

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – Tiaret*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

Mr : MAMECHE Abderezak

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

Filière : Physique  
Spécialité: Génie des matériaux

**Sujet :**

*Étude et modélisation des propriétés physico-chimiques du  
CaSO<sub>4</sub> et leur d'applications dans le domaine de la dosimétrie  
par thermoluminescence*

Soutenu le : 02 juin 2016

Devant le jury:

- |                     |     |              |
|---------------------|-----|--------------|
| • Mr. A. BENMEDJADI | MCA | Président    |
| • Mr. A. LARABI     | MAA | Examineur    |
| • Mr. A. KADARI     | MCA | Encadreur    |
| • Mr. K.MAHI        | MAB | Co-Encadreur |

## Remerciements

---

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade là.

J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ces années, tout au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur **A. BENMEDJADI**, Maître de Conférences classe A à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

Je voudrais exprimer ma très profonde reconnaissance à Monsieur **Ahmed KADARI**, Maître de Conférences classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, pour m'avoir encadré durant cette année. Cette thèse doit beaucoup à son efficacité et sa rigueur. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette année et l'autonomie qu'il m'a laissé pour mener à bien ce sujet.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Khaled MAHI** Maitre Assistant classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, Co - Directeur de ce travail, pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur **Abdelkarim LARABI**, Maitre Assistant classe A, à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **A.E.K.Ammari**, enseignement à la Faculté des Sciences de la Matière (Tiaret). Pour Sa disponibilité, son aide, ses conseils.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs et le personnel de laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

*Merci infiniment*

*A mes chers parents*

*A mes frères*

***Dédicace :***

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes parents,*

*À mes frères et mes sœurs,*

*À tous mes familles,*

*Pour leur soutien et leur encouragement*

*À tous mes amis partout,*

*mameche abderezak*

## Liste des figures

---

<b>Figure I-1</b> : Structures cristallographiques: a) Gypse, b) Forme d'hémihydrate. et c) L'anhydrite.....	4
<b>Figure I-2</b> : Schéma de principe de la synthèse Sol-gel d'un oxyde cristallin .....	6
<b>Figure I-3</b> : Les différents types de matériaux obtenus par vois Sol-gel .....	7
<b>Figure I-4</b> : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.....	9
<b>Figure I-5</b> : Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).....	10
<b>Figure I-6</b> : Schéma de bandes d'un cristal réel.....	11
<b>Figure II-1</b> : la démarche analytique ou comment résoudre un problème d'analyse.....	13
<b>Figure II-2</b> : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux .....	14
<b>Figure II-3</b> : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis.....	15
<b>Figure II-4</b> : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis.....	16
<b>Figure II-5</b> : Représentation schématique du MEB.....	17
<b>Figure II-6</b> : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon .....	17
<b>Figure II-7</b> : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB .....	18
<b>Figure II-8</b> : Diffractomètre Bruker-AXS, type D8.....	18
<b>Figure II-9</b> : Illustration de la diffraction des rayons X .....	19
<b>Figure II-10</b> : Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.....	21
<b>Figure II-11</b> : Schéma de principe d'un spectromètre IR.....	23
<b>Figure II-12</b> : étapes du processus de la thermoluminescence.....	24
<b>Figure II-13</b> : Rampe de température (a) et thermogramme (b) d'un cristal.....	25

## Liste des figures

---

<b>Figure II-14</b> : Appareillage de thermoluminescence.....	26
<b>Figure III-1</b> : Protocole d'élaboration du CaSO <sub>4</sub> et CaSO <sub>4</sub> : Mn .....	29
<b>Figure III-2</b> : variation de la transmittance T, en fonction de la longueur d'onde pour de CaSO <sub>4</sub> pure et CaSO <sub>4</sub> dopé Mn (1%, 2%, 3%, 5%).....	30
<b>Figures III-3</b> variation du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ : (a) CaSO <sub>4</sub> pur,(b) CaSO <sub>4</sub> :Mn1%,(c) CaSO <sub>4</sub> :Mn 2%,(d) CaSO <sub>4</sub> :Mn3%,(e) CaSO <sub>4</sub> :Mn5%.....	33
<b>Figures III-4</b> : Variation du coefficient d'absorption $\alpha$ (cm <sup>-1</sup> ) en fonction de : la longueur d'onde (a) et de l'énergie (b).....	35
<b>Figures III-5</b> : Spectre de transmission IR du CaSO <sub>4</sub> pure et CaSO <sub>4</sub> dopé Mn.....	37
<b>Figure III-6</b> : Spectre de transmission IR du CaSO <sub>4</sub> pure et CaSO <sub>4</sub> dopé Mn, région [400-700 cm <sup>-1</sup> ].....	37
<b>Figure III-7</b> : Spectre DRX du CaSO <sub>4</sub> dopé Mn (5%).....	39

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I-1</b> : Propriétés physico-chimiques du $\text{CaSO}_4$ .....	3
<b>Tableau I-2</b> : Les applications dans le domaine médical.....	5
<b>Tableur III-1</b> : Les valeurs des énergies de gap de transmittance de nos échantillons .....	34
<b>Tableur III-2</b> : Valeurs extraites à partir des spectres FT-IR.....	38
<b>Tableau III-3</b> : Paramètres du réseau $\text{CaSO}_4$ : Mn (5%).....	40

## Table des matières

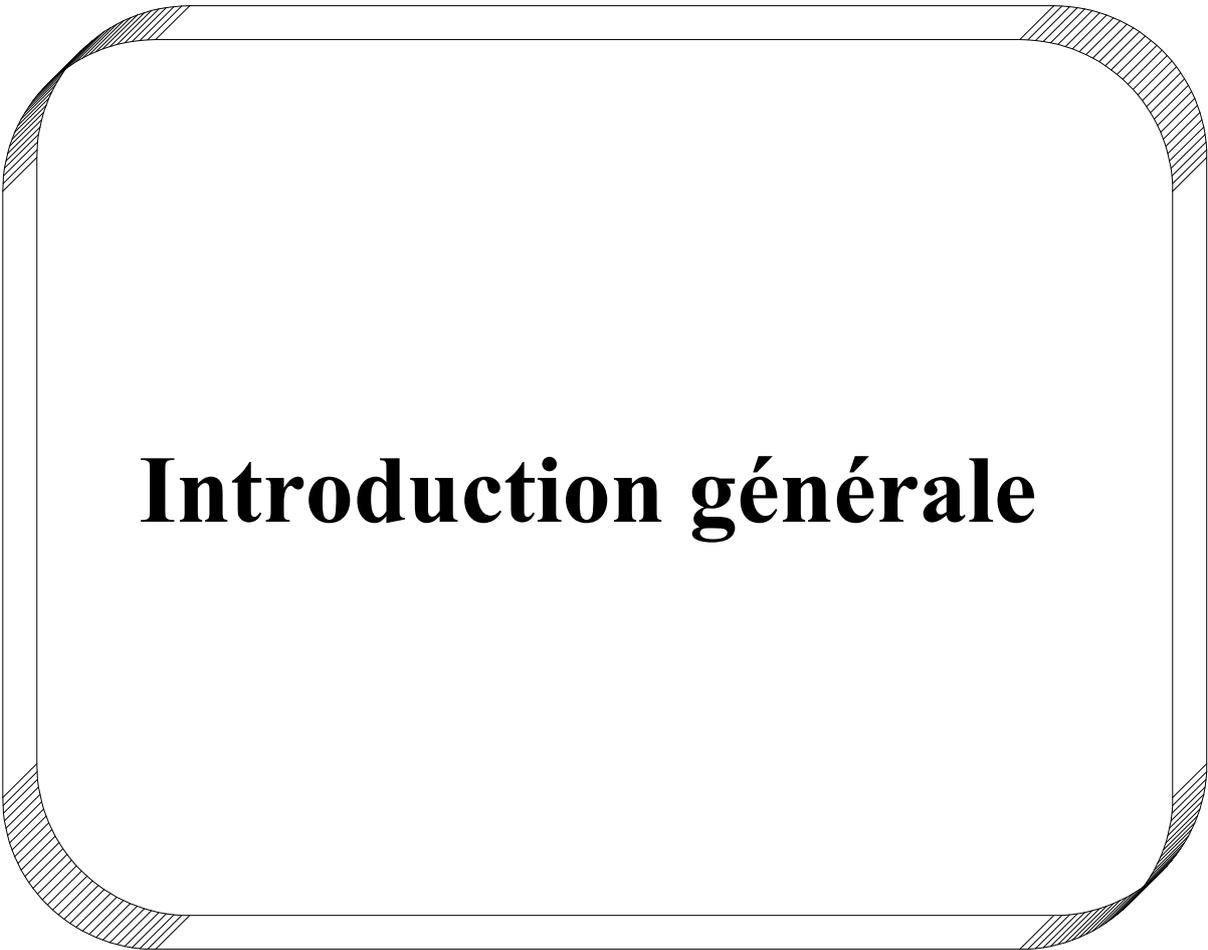
---

<b>I. Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Généralité sur le calcium de sulfate</b>	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Propriétés physico-chimiques du CaSO <sub>4</sub> .....	03
I.2.1. Phases et structures .....	04
I.2.2. Les applications dans le domaine médical.....	05
I.3. Le procédé Sol-gel .....	05
I.3.1. Avantages et inconvénients du procédé Sol gel .....	07
I.4. Les défauts ponctuels.....	09
<b>Chapitre II : Techniques de caractérisation</b>	
II.1. introduction .....	13
II.2. Les Techniques de caractérisation.....	14
II.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	14
II.2.1.1. Principe de fonctionnement.....	14
II.2.1.2. Applications .....	15
II.2.1.3. Appareillage .....	15
II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	16
II.2.2.1. Principe de fonctionnement .....	17
II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	18
II.2.3.1. Principe de la diffraction des rayons X (DRX).....	19
II.2.3.2. Applications de la DRX .....	20
II.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	20
II.4.1. Principe de la DSC.....	21

## Table des matières

---

II.2.5. Spectroscopie Infrarouge FT-IR .....	21
II.2.5.1. Principe de fonctionnement .....	22
II.2.5.2. Applications .....	22
II.5.3. Appareillage .....	23
II.2.6. La thermoluminescence (TL) .....	23
II.2.6.1. Principe .....	24
II.2.6.2. Appareillage.....	25
II.2.6.3. Mode opératoire.....	26
II.2.6.4. Applications de la thermoluminescence.....	27
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Introduction .....	28
III.2. Le mode opératoire.....	28
III.3. Résultats expérimentaux .....	29
III.3.1. Spectroscopie UV-Visible .....	29
III.3.1.1. variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	30
III.3.1.2. Détermination du gap optique.....	30
III.3.1.3. Coefficients d'absorption.....	34
III.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	36
III.3.2.1. Préparation de l'échantillon caractérisé .....	36
III.3.3. Détermination de la structure cristalline.....	38
Conclusion générale .....	41
Références bibliographiques.....	42



# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

### Introduction générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du laboratoire de graduation, au Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière, Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Lors d'une synthèse par voie Sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le Sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (le gel). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé Sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [Liv-88].

La luminescence s'applique à toute substance capable d'émettre une radiation lumineuse pendant et après excitation par des sources d'irradiation diverses (UV, X,...). Elle englobe les deux phénomènes de fluorescence et de phosphorescence ; le premier s'adresse à une émission de courte durée alors que le second montre une persistance supérieure à la microseconde. Les solides inorganiques présentent souvent la coexistence de ces deux phénomènes et une classification a été établie en se référant au mode d'excitation ; on parle ainsi de photoluminescence, thermoluminescence, cathodoluminescence, radioluminescence ...) pour ne citer que les principaux.

L'interprétation des résultats spectroscopiques exige la connaissance des différents défauts présents dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquent l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés des matériaux.

L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser des nanocristallines (sous forme de poudres) du calcium de sulfate pure et dopé par différentes concentrations du manganèse (Mn), puis de voir l'influence de l'introduction de ces impuretés sur les propriétés optiques et structurales du  $\text{CaSO}_4$ .

Ce mémoire se compose de trois chapitres, d'une introduction, d'une conclusion et d'une bibliographie.

## **Introduction générale**

---

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques généralités sur le calcium de sulfate et les différents modes d'élaboration.

Le deuxième chapitre est consacré aux rappels théoriques sur les techniques de caractérisations.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation physique des résultats obtenus.

*CHAPITRE I*

**Généralité sur le calcium de  
sulfate**

## I.1. Introduction

Le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) est un matériau appartient à la famille des semi-conducteur, ce dernier est généralement présenté sous forme de poudres cristallines blanches. Le sulfate de calcium a une faible solubilité dans l'eau. Les solutions du  $\text{CaSO}_4$  (dans l'eau) ont presque un pH neutre.

## I.2. Propriétés physico-chimiques du $\text{CaSO}_4$

<b>Propriétés physiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Masse volumique : <math>\rho = 2,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></li> <li>✓ Densité : <math>d = 2,529 \text{ g/cm}^3</math></li> <li>✓ Point de fusion : <math>T = 1450^\circ\text{C}</math></li> <li>✓ Propriété structurale : orthorhombique <math>a = 6.991 \text{ \AA}</math> <math>b = 6.996 \text{ \AA}</math> <math>c = 6.23 \text{ \AA}</math> <math>\lambda = 1.54 \text{ \AA}</math></li> <li>✓ L'énergie de Gap <math>E_g = 5\text{eV}</math></li> <li>✓ La microscopie électronique à balayage montre que les images ont des diamètres de Pseudo tiges micro environ <math>0,2\text{-}2,5 \text{ }\mu\text{m}</math> et d'une longueur d'environ <math>2\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}</math>.</li> <li>✓ La spectroscopie infrarouge par transformation de Fourier montre un doublet de fort près de <math>609</math> et <math>681 \text{ cm}^{-1}</math> découlant de <math>\nu_4</math> (<math>\text{SO}_4^{-2}</math>) vibrations de déformation. La bande de plus fortes observée à <math>1132 \text{ cm}^{-1}</math> est associée à <math>\nu_3</math> (<math>\text{SO}_4^{-2}</math>) les vibrations d'élongation. La bande près de <math>420\text{-}450 \text{ cm}^{-1}</math> est attribuée à <math>\nu_2</math> (<math>\text{SO}_4^{-2}</math>) vibrations de déformation.</li> </ul>	<p>[Eli-93]</p> <p>[Ray-09]</p> <p>[Nag-10]</p>
<b>Propriétés chimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Nom Chimie : Calcium sulfate [7778-18-9]</li> <li>✓ La Formule chimique : <math>\text{CaSO}_4</math></li> <li>✓ Masse molaire : <math>M = 136,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></li> </ul>	<p>[Ray-09]</p>

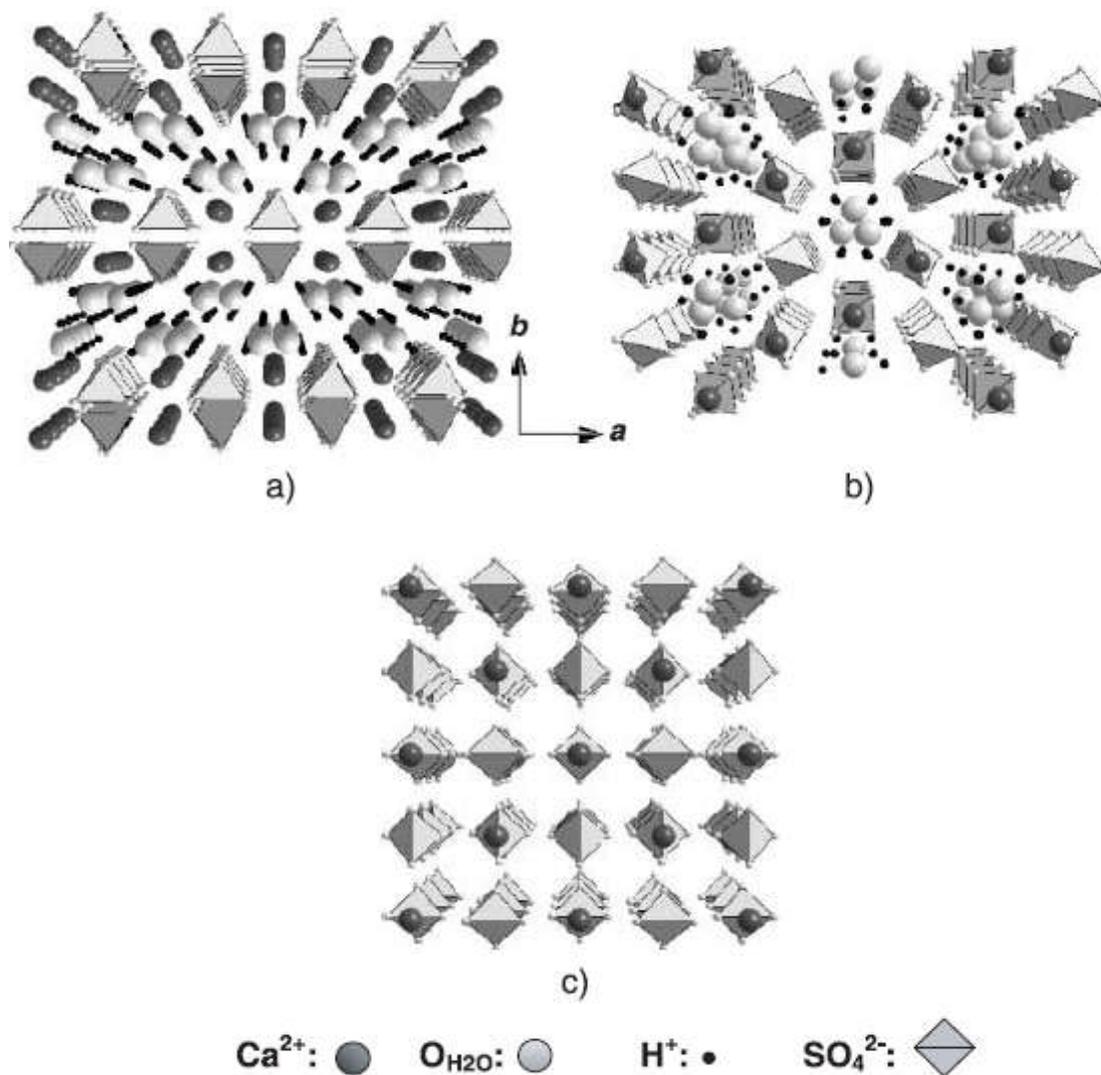
**Tableau I-1** : Propriétés physico-chimiques du  $\text{CaSO}_4$

### I.2.1. Phases et structures

Trois phases de sulfate de calcium peuvent se cristalliser lors du contact de ce dernier avec l'eau: le gypse, l'anhydrite, et le hemihydrate. Leurs principales structures sont illustrées dans

la figure ci-dessous figure I-1. Le motif commun pour toutes les phases de  $\text{CaSO}_4$  sont des chaînes sous la forme  $[-\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{SO}_4-]$ , Là où les tétraèdres de sulfate sont coordonnés par des atomes d'oxygène avec deux ions de Ca voisins dans la direction de la chaîne. Le gypse est distingué par une structure de couches marquées ; parallèle à la direction (010) [Kni-01].

Dans la structure de hemihydrate ; la chaîne  $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$  fonctionnent le long de l'axe c. La symétrie est un axe de rotation d'ordre 3. La structure d'anhydrite est orthorhombique qui est thermodynamiquement stable contient les chaînes  $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{Ca}$  orientées dans la direction de l'axe c. En ce qui concerne les deux directions a et b, ces chaînes sont illustrées dans la figure ci-dessous (Fig I-1) [Rei-88].



**Figure I-1** : Structures cristallographiques: a) Gypse, b) Forme d'hémihydrate. et c) L'anhydrite

### I.2.2. Les applications dans le domaine médical

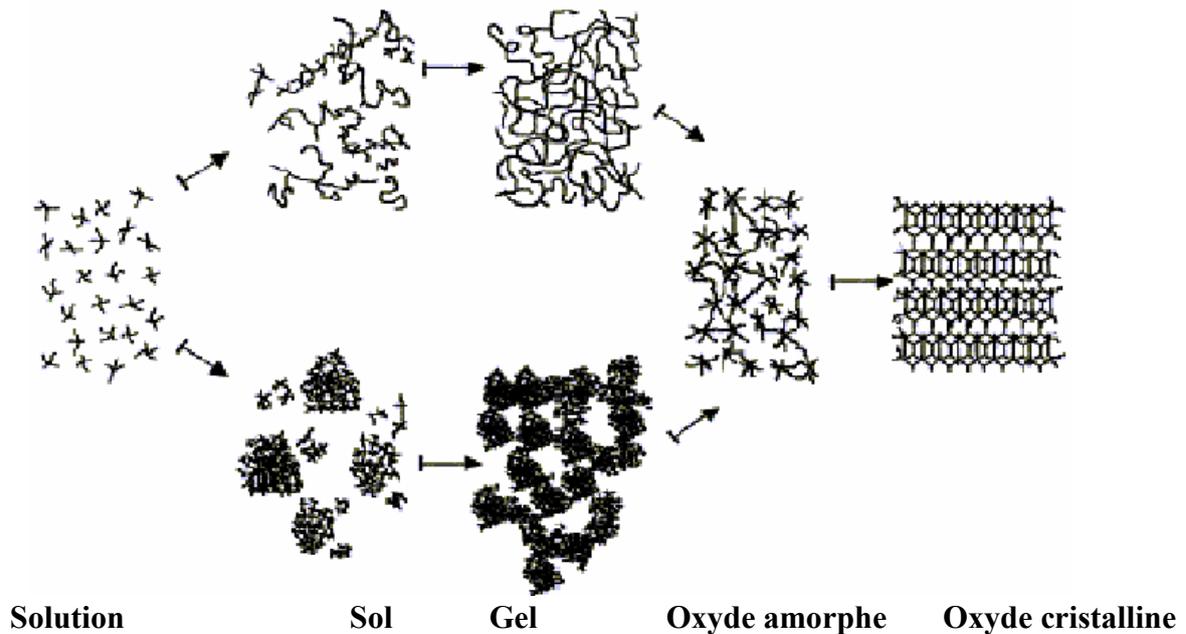
Application médicale	référence
✓ De défauts osseux	[Gao -07]
✓ Véhicule de livraison de médicaments	[Cui -08]
✓ Chirurgie endodontiques	[Pec-08]
✓ Barrière de régénération tissulaire guidée	[Del-06]
✓ Ridge préservation	[Shi -07]
✓ Augmentation des sinus	[Gua-06]

**Tableau I-2 :** Les applications dans le domaine médical

### I.3. Le procédé Sol-gel

Lors d'une synthèse par voie Sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le Sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (le gel). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé Sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [Liv-88].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse Sol-gel sont schématisées sur la figure I-2. La technique Sol-gel présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.



**Figure I-2** : Schéma de principe de la synthèse Sol-gel d'un oxyde cristallin [Wes-94]

La solution élaborée par voie Sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating ...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie Sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le Sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (Fig I-3).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie Sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

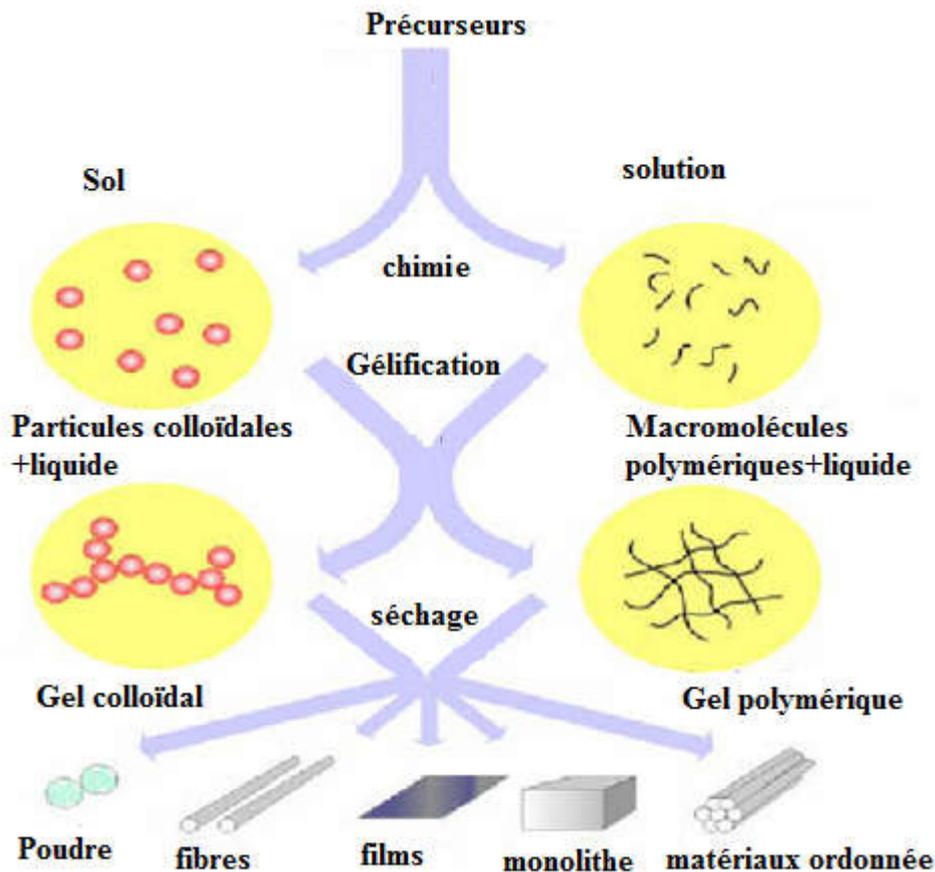


Figure I-3 : Les différents types de matériaux obtenus par voies Sol-gel

### I.3.1. Avantages et inconvénients du procédé Sol-gel

On peut noter quelques inconvénients de la technique Sol-gel tel le coût de certains précurseurs, et les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé, la maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires, parmi les principaux avantages du procédé Sol-gel on peut citer [Sen-97]:

- ✓ Synthèses à la température ambiante
- ✓ Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- ✓ Un coût élevé pour certains précurseurs.
- ✓ Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.

- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques.
- ✓ La possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- ✓ La porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase verre (bien que cette porosité fasse aussi partie des inconvénients, notamment dans le cas des verres optiques).
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, et couches minces).
- ✓ Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse.
- ✓ Température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ✓ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, poudres, fibres et matériaux massifs.
- ✓ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau : le procédé Sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'application envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles [Yih-04].

Aux avantages propres au procédé sol-gel lui-même, nous pouvons également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince.

- ✓ La possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille.
- ✓ Le dépôt sur une ou deux faces.
- ✓ Le choix de l'épaisseur, grâce aux dépôts multicouches.
- ✓ La quantité de sol nécessaire relativement faible.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé Sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes, et compte de nombreuses applications (revêtement antireflet, guide d'onde,... etc.) notamment en tant que matrice hôte, principalement pour l'optique.

### I.4. Les défauts ponctuels

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts dans le matériau. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [Agu-88]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [Qué-88]. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques. La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut antisite, la figure I-4 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

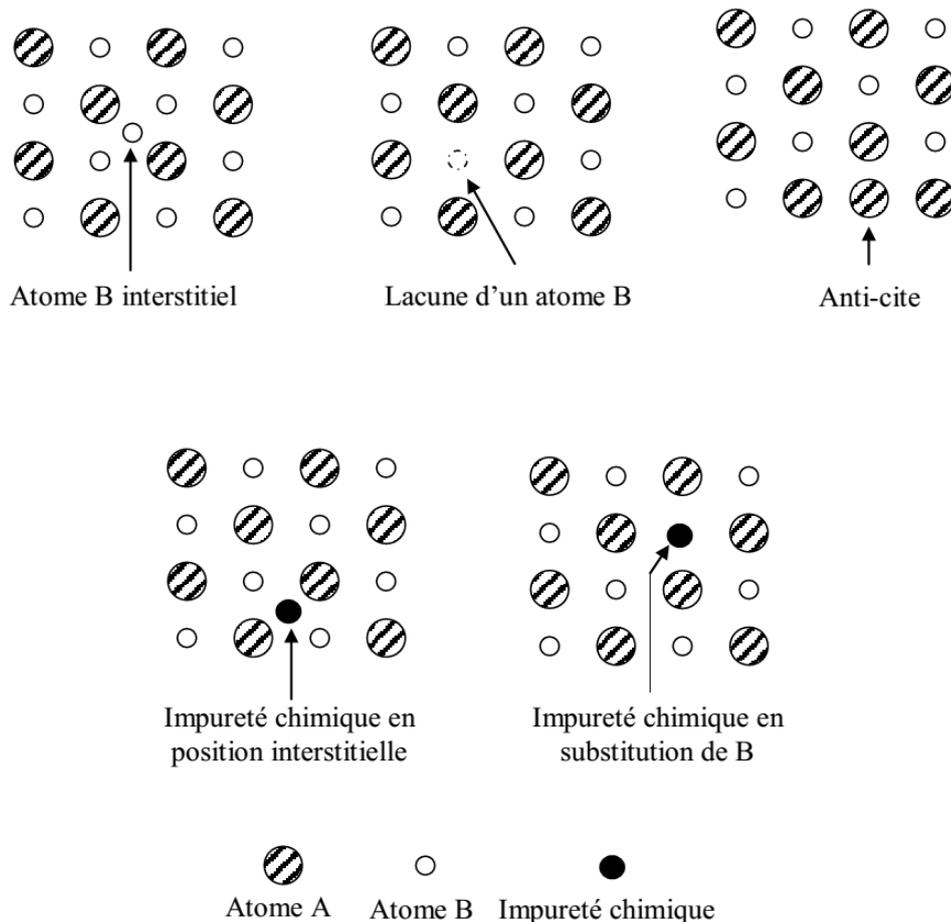
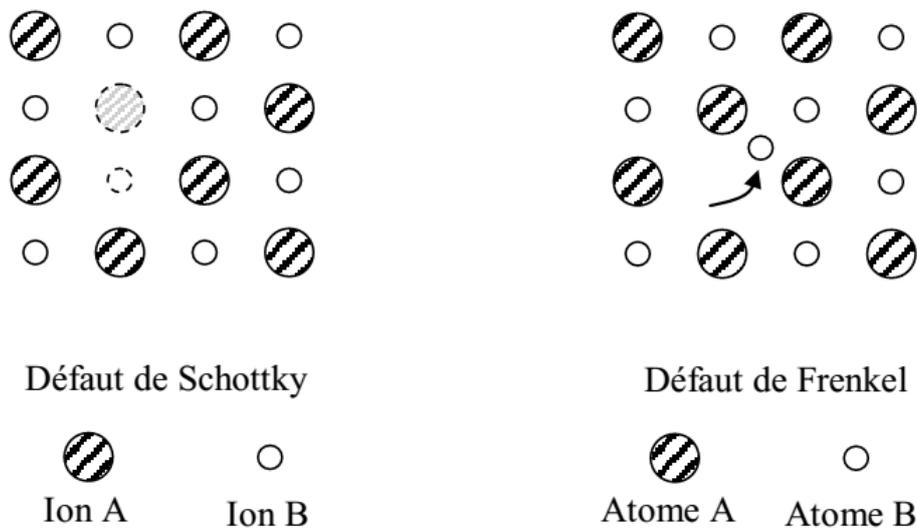


Figure I-4: Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (Fig I-5). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et d'une lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.



**Figure I-5:** Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

Parmi les défauts étendus on distingue les défauts de volume et de surface comme les joints de grains. Ces derniers peuvent être définis comme la juxtaposition de deux grains. Des erreurs d'empilement d'atomes ou de plans modifient la périodicité du réseau cristallin au niveau d'au moins une chaîne d'atomes. Ainsi la rupture d'un plan atomique est appelée dislocation. Les perturbations induites par les défauts introduisent des changements dans les niveaux d'énergie permis d'un cristal. Dans certains cas, la perturbation est suffisamment importante pour produire un état électronique localisé dans la bande interdite. Ces niveaux électroniques sont appelés pièges. Si un niveau possède une section efficace de capture des électrons très supérieure à celle des trous,  $\sigma_e \gg \sigma_t$ , ce niveau est appelé piège à électrons.

Dans le cas contraire, le niveau est appelé piège à trous. Certains de ces pièges peuvent être le siège de recombinaisons électron-trou, on dit alors qu'il s'agit d'un centre de recombinaison.

Les pièges à électrons sont des niveaux donneurs d'électrons à la bande de conduction. Ces niveaux donneurs sont situés en dessous de la bande de conduction, tandis que les pièges à trous sont proches de la bande de valence. Les pièges à trous sont également appelés niveaux accepteurs d'électrons. Dans le diagramme de bandes d'énergie, les pièges suffisamment éloignés des bandes de conduction ou de valence ne sont pas perturbés par la température ambiante et sont appelés pièges métastables. Les pièges situés près du niveau de Fermi sont caractérisés par une section efficace de capture des électrons très proche de celle des trous ( $\sigma_e \sim \sigma_t$ ) et sont donc en général des centres de recombinaison. Cependant, selon la température, les pièges à électrons (ou à trous) suffisamment éloignés de la bande de conduction (ou de valence) peuvent devenir des centres de recombinaisons. Le schéma de bande de la figure I-6 montre le cas d'un isolant ayant un piège à électrons situé à une énergie  $E$  sous le bas de la bande de conduction, un piège à trous situé à une énergie  $E_p$  au dessus du haut de la bande de valence et un centre de recombinaison situé de part et d'autre du niveau de Fermi caractérisé par  $E_f$ .

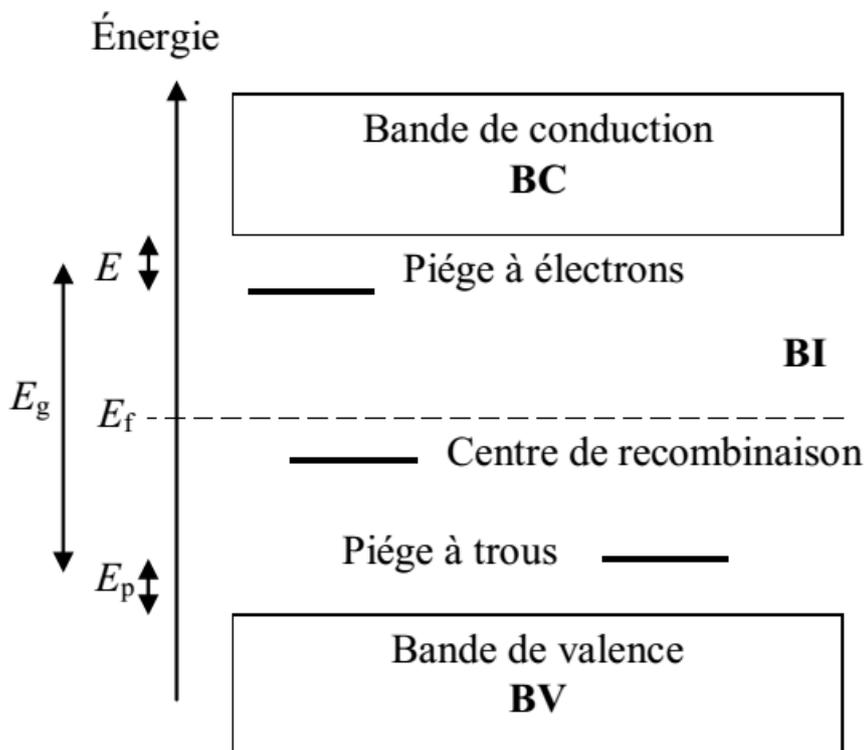
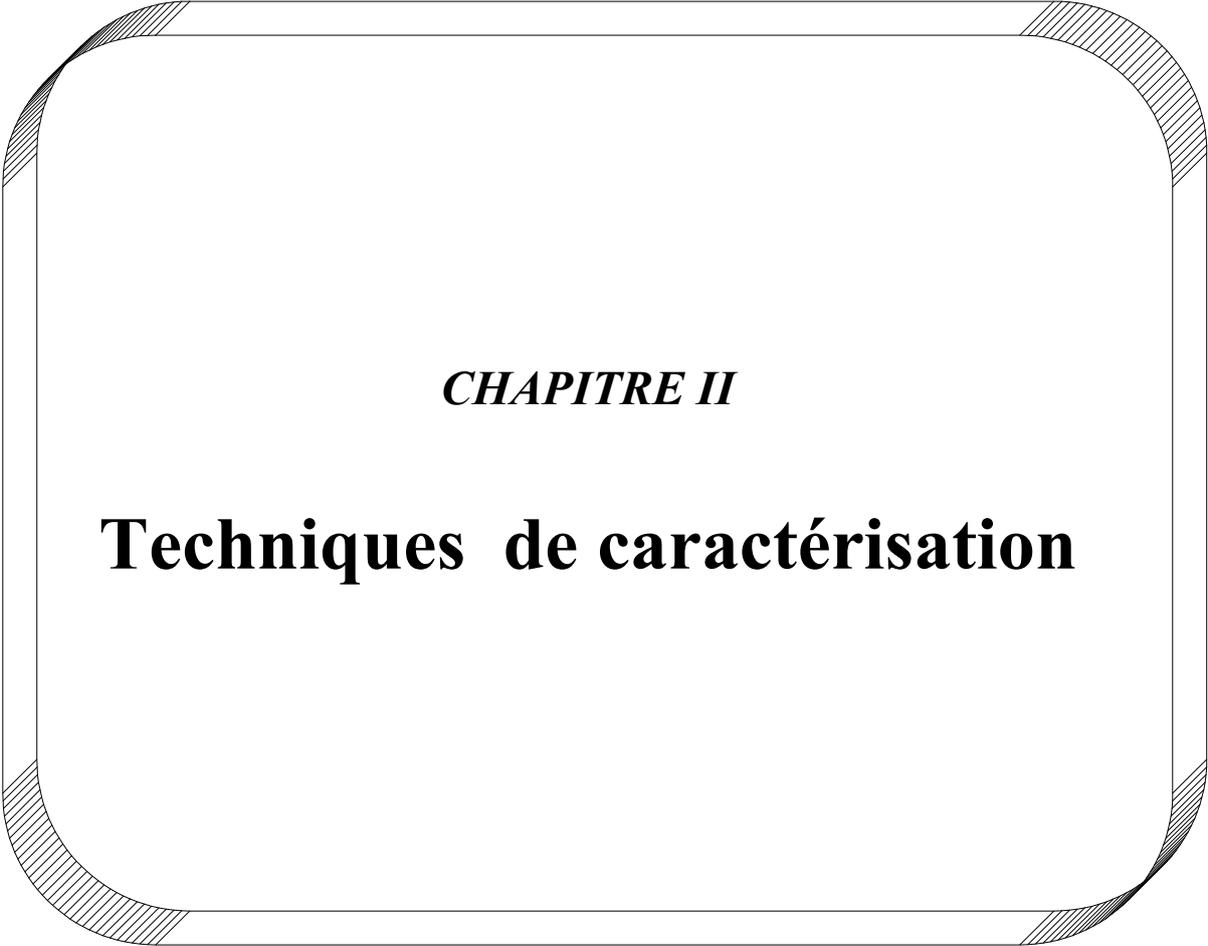


Figure I-6: Schéma de bandes d'un cristal réel.

L'énergie du gap ( $E_p$ ) correspond à l'énergie nécessaire à apporter au cristal pour dépiéger un électron (ou un trou) d'un piège à électron (ou à trou) vers la bande de conduction (ou de valence). Cette énergie est appelée énergie d'activation du piège ou profondeur du piège.

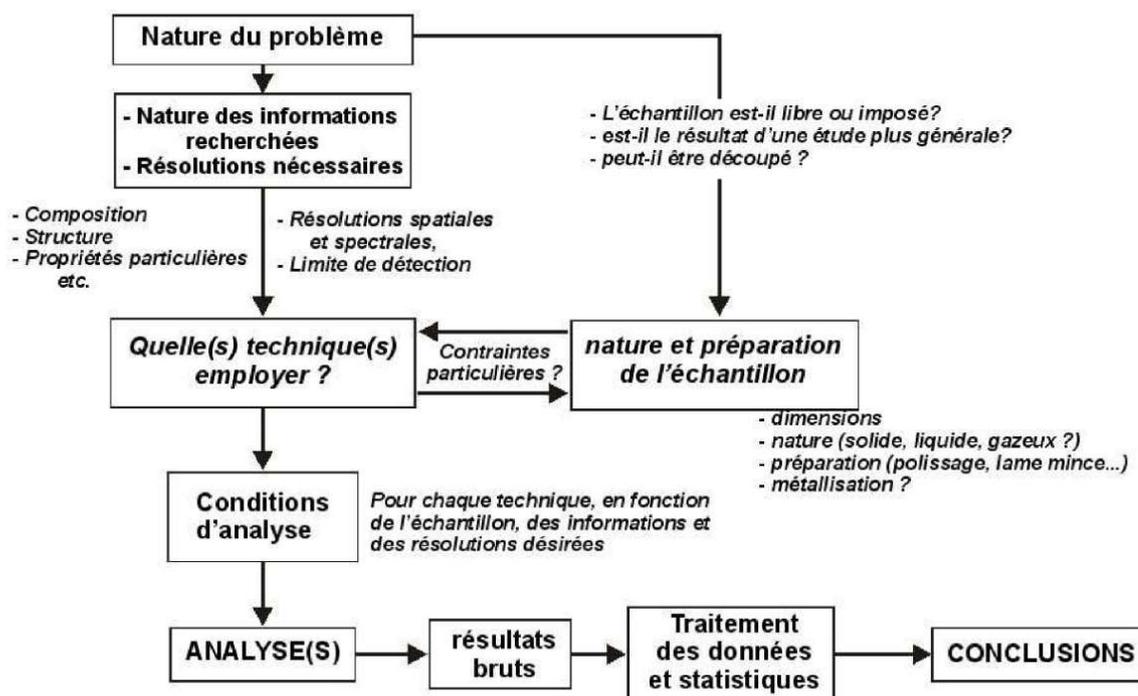


*CHAPITRE II*

**Techniques de caractérisation**

## II.1. Introduction

Face à un problème d'analyse qui peut être lié à une expertise ou à une étude scientifique ou technique plus générale, la démarche analytique commence par la question des informations nécessaires à la résolution du problème, des dimensions des objets ou des zones à analyser (résolutions spatiales) et des quantités minimales nécessaires à cette analyse (limite de détection).



**Figure II-1** : Démarche analytique ou comment résoudre un problème d'analyse

Ces informations permettent de déterminer et de choisir le ou les techniques expérimentales qui permettront de résoudre efficacement le problème. La nature des échantillons est un paramètre extrêmement important dans ce choix, selon qu'il est imposé ou libre (Fig II-1). Une fois les techniques choisies, il faut déterminer les conditions opératoires optimales en fonction du problème, ce qui nécessite également une bonne connaissance de ces techniques. La phase « traitement statistique des données » ne doit pas être négligée, ce qui est trop souvent le cas.

## II.2. Les Techniques des caractérisations

### II.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Le domaine du spectre Ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de

la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant, elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible.



**Figure II-2:** Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

### *II.2.1.1. Principe de fonctionnement*

Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [Kah-11].

La transmittance  $T$  de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$  est égale au rapport de l'intensité  $I(\lambda)$  traversant l'échantillon et l'intensité  $I_0(\lambda)$  du faisceau de référence.

Pour calculer la longueur de la bande interdite ( $E_g$ ), on utilise la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II-1})$$

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon l c \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II-2})$$

Avec:

$\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption du matériau.

$l$  : la longueur de la cuve en cm.

$c$  : la concentration du milieu mol/l.

$I$  et  $I_0$  : représente l'Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant [Kah-11].

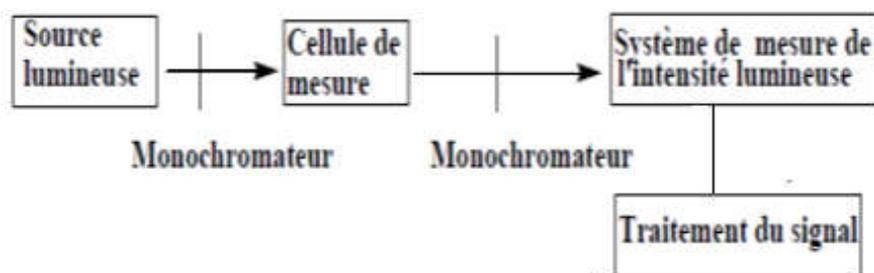
La spectrophotométrie UV-Vis permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante [Dar -13].

### II.2.1.2. Applications

La spectrophotométrie UV-Vis est une méthode très précieuse en chimie - physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et de nombreuses déterminations quantitatives. Pour les couches minces elle permet de déterminer le gap optique de la couche et l'énergie d'Urbach qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

### II.2.1.3. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Vis comporte les éléments suivants : Une source lumineuse, une cellule de mesure, un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur, un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur, un dispositif d'affichage et de traitement du signal [Aga-95].



**Figure II-3:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis

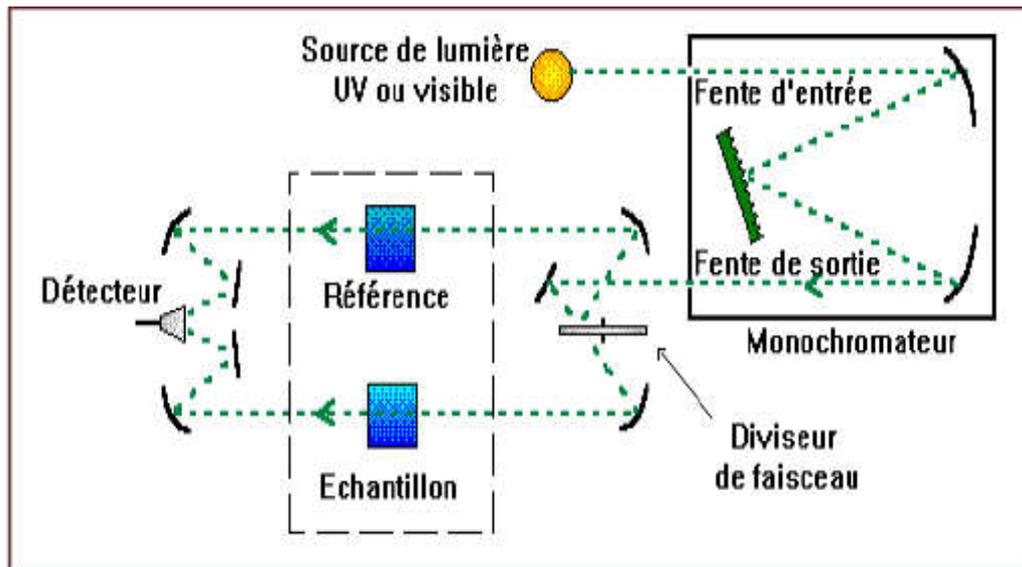


Figure II-4: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis

### II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electronmicroscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux tats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Le mode de préparation des échantillons est une étape essentielle pour réaliser les images MEB. Une faible quantité de poudre  $1 \text{ mm}^3$  est déposée sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone. Cette préparation est ensuite suivie d'une métallisation à l'or en formant une couche d'épaisseur comprise entre 4 et 5 nm environ. L'objectif de cette couche est de faciliter le passage des électrons à travers l'échantillon et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier.



Figure II-5: Représentation schématique du MEB

### II.2.2.1. Principe de fonctionnement

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X [Aga-95] à figure II-6. Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [Oth-10].

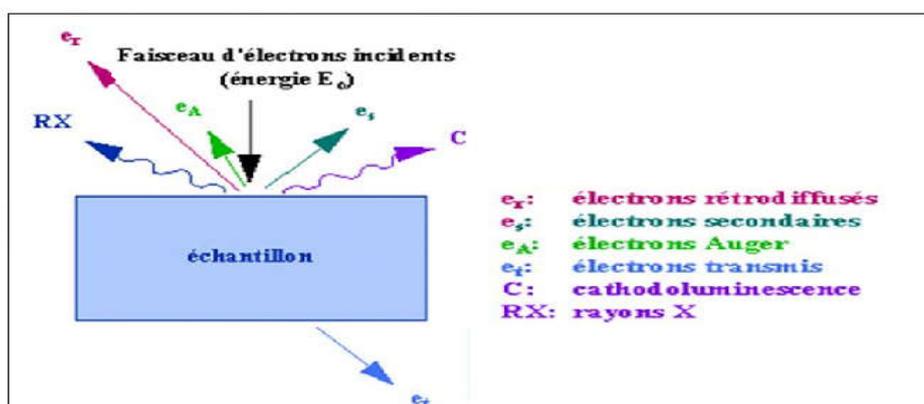


Figure II-6: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (FigII-7).

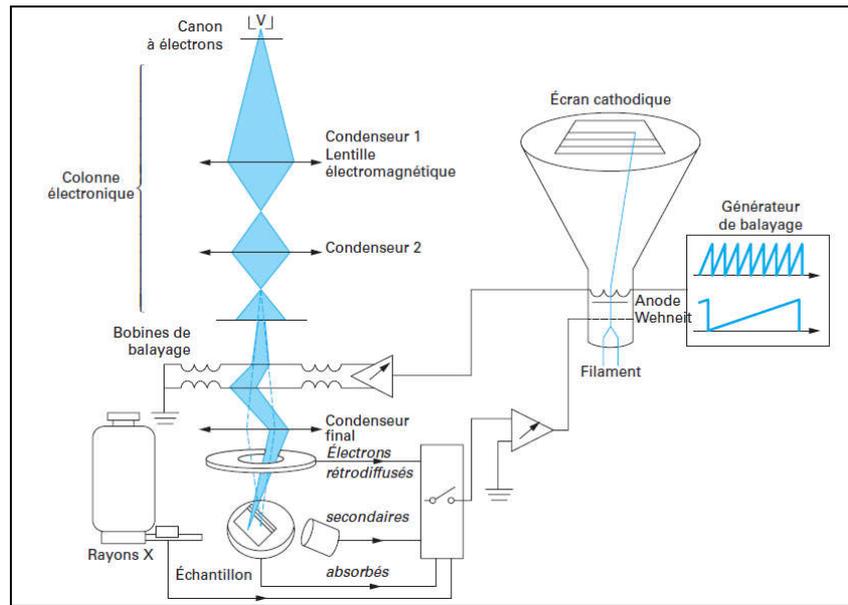


Figure II-7: Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB

### II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est un moyen de recherche de la structure fine de la matière. Au début, cette méthode d'analyse était utilisée uniquement pour la détermination de la structure du cristal, plus tard, d'autres utilisations ont été développées comme l'analyse de la structure chimique des matériaux.

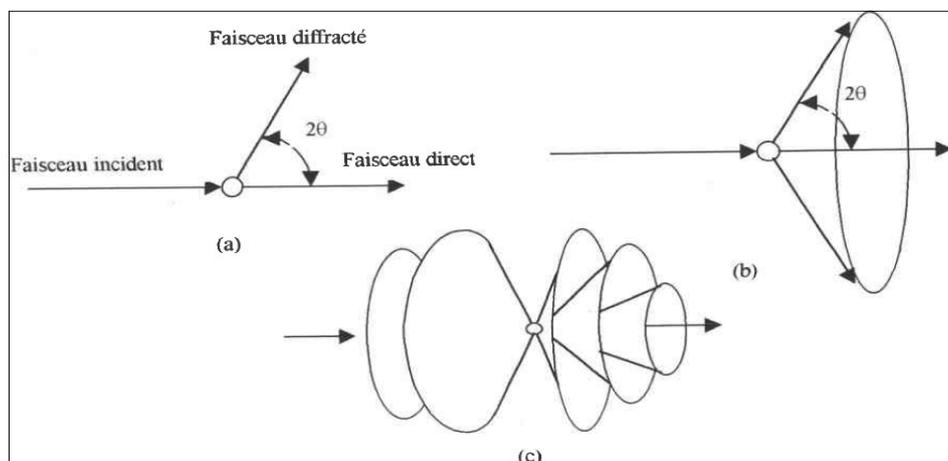


Figure II-8: Diffractomètre Bruker-AXS, type D8

### II.2.3.1. Principe de la diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire inférieure aux dimensions des réseaux cristallins. Dans le cadre de notre étude, on utilise un rayonnement X monochromatique, un échantillon de poudre, c'est-à-dire formé par un grand nombre de petits cristaux ayant toutes les orientations possibles. Lors de l'exposition aux rayons X, ceux-ci passent à travers l'échantillon et sont diffractés, formant sur le film à l'intérieur d'une caméra des raies caractéristiques du matériau, ainsi que de son état cristallographique.

Des exemples de diffraction des rayons X incidents par un échantillon ont illustrés par la figure II-9:



**Figure II-9:** Illustration de la diffraction des rayons X [Hic-99].

- (a) par un plan du réseau cristallin
- (b) par plusieurs plans identiques du réseau cristallins ( $n=1$ )
- (c) par différents plans des réseaux cristallins ( $n \neq 1$ )

Les paramètres de l'analyse par diffraction des rayons X sont déterminés en se basant sur la condition de Bragg [Hoe-95]:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II-3})$$

Où  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $d$  est la distance entre deux plans réticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  est un entier.

Si cette condition est satisfaite, nous avons un maximum de lumière dans la direction  $\theta$  donnée, mais l'amplitude de ce maximum est en fonction du nombre et du genre d'atomes présents dans les plans considérés.

L'intensité du rayonnement diffusé est donnée par:

$$I = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (\text{II-4})$$

Où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure et  $F_{hkl}^*$  l'expression conjuguée du facteur de structure. Ces deux quantités sont généralement des nombres imaginaires ou nombres complexes et sont liées au facteur de diffusion des atomes présents et à la position de ces atomes dans le cristal.

$$F_{hkl} = \sum N f_e 2\pi i(hx + ky + lz) \quad (\text{II-5})$$

Où  $N$  est le nombre de mailles considérées

L'obtention des raies caractéristiques de la structure cristalline dépend du choix du rayonnement X utilisé. Dans notre cas ce sera la raie Ka ( $\lambda : 1.54 \text{ \AA}$ )

L'analyse structurale s'effectue en comparant les angles de diffraction  $\theta$  théoriques calculés à partir des tables ASTM. Avec ceux obtenus lors de l'analyse de nos échantillons, ainsi que les intensités caractéristiques de ces différentes raies. Comme les fiches ASTM obtenues lors de l'analyse des poudres ne donnent que la valeur de la distance entre plans réticulaire  $d_{hkl}$  il faut donc calculer les angles de diffraction  $\theta$  à partir de la loi de Bragg (II-3).

### ***II.2.3.2. Applications de la DRX***

- Identification de phases
- Réflexion ou transmission
- Analyses quantitatives
- Détermination des paramètres de maille
- Contrôle industriel

### **II.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon et une référence, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs

températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme (DSC). Le bilan thermique s'écrit donc :

$$Q = m C_p \Delta T \quad (\text{II-6})$$

avec

$Q$  : quantité de chaleur échangée en joule (J)

$m$  : masse de l'échantillon en gramme (g)

$\Delta T$  : différence de température en Kelvin (K)

$C_p$  : capacité calorifique (J/g.K)

#### **II.2.4.1. Principe de la DSC**

On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence.

On mesure le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié.

#### **II.2.5. Spectroscopie Infrarouge FT-IR**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Ainsi elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.



**Figure II-10:** Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.

Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde  $\nu$  compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre IR représente le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon [Kha-07]. Ce rapport, appelé transmission ( $T$ ) peut être remplacé par son pourcentage  $T(\%)$  ou par son absorbance :

$$A = -\log(T) = \log(1/T) \quad (\text{II-7})$$

### ***II.2.5.1. Principe de fonctionnement***

L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-8})$$

L'absorption d'un rayonnement IR augmente l'amplitude des vibrations moléculaire. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. On distingue deux types de vibrations atomiques : vibrations de valence ou d'élongation ou vibrations de déformation angulaire.

Les bandes d'absorption relatives à des composés des structures totalement différentes, mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles [San-03].

### ***II.2.5.2. Applications***

Toute modification de la structure de la molécule va entraîner une altération importante de l'une au moins des vibrations moléculaires donnant naissance à une bande d'absorption. Par conséquent, de la spécificité du spectre d'un composé découle la première application en tant que moyen d'identification purement empirique ; ainsi la détection des impuretés, additions, modifications de composition dues au vieillissement ou à une réaction chimique, dans ce cas, le procédé d'analyse consiste à comparer l'échantillon à un échantillon témoin de même épaisseur et à enregistrer le spectre différentiel [Soc-80, Bel-68, Bel-60].

L'intensité d'une bande est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire au cours de la vibration d'où l'exploitation des intensités des bandes d'absorption en analyse quantitative, des groupements structuraux correspondants ou composé à doser, de la même façon que les fréquences en analyse qualitative.

### II.2.5.3. Appareillage

La source est un matériau chauffé électriquement à des températures atteignant 1200 - 2000°C. Ce matériau est un filament constitué des oxydes de zirconium, de thorium et de cérium agglomérés par un agent liant.

Dans les spectromètres à transformée de fourrier, le détecteur qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyro-électrique ou un semi-conducteur du type photodiode peu encombrants et légers. Ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire.

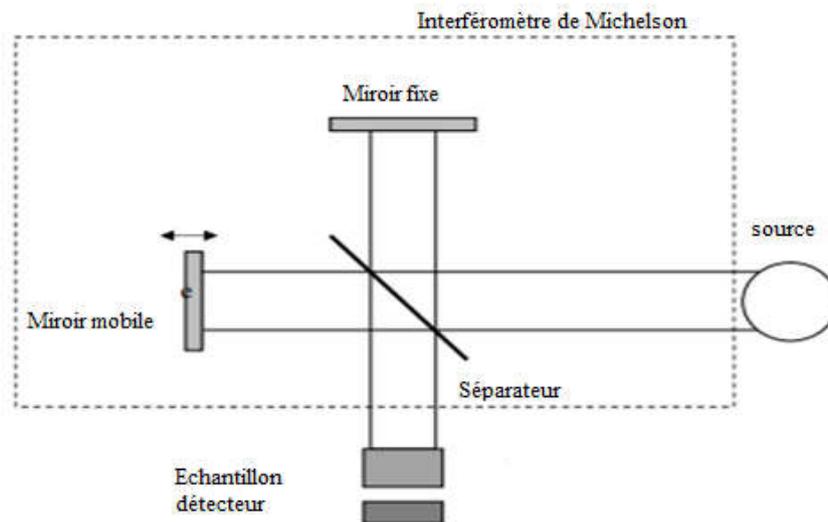


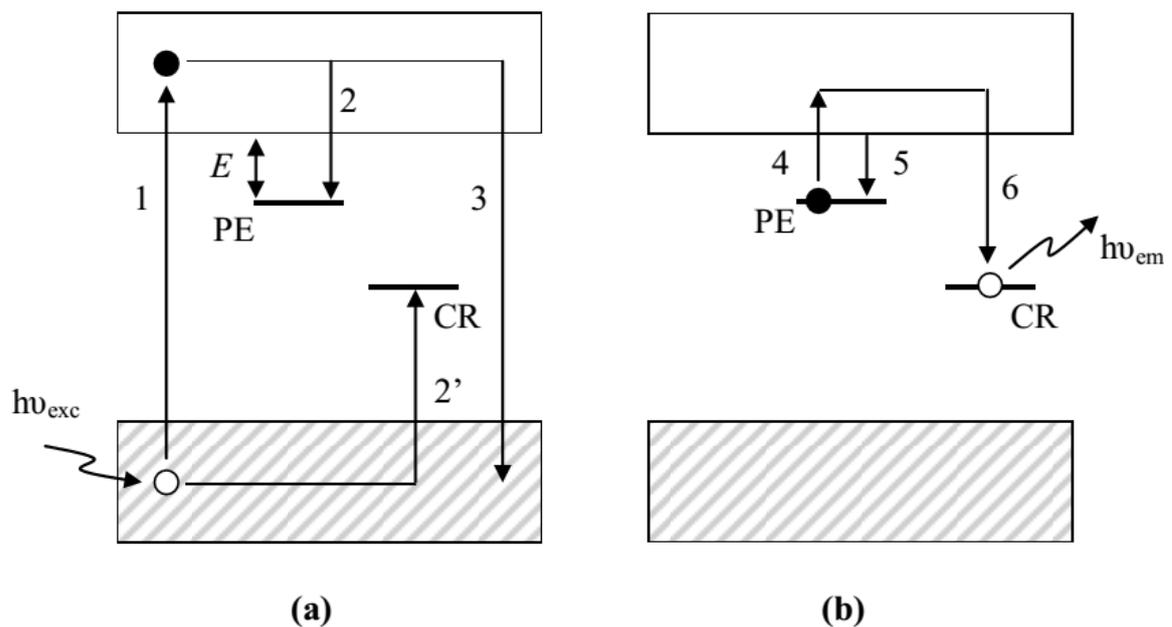
Figure II-11 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.

### II.2.6. La thermoluminescence (TL)

La connaissance des défauts ponctuels est déterminante pour la compréhension de nombreux phénomènes. La plupart des propriétés physiques, chimiques, optiques, électroniques, magnétiques... en dépendent. Or la caractérisation de ces défauts est très délicate puisque nous ne disposons pas de techniques d'observation directe. Des études ont été menées sur les oxydes par suivi de la conductivité électrique, par des méthodes optiques ou par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). La thermoluminescence, comme nous allons le voir dans cette partie, est également une technique qui peut apporter des informations sur la nature et la concentration des défauts présents dans un solide isolant ou semi-conducteur.

### II.2.6.1. Principe de la thermoluminescence

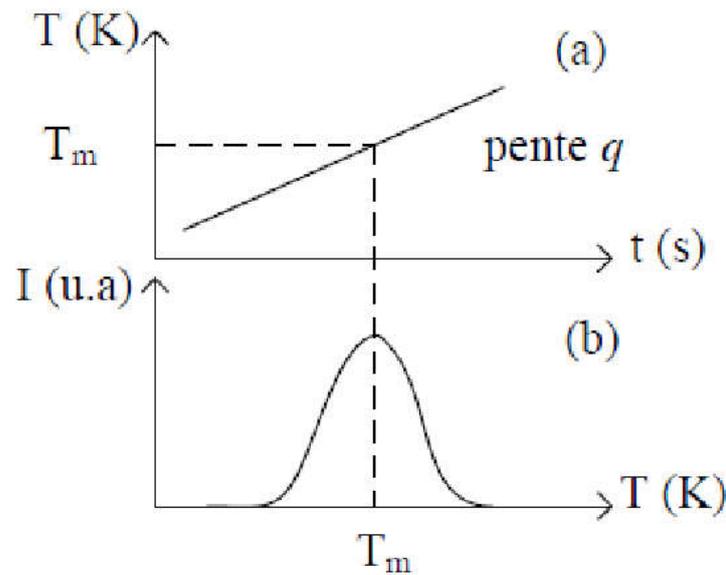
La lumière émise à partir d'un cristal, soumis à une élévation de température, est appelée thermoluminescence. La figure II-12 représente le phénomène de piégeage (a) et de dépiégeage par stimulation thermique (b) [Mck-85, Fur-03, Ben-98]. Le schéma montre le principe de la thermoluminescence pour un piège à électron suffisamment profond pour ne pas être affecté par l'agitation thermique ambiante. Nous avons considéré le cas d'une recombinaison électron libre-trou piégé.



**Figure II-12** : étapes du processus de la thermoluminescence

L'absorption d'un rayonnement ionisant d'énergie ( $h\nu_{exc}$ ) supérieure à l'énergie du gap conduit à l'ionisation des électrons de valence (transition 1). Les électrons sont alors libres de se déplacer dans la bande de conduction tandis que les trous se déplacent librement dans la bande de valence. Les porteurs peuvent alors soit se recombiner l'un avec l'autre (transition 3) soit se piéger (transitions 2 et 2'). Dans le premier cas, la recombinaison aura lieu entre un électron libre de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. Si la recombinaison est radiative, on observe un phénomène de fluorescence (transition 3). Les transitions ayant lieu lors du chauffage du cristal sont représentées sur la figure II-12-b. Les électrons libres peuvent se piéger en PE (transition 2) et les trous en CR (transition 2'). Si l'énergie thermique nécessaire ( $kT > E$ ) est apportée au cristal, les électrons piégés vont se dépiéger (transition 4). Ils retournent alors dans la bande de conduction d'où ils pourront se

repiéger à nouveau (transition 5) ou se recombiner avec un trou piégé en CR (transition 6). Si la recombinaison est radiative on observe une émission de photons d'énergie  $h\nu_{em}$ , énergie correspondant à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le centre de recombinaison. L'énergie nécessaire pour dépiéger les électrons est fournie par chauffage du cristal, à une vitesse  $q$  constante. Les figures II-13-a et II-13-b montrent respectivement la rampe de chauffage utilisée et un exemple de thermogramme. Le thermogramme représente l'intensité lumineuse émise par le cristal en fonction de la température.



**Figure II-13** : Rampe de température (a) et thermogramme (b) d'un cristal

### II.2.6.2. Appareillage

L'échantillon est placé sur le support chauffant constitué d'un bobinage de fil de platine. Le régulateur de température, assure un chauffage linéaire à la vitesse de  $1^\circ\text{C}$  par seconde, de  $20$  à  $500^\circ\text{C}$ . L'intensité lumineuse émise par l'échantillon est mesurée par un photomultiplicateur EMI 6094S, dont la gamme de longueur d'onde s'étend de  $280$  à  $650$  nm

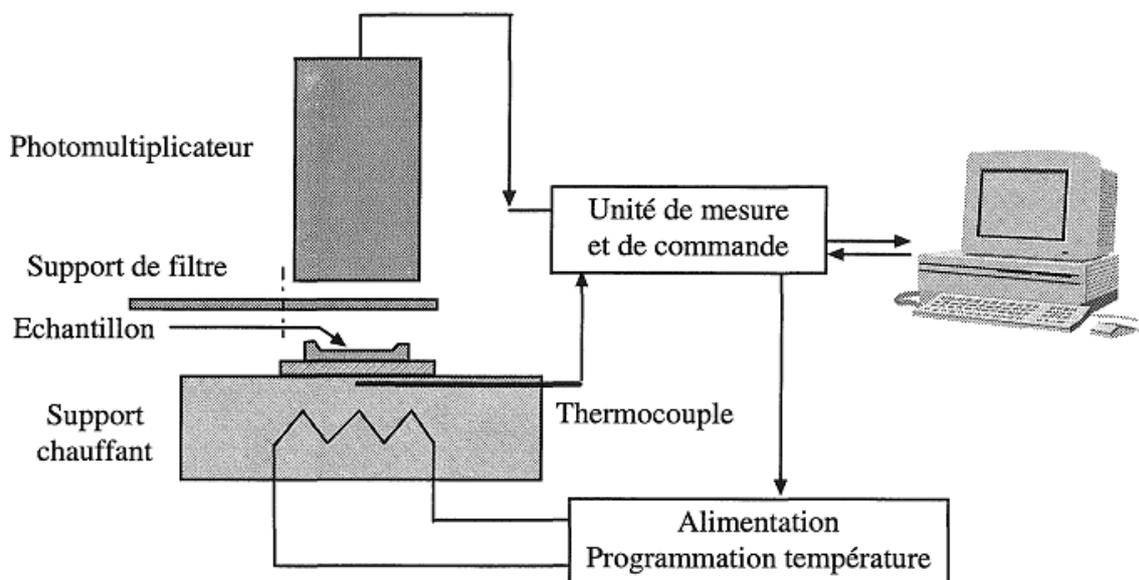


Figure II-14 : Appareillage de thermoluminescence

### II.2.6.3. Mode opératoire

#### - Préparation de l'échantillon

La poudre est dispersée dans l'acétone. Quelques gouttes sont déposées sur une coupelle métallique. Après évaporation du solvant on obtient un dépôt d'environ 3 mg de poudre. La coupelle est ensuite posée sur le porte-échantillon.

#### - Vidage des pièges

Avant d'irradier le produit, il est nécessaire de vider les niveaux pièges. En effet pour des raisons propres à l'histoire du matériau (exposition au rayonnement naturel, contraintes subies lors de la fabrication ...) des électrons ou des trous d'électron peuvent déjà occuper les niveaux pièges. Il faut donc chauffer une première fois l'échantillon, au moins jusqu'à la température maximale de mesure de la TL.

#### - Irradiation

Une fois l'échantillon refroidi à la température ambiante, il est irradié à l'aide d'une source de rayons X Siemens (anticathode en cuivre) utilisée dans les conditions suivantes: 10 mA, 45kV. Cette source délivre une dose de 0.15 Gy/s, soit 18 Gy pour deux.

#### - Acquisition de la thermoluminescence

La mesure de l'intensité lumineuse émise au cours du chauffage démarre trois minutes après l'irradiation, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de phosphorescence appréciable. La phosphorescence est un phénomène analogue à la thermoluminescence, mais qui est thermostimulé par l'agitation thermique ambiante. Il s'agit en fait de la luminescence des

pièges situés suffisamment près de la bande de conduction pour être instables à la température ambiante.

#### ***II.2.6.4. Applications de la thermoluminescence***

Plusieurs applications peuvent être rattachées à la TL. Parmi celles indiquées dans la liste ci-dessous, nous développerons en particulier l'utilisation en dosimétrie des rayonnements ionisants qui est à l'origine de ce travail de recherche.

##### ***a. Etude des matériaux***

- Propriétés optiques des solides minéraux, organiques, cristallisés, vitreux ...
- Physique des états excités dans les solides.
- Mise en évidence de changements de structure cristalline.
- Vieillessement des matériaux.
- Contrôle du degré de pureté des matériaux.

##### ***b. Datation et authentification***

- datation absolue en archéologie, géologie, océanographie.
- authentification des œuvres d'art céramiques anciennes par datation.

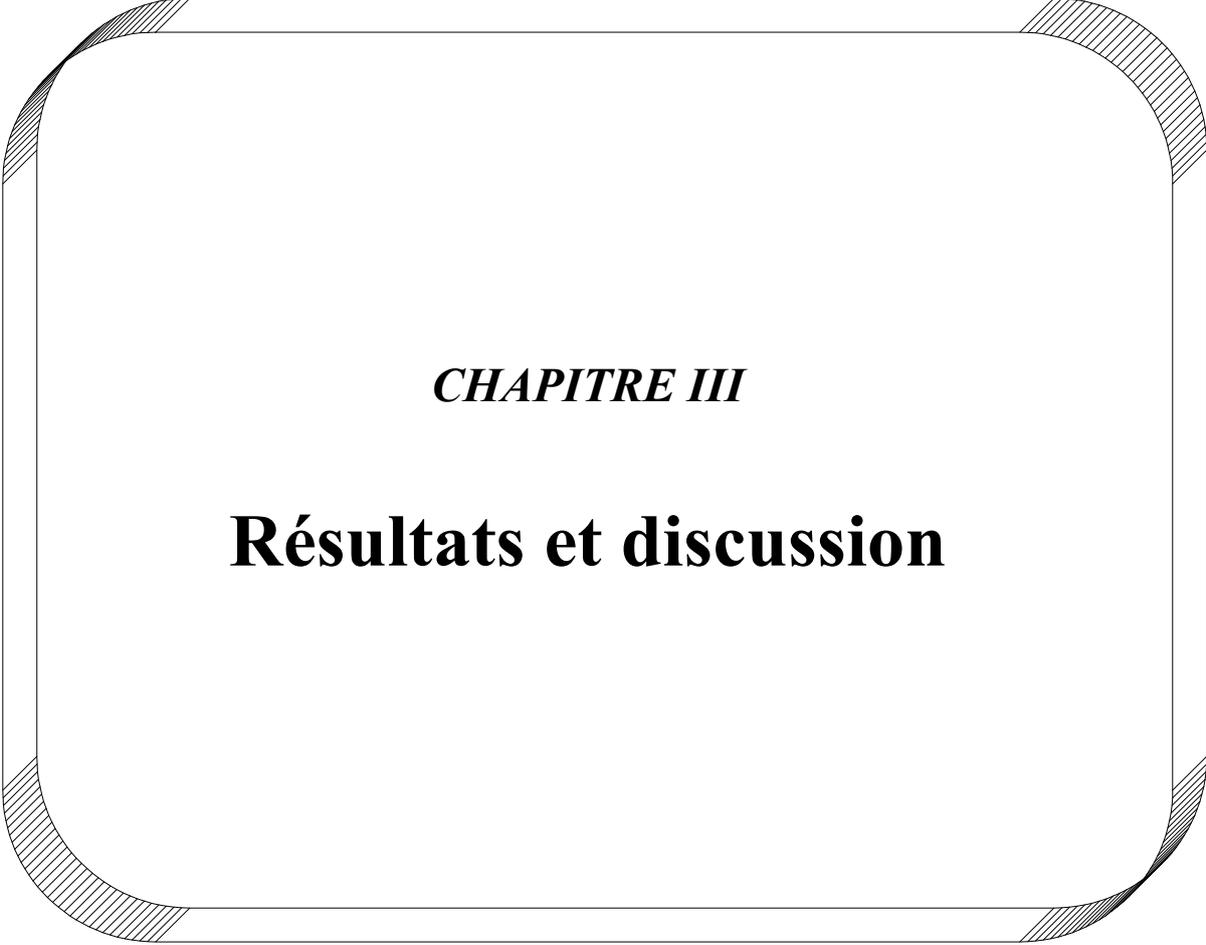
L'intensité de TL est proportionnelle à la dose d'irradiation reçue. L'âge d'un échantillon sera donc donné par la dose totale absorbée (mesurée par TL), divisée par la dose annuelle reçue. Cette dernière est déduite de la concentration en radioéléments de l'échantillon.

##### ***c. Géologie et pétrochimie***

- étude des roches et minéraux, volcanologie.

##### ***d. dosimétrie des rayonnements ionisants ( $X$ , $UV$ , $\gamma$ , $\beta$ )***

Cette application est de loin la principale et est certainement le moteur des recherches sur la TL. La radioprotection, l'environnement, la médecine (radiothérapie) sont les domaines utilisateurs.



*CHAPITRE III*

**Résultats et discussion**

### III.1. Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre le mode de préparation de nos échantillons ainsi que notre protocole utilisé, les résultats obtenus après l'ensemble des caractérisations effectuées sur nos échantillons  $\text{CaSO}_4$  pure et  $\text{CaSO}_4$  dopé par différentes concentrations du manganèse (Mn) préparés par le procédé Sol-gel. Les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail sont :

- ✓ La spectrophotométrie UV-Visible, pour étudier de la transmittance, ainsi que pour déterminer la bande interdite de nos échantillons.
- ✓ La diffraction de rayons X (DRX), pour la détermination de la structure cristallographique.
- ✓ L'Infrarouge (FT-IR), pour étudier la nature des liaisons entre le différent élément chimique.

### III.2. Le mode opératoire

Dans cette étape nous avons utilisé comme précurseurs le Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), et la Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Pour le dopage de nos échantillons nous avons utilisé le chlorure de manganèse ( $\text{Cl}_2\text{Mn}$ ) comme précurseur. Le protocole de préparation utilisé est illustré dans la figure III-1. La température de calcination était de l'ordre de  $450^\circ\text{C}$ .

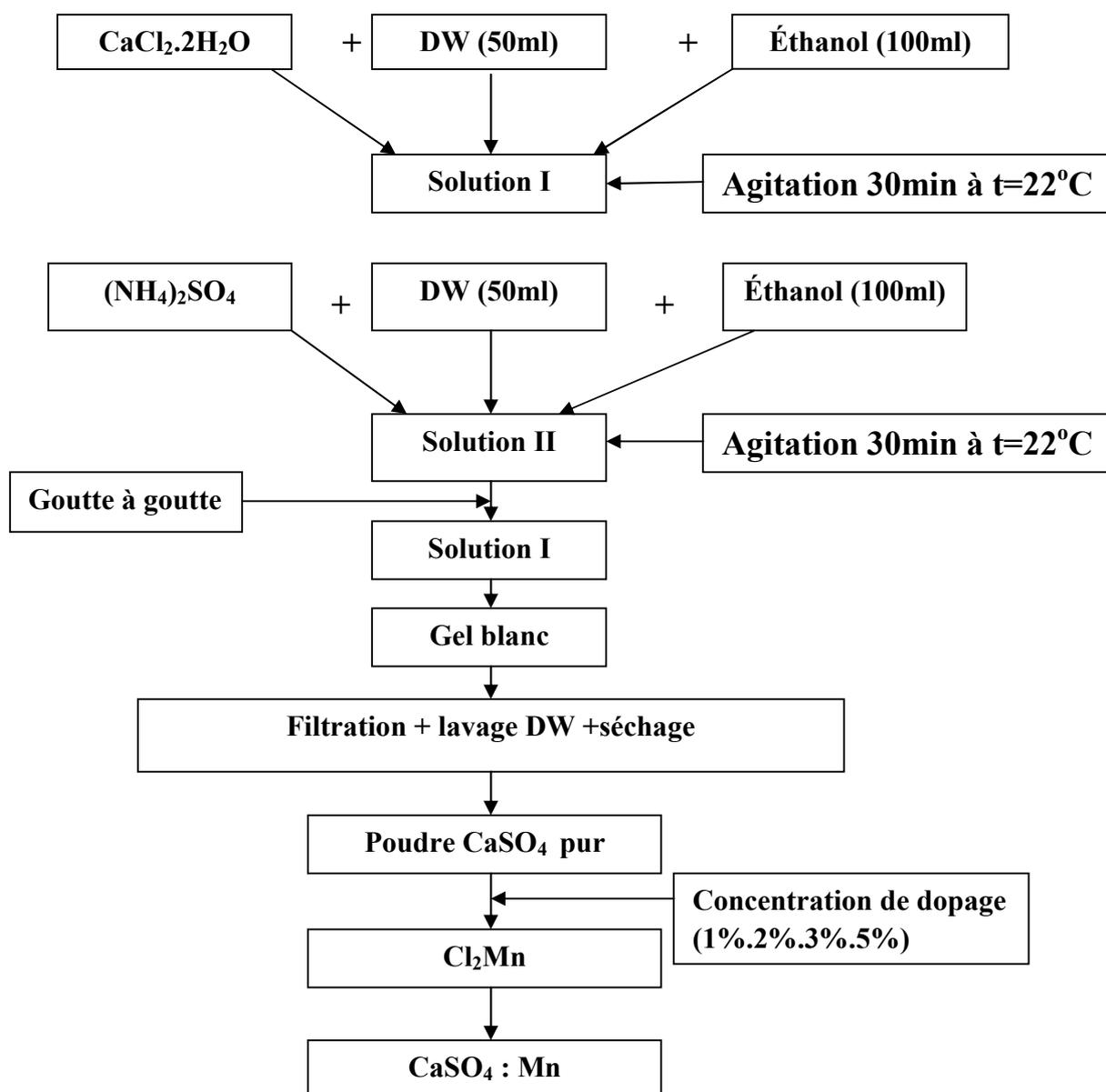


Figure III-1: Protocole d'élaboration du  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$

### III.3. Résultats expérimentaux

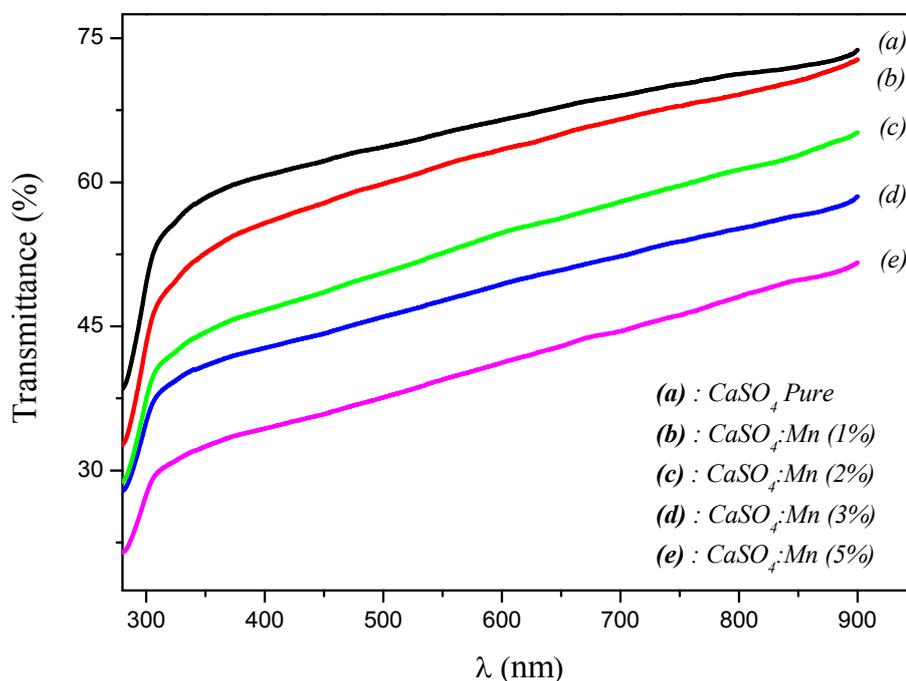
#### III.3.1. La spectroscopie UV-Visible

Les mesures de transmission UV-Visible ont été effectuées au sein du laboratoire de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde variée de 200 à 900 nm.

### III.3.1.1. variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

Les spectres de transmittance  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) de échantillons ( $\text{CaSO}_4$ ) pur et dopé par différent concentration du manganèse (Mn), (1%, 2%, 3%, 5%) préparé par la technique Sol-gel est représenté sur la figure III-2.



**Figure III-2:** variation de la transmittance  $T$ , en fonction de la longueur d'onde pour de  $\text{CaSO}_4$  pur et  $\text{CaSO}_4$  dopé Mn (1%, 2%, 3%, 5%).

A partir de cette figure nous avons remarqué que la transmittance est diminuée au pur est à mesure que la concentration du manganèse (Mn) augmente dans matrice  $\text{CaSO}_4$ .

### III.3.1.2. Détermination du gap optique

Pour le calcul du gap optique, nous avons représenté sur la figure III-3 la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) la valeur du gap est obtenue par extrapolation de la tangente à la courbe dans la zone de forte absorption (partie linéaire).

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est lié à la largeur de la bande interdite  $E_g$  par la relation de tauc, elle est donnée par la relation suivant :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

Où :

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$A$  : est une constante dépendant du matériau considéré.

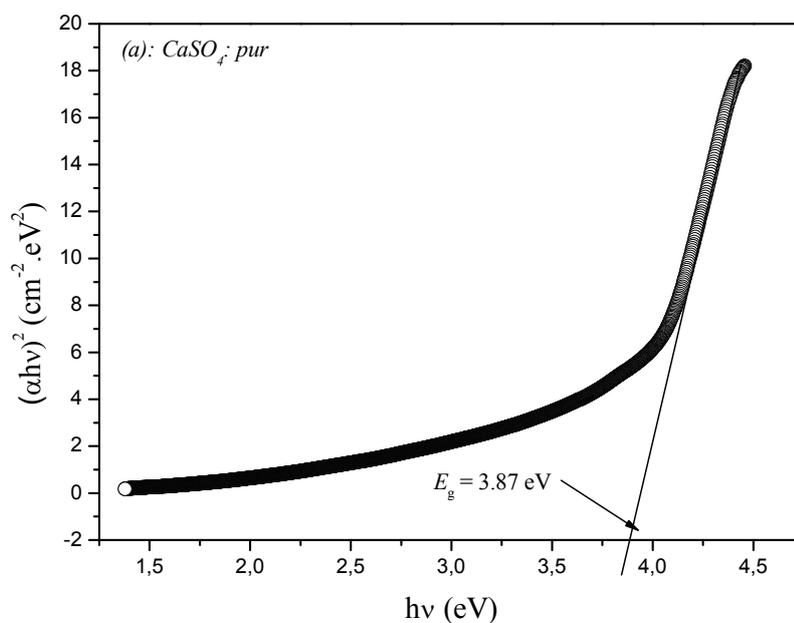
$E_g$  (eV) : Le gap optique.

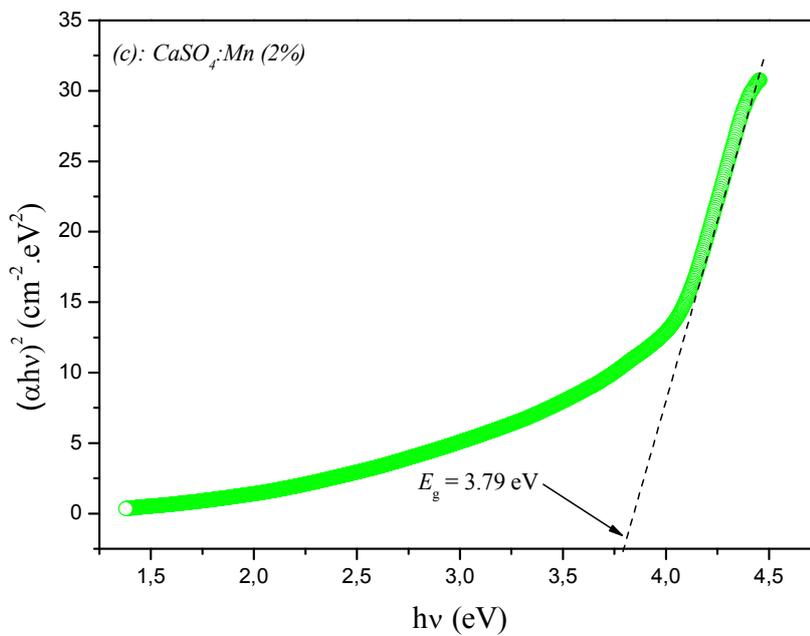
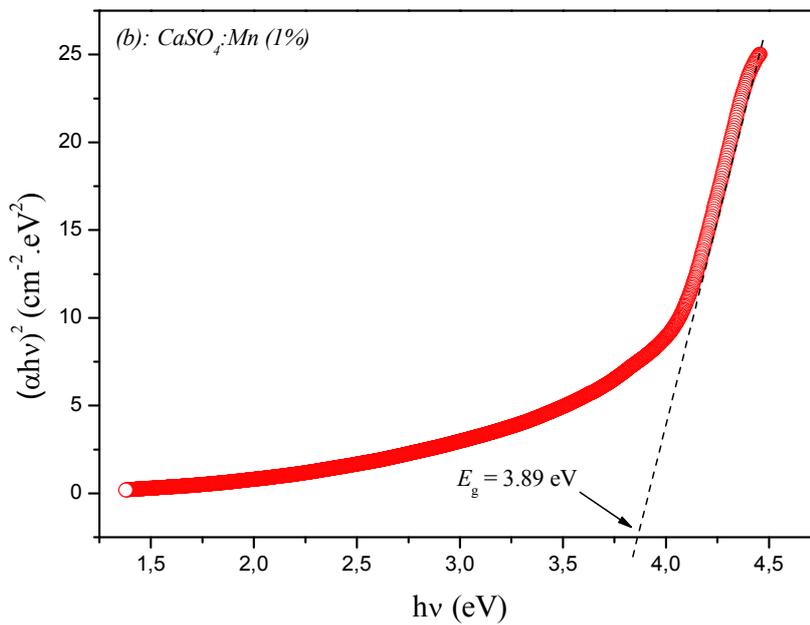
$h\nu$ : L'énergie d'un photon incident.

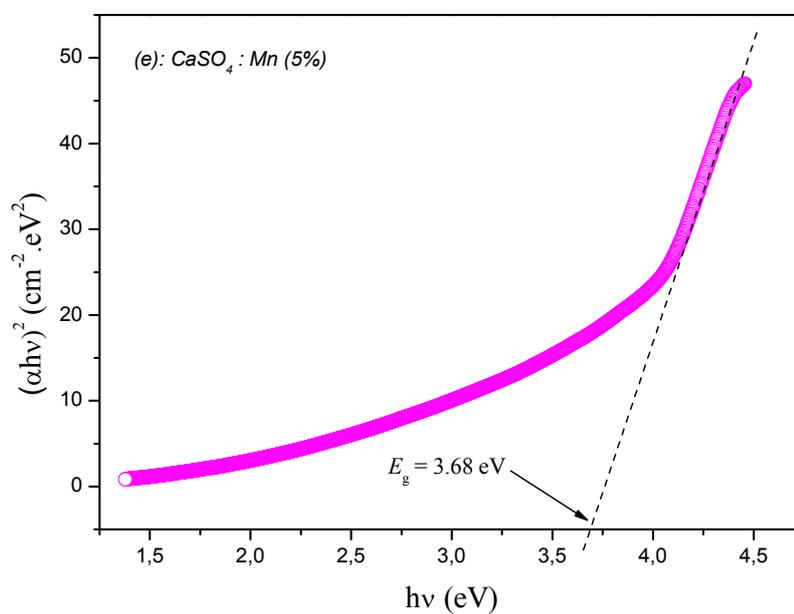
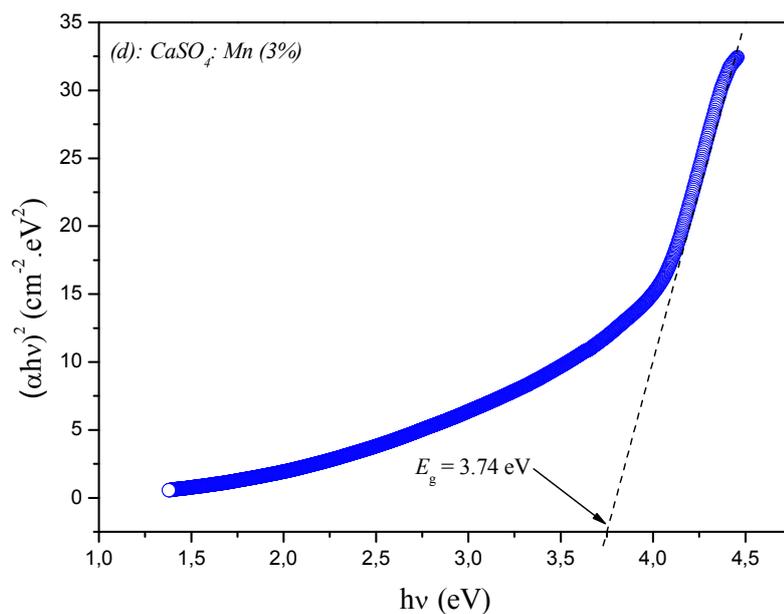
Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$  sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{III-2})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), La densité optique  $(\alpha h\nu)^2$  est définie comme étant le  $\log(100/T)$  ou  $T$  est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite  $E_g$ .







**Figures III-3:** variation du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  : (a)  $\text{CaSO}_4$  pur, (b)  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}1\%$ , (c)  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}2\%$ , (d)  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}3\%$ , (e)  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}5\%$ .

Les valeurs des énergies de gap des différents échantillons déterminées graphiquement, sont récapitulées dans le tableau III-1

Echantillons	$T$ (%)	$E_g$ (eV)
$CaSO_4$ : Pure	67	3.87
$CaSO_4$ :Mn (1%)	64	3.85
$CaSO_4$ :Mn (2%)	55	3.79
$CaSO_4$ :Mn (3%)	50	3.74
$CaSO_4$ :Mn (5%)	42	3.68

**Tableau III-1:** Les valeurs des énergies de gap de transmittance de nos échantillons.

### III.3.1.3. Coefficients d'absorption

A partir des spectres de transmittance de nos poudres, on peut aussi calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  (figure III-4) en utilisant la relation de Beer-Lambert.

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III-3})$$

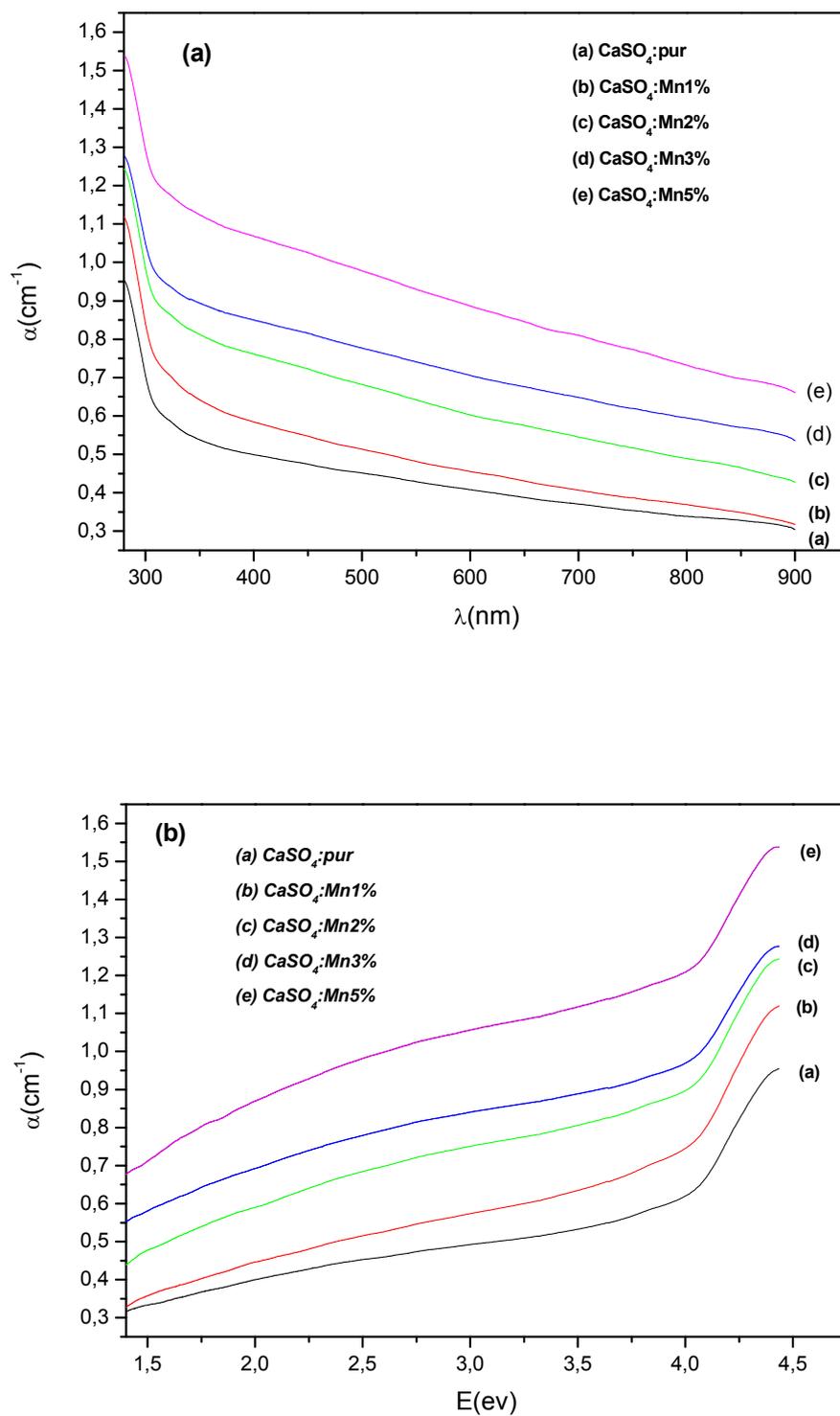
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{III-4})$$

Avec :

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$T$  : La transmittance (%).

$d$  : L'épaisseur de l'échantillons (cm).



**Figure III-4:** Variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de : la longueur d'onde (a) et de l'énergie (b).

### III.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler des informations sur l'efficacité des modifications chimiques lors de la synthèse [Ham-13].

#### III.3.2.1. Préparation de l'échantillon caractérisé

Cette méthode de préparation consiste à construire des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium pur (KBr) comme suit :

- ✓ 1<sup>er</sup> étape : On mélange 75% de bromure de potassium pur (KBr) et 25% de notre poudre de calcium de sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) on le broie et sèche la température de  $45^\circ\text{C}$  pendant 20 à 30 min (pour évaporer l'eau).
- ✓ 2<sup>ème</sup> étape : On fixe ce mélange sur une cellule qui sera pressée hydrauliquement sous une pression de 80 KN.

On obtient une pastille à faible épaisseur (0.5 à 2 mm), Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau IR de domaine de nombre d'onde compris entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , Les spectres FT-IR des poudres ( $\text{CaSO}_4$ ) étudiés ont été enregistrés au laboratoire de Génie Physique à l'aide du spectrophotomètre de type (SHIMADZU FT-IR-8400).

La figure III-5, présente les spectres de transmission infrarouge de nos échantillons de calcium de sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) pure et  $\text{CaSO}_4$  dopé par différentes concentrations de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  (de 1 au 5%).

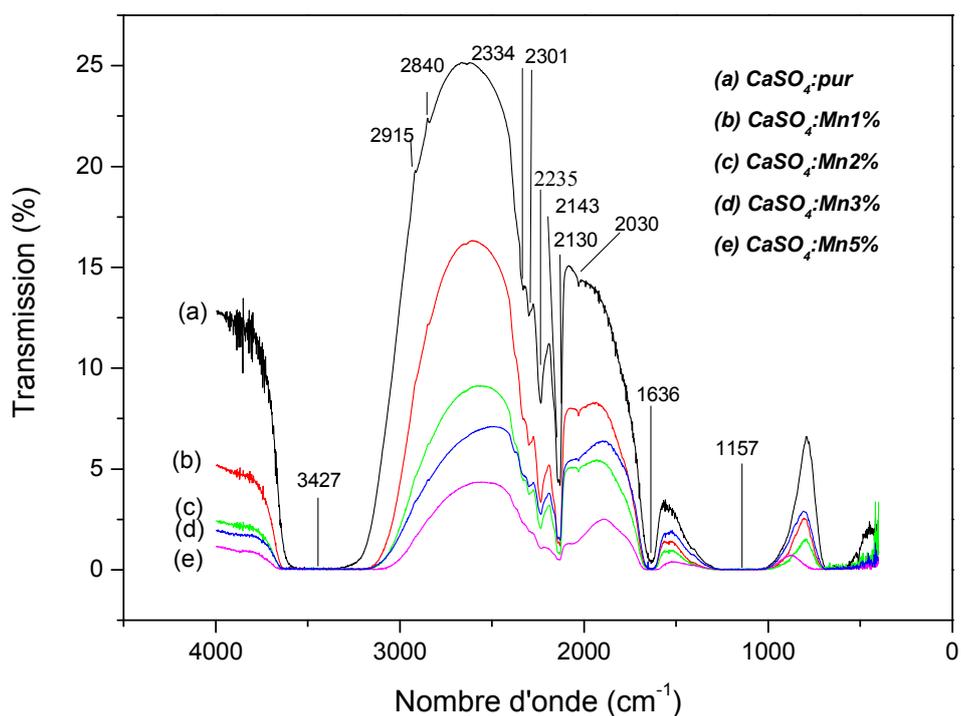


Figure III-5: Spectre de transmission IR du  $\text{CaSO}_4$  pur et  $\text{CaSO}_4$  dopé Mn.

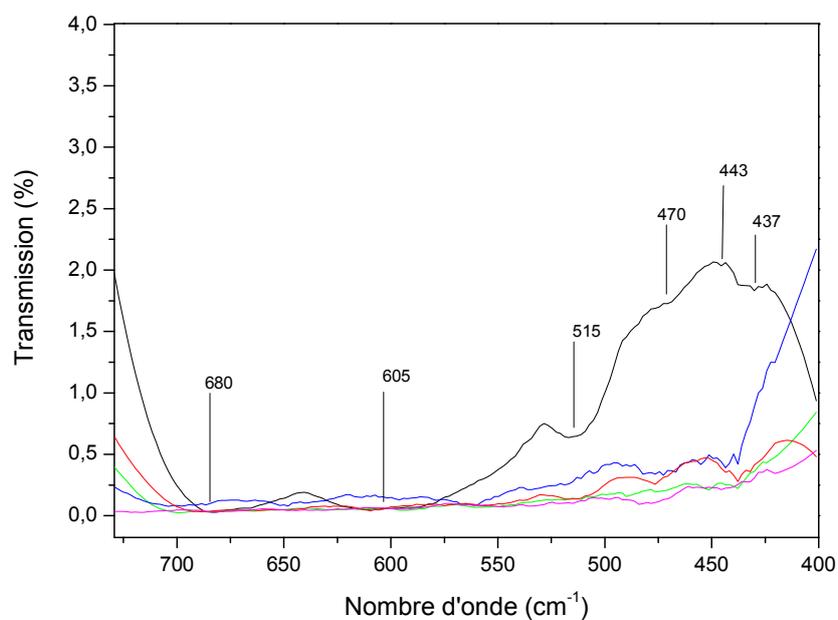


Figure III-6: Spectre de transmission IR du  $\text{CaSO}_4$  pur et  $\text{CaSO}_4$  dopé Mn, région [400-700  $\text{cm}^{-1}$ ]

La plus forte bande observée à  $1157\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des liaisons  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) [Nag-10]. A partir de la figure III-6, le fort doublet à  $605$  et  $688\text{ cm}^{-1}$  est affecté à la vibration des complexes  $\nu_4$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) vibrations de déformation. La vibration de déformation  $\nu_2$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) est localisée dans le domaine  $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  [Far-74]. Le spectre FT-IR présente également les fonctionnalités d'absorption dans la gamme  $2300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , qui sont attribuables à l'absorption  $\nu_3$  de ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Le tableau III-2, ci-dessous récapitule les nombre d'ondes de différents complexes présentent dans nos échantillons :

Bandes FT-IR caractéristiques ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons inter atomiques	Références
3427	$\nu_3$ et $\nu_1$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	[Jan-13]
2915,2840	Harmoniques ( $\text{H}_2\text{O}$ )	[Tet-07]
2334, 2301,2235, 2143,2130 2030	$\nu_3$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	[Jan-13]
1636	$\nu_2$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	[Kri-71]
1157	$\nu_3$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	[Nag-10]
688,605	$\nu_4$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	[Far-74]
515, 470, 443,437	$\nu_2$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	[Far-74]

**Tableau III-2:** Valeurs extraites à partir des spectres FT-IR.

### III.3.3. Détermination de la structure cristalline

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX), en utilisant un diffractomètre MiniFlex 600. La figure III-7, représente la variation de l'intensité en fonction l'angle  $2\theta$  de diffraction, du  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  (5%). Ce spectre a été obtenu après une calcination de notre poudre à  $450^\circ\text{C}$ . ce dernier montre l'apparition de neuf pics de diffraction liés à la matrice qui sont indexés respectivement (111), (020), (102), (220), (022),(122),(220),(232),(214) , les deux autres pics sont liés a l'introduction du manganèse (Mn) dans  $\text{CaSO}_4$ .

En se basant sur la base COD (Cristallography Open Data base) : Carte DB n° : 86-2270 nous avons vu que notre échantillon cristallise dans le système orthorhombique dont les paramètres de maille sont :  $a = 6.996 \text{ \AA}$   $b = 6.994 \text{ \AA}$   $c = 6.241 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , avec un groupe d'espace 63 : Amma. Ces résultats ont été précédemment confirmés par plusieurs auteurs [Nag-10].

La taille des particules  $D$  est liée directement à la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic principale (020) par la relation de Debye et Sherrer, cette relation donnée par :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-5})$$

Avec :

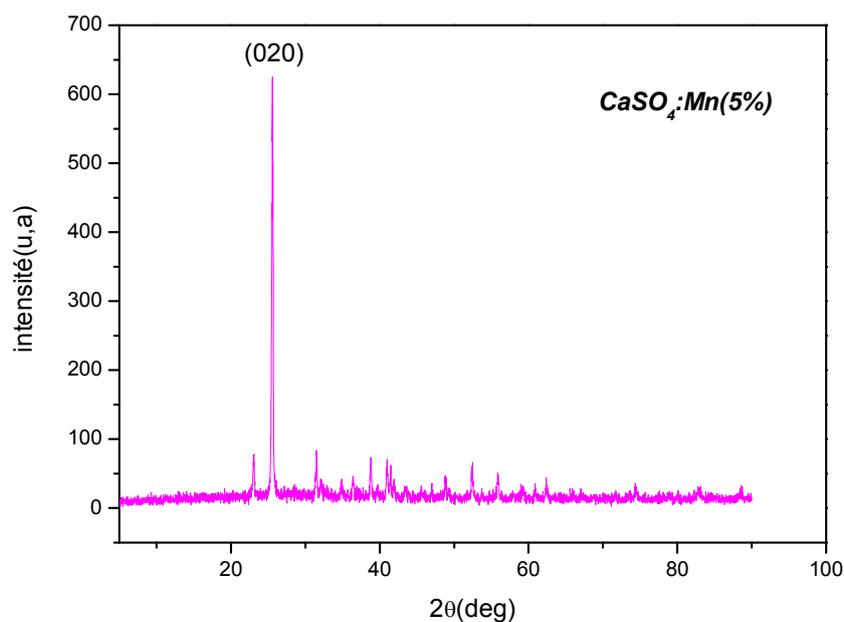
$D$  : La taille des particules ( $\text{\AA}$ ).

$\beta$  : La FWHM (deg).

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X utilisés  $K_\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

$\theta$  : L'angle de diffraction (deg).

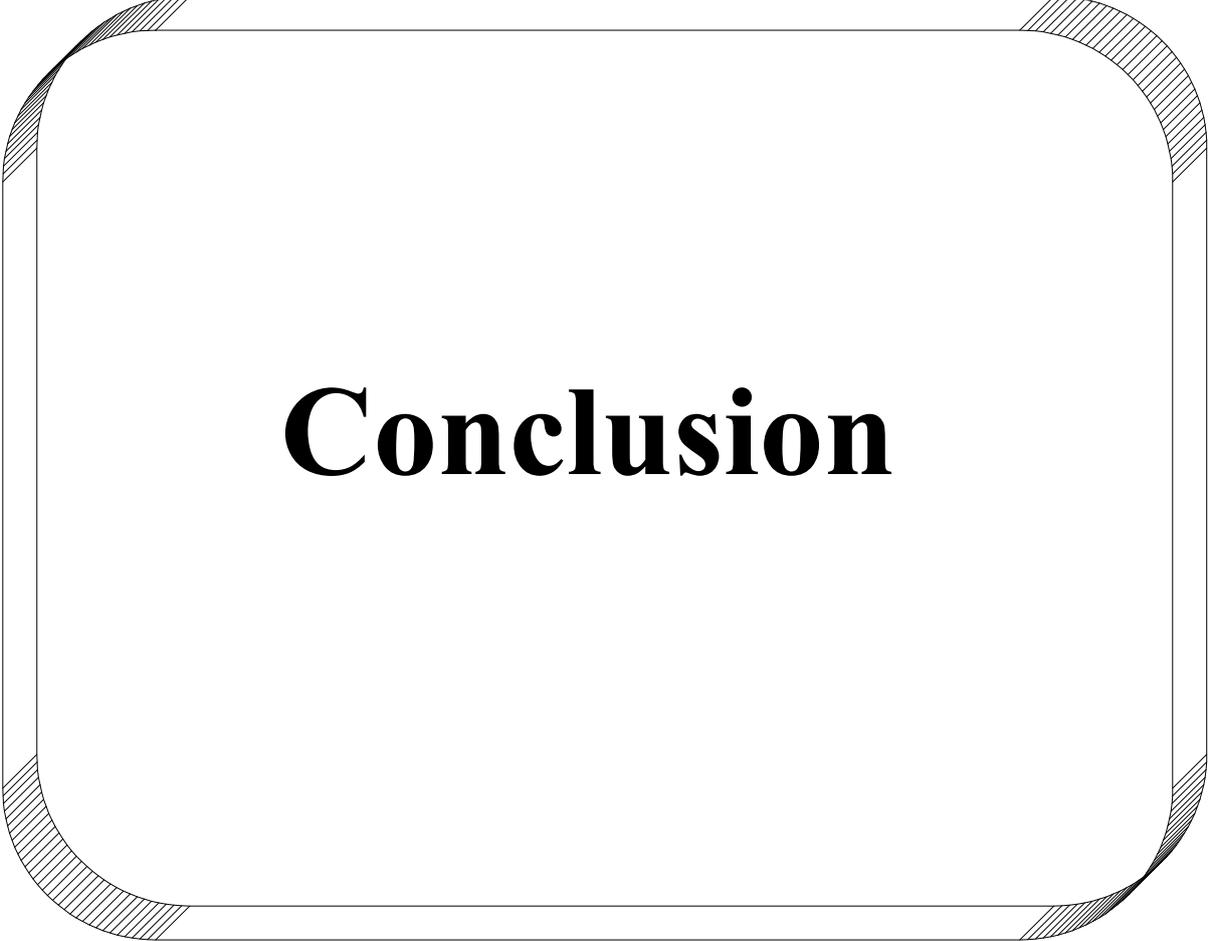
Le tableau III-3 récapitule les paramètres cristallographiques :



**Figure III-7:** Spectre DRX du CaSO<sub>4</sub> dopé Mn (5%)

Echantillon	2 $\theta$ (deg)	(hkl)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Paramètres du réseau				FWHM (deg)	D (Å)
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (deg)		
CaSO <sub>4</sub> : Mn (5%)	25.4900	(020)	3.4902	6.9960	6.9940	6.2410	90.00	0.21	397.6000

**Tableau III-3:** Paramètres du réseau CaSO<sub>4</sub> : Mn (5%)



# **Conclusion**

### Conclusion générale

Les propriétés développées par un matériau sont les conséquences directes de sa structure. La variation de la concentration des impuretés dans le réseau est responsable du changement des propriétés physico-chimiques de calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ).

Les poudres du calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) pure et dopés par différentes concentrations du manganèse  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ , ont été synthétisés par voie Sol-gel en utilisant des précurseur disponible dans notre laboratoire qui sont : le Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et le Chlorure de manganèse ( $\text{Cl}_2\text{Mn}$ ). La température de calcination était de l'ordre de  $450^\circ\text{C}$ .

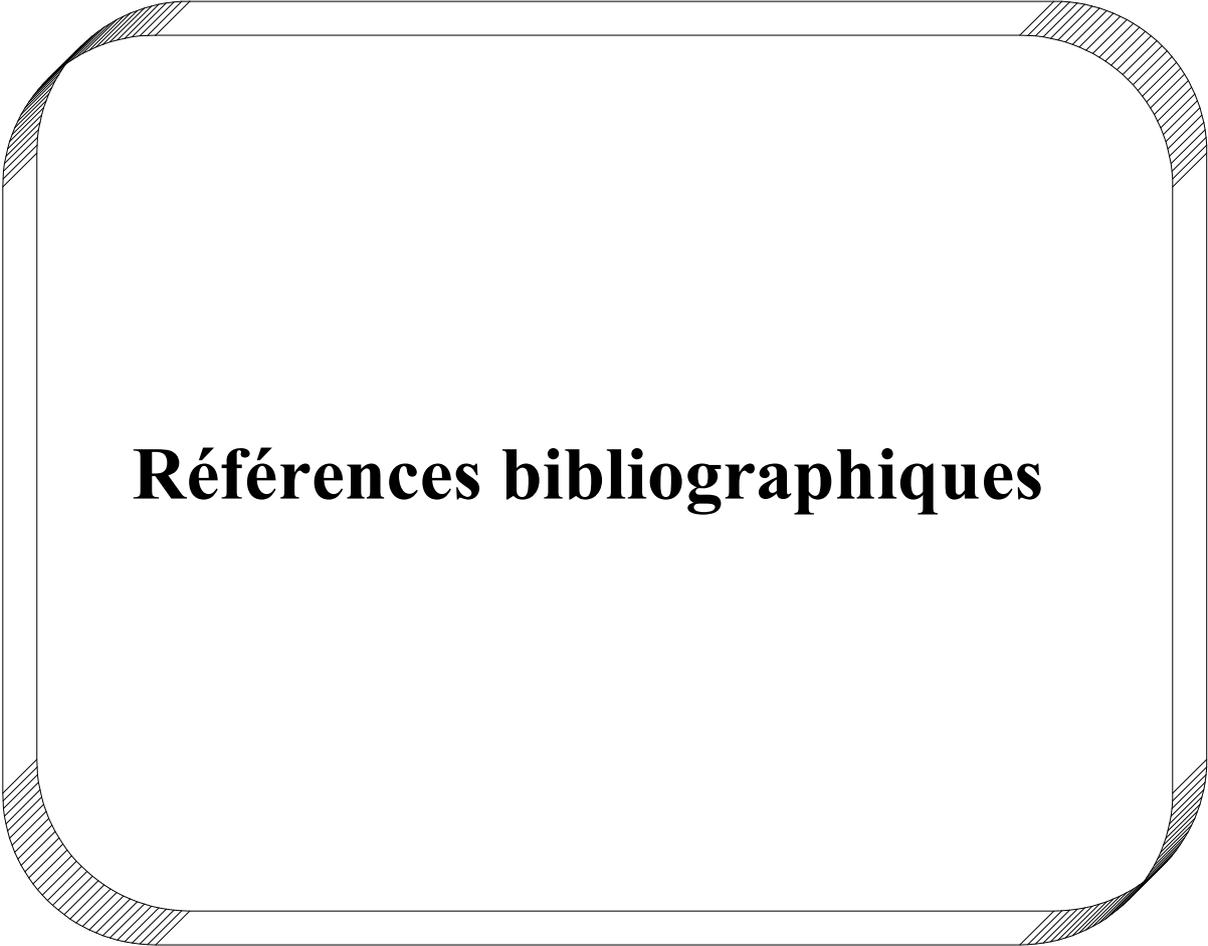
En ce qui concerne la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du manganèse (Mn) dans la matrice  $\text{CaSO}_4$ . Nos échantillons montrent une moyenne transmittance (du 42 au 67%) dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 67% pour le  $\text{CaSO}_4$  pure.

La largeur de la transition directe (gap optique) a été calculé par la méthode de Tauc, les valeurs obtenues montrent clairement que nos échantillons appartiennent à la famille des semi-conducteur avec une énergie moyenne du gap de l'ordre de 3.78 eV.

Les différents modes de vibrations des liaisons présentent dans nos échantillons ont étaient déterminés par la spectroscopie FT-IR ; les nombres d'ondes correspond a ces liaisons ont été attribuées aux différents complexes.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres ; en se basant sur la base COD (Crystallography Open Data base) : Carte DB n° : 86-2270, nous avons vu que notre échantillon cristallise dans le système orthorhombique dont les paramètres de maille sont :  $a = 6.996 \text{ \AA}$   $b = 6.994 \text{ \AA}$   $c = 6.241 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , avec un groupe d'espace  $63\text{A}mm$ .

La taille des particules ( $D$ ) est liée directement à la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic principale (020) par la relation de Debye et Scherrer. La valeur de cette grandeur pour l'échantillon  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  (5%) est de l'ordre de  $397.6 \text{ \AA}$ .



# **Références bibliographiques**

- [Nag-10] : H. Nagabhushanaa\*, G. Nagarajub, B.M. Nagabhushanac, C. Shivakumarad and R.P.S. Chakradhare\* , Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO<sub>4</sub> pseudomicrorods, University, Tumkur 572 103, India , Vol. 90, No. 4, April 2010, 289–298
- [Eli-93] : C , Elik M, Okutgen E. A feasibility study for the development of a prospective compaction functionality test and the establishment of a compaction data bank. *Drug Dev Ind Pharm* 1993; 19: 2309–2334.
- [Ray-09] :Raymond c rowe, Paul j sheskey, Marian e quinn, handbook of pharmaceutical excipients, royal pharmaceutical society of great britain, london, uk, six the edition,2009.
- [Gao-07] : Gao C, Huo S, Li X, You X, Zhang Y, Gao J. Characteristics of calcium sulfate/gelatin composite biomaterials for bone repair. *J Biomater Sci Polym Ed* 2007;18:799–824.
- [Cui -08] :Cui X, Zhang B, Wang Y, Gao Y. Effects of chitosancoated pressed calcium sulfate pellet combined with recombinant human bone morphogenetic protein 2 on restoration of segmental bone defect. *J Craniofac Surg* 2008;19: 459–465.
- [Pec-08] :Pecora G, De Leonardis D, Ibrahim N, Bovi M, Cornelini R. The use of calcium sulphate in the surgical treatment of a ‘through and through’ periradicular lesion. *Int Endod J* 2001;34:189–197.
- [Del-06] :Deliberador TM, Nagata MJ, Furlaneto FA, Melo LG, Okamoto T, Sundefeld ML, Fucini SE. Autogenous bone graft with or without a calcium sulfate barrier in the treatment of Class II furcation defects: A histologic and histometric study in dogs. *J Periodontol* 2006;77:780–789.
- [Shi -07] :Shi B, Zhou Y, Wang YN, Cheng XR. Alveolar ridge preservation prior to implant placement with surgical-grade calcium sulfate and platelet-rich plasma: A pilot study in a canine model. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2007;22:656–665
- [Gua-06] :Guarnieri R, Grassi R, Ripari M, Pecora G. Maxillary sinus augmentation using granular calcium sulfate (surgi plaster sinus): Radiographic and histologic study at 2 years. *Int J Periodontics Restorative Dent* 2006;26:79–85.

## Références bibliographiques

---

- [Kni-01] : Knittel E, Phillips W, Williams Q (2001) *Phys Chem Min* 28: 630
- [Rei-88] : Reisdorf K, Abriel W (1988) *Zement-Kalk-Gips* 41: 356
- [Liv-88] : J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [Wes-94] : G.Westin, *Chemical Communications*, (Stockholm University) 4 (1994).
- [Sen-97]:T. D .Senguttuvan and L. K.Malhotra, *J. Phys. Chem. Solids* V 58, No 1 (1997) 19- 24.
- [Yih-04]: Yi Hu, S.-H. Hou, *Mater. Chem. Phys* 86 (2004) 21-25.
- [Qué-88] :Y. Quéré, *Physique des Références*, Ellipses, Paris, 1988.
- [Agu-88] :F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, *Points defects in materials*, Academic press, 1988.
- [Kah-11] :Kahina Lagha-Menouer. « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ». Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [Dar-13]Mlle Dar kebira Fatma<< Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre>>Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, 2013.
- [Che-12] :A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [Aga-95]:P. Agarwal, O. D. Crisalle, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio : Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. *J. Electrochem. Soc.*, 142(12), 4149–4158, 1995/.
- [Oth-10] :M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de étain par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010)..
- [Hic-99]:Hicham GOURARI «élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène » 'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR de l'Université de METZ , 1999.

## Références bibliographiques

---

- [Hoe-95]:U.Hoefer, K.Steiner and E. Wagner, Contact and sheet resistances of SnO<sub>2</sub> thin films transmission-line model measurements, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 59-6.
- [Kha-07] :Khalid Ouzaouit. « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de Cérium, de Lanthane et de Langasite ». Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [San-03] :Sandrine Coste. « Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de Tellure élaborés par voie Sol-gel ». Université de Limoges, 2003.
- [Bel-60]:L. J. Bellamy, The infra-red spectra of complex molecules, John Wiley, New York, (1960).
- [Bel-68]:L. J. Bellamy Advances in infrared group frequencies, Methuen, London, (1968).
- [Soc-80]:G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, table and charts. John Wiley, New York, 1980).
- [Mck-85] :S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of solids, Cambridge University Press, Cambridge, England (1985).
- [Fur-03] : C. Furetta, Handbook of Thermoluminescence, World Scientific, 2003.
- [Ben-98] : M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Papin, P. Grosseau, B. Guillhot, Caractérisation des solides par thermoluminescence, J. Thermal Analysis, 51 (1998) 913-922.
- [Ham-13] :Hamidouche Fahim, élaboration et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base de (PPY(CI)/ZEOLITHE HY/TiO<sub>2</sub>), UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMARDES,N°Ordre /FSI/UMBB/2013.
- [Jan-13] :Janice L. Bishop<sup>1</sup>, Melissa D. Lane<sup>2</sup>, M. Darby Dyar<sup>3</sup>, Sara J. King<sup>1</sup>, Adrian J. Brown<sup>1</sup>, and Gregg Swayze<sup>4</sup>, Spectral Properties of Ca-sulfates: Gypsum, Bassanite and Anhydrite, 1SETI Institute, Carl Sagan Center, Mountain View, CA, 94043, USA. 2Planetary Science Institute, 1700 E. Fort Lowell Rd., Suite 106, Tucson, Arizona, USA. 3Mount Holyoke College, Department of Astronomy, South Hadley, MA, 01075, USA. 4U.S. Geological Survey, Denver, CO 80225, USA. Submitted to American Mineralogist, September 25, 2013
- [Nag-10] : H. Nagabhushanaa\*, G. Nagarajub, B.M. Nagabhushanac, C. Shivakumarad and R.P.S. Chakradhare\* , Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO<sub>4</sub>

## Références bibliographiques

---

pseudomicrorods, University, Tumkur 572 103, India , Vol. 90, No. 4, April 2010, 289–298

[Kri-71] :N. Krishnamurthy and V. Soots,Can.J.Phys. **49**, 885 (1971).

[Far-74] :V.C. Farmer."The Infrared Spectra of Minerals". Mineralogical Society, London, Monograph 4, (1974).

[Nag-10] : H. Nagabhushanaa\*, G. Nagarajub, B.M. Nagabhushanac, C. Shivakumarad and R.P.S. Chakradhare\* , Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO<sub>4</sub> pseudomicrorods, University, Tumkur 572 103, India , Vol. 90, No. 4, April 2010, 289–298

## ملخص

مساحيق كبريتات الكالسيوم  $\text{CaSO}_4$  محشوة بكميات مختلفة من شوائب المنغنيز ( $\text{Mn}^{2+}$ ) قد تم تركيبها بواسطة عملية Sol-gel في هذا العمل قمنا باستعمال تراكيز مختلفة من هذه الأخيرة من (0-5%) .

لدراسة الخصائص الضوئية ، و البصرية للعينات المركبة ، قمنا باستعمال عدة تقنيات نذكر منها : الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) ، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، انكسار الأشعة السينية (DRX) ، أبعاد الجسيمات المستعملة للدراسة قدرت ب  $397.6 \text{ \AA}$  . قدرت الطاقة المتوسطة ب  $3.78 \text{ eV}$  . انخفاض النفاذية (42-67%)

الكلمات المفتاحية: المنغنيز Mn ، كبريتات الكالسيوم  $\text{CaSO}_4$  ، (DRX) ، عملية Sol-gel ، (UV-Vis) ، (FT-IR).

## Abstract

Calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) powders doped with different amounts of manganese ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ions were synthesized by sol-gel process. The Mn concentration was changed from 0 to 5%. Here we attempted to fabricate Mn doped  $\text{CaSO}_4$  samples and characterized them for their optical and structural properties. The Ultraviolet-Visible analysis (UV-Vis), infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (XRD) have been used to characterize the optical properties, phase evolution and crystallinity of the obtained samples. X-ray diffraction patterns revealed that  $\text{CaSO}_4$  powders obtained were crystallized. The crystallite size of the obtained  $\text{CaSO}_4$  powders is around  $397.6 \text{ \AA}$ . The transmittance has decreased from 42 to 67% and the band gap of pure  $\text{CaSO}_4$  has been found to  $3.87 \text{ eV}$  and it is shifted to  $3.68 \text{ eV}$  for 5% Mn doped  $\text{CaSO}_4$ . The results obtained in this study were discussed comparatively with those cited in the literature.

**Keywords:**  $\text{CaSO}_4$ ; Sol-gel process; XRD; UV-Vis; FT-IR; Mn doping

## Résumé

Les poudres calcium de sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) dopées avec différentes quantités de manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ont été synthétisées par le procédé sol-gel. La concentration en Mn est passée de 0 à 5%. Ici, nous avons essayé de fabriquer les échantillons de  $\text{CaSO}_4$  dope par manganèse (Mn) et les caractérisait pour leurs propriétés optiques et structurales. L'analyse ultraviolet-visible (UV-VIS), la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour caractériser les propriétés optiques, évolution de la phase et la cristallinité des échantillons obtenus. Les diagrammes de diffraction des rayons X révèle que les poudres  $\text{CaSO}_4$  obtenues ont été cristallisées. La taille des cristallites des poudres  $\text{CaSO}_4$  obtenues est d'environ  $397,6 \text{ \AA}$ . La transmittance diminué de 42 à 67%, et le gap de  $\text{CaSO}_4$  pur a été trouvé à  $3,87 \text{ eV}$  et il est déplacé à  $3,68 \text{ eV}$  pour  $\text{CaSO}_4$  dopé 5% de Mn. Les résultats obtenus dans cette étude ont été examinés comparativement à celles citées dans la littérature.

**Mots-clés:**  $\text{CaSO}_4$ ; procédé sol-gel; DRX; UV-Vis; FT-IR; Mn dopage