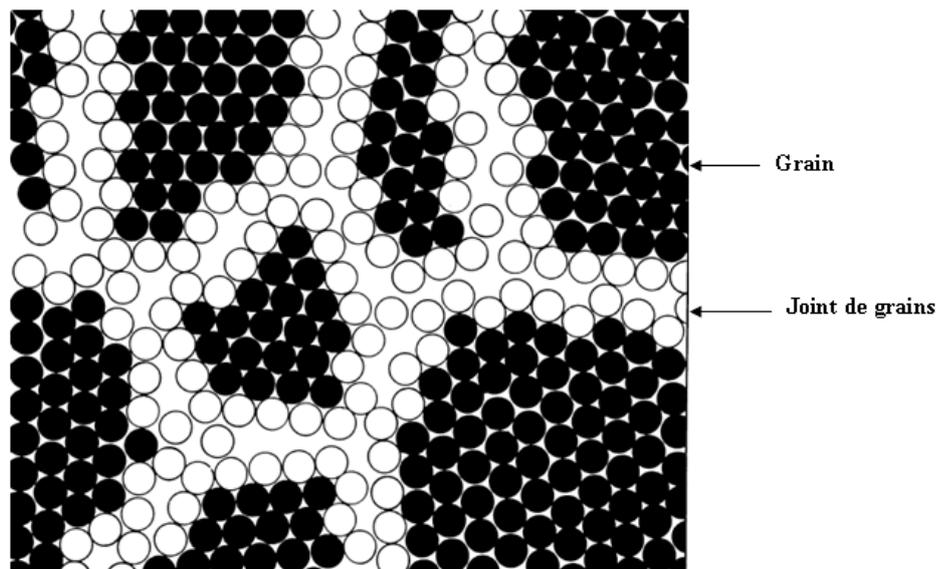
*Généralités et  
état de l'art sur  
les oxydes du  
fer*

## I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps, faire un rappel sur les nanomatériaux ; définitions, classifications et propriétés. Un bref aperçu des notions fondamentales des matériaux magnétiques est donné. Ensuite, une explication du cycle d'hystérésis caractérisant l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est faite. Une classification des matériaux magnétiques doux, durs et Matériaux supports de l'enregistrement est brièvement rappelée. Puis, on parlera des propriétés physiques fondamentales du système  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hématite). Une recherche bibliographique intense a été effectuée et une synthèse des travaux expérimentaux est présentée.

## II. Généralité sur les nanomatériaux

L'étude des nanomatériaux a connu un essor considérable en raison de leurs propriétés fondamentales particulières et les possibilités d'application. Par conséquent, cet intérêt est lié à leurs propriétés physiques particulières et originales qui diffèrent à celles du même matériau à une échelle différente [1]. Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nano-objet mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres (de 1 à 100 nm) [2] et qui, de par leur taille, présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques [3]. Les nanomatériaux peuvent être trouvés sous plusieurs formes, telles que les métaux, les oxydes magnétiques, les céramiques ou les composites constitués de phases cristallines, quasi-cristallines ou amorphes [4].



*Figure I.1. Schématisation à deux dimensions d'un nanomatériau [5].*

## II. 1. Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisations (Figure I.2).

- Matériaux de dimension 0 : sont des matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (nanoparticules) ayant une dimension de l'ordre de nanomètre mais de dimension zéro à l'échelle microscopique et macroscopique. Ces matériaux peuvent être trouvés dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques, ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes [6].
- Matériaux de dimension 1 : sont les nanomatériaux ayant une seule direction significative dans l'espace microscopique et macroscopique. Ils se trouvent sous une forme de nanofils ou de nanotubes [1].
- Matériaux de dimension 2 : sont des matériaux sous forme de couche mince déposée sur un matériau massif (substrat), comme dans le dépôt d'agrégats ou le revêtement épais obtenu par projection plasma ou voie électrochimique [1].
- Matériaux de dimension 3 : sont des matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [1].

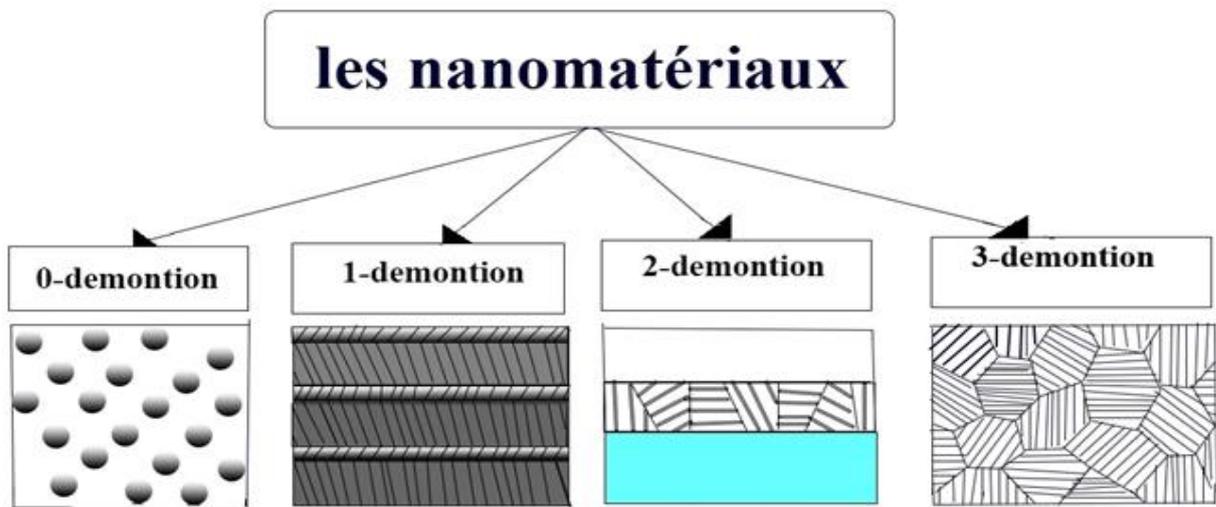


Figure I.2. Les quatre grandes familles de nanomatériaux : 0D, 1D, 2D et 3D.

## II. 2. Propriétés des nanomatériaux

Les études réalisées dans le domaine des nanomatériaux ont montré que la diminution de la taille des grains (une dimension réduite) est le facteur le plus influent pour la détermination des nouvelles propriétés des matériaux nanocristallins [7]. En plus de la taille

moyenne des grains, la composition chimique et la structure atomique des nanomatériaux peuvent aussi modifier les propriétés physiques des éléments constituant le matériau [4, 8]. Dans la section suivante, nous présentons quelques propriétés des matériaux nanostructurés.

- **Propriétés mécanique**

La limite d'élasticité et la dureté des matériaux nanométriques s'avèrent plus élevées que celles qu'on peut rencontrer dans les matériaux ayant une taille de grains conventionnelle. Selon K. S. Kumar et al. [9], la dureté et la limite d'élasticité d'un nanomatériau polycristallin (taille des grains de l'ordre de 10 nm), métallique ou céramique, peuvent atteindre des valeurs de 2 à 10 fois plus élevées que celles du matériau équivalent mais de taille de grains micrométrique. Cependant, à partir d'une taille de grains supérieure à 100 nm, il est observé que la diminution de la taille des grains mène à une augmentation un peu plus lente de la limite d'élasticité. Alors qu'à moins de 10 nm, la diminution de la taille des grains n'influe pas sur les propriétés mécaniques. Ces résultats sont essentiellement observés dans le cas des métaux purs, leurs alliages ainsi que les intermétalliques et les céramiques [10]. Notons que l'effet sur les propriétés mécaniques se manifeste par une bonne combinaison de force et de ductilité des matériaux nanostructurés [11].

- **Propriétés de transfert thermique**

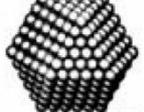
L'échelle nanométrique change les propriétés thermiques des matériaux, permettant d'améliorer certaines caractéristiques avec de faibles fractions volumiques. Citons comme exemple la modification de la conductivité thermique. Cette modification a été prouvée par des études théoriques sur les cristaux bidimensionnels (2D) et unidimensionnels (1D). Elles ont révélé un comportement exotique qui conduit à une conductivité thermique intrinsèque infiniment grande [1, 12].

- **Propriétés structurales**

Le nombre des particules joue un rôle très important dans l'amélioration des propriétés des nanomatériaux. Par conséquent, à l'échelle macroscopique les caractéristiques des nanomatériaux sont différentes, à savoir pour le nombre de particules par gramme qui est varié inversement proportionnelle avec la taille d'une particule ; c.-à-d., plus la taille d'une particule diminue, plus le nombre de particules par gramme augmente. En plus, lors d'une diminution du diamètre des particules, la proportion d'atomes présents en surface augmente [8]. Il est important de noter que la tendance à l'agglomération et à l'agrégation des

nanoparticules peut changer la forme en micromètre et les propriétés des nanoparticules, c'est pourquoi les nanomatériaux sont souvent fixés avec un revêtement.

**Tableau I. 1.** Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule (Schmidt, 2001) [1].

		Nombre total d'atome	Atomes en surfaces (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

#### ○ Propriétés magnétiques

Dans le domaine magnétique, les nanomatériaux ont pris un essor considérable. Ce domaine tend à prendre une place prépondérante dans la science et la technologie ces dernières années. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a permis le développement de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques. Ceci est une conséquence de l'effet de la dimension des domaines cristallins sur le comportement magnétique des matériaux [13].

#### ○ Propriétés électriques

Concernant les propriétés électriques, il est montré que la résistivité électrique d'un matériau nanocristallin est beaucoup plus élevée que celle mesurée sur des matériaux micrométriques. On peut prendre à titre d'exemple, la résistivité électrique de Ni

nanométrique (~1nm) qui est 3 fois plus grande que celle mesurée pour le Ni polycristallin (~100µm)[14]. Une autre étude a été faite sur plusieurs matériaux nanométriques (6-25nm), tels que le Fe, le Cu et le Pb, a montrée des augmentations de leurs résistivités électriques, ce qui a été expliqué par la dispersion des électrons aux joints de grains et aux joints triples [14].

### III. Généralités sur les matériaux magnétiques

Un matériau magnétique apparaît comme un ensemble des moments magnétiques élémentaires (les atomes) interagissant entre eux et organisés en un réseau cristallin. Les moments magnétiques dépendent de l'environnement magnétique de chaque atome à savoir la nature et la position des atomes voisins, la température et le champ magnétique appliqué [9]. Sous l'effet d'un champ magnétique, certaines substances produisent elles-mêmes une induction magnétique, on dit qu'elles s'aimantent ou se polarisent magnétiquement. Une grandeur est attribuée à cette aimantation notée généralement  $M$  qui représente le résultat d'un alignement des aimants élémentaires présents dans la matière. Il s'agit d'une propriété de la matière. Cette propriété ne se manifeste que dans certains matériaux dis matériaux magnétiques [15].

$$\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H} \dots \dots \dots (I. 1).$$

$\vec{H}$  est le champ magnétique appliqué ;

$\vec{M}$  est l'aimantation magnétique.

La réaction des matériaux soumis à un champ magnétique,  $H$ , diffère d'une substance à une autre, la susceptibilité magnétique,  $\chi_m$ , est la grandeur qui exprime la faculté à s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique  $H$ . Elle dépend fortement de la température selon la loi de Pierre Curie et la loi de Pierre Weiss [16].

Du point de vue du magnétisme coopératif, les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés (Figure I. 3). Les matériaux magnétiques non ordonnés sont des matériaux qui présentent une énergie d'agitation thermique supérieure à l'énergie d'interaction d'échange responsable de l'ordre magnétique. Alors que les matériaux magnétiques ordonnés sont des matériaux qui possèdent la propriété de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Dans le cas où l'énergie d'interaction d'échange est supérieure l'énergie d'agitation thermique.

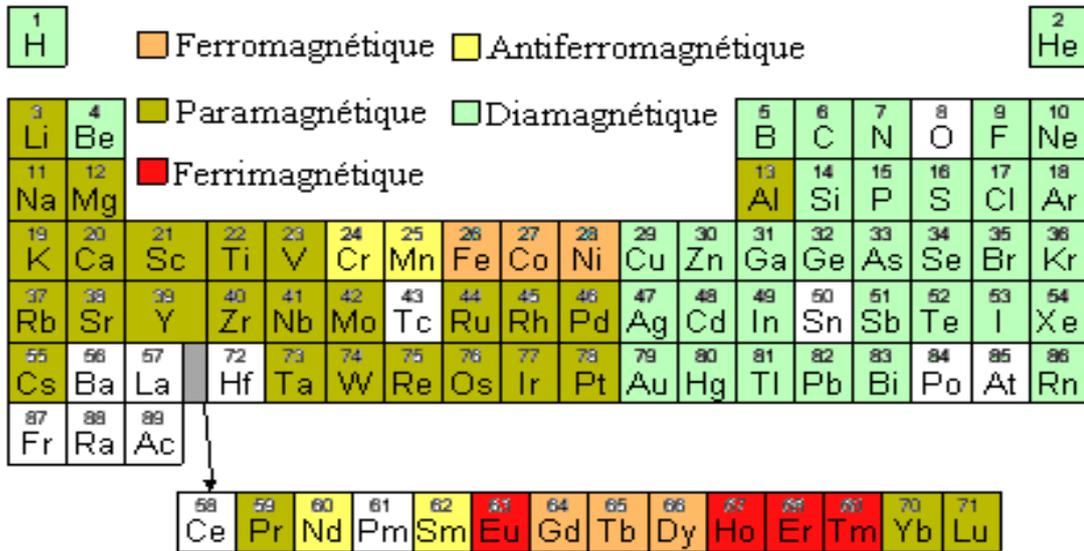


Figure I. 3. Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques [17].

### III. 1. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la variation de l'induction magnétique,  $M$ , en fonction du champ magnétique appliqué,  $H$ . On dit qu'il y a d'hystérésis, lorsque les courbes obtenues à la croissance et à la décroissance sont différentes (phénomènes irréversibles). En plus de cette condition, la symétrie de ces courbes et la possession d'un maximum (une aimantation de saturation  $M_S$  correspondante au champ de saturation  $H_S$ ), ainsi que l'aimantation résiduelle (aimantation rémanente  $M_r$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ) constituent les caractéristiques essentielles d'un cycle d'hystérésis [17, 18].

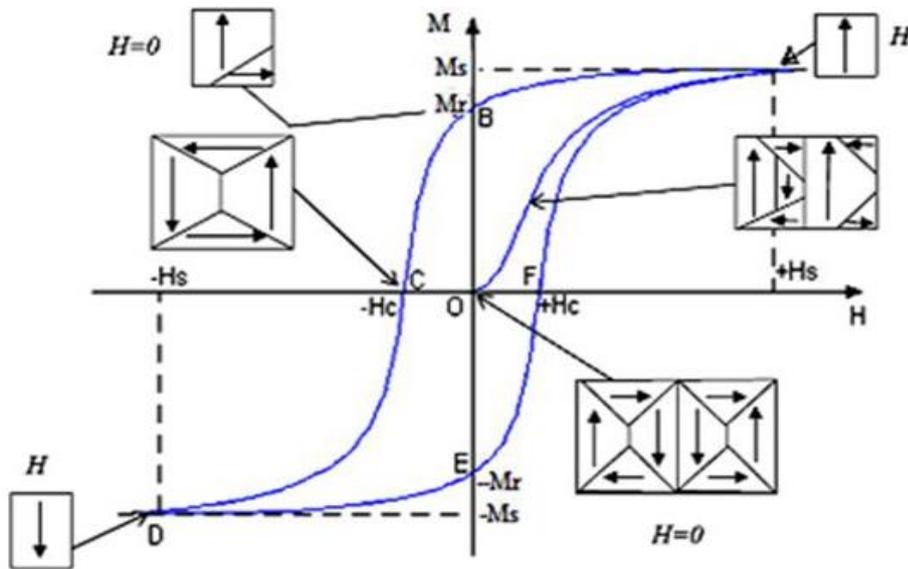


Figure I. 4. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

### III.2. Classification des matériaux ferromagnétiques

La classification des matériaux magnétiques se fait selon leurs propriétés magnétiques c'est-à-dire le cycle d'hystérésis et valeur du champ coercitif. A partir de la valeur de la coercivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux [19].

#### III. 2. 1. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont des matériaux caractérisés par un faible champ coercitif (en général inférieur à 1000 A/m) [17] et un cycle d'hystérésis étroit. Ils s'aimantent et se désaimantent facilement. Ces matériaux possèdent une anisotropie réduite et présentent peu de défauts dans leurs structures cristallines. Par conséquent, un bon matériau magnétique doux est caractérisé par la souplesse du mouvement des parois de domaine sous l'effet du champ magnétique. On peut citer par exemple le Fer pur, les alliages FeNi, Fe-Si, ... etc. [20].

#### III. 2. 2. Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m) [18] et un cycle d'hystérésis extrêmement larges. Il s'agit des aimants permanents difficiles à aimanter et désaimanter. On peut citer comme exemple les ferrites dures, les aimants à base de terres rares ( $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) [6].

#### III. 2. 3. Matériaux pour la mémorisation de l'information

Les matériaux pour la mémorisation de l'information doivent présenter une aimantation rémanente suffisante, une coercivité suffisamment élevée et une inversion rapide de l'aimantation [21]. Le principe de la mémoire magnétique consiste en la création des domaines de mémorisations binaires (0-1) dans une couche magnétique déposée sur un substrat, l'écriture et la lecture se font sans aucun contact direct [22].

### IV. Les oxydes de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

#### IV. 1. Propriétés des oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Le Fer (Fe) est élément de transition avec un numéro atomique  $Z = 26$  et une structure électronique  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ . Le Fe possède deux degrés d'oxydation stables (+ II et + III) ; c.-à-d., deux configurations électroniques ;  $\text{Fe}^{+3}$  avec la structure  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$  et  $\text{Fe}^{+2}$  avec la structure  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ . Cependant,  $\text{Fe}^{+3}$  (ferriques) est plus stable que le  $\text{Fe}^{+2}$  (ferreux). Par conséquent, l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui contient  $\text{Fe}^{+3}$ , est considérée comme le plus stable des oxydes de Fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de

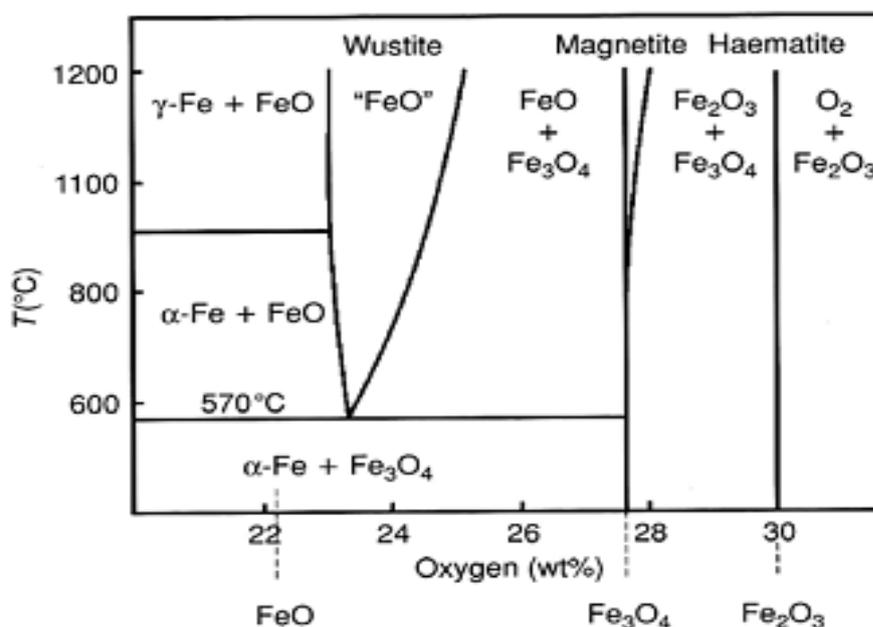
température et pression. L'oxyde de Fer représente 4.7 % de la croûte terrestre, le fer est majoritaire dans le noyau. Les principaux minerais sont l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la limonite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,... etc.

**Tableau I. 2.** Propriétés physiques des éléments purs de Fe et de O [14,15].

Propriétés physiques	Fer (Fe)	Oxygène (O)
Numéro atomique	26	8
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	55.485	15.9994
Rayon atomique (pm)	126	48
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	7.88	0.001428
Électronégativité	1.83	3.44
Structure cristalline à RT	Cubique centré	Cubique
Paramètre de maille (Å)	2.866	5.403
Catégorie magnétique	Ferromagnétique	Paramagnétique
	Métaux de transition	Non métal

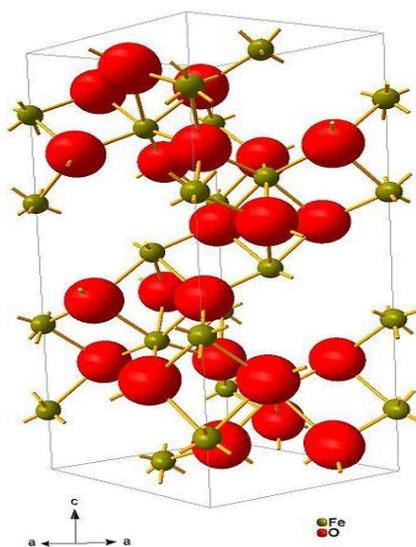
#### IV. 2. Diagramme de phases de Fe-O

Rappelons que les ions de Fe se présentent sous deux valences  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces ions s'hydrolysent en fonction du pH et/ou de la température pour former, par des mécanismes d'olation-oxolation, différentes phases suivant les conditions de réaction (Figure I.5).



**Figure I. 5.** Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes [23].

Le diagramme de phases présenté dans la figure I. 5 est valable pour le matériau massif à l'équilibre thermodynamique et on peut le considérer mais avec précaution pour les couches minces et les nanomatériaux [24]. Plusieurs oxydes peuvent trouver à partir de ce diagramme, tels que l'oxyde de Fer (II) à savoir  $\text{FeO}$ , l'oxyde de fer (II, III) à savoir  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce dernier,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , est un oxyde magnétique présent des propriétés magnétiques très importantes et comporte quatre types de phases : (i) la phase métastable  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ayant une structure cubique à faces centrées. Elle se trouve au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ . (ii) La maghémite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ayant une structure cubique. Elle se trouve à haute température. (iii) La phase métastable  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ayant a une structure rhomboédrique. Elle se trouve au-dessus de  $500^\circ\text{C}$  à  $750^\circ\text{C}$ . (iv) L'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , qui est la plus stable phase des oxydes de Fer, ayant une structure rhomboédrique du corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et appartient au groupe d'espace  $R\text{-}3C$  avec des paramètres de maille  $a=b=5,038 \text{ \AA}$  et  $c= 13,776 \text{ \AA}$ . La structure de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est composée d'un empilement compact d'anions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  où les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les  $2/3$  des sites octaédriques (Figure I.6). Chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de 6 anions  $\text{O}^{2-}$  [25].



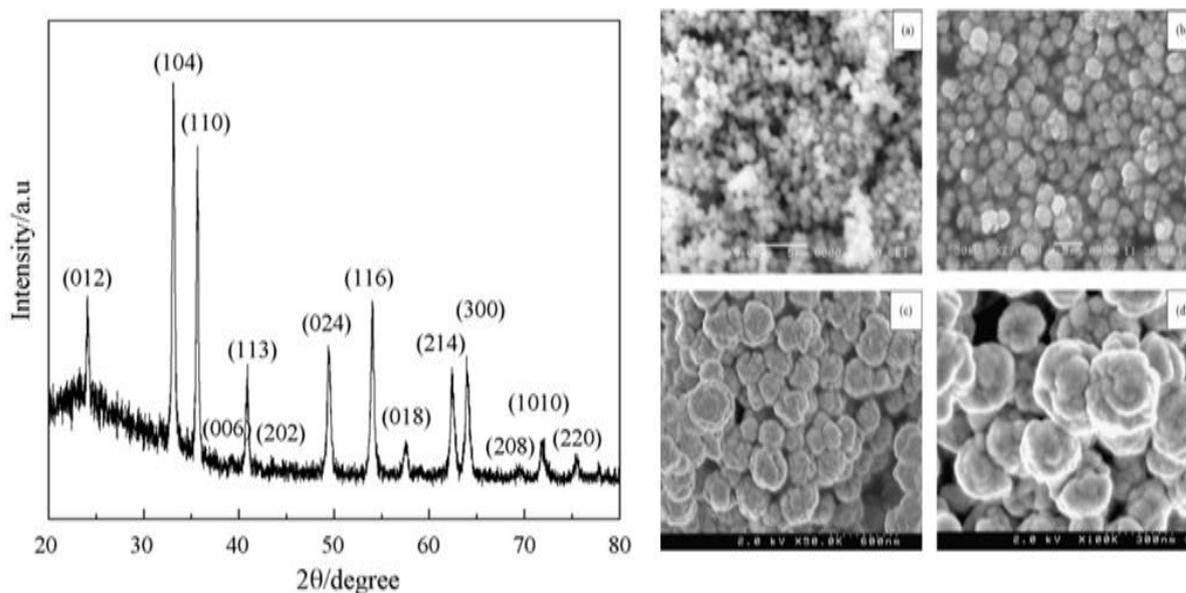
**Figure I.6.** Structure cristallographique de l'hématite [26].

#### IV. 3. Etat de l'art de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Plusieurs travaux expérimentaux ont été publiés sur les poudres nanostructurées de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ces travaux ont montré que les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanomatériaux de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  peuvent être améliorées par l'addition (variation) des surfactants (précurseurs), tels le  $\text{NaOH}$ , le CTAB, les chlorures, les nitrates....

Dans cette section, un récapitulatif des différents travaux publiés sur les nanomatériaux de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  préparés par la voie hydrothermale est présenté.

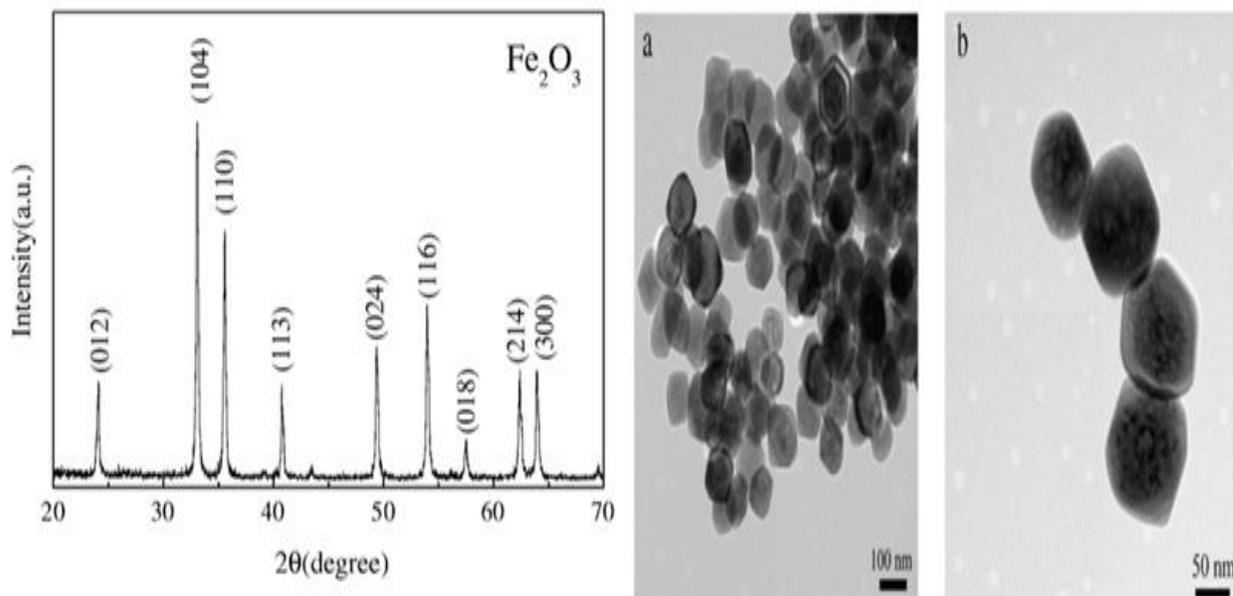
En 2008, Y. Nuli et al. [27] ont synthétisé avec succès des nanomatériaux de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ils ont utilisé la PEG-600, le  $\text{FeCl}_3$  et le  $\text{NaOH}$  comme des précurseurs de départ, avec une température et une durée de recuit égales à  $160^\circ\text{C}$  et 24h, respectivement. Ils ont montré, par la diffraction des rayons X (Figure I. 7), l'existence d'une seule phase qui est l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour tous les échantillons avec une taille moyenne des grains entre 20 et 30 nm. L'étude de la morphologie, par la microscopie électronique à balayage (Figure I. 7), révèle l'existence de structures sous forme de fleurs composées des nanoparticules presque sphériques d'une taille moyenne variée entre 20 et 30 nm, ce qui est cohérent avec les résultats de la DRX.



**Figure I. 7.** Spectres de Diffractions des rayons X & images MEB des poudres de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

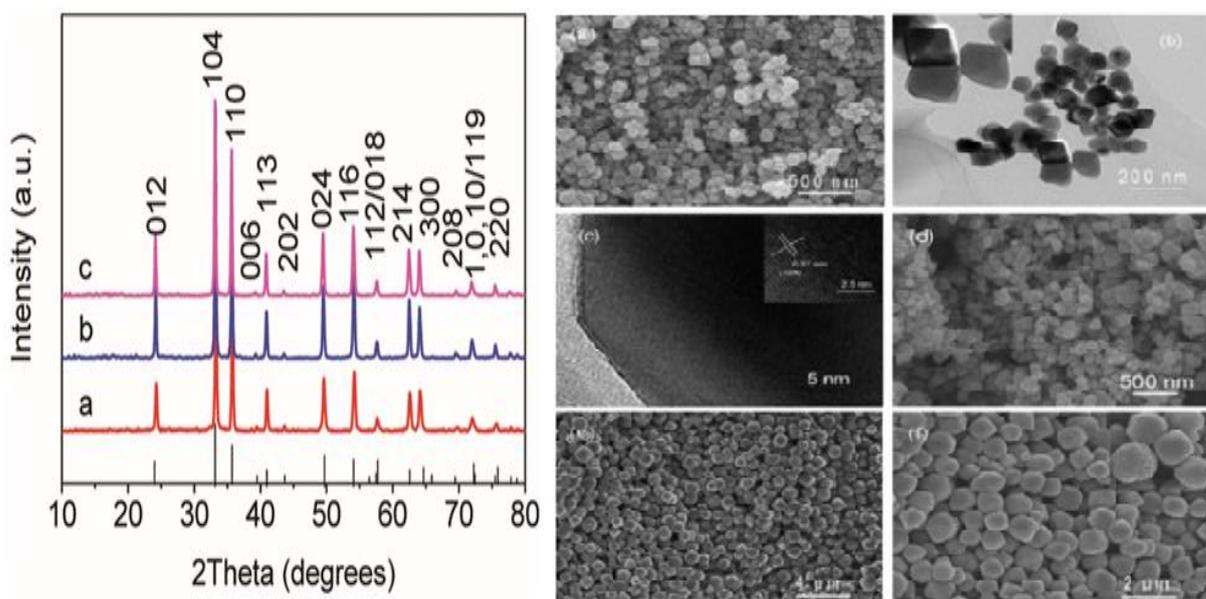
Par la suite, en 2009, J. Hua et al. [28] ont préparé des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par la voie hydrothermale, sans l'utilisation d'un surfactant au cours du processus d'élaboration. La poudre de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est récoltée après un recuit à  $200^\circ\text{C}$  durant 12 h, puis un séchage à  $50^\circ\text{C}$  sous vide. La caractérisation par la DRX (Figure I. 8) montre l'existence d'une seule phase hexagonale (rhomboédrique) avec des paramètres de maille  $a = 5,035 \text{ \AA}$  et  $c = 13,74 \text{ \AA}$ . Ils ont observé, par la microscopie électronique en transmission MET (Figure I. 8), des

monocristaux ayant une structure rhomboédrique, ce qui confirme les résultats de la DRX. Ils ont trouvé aussi que les particules ont une taille moyenne entre 70 et 100 nm.



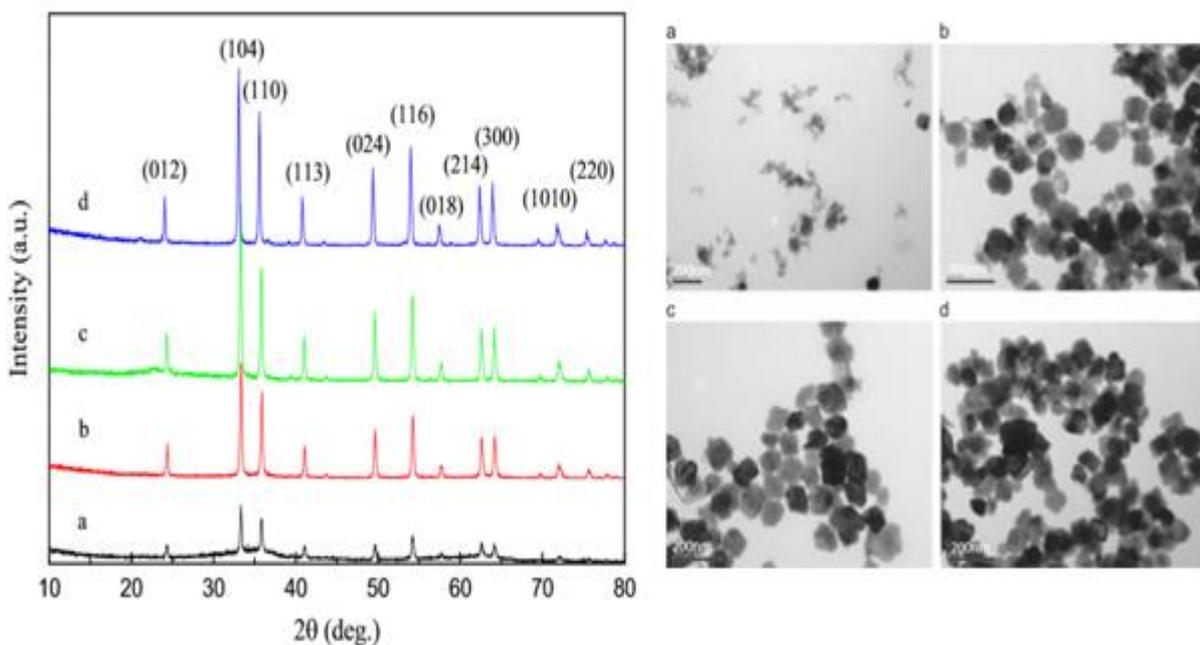
**Figure I. 8.** Spectres de DRX et images MET de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenu à 200°C durant 12h.

En 2010, J. Ma et al. [29] ont élaboré des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par la voie hydrothermale, après un recuit à 180 °C durant 8 h, puis un séchage à 60 °C sous vide. Les résultats de la DRX montrent la présence d'une seule phase correspondante à l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de la structure rhomboédrique avec des paramètres de  $a = b = 5,035 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  (Figure I. 9). La forme des pics de diffraction, pointus étroits, suggèrent que les échantillons de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont hautement cristallins. Dans cette étude, les auteurs ont constaté que le temps de réaction et les solvants utilisés jouent un rôle capital dans la détermination de la morphologie des produits finaux. L'étude de la morphologie par les techniques MEB, MET et HR-MET a montré que les nanocristaux de l'oxyde de Fer élaborés, dans ce travail, ayant une morphologie contrôlée ; des polyèdres réguliers avec une taille des grains entre 90 -110 nm et irrégulières d'environ 80 nm de taille (Figure I. 9).



**Figure I.9.** Spectres de la DRX et images MEB, MET et HRMET de nanoparticules  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

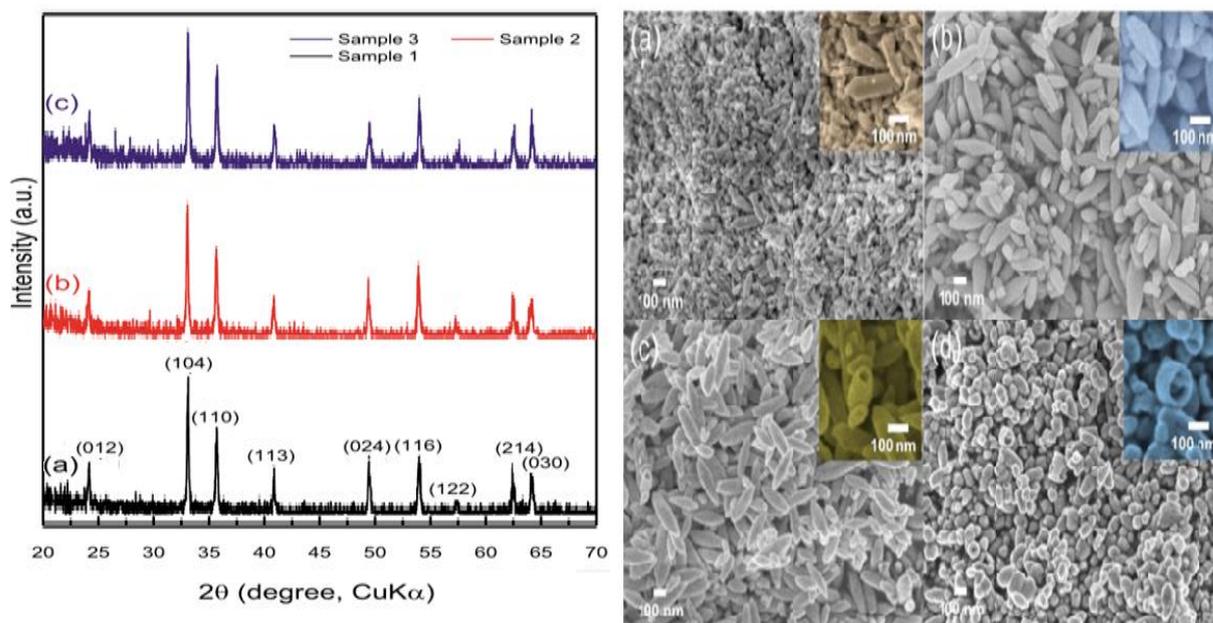
En 2013, F. Wang et al. [30] ont synthétisé des nanomatériaux  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par voie hydrothermale, après recuit à différentes températures (80, 100, 120 et 150 °C) pendant 10 h puis un séchage sous vide à 80 °C pendant 12 h. Parallèlement, une autre synthèse a été faite à 120 °C pour les différents temps de réaction (5, 19 et 24 h) en utilisant la même méthode.



**Figure I. 10.** Spectres de la DRX et images MET d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenus à différentes températures pendant 10 h.

Les analyses par la DRX prouvent l'existence d'une seule phase hexagonale pour différentes températures de réaction (Figure I. 10). Cependant, une augmentation du taux de cristallinité a été remarquée avec l'augmentation de la température. L'étude par MET a montré que les échantillons se composent absolument des nanoparticules de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  irrégulières avec des tailles entre 50 et 100 nm (Figure I. 10). Cette étude a montré que la température et le temps de réaction ont un effet important sur la formation et la taille des nanoparticules d' $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En 2020, D.D. Vuong et al. [31] ont préparé des nanomatériaux d' $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par voie hydrothermale, après un recuit à 240 °C pendant des différents temps (12, 24, 36 et 48 h) puis un séchage à 80 °C pendant 12 h. Les résultats de la DRX montrent la présence d'une seule phase correspondante à l'hématite  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la structure hexagonale (Figure I. 11). Une diminution de la taille moyenne des grains avec l'augmentation de la durée du recuit a été remarquée dans ce travail. Les auteurs ont montré qu'il y a une influence claire de la durée du traitement (de 12 à 48 h) sur la formation et la taille des nanobroches (nanospindles), spécialement pour le traitement à 240 °C pendant 24 à 48 h (Figure I. 11). Ce dernier échantillon, recuit pendant 48 h, présente une taille des nanobroches entre 90 et 300 nm.



**Figure I. 11.** Spectres de la DRX et Images FE-MEB des échantillons obtenus à différents temps de réaction.

## V. Conclusion

La littérature fait apparaître les effets majeurs et clairs des paramètres opératoires et des conditions d'élaboration sur les propriétés structurales et microstructurales des oxydes de Fer, en particulier, l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par conséquent, en fonction des différents résultats trouvés dans les nombreux travaux de recherche sur les oxydes de Fer (l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dans le chapitre suivant, nous essayerons de préparer des poudres nanostructurées  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à l'aide de la méthode hydrothermale, en changeant la quantité de NaOH (3 et 9 g) et la quantité de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g). Une fois la préparation est réalisée, il est indispensable de les caractériser à fin de connaître certaines propriétés. Ce qu'on va exposer dans la suite de ce travail en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Références bibliographiques**

- [1] E. Gaffet, “*Les nanomatériaux effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement*“, ANSES, Ed. ANSES, France. 2006.
- [2] S. GHRIEB, thèse doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba(2018).
- [3] S. C. Tjong, H. Chen, Mater. Scie. Eng. R 45 (2004) 1-88.
- [4] Y. Chen, Thèse de doctorat, Université d’Orsay : rapport CEA R-5620 (1992).
- [5] H. Gleiter. “*Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*”. Acta. Mater. 48 (2000) 1-29.
- [6] N. Ibaseta, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [7] J. A. C. Btland, B. Heinrich, “*Ultrathin magnetic structures I: An introduction to the electronic, magnetic and structural properties*”, Springer (2005).
- [8] P. Moriarty, “*Nanostructured materials*”, Rep. Prog. Phys. 64(3) (2001) 297-381.
- [9] K. S. Kumar, H. V. Swygenhoven, S. Suresh, Acta. Mater. 51 (2003) 5743-5774.
- [10] C. C. Koch, I. A. Ovid’ko, S. Seal, S. Veprek, “*Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*”, Cambridge University Press, New York, (2007).
- [11] B. Q. Han, E. J. Lavernia, F. A. Mohamed, Rev. Adv. Mater. Sci. 9 (2005) 1-16.
- [12] A. A. Balandin, Nat. Mater. 10(8) (2011) 569-581.
- [13] C. de Sansal, Thèse de doctorat, école centrale des arts et manufactures, Paris, (2007).
- [14] N. Boukherroub, Mémoire Magister, Université M’Hamed Bougara -Boumerdes (2010).
- [15] O. Hamrit, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (2015).
- [16] J. Smit, H. P. J. Wijn, “*Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*”. N.V. Philips Gloeilampenfabrieken (1959).
- [17] N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M’Hamed Bougara- Boumerdes (2015).
- [18] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Chem. Mater. 8 (8) (1996) 1770-1783.
- [19] M. Quintin, Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies -Bordeaux I, (2006).
- [20] H. Mustapha, Thèse de Doctorat, Université M’Hamed Bougara- Boumerdes (2018).
- [21] J. Degauque, J. Phys. IV Colloque, 02 (C3) (1992) 1-13.
- [22] D. C. Jiles, Acta. Mater. 51 (2003) 5907-5939.
- [23] N. Birks, G. Mayer, “*Introduction to high temperatures oxidations of metals*”, Edward Arnold Ltd (1983).
- [24] O. Bezencenet, Thèse de doctorat, Université Paris-VI (2008).
- [25] L. Truffault, Thèse de doctorat, Université d’Orléans, Français (2010).

- [26] [https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Hematite\\_unit\\_cell](https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Hematite_unit_cell).
- [27] Y. NuLi, P. Zhang, Z. Guo, P. Munroe, H. Liu, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4213.
- [28] J. Hua, J. Gengsheng. *Mater. Lett.* 63 (2009) 2725-2727.
- [29] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, W. Zheng. *J. Phys. Chem. C.* 114 (24) (2010) 10671.
- [30] F. Wang, X. F. Qin, Y. F. Meng, Z. L. Guo, L. X. Yang, Y. F. Ming. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 802-806.
- [31] D. D. Vuong, L. H. Phuoc, V. X. Hien, N. D. Chien. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 107 (2020) 104861

# *Chapitre II*

## *Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation*

## I. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description des dispositifs expérimentaux de la méthode d'élaboration ; la voie hydrothermale et à la description du protocole expérimental suivi pour l'élaboration de nos nanomatériaux  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans un second temps, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail expérimental, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

## II. Synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale est parmi les méthodes d'élaboration les plus connues durant ces quinze dernières années. Le mot "hydrothermale" est d'origine géologique et composé de "hydro" qui signifie eau et de "thermale" qui signifie la chaleur. Le premier qui est utilisé ce mot est Roderick Murchison (1792-1871) [1]. Alors que la première publication scientifique sur la voie hydrothermale est apparue en 1845 [2].

Généralement, le procédé hydrothermal est le terme utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (eau) dans un milieu confiné à une température égale ou supérieure à la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante [3].

La synthèse hydrothermale est une technologie permettant d'obtenir des matériaux cristallisés à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, concentration, ... etc.). La manière la plus répandue est de faire précipiter une solution de sels métalliques au moyen d'une solution basique. La méthode est qualifiée de solvo-thermale lorsque le solvant utilisé est différent de l'eau. En raison des conditions thermodynamiques requises (température et pression élevées), les réactions ont généralement lieu dans des réacteurs en téflon appelés autoclaves. Cette technique permet de synthétiser de nombreuses phases cristallines en faisant varier peu de paramètres [4]. Cependant, la difficulté de cette technique d'élaboration, réside principalement dans le nombre de variables qui interviennent (réactifs utilisés, température et durée du recuit, pH du milieu etc...) ce qui conduit souvent à des produits polyphasiques [5]. D'autre part, La deuxième difficulté de la voie hydrothermale ; c'est que cette dernière se comporte comme une boîte noire qui ne nous permet de connaître uniquement l'état final tandis que les étapes intermédiaires restent à investiguer [6]

## II. 1. Synthèse des nanomatériaux de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans ce travail, nous avons synthétisé deux séries de poudres de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un précurseur de Chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>). Pour les deux séries, nous avons changé la quantité de NaOH (3 et 9 g) et la quantité de Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromide ; CTAB, (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g).

## II. 2. Les réactifs et les solvants utilisés

Les synthèses ont été effectuées systématiquement en présence d'une source de Fer (Fe). La source du Fer est les Chlorures de Fer (FeCl<sub>3</sub>). Alors que nous avons utilisé l'eau désionisée comme solvant et pour laver le produit final élaboré. L'environnement basic est créé en utilisant le NaOH et le CTAB (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) comme un surfactant.

## II. 3. Protocole expérimental pour la synthèse de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans cette synthèse nous avons préparé une quantité de 3 g de NaOH que nous avons dissout dans 10 ml d'eau désionisée. Dans la même quantité d'eau désionisée (10 ml), nous avons préparé 1.3g de Chlorures de Fer (FeCl<sub>3</sub>). Après une agitation magnétique des deux solutions pendant 1h, nous avons ajouté 0.5 g de CTAB à la solution de NaOH qui reste toujours sous agitation magnétique à une température ambiante pendant 15 min. En suite, nous avons mélangé les deux solutions dans un bécher sous agitation magnétique. Il est important de noter qu'après 1 min d'agitation, nous avons remarqué une précipitation de la solution. Pour finaliser l'opération d'élaboration, nous avons mis la solution dans un autoclave ; c.-à-d., jarre en téflon scellée (Figure II.1), puis placé cet autoclave (l'échantillon) dans un four sous 200 °C pendant 5 h. La cinétique de refroidissement n'est pas contrôlée.



*Figure II. 1. Photos de l'autoclave : la jarre en téflon et de la jarre scellée.*

Après 5 h de recuit, nous avons récupéré le produit noir au fond de la jarre à l'aide d'un barreau magnétique. La poudre récoltée est rincée plusieurs fois à l'eau désionisée puis à l'éthanol afin d'enlever toutes les impuretés. Après le rinçage la poudre est séchée sous un bain maris à l'air pour 40 °C durant 4 h. Finalement, nous avons mis la poudre élaborée dans un four à 800 °C pour le recuit final pendant 4 h.



*Figure II. 2. Photos qui illustrent la récupération de la poudre par un barreau magnétique et du séchage d'échantillon.*

### III. Techniques de caractérisation

Une fois les poudres élaborées, il est indispensable de les caractériser à fin de connaître certaines propriétés comme la structure cristalline et la morphologie (analyses structurales et microstructurales). Dans ce travail, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

#### III. 1. Diffraction des rayons X

Les rayons X découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen [7]. Ils sont utilisés dans nombreuses applications dont l'imagerie médicale, ou encore la caractérisation des cristaux par diffraction des rayons X (XRD pour "X Ray Diffraction") [8]. Cette dernière est une technique non destructive. Elle permet d'identifier les structures cristallines présentées dans un échantillon et alors d'identifier les phases existées. Pour cette technique, l'échantillon est

irradié par un faisceau incident de rayons X et on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.

### III. 1. 1. Principe de fonctionnement

La technique de la diffraction des rayons X permet de caractériser des matériaux monocristallins et polycristallins sous forme de poudres, massifs ou en couches minces. Elle consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence  $\theta$ , ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal, en conservant la même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémise dans une direction donnée soit détectable, il faut que les rayonnements diffusés dans cette direction par les atomes du cristal soient en phase (interférences constructives) : ils forment ainsi un faisceau diffracté (Figure II.3). Cette condition de diffraction vérifie la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [9].

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \dots\dots\dots (II. 1).$$

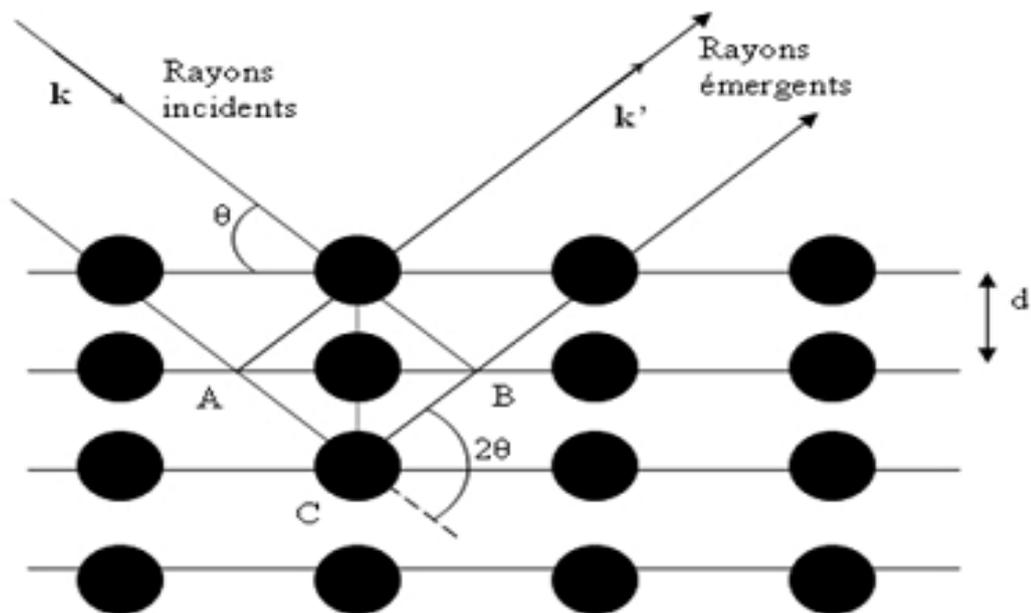
Où

$\theta$  est l'angle de Bragg ;

$n$  est appelé ordre de diffraction ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ;

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire et  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller.

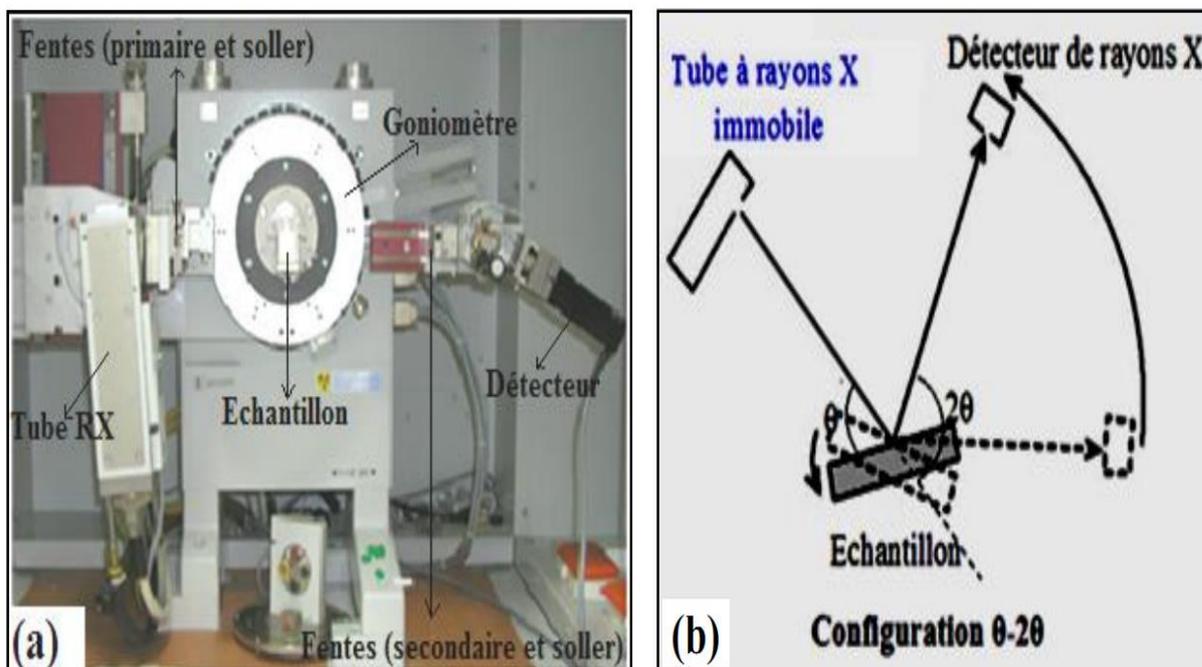


**Figure II.3.** Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg)

En pratique, l'enregistrement à réaliser est alors la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ . Cette courbe (ou diffractogramme) est formé de pics correspondant aux plans atomiques (hkl). La qualité du diffractogramme dépend, en plus de réglage de l'appareil (diffractomètre), du choix de leur paramètres opératoires d'acquisition tel que : la gamme de balayage en  $2\theta$ , le pas de balayage  $\Delta(2\theta)$  et le temps de comptage par pas.

### III. 1. 2. Description du diffractomètre :

Les analyses de la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de haute résolution (faible largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des échantillons standards) du type Seifert XRD 3000TT en géométrie Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) (Figure II. 4). Dans cette configuration, le tube à rayons X est fixe, l'échantillon et le détecteur bougent. Le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau. Cette configuration permet l'immobilité de la poudre et de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires ainsi qu'à l'analyse quantitative d'un mélange de phases.



**Figure II. 4.** (a) Diffractomètre du type Seifert XRD 3000TT, (b) Schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ .

La source de rayons X est une anticathode de molybdène, Mo, ( $\text{MoK}_\alpha$ ) ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ). Afin d'éliminer la fluorescence de rayonnement, des fentes primaires (divergence), secondaires (anti-diffusante) et Soller ont été utilisées. En vue d'obtenir de bonnes statistiques, des enregistrements lents ont été réalisés à température ambiante dans la gamme angulaire de  $0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  avec un pas de balayage  $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$  et un temps de comptage de 30 s par pas.

### III. 1. 3. Identification des phases (High Score Plus)

Dans l'objectif d'identifier les phases, le paramètre de maille et la taille moyenne des grains des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nous avons utilisé le logiciel X'Pert High Score plus pour le dépouillement des diffractogrammes DRX.

L'identification des phases s'effectue très rapidement par superposition du diagramme expérimental avec celui contenu dans les bases de données ; ICDD (International Centre for Diffraction Data) regroupées dans les fichiers PDF (Powder Diffraction File) (Figure II.5). Cette opération permet de vérifier qualitativement la pureté de l'échantillon ou, dans le cas de mélange, de connaître les autres phases présentes. Cependant, il sera impossible de détecter des phases amorphes ou des impuretés à moins de  $\sim 5\%$ . En cas de mélange, il peut être effectué des mesures des intensités des raies de diffraction afin de connaître quantitativement les proportions relatives de différentes phases. On procède souvent avec un étalon dont on compare les intensités avec celles des autres phases.

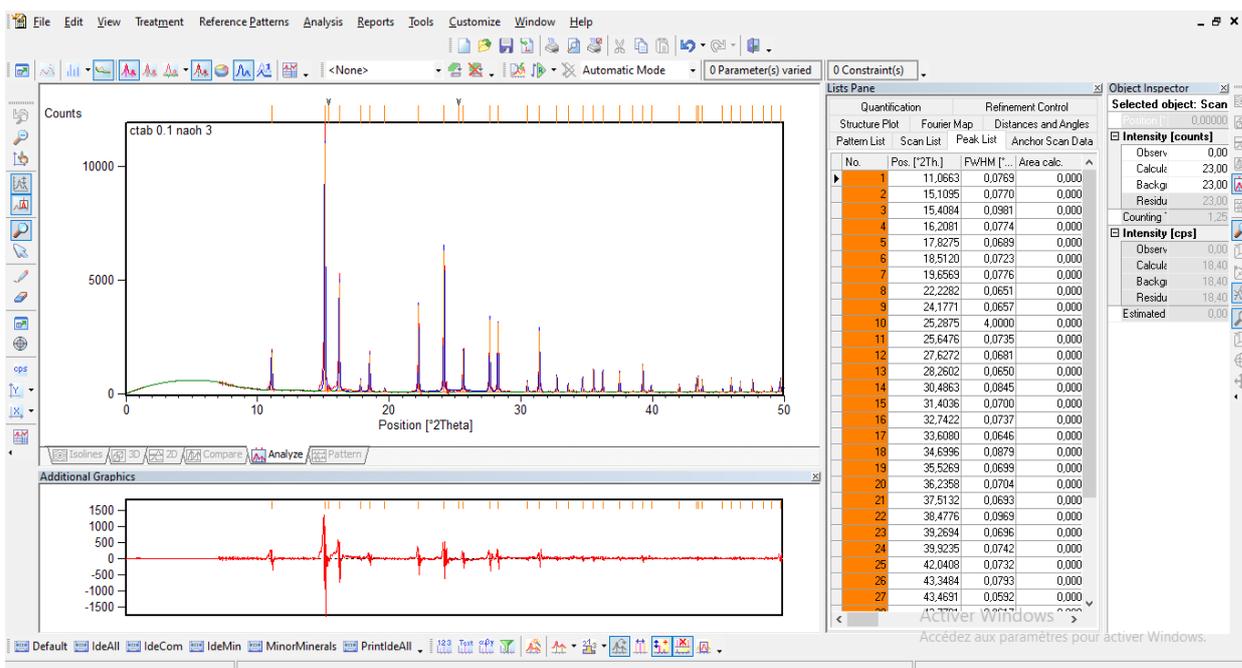


Figure II. 5. Identification des phases par High Score Plus.

A l'aide de la méthode de Scherrer, qu'est la plus simple car elle néglige les contraintes, nous avons estimé la taille moyenne des grains (cristallites). Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale. Le diamètre moyen des grains,  $D$ , diffractant est donné par la formule suivante [10].

$$\langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots \text{(II.2).}$$

Où

$D$  est la taille des cristallites en nm ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X en nm ;

$\beta$  est la largeur intégrale vraie égale à  $[\beta \text{ (observée)} - \beta \text{ (instrumentale)}]^{1/2}$ ,  $\beta$  (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et  $\beta$  (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée ;

$\theta$  est l'angle de diffraction ;

$K$  est la constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites ( $\sim 1$ ).

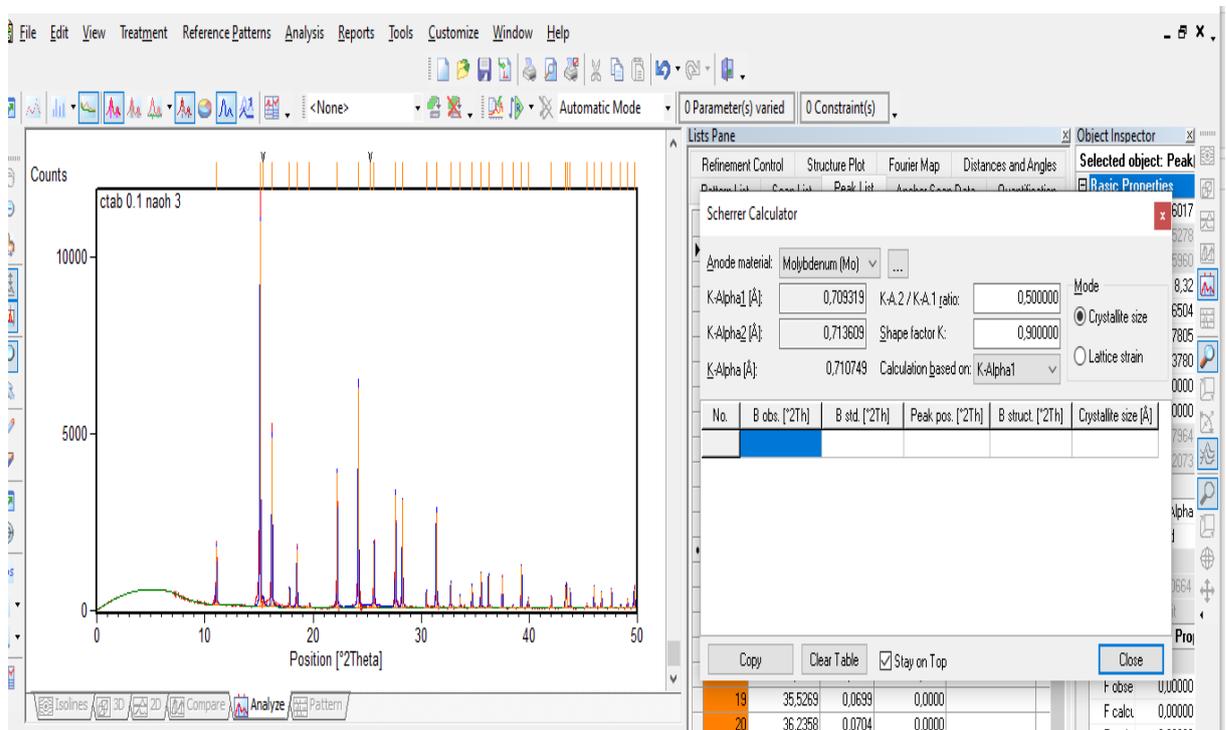


Figure II. 6. Exemple d'un calcul de Scherrer par logiciel High Score Plus.

### III. 2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon. En effet, cette technique peut être utilisée pour l'étude analytique des poudres sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique, il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante [11], mais en plus, les signaux résultants du bombardement d'une surface par des électrons peuvent induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. L'analyse des signaux permet de découvrir tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques et distance entre proches voisins [12]. Par conséquent, l'utilisation de MEB est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

#### III. 2. 1. Principe de fonctionnement

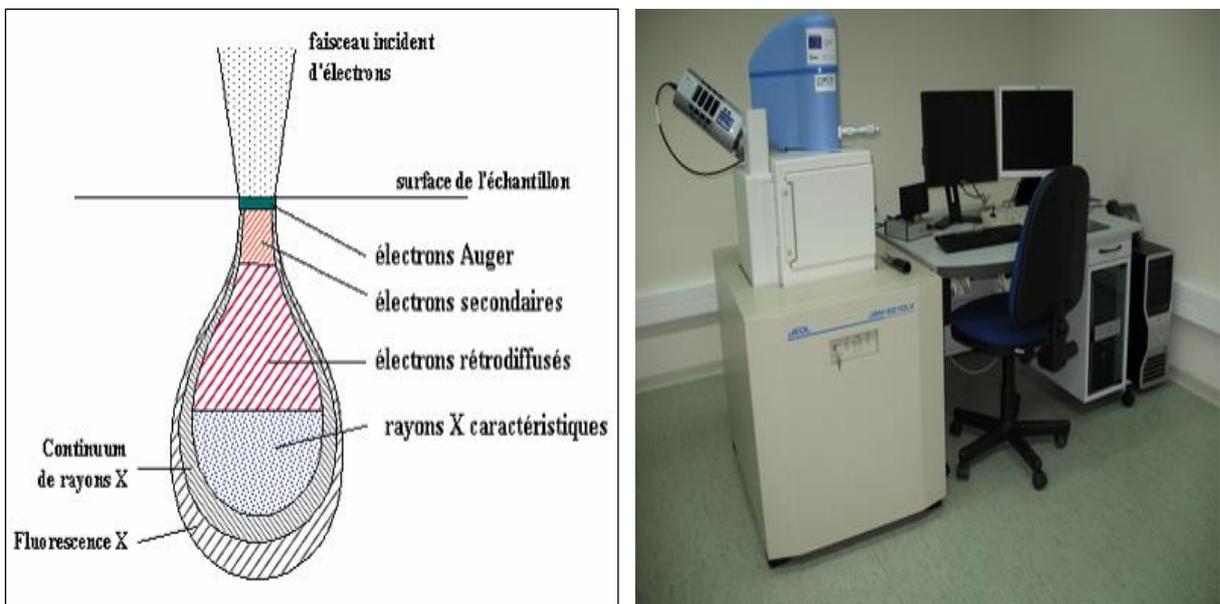
Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon exploré, point par point et par des lignes consécutives en utilisant un faisceau convergent d'électrons incidents. Ensuite, des détecteurs appropriés enregistrent le signal des électrons émis par la surface (électrons secondaires et / ou rétrodiffusés) et le transmettent à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le mouvement du faisceau incident afin d'obtenir une image de cette surface [13]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Figure II.7).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV (de 10 à 25 keV). Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [14].

En plus des fonctions d'observation, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon X d'énergie dispersive EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique

des éléments présents dans le solide [15]. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 1 et 100 Å [16]. Il faut noter ici la difficulté liée aux analyses quantitatives en présence d'éléments légers tels que l'oxygène (faible probabilité d'émission des rayons X à cause du nombre réduit des électrons). [17]

Les micrographies MEB obtenues dans notre travail ont été enregistrées sur un microscope à balayage du type JEOL JSM-6610LV couplé à un spectromètre dispersif en énergie EDX (Figure II. 7).



**Figure II. 7.** Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon & Photo du Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6610LV.

**IV. Conclusion**

L'élaboration des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été réalisée avec succès, à l'aide de la méthode hydrothermale, en changeant la quantité de NaOH (3 et 9 g) et la quantité de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g). Les conditions expérimentales, les différentes étapes conduisant à l'élaboration de la poudre nanostructurée de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été bien détaillées. Ensuite, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisations de la poudre élaborée, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB). Leurs aspects théoriques, intérêts d'utilisations ainsi que leurs dispositifs expérimentaux utilisés ont été présentés dans ce deuxième chapitre.

Nous présenterons dans le chapitre suivant, une étude des propriétés structurales (phases, paramètre de maille et taille moyenne des grains) et microstructurales (la morphologie et la composition chimique) des poudres nanostructurées  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  élaborées.

**Références bibliographiques**

- [1] K. Byrappa, M. Yoshimura, “*Handbook of hydrothermal technology*”, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001).
- [2] K. F. E. Schafthaul, *Gelehrte Anzeigen Bayer*, Akad. (1845) 557-593.
- [3] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth. Ch.* 53 (2007) 117-166.
- [4] L. Truffault, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Français, (2010).
- [5] C. J. Warren, J. T. Rijissenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Polyhedron*. 17 (1998) 2599.
- [6] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1002.
- [7] W. C. Röntgen. U.E. *Neue Art Von Strahlen*, V. Mitteilung, S. *Der Würzburger Physik.-Medic. Gesellschaft*. 9 (1895) 132.
- [8] B. Fultz, J. Howe. “*Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*”. 2<sup>nd</sup> ed. Springer. Berlin Heidelberg New York, (2002).
- [9] P. Gravereau, “*Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres*”, ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux 1, (2012).
- [10] A. Guittoum, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, (2008).
- [11] C. Cornet, J. -P. Deville, “*Physique et ingénierie des surfaces*”, EDP Sciences, (1998).
- [12] J. P. Eberhardt, “*Analyse structural et chimique des matériaux*”, Ed. Dunod, (1999).
- [13] C. Richardt, A. Evans, “*Encyclopedia of materials characterizations*”, Division of read publishing USA.
- [14] D. David, R. Caplain, “*Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*”, Ed. Eyrolles, (1988).
- [15] J. P. Eberhart, “*Structural and chemical analysis of materials*”, J. Wiley & Sons, (1991).
- [16] W. Bekhti, Thèse de doctorat, Université Oran I Ahmed Ben Bella en Cotutelle avec l'Université Claude Bernard LYON I, (2015).
- [17] R. Benredouane, Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri de Constantine, (2018).

# *Chapitre III*

*Etude des  
propriétés  
structurales et  
microstructurales  
de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$*

## I. Introduction

Comme il a été mentionné précédemment, dans le chapitre I, que le bon choix des différents paramètres de synthèse (concentration du précurseur, température et durée de recuit, Ph, ...) est un point clé pour la maîtrise de la taille et la morphologie des nanomatériaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par conséquent, le contrôle de leurs propriétés. L'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et/ou de Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromide ; CTAB, se sont révélées être des paramètres importants dans la synthèse hydrothermale des nanomatériaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été clairement menée précédemment sur l'effet de la concentration du NaOH et/ou du CTAB sur les propriétés physiques des nanomatériaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous nous proposons de ce fait d'étudier l'effet de la variation de la concentration du NaOH et de CTAB sur la structure cristalline, la microstructure, la morphologie et les propriétés magnétiques des nanomatériaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans ce chapitre, nous étudierons, dans premier temps, l'effet de la quantité de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) sur les propriétés structurales et microstructurales des nanomatériaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 3 g de NaOH. Puis, la même étude sera faite mais pour 9 de NaOH. Finalement, une étude comparative entre les deux séries sera effectuée.

## II. Etude des propriétés de la série préparée avec 3 g de NaOH

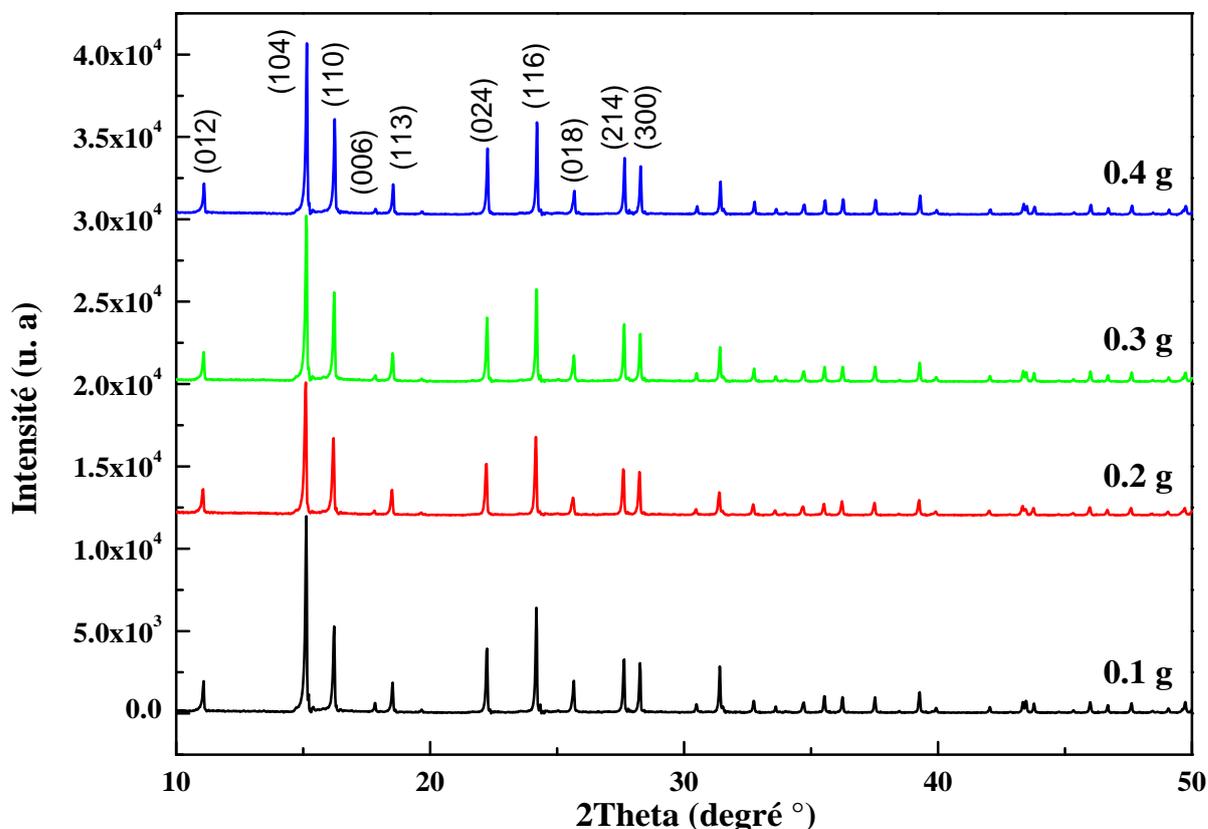
### II. 1. Propriétés structurales

Rappelons que l'étude des propriétés structurales a été effectuée, à l'aide d'un diffractomètre du type Seifert XRD 3000TT, en géométrie Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) dans une gamme angulaire de  $0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  avec un pas de balayage  $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$  et un temps de comptage de 30 s par pas.

#### II.1. 1. Evolution de la structure cristalline

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons élaborés, en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus, permet d'observer la pureté, l'évolution de la structure cristalline et de la microstructure avec la variation de la concentration de CTAB. L'identification des phases existantes dans nos échantillons, se fait par la comparaison des pics de diffractions obtenus avec ceux trouvés dans les cartes JCPDS correspondantes au matériau élaboré dans cette étude.

La figure III. 1 représente l'ensemble des spectres de la diffraction des rayons X des nanomatériaux de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés à des différentes quantités de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) pour 3 g de NaOH.

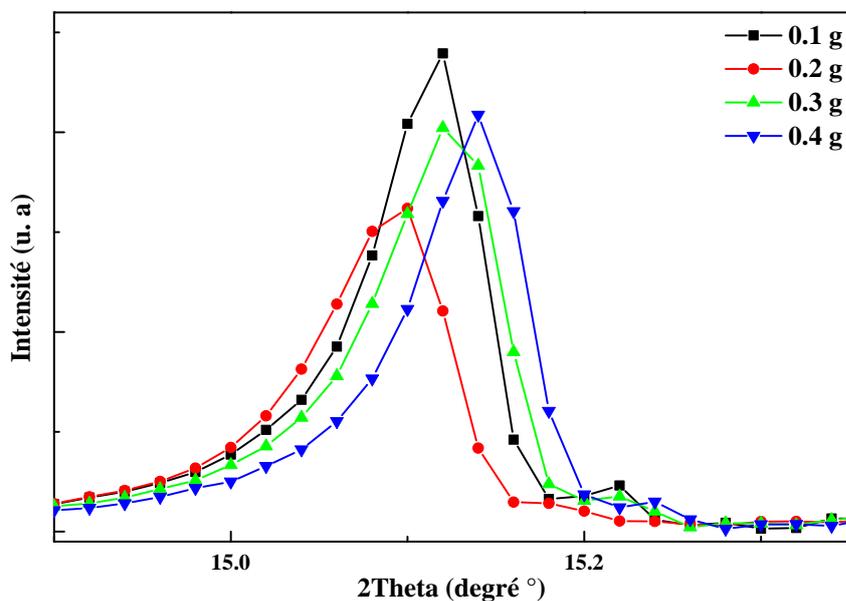


**Figure III. 1.** Spectres de la DRX des nanomatériaux  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés à des différentes quantités de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) pour 3 g de NaOH.

Nous avons remarqué que tous les spectres présentent plusieurs pics de diffraction, mais les pics situés entre  $2\theta = 10^\circ$  et  $2\theta = 30^\circ$  sont les plus intenses. Par conséquent, nous avons identifié, seulement, ces pics de diffraction. Ces pics de diffraction correspondent aux plans (012), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (018), (214), et (300) de la structure cristalline rhomboédrique de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de groupe d'espace  $R\text{-}3c$ . Cette identification est en bon accord avec les données de la carte JCPDS de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de numéro 033-0664[1]. Aussi, nous avons observé que les pics de diffraction sont pointus étroits, ce qui suggère que les échantillons de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont hautement cristallins, c.-à-d. une bonne cristallinité [2, 3]. Par ailleurs, nous avons noté l'absence de pics d'impuretés comme la phase  $\alpha\text{-FeOOH}$ , qui apparaît spécifiquement pendant l'élaboration des oxydes de Fer par la méthode hydrothermale, en raison de la transformation complète de la phase métastable  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite) à la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) après calcination [4]. De ce fait, nous

concluons que, pour toutes les concentrations de CTAB, les nanomatériaux de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  élaborés sont purs.

L'évolution du pic le plus intense (104), localisé à  $2\theta = 15.12^\circ$ , en fonction de la quantité du CTAB pour 3 g de NaOH a été représentée sur la figure III. 2. Nous avons remarqué que l'augmentation de la quantité du CTAB conduit à un déplacement du pic le plus intense (104) vers les grands angles, à l'exception de 0.1 g de CTAB. Le décalage angulaire des pics de diffraction suggère une augmentation de l'espace interréticulaire,  $d$ , dans la maille provoquant la diminution de la valeur du paramètre de maille.



**Figure III .2.** Décalage du pic le plus intense en fonction de la quantité du CTAB pour 3 g de NaOH.

## II. 1. 2. Evolution des paramètres de maille

La variation des paramètres de maille,  $a$  (Å) et  $c$  (Å), en fonction de la quantité du NaOH est présenté dans le tableau III. 1.

Nous avons utilisé les deux pics les plus intenses (104) et (110), à l'aide de la formule de Scherrer, incluse dans le logiciel X'Pert High Score plus, pour calculé la taille moyenne des grains  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ . Ainsi, pour déterminer les paramètres de maille en utilisant la formule suivante [5].

$$d = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2+k^2+hk)+l^2(a/c)^2}} \dots\dots\dots \text{(III.1).}$$

Avec :  $d$  est la distance interréticulaire,  $h, k, l$  sont des indices de Miller,  $a$  et  $c$  sont des paramètres de maille.

**Tableau III.1.** Paramètres de maille et taille moyenne des grains de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  élaborée.

Quantité de CTAB en (g)	Paramètres de maille		Taille moyenne des grains <D (nm)>
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	
0.1	5.0324	13.7383	60
0.2	5.0401	13.7594	50
0.3	5.0296	13.7307	54
0.4	5.0239	13.7155	60

Nous avons remarqué que, à l'exception de l'échantillon préparé avec 0.1 g de CTAB, les paramètres de maille  $a$  (Å) et  $c$  (Å) diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la quantité de CTAB. Numériquement,  $a$  (Å) diminue de 5.0401 jusqu'à 5.0239 Å, alors que  $c$  (Å) diminue 13.7594 jusqu'à 13.7155 Å. Ce comportement, la diminution de  $a$  (Å) et de  $c$  (Å) avec l'augmentation de la quantité du CTAB, est en bon accord avec le décalage du pic le plus intense (104) vers les grands angles (figure III. 2). On peut dire dans ce cas que le changement de la quantité de CTAB influe sur la structure de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  élaborée. Il faut souligner que nos résultats sont similaires à ceux trouvés par d'autres auteurs [6-8].

## II. 1. 2. Evolution de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des cristallites,  $\langle D \rangle$  (nm), a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer

$$\text{donnée par la formule suivante : } \langle D \rangle \text{ (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots \text{(III.2)}$$

Les valeurs de  $\langle D \rangle$  (nm) sont indiquées sur le Tableau III. 1, nous avons remarqué que la taille moyenne des grains augmente de façon progressive avec l'augmentation de la quantité de CTAB, à l'exception de l'échantillon préparé avec 0.1 g de CTAB. En effet,  $\langle D \rangle$  (nm) augmente de 50 à 60 nm, lorsque la quantité du CTAB augmente de 0.2 à 0.4 g. Ce qui peut être expliqué par la précipitation des particules. Alors que pour des quantités du CTAB inférieure à 0.2 g, la diminution de  $\langle D \rangle$  (nm) de 60 (0.1 g) à 50 nm (0.2 g) peut être interprétée par la dispersion des particules, ce résultat concorde parfaitement avec celui trouvé

par A. Repko et al. [9]. Les valeurs de la taille des grains obtenues (entre 43 et 64 nm) sont supérieures à celle trouvée M. Tadik et al. [10] (~ 8 nm) et celles trouvées par A. Lassoued et al. [11] (21 à 33 nm) pour les nanoparticules d'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) préparées par la méthode hydrothermale. Alors que H. Katsuki et al. [12] ont trouvé des valeurs de taille des grains,  $D$  ( $\mu\text{m}$ ), supérieures à celles trouvées dans cette étude,  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) variées entre 0.9 et 2.1  $\mu\text{m}$ , pour des poudres de l'hématite élaborées par hydrothermale rapide à deux températures différentes (140 et 180°C).

## II. 2. Propriétés microstructurales

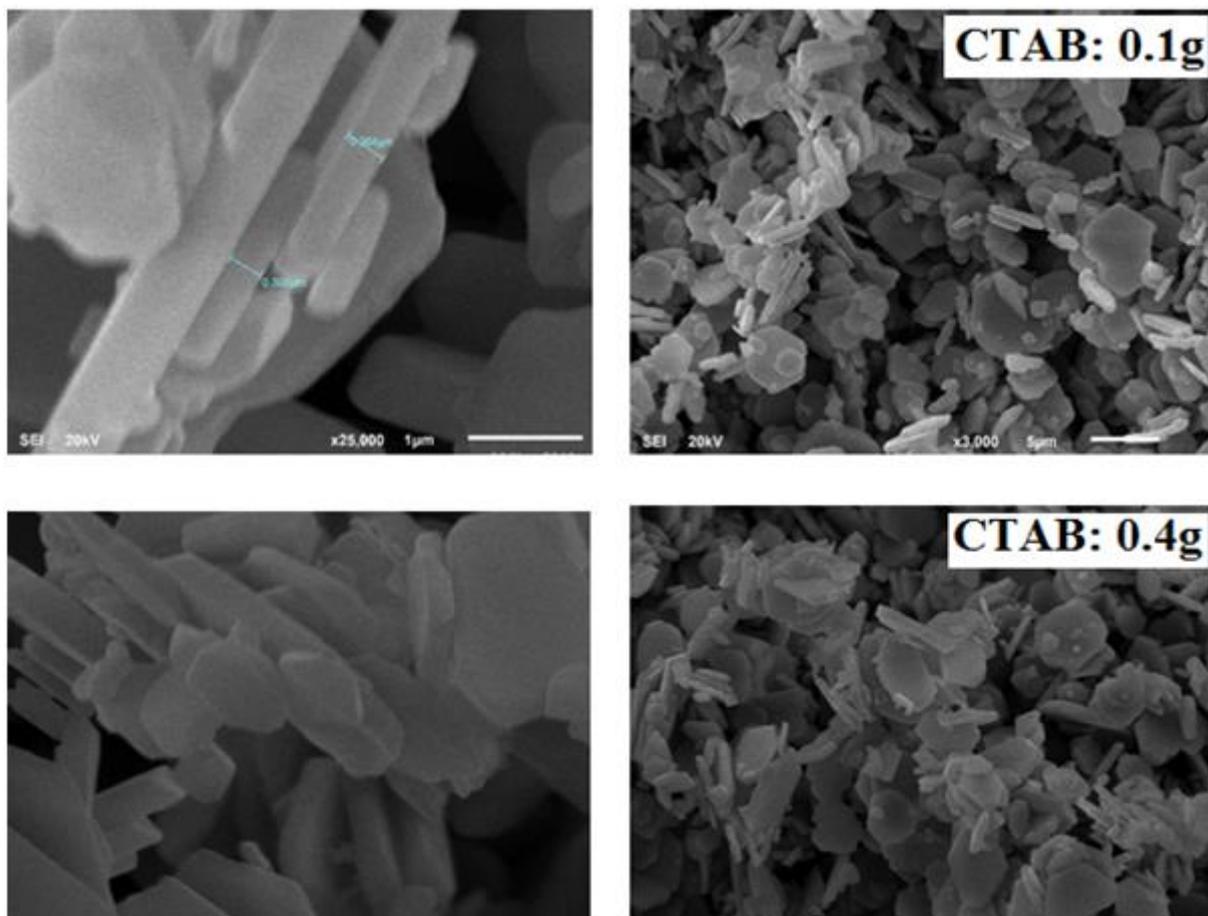
La morphologie de nos échantillons a été observée en mode électrons secondaires par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM-6610LV. L'analyse de la composition chimique a été effectuée grâce à l'analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDX), couplé au microscope électronique.

### II. 2. 1. Etude de la morphologie

La figure III. 3 représente deux exemples des micrographies MEB, faites à différents agrandissements (1 et 5  $\mu\text{m}$ ), des nanomatériaux de la série synthétisée à 3 g de NaOH pour différentes quantités de CTAB (0.1 et 0.4 g).

Pour tous les échantillons et pour les différentes micrographies prises à différents agrandissements, nous avons observé la quasi-similitude de la morphologie des particules. En effet, les particules possèdent une forme hexagonale avec des tailles différentes. Certaines de ses particules se rassemblent pour former une structure lamellaire avec différentes épaisseurs des lamelles. Par ailleurs, nous avons remarqué que les agglomérations des particules lamellaires se rattachent progressivement pour former une chaîne.

Il est important de noter que les mêmes morphologies ont été trouvées par H. Katsuki et al. [8]. Les auteurs ont étudié l'effet du processus de mélange de FeCl<sub>3</sub> et de la concentration de NaOH sur la formation des cristaux hexagonaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 160 et 180 °C par la méthode hydrothermale. La croissance des cristaux lamellaires de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été favorisée par la température plus élevée, la concentration plus élevée de solution de NaOH et par l'addition de la solution de FeCl<sub>3</sub> à la solution de NaOH au lieu de l'addition inverse. A la différence de ces auteurs et dans notre cas, le CTAB favorise la formation de cristaux lamellaires.



*Figure III. 3. Exemples des micrographies MEB des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à 3 g de NaOH.*

## II. 2. 2. Quantification par EDX

La figure III. 4 représente des exemples des spectres EDX des nanomatériaux de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , synthétisées à 3 g de NaOH pour 0.1 et 0.4 g de CTAB.

La quantification par EDX a été effectuée pour toutes les poudres élaborées. Les spectres EDX obtenus montrent la présence des deux éléments Fe et O confirmant la formation de structures d'oxyde de fer. La présence de Au est due au processus de métallisation. D'autre part, la composition finale est proche de la composition nominale (même stœchiométrie). Cette analyse révèle aussi la non-contamination de nos échantillons par les éléments des précurseurs et/ou l'environnement d'élaboration, tels que le Na, C, O...etc.

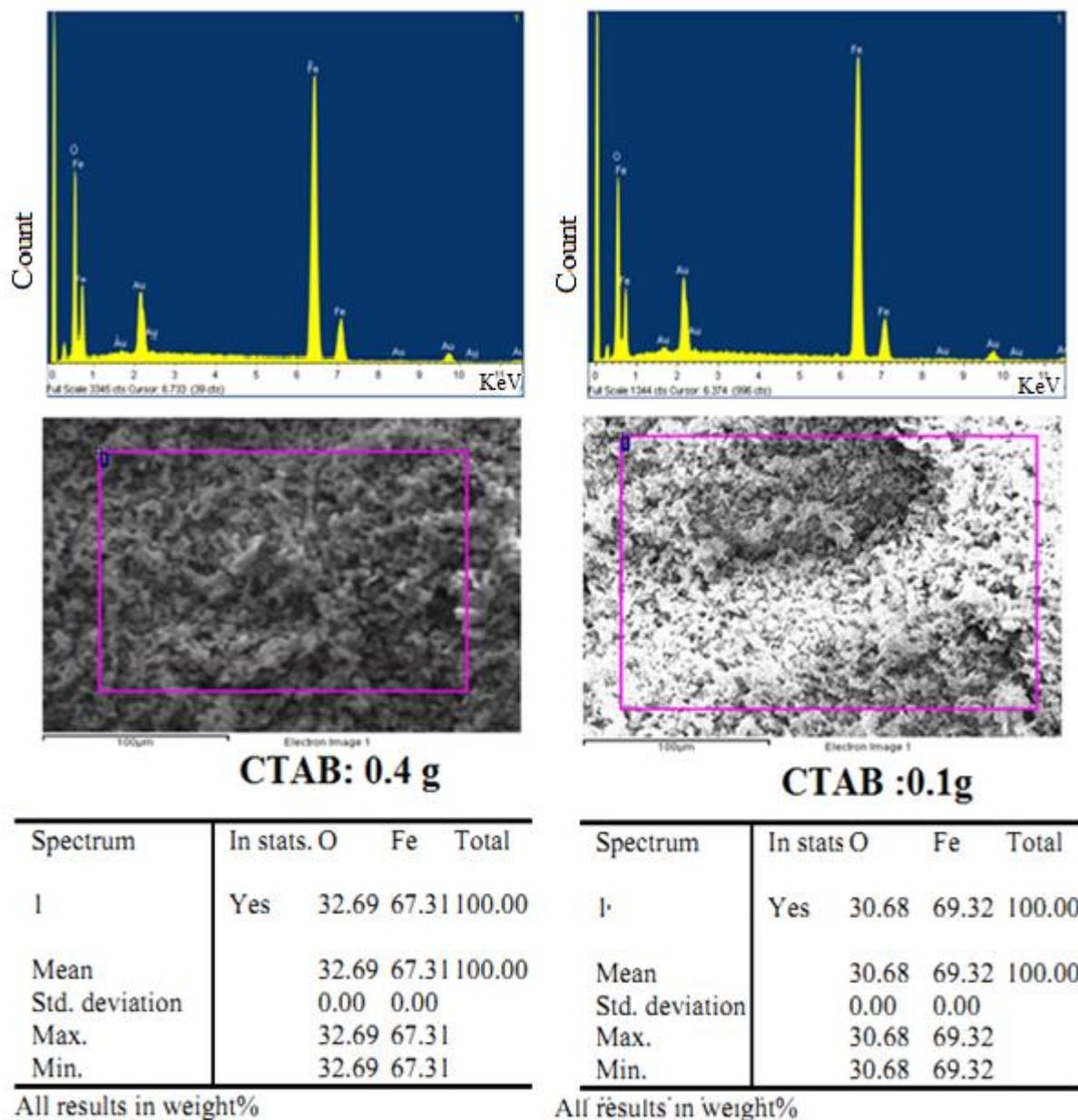


Figure III.4. Exemples des spectres EDX des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à 3g de NaOH.

### III. Etude des propriétés de la série préparée avec 9 g de NaOH

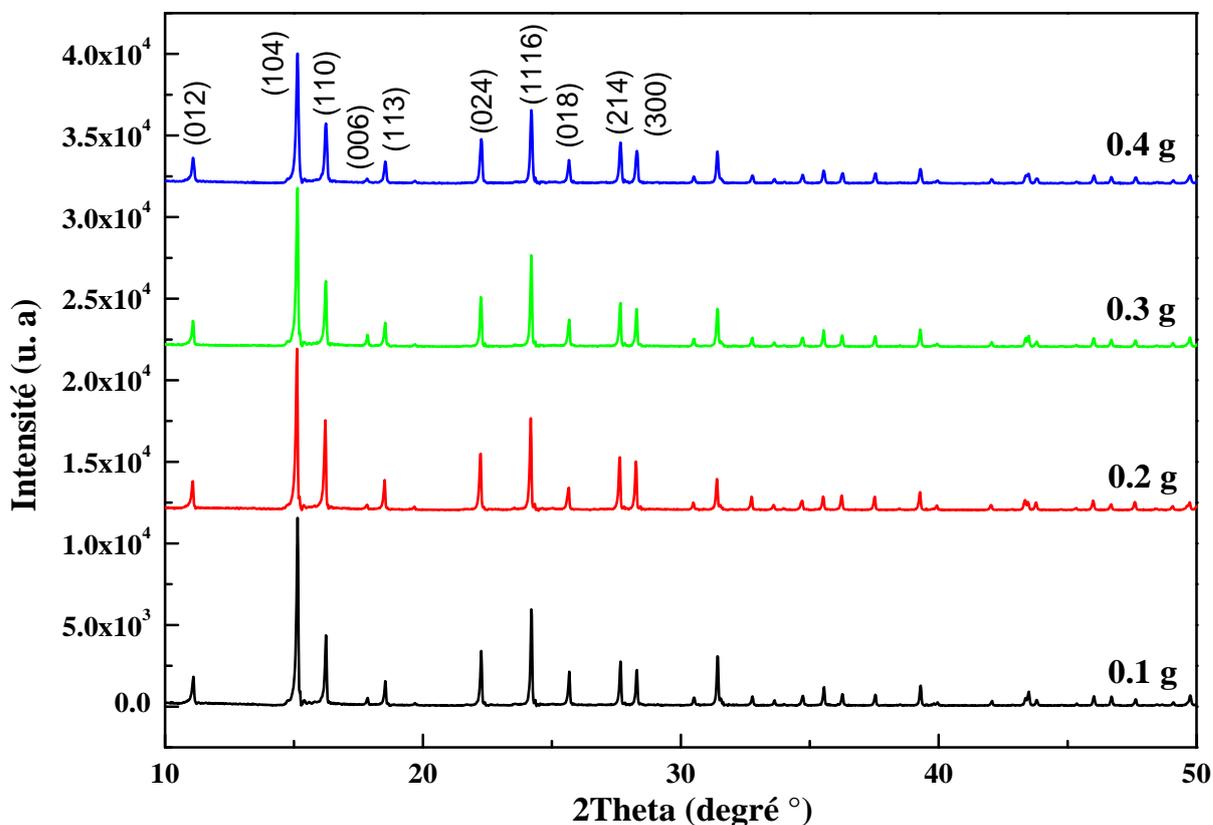
#### III. 1. Propriétés structurales

##### III. 1. 1. Evolution de la structure cristalline

La figure III.2 représente les spectres de diffraction des rayons X des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés par la méthode hydrothermale en fonction de la quantité du CTAB (0.1, 0.2, .03 et 0.4g) pour 9 g de NaOH.

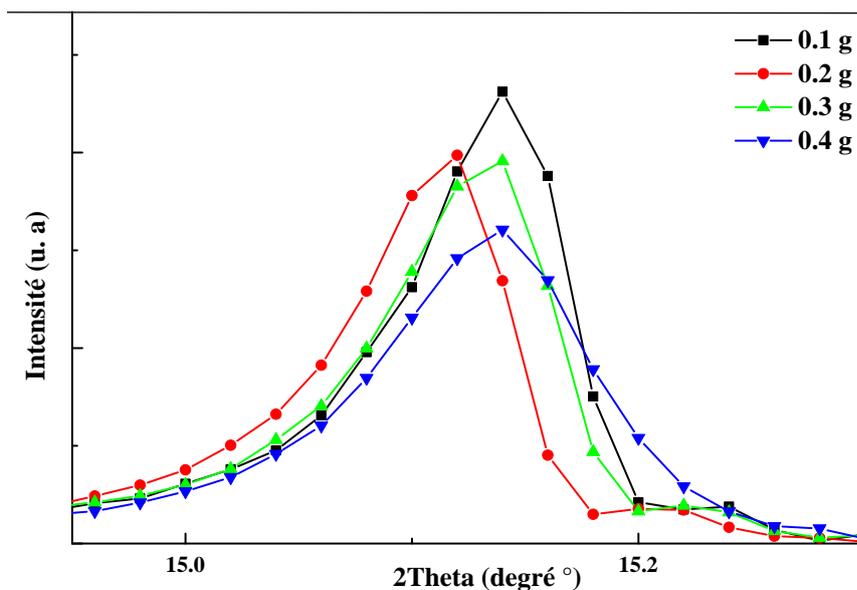
Les spectres de la diffraction des rayons X montrent que les positions des pics de diffraction sont typiques de ceux de la phase rhomboédrique  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) (JCPDS

numéro 33-0664 [1]). Ceci suggère l'existence d'une seule phase et qu'il n'y a pas d'autres composés présents dans les nanomatériaux élaborés, à savoir la phase métastable  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite). Ce qui indique la très grande pureté phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Les pics nets et étroits confirment la cristallinité élevée de l'hématite élaborée [2, 3].



**Figure III.5.** Spectres de la DRX des nanomatériaux  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés à des différentes quantités de CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) pour 9 g de NaOH.

Nous avons suivi l'évolution de la position du pic le plus intense (104), localisé à  $2\theta = 15.17^\circ$  et nous avons constaté un déplacement du pic le plus intense (104) vers les grands angles avec l'augmentation de la quantité du CTAB, à l'exception de l'échantillon préparé à 0.1 g du CTAB (Figure III. 6). Ce qui suggère une augmentation de la distance interréticulaire,  $d$ , provoquant la diminution de la valeur du paramètre de maille.



**Figure III.6.** Décalage du pic le plus intense en fonction de la quantité du CTAB pour 9 g de NaOH.

### II. 1. 2. Evolution du paramètre de maille

Les valeurs du paramètre de maille sont calculées à partir d'une relation entre la distance interréticulaire et les indices de Miller (h, k, l) (voir section II. 1.2). Les valeurs calculées sont récapitulées sur le tableau III.2. A partir de ce tableau, nous avons remarqué que le paramètre de maille  $a$  (Å) diminue progressivement lorsque la quantité de CTAB augmente de 0.2 g jusqu'à 0.4 g. Le même comportement a été trouvé pour la variation de  $c$  (Å). Cependant, l'échantillon synthétisé à 0.1 g du CTAB a un comportement différent de ceux des autres échantillons.

**Tableau III.2.** Paramètres de maille et taille moyenne des grains de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  élaborée.

Quantité de CTAB en (g)	Paramètres de maille		Taille moyenne des grains <D (nm)>
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	
0.1	5.0242	13.7160	57
0.2	5.0328	13.7935	55
0.3	5.0270	13.7236	50
0.4	5.0249	13.7181	40

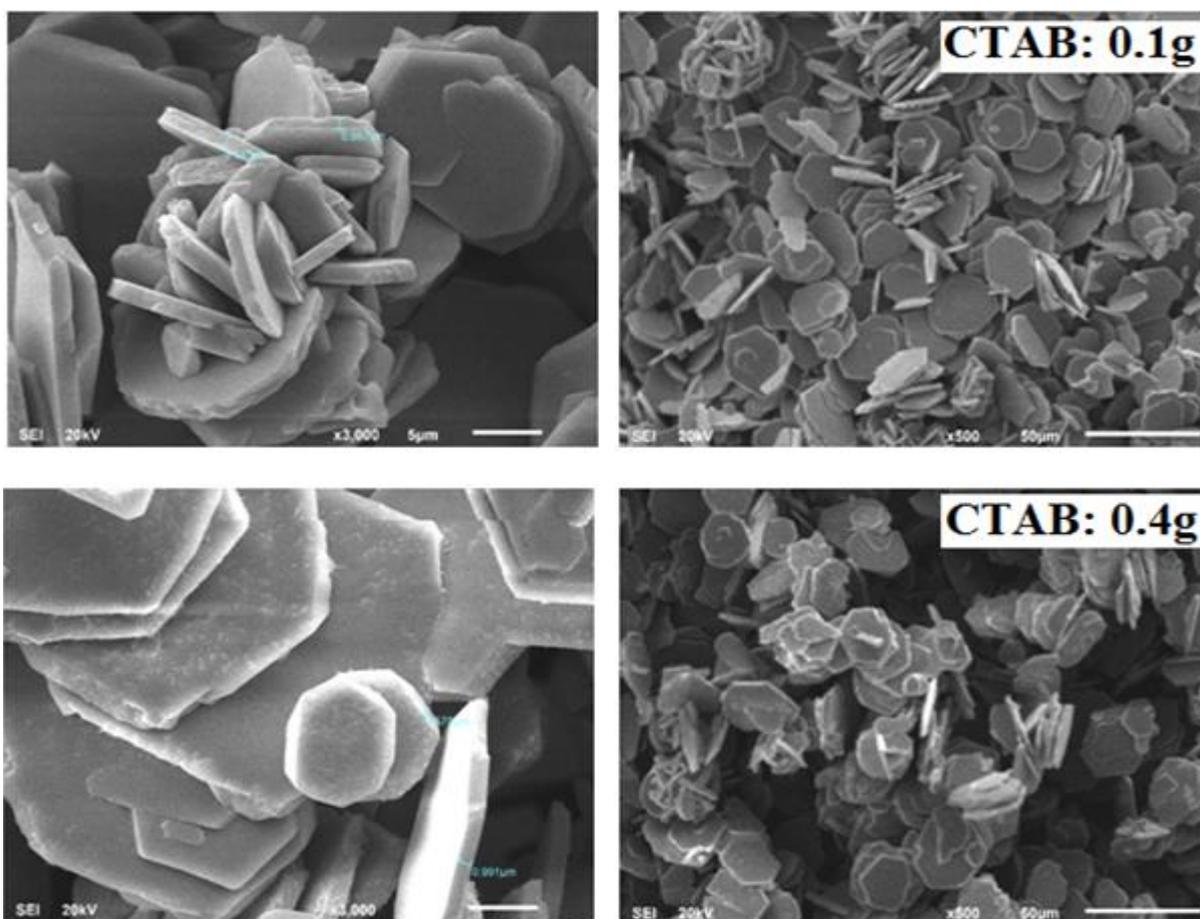
## II. 1. 2. Evolution de la taille moyenne des grains

Nous avons aussi calculé la taille moyenne des grains,  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , à l'aide de la relation Scherrer (voir paragraphe II.1.2) et les valeurs obtenues sont mentionnées dans le tableau III.2. Nous avons remarqué que  $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ , diminue de façon monotone avec l'augmentation de la quantité du CTAB (i.e. de 57 nm à 0.1 g du CTAB jusqu'à 40 nm à 0.4 g du CTAB). Notons que, selon X. et al [8] la croissance des cristaux lamellaires hexagonaux de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est favorisée par la concentration la plus élevée de solution de NaOH, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Ainsi, nous pouvons dire que, pour cette série, l'effet du CTAB est le facteur prépondérant.

## III. 2. Propriétés microstructurales

### III. 2. 1. Etude de la morphologie

La figure III. 7 représente des exemples des micrographies MEB des nanostructures de l'hématite de la série synthétisée à 9 g de NaOH pour 0.1 et 04 g du CTAB.



**Figure III. 7.** Exemples des micrographies MEB des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à 9 g de NaOH.

Pour tous les échantillons, nous avons noté la présence de particules ayant des formes similaires. Ces particules sont des cristaux lamellaires (hexagonaux) avec un diamètre moyen qui varie entre 0.57 et 1.04  $\mu\text{m}$ . Avec l'augmentation de la quantité du CTAB, les particules se rassemblent pour former des agglomérations sous forme des roses des sables. Le nombre des roses augmente avec l'augmentation de la quantité du CTAB.

### III.2 .2. Quantification par EDX

La composition chimique des échantillons a été déterminée par analyse EDX. La figure III.8 représente des exemples des spectres EDX pour des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à 9 g de NaOH. Après l'exploitation de ces spectres, nous avons trouvé que la composition du produit final est proche de la composition nominale. Aussi, nous avons remarqué la pureté du produit finale, c.-à-d., la non-contamination des échantillons par le Na, le C...etc.

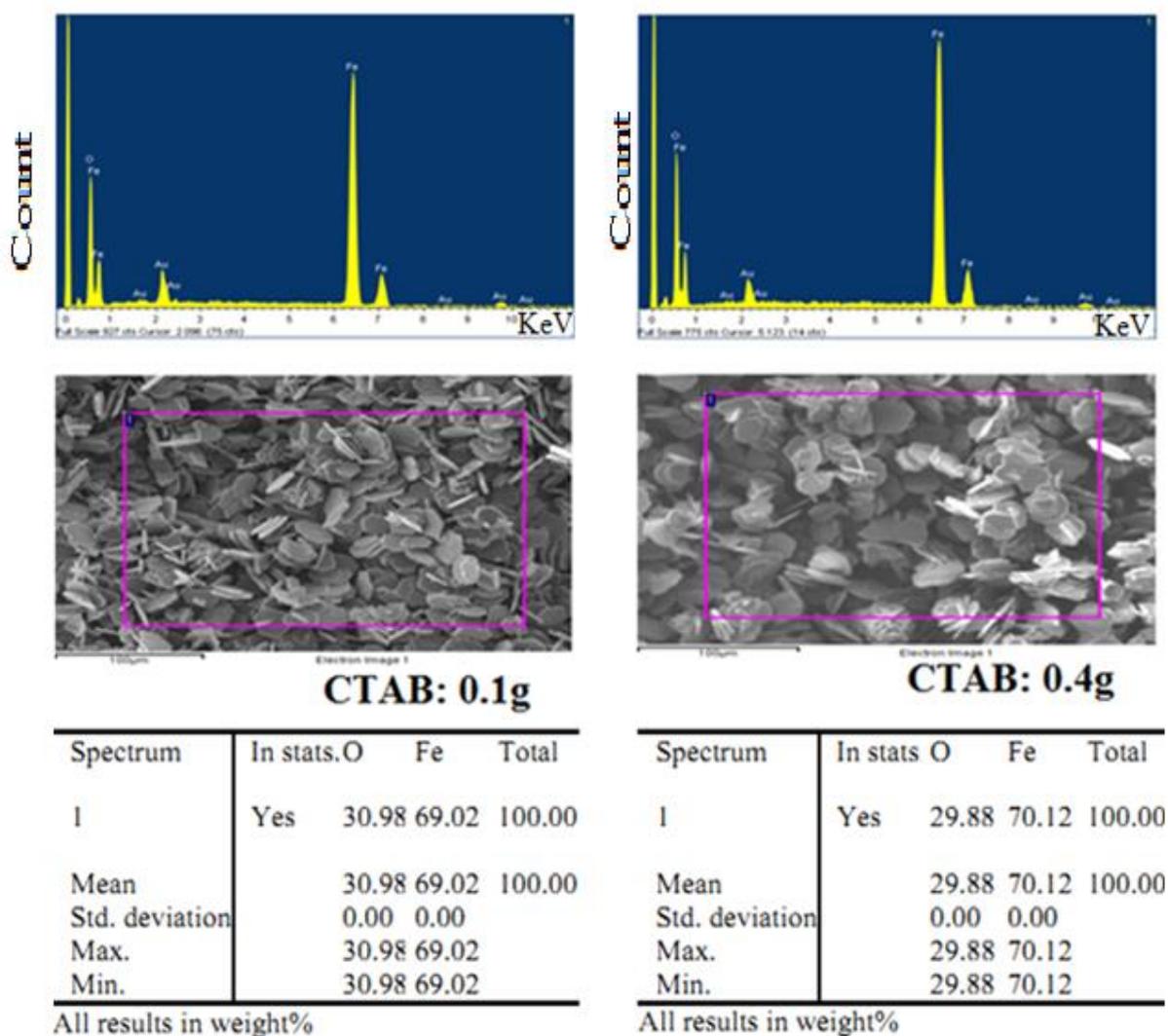


Figure III.8. Exemples des spectres EDX des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à 9g de NaOH.

#### IV. Etude comparative des deux séries

Cette sous-section est consacrée à l'étude comparative des propriétés structurales et microstructurales des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en fonction de la quantité du CTAB et du NaOH

##### IV. 1. Elaboration des nanomatériaux $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Pour l'élaboration des deux séries de l'hématite, nous avons utilisé la même méthode d'élaboration (méthode hydrothermale), les mêmes précurseurs et les mêmes surfactants ( $\text{FeCl}_3$ , NaOH et CTAB), les mêmes quantités du CTAB et aussi les mêmes conditions de synthèse. La seule variable dans cette étude est la quantité de NaOH (3 et 9 g), donc cette sous-section sera consacrée à l'effet du NaOH sur les propriétés structurales et microstructurales des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

##### IV. 2. Propriétés structurales

Dans cette section, nous avons présenté une étude comparative entre les deux séries synthétisées. Par conséquent, nous avons étudié l'effet de la quantité du CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) et la quantité de NaOH (3 et 9 g) sur les propriétés structurales à savoir la structure cristalline, les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) et la taille moyenne des grains  $D$  (nm).

###### IV. 2. 1. Structure cristalline

Nous avons constaté que tous les échantillons de la première série (synthétisée à 3 g) possèdent les mêmes familles de plans diffractant (mêmes réflexions) que celles des échantillons de la deuxième série (synthétisée à 9 g) mais avec des positions angulaires ( $2\theta$ ) légèrement différentes. Le partage en commun des mêmes familles de plans diffractant est dû à la formation d'un même type de phase avec une même structure cristalline, qui est la phase rhomboédrique de l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de groupe d'espace  $R\text{-}3c$ . Donc, pour ce protocole de synthèse, ni la quantité de CTAB, ni la quantité de NaOH ont modifié la structure cristalline des nanomatériaux synthétisés.

###### IV. 2. 2. Paramètres de maille

La variation des paramètres de maille  $a$  (Å) et  $c$  (Å) en fonction de la quantité de CTAB pour les deux séries synthétisées à 3 g et à 9 g de NaOH est représentée sur la figure IV. 9. Cette figure montre bien que quel que soit la quantité de NaOH utilisée pour la synthèse des nanomatériaux de l'hématite, les deux séries des nanomatériaux montrent la même évolution des paramètres de maille,  $a$  (Å) et  $c$  (Å), avec presque des valeurs différentes. Pour le

paramètre de maille  $a$  (Å), nous avons remarqué que les valeurs de la série synthétisée à 3 g de NaOH sont supérieures à celles de la série synthétisée à 9 g de NaOH, à l'exception de l'échantillon de 0.4 g de CTAB qui présente pratiquement les mêmes valeurs. Alors que pour le paramètre de maille  $c$  (Å), nous avons remarqué que les deux derniers échantillons (0.3 et 0.4 g de CTAB) présentent presque les mêmes valeurs. Nous concluons que la quantité de NaOH n'influe pas sur le comportement (évolution) de  $a$  (Å) et  $c$  (Å) mais influe sur leurs valeurs.

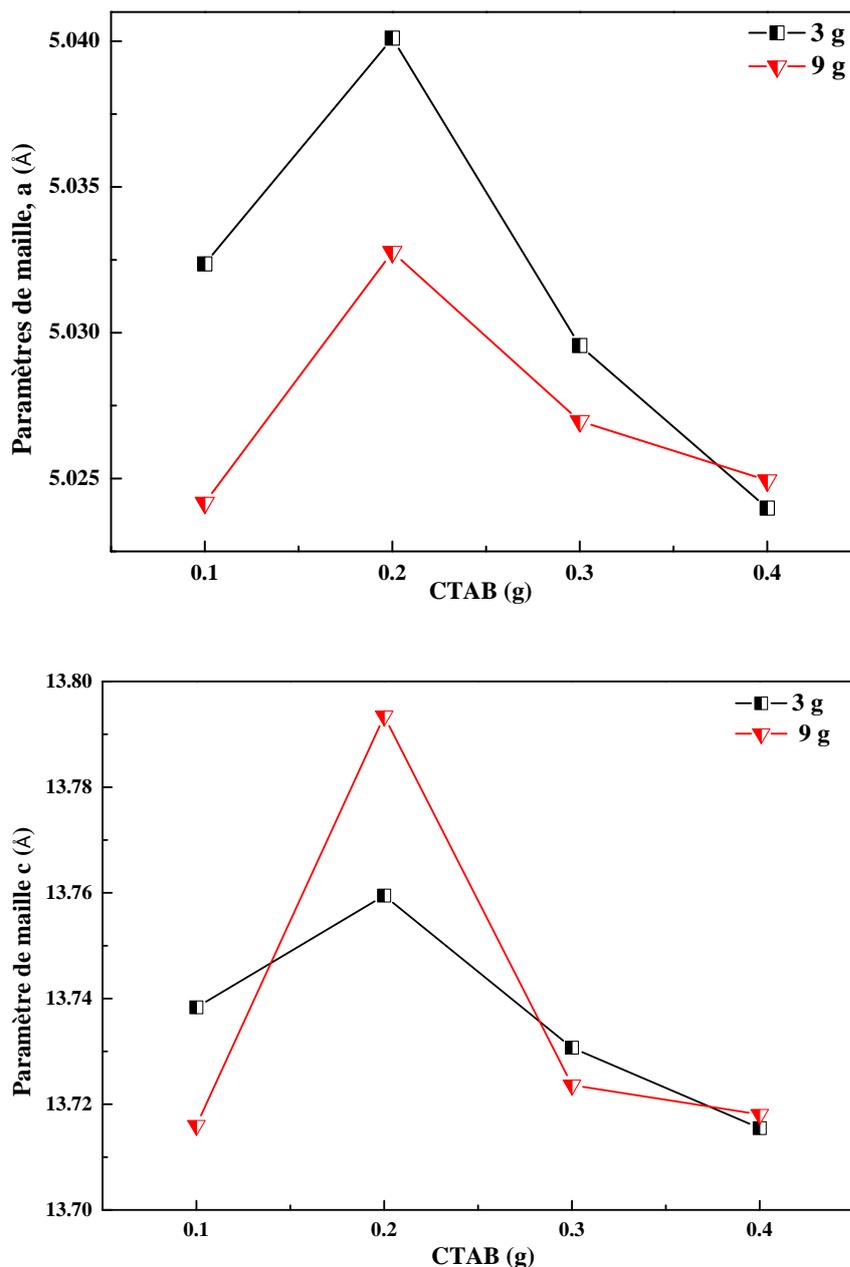


Figure IV. 9. Comparaison des paramètres de maille  $a$  (Å) et  $c$  (Å) en fonction de la quantité du CTAB.

### IV. 2. 3. Taille moyenne des grains

La figure IV. 10 représente l'évolution de la taille moyenne des grains,  $D$  (nm), en fonction de la quantité du CTAB pour les échantillons des deux séries. Nous avons observé un comportement (évolution) différent pour ce qui est de la variation de  $D$  (nm) en fonction de la quantité de NaOH. Pour la série des nanomatériaux synthétisés à 3 g, nous avons remarqué une diminution jusqu'à 0.2 g de CTAB, puis une augmentation monotone avec la quantité de CTAB. Alors que, pour la série synthétisée à 9 g de NaOH, nous avons remarqué une diminution monotone de  $D$  (nm) avec l'augmentation de la quantité du CTAB. Cependant, pour des quantités du CTAB supérieures à 0.25 g, les valeurs de  $D$  (nm) de la série synthétisée à 3 g de NaOH sont supérieures à celles de la série synthétisée à 9 g de NaOH.

Notons que, généralement, l'ajout de la solution du NaOH (milieu basique) permet la précipitation des nanoparticules. Cependant, l'augmentation de la quantité du NaOH peut affecter la taille des grains lors de la précipitation et la dispersion des particules [10].

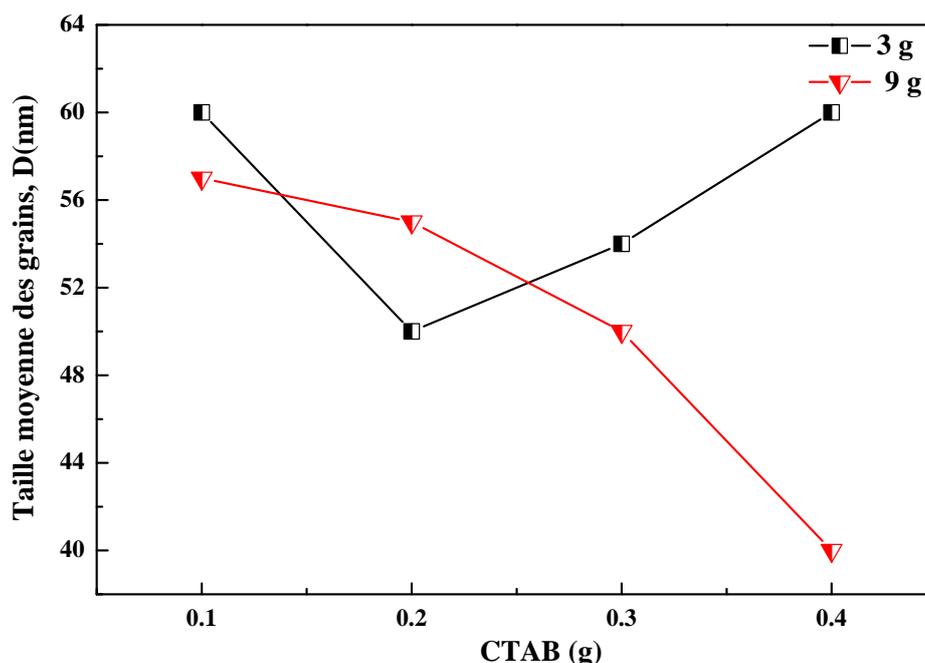


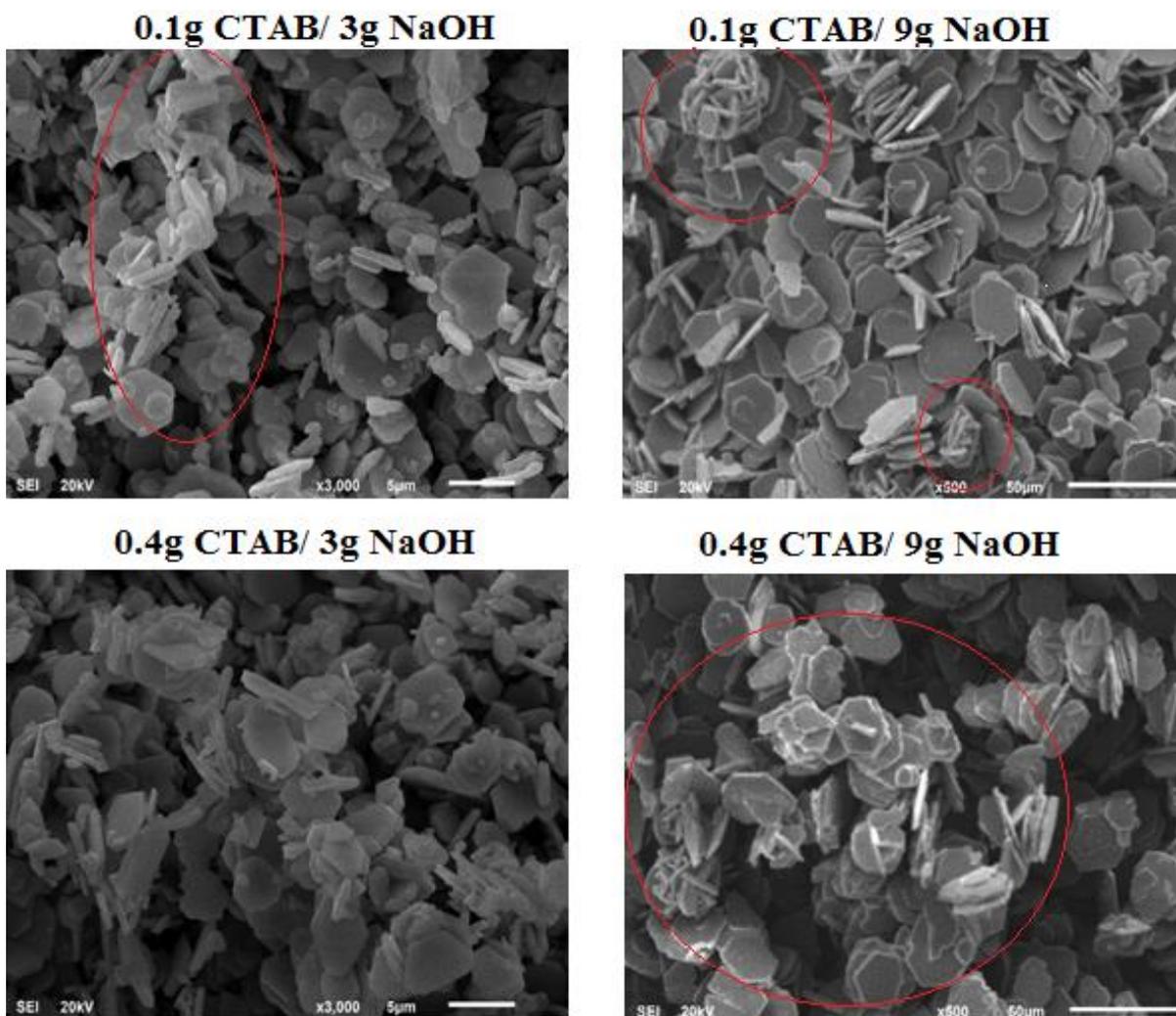
Figure IV. 10. Comparaison de la taille moyenne des grains en fonction de la quantité du CTAB

### IV. 3. Propriétés microstructurales

Les micrographies MEB obtenues pour les deux séries d'échantillons (figures III. 3 et 7), montre qu'il y a une ressemblance dans l'évolution des morphologies des particules en fonction de la quantité du CTAB. En effet pour les deux séries, les particules se présentent sous forme d'agglomérats qui possèdent une forme des cristaux lamellaires (Figure IV. 11). Cependant, pour les nanomatériaux de la série synthétisée à 3 g de NaOH, les particules de

forme des cristaux lamellaires rassemblent progressivement pour créer une chaîne de particules. Alors que les particules de la série synthétisée à 9 g de NaOH se rassemblent pour créer des agglomérations sous forme des roses des sables avec le nombre des roses qui augmente avec l'augmentation de la quantité du CTAB. D'autre part, il est nécessaire de noter que le diamètre moyen des particules lamellaires de la série synthétisée à 3 g de NaOH (entre 0.30 et 0.36  $\mu\text{m}$ ) est inférieur à celui des échantillons synthétisés à 9 g de NaOH (entre 0.57 et 1.04  $\mu\text{m}$ ).

Les résultats de la quantification par EDX des particules constituant chaque échantillon des deux séries (figures III. 4 et 8), montrent une composition proche de la composition nominale. Cette analyse révèle aussi la non-contamination des échantillons.



**Figure III. 11.** Comparaison de la morphologie en fonction de la quantité du CTAB et de la quantité de NaOH.

## V. Conclusion

A partir des spectres DRX, nous avons montré que les deux séries (synthétisée à 3 et à 9 g de NaOH) présentent une seule phase qui est l'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , avec une structure cristalline rhomboédrique de groupe d'espace  $R\text{-}3c$ . Concernant le paramètre de maille, les deux séries des nanomatériaux montrent la même évolution de  $a$  (Å) et  $c$  (Å), avec des valeurs légèrement différentes. Nous avons remarqué une évolution différente de la taille moyenne des grains lorsque la quantité de NaOH varie. Cependant, pour des quantités du CTAB supérieures à 0.25 g, les valeurs de  $D(3g) > D(9g)$ .

L'étude microstructurale nous a permis d'observer des particules de forme des cristaux lamellaires (hexagonaux) avec des diamètres moyens différents. Ces cristaux lamellaires se rassemblent, avec l'augmentation de la quantité du CTAB, pour produire des agglomérations sous forme de chaînes pour la série de 3 g de NaOH et des roses des sables pour la série de 9 g de NaOH. Les spectres EDX nous ont permis de vérifier la composition chimique des poudres élaborées et de renseigner sur l'état de contamination des échantillons élaborés.

**Références bibliographiques**

- [1] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 (1981) 37, Dana's System of Mineralogy, 7<sup>th</sup> Ed., I, 529 (1944), JCPDC-ICDD, USA.
- [2] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, W. Zheng. J. Phys. Chem. C. 114 (24) (2010) 10671.
- [3] F. Wang, X. F. Qin, Y. F. Meng, Z. L. Guo, L. X. Yang, Y. F. Ming. Mater. Sci. Semicon. Proc. 16 (2013) 802-806.
- [4] P. Sun, W. Wang, Y. Liu, Y. Sun, J. Ma, G. Lu, Sensor. Actuat. B 173 (2012) 52-57.
- [5] A. K. H. Bashir, C. M. Furqan, K. Bharuth-Ram, K. Kaviyarasu, M. B. T. Tchokonté, M. Maaza, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 111 (2019) 152-157.
- [6] J. Hua, J. Gengsheng, Mater. Lett. 63(2009) 2725-2727.
- [7] D. Peng, S. Beysen, Q. Li, Y. Sun, L. Yang, Particuology 8 (2010) 386-389.
- [8] H. Katsuki, E. -K. Choi, W. -J. Lee, W. -S. Cho, K. -T. Hwang, W. Huang, S. Komarneni, Ceram. Int.43 (16) (2017) 14050-14056
- [9] A. Repko, D. Niznansky, J. P. Vejpravova, J. Nanopart. Res. 13 (2011) 5021-5031.
- [10] M. Tadic, M. panjan, V. damndanovic, I. Milosevic, Appl. Surf. Sci. 320 (2014) 183-187.
- [11] A. Lassoued, M. S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri, Phys E: Low dimens. Syst. Nanostruct. 101 (2018) 212-219.
- [12] H. Katsuki, E.-K. Choi, W.J. Lee, K. -T. Hwang, W. -S. Cho, W. Huang, S. Komarneni, Mater. Chem. Phys. 205 (2018) 210-216.

*Conclusion*

*générale*

## Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, nous avons étudié l'effet de la quantité du CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) et du NaOH (3 et 9 g) sur les propriétés structurales et microstructurales des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés par la voie hydrothermale.

La synthèse des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par la méthode hydrothermale, pour les deux séries synthétisées à 3 et 9 g de NaOH en fonction de la quantité du CTAB, a été réalisée avec succès. Les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

L'analyse des spectres de diffraction X, nous a permis de mettre en évidence la formation d'une seule phase qui est l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de structure rhomboédrale. Les paramètres de maille des deux séries,  $a$  (Å) et  $c$  (Å), montrent la même évolution avec des valeurs légèrement différentes. La taille moyenne des grains de la série synthétisée à 3 g de NaOH présente une augmentation avec l'augmentation de la quantité du CTAB et l'inverse a été observée pour la série synthétisée à 9 g de NaOH. Lorsque la quantité du CTAB augmente ( $> 0.25$  g), les valeurs de  $D(3g) > D(9g)$ .

L'étude de la morphologie des nanomatériaux de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par MEB, nous a permis d'observer des particules de forme des cristaux lamellaires (hexagonaux) avec des diamètres moyens différents. Une agglomération des cristaux lamellaires avec l'augmentation de la quantité du CTAB pour produire des chaînes (3 g de NaOH) et des roses des sables (9 g de NaOH) a été remarquée. La quantification des échantillons par les spectres EDX nous ont permis de vérifier la composition chimique des poudres élaborées et de renseigner sur l'état de contamination des échantillons.

Dans nos travaux futurs, nous pensons à : (i) étudier les propriétés hyperfines en fonction de la quantité de NaOH et du CTAB, en utilisant la spectroscopie Mössbauer. (ii) effectuer des mesures de cycle d'hystérésis afin de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation et le champ coercitif en fonction de la quantité de NaOH et du CTAB.

في هذا العمل، نحن مهتمون بدراسة تأثير كمية الفاعلات بالسطح (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 غ) CTAB وهيدروكسيد الصوديوم (3 و 9 غ) على الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة للمساحيق النانوية الهيماتيت المركب بواسطة الطريق الحراري المائي. سمحت لنا تحليلات حيود الأشعة السينية بتسليط الضوء على تكوين طور واحد وهو الهيماتيت بهيكل معيني الوجود. تُظهر المعلمات الشبكية للسلسلتين، اوج بالأنجستروم، نفس التطور. يُظهر متوسط حجم الحبوب في السلسلتين سلوكيات مختلفة عندما تزيد كمية الفاعلات بالسطح أكثر من 0.25 غ تكون قيم حجم الحبوب ل 3 غ أكبر من حجم الحبوب ل 9 غ. تظهر جزيئات الهيماتيت على شكل بلورات رقائقية (سداسية) ذات أقطار متوسطة مختلفة. مع زيادة كمية الفاعلات بالسطح، لوحظ تكتل من البلورات الرقائقية تنتج سلاسل (3 غ من هيدروكسيد الصوديوم) وورود رملية (9 غ من هيدروكسيد الصوديوم). يكشف القياس الكمي لسلسلتنا عن تركيبة قريبة من التركيبة الاسمية مع عدم تلوث المساحيق النهائية.

**الكلمات المفتاحية:** الهيماتيت؛ الهياكل النانوية؛ الطريقة الحرارية المائية؛ حيود الأشعة السينية؛ المجهر الإلكتروني الماسح.

## Résumé

Dans ce présent travail, nous avons intéressé à l'étude de l'effet de la quantité du CTAB (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g) et du NaOH (3 et 9 g) sur des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisées par voie hydrothermale. Les analyses de la DRX, nous a permis de mettre en évidence la formation d'une seule phase qui est l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure rhomboédrale. Les paramètres de maille des deux séries,  $a$  (Å) et  $c$  (Å), montrent la même évolution. La taille moyenne des grains des deux séries présente des comportements différents avec lorsque la quantité du CTAB augmente (> 0.25 g), les valeurs de  $D$  (3g) >  $D$  (9g). Les particules de l'hématite se présentent sous forme des cristaux lamellaires (hexagonaux) avec des diamètres moyens différents. Avec l'augmentation de la quantité du CTAB, une agglomération des cristaux lamellaires a été remarquée produisant des chaînes (3 g de NaOH) et des roses des sables (9 g de NaOH). La quantification de nos séries révèle une composition proche de la composition nominale avec la non-contamination des poudres finales.

**Mots clés :** Hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; nanostructures; Hydrothermale; DRX; MEB.

## Abstract

In this work, we investigated the effect of the amount of CTAB (0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 g) and the NaOH (3 and 9 g) on the structural and microstructural properties of nanostructured hematite powder,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthesized by the hydrothermal route. The crystal structure and microstructure properties were investigated by means of XRD and SEM coupled to EDX. The XRD patterns show Bragg reflections corresponding to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite with rhombohedral crystal structure. The lattice parameters of the both series,  $a$  (Å) and  $c$  (Å), show the same evolution. The mean grain size of the both series exhibits different behaviors, with when the amount of CTAB increases (> 0.25 g),  $D$  (3g) >  $D$  (9g). The particles of hematite appear as lamellar crystals (hexagonal) with different average diameters. When the amount of CTAB increases, an agglomeration of the lamellar crystals was observed producing chains (for 3 g of NaOH) and sand roses (for 9 g of NaOH). The quantification of our series reveals a composition close to the nominal composition with the non-contamination of the final powders.

**Keywords:** Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; nanostructures; Hydrothermal; DRX; MEB.

