

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

**Etude des propriétés électriques et diélectriques des nanoparticules de l'hématite pures et de l'hématite dopées avec du cobalt synthétisées par voie hydrothermale.**

*Présenté par :*

**RABEHI**

**Rachdi**

*Soutenu publiquement, le 16/10/2016 devant le Jury composé de :*

<i>Mr CHAOUCHI</i>	<i>Ahcéne</i>	<i>Professeur à UMMTO</i>	<i>PRESIDENT</i>
<i>M<sup>me</sup> DAOUNI</i>	<i>Rachida</i>	<i>Maître de conférences à UMMTO</i>	<i>ENCADREUR</i>
<i>M<sup>me</sup> AMAOUZ</i>	<i>Nouara</i>	<i>Maître de conférences à UMMTO</i>	<i>EXAMINATRICE</i>



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

✚ *A' la mémoire de mon père .....*

✚ *Pour ma mère et toute ma famille .....*

## Remerciement

---

*Louanges à Dieu ( الله ) le tout puissant pour ce qu'il nous a donné, la santé, la bravoure et la patience pour achever ce travail*

*Au moment de mettre un point final à ce travail, nous tenons à adresser nos remerciements à :*

*- rapporteur de projet, monsieur **RECHIDI YUCEF** chef de section chimie de laboratoire RAIG pour avoir accepté de diriger ce travail avec une grande patience, ses encouragements, ses interventions, ses orientations ainsi ses conseils.*

*J'adresse également mes remerciements, madame **JAOUT MARIEM** chef de service de laboratoire RAIG pour l'honneur qu'il me fait de suivre ce travail avec grande patience, ses encouragements, ses interventions, ses orientations ainsi ses conseils avec grande sympathie*

*Je tiens à remercier très chaleureusement tous l'équipe de laboratoire (RAIG) ; surtout M<sup>elle</sup> **SALMI RAZIKA** qui ont accepté de répondre à toutes mes interrogations avec gentillesse et sympathie.*

*-Nous tenons à remercier tout ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

## Liste des abréviations et des symboles

$\varepsilon'$	La partie réelle de la constante diélectrique.
$\varepsilon''$	Partie imaginaire de la constante diélectrique.
Cp	La capacité de l'échantillon.
$\varepsilon_0$	La permittivité absolue du vide.
$\varepsilon_r$	La permittivité relative.
$\tan \delta$	La tangente de perte diélectrique.
R	La résistance d'isolement ( $\Omega$ ).
$\rho$	La résistivité d'isolement ( $\Omega \text{ cm}$ ).
$\sigma_t$	La conductivité totale.
$\sigma_{dc}$	La conductivité à courant continu ;
Z	L'impédance électrique.
Z'	La partie réelle de l'impédance électrique.
Z''	La partie imaginaire de l'impédance électrique.
P	La polarisation électrique.
D	Diamètre moyen des cristallites.
$\beta$	La largeur à mi-hauteur du pic.
h	Constante de Planck.
Rs	Résistance en série.
MEB	Microscopie électronique a balayage.
DRX	Diffraction des rayons X.

# SOMMAIRE :

---

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Contexte bibliographique</b>	
I.1.GENERALITES SUR LES MATERIAUX.....	3
I.2 Généralités sur le fer .....	3
a)L'hématite.....	4
b) La maghémite .....	4
c)La magnétite .....	4
I.3. Historique de l'hématite.....	4
I.4. Propriétés de l'hématite.....	5
I.4.1.Propriétés physico chimique.....	5
I.4.2. Structure cristallographique de l'hématite .....	6
I.4.3.Propriétés électriques et optiques des oxydes de fer.....	7
I.5. Les nanoparticules de l'oxyde de fer .....	7
I.6. Les nanoparticules de l'oxyde de fer dopées.....	7
I.7. Applications des nanoparticules d'hématite .....	8
I.7.1. Application catalytique.....	8
I.7.2 Applications au traitement des eaux et l'environnement.....	8
I.7.3. Application aux capteurs de gaz.....	8
I.7.4 Application décoratives.....	8
I.7.5. Application optique.....	9

## SOMMAIRE :

---

I.8. Méthodes d'élaboration des nanoparticules de l'hématite.....	9
I.8.1. Synthèse par voie solide.....	9
I.8.2.Synthèse par voie liquide.....	9
a. La méthode sol-gel.....	9
b. Synthèse par coprécipitation .....	10
C. Synthèse hydrothermale.....	10
I.9. Les matériaux diélectriques.....	11
I.9.1. Définition.....	11
I.9.2.Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques.....	11
I.9.2.1. Propriétés diélectriques.....	11
a. La constante diélectrique.....	11
b. Les pertes diélectriques.....	12
c. La résistivité ou la résistance d'isolement.....	12
I.9.2.2. Propriétés électriques .....	
d. La conductivité électrique.....	13
e. L'impédance.....	13
I.10 Mécanismes de polarisation.....	15
I.10.1 Polarisation électronique.....	15
I.10.2. Polarisation ionique.....	15
I.10.3. Polarisation d'orientation ou dipolaire.....	16
I.10.4. Polarisation d'interface.....	16

## SOMMAIRE :

---

### Chapitre II : Synthèse et caractérisation de la poudre

II.2. Procédé de synthèse .....	17
II .2.1. Protocole de synthèse pour l'hématite .....	18
II .2.2. Protocole de synthèse de la poudre dopée par le cobalt .....	18
II.3. Le mécanisme réactionnel de formation de l'hématite .....	18
II.4. Techniques de caractérisation.....	19
II.4.1. Diffraction aux rayons X (DRX) .....	19
II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	20
II.4.3. Spectroscopie UV-visible.....	21
a-Préparation des échantillons .....	22
b- Détermination de l'énergie de gap $E_g$ .....	23
II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	23
II.5. La spectroscopie d'impédance.....	23
III.6. Préparation de l'échantillon .....	25

### Chapitre III : Résultats et discussions

III. Caractérisation des poudres .....	26
III.1. Caractérisation par diffraction aux rayons X ... ..	26
III.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	27
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie IFTR .....	28
III.3.2. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible.....	30
a)-Analyse d'absorbance.....	30
b)-Le gap.....	31
III.5. Caractérisation électrique et diélectrique .....	31
a) Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.....	31

## SOMMAIRE :

---

b) Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence .....	33
c) La conductivité ( $\sigma_{ac}$ ) .....	34
d) Caractérisation d'impédance .....	35
e) La variation de la partie réelle et imaginaire ( $Z'$ et $Z''$ ) en fonction de la fréquence.....	35
f) La variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ) :.....	37
<b>Conclusion générale</b> .....	40
<b>Les références bibliographiques</b> .....	42
Liste des abréviations et des symboles .....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Résumé	

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Les nanomatériaux possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, leurs propriétés physiques diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants dans le domaine des applications technologiques.

Depuis quelques années, les oxydes de fer(III) tel que l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  constitués de particules nanométriques est de plus en plus utilisés. Ils présentent un intérêt majeur pour la communauté scientifique, car ils présentent des propriétés physiques, optiques, magnétiques originales liées à leurs nano structuration. Ces nanoparticules sont utilisées dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'optique, la catalyse [1], les capteurs de gaz [2], l'électronique ainsi que l'industrie de peinture [3].

De nombreuses méthodes en compris la méthode sol-gel [4], la solvothermale [5], le procédé de décomposition thermique [6], la méthode d'anodisation et la sono-électrochimique [7], la synthèse hydrothermale [8], par rapport aux autres techniques, la méthode hydrothermale permet d'accéder à des nanoparticules d'oxyde de fer hautement cristallines. Elle est aussi compatible avec la présence de composantes minérales, organique ou encore biologiques ce qui lui offre un vaste choix de précurseurs. Cette méthode d'élaboration permet de contrôler efficacement la taille et la morphologie des nanostructures synthétisées.

L'objectif de cette investigation est la synthèse par la voie hydrothermale et l'étude des propriétés électriques et diélectriques des nanoparticules de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pures et de l'hématite dopées au cobalt, obtenus par la méthode hydrothermale.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres le premier chapitre est consacré aux rappels bibliographiques, nous avons donné une brève présentation des oxydes de fer en particulier les nanoparticules de l'hématite, leurs propriétés leurs applications ainsi que les différentes techniques de leur synthèse. On a terminé par un aperçu sur les propriétés diélectriques des matériaux.

Le deuxième chapitre est scindé en deux parties, dans la première, nous décrivons le procédé d'élaboration de nos poudres. Quant à la deuxième, c'est un rappel sur les différentes techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans cette investigation.

## Introduction générale

---

Le troisième chapitre sera dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus ; en fin, on termine par une conclusion générale.

Dans ce chapitre bibliographique, l'accent sera mis dans un premier temps sur les propriétés des oxydes de fer. Un intérêt particulier sera porté à l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) qui est le matériau étudié dans notre travail. Ensuite, nous allons décrire les principales méthodes de synthèse de cet oxyde ainsi que ces principaux domaines d'application. Vu qu'une partie de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés électriques et diélectriques des nanoparticules de l'hématite, nous allons présenter un aperçu général sur ces différentes propriétés.

## I.1. Généralités sur les matériaux

Les matériaux sont caractérisés par deux bandes d'énergies séparées par une bande interdite appelée le gap, ce sont :

- La bande de valence, elle correspond à une bande d'énergie entièrement remplie d'électrons de valence qui ne participent pas à la conduction de l'électricité.
- La bande de conduction, elle est une bande vide, elle est définie comme premier niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

Il existe deux classes de matériaux selon leur capacité de transfert de la charge à 0 K :

- ✚ Les conducteurs : permettent le passage du courant électrique, dans leur cas les deux bandes d'énergies se chevauchent. Leur résistance est relativement faible.
- ✚ Les isolants : sont des matériaux qui s'opposent au déplacement des charges, c'est-à-dire qu'ils résistent au passage du courant. Cette bande d'énergie est de l'ordre de 3.5 à 6 eV.

Une autre classification distingue les isolants qui conduisent l'électricité dès que la température augmente et se comportent donc comme les conducteurs, ce sont les semi-conducteurs. Ils possèdent une énergie de la bande interdite inférieure à celle des isolants.

## I.2. Généralités sur le fer

De numéro atomique  $Z = 26$ , le fer fait partie des éléments de transition. Sa structure électronique est  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ . Il possède deux degrés d'oxydation stables, (+ II) et (+ III). En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ( $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ ) est plus stable

que le fer (II) ( $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ ). Après l'aluminium le fer est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve toujours sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, plus au moins hydratés et plus au moins bien cristallisés.

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les formes plus courantes.

### **a- L'hématite**

Le premier oxyde de fer découvert dans le sol, il est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et il est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer.

L'hématite peut également être synthétisée soit par la décomposition thermique de l'hydroxyde de fer ( $\text{FeOOH}$ ) à une température entre 500 et 600 °C, soit par l'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer (III) tel que le  $\text{FeCl}_3$  en milieu acide (PH= 1 à 2) à une température supérieure à 100°.

### **b- La maghémite**

Elle est aussi présente dans le sol. Néanmoins, elle est métastable et peut se transformer en hématite par chauffage sous air à des températures très élevées (environ 600°C).

Elle est préparée par déshydratation d'un oxyhydroxyde de fer (III) ou par oxydation ménagée de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

### **c- La magnétite**

Également présente dans le sol, elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène. Elle possède le magnétisme le plus important parmi les autres oxydes de fer.

Sa préparation est faite par une oxydation partielle de la solution de fer (II) en présence de  $\text{KNO}_3$  en milieu alcalin.

### I.3. Historique de l'hématite

Le mot « Hématite » vient du grec « Haimatites » lui-même dérivé de « Haima » signifiant « sang ». C'est une espèce minérale constituée d'oxyde de fer (III), est la variété la plus stable dans les conditions normales de pression et de température. Ce matériau présente un intérêt particulier pour sa durabilité et son faible coût de production. Il est utilisé depuis la préhistoire dans les peintures rupestres pour ces propriétés colorantes.

### I.4. Propriétés de l'hématite

#### I.4.1. Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de fer alpha ( $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est un semi-conducteur de type n, ces propriétés physico-chimiques sont rapportées dans le tableau (I.1) [9].

Tableau (I.1) : propriétés physico-chimiques de l'hématite

Etat	Couleur	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
Solide	Rouge à noir	160	1350	5260

#### I.4.2. Structure cristallographique de l'hématite

De couleur rouge, l'hématite est composée d'oxyde de fer III. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}CH$  (figure I.1). Ses paramètres de maille sont  $a = b = 0,5038(2)$  nm et  $c = 1,3772(12)$  nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations

$\text{Fe}^{3+}$  occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $\text{O}^{2-}$  (**figure (I.1)**).

En dépit de la structure cristalline équivalente à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , l'hématite est beaucoup plus réactive et efficace pour la sorption de polluants. La recherche a montré que la différence provient de la surface spécifique de l'hématite [10.11].

L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée de corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes  $\text{Fe}^{3+}$  très réactifs, tandis que l'autre est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par  $\text{Fe}^{3+}$  qui est relativement non réactif.

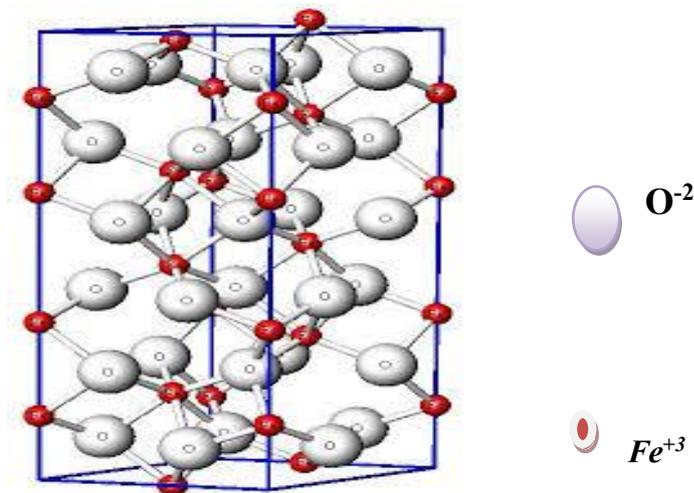


Figure (I.1): Structure de la surface de l'hématite

### I.4.3. Propriétés électriques et optiques de l'hématite

L'appréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique.

La structure électronique des cations  $\text{Fe}^{3+}$  est  $[\text{Ar}] 3d^5$ . Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d ( $3d_{x-y}$ ,  $3d_{x-z}$ ,  $3d_{y-z}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_z^2$ ) sont dégénérés. Lorsque l'atome se trouve dans un environnement octaédrique, les six ligands  $\text{O}^{2-}$  créent un champ électrostatique entraînant la levée de dégénérescence des orbitales 3d. Les orbitales ( $3d_{x-y}$ ,  $3d_{x-z}$  et  $3d_{y-z}$ ) sont dégénérées en un triplet de basse énergie  $t_{2g}$  et les orbitales ( $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_z^2$ ) sont dégénérées en un doublet de haute énergie  $e_g$ . Les niveaux d'énergie  $t_{2g}$  et  $e_g$  sont eux même séparés en deux sous-niveaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

La structure électronique de  $\text{O}^{2-}$  est  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ , les orbitales 2p se situent à des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des orbitales 3d de  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, la structure de bandes de l'hématite a été décrite comme suit : la bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides ( $t_{2g}^\beta$  et  $e_g^\beta$ ) du fer, alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies de fer ( $t_{2g}^\alpha$ )<sup>3</sup> et ( $e_g^\alpha$ )<sup>3</sup> et les orbitales 2p non-liantes de l'oxygène situées majoritairement à un niveau énergétique inférieure. Ce qui confère à cet oxyde plusieurs types de transitions. En conséquence, le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est composé de plusieurs bandes. Similairement aux oxydes de titane, le zinc et le cérium, les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible sont fortement liées à la forme et la taille des particules [12].

### I.5. Les nanoparticules de l'oxyde de fer

Un nanomètre est un milliardième de mètre ( $10^{-9}$  nm). On appelle nanoparticule une particule de taille comprise entre 1 et 100 nm. Ces nanomatériaux sont produits à partir de l'organisation d'un groupe d'atomes ou de molécules « méthode ascendante », également par la destruction d'un matériau macroscopique « méthode descendant ». Ils peuvent être sous différentes formes (Sphériques, plaques, tubes, fils..., etc.) de manière mono dispersée ou agglomérée. Leurs propriétés physiques et chimiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique.

À l'échelle nanométrique, les matériaux présentent des caractéristiques différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif. En effet, à l'échelle macroscopique, les atomes de surface sont en nombre négligeable par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Par conséquent, ils jouent un rôle négligeable sur les propriétés

des matériaux. À l'échelle nanométrique, la proportion des atomes d'une particule qui se trouve à sa surface augmente (pour un cube de fer de 1 cm de côté, le pourcentage des atomes à la surface est de  $10^{-5}\%$  et pour un cube de 10 nm, il devient 10%). Ceci engendre une modification des propriétés mettant en jeu les échanges à l'interface entre le matériau et son environnement tel que la tension superficielle et la réactivité chimique des particules.

Les nanomatériaux ont des propriétés optiques et électriques spécifiques. Par exemple, la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur nanométrique induit un décalage de seuil d'absorption vers les plus hautes énergies traduisant ainsi une augmentation de la bande interdite. La conductivité électrique peut diminuer ou augmenter avec la taille des nanoparticules selon le type de matériau [13].

## I.6. Les nanoparticules de l'oxyde de fer dopées

Différents éléments chimiques peuvent être utilisés pour doper les nanoparticules de l'hématite. En fonction de l'élément utilisé, certaines propriétés physiques de l'hématite peuvent être modifiées, telles que les propriétés optiques et les propriétés électriques.

Il existe différents types de dopage d'une part, l'élément de dopage peut substituer un ion  $\text{Fe}^{+3}$  dans la maille de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dans ce cas les paramètres de maille de la phase cristalline sont modifiés dans la mesure où l'élément remplaçant à un rayon ionique plus faible ou plus élevé que l'élément initialement présent. D'autre part, le substituant peut s'insérer au niveau d'un site interstitiel lacunaire de la structure. Ce mécanisme d'insertion peut également modifier les paramètres de mailles.

## I.7. Applications des nanoparticules d'hématite

Les diverses propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer (magnétiques, électriques, optiques et réactivité) leur permettent une large gamme de domaines d'applications tels que le biomédical, le traitement des eaux, la catalyse, et capteurs de gaz, les accumulateurs lithium-ion, la décoration et les produits cosmétiques.

### **I.7.1 Applications catalytiques**

De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de nanoparticules d'oxydes de fer (magnétite, maghémite et hématite) comme catalyseurs dans plusieurs réactions chimiques en raison de leur grande réactivité de surface. Ces nanoparticules sont utilisées dans la synthèse de l'ammoniac, la désulfuration du gaz naturel, ainsi que l'oxydation des alcools [14.15 ].

### **I.7.2. Applications au traitement des eaux et l'environnement**

Les nanoparticules de fer sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées. Elles présentent un important potentiel d'adsorption et d'élimination des métaux lourds et de la matière organique, et un post traitement facilité par une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique [ 16.17.18].

### **I.7.3. Applications aux capteurs de gaz**

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés de matériaux capables de réagir et de nous avertir de la présence d'une espèce gazeuse (telle que CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Ceci est lié à la modification des propriétés des matériaux telles que la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. Les capteurs à base d'oxydes de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans ce domaine. En effet, la variation de la concentration d'un gaz présent dans le milieu ambiant induit une variation de sa conductivité électrique [19.20 ].

### ***I.7.4. Applications décoratives***

L'hématite et tous les autres oxydes de fer sont souvent utilisés dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramiques et de porcelaine, la couleur présentée par ces oxydes est due à leur phase cristalline [21.22 ].

### I.7.5. Applications optiques

L'efficacité antisolaires de crèmes contenant du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a été indirectement étudiée par les deux chercheurs Hoang-Minh *et al.* [23]. En effet, les auteurs ont examiné les propriétés optiques de transmission dans l'UV de crèmes formulées, à partir de différents types d'argiles contenant de l'hématite. Cette étude a montré l'efficacité du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en tant que composé actif dans les crèmes solaires.

## I.8. Méthodes d'élaboration des nanoparticules de l'hématite

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer. On distingue la voie solide et la voie liquide.

### I.8.1. Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [24.25]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont [26]:

- la taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large,
- les températures de frittage et celles de calcination sont élevées.

### I.8.2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

### a- La méthode sol-gel

Parmi les techniques de préparation des oxydes mixtes, le procédé sol-gel occupe une place très importante. Ce procédé est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel. Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales [27.28] au sein d'un liquide, le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

La structure des particules solides peut être de nature polymérique (moins étendues dans l'espace et plus compacts); elle dépend de la nature du cation ainsi que des conditions de synthèse.

Dans le procédé sol-gel, deux voies sont généralement utilisées suivant la nature du précurseur moléculaire :

- La voie organométallique : les précurseurs utilisés sont les alkoxydes moléculaires  $M(OR)_x$ .
- La voie inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (Nitrates, Chlorures, ...etc.).

### b- Synthèse par coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne méthode utilisée pour la préparation des oxydes mixtes. Elle a été développée par Eyraud et al [29]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et / ou de dioxydes.

### c- Synthèse hydrothermale

Cette méthode est utilisée depuis trente ans environ, pour élaborer des matériaux très divers et pour la réalisation des dépôts. Son principe consiste à introduire dans un autoclave des précurseurs solides, tels que les chlorures de fer hexa hydratés ou des nitrates

de fer nonahydraté, et un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique...etc. Le mélange est chauffé à une température comprise entre 100 et 350°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars (15Mpa) [30], l'hématite est alors formée, filtrée, lavée plusieurs fois par de l'eau distillée ou de l'éthanol puis séchée sous air à des températures inférieures à 100 °C pendant une durée qui peut atteindre 12 heures. Par contre lorsque les conditions opératoires citées ci-dessus ne sont pas respectées (valeurs inférieures à celles des conditions opératoires), la voie hydrothermale ne permet pas d'obtenir directement de l'hématite. Le produit intermédiaire formé est alors calciné à une température supérieure à 300 °C.

La synthèse hydrothermale permet d'obtenir des nanoparticules présentant différentes morphologies et une distribution de taille resserrée, en ajustant les conditions expérimentales. Cependant, cette technique n'est pas simple à mettre en œuvre car elle implique plusieurs opérations discontinues ou semi-continues nécessitant des durées assez longues. De plus, pour obtenir de l'hématite pure, le produit solide formé doit être soumis à un traitement thermique supplémentaire dans certains cas [31].

La méthode hydrothermale présente potentiellement, plusieurs avantages, telles que :

- Température de synthèse faible.
- Utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.
- est considéré comme une méthode potentielle pour la synthèse des oxydes mixtes à bas coûts de production.
- elle permet l'obtention de monocristaux.

## I.9 Les matériaux diélectriques

### I.9.1. Définition

Selon le modèle des bandes d'énergies, la matière devient diélectrique, c'est-à-dire mauvaise conductrice de l'électricité, quand les bandes de conduction et de valence sont séparées par une large bande d'énergie. Alors, un très petit nombre seulement d'électrons reçoivent, à température ordinaire, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction.

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas

conduire le courant électrique. À ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux; le verre et de nombreux plastiques [32 ].

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique.

## I.9.2 Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

### I.9.2.1. Propriétés diélectriques

#### a- La constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée  $\epsilon_r$ , est une propriété intrinsèque du matériau. Elle décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique et elle est liée aux phénomènes de polarisations des atomes ou des molécules constituants le milieu diélectrique [33 ]. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La permittivité relative peut être exprimée comme suit :

$$\epsilon_r = \epsilon' + j \epsilon'' \dots\dots\dots(1)$$

- $\epsilon'$  : la partie réelle de la constante diélectrique.
- $\epsilon''$  : partie imaginaire de la constante diélectrique.

La permittivité relative est définie par rapport à celle du vide par la relation (2) :

$$\epsilon_r = \epsilon' / \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \epsilon' = C_p \times S/e \quad \dots\dots\dots(2)$$

- $S$  : la surface des électrodes ( $m^2$ ).
- $e$  : l'épaisseur de l'échantillon diélectrique (m).
- $C_p$  : la capacité de matériau diélectrique en Faraday (F)
- $\epsilon_0$  : la permittivité absolue du vide ( $8.85.10^{-12}$  F/m)

### c- Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées  $\tan \delta$ , traduisent l'énergie dissipée par un matériau diélectrique soumis à une tension alternative. Cette énergie est de la forme  $V.I.\cos(\varphi)$ , dans cette expression,  $\varphi$  représente le déphasage entre la tension alternative appliquée  $V$  et l'intensité  $I$ .

Les pertes diélectriques des échantillons ont été déterminées en utilisant la relation :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \dots\dots\dots (3)$$

Où  $\tan \delta$  est la tangente de perte diélectrique, ou perte d'énergie du champ magnétique appliqué à l'échantillon [34 ].

### d- La résistivité ou la résistance d'isolement

La résistivité présente le caractère isolant d'un diélectrique sous un champ électrique statique. Pour un isolant parfait, cette grandeur est infinie (elle rend compte d'imperfections des matériaux diélectriques qui présentent une certaine conductivité ionique et électronique). La résistivité dépend de la température (qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges), de la tension appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau [35 ].

La résistivité électrique ( $\rho$ ) est déduite directement de la valeur de la résistance  $R$  par la relation :

$$R = \rho \times (e/S) \dots\dots\dots(4)$$

- $R$  : la résistance d'isolement ( $\Omega$ ) ;
- $e$ : l'épaisseur (cm) du diélectrique,
- $S$  : la surface de électrode ( $\text{cm}^2$ ) ;
- $\rho$ : la résistivité d'isolement ( $\Omega \text{ cm}$ ).

### d- La conductivité électrique

Elle résulte de déplacement des charges mobiles dans un matériau soumis à un champ électrique. La conductivité à courant alternatif d'un matériau diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_t = \sigma_{ac} + \sigma_{dc} \dots\dots\dots (5)$$

$$\sigma_{ac} = \epsilon \epsilon_0 \omega \tan\delta \dots\dots\dots (6)$$

- $\sigma_{ac}$  : la conductivité à courant alternatif,
- $\sigma_t$  : la conductivité totale.
- $\sigma_{dc}$  : la conductivité à courant continu.
- $\omega$  : fréquence angulaire ( $\omega = 2 \pi f$ ).

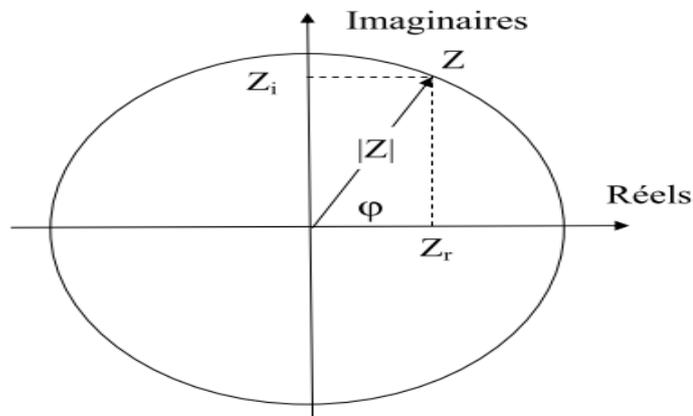
### I.9.2.1. Propriétés électriques : l'impédance

L'impédance électrique mesure l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant alternatif sinusoïdal. Sa définition est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif [ 36].

L'impédance Z correspond dans le plan complexe à un vecteur de longueur |Z| et faisant un angle  $\phi$  avec l'axe des réels (**Figure I.2**). Elle contient deux informations :

- Le rapport de la tension maximale par l'intensité maximale,
- Le déphasage existant entre la tension et le courant instantanés.

Ces deux grandeurs dépendent en général de la fréquence.



**Figure (I.2): Les coordonnées polaires montrant la relation entre les parties de l'impédance.**

Le module de l'impédance est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée **U** sur le courant résultant **I**.

$$(U=U_0 \exp(i\omega t)) \dots\dots\dots (7)$$

$$(I=I_0 \exp(i(\omega t + \varphi))) \dots\dots\dots (8)$$

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp(i\omega t + j\varphi)} = Z_0 \exp(-j\varphi) \dots\dots\dots (9)$$

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées cartésiennes par ses parties réelles ( $Z'$ ) et imaginaires ( $Z''$ ) avec

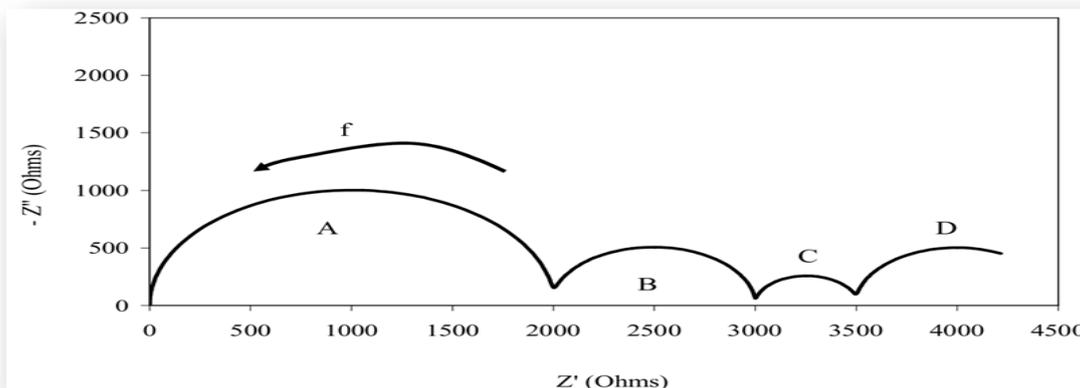
$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \dots\dots\dots (10)$$

Avec :

$$Z'(\omega) = |Z_0| \cos \varphi \dots\dots\dots (11)$$

$$Z''(\omega) = |Z_0| \sin \varphi \dots\dots\dots (12)$$

Les données rassemblées peuvent être visualisées comme diagramme de Nyquist [], représenté par la composante imaginaire de l'impédance en fonction de la composante réelle. Un spectre Nyquist de balayage en fréquence est représenté sur la **figure (I.3)**, il s'agit d'un diagramme Nyquist obtenu pour un oxyde.



**Figure (I.3): Diagramme de Nyquist d'un oxyde métallique**

Le diagramme des oxydes est généralement composé de quatre demi-cercles, chacun représente un phénomène. À chaque phénomène, correspond une constante de temps spécifique.

Les arcs des cercles A et B correspondent à des phénomènes liés aux hautes fréquences, ils sont attribués aux propriétés électriques des grains et les joints de grains. Tandis que, les arcs des cercles C et D observer dans le domaine de basses fréquences sont associés aux phénomènes de polarisations des électrons.

## I.10 Les mécanismes de polarisation

La polarisation est la création d'un dipôle électrique dans un matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. On distingue quatre types de mécanismes de polarisation (**figure (I.4)**).

### I.10.1 La polarisation électronique

Tous les matériaux diélectriques présentent le phénomène de polarisation électronique. Sous l'effet d'un champ électrique, les nuages électroniques se déplacent par rapport aux noyaux, et une polarisation électrique **P** apparaît.

Les électrons ont une faible inertie (masse) et réagissent très bien à des champs oscillants. Le mécanisme de polarisation électronique reste actif jusqu'à de très hautes fréquences ( $10^{16}$  à  $10^{17}$  Hz).

### I.10.2. La polarisation ionique

Soit un solide ionique formé des ions  $A^+$  et  $B^-$ : les ions  $A^+$  et  $B^-$  sont placés sur deux sous-réseaux. En absence du champ électrique appliqué, les barycentres des charges positives et négatives coïncident dans chaque maille et le moment dipolaire électrique est nul. Si un champ électrique  $\vec{E}$  est appliqué, les ions  $A^+$  et  $B^-$  se déplacent et un dipôle électrique apparaît dans chaque maille élémentaire.

### I.10.3. La polarisation d'orientation ou dipolaire

Elle est spécifique aux matériaux diélectriques polaires, les dipôles permanents s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En absence du champ, les

dipôles permanents sont orientés de façon désordonnée et la polarisation globale du matériau est pratiquement nulle.

### I.10.4. La polarisation d'interface

Elle est due aux différents défauts, où il peut y avoir accumulation de charges électriques (lacunes, centres d'impuretés, dislocations, interface de matériaux hétérogènes). Cette polarisation est caractérisée par un temps d'établissement long, il peut atteindre plusieurs minutes.

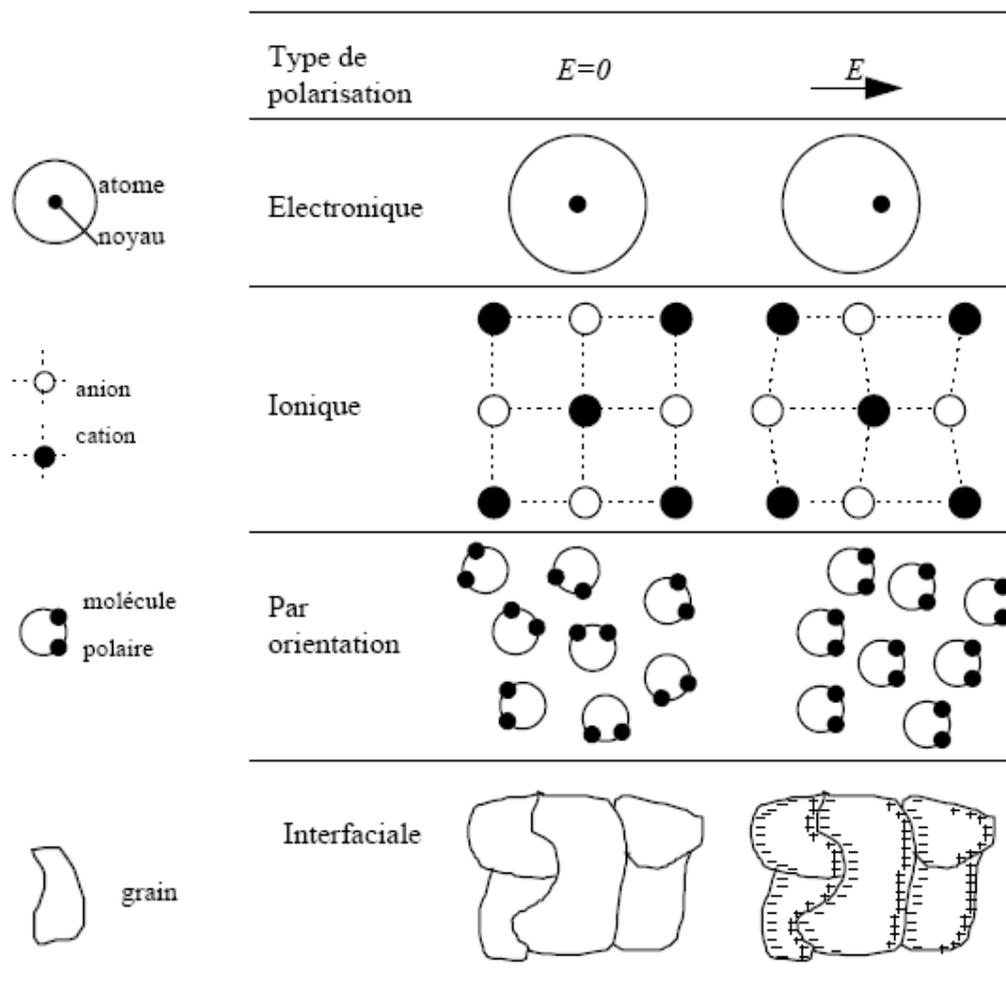


Figure (I.4): Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau diélectrique

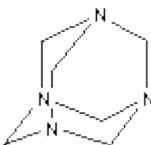
## Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous détaillerons le protocole d'élaboration utilisé dans la synthèse de nos poudres appelé « méthode hydrothermal ». La seconde sera consacrée à la présentation des différentes techniques physico-chimiques de caractérisation utilisées dans notre étude.

### II.1 Protocole de synthèse

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé hydrothermal dans l'élaboration des nanoparticules de l'hématite purs et celles dopées au cobalt. Les réactifs utilisés dans les différentes synthèses sont regroupés dans le tableau (II.1)

*Tableau (II.1): tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés :*

Nom Commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
chlorure de fer hydraté	$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	270.3	Solide	$\geq 99.0$
Nitrate de sodium	$\text{Na}(\text{NO}_3)$	84.99	Solide	<b>99.0</b>
Eau déionisée	$\text{H}_2\text{O}$	18,015	Liquide	
acide chlorhydrique.	$\text{HCl}$ (37%)	36,46	Liquide	<b>35</b>
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	Liquide	
Hexaméthylènetétramine (HMTA)		140.19	Solide	$\geq 99.0$
Nitrate de cobalt hexahydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	Solide	$\geq 98$

### *II.1.1. Protocole de synthèse de l'hématite $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Une masse de 4.84g de Chlorure de Fer hexa hydraté (FeCl<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O) est dissoute dans 30 ml d'eau dionisée, on y ajoute 5.21 g de nitrate de sodium (NaNO<sub>3</sub>). On maintient le mélange sous agitation jusqu'à dissolution complète des réactifs, on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl 37%) pour avoir un PH= 0.8.

Le mélange est transvasé dans des flacons hermétiques plongés dans un bain d'huile de silicone porté à 90°C pendant 3 heures. À la fin de la manipulation, un précipité de couleur orange est formé. Une étape rinçage avec l'eau distillée et de purification avec l'éthanol est nécessaire afin d'éliminer les nitrates et le sodium.

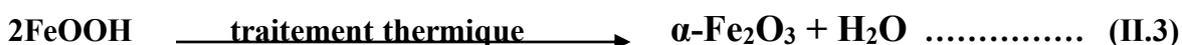
Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 100 °C, puis calciné à 600°C pendant 2 heures. Après broyage manuel, on obtient une poudre fine de couleur rouge.

### *II.1.2. Protocole de synthèse de l'hématite dopée avec du cobalt*

Lors de cette synthèse, nous avons utilisé une masse de 4.054 g de (FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O) mélanger avec une masse de 1.2 g d'hexaméthylènetétramine (HMTA), les réactifs sont dissout dans 30 ml l'eau dionisée avec agitation vigoureuse. Ensuite, une quantité de 2.32g (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O) est ajoutée à la première solution sous agitation pendant 30 minutes. La synthèse est effectuée dans les mêmes conditions que celles du  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure, le résultat de la manipulation est un précipité de couleur verte qui devient rouge après la calcination à 600 °C.

### **II.1.3. Le mécanisme réactionnel de formation de l'hématite**

On s'inspirant du mécanisme proposé par Abdulkadir et Aliyu (2013) qui ont utilisé la soude NaOH à la place des nitrates de sodium, nous avons proposé les réactions suivantes :



### II.2. Techniques de caractérisation

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes d'analyses physico-chimique était nécessaire.

#### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse et la caractérisation structurale des matériaux, soit à l'état massif ou sous forme de films minces. En outre, elle nous permet de connaître leur structure cristalline et identifier les phases existantes.

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG.

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (4)$$

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$  : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans (angle de diffraction).

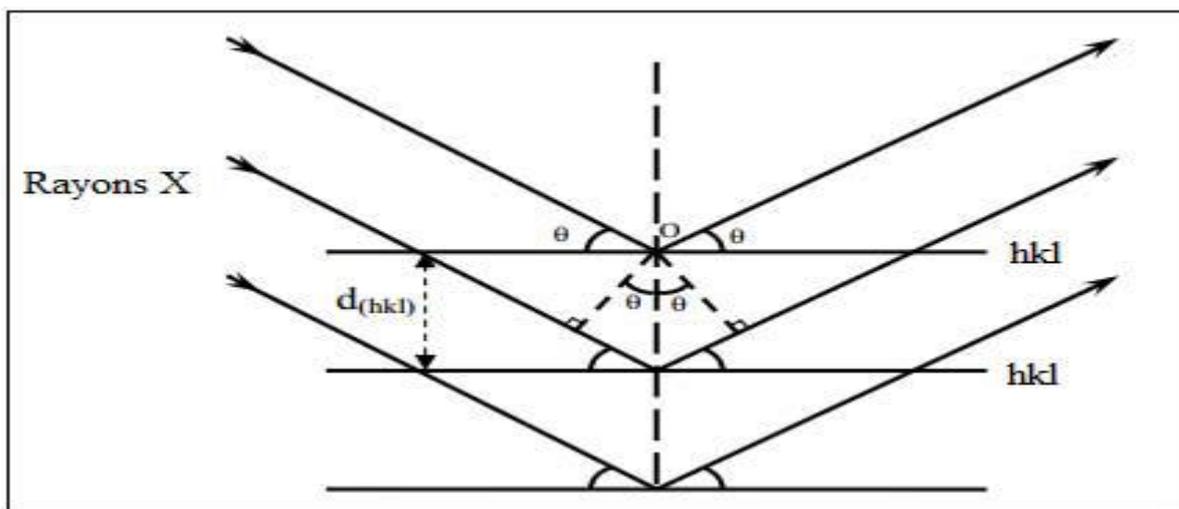
$d_{(hkl)}$  : Distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) du réseau cristallin.

$n$  : nombre entier.

La loi de DEBEY S cherrer [37 ;38 ] permet de relier directement les pics de diffraction à la taille moyenne des cristallites.

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta_{hkl} \quad (5)$$

- $D$  : diamètre moyen des cristallites.
- $\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic.
- $\theta$  : l'angle de diffraction de la raie (hkl).
- $k$  : le facteur de forme, sa valeur est comprise entre 0.89 et 1 (0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope) [39 ].



**Figure (II.1).** : Schéma illustrant la loi de Bragg

Le diffractomètre X'pert Pro MDR (compagnie Panalytical) utilisé pour nos caractérisations; équipé d'un tube radiogène en céramique à anticathode de cuivre d'une longueur  $\lambda_{CuK\alpha}$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). avec une configuration de type de Bragg Brentano( $\theta$ - $2\theta$ ).

Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de maille sont effectués à l'aide des logiciels X'Pert High Score.

### II.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le principe de la microscope électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires, rétrodiffusés et Auger, l'émission de rayons X, ....etc. la figure (II.2) présente une illustration schématique des principaux signaux utilisés pour l'imagerie (électrons) ou pour l'analyse élémentaire (rayon X) .

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon.

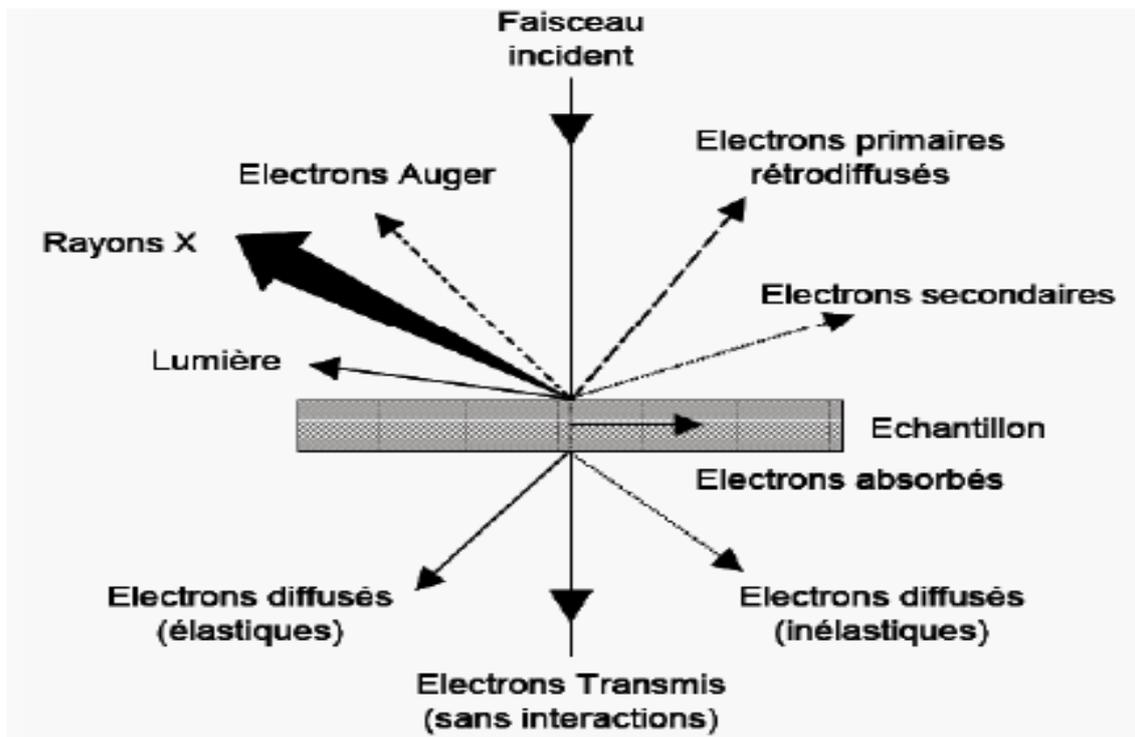


Figure (II.2). : Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Nos poudres ont été analysées à l'aide d'un microscope de type PHILIPS ESEM XL30 à filament de tungstène.

### II.2.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative, elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau. C'est une spectroscopie d'absorption qui s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $\ell$  contenant une espèce absorbante.

L'intensité du rayon transmise  $I$  est donnée par la loi de Beer-Lambert dans l'équation (6).

$$A = - \text{Log} (I / I_0) \dots \dots \dots (6)$$

$I_0$  : l'intensité incidente

$I$  : l'intensité transmise

### a- Préparation des échantillons

Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision ( $10^{-4}$  g) puis dispersés dans de l'éthanol sous ultrasons pendant 10 min afin de dissoudre les grains de la poudre. La concentration des solutions utilisées dans les mesures est de  $10^{-4}$  mol/l.

### b- Détermination de l'énergie de gap $E_g$

L'énergie de gap correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) (équation de Trauc (7)) [40]. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe sur l'axe des abscisses donne la valeur de l'énergie de gap. Les relations permettant le calcul de  $(\alpha h\nu)^2$  et ( $h\nu$ ) sont rassemblées dans le tableau (II.4.3). a été estimé à l'aide de l'équation de trauc [ 41].

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (7)$$

**Tableau (II.2): Relations permettant le calcul du coefficient d'absorption ( $\alpha$ )**

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(8)$	$\alpha$ : coefficient d'adsorption $h$ : constante de plank ( $6.626 * 10^{-34}$ ) $\nu$ : fréquence d e radiation $A$ : Absorbance $n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct $h\nu$ : énergie du photon (ev)
$\alpha = \frac{(1 - R')^2}{R'} \dots\dots\dots (9)$	$R' = \frac{R}{100}$
$R' = \frac{R}{100} \dots\dots\dots (10)$	R c'est la réflexion
$R = 1 - \left[ \frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(11)$	$T$ : Transmittance $A$ : Absorbance

## Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode transmission et absorption.

### II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse qualitative non destructive, elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. L'énergie absorbée provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule, ce processus est appelé excitation. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations d'élongation) et les angles (vibrations de déformation). En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Les pastilles utilisées pour cette étude ont été obtenues en mélangeant 1mg de la poudre de l'oxyde de fer avec 100mg de KBr [ 42].

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre **BRUCKER IFS EQUINOX 55**.

### II.3. Spectroscopie d'impédance

Cette méthode consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence large. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, on en déduit l'impédance de l'échantillon. Elle permet de mesurer l'impédance électronique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

L'impédance peut être décrite comme une quantité composée d'une partie réelle et une partie imaginaire [43.44].

$$Z' = R_s \dots\dots\dots (12)$$

$$Z'' = \frac{R_s}{\tan\delta} \dots\dots\dots (13)$$

Avec :

- $Z'$  : la partie réelle de l'impédance  $Z$ .
- $Z''$  : la partie imaginaire de l'impédance  $Z$ .
- $\tan \delta$  : les pertes diélectriques.
- $R_s$  : résistance en série.

La spectroscopie d'impédance électrique permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de «  $-Z''(\omega)$  et  $Z'(\omega)$  » pour différentes valeurs de «  $\omega$  ». Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (**figure III.3**).

L'impédance  $Z$  d'un solide se réduit à une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure pour un isolant parfait. Dans le cas d'un semi-conducteur, le circuit équivalent comprend une résistance et une capacité en parallèle d'où :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \dots\dots\dots(14)$$

La représentation de Nyquist de la figure (**III.3**) est un demi-cercle de rayon  $r/2$  et de centre  $(r/2, 0)$ .

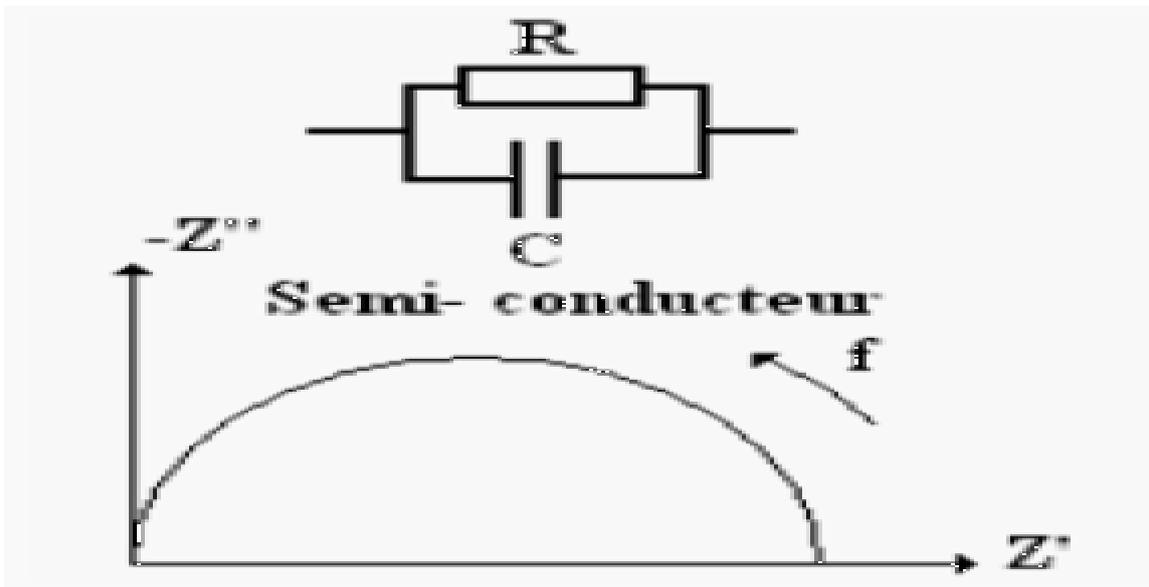


Figure (II.3.) : Diagrammes de Nyquist pour un semi-conducteur

### II.4.Préparation de l'échantillon

Les pastilles sont obtenues par compactage d'une masse d'environ de 0.8g de poudre sous une pression de 20 KN ensuite, on applique une couche mince de la laque d'argent sur les deux surfaces des pastilles. L'ensemble est séché dans l'étuve à une température de 100°C pendant 30 minutes.

Ce dernier chapitre est consacré à la représentation, la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus (caractérisation structurale, optique, diélectrique et caractérisation par spectroscopie d'impédance).

### III. 1.Caractérisation structurale des poudres

#### III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de diffraction des rayons X obtenus pour les deux échantillons étudiés (hématite pure et hématite dopée avec du cobalt) sont présentés sur la figure (III.1). XPER HIGH SCORE est le logiciel utilisé pour l'identification des phases.

Les diffractogrammes d'analyses des échantillons présentent des pics fins sans pics relatifs aux phases secondaires. Les résultats obtenus, permettent d'indexer toutes les raies sur la base de paramètres d'une maille rhomboédrique de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de groupe d'espace R3C (JCPDF fichier 33-0664) [45]. Cependant, tous les sommets sont légèrement décalés vers des valeurs  $2\theta$  pour l'hématite dopée avec le cobalt par rapport à l'hématite pure, ce qui est due au faible rayon de cobalt comparé au fer.

$$(r_{\text{Fe}^{+3}} = 0.645 \text{ \AA} \text{ et } r_{\text{Co}^{+3}} = 0.61 \text{ \AA}).$$

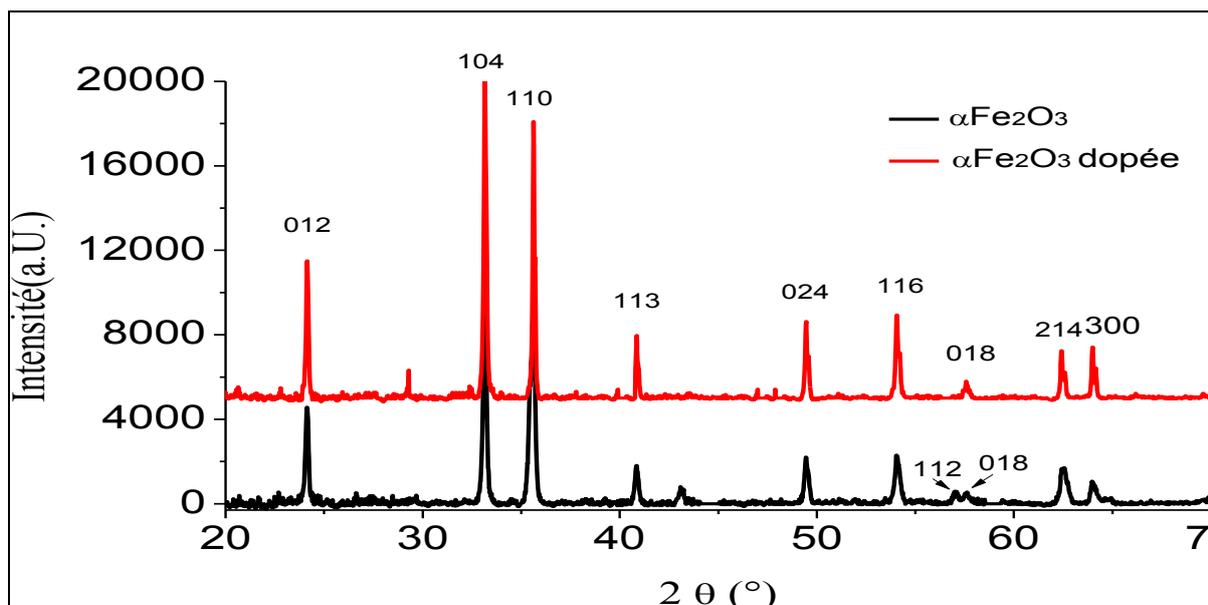
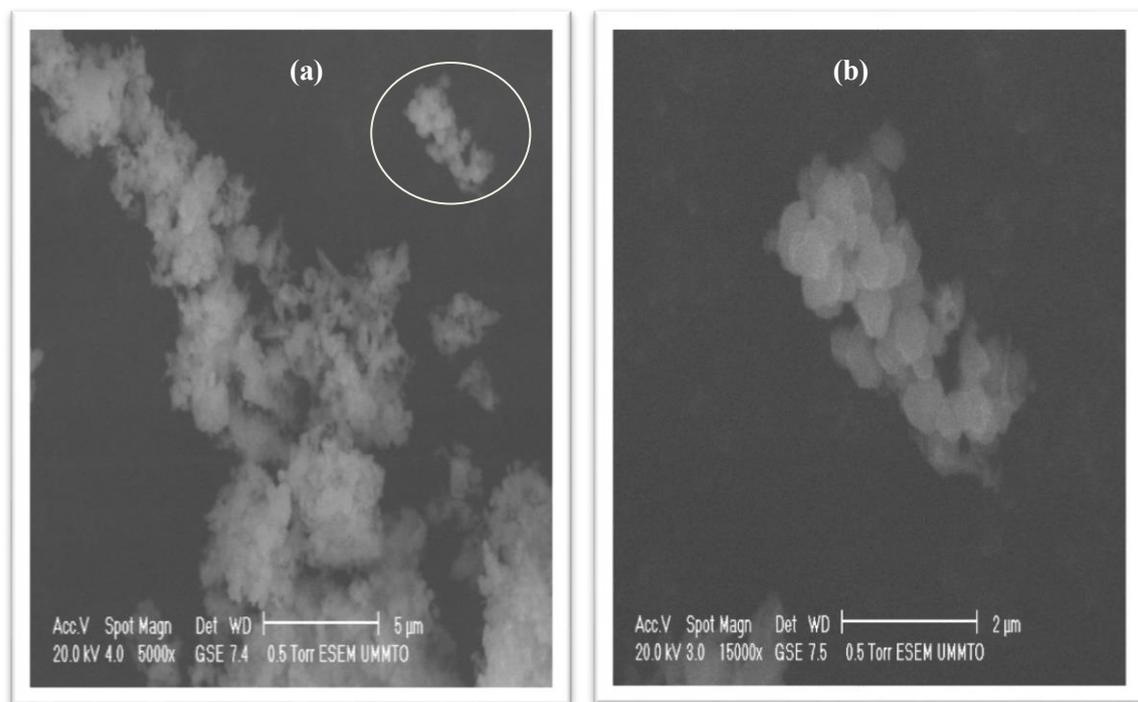


Figure III.1 : Diffractogrammes d'analyses par diffraction de rayons X des poudres  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pure et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopée avec du cobalt.

La taille moyenne des nanoparticules est estimée à l'aide de la relation de Debby-Scherrer, elle est de l'ordre de 65.088 nm pour les nanoparticules  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pures et 72.489 nm pour les nanoparticules  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopées avec le cobalt, cela explique une meilleure cristallinité pour l'hématite dopée engendré par une croissance de grain en comparaison avec l'hématite pure.

### III.1.2. Caractérisation morphologique

La figure (III.2) représente les résultats des observations par le MEB effectuées sur des nanoparticules ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La figure (III.2.a) révèle la formation d'une poudre fine de l'hématite pure bien dispersée. Par ailleurs, la figure (III.2.b) qui est un grossissement effectué sur une région de la figure (III.2.a) met en évidence le caractère nanométrique des particules synthétisées, leur diamètre est au voisinage de 500 nm. Quant à la poudre dopée avec du cobalt la résolution de l'appareil nous a permis de prendre des micrographies inexploitable.



**Figure III.2.: Micrographie par MEB (a) la poudre d'hématite pure, (b) grossissement d'une région de la figure (III.2.a)**

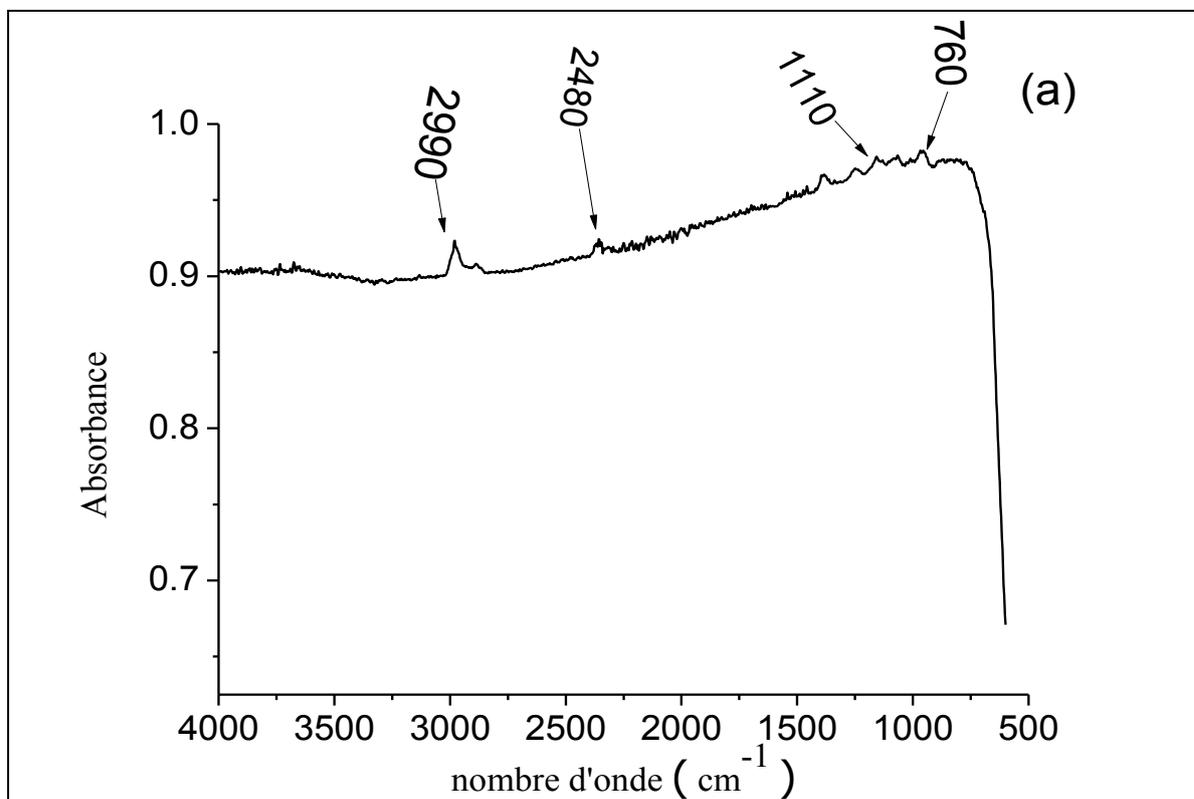
### III.1. 3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge :

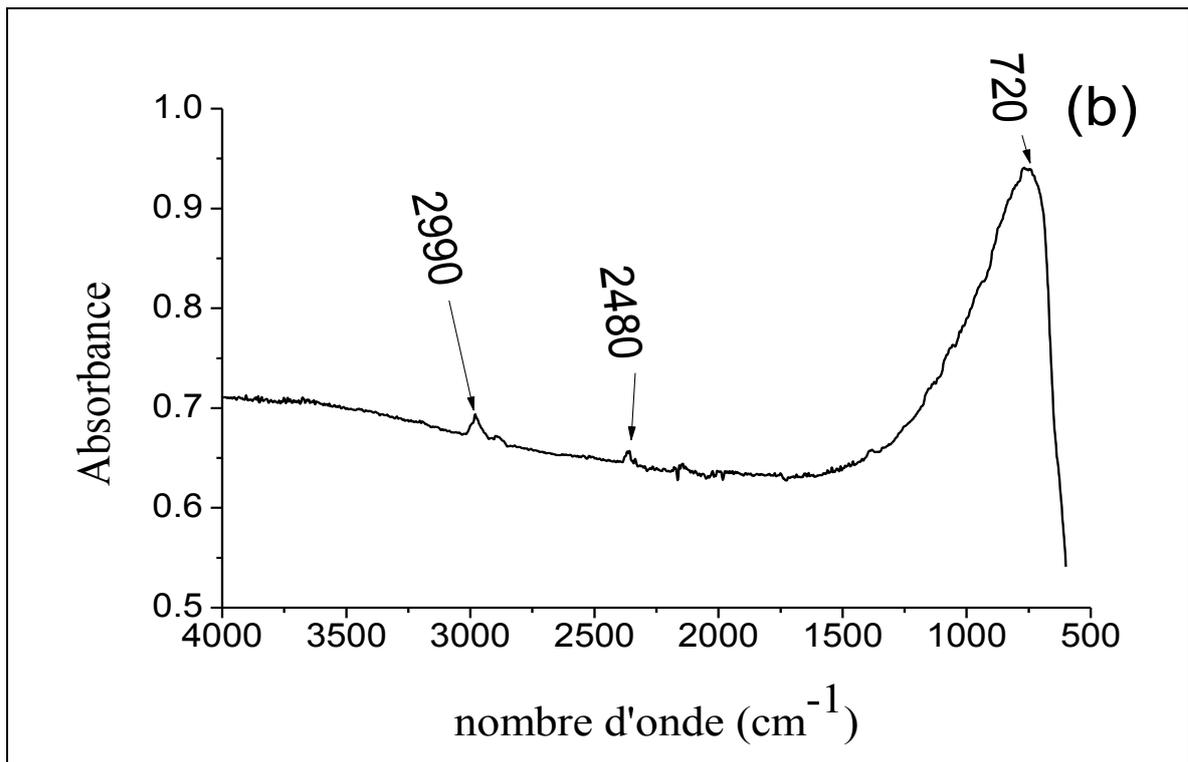
Les figures **III.3 (a et b)** représentent les spectres de la spectroscopie infrarouge (FT-IR) dans la gamme de nombres d'ondes ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) des deux échantillons ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopée).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  montre l'apparition d'une bande située à  $2990 \text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de vibration d'allongement et de flexion de la liaison O-H. Elle suggère la présence d'une très faible quantité d'eau libre et adsorbée sur la surface des échantillons. En outre, un pic à  $760 \text{ cm}^{-1}$  peut attribuer à l'étirement entre le fer et l'oxygène dans l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

La bande d'absorption de la liaison CO est observée à  $2480 \text{ cm}^{-1}$ , la présence de ce pic peut être traduite par la présence d'impuretés due à la déposition des gaz carboniques sur les poudres lors de la calcination. On remarque également l'apparition d'une autre bande au voisinage de  $1110 \text{ cm}^{-1}$  qui est due à la vibration en mode cristallin de la liaison Fe-O qui caractérise l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

L'étirement Co-O-Fe est indiqué par la bande d'absorption située  $720 \text{ cm}^{-1}$  dans les nanoparticules  $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$  comme la figure **(III.3.b)** l'indique, des observations similaires ont été constatées dans la littérature [46] ; Ce qui explique l'interaction entre les ions de cobalt et l'hématite [47.48].





**Figure (III.3) :** spectres Infrarouge des poudres (a)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ; (b)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopée avec du cobalt

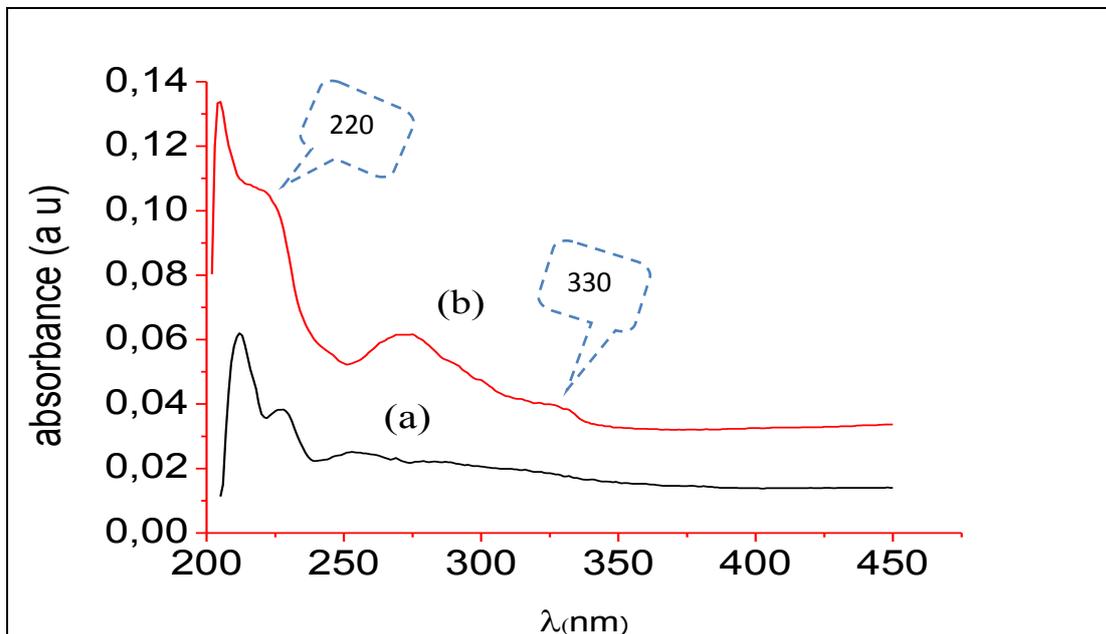
### III.2. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible

#### III.2.1. Analyse d'absorbance

Les échantillons ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV/Visibles. La figure (III.4.) présente les spectres d'UV -visible de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pure et  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopée. On remarque que tous les spectres révèlent un pic d'absorbance à une longueur d'onde voisine de 220 nm, cette longueur d'onde confirme la formation de l'hématite d'après Marusak *et al* [49.50].

On remarque également que le bord d'absorption se prolonge vers la région du visible (bande observée à 330 nm) en présence du cobalt dans les nanoparticules, ce qui est probablement dû au transfert d'électron la bande de valence (les orbitales non-liantes 2p de l'oxygène) vers la bande de conduction (niveau  $e_g^\beta$  du fer). Par ailleurs, le spectre

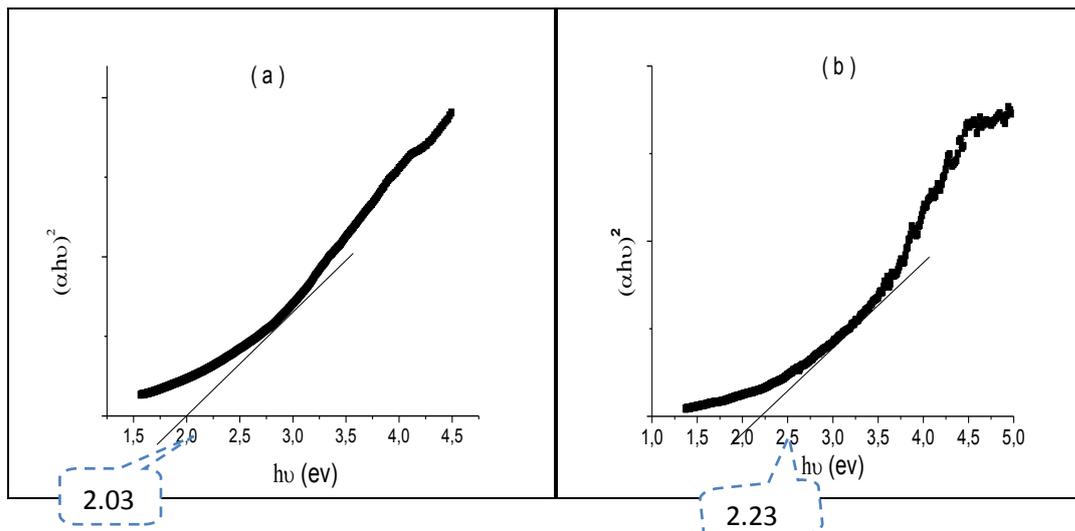
d'absorption relatif à l'hématite dopée avec du cobalt montre un décalage des pics d'absorption vers les valeurs de longueurs d'ondes plus petites.



*Figure (III.4). : Spectres UV- Visible des poudres (a)- hématite pure. (b)- hématite dopée avec du cobalt.*

### **III.2. Détermination de l'énergie du gap**

L'énergie du gap est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . La valeur de la bande interdite est égale à la valeur trouvée par l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses. Les résultats sont représentés sur la figure (III.5).



**Figure (III.5) : Représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$  (a)-  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ; (b) -  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopée**

À partir de l'extrapolation des courbes on a déterminé les énergies de gap de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopée, qui sont respectivement 2.03 eV et 2.23 eV.

L'augmentation apparente de  $E_g$  pour l'hématite dopée avec le cobalt est expliquée par la diminution des porteurs de charge dont le dopage en cobalt. Ces résultats concluent à un élargissement de la bande interdite révélé dans les spectres d'absorption.

### III.3. Caractérisation diélectrique

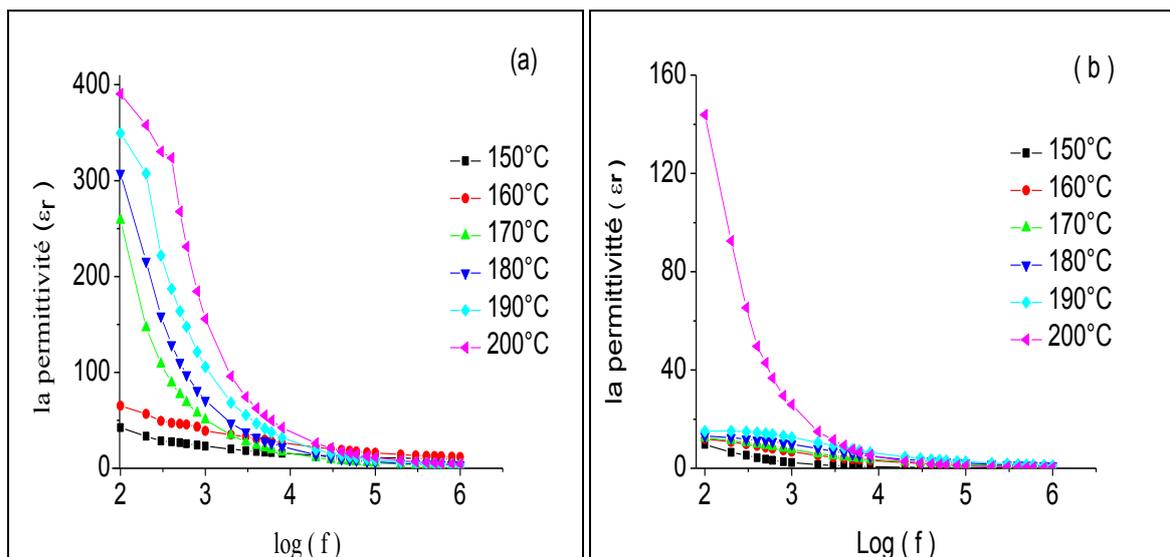
#### III.3.1. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

La figure (III.6) montre la variation de la constante diélectrique, en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué pour les différentes valeurs de température (150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C). On observe une décroissance remarquable des valeurs de la constante diélectrique avec l'augmentation de la température pour les deux poudres.

Aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, et à la non-homogénéité de la structure diélectrique (distribution inter-granulaire, la distribution des pores, autrement dit présence de porosité), ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale. La source de cette polarisation est l'existence de lacunes d'oxygène et des interstitiels de Fer dans le  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanométrique.

Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter, il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique ainsi aucune énergie n'est perdue dans le milieu [51.52]. Donc, on peut dire qu'aux plus basses fréquences, la polarisation contribue à une valeur élevée de la permittivité relative  $\epsilon_r$ . Lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par la polarisation disparaissent les unes après les autres, donc la permittivité décroît avec la fréquence [53]. Alors la variation de la permittivité est due généralement à la présence de joints de grains qui influent de manière significative sur la valeur de la permittivité.

D'après la figure (III.6.b), on constate que la constante diélectrique de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pure à basses et à hautes fréquences est très élevée par rapport à celle de l'hématite dopée, ce qui peut être expliqué par le fait que le cobalt réduit la polarisation de la charge d'espace en diminuant le nombre de défauts.



**Figure (III.6) : Variation de la permittivité en fonction de la fréquence pour les poudres**  
**(a) hématite pure ; (b) hématite dopée avec le cobalt**

### III.3.2. Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La figure (III.7.) représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les différentes températures étudiées.

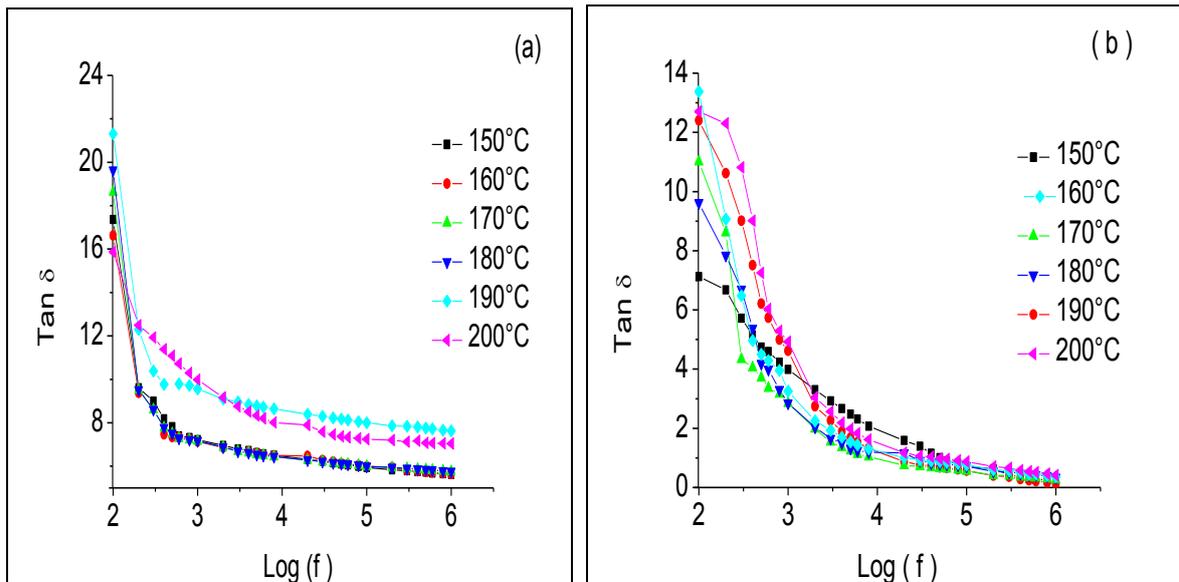
Sur la figure (III.7.b), on constate que l'évolution des pertes diélectrique en fonction de la fréquence pour les diverses températures est similaire à celle de la permittivité pour l'échantillon dopé. En outre, la figure (III.7.a) montre que les pertes diélectriques à basses

fréquences et à fréquences modérées prennent des valeurs relativement élevées pour les nanoparticules  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pure. Cela est peut-être dû à la contribution des sauts d'ions et des pertes de conduction, ou à la présence de tous les types de polarisation électroniques, ionique, d'orientation et de charge d'espace qui résume la diminution de la fréquence des porteurs de charges.

Quand la fréquence de champ appliqué est basse par rapport à la fréquence du saut d'électrons entre les ions ferrique sur les sites octaédrique adjacents, l'électron suit le champ appliqué. En effet, la perte est à son maximum [54].

Par contre, ces pertes diélectriques diminuent considérablement avec l'augmentation de la fréquence pour atteindre une valeur quasiment nulle à des fréquences élevées (pour la poudre hématite pure). Ce comportement peut être attribué au fait qu'à des températures (150°C à 190°C), la perte de conduction est minimale tandis qu'à hautes températures (200°C) les pertes de conduction augmentent en raison de l'augmentation de la conductivité.

Pour l'hématite dopée avec le cobalt (figure (III.7.b)), les pertes diélectriques à basses fréquences et à fréquences modérées prennent des valeurs relativement élevées. Cela peut toujours s'expliquer par la contribution des sauts d'ions et des pertes de conduction ou à la présence de tous les types de polarisation électroniques, ionique, d'orientation et de charge d'espace. Si on compare les figures (III.7.a) et (III.7.b) on constate la diminution des pertes diélectriques après le dopage avec le cobalt. Ceci est probablement dû à la limitation de la conductivité qui est due à la réduction des défauts aux joints de grains et aussi à l'augmentation de la résistivité.



**Figure (III.7).** : Variation de pertes diélectrique en fonction de la fréquence pour les poudres ; (a) hématite pure (b) hématite dopée avec du cobalt.

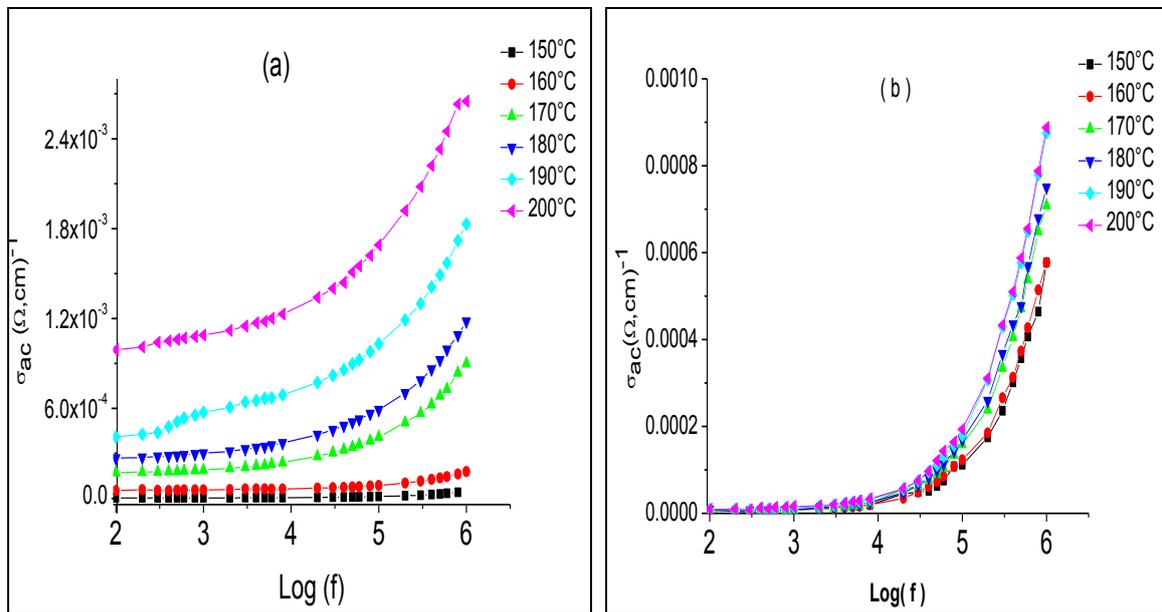
### III.3. Variation de la conductivité ( $\sigma_{ac}$ ) en fonction de la fréquence

La figure (III.8) montre la variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour les différentes températures. Elle montre que la conductivité à courant alternatif ( $\sigma_{ac}$ ) augmente progressivement avec l'augmentation de la fréquence du champ alternatif appliqué dans le cas des deux échantillons. Il a été largement rapporté dans la littérature que la conductivité AC augmente progressivement avec l'augmentation de la fréquence du champ alternatif appliqué, car l'augmentation de la fréquence augmente la migration des électrons. Ceci s'explique par le fait de l'augmentation de saut des porteurs de charges.

On remarque également sur la figure (III.7.b) que la conductivité de la poudre d'hématite dopée avec du cobalt diminue comparant à la poudre de l'hématite pure, cela peut être expliqué par la réduction des défauts engendrée par l'incorporation des ions de cobalt dans le réseau cristallin de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), et par l'augmentation de la résistivité Selon Jonscher [55].

Il est connu que, la diminution de la taille des grains conduit à un plus grand nombre de joints de grain isolants qui réduisent le flux d'électrons et qui agissent comme une barrière à leur conduction en revanche, l'augmentation de la conductivité électrique

est due à l'augmentation de la mobilité et de la fréquence des sauts des porteurs de charges avec l'augmentation de la température.



**Figure III. 8 :** La variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour les poudres hématite pure (a) et dopé par le cobalt (b)

### III.4. Caractérisation électrique

#### III.4.1. Variation des parties réelle et imaginaire ( $Z'$ et $Z''$ ) en fonction de la fréquence

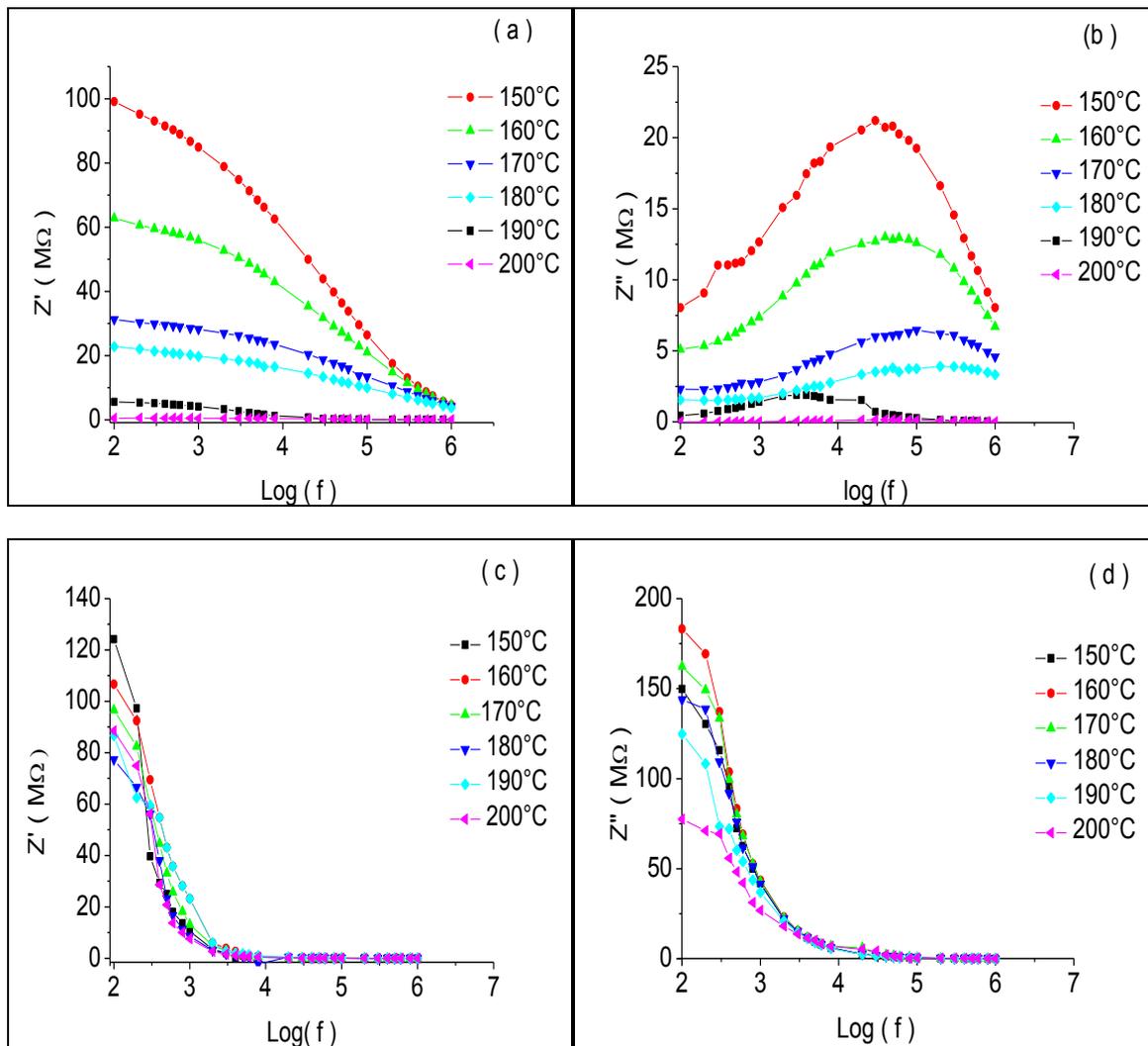
La figure (III.9) montre que la partie réelle de l'impédance  $Z'$  diminue (la conductivité augmente) en fonction de la fréquence et de la température et elle remarque qu'elle converge vers une valeur proche de zéro au-delà de 40 (KHz). Cela explique un relâchement des charges d'espace (ne peuvent pas suivre le champ électrique) ce qui est en accord avec l'évolution des valeurs de la conductivité figure (III.8).

La diminution de  $Z'$  est due aussi au fait que la région de basses fréquences correspond à une résistivité élevée en raison de l'efficacité des joints de grains.

Sur la figure (III.9.b) on enregistre des pics de relaxation pour toutes les températures, avec un déplacement de ces pics vers les hautes fréquences quand la température augmente pour l'hématite pure. Ceci est accompagné par un élargissement des pics et la diminution de leur hauteur, ce qui indique un processus de relaxation diélectrique activé thermiquement dans les nanoparticules  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [56]. L'élargissement significatif des pics

avec l'augmentation de la température suggère que le processus de relaxation du matériau dépend de la température.

En outre, les figures (III.9 c et d) révèlent une augmentation des valeurs de  $Z'$  pour l'échantillon hématite dopée avec le cobalt, cela peut être attribué à l'augmentation des limites des grains avec le dopage et au fait que les joints de grains sont résistifs dans la nature. On remarque aussi que la variation de la partie imaginaire de l'impédance ( $Z''$ ) montre une diminution remarquable pour les hautes fréquences cela est quasiment semblable à la partie réelle [57].



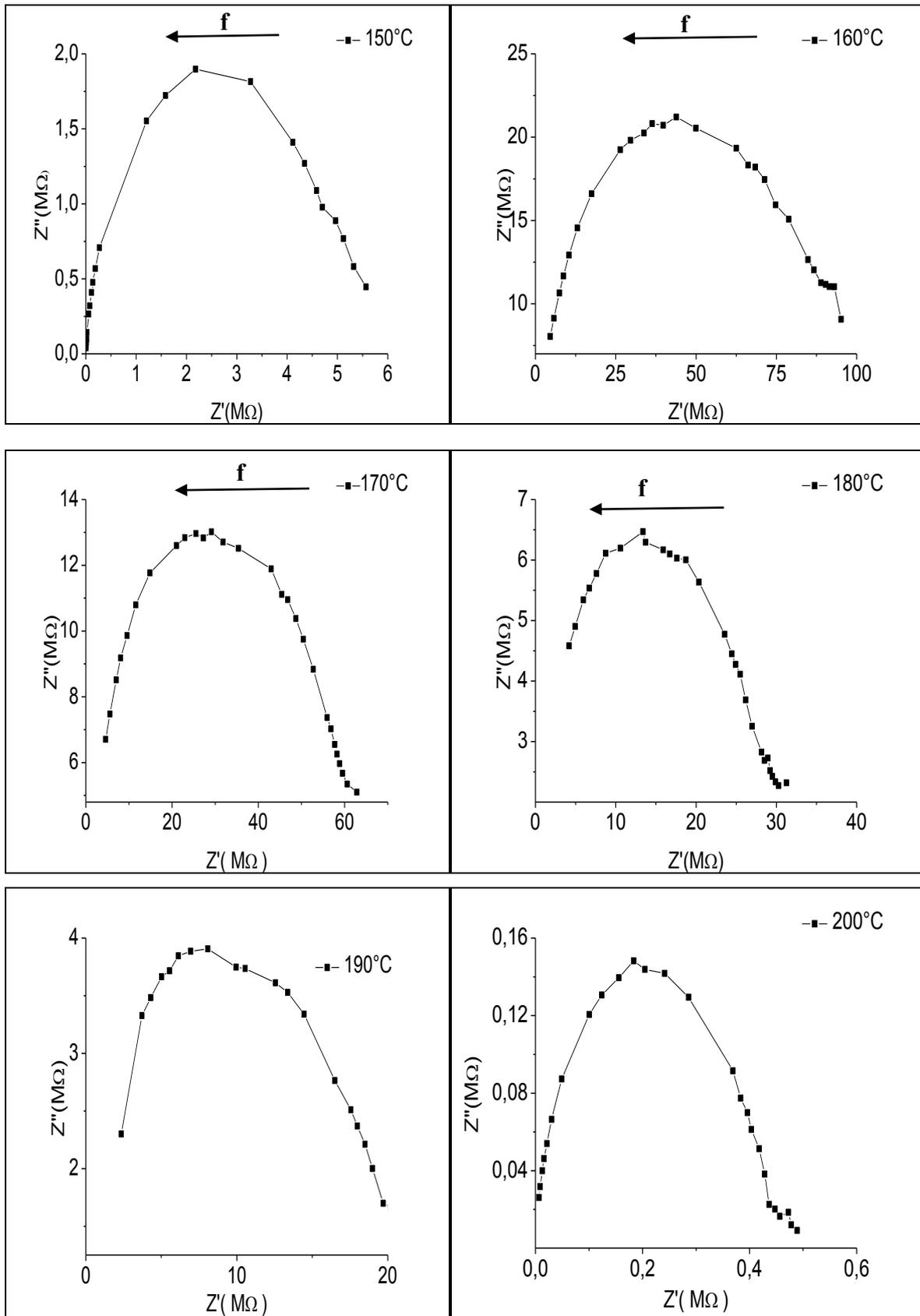
**Figure (III.9):** La variation de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence pour les poudres hématite pure (a et b) et dopée (c et d).

### *III.4.2. Variation de la partie imaginaire $Z''$ en fonction de la partie réelle $Z'$ :*

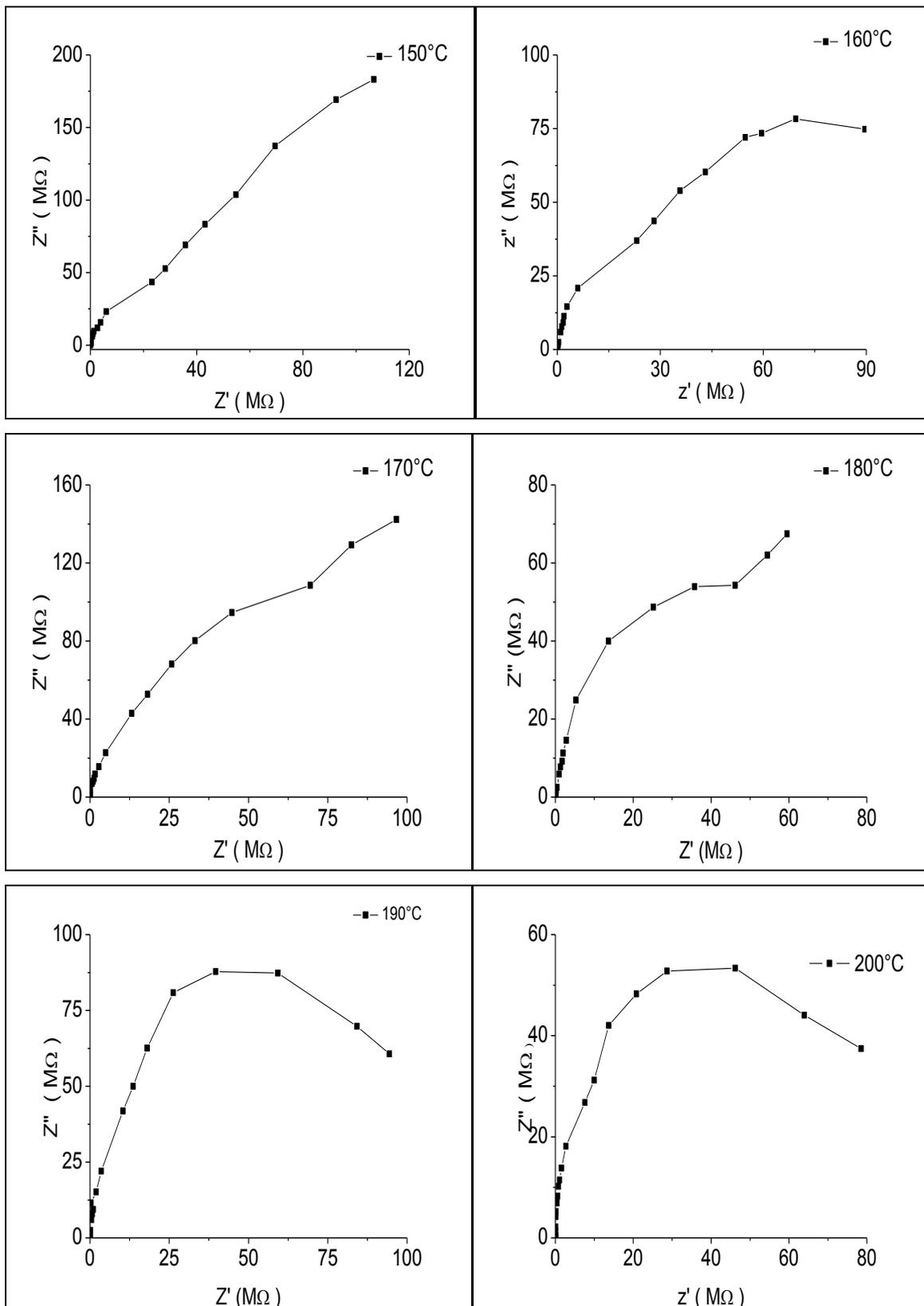
Les figures (III.10; III.11) montrent l'évolution de  $Z''$  en fonction de  $Z'$  pour les différentes températures étudiées (150°C ; 160°C ; 170°C ; 180°C ; 190°C ; 200°C).

On enregistre l'apparition d'un demi-cercle engendré par des grains semi-conducteurs dans la région des hautes fréquences et par des joints de grains isolants dans la région des basses fréquences pour l'hématite pure. Tandis que les échantillons dopés présentent un comportement semi-circulaire juste pour la température de 190°C et 200°C, ce qui suggère la prédominance de la résistance des joints de grains sur la résistance des grains dans les échantillons dopés [58].

Pour la poudre hématite pure chaque demi-cercle de représentation Nyquist correspond à une réponse électrique. Par conséquent, la contribution des joints de grains devient prédominante sur les contributions des grains [59]. Il a été rapporté dans la littérature que la résistivité d'un matériau poly cristallin augmente en général avec la diminution de la taille des grains. L'arc en demi-cercle à des températures élevées est attribué à la présence de joints de grains ; en raison d'une combinaison en parallèle de la résistance des joints des grains et la capacité. Ce comportement de demi-cercle peut être généré à partir de plusieurs facteurs tels que l'orientation du grain, la distribution de la taille des grains et des joints de grains, ainsi que la répartition des défauts atomiques [60].



*Figure (III.10) : Évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures pour l'hématite pure*



(Figure III.11) : Évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures pour l'hématite dopée.



## Conclusion générale :

---

Au cours de notre travail, nous avons utilisé la méthode hydrothermale dans la synthèse des nanoparticules de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure, ainsi que des nanoparticules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée avec du cobalt (Co<sup>+2</sup>). Afin, de mettre en évidence la formation de ces nanoparticules, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques à savoir ; la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie IRTF, la spectroscopie UV-Visible et la diffraction des rayons. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électriques et diélectriques de ces deux nanomatériaux. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquence allant de 100 Hz à 1MHz, pour différentes températures (150-160-170-180-190 et 200°C).

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X ont montré que les nanoparticules se cristallisent dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace R3C. Nous avons obtenu des pics fins sans pics relatifs aux phases secondaires. La substitution des ions Co<sup>+2</sup> dans la maille cristalline a été mise en évidence par le décalage des pics vers les petits angles de Bragg. Ce qui s'est traduit par l'augmentation du volume de la maille cristalline, ce résultat est en accord avec les valeurs des rayons ioniques des éléments ( $r_{Fe^{+3}} = 0.645 \text{ \AA}$  et  $r_{Co^{+2}} = 0.78 \text{ \AA}$ ). La taille moyenne des nanoparticules est estimée à l'aide de la relation de Debye-Scherrer, elle est de l'ordre de 65.088 nm pour les nanoparticules  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pures et 72.489 nm pour les nanoparticules  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées avec le cobalt.

La caractérisation par spectroscopie électronique à balayage a révélé la formation d'une poudre très fine bien dispersée et une taille de nanoparticule d'environ 500 nm.

La caractérisation par la spectroscopie IRTF a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques de l'hématite. On a remarqué l'apparition de deux bandes situées à 2990 et à 1485 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques des vibrations de valence de la liaison O-H. Un pic à 720 cm<sup>-1</sup> a été également observé, ce dernier a été attribué à l'étirage entre le fer et l'oxygène dans l'hématite. On a remarqué également l'apparition de deux autres bandes au voisinage de 1030 et 1110 cm<sup>-1</sup>, elles sont probablement causées par la vibration de déformation de la liaison Fe-O cristallins dans l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'incorporation du cobalt dans la structure a été confirmée par la bande d'absorption située entre 700 et 760 cm<sup>-1</sup>, qui est relative à l'étirement Co-Fe-O.

## Conclusion générale :

---

Les résultats de l'étude des propriétés optiques (UV-Visible) a confirmé la formation de l'hématite par la présence d'un pic d'absorbance au voisinage de 240 nm. Nous avons constaté également l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine du visible (340 nm) dans le spectre des nanoparticules dopées, nous l'avons attribué aux transferts de charges entre le cobalt (bande de conduction) et le l'oxygène (bande de valence). Un décalage des pics d'absorbance vers les petites longueurs d'ondes a été révélé pour l'échantillon dopé, ce décalage a été expliqué par l'augmentation des valeurs des énergies du gap qui ont été déterminées graphiquement (2.03 eV pour le  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2.23 eV pour le  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée).

L'étude des propriétés diélectriques des nanoparticules a révélé une diminution de la constante diélectrique, des pertes et de la conductivité diélectrique avec l'incorporation du Co<sup>+2</sup>. Ceci a été expliqué par le fait que le cobalt réduit le nombre de défauts aux joints de grain ainsi il diminue la polarisation des charges d'espaces. De plus, on constate une augmentation de toutes les caractéristiques diélectriques avec l'augmentation de la température.

Les mesures de l'impédance des deux échantillons a montré que Z' diminue en fonction de la fréquence et de la température, en plus elle converge vers zéro au-delà de 40 KHz, ce qui a été attribué au relâchement des charges d'espace. Un pic de relaxation a été enregistré pour l'hématite pure, il se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Ceci est accompagné par un élargissement des pics et la diminution de leur hauteur, ce qui a été expliqué par un processus de relaxation diélectrique activé thermiquement dans les nanoparticules. On outre, nous avons constaté que Z' augmente pour l'échantillon d'hématite dopée avec le cobalt, cela a été attribué à l'augmentation des limites des grains avec le dopage.

Les diagrammes de Nyquist Pour toutes les températures (150°C à 200°C) montrent l'apparition d'un demi-cercle engendré par des grains semi-conducteurs dans la région des hautes fréquences et par des joints de grains isolants dans la région des basses fréquences pour l'hématite pure. Tandis que les échantillons dopés ont présenté un comportement semi-circulaire pour les températures inférieures à 190°C, ce qui suggère la prédominance de la résistance des joints de grains sur la résistance des grains dans les échantillons dopés.

- [1] H.M.Fan,G.J.You,Y.Li,Z.Zheng,H.R.Tan,Z.X.Shen,S.H.Tang, Y.P. Feng, (Shape Controlled Synthesis of Single-Crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Nanocrystals and Their Tunable Optical Properties) *JournalofPhysicalChemistryC*113(2009)9928–9935.
- [2] L.M.Song,S.J.Zhang,B.Chen,J.J.Jia, (A hydrothermal method for preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes and their catalytic performance for thermal decomposition of) *ColloidsandSurfacesA: Physicochemical andEngineeringAspects*360(2010)1–5.
- [3] D.F.Peng,S.Beysen,Q.Li,Y.F.Sun,L.Y.Yang,( Hydrothermal synthesis of monodisperse  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal platelets)*Particuology*8(2010) 386–389.
- [4] H.Jiao,G.S.Jiao, Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles *MaterialsLetters*63(2009)2725–2727.
- [5] Y.Y.Sun,G.Z.Guo,B.H.Yang,W.Cai,Y.Tian,M.H.He,Y.Q.Liu,(One-step solution synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles at low temperature)*Physica B*406(2011)1013–1016.
- [6] S.M.Red,( Synthesis of ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by sol–gel method and their application in dye-sensitized solar cells) *MaterialsScienceinSemiconductorProcessing*13 (2010) 417–425.
- [7] K.He,C.Y.Xu,L.Zhen,W.Z.Shao, Fractal growth of single-crystal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: From dendritic micro-pines to hexagonal micro-snowflakes *MaterialsLetters*62(2008) 739–742.
- [8] B.Tao,Q.Zhang,Z.Z.Liu,B.Y.Geng,( Cooperative effect of pH value and anions on single-crystalline hexagonal and circular  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorings *Materials Chemistryand Physics* 136(2012) 604–612.
- [9] E.Darezereshki,F.Bakhtiari,M.Alizadeh,A.Behradvakylabad, M. Ranjbar, Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles *MaterialsScienceinSemiconductorProcessing*15 (2012) 91–97.
- [10] . Z.H.Zhang,Md.F.Hossain,T.Takahashi, Fabrication of shape-controlled  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application *MaterialsLetters*64(2010) 435–438.

- [11] Y.T.Wu,X.F.Wang, Preparation and characterization of single-phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by Pechini sol–gel method *Materials Letters*65(2011)2062–2065.
- [12] S.H.Zhan,D.R.Chen,X.L.Jiao,S.S.Liu, Facile fabrication of long  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fibers using sol–gel combined co-electrospinning technology *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007) 265–270.
- [13] L.N.Sun,M.H.Cao,C.W.Hu, Synthesis and magnetic properties of hollow  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres templated by carbon nanospheres *Solid State Sciences*12(2010) 2020–2023.
- [14] E.Darezereshki,F.Bakhtiari,M.Alizadeh,A.Behradvakylabad, M. Ranjbar, Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles *Materials Science in Semiconductor Processing*15 (2012) 91–97.
- [15] Schwertmann, U., Cornell, R. M., 2000, *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [16] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, and L.W. Finger. “Refinement of the hematite structure”. *Am. Miner.*, 51 :123, (1966)
- [17] , Y. H. Chen ; C. C. Lin, 2014, Effect of nano-hematite morphology on photocatalytic activity, *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(10): 727-736
- [18] Laurianne Truault *Synthese et caracterisation de nanoparticules \_a base d'oxydes de cerium et de fer pour la filltration des UV dans les produits solaires THESE DE DOCTORAT JUN 2011*
- [19] RIHAB LAKHAL *NOUVEAU PROCEDE D'ELABORATION DE MICRO ET NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER EN VOIE SECHE: CARACTERISATION, ETUDE DU PROCEDE ET PROPOSITION THESE DE DOCTORTA février 2016*
- [20] Chirita M., Grozescu I., 2009, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications, *Chemica Bulletin*, 54(68): 1-8..
- [21] U.P.Zeng, G. M. Huang, D. L. Feng, C. L. Hu, S. Zhao, M. H. Lai, C., Wei, Z., Huang C., Xie, G. X., Liu, Z. F., 2012, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Science of The Total Environment*, 424: 1-10.

- [22] Guo S., Zhang G., Guo Y., Yu, J. C., 2013, Graphene oxide–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants, *Carbon*, 60: 437-444.
- [23] Suri K., Annapoorni S., Sarkar A. K., Tandon, R. P., 2002, Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrole nanocomposites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3): 277-282.
- [24] Cao Y., Luo H., Jia D., 2013, Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 618-624.
- [25] Sreeram K. J., Indumathy R., Rajaram A., Nair B. U., Ramasami T., 2006, Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize, *Materials Research Bulletin*, 41(10): 1875-1881.
- [26] Dengxin, L., Guolong, G., Fanling, M., Chong, J., 2008, Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings, *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): 369-377.
- [27] Ouda, M. F. R., El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., Wahba, M. A., El-Shahat, M. F., 2012, Synthesis and characterization of nanosized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigments, *International Journal of Inorganic Chemistry*, ID989281 (9p).
- [28] Mufti, N., Atma, T., Fuad, A., Sutadji, E., 2014, Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand, *AIP Conferences Proceedings*, 1617: 165-169.
- [29] T. Hoang-Minh, T. L. Le, J. Kasbohm, R. Gieré. *Applied Clay Science* 48 (2010) 349-357.
- [30] BIGGERS J.V. Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate-lead titanate composition prepared from mixed oxides, *Ceramic Bulletin*, 1980, vol. 59 n°4, p 462-466.
- [31] S. Rey. Thèse doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon, p. 240.1986
- [ 32 ] SINGH, A.P., MISHRA, S.K., PANDEY, D. et al. Low – temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate ceramics (PZT) powders by a semi – wet method. *J. Mater. Sci.*, 1993, vol.28 , p 5050-5055

- [33] Jiao Hua \*, Jiao Gengsheng Jiao Hua \*, Jiao Gengsheng *Materials Letters* 63 (2009) 2725–2727
- [34] X. Cui, T. Liu, Z. Zhang, L. Wang, S. Zuo, W. Zhu, Hematite nanorods with tunable porous structure: facile hydrothermal-calcination route synthesis, optical and photocatalytic properties, *Powder Technol.* 266 (2014) 113–119.
- [35] K. Ariga, *Manipulation of Nanoscale Materials*, The Royal Society Chemistry 2012.
- [36] SHIGEYUKI SO MIYA\* and RUSTUM ROY Hydrothermal synthesis of fine oxide powders *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 6, December 2000, pp. 453–460
- [37] P.C. Hiemenz, *Principles of colloid and Surface Chemistry* Marcel Decker, New-York, 1997.
- [38] CHOY, J., HAN, Y., KIM, J. Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). *J. Mater Chem.*, 1995, vol. 5, n°1, p 65-69.
- [39] CHOY, J., HAN, Y., KIM, S. Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  oxide. *J. Mater Chem.*, 1997, vol. 7, n°9, p 1807-1813.
- [40] ROUSSET, A., *Chimie douce et science des matériaux*, *Actualité chimique*, 2000, vol. 4, p27-34.
- [41] R. Satheesh a,1, K. Vignesh b,1, A. Suganthi c,\* , M. Rajarajan d,\* Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M = Cu, Ni and Co) doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1956–1968
- [42] Peng Suna, Chen Wanga, Xin Zhoua, Pengfei Chenga, Kengo Shimanoeb, Geyu Lua, Noboru Yamazoeba (Cu-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hierarchical microcubes: Synthesis and gassensing properties) *Sensors and Actuators B* 193 (2014) 616– 622
- [43] J.-M Wu., T.-W Zhang. Y.-W Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, and A. Osaka, (2005) Large-Scale Preparation of Ordered Titania Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 21, 6995-7002. <http://dx.doi.org/10.1021/la0500272>

- [44] A.Pfitzner, S.Dankesreiter, , A.Eisenhofer. and M. Cherevatskaya, (2013) Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis. In: König, B., Ed., Chemical Photocatalysis, de Gruyter, Berlin, 211-246. <http://dx.doi.org/10.1515/9783110269246.211>
- [45] B. Pal, and M. Sharon, (2000) Preparation of Iron Oxide Thin Film by Metal Organic Deposition from Fe (III)-Acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties. *Thin Solid Films*, 379, 83-88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01547-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01547-9)
- [46] Devi, L.G., Kottam, N., Murthy, B.N. and Kumar, S.G. (2010) Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 44-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.021>
- [47] R.Satheesh, ,Vignesh . K., Suganthi .A ; and Rajarajan .M. (2014) Visible Light Responsive Photocatalytic Applications of Transition Metal (M = Cu, Ni and Co) Doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Journal of Environmental Chemistry Engineering*, 2, 1956-1968. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.016>
- [48] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. Alaoui Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1823–1829.
- [49] H. Li, Q. Zhao, X. Li, Y. Shi, Z. Zhu, M. Tade, S. Liu, Photocatalytic degradation of gaseous toluene over hollow “spindle-like”  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loaded with Ag, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1459–1466, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.materres-bull.2012.02.039>.
- [50] H. Li, Q. Zhao, X. Li, Y. Shi, Z. Zhu, M. Tade, S. Liu, Photocatalytic degradation of gaseous toluene over hollow “spindle-like”  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loaded with Ag, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1459–1466, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.materres-bull.2012.02.039>.
- [51] C.Aydin, M.S.AbdElSdek, K.Zheng, I.S.Yahia, F.Yakuphanoglu. “Synthesis diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique.*Optics &laserTechnology*” ,(11,48) 447-452(2013)
- [52] M. Arshad, S.Ahmed, A. Azam, A.H.Naqvi, “Exploring the dielectric behavior of Co

doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 577(15), Pp469-474(2013)

[53] Banarji Behera a, P. Nayak a, R.N.P. Choudhary b,\* Structural and impedance properties of KBa<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramics *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 401–410

[54] C.Aydin, M.S.AbdElSdek, K.Zheng, I.S.Yahia, F.Yakuphanoglu. “Synthesis diffused reflection electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique & laser technology” , (11,48) 447-452(2013)

[55] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, S.M. Kornienko, V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, A.G. Bilous, O.I. V'yunov, O.Z. Yanchevskii, Influence of impurities on the properties of rare-earth doped barium titanate ceramics. *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 941–947.

[56] C. S. Tu, I. G. Siny and V. H. Schmid, *Phys. Rev. B* 49, 1155 (1994).

[57] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).

[58] Laxman Singh a, IllWonKim b, ByungCheolSin a, AmirUllah b, SangKookWoo a, YoungilLee a, n1 Study of dielectric, AC-impedance, modulus properties of 0.5Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> / 0.5CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nano-composite synthesized by a modified solid state method

[59] S. Sen, R.N.P. Choudhary, A. Tarafdar, P. Pramanik, Impedance spectroscopy study of strontium modified lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 124114 -8

[60] B.K. Barick, R.N.P. Choudhary and D.K. Pradhana, Dielectric and Impedance Spectroscopy of Zirconium Modified (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics, *Ceramics International*,

# **LISTE DE FIGURES**

## ***CHAPITRE I***

<b>Figure I.1.</b> Structure de la surface de l'hématite.....	6
<b>Figure I.2.</b> Les coordonnées polaires montrant la relation entre les parties de l'impédance..	14
<b>Figure I.3.</b> Diagramme de Nyquist d'un oxyde métallique.....	15
<b>Figure I.4 :</b> Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau diélectrique .....	16

## ***CHAPITRE II***

<b>Figure II.4.1.</b> : Schéma illustrant la loi de Bragg .....	20
<b>Figure II.4.2.</b> : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.....	22
<b>Figure II.5 :</b> Diagrammes de Nyquist pour un semi-conducteur.....	24

## ***Chapitre III***

<b>Figure III.1 :</b> Diffractogrammes d'analyse par diffraction de rayons X des poudre $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné a 600°C .....	26
<b>Figure III.2 :</b> Micrographie par MEB des échantillons oxyde de fer alpha pure (A) et oxyde de fer alpha dopé par le cobalt(B) .....	27
<b>Figure III.3.:</b> spectres FT-IR des poudres Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinées.....	29
<b>Figure III.4. :</b> spectres uv- visible des poudres d'hématite et CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calciné a 600°C ..	30
<b>Figure III.5.</b> représentation graphique de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) Des poudres de l'hématite et CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
<b>Figure III.6. :</b> Variation de la permittivité en fonction de la fréquence pour les poudres hématite pure (a) et dopé par le cobalt (b) .....	32
<b>Figure III.7. :</b> La variation de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les poudre hématite pure (a) et dopé en cobalt (b) .....	34

**Figure III. 8 :** La variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour les poudres hématite pure (a) et dopé par le cobalt (b) .....35

**Figure III .9. :** Les variations de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence pour les poudres hématite pure et dopé .....36

**Figure III.10. :** Évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle a différentes températures pour l'hématite pure..... 38

**Figure III.11. :** Évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle a différentes températures pour l'hématite dopée .....39



## ***Liste des tableaux :***

### ***Chapitre I***

**Tableau (III.1) :** propriétés physico-chimiques de l'hématite .....5

### ***Chapitre II***

**Tableau II.1:** tableau récapitulatif les caractéristiques des réactifs utilise dans la  
synthèse.....17

**Tableau II.4.3.:** Relations permettant d'extraire  $E_g$  .....22



**Résumé :**

Notre travail est consacré sur la synthèse par voie hydrothermale et l'étude des propriétés diélectriques, des nanoparticules à base d'oxyde de fer (hématite). Les poudres ont été caractérisées du point de vue structural, optique et morphologique. Les analyses réalisées par DRX, indiquent la formation de l'hématite pure et dopée sans aucune phase secondaire et la taille moyenne de la cristallite est environ de 65 à 72 nm. Les clichés observés par le microscope électronique à balayage (MEB), révèle la formation d'une poudre fine de l'hématite pure bien dispersée, comme elle met en évidence le caractère nanoparticules des poudres synthétisé, leur diamètre est de voisinage de 500nm. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la phase pure de l'hématite et l'hématite dopée par la présence des liaisons qui correspond à la formation de ces poudres. Les différentes compositions ont ensuite été caractérisées du point de vue des propriétés électriques on utilisant la spectroscopie d'impédance. Toutes les propriétés diélectriques montrent une diminution en fonction de l'augmentation de la fréquence. Cette diminution est expliquée on se basant sur le modèle Maxwell-Wagner, cependant la conductivité croît avec la fréquence. L'analyse d'impédance montre un demi-cercle qui explique un caractère semi-conducteur du matériau.

**Mots clés :**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Synthèse hydrothermal ; dopage de l'oxyde de fer ; spectroscopie d'impédance

**Abstract:**

Our work focuses on the synthesis hydrothermally and study of the dielectric properties of nanoparticles based on iron oxide (hematite). The powders were characterized from the structural point of view, optical and morphological. The analysis by XRD, indicating the formation of pure hematite and doped without secondary phase. Average size of the crystallite is about 65 to 72 nm. Clichés observed by scanning electron microscopy (SEM) revealed the formation of a fine powder of pure hematite well dispersed, although it highlights the nature of nanoparticles synthesized powders, their diameter is near 500 nm. The results of infrared spectroscopy confirmed the formation of the pure phase of hematite and hematite doped by the presence of bonds corresponding to the formation of these powders. The various compositions were then characterized from the standpoint of electrical properties is using impedance spectroscopy. All dielectric properties show a decrease in function of the increase of the frequency. This decrease is explained based on the Maxwell-Wagner model, however, the conductivity increases with frequency. The impedance analysis shows a semi-circle which explains a semiconductor character of the material.

**Keywords:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; hydrothermal synthesis; iron oxide doped; Impedance spectroscopy.

# *Sommaire*

*Introduction*

*générale*

# *Chapitre I*

*Contexte bibliographique*

# *Chapitre II*

*Méthode de synthèse et*

*Techniques de*

*caractérisations*

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

*Conclusion*

*générale*

*Références*

*bibliographiques*