



Faculté des Sciences de la Matière  
كلية علوم المادة  
Département de Chimie  
قسم الكيمياء

## Mémoire

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup>. Bouzidi Nawel  
M<sup>elle</sup>. Benbraham Zohra

Pour obtenir le diplôme de

## Master

Filière : Chimie  
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Synthèse et caractérisation du dioxyde de zirconium  
(ZrO<sub>2</sub>) pour une application dans le domaine de la  
dosimétrie médicale.**

Soutenu le 26/06/2018

Devant le jury :

Mr. DEBDAB Mansour	Président	UNIV -Tiaret
Mr. LARABI Abdelkrim	Examineur	UNIV -Tiaret
Mr. BOUHADJAR Larbi	Examineur	UNIV -Tiaret
Mr. KADARI Ahmed	Encadreur	UNIV -Tiaret

# *Dédicaces*

*A nos chers parents*

*A nos chers frères et sœurs*

*A notre encadreur*

*A nos amis (e)*

*A toute la promotion 2<sup>ème</sup> Année  
Master « Chimie des Matériaux »*

*2018*



## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr. **Ahmed KADARI**, Maître de Conférences classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.*

*Nous tenant à remercier également l'ensemble des membres de notre jury, Mr. **Mansour DEBDAB**, Maître de Conférences classe A à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire. Mr. **Abdelkarim LARABI**, Maître de conférences classe B, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret et Mr. **Larbi BOUHADJAR**, Maître de conférences classe B, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos remerciements vont également à toute l'équipe de formation de 2eme année Master chimie des matériaux sans oublier l'équipe des techniciens de labo de graduation, ainsi que celle de labo de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun-Tiaret et a toutes les enseignants et les membres administratifs du Faculté de Science de la Matière.*

*Enfin nous venant à remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail : nos parents, nos frères et sœurs et nos amies (e).*

*Nawel et Zohra*



# Tableau de matière

Introduction générale ..... 01

## Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de zirconium

I.1 Introduction ..... 03

I.2 Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) ..... 03

I.3 Applications du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) ..... 04

I.3.1 Domaines électroniques ..... 04

I.3.2 Domaines optiques ..... 04

I.3.3 Domaines thermiques ..... 04

I.3.4 Domaines sanitaires ..... 04

I.3.5 Domaines dosimétrique ..... 04

I.4 Propriétés du dioxyde de zirconium ..... 04

I.4.1 Propriétés chimiques et physiques ..... 04

I.4.2 Propriétés cristallographiques du  $ZrO_2$  ..... 05

I.4.3 Propriétés électroniques ..... 06

I.4.4 Propriétés optiques ..... 07

I.4.5 Propriété dosimétrique ..... 09

## Chapitre II : Procédé Sol-gel & Techniques de caractérisation

II.1 Introduction ..... 10

II.2 Procédé Sol-gel ..... 10

II.2.1 Principaux états du système lors de la transition Sol-gel ..... 11

II.2.2 Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel ..... 13

II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse ..... 13

II.2.2.2 Réaction de condensation ..... 13

II.2.2.3 La transition sol-gel ..... 14

II.2.3 Facteurs influençant la cinétique des réactions ..... 14

II.2.4 Traitement thermique ..... 15

II.2.4.1 Séchage évaporatif ..... 15

II.2.4.2 Autres types de séchages ..... 15

II.2.4.3 Calcination .....	16
II.2.5 Avantages et inconvénients du procédé Sol-gel .....	16
II.3 Techniques de caractérisations .....	17
II.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible .....	17
II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) .....	19
II.3.2.1 Principe de la spectroscopie FT-IR .....	19
II.3.2.2 Principe du spectrophotomètre FT-IR .....	19
II.3.3 La méthode de diffraction sur poudres .....	21
II.3.3.1 Principe de la méthode.....	21

### ***Chapitre III : Dosimétrie par thermoluminescence***

III.1 introduction.....	23
III.2 Généralités sur la théorie des bandes.....	23
III.2.1 Bande d'énergie permises et bandes d'énergie interdites.....	23
III.2.2 Métaux, isolants et semi-conducteurs .....	24
III.2.3 Généralités sur les semi-conducteurs .....	25
III.2.4 Lacunes électroniques ou trous .....	26
III.2.5 dopage des semi-conducteurs .....	26
III.2.6 Types de dopage .....	28
III.3 Généralités sur le cristal .....	28
III.3.1 Le cristal parfait .....	28
III.3.2 Le cristal réel .....	28
III.3.3 Pièges à électrons, piègesà trous et centre de recombinaison.....	28
III.3.4 Défauts cristallins .....	29
III.3.4.1 Défauts ponctuels .....	30
III.4 La thermoluminescence (TL) .....	32
III.4.1 Définition .....	32
III.4.2 Modèle de base .....	32
III.5 Dosimétrie par thermoluminescence (DTL) .....	34
III.5.1 dosimétrie TL dans le Domain médicale.....	34
III.5.2 Détecteurs TL .....	34
III.5.3 conception d'un lecteur de thermoluminescence.....	35
III.5.4 Grandeurs dosimétriques .....	35

## ***Chapitre IV : Résultat et discussion***

IV.1 Introduction .....	36
IV.2 Elaboration des poudres du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) .....	36
IV.2.1 Préparation des solutions .....	36
IV.2.2 Préparation de la poudre .....	38
IV.2.2.1 Séchage .....	38
IV.2.2.2 Calcination .....	39
IV.2.3 Préparation des pastilles pour la caractérisation FT-IR .....	40
IV.2.4 protocole d'élaboration du $ZrO_2$ et $ZrO_2 : Mn^{2+}$ .....	41
IV.3 caractérisation des poudres du $ZrO_2$ .....	43
IV.3.1 La spectroscopie UV-Visible .....	43
IV.3.1.1 Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	43
IV.3.1.2 Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde .....	45
IV.3.1.3 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie .....	46
IV.3.1.4 Détermination du gap optique ( $E_g$ ) .....	47
IV.3.2 La spectroscopie FT-IR .....	50
IV.3.2.1Variation de la transmittance FT-IR en fonction de la longueur d'onde .....	50
IV.3.3 Caractérisation des poudres du $ZrO_2$ par diffraction de rayons X (DRX).....	55
IV.3.3.1 Analyse des diffractogrammes .....	55
IV.3.3.2 Calcul de la taille de particules .....	57
IV.4 Propriétés thermoluminescentes du $ZrO_2$ .....	58
IV.4.1 Variation de l'intensité TL en fonction de la température .....	58
Conclusion générale .....	61
Références bibliographiques.....	62

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b>	Cristaux de baddeleyite, Fragment de baddeleyite, Zircon.	<b>3</b>
<b>Figure I-2</b>	Différentes phases du $ZrO_2$ , en fonction de la température et de calcination ; Phase monoclinique, Phase quadratique, Phase cubique.	<b>5</b>
<b>Figure I-3</b>	Structure de bande du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ).	<b>7</b>
<b>Figure I-4</b>	Spectres d'absorption UV-Vis du $ZrO_2$ pur et dopés.	<b>8</b>
<b>Figure I-5</b>	Détermination du gap optique du $ZrO_2$ pur.	<b>8</b>
<b>Figure II-1</b>	Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par vois Sol-gel.	<b>12</b>
<b>Figure II-2</b>	Evolution de la viscosité de la solution du gel en fonction du temps.	<b>14</b>
<b>Figure II-3</b>	Diagramme binaire d'un corps pur.	<b>15</b>
<b>Figure II-4</b>	Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis	<b>18</b>
<b>Figure II-5</b>	Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.	<b>18</b>
<b>Figure II-6</b>	Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier.	<b>20</b>
<b>Figure II-7</b>	Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.	<b>20</b>
<b>Figure II-8</b>	chambre de Debye – Scherrer.	<b>22</b>
<b>Figure II-9</b>	Diffractomètre des rayons X de marque Rigaku MiniFlex-600 W.	<b>22</b>
<b>Figure III-1</b>	Schéma des bandes d'énergie. Bande de conduction, Bande interdite de largeur $E_g$ , Bande de valence.	<b>24</b>
<b>Figure III-2</b>	Schéma des bandes d'énergie de diverses substances. Métal, Isolant, Semiconducteur.	<b>25</b>
<b>Figure III-3</b>	Dopage d'un cristal de germanium avec des atomes de phosphore, Germanium non dopé, Germanium dopé avec un atome de phosphore.	<b>27</b>
<b>Figure III-4</b>	Schéma de bandes d'un cristal réel.	<b>29</b>
<b>Figure III-5</b>	Différents types de défauts ponctuels dans un réseau cristallin.	<b>31</b>
<b>Figure III-6</b>	Exemples d'associations de défauts ponctuels ; défaut de Schottky, défaut de Frenkel.	<b>32</b>
<b>Figure III-7</b>	Modèle simple de la TL, les flèches indiquent toutes les transitions possibles.	<b>33</b>
<b>Figure III-8</b>	Schéma de principe d'un lecteur de TL.	<b>35</b>
<b>Figure IV-1</b>	Dispositif expérimental utilisé pour la préparation du sol.	<b>37</b>
<b>Figure IV-2</b>	Solutions du $ZrO_2$ pur et dopée par différentes concentrations du $Mn^{2+}$ .	<b>38</b>
<b>Figure IV-3</b>	Traitement thermique par séchage.	<b>38</b>

<b>Figure IV-4</b>	Poudres du dioxyde de zirconium pur et dopés élaboré par le procédé Sol-gel.	<b>39</b>
<b>Figure IV-5</b>	Calcination des poudres pour la caractérisation DRX.	<b>40</b>
<b>Figure IV-6</b>	Poudres du (a) $ZrO_2$ et du (b) $ZrO_2 : Mn^{2+}(0.84 \%)$ calcinés.	<b>40</b>
<b>Figure IV-7</b>	pastilleuse pour compresser les échantillons.	<b>41</b>
<b>Figure IV-8</b>	Pastilles préparées pour la caractérisation FT-IR.	<b>41</b>
<b>Figure IV-9</b>	Protocole d'élaboration du $ZrO_2$ pur et dopés.	<b>42</b>
<b>Figure IV-10</b>	Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du $ZrO_2$ pur et dopées.	<b>44</b>
<b>Figure IV-11</b>	Superposition des spectres de transmittance du : (a) $ZrO_2$ pur, (b) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.036 \%)$ , (c) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.17 \%)$ , (d) $ZrO_2 : Mn^{+2}(0.84 \%)$ .	<b>44</b>
<b>Figure IV-12</b>	Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du : (a) $ZrO_2$ pur, (b) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.036 \%)$ , (c) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.17 \%)$ , (d) $ZrO_2 : Mn^{+2}(0.84 \%)$ .	<b>46</b>
<b>Figure IV-13</b>	Variation du coefficient d'absorbance en fonction de l'énergie pour: (a) $ZrO_2$ pur, (b) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.036 \%)$ , (c) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.17 \%)$ , (d) $ZrO_2 : Mn^{+2}(0.84 \%)$ .	<b>47</b>
<b>Figure IV-14</b>	Détermination du gap optique du : (a) $ZrO_2$ pur, (b) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.036 \%)$ , (c) $ZrO_2:Mn^{+2}(0.17 \%)$ , (d) $ZrO_2 : Mn^{+2}(0.84 \%)$ .	<b>50</b>
<b>Figure IV-15</b>	Variation de la transmittance en fonction du nombre d'onde de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopé.	<b>51</b>
<b>Figure IV-16</b>	Spectres FT-IR pour les différents complexes présentent dans nos échantillons, (a) : O-H, (b) : Zr-O, (c) : Zr-O <sub>2</sub> -Zr, (d) : Zr-OH, (e) : Mn-O.	<b>54</b>
<b>Figure IV-17</b>	Diffractogramme du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopé par 0.84% des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ).	<b>56</b>
<b>Figure IV-18</b>	Variation de l'intensité TL en fonction de la température pour le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ).	<b>59</b>
<b>Figure IV-19</b>	diagramme énergétique pour le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ).	<b>59</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I-1</b>	Paramètres cristallins pour les différentes phases du ZrO <sub>2</sub> .	<b>06</b>
<b>Tableau IV-1</b>	Valeurs du gap optique de notre étude.	<b>48</b>
<b>Tableau IV-2</b>	Groupements fonctionnels observés dans nos échantillons et leurs nombres d'ondes.	<b>55</b>
<b>Tableau IV-3</b>	Angles de diffraction $2\theta$ (deg), les distances inter-réticulaires $d_{hkl}$ (Å) et les indices de Miller (hkl) correspondent aux pics de diffraction pour les deux phases.	<b>57</b>
<b>Tableau IV-4</b>	Valeurs de la taille des particules du dioxyde de zirconium pur et dopée par 0.84 % des ions de manganèse.	<b>58</b>
<b>Tableau IV-5</b>	Paramètres de piégeage pour le dioxyde de zirconium.	<b>60</b>

## **Liste des abréviations**

**ZrO<sub>2</sub>** : dioxyde de zirconium.

**CMOS** : Complementray Métal Oxyde Semi-conducteur.

**Sol-gel** : Solidification gélification.

**Mn<sup>+2</sup>** : L'ion de manganèse.

**M(OR)<sub>n</sub>** : Précurseurs organométallique.

**MX<sub>n</sub>** : Sels métallique.

**T<sub>gel</sub>** : Point de transition Sol-gel.

**HX** : Molécule d'acide.

**η** : Viscosité.

**G** : Constant élastique.

**E<sub>g</sub>** : Le gap.

**E<sub>f</sub>** : Niveau de Fermi.

**Ge** : Germanium.

**P** : Phosphore.

**DRX** : Diffraction des Rayon X.

**TBC** : Thermal barrier coating.

**T<sub>f</sub>** : température de fusion.

**T<sub>b</sub>** : Point d'ébullition.

**d** : densité.

**TL** : thermoluminescences.

**DTL** : Dosimétrie par thermoluminescence

**BC** : Bande de conduction.

**BI** : Bande interdite.

**BV** : Bande de valence.

**KBr** : Bromure de potassium.

**H.T** : Haut tension

**P.M** : Photomultiplicateur.

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**Gy** : Gray.

**ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O** : Chlorure de zirconyleoctahédraté

**MnCl<sub>2</sub>** : chlorure de manganèse



# *Introduction générale*

### **Introduction générale**

Ce travail été réalisé au sein de laboratoire de graduation de chimie, faculté des sciences de la matière, département de chimie à l'université Ibn Khaldoun - Tiaret.

Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs propriétés physico-chimiques. L'un de ces plus importantes propriétés c'est son grand gap ( $E_g \approx 5$  eV) [Wil16, Ays16] qui classer le  $ZrO_2$  dans la famille des semi-conducteurs.

Cette énergie du gap optique a permis d'utilisé cette matrice ( $ZrO_2$ ) dans divers domaines telle que la dosimétrie médicale.

Ce genre d'application exige l'introduction des impuretés en petite quantité dans le volume de ce matériau, cela nous a permis de créer des niveaux d'énergie permises dans la bande interdite de ce dernier. Ces niveaux jeu un rôle primordial dans les transitions électroniques impliquées dans le phénomène de la thermoluminescence.

Plusieurs méthodes d'élaborations sont utilisées pour synthétiser les poudres du dioxyde de zirconium purs et dopés tel que le procédé Sol-gel qui est l'un des techniques les plus utilisées pour préparer des oxydes métalliques a différents formes (poudres, couche minces et fibres).

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par le procédé Sol-gel des poudres du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pures et dopées par différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ).

Pour voir la variation de quelques propriétés physiques de nos échantillons préparés, nous allons caractériser ces poudres par différentes techniques de caractérisation dans notre cas ces techniques sont : la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

Le présent manuscrit se compose de quatre chapitres et est organisé dans la façon suivante :

- ✓ Dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), sa structure, ces applications et leurs propriétés physiques (optiques, électriques et dosimétriques).

- ✓ Le deuxième chapitre présente un rappel théorique sur le procédé Sol-gel et les différentes techniques de caractérisation (la spectroscopie UV-Visible, le FT-IR et la diffraction des rayons X DRX).
- ✓ Le troisième chapitre rassemble les différents aspects théoriques de la thermoluminescence et la dosimétrie par thermoluminescence.
- ✓ Le quatrième chapitre de ce mémoire présente le protocole suivi pour synthétiser les poudres du  $ZrO_2$  pur et dopés et récapitulé l'interprétation physique de l'ensemble des résultats obtenus.
- ✓ La dernière partie de ce manuscrit est une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats tirés de ce travail.



# *Chapitre I*

## *Généralité sur le*

### *dioxyde de zirconium*

## I.1 Introduction

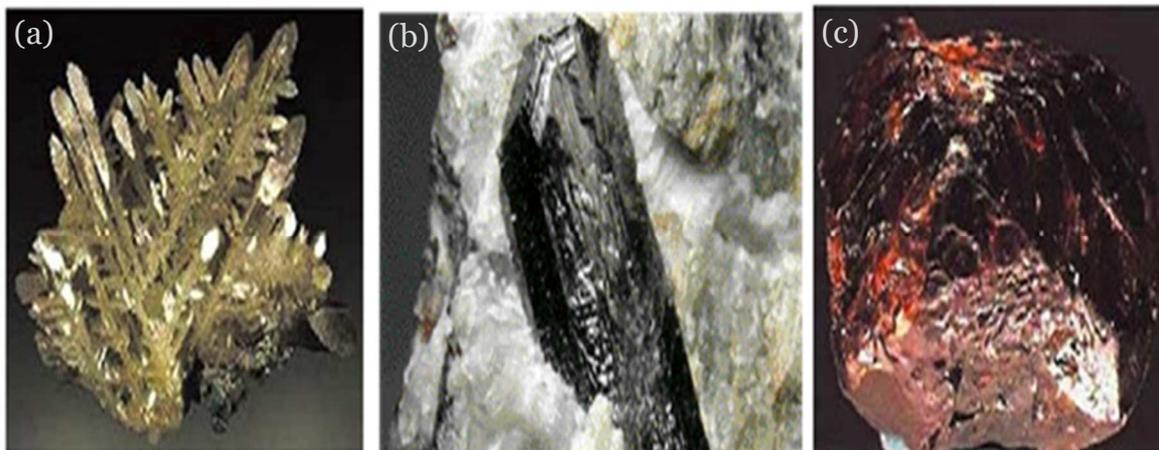
Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) est un matériau d'une grande importance technologique potentielle grâce à leurs propriétés physiques, mécaniques et thermiques intéressantes, lesquelles peuvent être employées dans de nombreuses applications.

Dans ce chapitre on s'intéresse principalement sur le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et leurs propriétés physiques (cristallographiques, optiques, électroniques et électriques).

## I.2 Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

Le dioxyde de zirconium est un matériau céramique appartient à la famille des oxydes métalliques, appelé souvent «oxyde de zircone», «zircone» et en anglais « zirconia » a pour formule chimique ( $ZrO_2$ ), il est obtenu à partir de deux minéraux naturels :

- ✓ La terre de zircone la baddeleyite (découvert en 1892 par Joseph Baddeley au Sri Lanka)
- ✓ Le sable de zircone ( $ZrSiO_4$ ) qui en est la source principale [Mak15, Fre93].



**Figure I-1** : (a) : Cristaux de baddeleyite, (b) : Fragment de baddeleyite, (c) : Zircone [Mak15].

### I.3 Applications du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) est un candidat de choix pour divers domaines technologiques telles que :

#### I.3.1 Domaines électroniques

Le dioxyde de zirconium est considéré comme un bon isolateur électrique, il était utilisé dans la fabrication des transistors CMOS (complementary-metal-oxide-semiconductor) des nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile [Jou11].

#### I.3.2 Domaines optiques

Le  $ZrO_2$  est classé parmi les bons matériaux pour intervenir dans des appareillages d'infrarouge, grâce à leur indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2.12), et sa bonne transparence (environ 42%) [Jou11].

#### I.3.3 Domaines thermiques

Le  $ZrO_2$  dopé est utilisée comme barrière thermique TBC (Thermal barrier coating) afin de limiter le transfert thermique et augmenter la performance des turbines à gaz en assurant une protection des pièces métalliques [Jou11].

#### I.3.4 Domaines sanitaires

Le dioxyde de zirconium est un support de choix en dentisterie esthétique ainsi que pour certaines restaurations prothétiques du fait de sa bonne biocompatibilité [Jou11].

#### I.3.5 Domaines dosimétriques

Le dioxyde de zirconium est considéré comme un meilleur matériau dans divers domaines dosimétrique a titre exemple : la dosimétrie médicale et la dosimétrie par thermoluminescence.

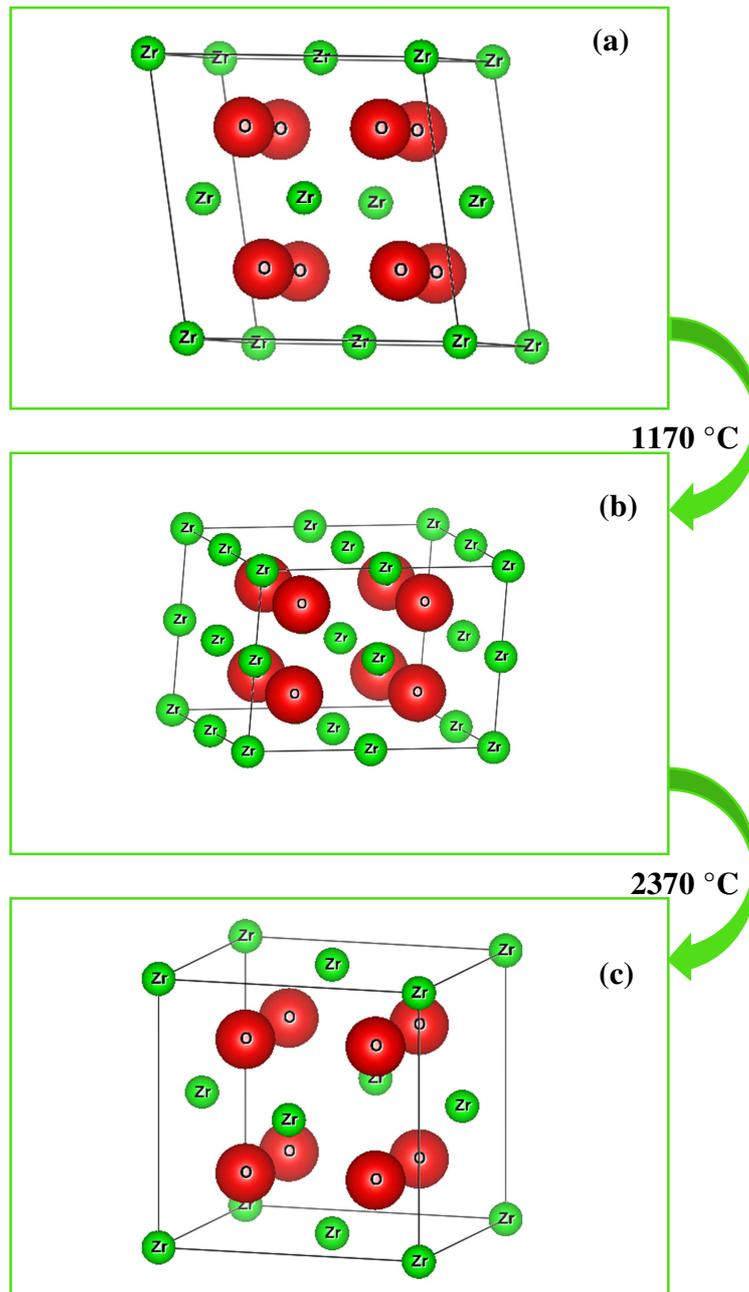
### I.4 Propriétés du dioxyde de zirconium

#### I.4.1 Propriétés chimiques et physiques : [Kha12]

- La formule brute :  $ZrO_2$ .
- La masse molaire :  $M = 123.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- La température de fusion :  $T_f = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Point d'ébullition :  $T_b = 5500 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- La densité :  $d = 5.7 \text{ g/cm}^3$ .

I.4.2 Propriétés cristallographiques du  $ZrO_2$ 

Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) présent à l'état pur sous trois phases selon la température de calcination à pression atmosphérique. Ces trois phases sont : la phase monoclinique (pour des températures inférieures à 1170 °C), la phase quadratique (pour des températures allant du 1170 °C jusqu' à 2370 °C) et la phase cubique (pour des températures supérieures à 2370 °C). Les différentes phases du  $ZrO_2$  sont représentées dans la figure ci-dessous (**Figure I-2**).



**Figure I-2** : Différentes phases du  $ZrO_2$  en fonction de la température de calcination, (a) : Phase monoclinique, (b) : Phase quadratique, (c) : Phase cubique.

L'ensemble des paramètres cristallins (les constantes de réseau et les groupes d'espaces) pour les différentes phases de ZrO<sub>2</sub> sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (**Table I-1**)

Système cristallin	Paramètres de réseau	Groupe d'espace
<b>Monoclinique</b>	$a = 5.156 \text{ \AA}$ $b = 5.191 \text{ \AA}$ $c = 5.304 \text{ \AA}$  $\beta = 98.9^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	P21/c
<b>Quadratique</b>	$a = 3.602 \text{ \AA}$  $c = 5.177 \text{ \AA}$  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P42/nmc
<b>Cubique</b>	$a = 5.124 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fm3m

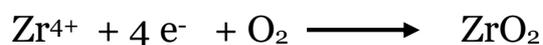
**Tableau I-1** : Paramètres cristallins pour les différentes phases du ZrO<sub>2</sub>.  
[Che96, Fre93].

### I.4.3 Propriétés électroniques

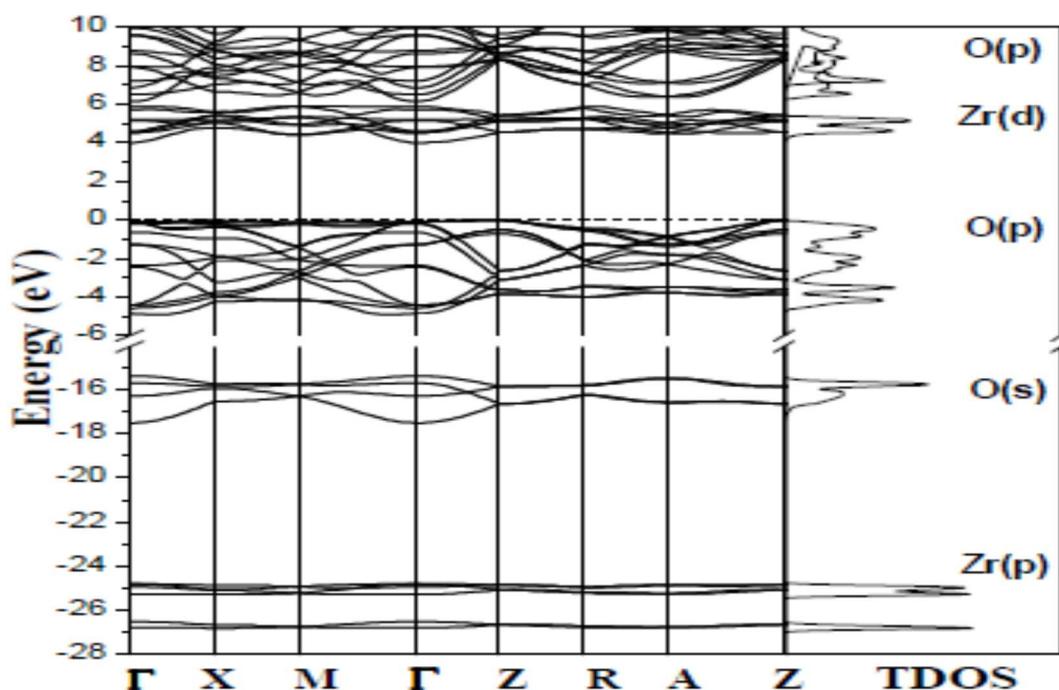
Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zirconium sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4d5s du zirconium constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZrO<sub>2</sub>. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zirconium doit céder ces quatre électrons de l'orbitale 4d5s à deux atomes d'oxygène qui aura par la suite à chaque atome d'oxygène une orbital 2p pleine a 6 électrons. La réaction de formation de ZrO<sub>2</sub> est la suivante :



La figure II-3 illustre la structure de bande du  $ZrO_2$ .



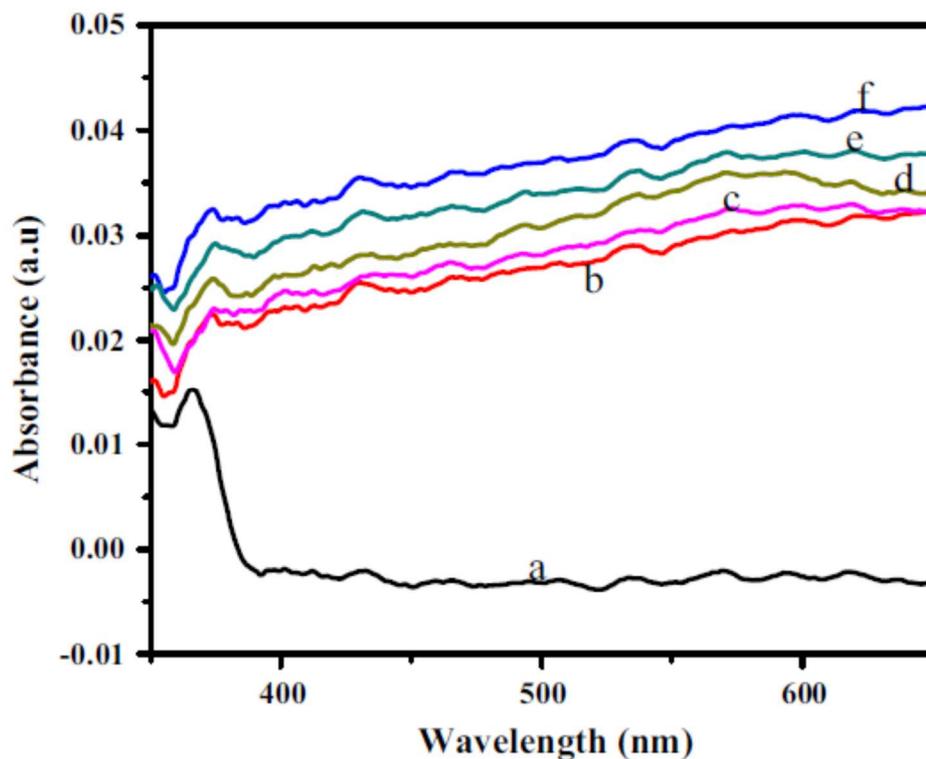
**Figure I-3** : Structure de bande du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) [Gar06].

Cette figure indique que le dioxyde de zirconium est un semi-conducteur à gap direct (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ ). Le gap du  $ZrO_2$  pur à température ambiante a une valeur de 4 eV [Gar06].

#### I.4.4 Propriétés optiques

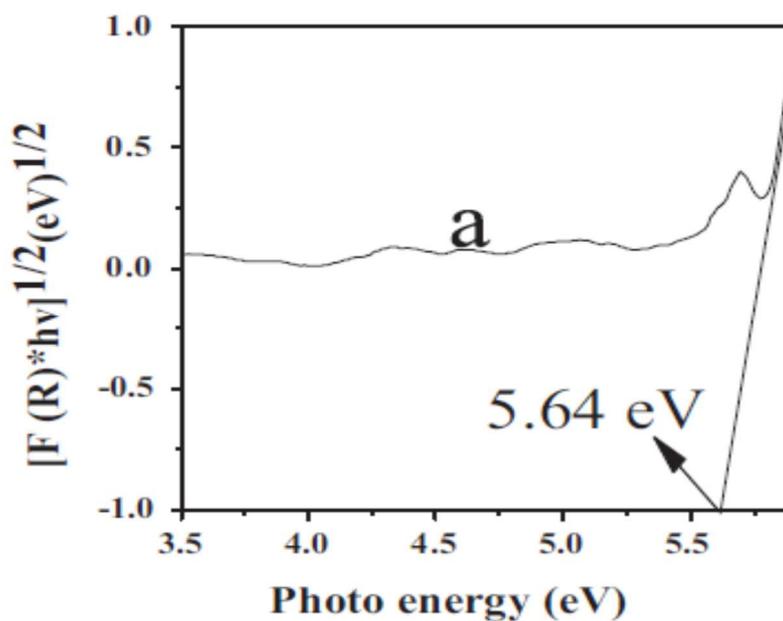
Les propriétés optiques du  $ZrO_2$  sont expliquées clairement par l'interaction de la lumière avec les électrons de ce matériau pour cela on utilise la spectroscopie UV-Visible.

La figure ci-dessus (figure I-4) représente les spectres d'absorption du  $ZrO_2$  pur et dopés, dans notre cas nous s'intéresse à étudier seulement le spectre d'absorption (a) qui correspond au  $ZrO_2$  pur, ce dernier montre une forte absorbance dans le domaine où la longueur d'onde est égale à 366 nm, cette absorbance due aux différents modes de transitions électronique dans le matériau  $ZrO_2$ .



**Figure I-4** : Spectres d'absorption UV-Vis du  $ZrO_2$  pur et dopés [Wil16].

La valeur du gap optique est définie par le point d'intersection de la tangente de la courbe  $(F(R) \times hv)^{1/2}$  avec l'axe des énergies ( figure I-5) [Wil16], la valeur obtenus est 5.64 eV.



**Figure I-5** : Détermination du gap optique du  $ZrO_2$  pur [Wil16].

### **I.4.5 Propriétés dosimétriques**

L'étude des propriétés thermoluminescentes (TL) du dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) a une grande importance pratique pour la compréhension du comportement dosimétrique de ce matériau.

Plusieurs études expérimentales ont été citées dans la littérature pour décrire les différents aspects de la réponse TL du ZrO<sub>2</sub> aux rayonnements ionisants [Saloo, Salo3, Rivo1, Rivo7, Riv10, Roso2, Cheo6, Mar10, Moo07].

Le ZrO<sub>2</sub> est classé dans la famille des semi-conducteurs à grand gap, il est devenu un bon conducteur avec l'augmentation de la température.

Le ZrO<sub>2</sub> a été choisi en 1990 en tant que un meilleur matériau thermoluminescent à cause de leurs performances dosimétrique sous la lumière ultraviolette et visible [Rivo3].

Chernov et al [Cheo6] ont étudié la thermoluminescence induite par le rayonnement  $\beta$  dans le ZrO<sub>2</sub> pur préparé par le procédé Sol-gel, la thermoluminescence de cette poudre présente quatre pics TL situent aux 340, 415, 470 et 540 K.



*Chapitre II*  
*Procédé Sol-gel*  
*&*  
*Techniques de*  
*caractérisation*

## II.1 Introduction

Le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) peut être synthétisé par diverses techniques telles que la méthode Sol-gel, la méthode de co-précipitation et le procédé hydrothermal.

La méthode Sol-gel est la méthode classique la plus employée pour produire une grande variété d'oxydes sous différentes formes (films minces, fibres, poudres).

Après la synthèse il est nécessaire de caractériser la poudre obtenue. Pour cette raison plusieurs techniques de caractérisation seront par la suite utilisées, ces dernières nous a permis de voir les différentes propriétés physico-chimiques de nos échantillons.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé Sol-gel utilisées dans l'élaboration de nos échantillons étudiés dans ce travail et présenter l'ensemble de techniques de caractérisation les plus souvent utilisées pour caractériser un matériau. Ces techniques sont : la spectroscopie UV-Visible, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et la diffraction de rayons X (DRX).

## II.2 Procédé Sol-gel

Le procédé Sol-gel est assez ancien il a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845).

Mais le réel début de la méthode Sol-gel déposé en 1939 pour la fabrication de récipients en verre et des rétroviseurs par la société Schott Glaswerke. Certains datent l'ère moderne sur les sol-gel par la première conférence internationale sur les verres et céramiques vitreuses organisée en 1981 par les professeurs Gottardi, Scholze et Zarzycki [Colo8, Sébo4].

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification » ou le Sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant, en fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules de l'ordre d'une centaine angström (Å) et le gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [Cyg85, Colo8].

Le procédé « sol-gel » est une voie d'élaboration d'oxydes métalliques à partir de solutions contenant soit des précurseurs organométalliques  $M(OR)_n$ , où R est un groupement alkyle, soit des sels métalliques  $MX_n$ , où X est un anion tel que  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ .

Ce procédé implique des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs qui conduisent à un sol puis à un gel, Cette voie de préparation d'oxydes métalliques s'effectuant en milieu liquide à des températures moins élevées que les procédés conventionnels, est également dénommée « chimie douce », il est possible de réaliser des matériaux avec des compositions complexes, très purs et homogènes et avec un faible coût de mise en œuvre et les possibilités de mise en forme variées des matériaux [Emi11].

### **II.2.1 Principaux états du système lors de la transition Sol-gel**

La première étape c'est l'adjonction d'eau (1) qui consiste à hydrolysés et/ou condensés de sols (a) (solution liquide d'alcoxydes métalliques ou de sels métalliques partiellement dissous dans un solvant) ou il se forme des polymères en solutions (b) de cela la viscosité augmente jusqu'à l'obtention d'un gel (c), puis ce gel vieillit (3) par greffages successifs son maillage devient plus dense ou les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement (d). Ensuite on utilise diverses méthodes de séchage :

- Séchage à des conditions douces (4), il durcit en se compactant pour former d'un xérogel (e).
- Séchage à des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact aérogel (f).

À partir de sol il est possible de former des films de xérogels en couches minces (6 et 7) (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h) [Colo8].

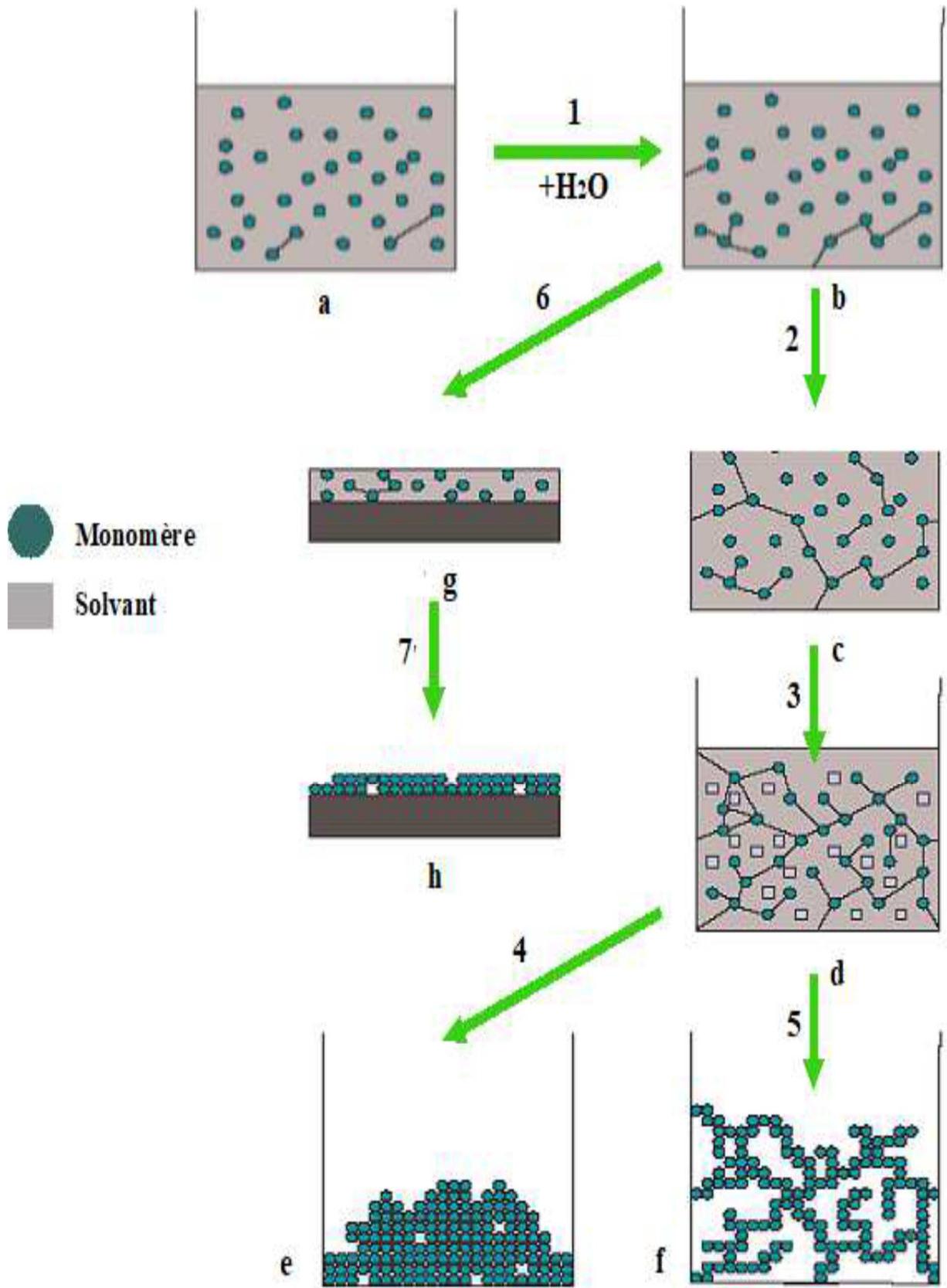


Figure II-1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie Sol-gel [Colo8].

## II.2.2 Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel

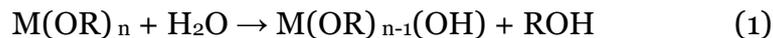
Les réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel se décompose en deux étapes :

- ❖ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ❖ La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

### II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse

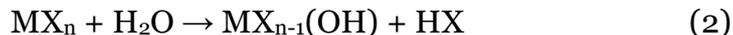
**a.** Le cas d'un précurseur alcoxyde

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde métallique pour former des groupes (M-OH).



**b.** Le cas d'un précurseur sous forme de sel métallique

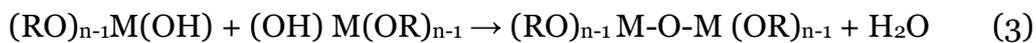
Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un sel métallique pour former des molécules d'acide (HX).



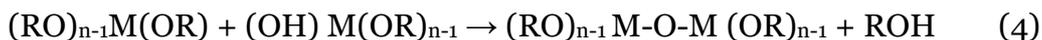
### II.2.2.2 Réaction de condensation

L'étape de condensation consiste à faire réagir les espèces hydroxylées entre elles pour former le réseau d'oxyde, c'est-à-dire des liaisons métal-oxygène-métal (M-O-M).

**a.** Le cas d'un précurseur alcoxyde :



Ou



**b.** Le cas d'un précurseur sous forme de sel métallique :



Ou

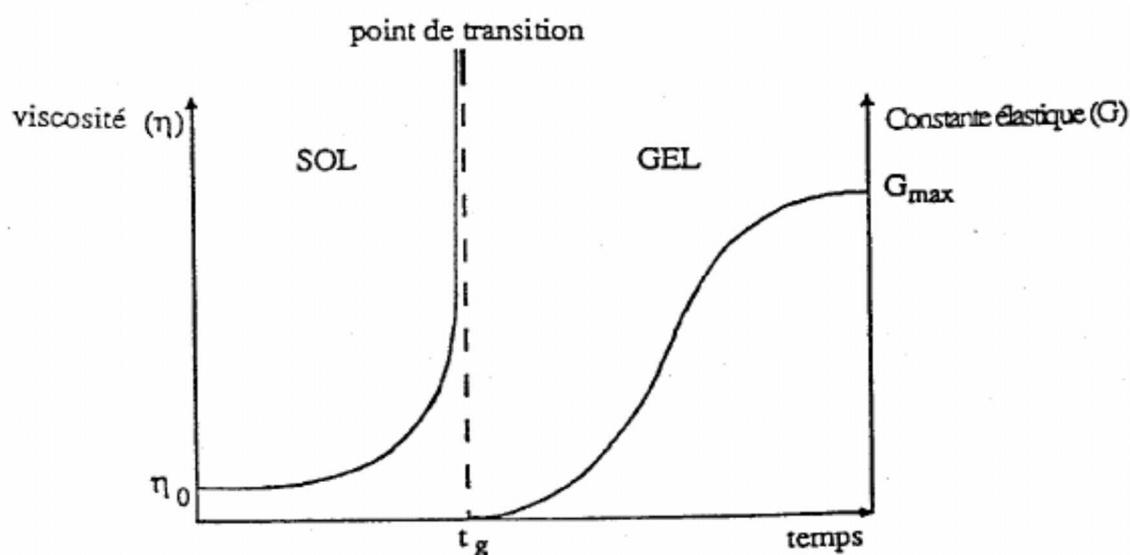


Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

### II.2.2.3 La transition sol-gel

La transition Sol-gel est caractérisée par la formations des amas polymériques au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyses et de condensations des chaînes polymérique dont la taille de ces amas croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel (la viscosité devient infinie) c'est le point de transition sol-gel (ce point est illustré dans la figure II-2).

La formation de gel est terminée lorsque toutes les liaisons ont été utilisées.



**Figure II-2 :** Evolution de la viscosité de la solution du gel en fonction du temps [Colo8].

### II.2.3 Facteurs influençant la cinétique des réactions

La structure et les propriétés de gel obtenu dépendent aux cinétiques relatives des réactions (Hydrolyses et condensations) qui sont responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, il existe plusieurs facteurs qui influençant la cinétique de ces réactions nous allons citer que les principaux :

#### a. La température

Elle joue un rôle très important sur les vitesses des réactions lors de préparation du sol, en effet, plus la température est élevée plus les réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides [Colo8].

### b. Le solvant

Le cas des précurseurs alcoxyde (en général ne sont pas miscibles dans l'eau) il est nécessaire de mélanger ces précurseurs dans un solvant alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final) [Colo8].

## II.2.4 Traitement thermique

Lorsque la formation du gel est terminée il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre. Le gel doit être sec pour les utiliser dans nombreuses applications, donc il est nécessaire de subir notre gel à l'opération d'évacuation du solvant par séchage et calcination.

### II.2.4.1 Séchage évaporatif

Le séchage évaporatif est la méthode de séchage dite « naturelle » (généralement, chauffage à pression atmosphérique ou sous une pression réduite sans chauffage). Ce procédé de séchage permettre l'obtention du matériau sol-gel, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le gel sec obtenu à ces conditions est appelé un « xérogel » [Colo8].

### II.2.4.2 Autres types de séchages

Les principes des autres séchages reposent sur les contournements soit du point critique (séchage hypercritique chemin a->d->e à la Figure II-3) soit du point triple (cryodessiccation ou lyophilisation chemin a->b->c à la même figure).

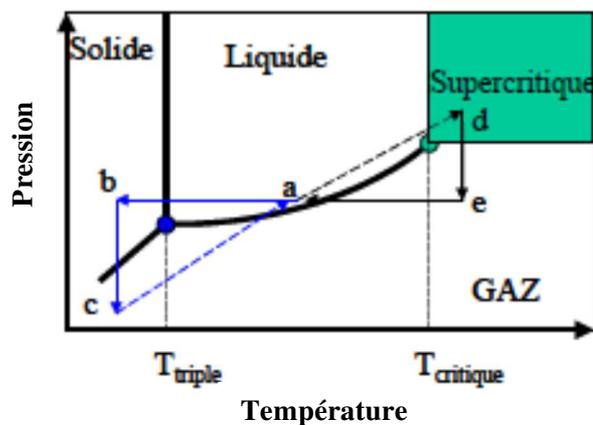


Figure II-3 : Diagramme binaire d'un corps pur [Colo8].

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. [Wae09, Colo8]

### **II.2.4.3 Calcination**

Le traitement thermique par calcination est généralement réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. On distingue deux principales fonctions de calcination :

- Elimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ.
- Densification du matériau.

### **II.2.5 Avantages et inconvénients du procédé Sol-gel [Ara12]**

#### **a. Les avantages**

- Une grande pureté.
- Une meilleure homogénéité.
- Nécessite des basses températures de préparation (faible cout énergétique).
- L'obtention de plusieurs mises en forme, la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées (couches minces, fibres et poudres).

#### **b. Les inconvénients du procédé Sol-gel**

- Le prix élevé des alkoxydes.
- Le temps de processus est très long.
- Nécessite des quantités importantes de solvants.

## II.3 Techniques de caractérisations

### II.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible

La caractérisation par la technique Spectrophotomètre UV-Vis est très importante, elle permet de mesurer la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) à partir des spectres d'absorption obtenus.

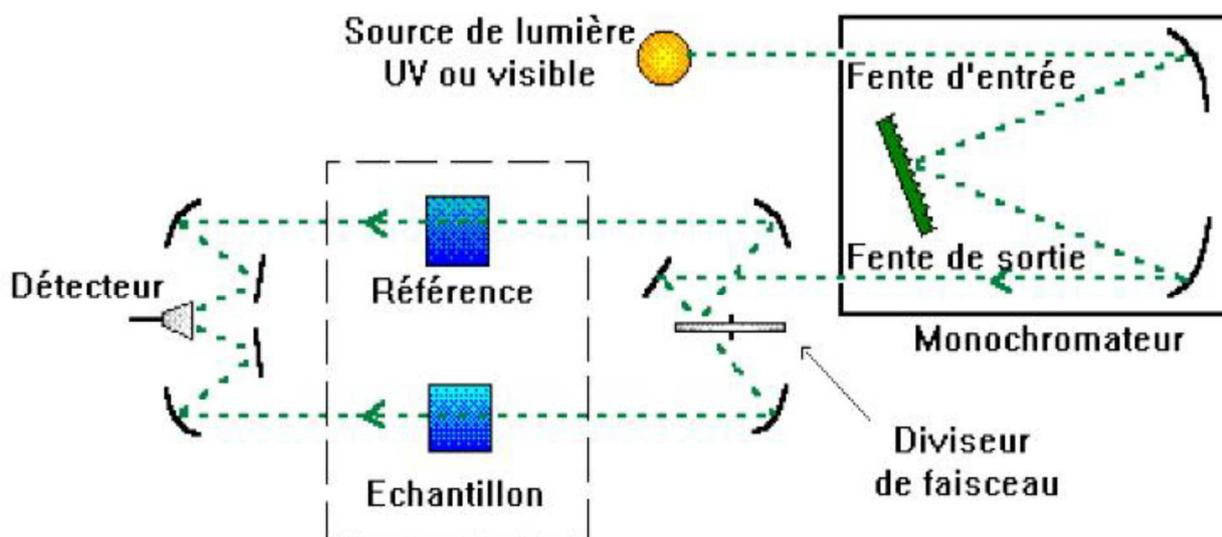
Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible [200-800 nm].

La conséquence directe de cette interaction sera une transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamentale vers un état excité ; cette dernière nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon.

Le spectrophotomètre est composé d'une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis (lampe au deutérium émet des longueurs d'ondes de 200 à 400 nm (UV) et lampe au tungstène permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis)).

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission [Taa15, Ara12, Emio8].

Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure II-4.



**Figure II-4** : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [Taa15].

La figure ci-dessous (Figure II-5), représente notre appareil utilisée pour la caractérisation UV-Visible.



**Figure II-5** : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

Les spectres d'absorption permettent de déduire la transmittance ( $T$ ) et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) par la loi de Lambert : [Men06]

$$I = I_0 e^{-\alpha x},$$

avec :

$I$  : l'intensité du rayonnement transmis.

$I_0$  : l'intensité du rayonnement incident.

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

$x$  : Epaisseur de l'échantillon (cm).

### II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet d'analyser un très grand nombre de matériaux organiques ou inorganiques, cette méthode d'analyse détermine la nature des liaisons chimiques grâce à une comparaison aux tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents dans le matériau., la méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [Ara12, The01].

#### II.3.2.1 Principe de la spectroscopie FT-IR

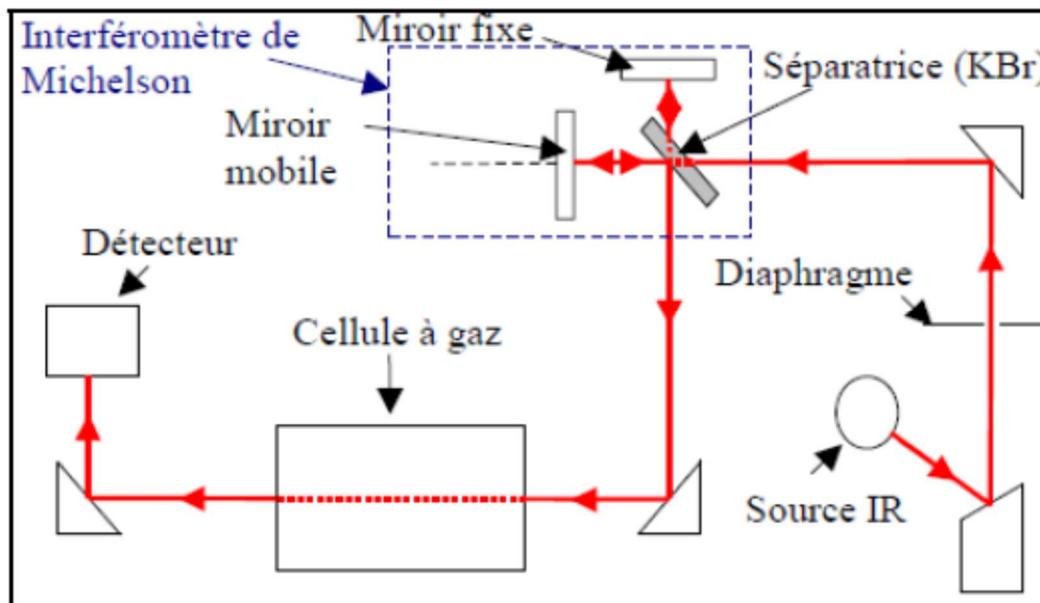
Une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux par les différentes liaisons chimiques, ces molécules vont être animées de mouvements (translation, rotation et vibrations). Les mouvements de vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons. Ces fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique ce domaine est entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , donc si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule [Emi08].

#### II.3.2.2 Principe du spectrophotomètre FT-IR

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge.

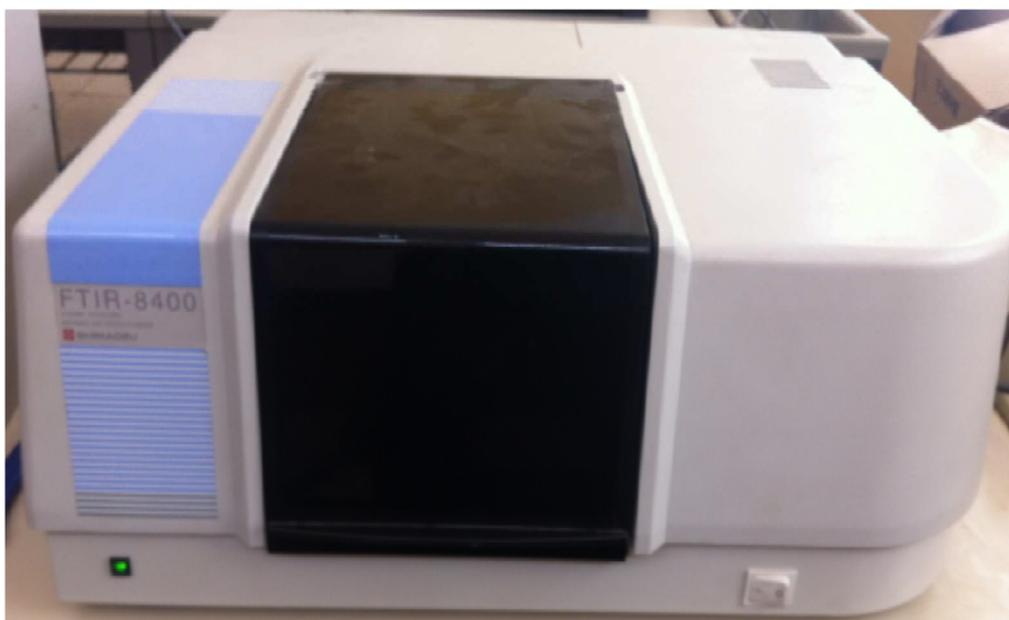
Le spectrophotomètre FT-IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant

de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique [Kha10, Theo1]. (Figure II-6).



**Figure II-6** : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [Jou11].

La figure ci-dessous (Figure II-7), représente notre appareil utilisée pour la caractérisation FT-IR.



**Figure II-7** : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

### II.3.3 La méthode de diffraction sur poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- de déceler la présence d'impuretés.
- de tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

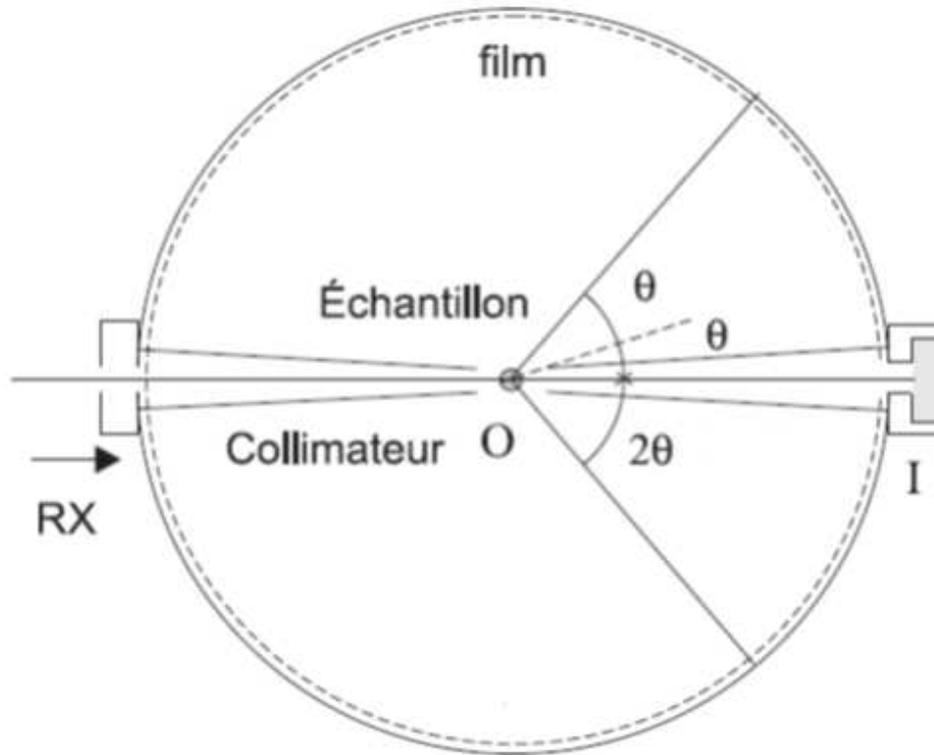
- les paramètres cristallins  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- des mélanges de poudres, des solutions solides.
- la présence d'un éventuel désordre structural.
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

#### II.3.3.1 Principe de la méthode

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un pinceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Étant donné le très grand nombre de microcristaux (de  $10^7$  à  $10^{13}$ ) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) fait avec le faisceau incident l'angle  $\theta$  défini par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda ,$$

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de  $2\theta$  par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture  $2\theta$  et dont l'axe est le pinceau incident [Jea07].



**Figure II-8** : chambre de Debye – Scherrer [Jea07].

La figure ci-dessous (Figure III-9), représente notre appareil utilisée pour obtenir nos diffractogrammes DRX.



**Figure II-9** : Diffractomètre des rayons X de marque Rigaku MiniFlex- 600 W.



# *Chapitre III*

## *Dosimétrie par thermoluminescence*

### III.1 introduction

Le dioxyde de zirconium est classé parmi les semiconducteurs à grands gaps, cette propriété rend ce matériau un candidat de choix pour diverses applications telle que la dosimétrie médicale.

Ce chapitre rassemble les différents aspects théoriques de la thermoluminescence.

### III.2 Généralités sur la théorie des bandes

#### III.2.1 Bande d'énergie permises et bandes d'énergie interdites

##### a. Bande d'énergie

Pour un cristal constitué de  $N$  atomes, un état est dégénéré  $N$  fois, mais la dégénérescence est levée par la perturbation due aux interactions et chaque niveau se divise en  $N$  niveaux très voisines formant une bande. Le degré d'occupation des bandes et leurs différences d'énergie distinguent les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs.

##### b. Bande interdite ( $E_g$ )

Domaines d'énergie compris entre deux bandes d'énergie permises. La largeur de la bande interdite est souvent désignée par le nom anglais « gap ».

Si le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur d'une bande permise, les électrons peuvent, par excitation thermique très faible (petite augmentation de la température), occuper des niveaux d'énergie plus élevés.

Si le niveau de Fermi se situe à l'intérieur d'une bande interdite, les électrons doivent franchir la barrière de potentiel (gap) pour occuper des états de plus grande énergie.

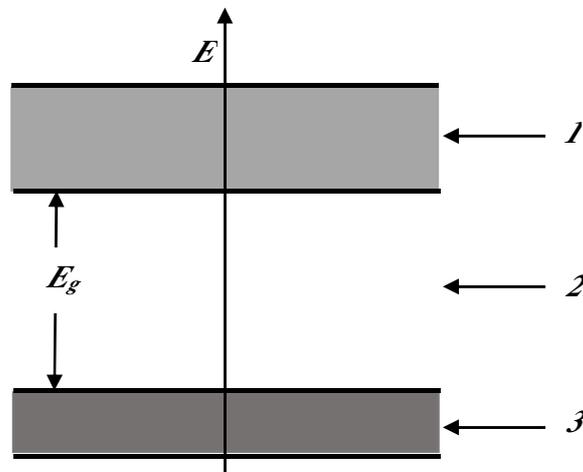
##### c. Bande de valence

Bande d'énergie permise dont tous les états sont occupés à  $T = 0$ . Une bande de valence est toujours pleine.

##### d. Bande de conduction

Bande d'énergie permise d'énergie supérieure à celle des bandes de valence. Dans l'état fondamental ( $T = 0$ ), la bande de conduction n'est que partiellement remplie. Les électrons, par un faible apport d'énergie, peuvent se déplacer dans la bande de conduction d'un état à un autre, ils assurent la conduction électrique.

Les électrons d'une bande de conduction contribuent à la conductivité électrique [Hor99].



**Figure III-1** : Schéma des bandes d'énergie.

1 : Bande de conduction, 2 : Bande interdite de largeur  $E_g$ , 3 : Bande de valence.

### III.2.2 Métaux, isolants et semi-conducteurs

#### a. Métaux

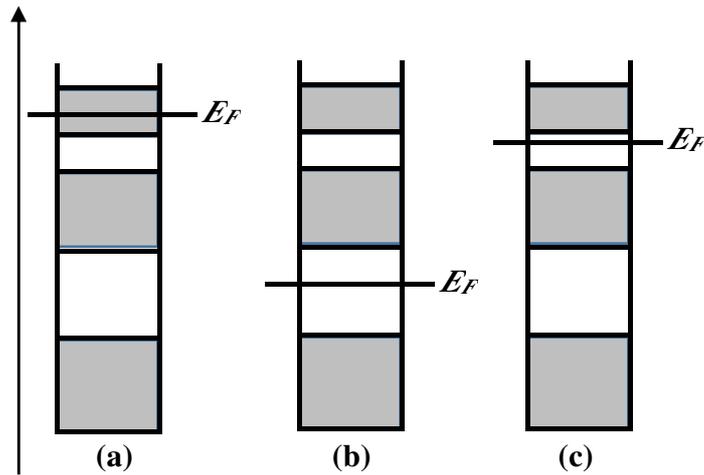
Corps pour lesquels le niveau de Fermi se situe approximativement au milieu d'une bande permise. La bande permise n'est que partiellement occupée et constitue par conséquent une bande de conduction. Le nombre d'états occupés est sensiblement égale au nombre d'états vides, de sorte que beaucoup d'électrons peuvent, même à basse température, se déplacer dans la bande de conduction.

#### b. Isolants, diélectriques

Substances pour lesquelles le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite entre une bande permise pleine et une bande permise vide. L'énergie thermique ne suffit pas pour promouvoir suffisamment d'électrons de la bande de valence pleine vers la bande de conduction vide.

#### c. Semi-conducteurs

Le niveau de Fermi est dans la bande interdite dont la largeur est faible ( $E_g = 1$  eV). Des électrons peuvent, par un faible apport d'énergie (par exemple par excitation thermique), passer de la bande de valence pleine vers une bande de conduction vide [Hor99].



**Figure III-2** : Schéma des bandes d'énergie de diverses substances.

(a) : Métal, (b) : Isolant, (c) : Semiconducteur.

### III.2.3 Généralités sur les semi-conducteurs

#### a. Le semi-conducteur

Solide non métallique de conductivité intermédiaire entre celle des métaux ou alliages et celle des isolants. La largeur de leur bande interdite est faible [1eV, 4eV].

#### b. Éléments semi-conducteurs

Éléments de la 4<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique, qui possèdent quatre électrons de valence (C, Si, Ge, Sn).

#### c. composés semi-conducteurs

Alliage et combinaisons chimiques qui possèdent les propriétés des semi-conducteurs, on distingue :

##### ➤ *Semi-conducteurs intrinsèques*

Corps pur dont l'intervalle d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est de l'ordre de l'électron volt.

##### ➤ *Semi-conducteur extrinsèque*

Corps très pur auquel on a ajouté de très petites quantités (dopage,  $\approx 10^{-7}$ ) d'atomes étrangers [Hor99].

#### d. Conductivité intrinsèque d'un semi-conducteur

Elle peut se produire lorsque, par échauffement ou par de la lumière, des électrons de la bande de valence passent dans la bande de conduction.

### III.2.4 Lacunes électroniques ou trous

Electrons manquants de la bande de valence, ils correspondent à des niveaux d'énergie de la bande de valence non occupés par un électron. Les lacunes ou vacances électroniques se comportent comme une particule, au signe de la charge près (trous positif).

Dans les semi-conducteurs, les électrons libres et les trous positifs se manifestent toujours par paires (paire électron-trou) [Hor99].

### III.2.5 dopage des semi-conducteurs

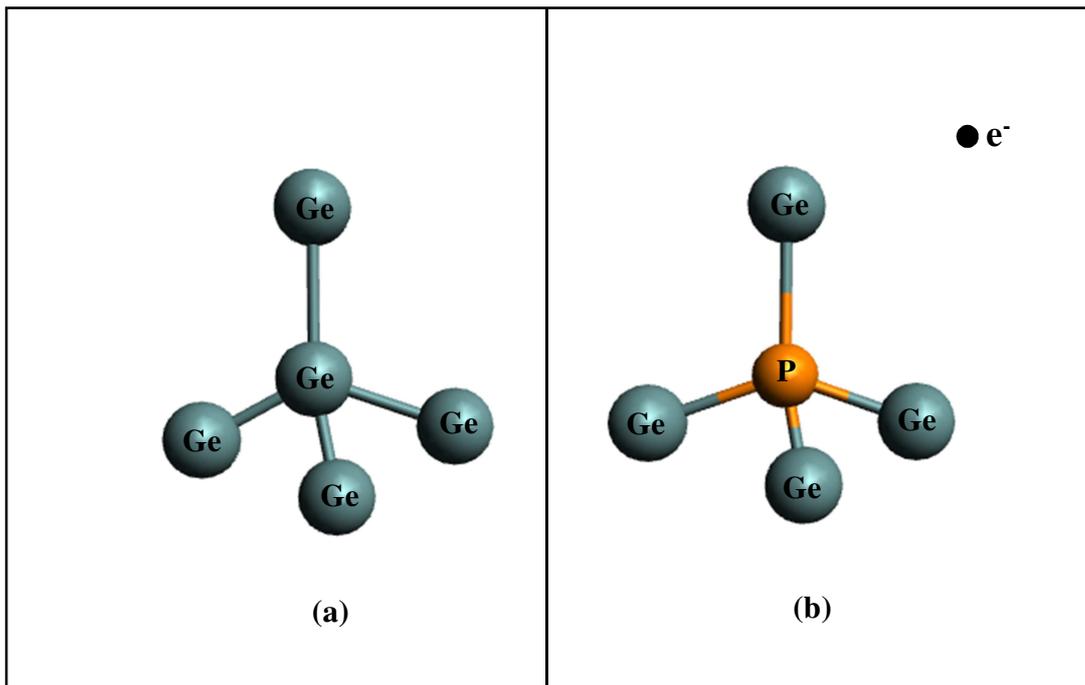
Addition des petites quantités connues d'impuretés à un corps très pur, afin de modifier ses caractéristiques (propriétés physico-chimiques). Dans les semi-conducteurs purs (intrinsèques), on ajoute de très faibles quantités d'éléments de valence différente pour former des niveaux donneurs ou accepteurs d'électrons, dans le but d'augmenter la conductivité [Hor99].

#### **a. Donneurs**

Atomes d'impureté donneurs d'électrons, ce sont généralement des atomes de la 5<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique des éléments. Un atome sur un million, par exemple, du cristal semi-conducteur pur est remplacé par un atome de valence plus élevée d'une unité. Les électrons excédentaires ne participent pas à l'édifice du réseau cristallin et ne sont que très faiblement liés.

Dans le modèle des bandes, ces électrons occupent des niveaux très localisés situés à quelques centièmes d'électron volts sous la bande de conduction.

Pour les éléments semi-conducteurs du groupe IV (par ex. *Ge*) les éléments du groupe V (par ex. *P*) sont des donneurs [Hor99].



**Figure III-3** : Dopage d'un cristal de germanium avec des atomes de phosphore, (a) : Germanium non dopé, (b) : Germanium dopé avec un atome de phosphore.

### **b. Accepteur**

Atomes d'impureté dont le nombre d'électrons de valence est inférieur à celui des atomes du réseau cristallin. Ces atomes introduisent des niveaux d'énergie non occupés (vides), localisés légèrement au-dessus du sommet de la bande de valence. Lorsque des électrons de la bande de valence viennent occuper ces niveaux, la bande de valence contient des trous positifs qui peuvent se déplacer de proche en proche et contribuent ainsi à la conduction.

Dans le modèle des bandes d'énergie, ces niveaux accepteurs d'électrons se situent à quelques centièmes d'électron volt au dessus de la bande de valence. Pour les éléments semi-conducteurs du groupe IV, les éléments du groupe III sont des accepteurs d'électrons [Hor99].

### III.2.6 Types de dopage

#### a. Dopage n

Le dopage de type n est défini par addition d'éléments donneurs d'électrons, la conduction par électrons prédomine.

#### b. Dopage p

Le dopage de type p est défini addition d'éléments accepteurs d'électrons, la conduction par trous prédomine [Hor99].

## III.3 Généralités sur le cristal

### III.3.1 Le cristal parfait

Un cristal parfait est un cristal sans défaut, c'est-à-dire sans défaut dans la régularité, et constitué d'un très grand nombre d'atomes, de façon à ce que la surface externe, qui est aussi un défaut dans la régularité, soit négligeable par rapport à l'étendue du volume cristallin. Un cristal de  $1 \text{ cm}^3$  est pratiquement, il contient de l'ordre de  $10^{23}$  atomes. La place manque pour aborder le sujet des défauts, qui sont importants pour certaines propriétés des solides (conduction ionique, semiconduction extrinsèque) [Guy03].

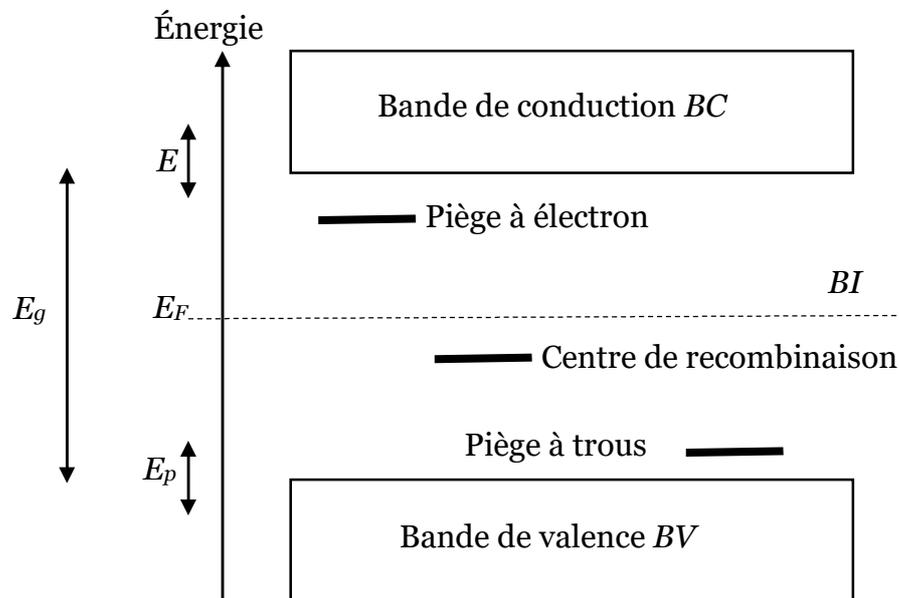
### III.3.2 Le cristal réel

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 [Agu88].

### III.3.3 Pièges à électrons, pièges à trous et centre de recombinaison

Si la perturbation est suffisamment importante pour produire un état électronique localisé dans la bande interdite, ces niveaux électroniques sont appelés pièges on distingue trois catégories :

- a. **Pièges à électrons** : centres susceptibles de capturer des électrons sont situés près de la bande de conduction à une distance énergétique inférieure à 2-3 eV.
- b. **Pièges à trous** : centres susceptibles de capturer des trous sont situés près de la bande de valence à une distance énergétique inférieure à 2-3 eV.
- c. **Centre de recombinaison** : c'est le cas où certains de ces pièges peuvent être le siège de recombinaisons électron-trou.



**Figure III-4** : Schéma de bandes d'un cristal réel.

### III.3.4 Défauts cristallins

On dit qu'il y a un défaut dans le matériau lorsqu'une perturbation est créée au niveau de région d'un cristal par divers accidents (lacunes, dislocations, sites interstitiels, etc.) [Hor99].

Les modifications des propriétés (mécaniques, électriques, magnétiques et optiques) du solide sont déterminées par le type de défaut.

Les défauts de structure atteints dans les cristaux sont : [Kad11]

- Les défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.
- Les défauts linéaires ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal.
- Les défauts bidimensionnels ou défauts plans mettent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

### III.3.4.1 Défauts ponctuels

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels et les impuretés chimiques.

**a. La lacune**

La lacune correspond à l'absence d'un atome d'un site normalement occupé.

**b. L'interstitiel**

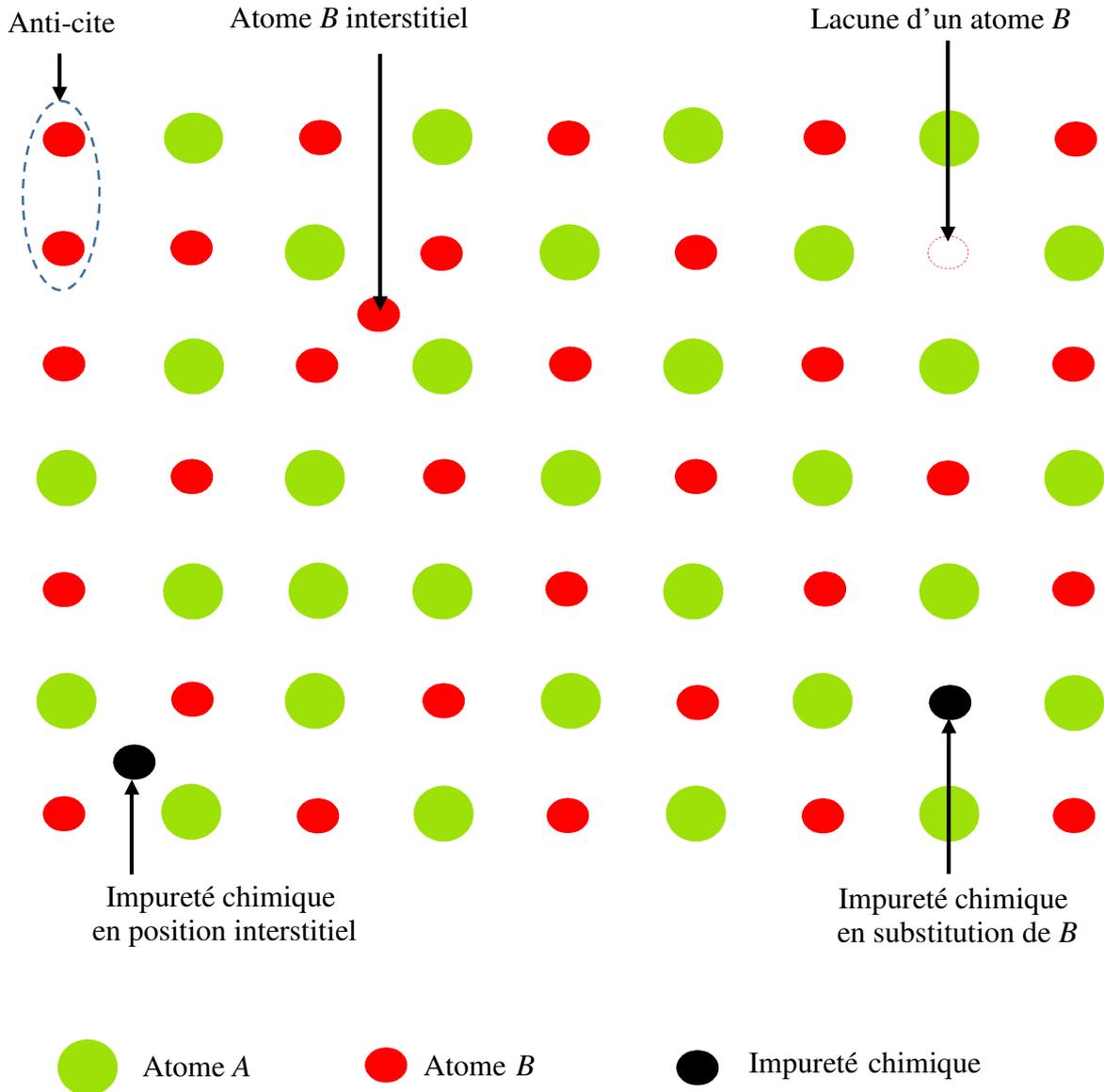
Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau.

La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution.

**c. Anti-site**

Défaut anti-site est le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau si le cristal est constitué de plusieurs types d'atomes.

Les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes *A* et *B*, sont représentés dans la figure ci-dessous (figure III-5) :



**Figure III-5 :** Différents types de défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

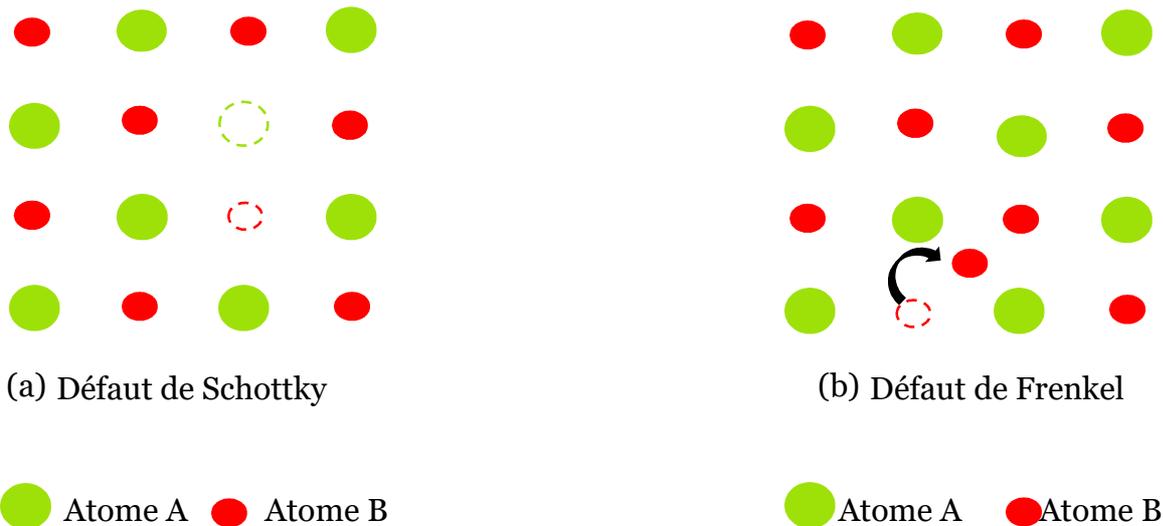
Il est possible de trouver des associations de défauts ponctuels dans un réseau qui sont connus par le défaut de Schottky et de Frenkel (figure I-6).

**d. Défauts de Schottky**

Défaut de Schottky est une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans un cristal ionique.

**e. Défaut de Frenkel**

Il s'agit d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée [Kad11].



**Figure III-6** : Exemples d'associations de défauts ponctuels : (a) défaut de Schottky, (b) défaut de Frenkel.

## III.4 La thermoluminescence (TL)

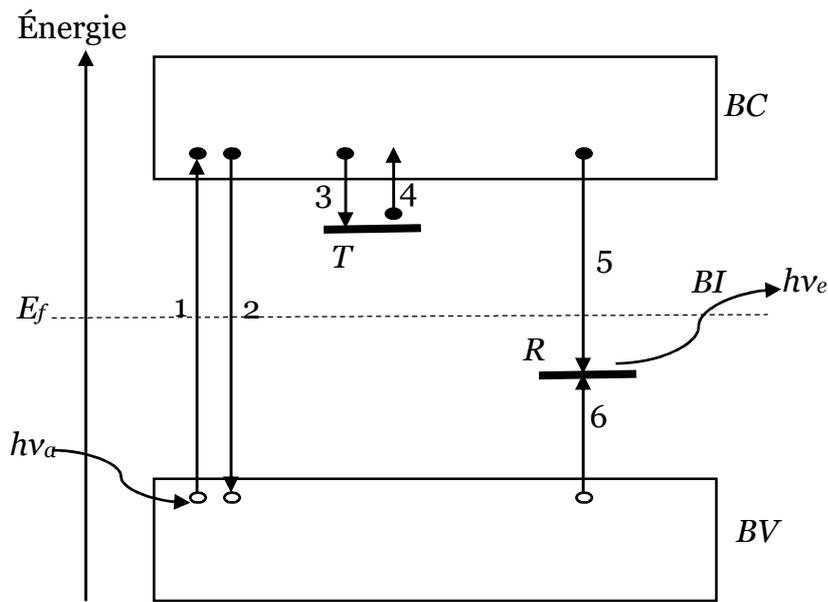
### III.4.1 Définition

La thermoluminescence (TL) est l'émission des photons d'un matériau (semi-conducteur ou isolant) lorsqu'il est chauffé et préalablement irradié.

### III.4.2 Modèle de base

Le phénomène de la thermoluminescence TL peut être modélisé par plusieurs modèles, nous considérons ici le modèle le plus simple à un piège un électron et un seul centre de recombinaison (figure III-7).

- Le piège à électrons  $T$  situés au-dessous de la bande de conduction à une profondeur d'énergie  $E$ .
- Le centre de recombinaison  $R$  qui se trouve au milieu.



**Figure III-7** : Modèle simple de la TL, les flèches indiquent toutes les transitions possibles. [Lap90].

Les transitions possibles sont :

- (1) Ionisation
- (2) Retour à l'état fondamental
- (3) et (6) Piégeage
- (4) Dépiégeage thermique
- (5) Recombinaison radiative

Initialement ( $t = 0$ ) nous supposons que le piège est vide, nous pouvons diviser en deux étapes la façon dont un matériau acquiert une thermoluminescence quand il soumit à une irradiation ionisante :

1. ionisation et piégeage des électrons au cours de l'irradiation du corps (absorption d'énergie).
2. Recombinaison électron-trou avec émission radiative par chauffage du matériau (restitution d'énergie).

Pendant l'irradiation, il y a absorption d'énergie  $h\nu_a$  dans un cristal et processus d'ionisation (transition 1) faisant passer un électron de la bande de valence à la bande

de conduction, l'électron laisse ainsi un trou dans la bande de valence qui viendra se piéger sur  $R$  (transition 6) l'électron peut :

- Soit se recombiner tous de suite avec le trou (processus 2).
- Soit se recombiner avec le centre de recombinaison  $R$  (processus 5) qui a capté un trou, donnant une émission radiative d'énergie  $h\nu_e$  caractérisant l'activateur.
- Soit tombé dans le piège  $T$  (processus 3) la transition du niveau piège vers le centre de recombinaison étant interdite, l'électron restera piégé pendant une durée de vie.

La profondeur du piège  $E$  apparait donc comme une énergie d'activation nécessaire pour faire passer l'électron du niveau métastable vers un niveau supérieur (processus 4) à partir duquel le retour à l'état initial est permis (2).

Si  $E$  est relativement important le dépiégeage de l'électron sera accéléré par apport d'énergie thermique extérieure, l'émission observée et alors appelée thermoluminescence [Lap90].

### **III.5 Dosimétrie par thermoluminescence (DTL)**

#### **III.5.1 dosimétrie TL dans le domain médicale**

La dosimétrie par thermoluminescence est devenue une technique de choix pour la dosimétrie en radiothérapie grâce à leur reproductibilité et la rapidité d'obtention des résultats.

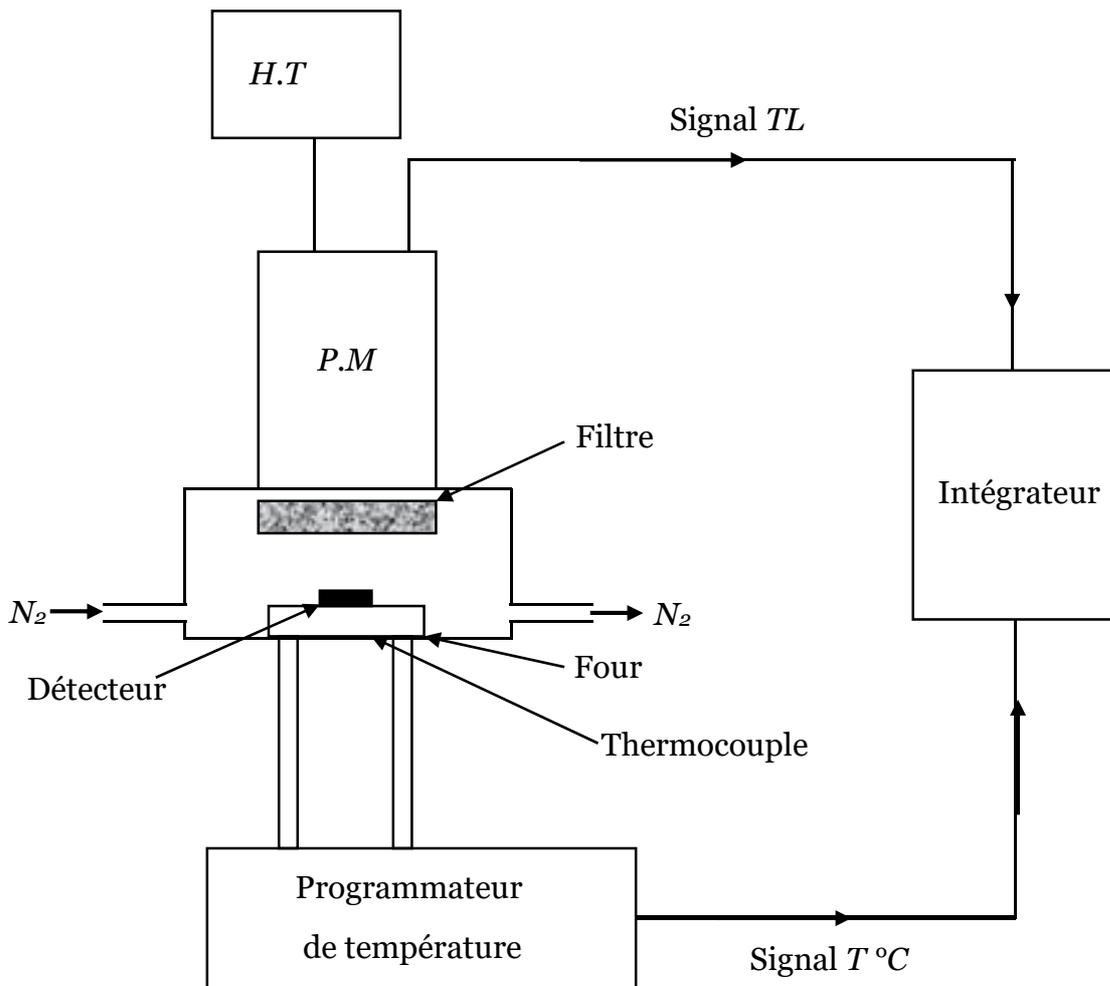
La dosimétrie par TL est apparue pour la première fois sur le marché se forme des lecteurs manuelles et après le développement de la surveillance dosimétrique opérationnelle certains lecteurs ont été automatisée, ces dernière années sont apparus des lecteurs des poudres TL dont l'un d'eux a été spécialement étudié et développé pour les applications hospitalières [Bar90].

#### **III.5.2 Détecteurs TL**

Les détecteurs TL sont essentiellement constitués de composés minéraux ioniques cristallisés contenant des défauts ponctuels. Ils se présentent sous deux formes possibles poudres et frittés.

### III.5.3 conception d'un lecteur de thermoluminescence

On dispose à l'intérieur d'une chambre noire un support chauffant au contact duquel se trouve le détecteur TL à mesurer au-dessous ou sur le côté suivant la nature de matériau, un photomultiplicateur muni de filtre optique approprié détecte la lumière émise (figure III-8) [Bar90].



**Figure III-8** : Schéma de principe d'un lecteur de TL [Bar90].

### III.5.4 Grandeurs dosimétriques

La dose absorbée  $D$  donnée en Gray ( $Gy$ ) est une grandeur macroscopique recommandée par la CIPR. Cette grandeur est définie comme étant le rapport de l'énergie moyenne communiquée par les rayonnements ionisants à la matière dans un volume  $\Delta V$ , à la masse  $\Delta m$  de la matière contenue dans cet élément de volume.

Le débit de dose absorbée  $D$  ( $Gy/h$ ) est défini comme étant le rapport entre la dose absorbée et le temps d'irradiation [Mou04].



# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussion*

## IV.1 Introduction

Dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol-gel pour synthétiser les poudres de dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopés par différentes concentrations des ions de manganèse ( $Mn^{+2}$ ), nous allons présenter dans ce chapitre le protocole d'élaboration de nos échantillons ainsi que les résultats obtenus par l'application de l'ensemble des techniques de caractérisation.

## IV.2 Elaboration des poudres du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

Notre étude s'intéresse principalement à élaborer des poudres du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopés par différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ) par le procédé Sol-gel.

Nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- Chlorure de zircono-octahydraté ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) : C'est un sel métallique sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zirconium.
- L'eau : utilisée comme un solvant.
- Chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ) : c'est une source du dopant.

Afin d'élaborer nos échantillons notre travail est réalisé en deux étapes, la première étape consiste à préparer des solutions du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pure et dopée par les ions de manganèse à différentes concentrations ( $Mn^{+2}$ ), la deuxième étape est consacrée aux traitements thermiques (séchage et calcination) des nanoparticules sous forme des poudres.

### IV.2.1 Préparation des solutions

Dans cette étape en cherchant à préparer un sol contenant les précurseurs en solution donc on fait dissoudre 11.9g de chlorure de zircono-octahydraté ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) dans 50ml d'eau et les agiter avec un agitateur magnétique à température ambiante pendant 10 heures (voir la figure IV-1).



Bécher contient  
11.9 g de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   
+  
50 ml  $\text{H}_2\text{O}$

**Figure IV-1** : Dispositif expérimental utilisé pour la préparation du sol.

On préparant quatre solutions :

- Solution 1 : l'oxyde de zirconium pur ( $\text{ZrO}_2$ ).
- Solution 2 : l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) dopé (0.036 %) de  $\text{Mn}^{2+}$  (équivalent du 0.0043 g de  $\text{MnCl}_2$ ).
- Solution 3 : l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) dopé (0.17 %) de  $\text{Mn}^{2+}$  (équivalent du 0.02 g de  $\text{MnCl}_2$ ).
- Solution 4 : l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) dopé (0.84 %) de  $\text{Mn}^{2+}$  (équivalent du 0.1 de  $\text{MnCl}_2$ ).

La figure ci-dessous (figure IV-2) représente les quatre solutions du  $\text{ZrO}_2$  préparé.



**Figure IV-2 :** Solutions du  $ZrO_2$  pur et dopée par différentes concentrations du  $Mn^{2+}$ .

### IV.2.2 Préparation de la poudre

Lorsque l'élaboration de la solution est complète il est nécessaire d'avoir la forme de matériau souhaité (dans notre cas sous forme poudre) donc il faut traiter nos solutions thermiquement (le séchage et la calcination).

#### IV.2.2.1 Séchage

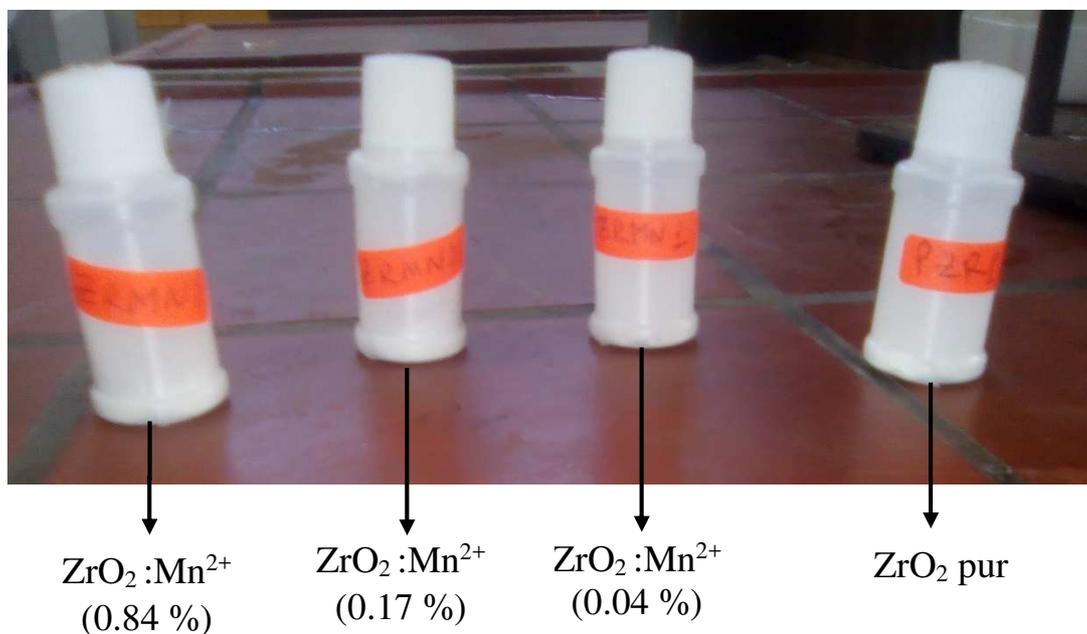
L'étape du séchage consiste à évaporer le solvant (les molécules d'eau) et de solidifier le gel pour avoir une poudre blanche donc on séchant les quatre solutions obtenues à des températures comprises entre 100 et 150 °C pendant 72 heures on utilisant une étuve de séchage (Figure IV-3).



**Figure IV-3 :** Traitement thermique par séchage.

Après l'étape citée ci-dessus on obtient quatre échantillons sous forme de poudres blanches du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopés par différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ).

Les échantillons obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous (Figure IV-4).



**Figure IV-4** : Poudres du dioxyde de zirconium pur et dopés élaboré par le procédé Sol-gel.

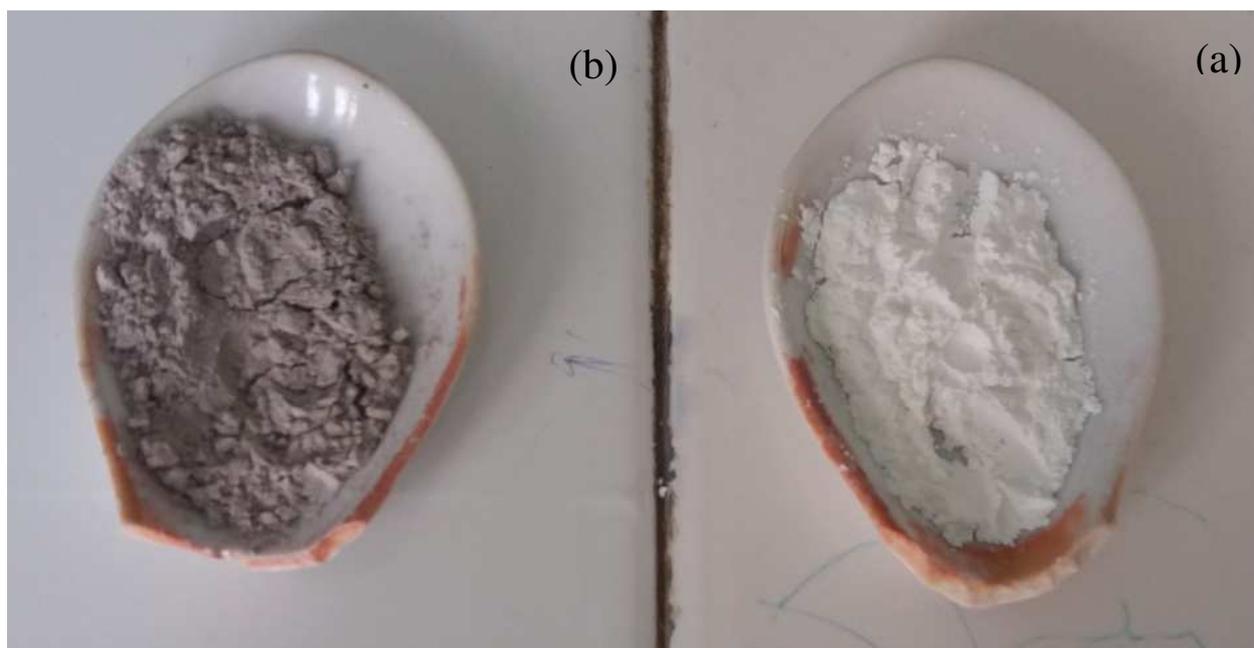
#### IV.2.2.2 Calcination

Pour connaître la structure cristallographique de nos matériaux préparé, nous avons caractérisé la poudre obtenues par la diffraction des rayons X (DRX) pour cette raison notre choix est opté sur deux échantillons ( $ZrO_2$  pur et  $ZrO_2$  dopé 0.84 % des ions  $Mn^{2+}$ ) qui sont calcinés sous une température de 700 °C pendant quatre heures (Figure IV-5).

Finalement on obtient les deux poudres représentée dans la figure IV-6.



**Figure IV-5 :** Calcination des poudres pour la caractérisation DRX.



**Figure IV-6 :** Poudres du (a)  $ZrO_2$  et du (b)  $ZrO_2 : Mn^{2+}$  (0.84 %) calcinés.

### IV.2.3 Préparation des pastilles pour la caractérisation FT-IR

La caractérisation FT-IR nécessite à préparer des pastilles sous forme de disque de diamètre 1cm et d'épaisseur 1 mm pour cela il faut compresser un échantillon contenant 0.002 g de notre poudre préparée précédemment avec 0.2 g de bromure de potassium (KBr). Le mélange obtenu sera par la suite brouiller, sécher et compresser à l'aide d'une pastilleuse à la pression 60KN (Figure IV-7).

Les pastilles obtenues sont illustrées dans la figure ci-dessous (Figure IV-8).



Figure IV-7 : pastilleuse pour compresser les échantillons.

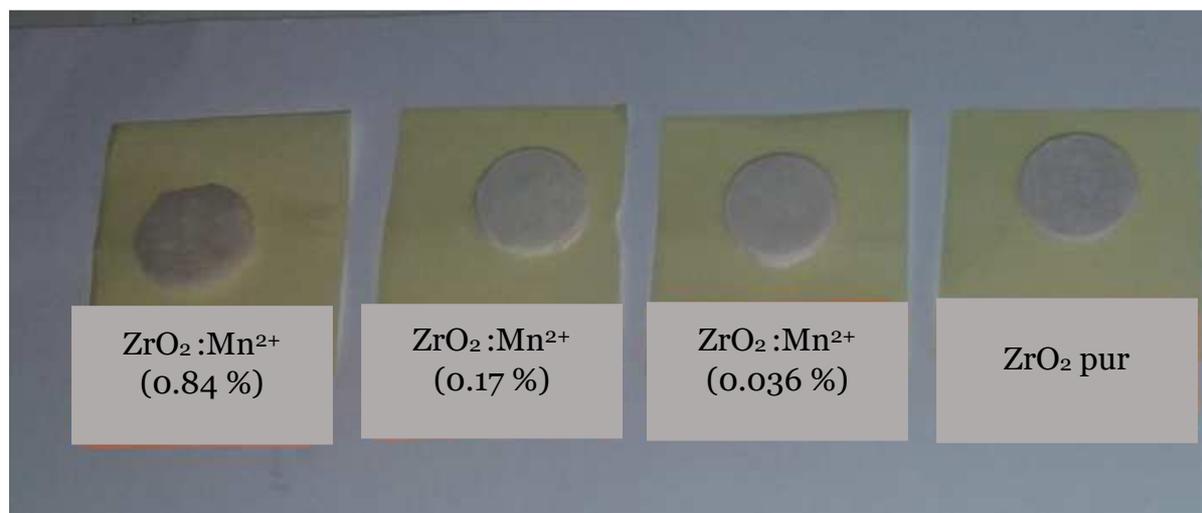


Figure IV-8 : Pastilles préparées pour la caractérisation FT-IR.

#### IV.2.4 protocole d'élaboration du $\text{ZrO}_2$ et $\text{ZrO}_2 : \text{Mn}^{2+}$

Le protocole d'élaborations de nos échantillons préparés dans cette étude est représenté dans la figure suivante.

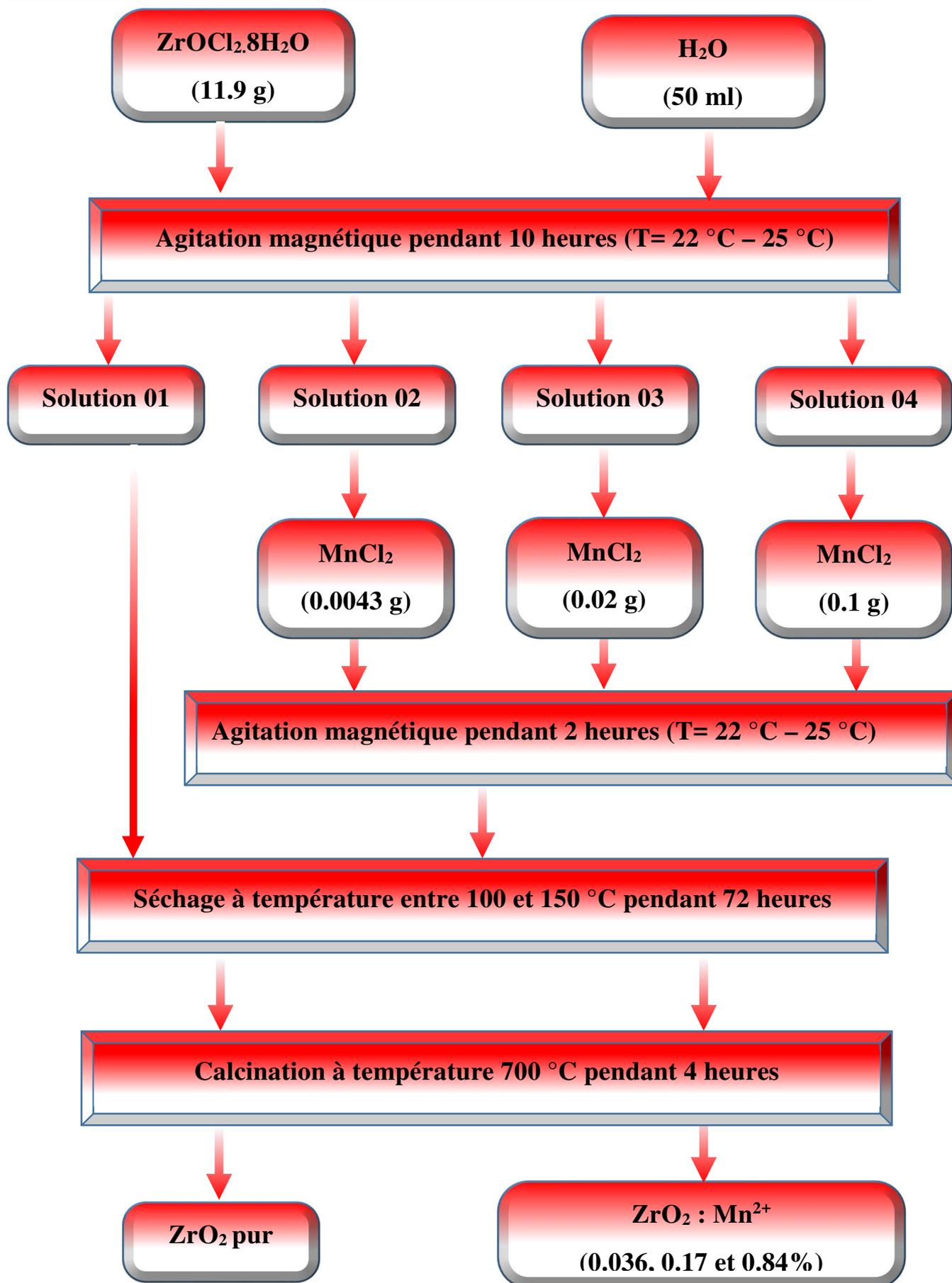


Figure IV-9 : Protocole d'élaboration du ZrO<sub>2</sub> pur et dopés.

### IV.3 Caractérisation des poudres du $ZrO_2$

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

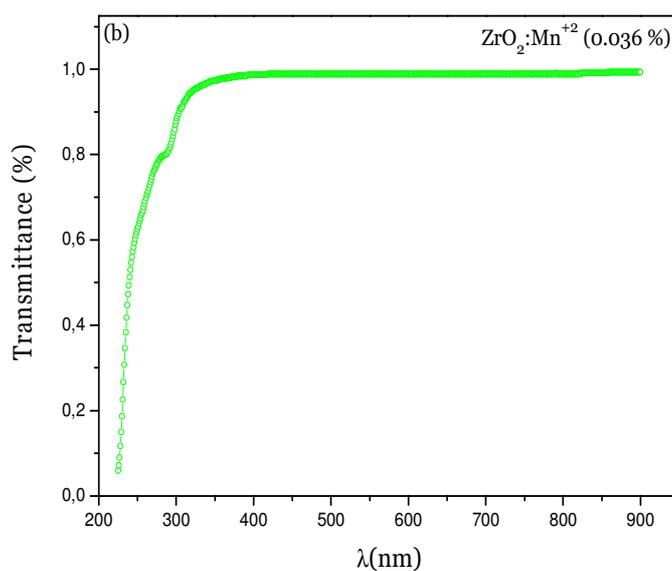
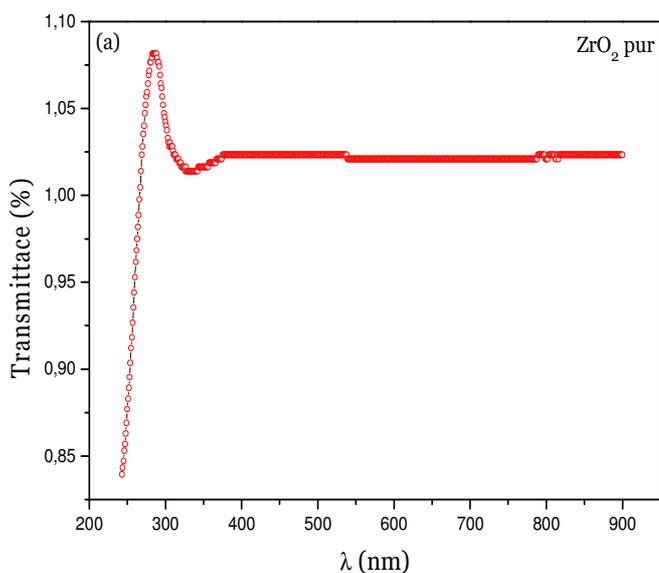
##### IV.3.1.1 Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

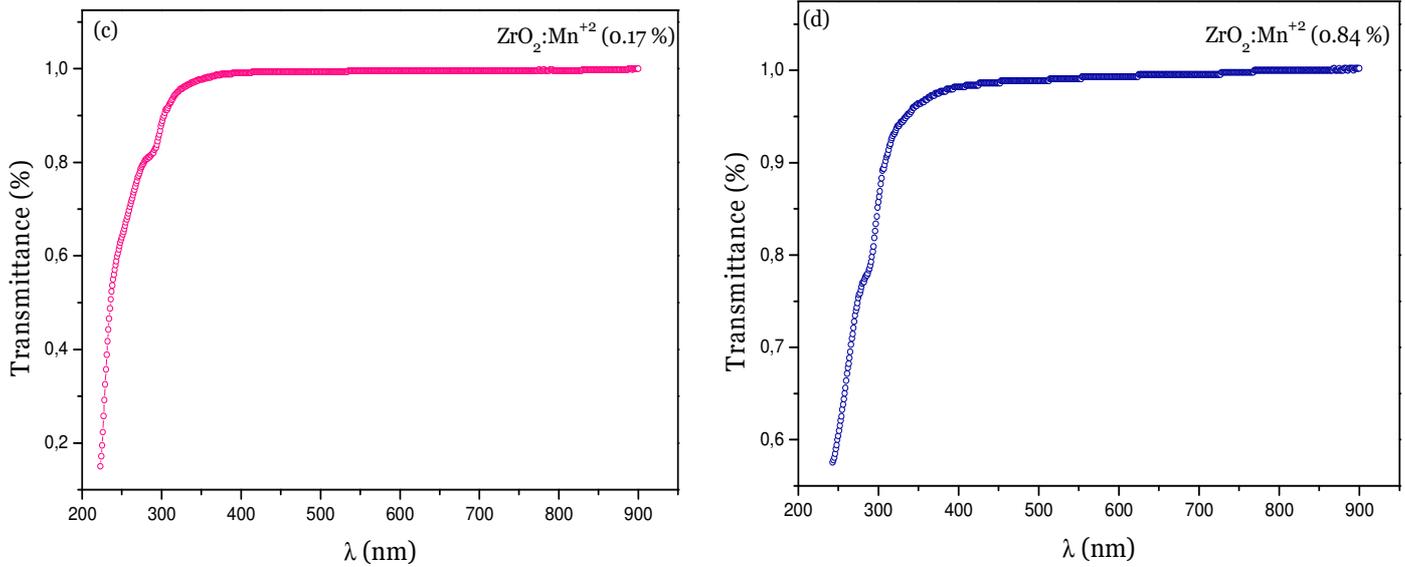
La figure IV-10 (a, b, c et d) représente la variation de la transmittance  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour le dioxyde du zirconium  $ZrO_2$  pur et dopé par différents concentrations des ions de manganèse ( $Mn^{2+}$ ) (0.036 ,0.17 et 0.84 %).

Ces spectres ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de Marque SHIMADZU UV-1650-PC, dont la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm.

A partir des spectres représentés ci-dessous on observe une transmittance importante dans le domaine visible [400-800 nm], pour tous les échantillons pur et dopés. On revanche il y a une faible transmittance dans le domaine UV [200-400 nm].

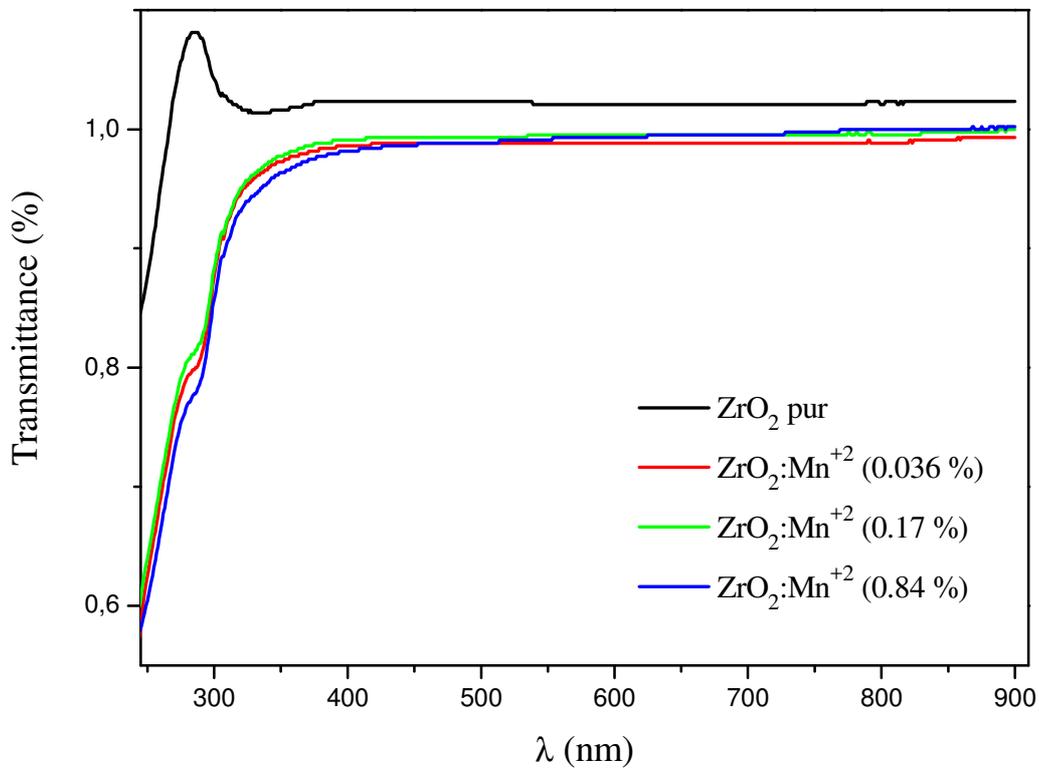
L'évolution de la transmittance est due aux différents modes de transitions électroniques dans la bande interdite (BI) du matériau.





**Figure IV-10** : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du :  
 (a)  $\text{ZrO}_2$  pur, (b)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.036%), (c)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.17%), (d)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.84%).

Pour mieux voir l'influence de la concentration des ions du manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) sur les propriétés optiques (transmittance) du dioxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) ; la figure IV-11 montre la superposition des courbes de transmittance du  $\text{ZrO}_2$  pur et dopés.



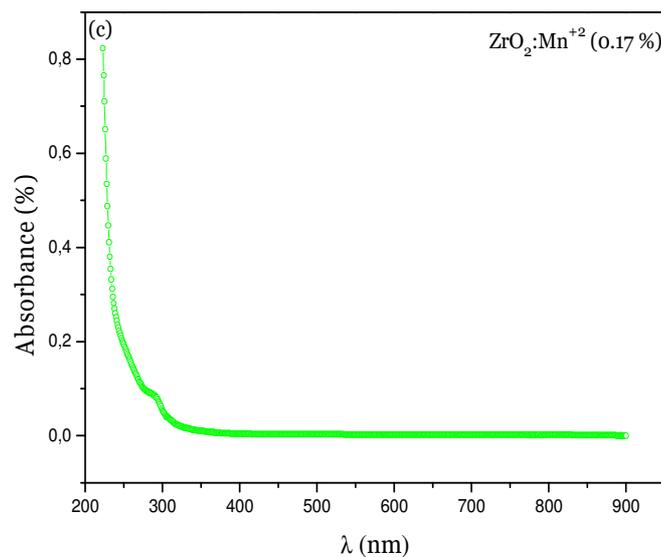
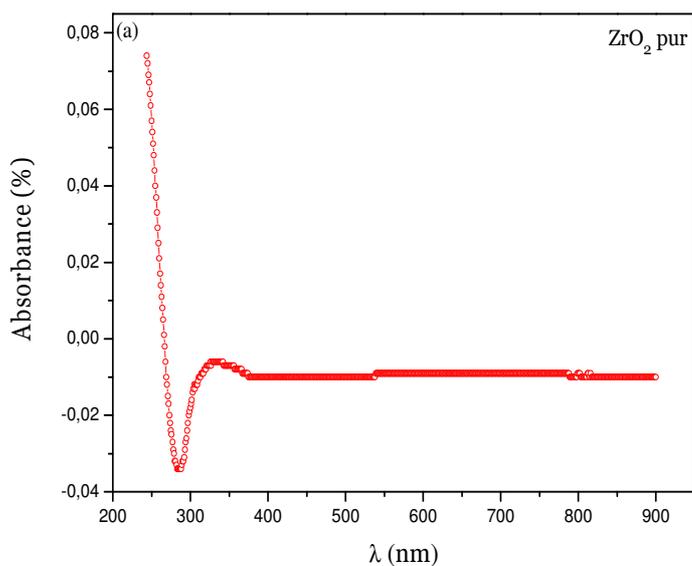
**Figure IV-11** : Superposition des spectres de transmittance du  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

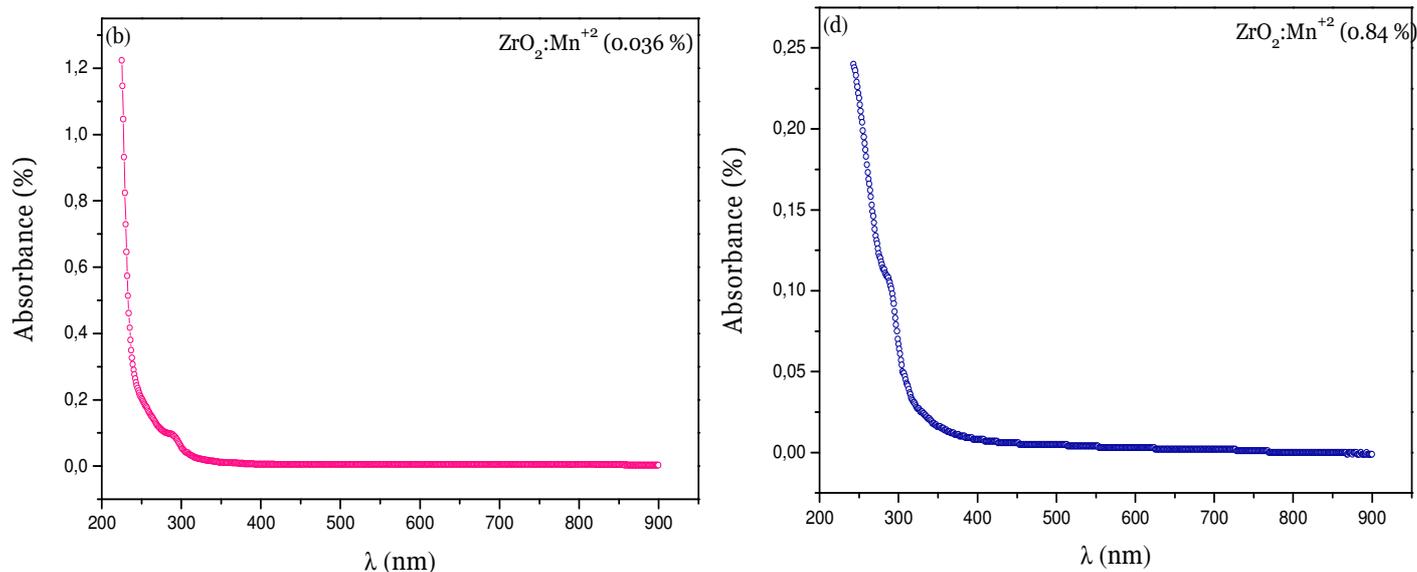
### IV.3.1.2 Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

La figure IV-12 (a, b, c et d) représente la variation de l'absorbance  $A$  (%) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour le dioxyde du zirconium ( $ZrO_2$ ) pur et dopé par différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ) (0.036 ,0.17 et 0.84 % ).

A partir de ces courbes on observe une absorbance importante dans le domaine UV [200-400 nm], pour tous les échantillons pur et dopés. On revanche il y a une faible absorbance dans le domaine visible [400-800 nm].

La courbe (figure IV-12) montre une forte absorption dans le domaine où  $\lambda$  est inférieure à 375 nm, cette absorption due à la transition des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Pour cela on utilise la spectroscopie UV-Visible pour déterminer la valeur exacte du gap optique de nos échantillons.

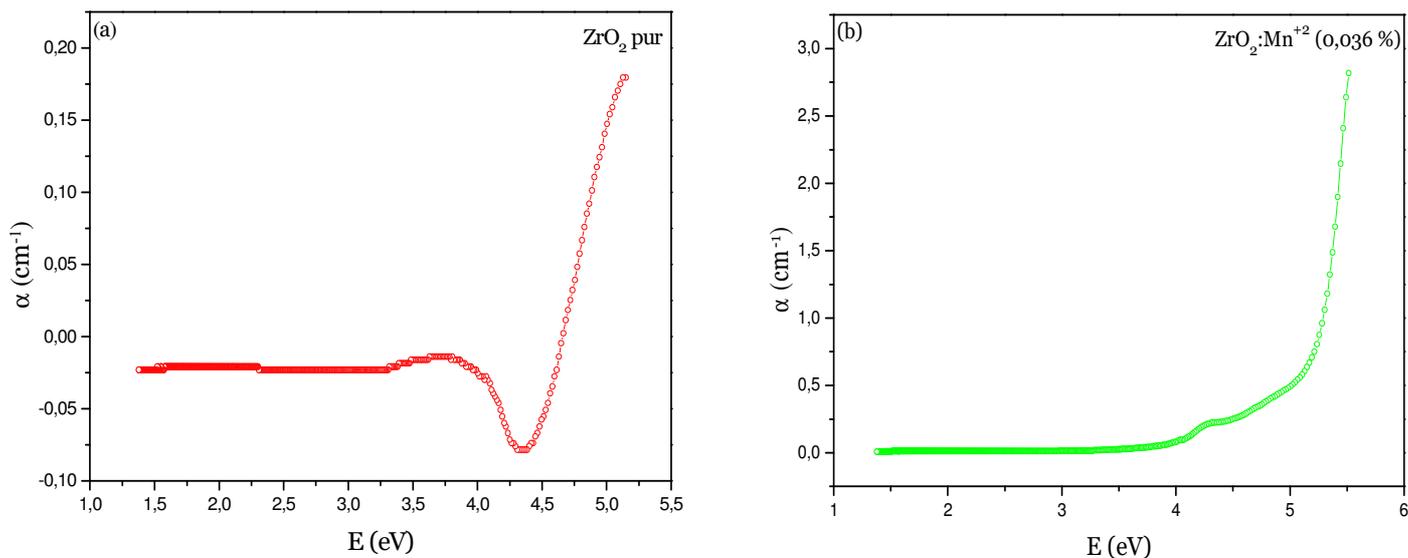


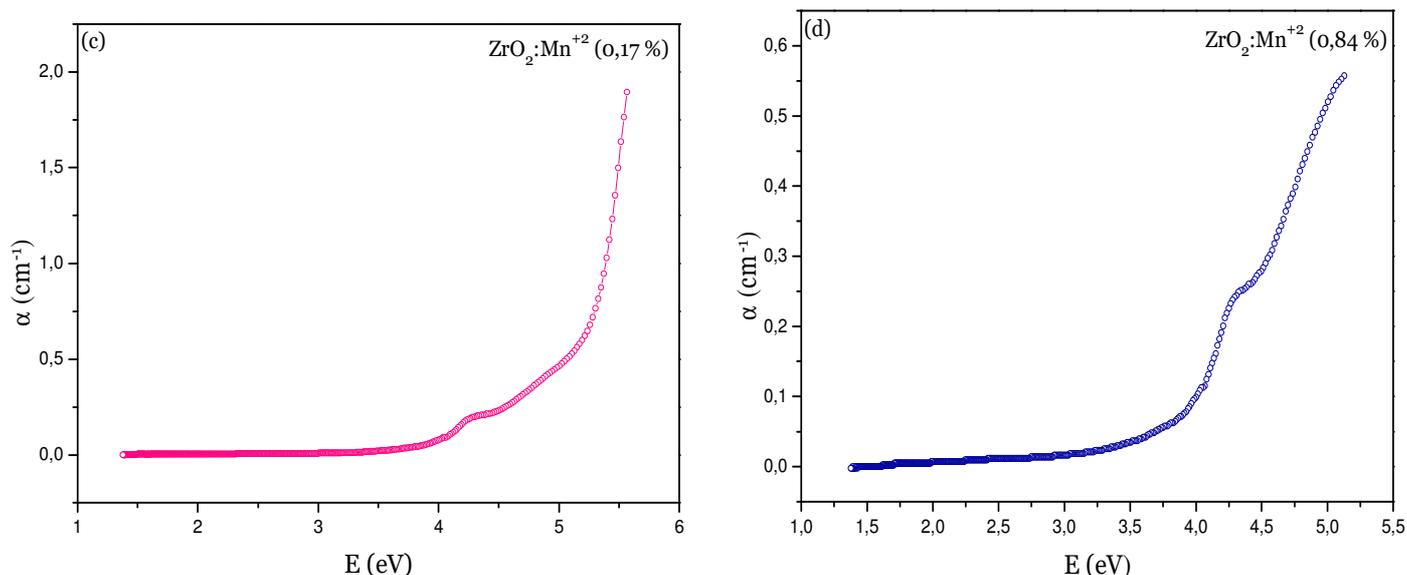


**Figure IV-12** : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du : (a) ZrO<sub>2</sub> pur, (b) ZrO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> (0.036%), (c) ZrO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> (0.17%), (d) ZrO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> (0.84%).

#### IV.3.1.3 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

La figure IV-13 représente la variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie ( $E$ ) pour le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) pur et dopé par différentes concentrations des ions de manganèse (Mn<sup>2+</sup>) (0.036, 0.17 et 0.84 %).





**FigureIV-13** : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour :  
 (a)  $\text{ZrO}_2$  pur, (b)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.036%), (c)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.17%), (d)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.84%).

#### IV.3.1.4 Détermination du gap optique ( $E_g$ )

Pour déterminer la valeur du gap optique ( $E_g$ ) de nos échantillons  $\text{ZrO}_2$  (dopés et pur) préparés par le procédé Sol-gel, nous allons utiliser la loi de Tauc [urb53], cette loi donne directement la relation entre le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ), cette dernière est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g),$$

avec :

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption.

$\alpha_0$  : c'est une constante

$h\nu$  : est l'énergie du photon incident.

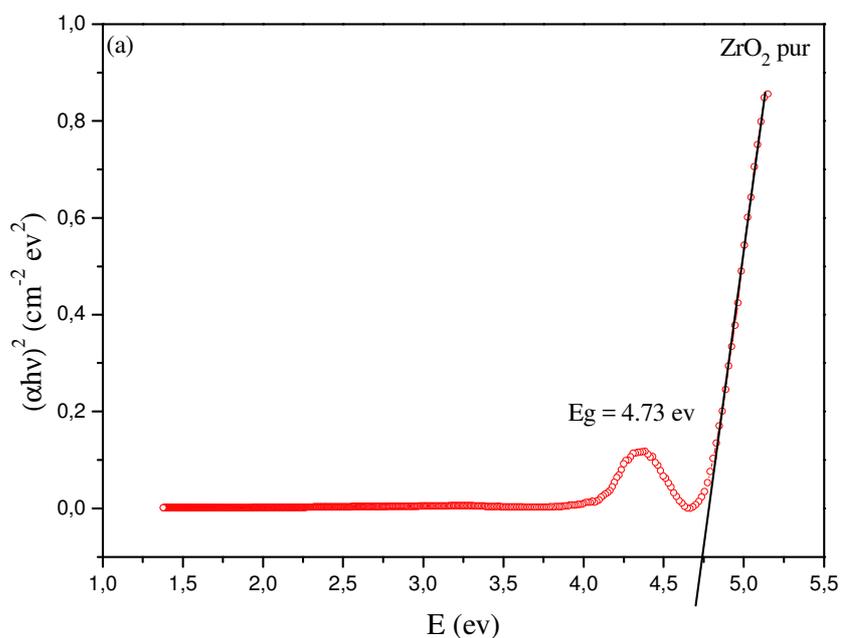
$E_g$ : est l'énergie du gap optique.

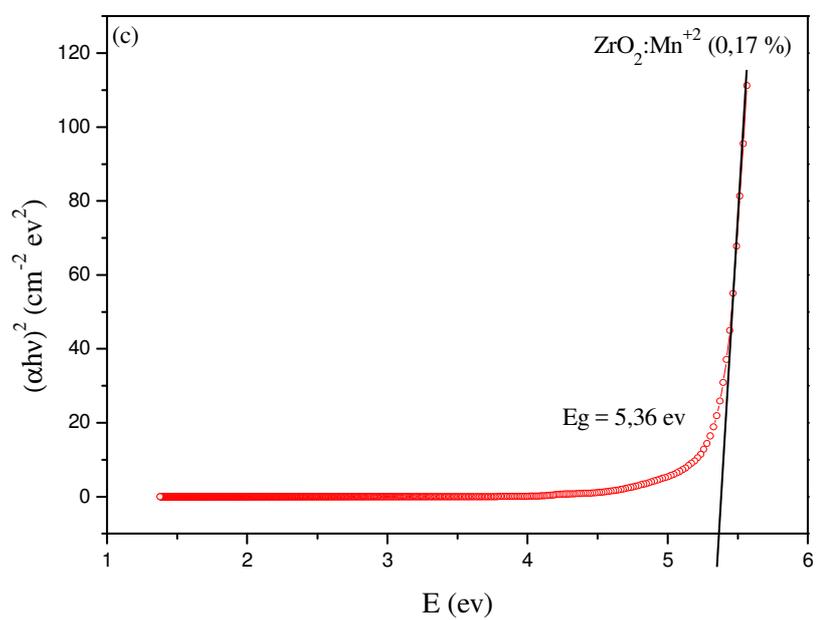
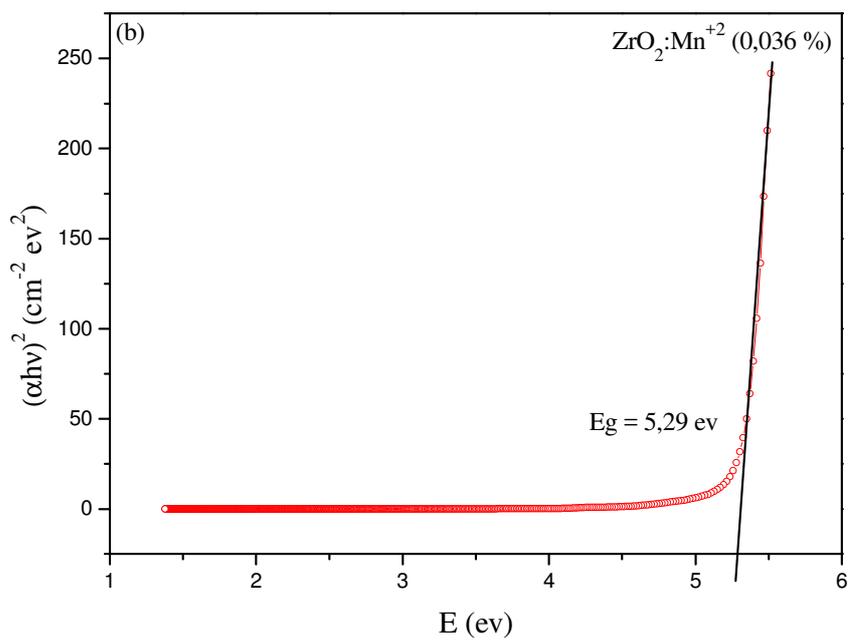
Pour déterminer la valeur de gap optique on trace la tangente de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie E, le point d'intersection de la tangente avec l'axe des énergies donne directement la valeur de  $E_g$ . Les valeurs obtenues dans notre étude sont listées dans le tableau ci-dessous.

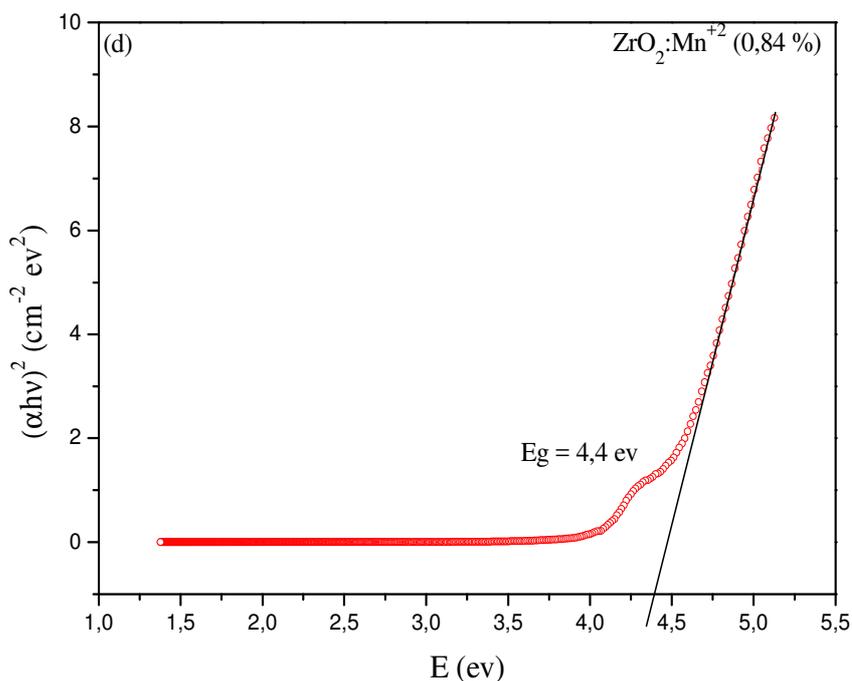
	Eg (eV) Notre étude	Eg (eV) D'autre étude	Référence
ZrO <sub>2</sub> pur	4.73	4.83	[Ays16]
ZrO <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup> (0.036 %)	5.29	5.64	[Wil16]
ZrO <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup> (0.017 %)	5.36	5.22	[Wil16]
ZrO <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup> (0.84 %)	4.40	4.72	[Wil16]

**Tableau IV-1** : Valeurs du gap optique de notre étude.

Les figures ci-dessous (FigureIV-14) représentent le tracés de la densité optique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents  $h\nu$ .







**Figure IV-14** : Détermination du gap optique du : (a)  $\text{ZrO}_2$  pur, (b)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.036 %), (c)  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.17 %), (d)  $\text{ZrO}_2 : \text{Mn}^{2+}$  (0.84 %).

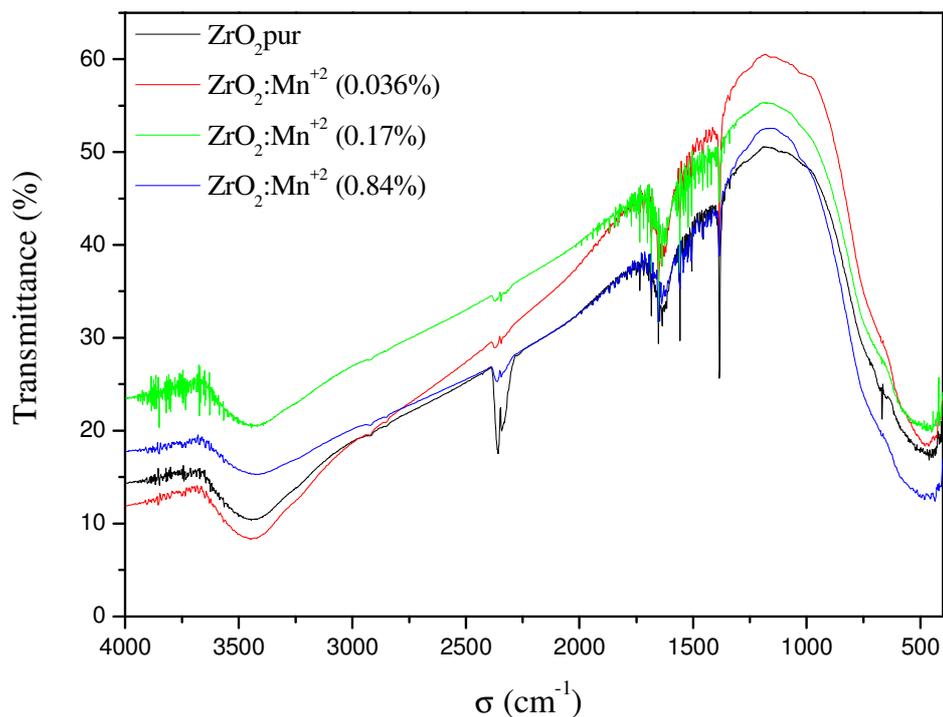
### IV.3.2 La spectroscopie FT-IR

Dans cette étape, les pastilles préparées précédemment sont fixées devant un faisceau IR ou le domaine de nombre d'ondes est compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres FT-IR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 au niveau de laboratoire de recherche de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

#### IV.3.2.1 Variation de la transmittance FT-IR en fonction de nombre d'onde

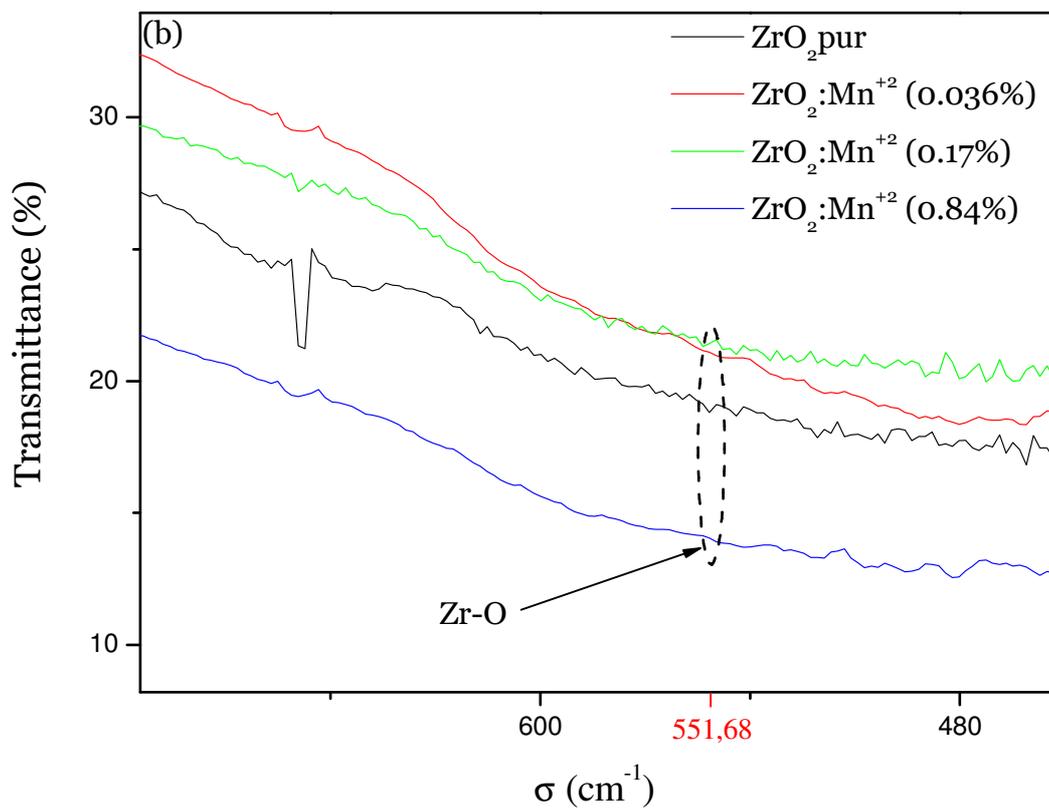
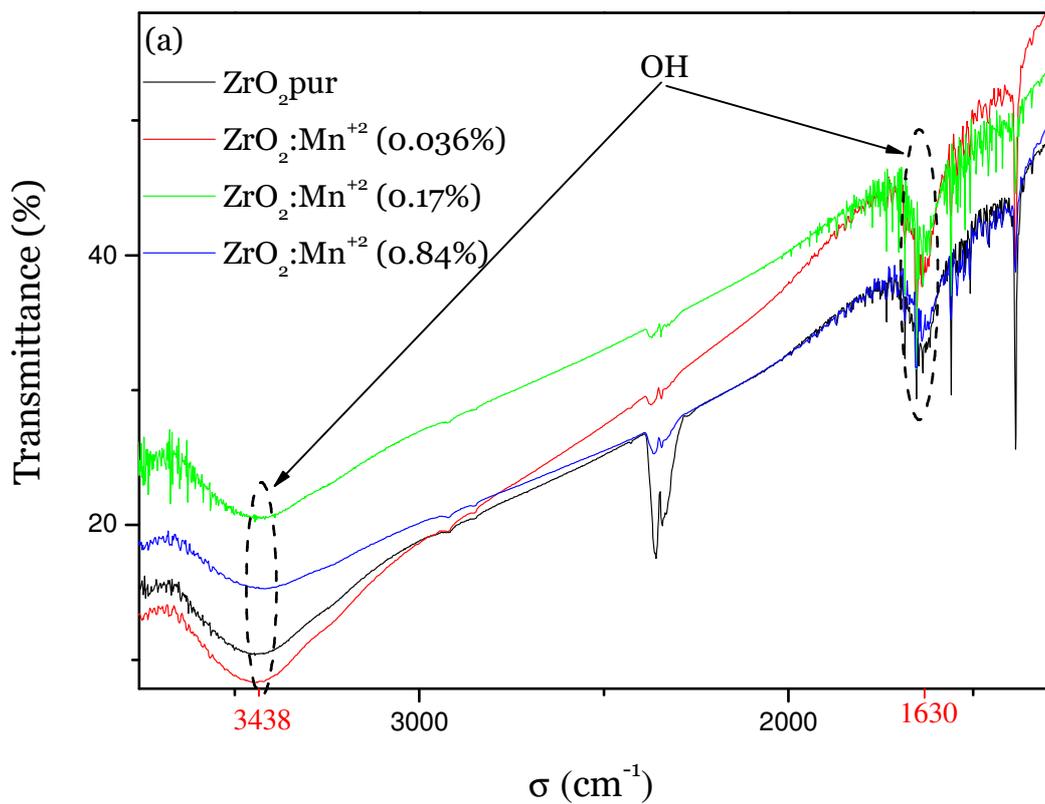
La figure V-15 représente la variation de la transmittance ( $T\%$ ) en fonction du nombre d'onde ( $\sigma$ ) de l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) pur et dopé par différentes concentrations des ions du manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) (0.036, 0.17, et 0.84%).

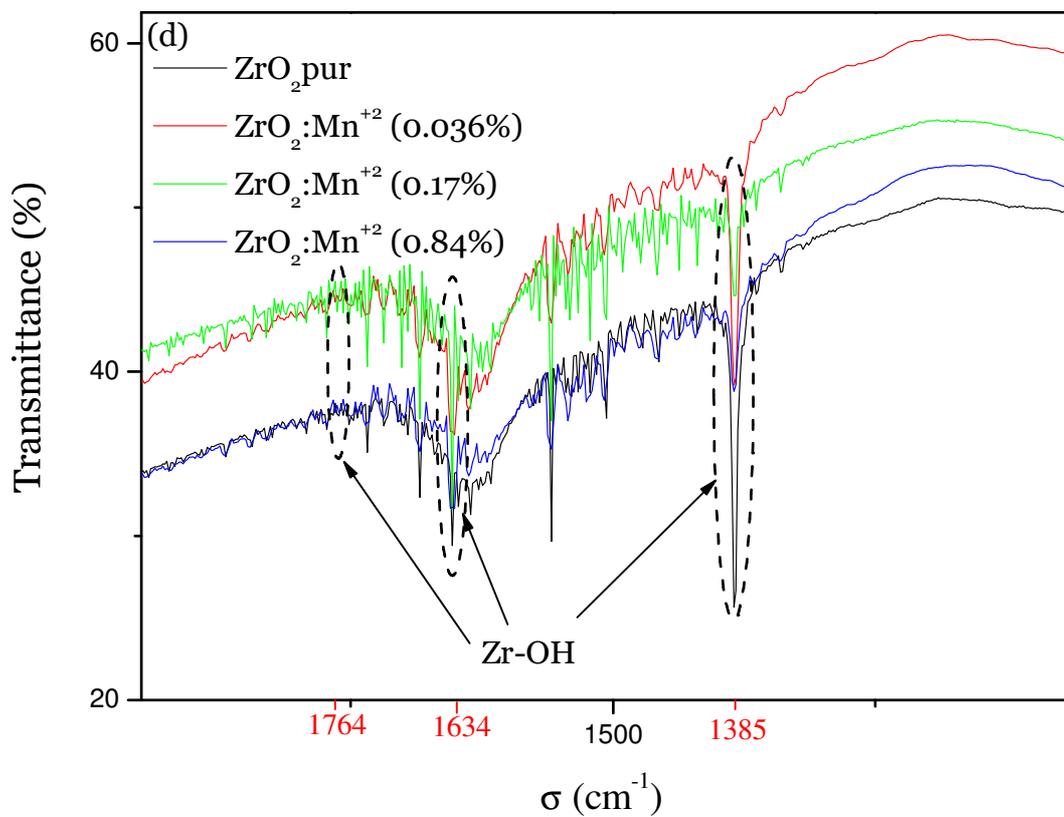
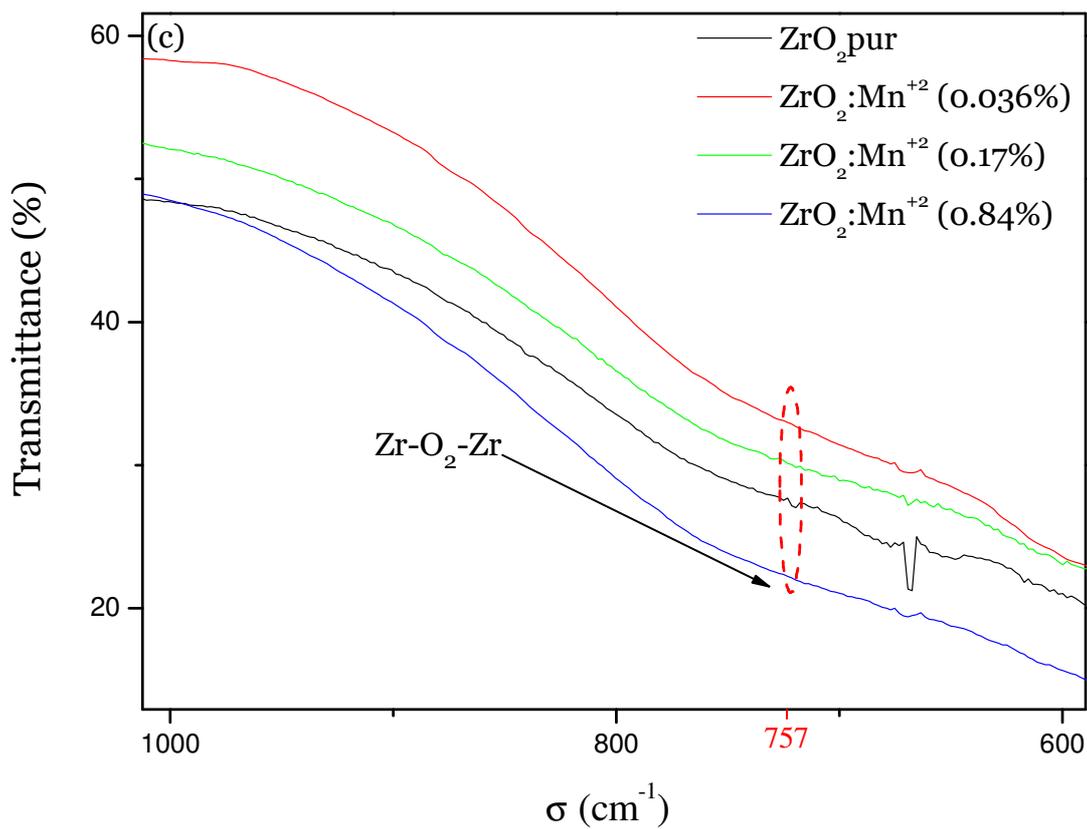


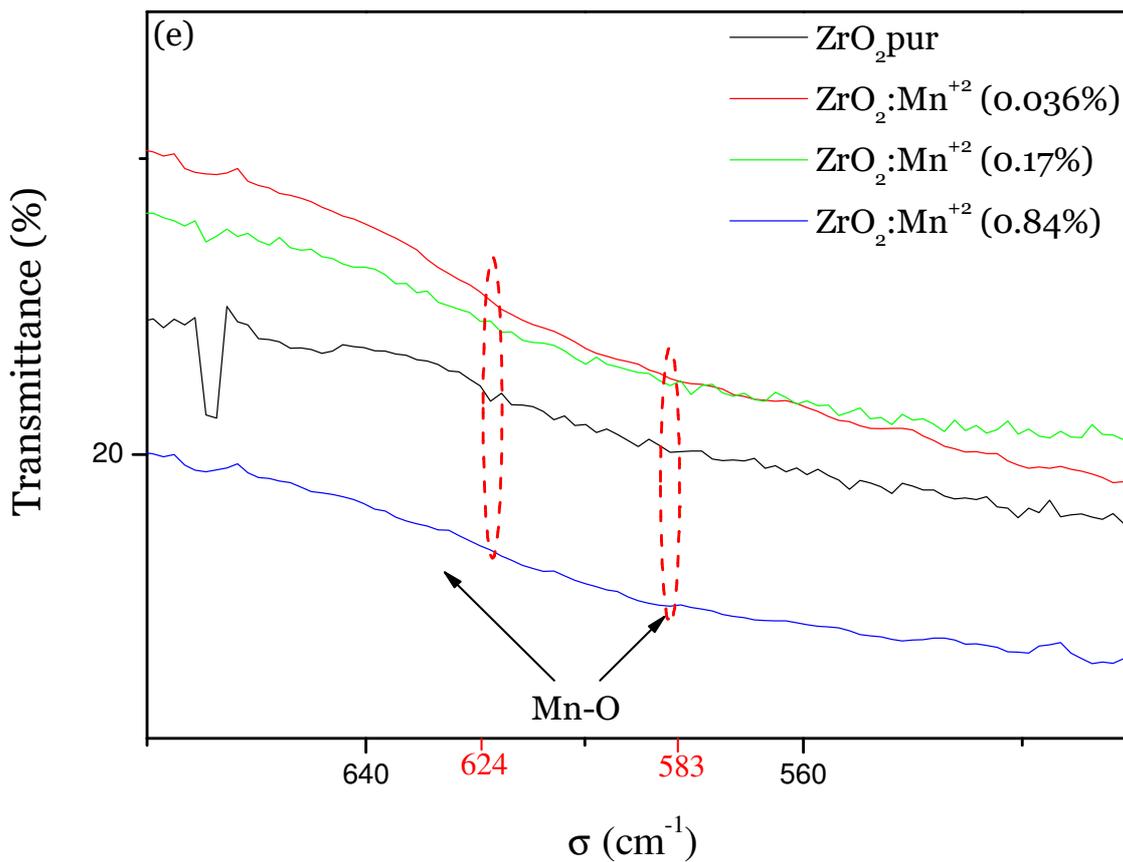
**Figure IV-15** : Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde de l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) pur et dopé.

A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessus, nous avons observé :

- Une bande d'élongation autour de  $3438 \text{ cm}^{-1}$  pour le groupement O-H de  $\text{H}_2\text{O}$ , et une bande de déformation autour de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  pour le même groupement.
- Une bande d'absorption à  $551.68 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux modes vibrationnels du Zr-O de la phase  $\text{ZrO}_2$ .
- Le complexe Zr-O<sub>2</sub>-Zr est caractérisé par une bande d'absorption autour de  $757 \text{ cm}^{-1}$ .
- L'ensemble des pics apparaissent à  $1764, 1634$  et  $1385 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués au groupement Zr-OH.
- La liaison Mn-O est caractérisée par deux bandes d'absorption qui sont  $583$  et  $624 \text{ cm}^{-1}$ .







**Figure IV-16** : Spectres FT-IR pour les différents complexes présentés dans nos échantillons, (a) : O-H, (b) : Zr-O, (c) : Zr-O<sub>2</sub>-Zr, (d) : Zr-OH, (e) : Mn-O.

Les nombres d'ondes correspondant aux différents fonctions citées ci-dessus sont listés dans le tableau Iv-2.

Complexe	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Référence
<b>(O-H) de H<sub>2</sub>O</b>	3438	[Wil16]
	1630	[Wil16]
<b>(Zr-O)</b>	551.68	[Rau14]
<b>(Zr-O<sub>2</sub>-Zr)</b>	757	[Wil16]
<b>(Zr-OH)</b>	1764	[Debo6]
	1634	[Debo6]
	1385	[Debo6]
<b>(Mn-O)</b>	583	[Meb16]
	624	[Meb16]

**Tableau Iv-2** : Groupements fonctionnels observés dans nos échantillons et leurs nombres d'ondes.

### IV.3.3 La diffraction des rayons X (DRX)

#### IV.3.3.1 Analyse des diffractogrammes

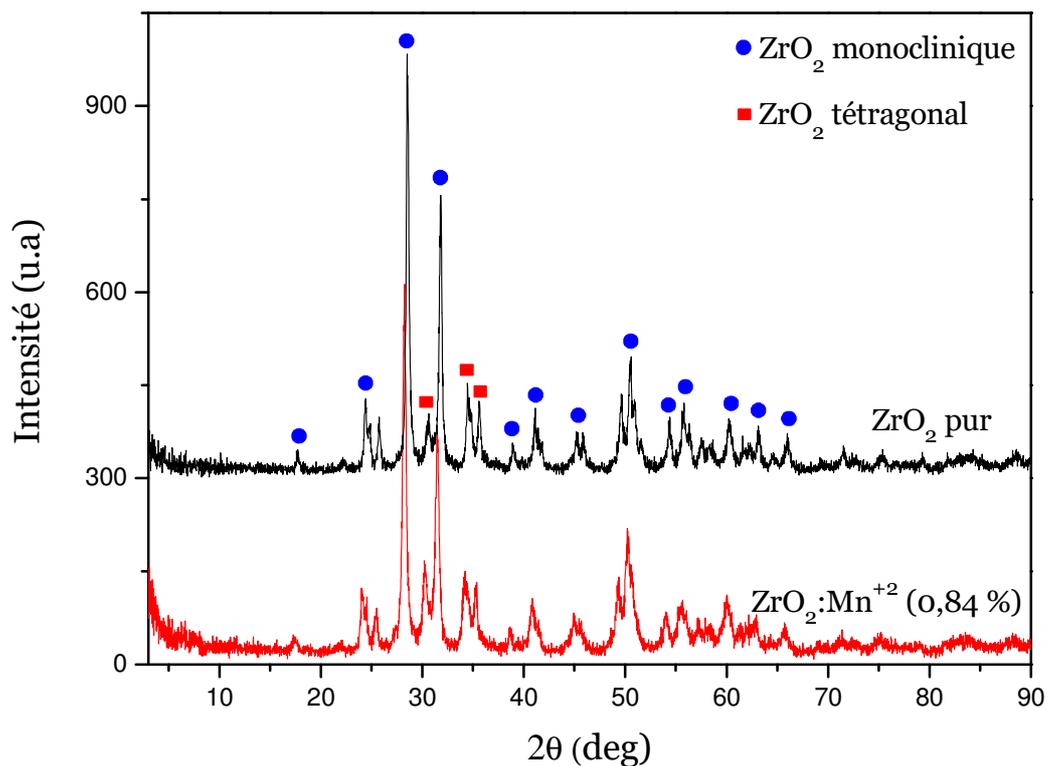
La figure ci-dessous (Figure IV-17) représente les diffractogrammes DRX (la variation de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction) du dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) pur et dopé par 0.84% des ions du manganèse (Mn<sup>2+</sup>).

Ces diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku), au sein du laboratoire de synthèse et catalyse, à l'université Ibn Khaldoun de tiaret.

A partir de ces diffractogrammes on observe que nos échantillons synthétisés par le procédé Sol-gel présentent une bonne cristallinité.

Plusieurs travaux [Debo6] qui ont été réalisé sur des poudres du ZrO<sub>2</sub> montré la présence de deux phases la phase monoclinique et la phase tetragonal, dans notre études ce deux phases ont été confirmées par les deux fiches JCPDS : 37-1484 et JCPDS : 17-0923[Jou11] respectivement.

Les angles de diffraction  $2\theta$  (deg), les distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (Å) et les indices de Miller ( $hkl$ ) correspond aux pics de diffraction pour les deux phases sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-3)



**Figure IV-17** : Diffractogrammes du dioxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) pur et dopé par 0.84% des ions du manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ).

$2\theta$ (deg)	$d$ (Å)	(hkl)	La phase de $\text{ZrO}_2$
17.7	5.032	(001)	Monoclinique
24.5	3.632	(011)	Monoclinique
28.4	3.142	(-111)	Monoclinique
30.5	2.927	(111)	Tétragonal
31.7	2.820	(111)	Monoclinique
34.4	2.610	(002)	Tétragonal
35.6	2.524	(200)	Tétragonal
38.9	2.319	(120)	Monoclinique
41.2	2.193	(201)	Monoclinique

45.4	2.000	(-202)	Monoclinique
50.8	1.799	(-221)	Monoclinique
54.4	1.648	(221)	Monoclinique
55.6	1.652	(-311)	Monoclinique
60.1	1.540	(-203)	Monoclinique
63	1.475	(113)	Monoclinique
66	1.415	(-132)	Monoclinique

**Tableau IV-3** : Angles de diffraction  $2\theta$  (*deg*), les distances inter-réticulaires  $d$  ( $\text{\AA}$ ) et les indices de Miller ( $hkl$ ) correspond aux pics de diffraction pour les deux phases.

#### IV.3.3.2 Calcul de la taille de particules

Afin de voir la taille de grain de notre poudre synthétisée, nous avons procédé à la détermination du paramètre  $D$ . ce paramètre est donné par la relation de Debye – Scherrer [Ram15] :

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

avec :

$D$  ( $\text{\AA}$ ) : est la taille de particule.

$\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) : est la longueur d'onde  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda = 1.54 \text{\AA}$ ).

$\beta$  ( $rd$ ) : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal.

$\theta$  ( $deg$ ) : est l'angle de diffraction du maximum.

Les valeurs de la taille de particule calculées en utilisant la relation citée ci-dessus sont récapitulées dans le tableau suivant :

Echantillon	$2\theta$ (deg)	$\beta$ (deg)	D (Å)
ZrO <sub>2</sub> pur	28.524	0.301	273.39
ZrO <sub>2</sub> dopé	28.256	0.395	207.59

**Tableau IV-4** : Valeurs de la taille des particules du dioxyde de zirconium pur et dopée par 0.84 % des ions de manganèse.

## IV.4 Propriétés thermoluminescentes du ZrO<sub>2</sub>

### IV.4.1 Variation de l'intensité TL en fonction de la température

La figure ci-dessous représente la variation de l'intensité TL en fonction de la température pour le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>).

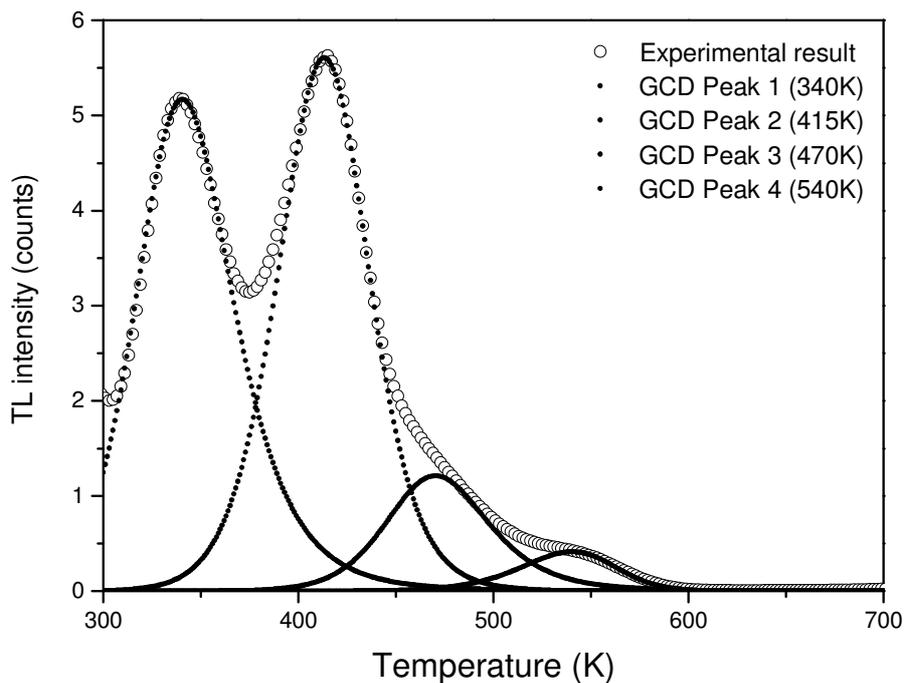
A partir de cette figure [Kad13] nous allons étudier la distribution de niveaux pièges à électrons dans la matrice du dioxyde de zirconium.

Pour cette raison la méthode de deconvolution a été utilisée afin d'obtenir les pics isolés.

La détermination de l'ensemble de paramètres de piégeages qui sont, l'énergie d'activation ( $E_a$ ), le facteur de fréquence ( $s$ ) et l'ordre de cinétique ( $b$ ), implique que la forme des pics soit gaussienne.

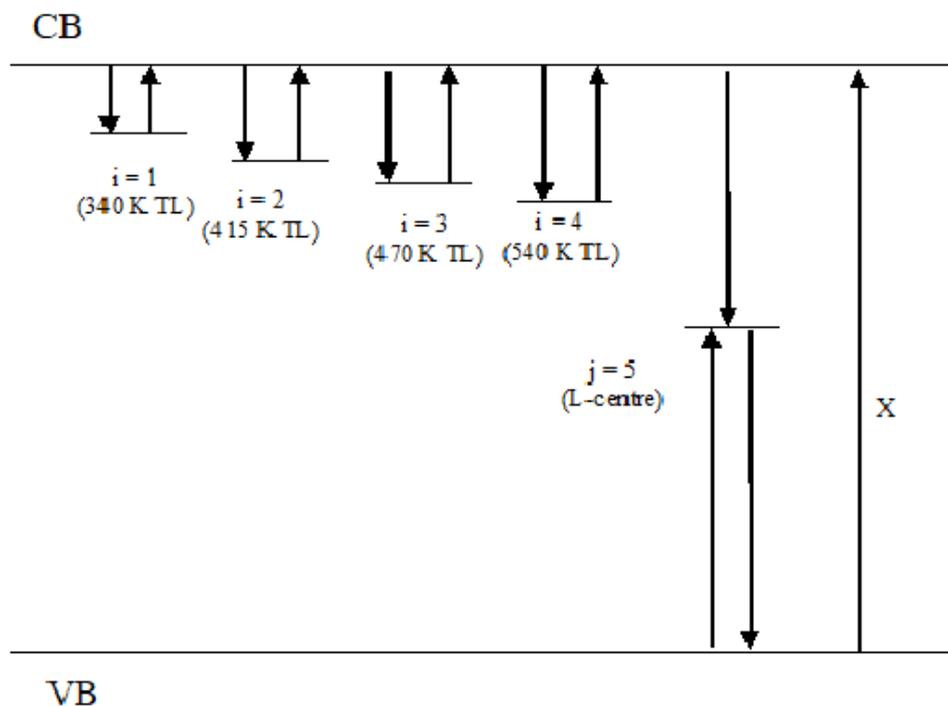
La deconvolution de la courbe de TL du ZrO<sub>2</sub> nous a permis de confirmer la présence de quatre pièges à électrons (figure Iv-18) qui sont situés à 340, 413, 470, 540 K.

En se basant sur les données récoltées dans la littérature [[Bet69, Su93, Hsi94, Iac78, Pet99]], ce matériau (ZrO<sub>2</sub>) a un seul centre de recombinaison qui se trouve à 2.48 eV.



**Figure IV-18** : Variation de l'intensité TL en fonction de la température pour le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) [Kad13].

La figure IV-19 schématisé le diagramme énergétique proposé pour le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) [Kad13].



**Figure IV-19** : diagramme énergétique pour le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) [Kad13].

L'ensemble des paramètres de piégeage sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (tableau IV-5).

	$T_m$ (K)	$b$	$E$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )	Life time at RT $\tau$ (s)	Area (a.u)	FWHM (K)	$I_m$ (a.u)
<b>Peak 1</b>	340	2.0	0.55	$2.4 \times 10^8$	$6.31 \times 10^2$	$3.27 \times 10^2$	59	5.167
<b>Peak 2</b>	413	1.6	0.79	$1.5 \times 10^9$	$1.74 \times 10^4$	$3.42 \times 10^2$	55	5.617
<b>Peak 3</b>	470	2.0	1.02	$9.9 \times 10^9$	$3.54 \times 10^7$	84.5	62	1.405
<b>Peak 4</b>	540	1.3	1.16	$9.7 \times 10^9$	$9.26 \times 10^9$	26	57	0.425

**Tableau IV-5** : Paramètres de piégeage pour le dioxyde de zirconium [Kad13].



# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Afin d'étudier les propriétés physiques des poudres du dioxyde de zirconium. Nous avons élaboré des échantillons du  $ZrO_2$  pur et dopés avec différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{+2}$ ) par le procédé Sol-gel, pour cette raison nous avons utilisé le chlorure de zirconyleoctahydraté ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) comme un précurseur et le chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ) comme un dopant.

Les propriétés physicochimiques d'un matériau sont influencées par la présence des défauts et surtout les défauts ponctuels à l'intérieur du matériau ; la meilleure stratégie de contrôler et de suivre les traces de ces espèces chimiques est la caractérisation de l'échantillon synthétisé.

L'utilisation des différentes techniques de caractérisation disponibles au niveau de notre université a permis de récolter les points suivants :

- ✓ A partir des résultats obtenus par la caractérisation UV-Visible nous avons observé une transmittance et une absorbance importante respectivement dans le domaine visible [400-800 nm] et domaine UV [200-400nm], pour tous les échantillons pur et dopés.
- ✓ Les valeurs du gap optique obtenues montrent que nos échantillons appartiennent à la famille des semi-conducteurs à grand gap ; ces valeurs sont comprises entre 4.73 eV et 5.36 eV.
- ✓ Les différents groupements chimiques présents dans nos échantillons ont été déterminés par la spectroscopie FT-IR sont : O-H, Zr-O, Zr-O<sub>2</sub>-Zr, Mn-O et Zr-OH.
- ✓ La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés par le procédé Sol gel a été effectuée par la méthode diffraction de rayons X sur poudres en se basant sur les deux fiches JCPDS 37-1484 et JCPDS 17-0923 nous avons constaté que nos échantillons présentent une bonne cristallinité et cristallisent dans les deux phases monoclinique et tétragonale.
- ✓ Les valeurs de la taille de particule (D) ont été calculées en utilisant la relation de Debye et Scherrer ; Les valeurs de ces tailles de particule pour le :  $ZrO_2$  pur et dopé par 0.84 % des ions du manganèse sont respectivement 273.39 Å et 207.59 Å.



# *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

### A

[Agu88] : F. Agullo Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials, Academic press, 1988.

[Ara12] : Arab Louiza, Elaboration par différents méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO et dopé par différents oxydes, thèse de doctorat de l'université Mentouri-Constantine, 2012.

[Ays16] : Aysar S. Keiteb, Elias Saion, Azmi Zakaria and Nayereh Soltani, Structural and optical properties of zirconia nanoparticles by thermal treatment synthesis, Journal of nanomaterials volume (2016), Article ID 1913609.

### B

[Bar90] : Jean Barthe et Guy Portal, Technologie des lecteurs de dosimètres thermoluminescentes, Radioprotection Gédium (1990), Vol n °25 pages 135 à 156.

[Beh12] : A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmailifar, Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia, Procedia Engineering 42 (2012) 908 – 917.

[Bet69] : C. Bettinali, G. Ferrarresso, J.w. Manconi, Thermoluminescence of ZrO<sub>2</sub>, J. Chem. Phys, (1969) 50, 3957.

[But11] : Paul Buttin, Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau application aux éléments de combustible nucléaire, thèse de doctorat de l'Université Grenoble Alpes, 2011.

### C

[Cha98] : Charle Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris (1998) ISDN 2 10 003267 4.

[Che06] : V. Chernov, A. Belykh, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, Beta radiation induced thermoluminescence in pure ZrO<sub>2</sub> prepared by sol-gel, Journal of Non-Crystalline Solids (2006) 352, 2543-2547.

[Che11] : Zhe Chen, Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO<sub>2</sub> obtenus par MOCVD, thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, 2011.

[Che96] : Chevalier J. Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y - TZP pour applications biomédicales. Thèse doctorat INSA, 1996.

**[Colo08]** : F.Collignon, Cahier technologique Sol-Gel, Centre de Ressources Technologiques en Chimie Avec le soutien de la Ministre de la Recherche et des Technologies nouvelles, 26 Février 2008.

## **D**

**[Debo06]** : Debasish Sarkaret al, Synthesis and characterization of sol gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder, Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela-8, Orissa, India, Department of Chemical Technology, University of Calcutta, 92, APC Road, Kolkata-9, India,2006.

## **E**

**[Emio08]** : Emile Riémont, Spectroscopie moléculaire Structure moléculaire et analyse spectrale, boech université, Paris (2008) ISBN 978-8041-5065-5.

**[Emi11]** : Emilie Courtin, mise en forme de revêtements Sol-gel pour piles à combustibles et électrolyseurs hauts température, thèse de doctorat de l'université François Rabelais de Tours, 2011.

## **F**

**[Fre93]** : R.H French, S.J Glass and F.S Ohuchi, experimental and theoretical determination of the electronic structure and opticales proprties of three phases of ZRO<sub>2</sub>, Department of physics university of Missouri Kaneses city-64110-2499 ,1993.

## **G**

**[Gar06]** : J.C.Garcia et al, structural electonic and optical properties Of ZrO<sub>2</sub> from Ab.into calculations, departament de Fisica ,50670,901,PE Brasil ,2006.

**[Guy03]** : Michel Guymout, Structure de la matière Atome, liaisons chimiques et cristallographie, Belin (2003) TSBN 978-2-7011-3631-8.

## **H**

**[Hor99]** : Horst Stocher, Francis Jundt, Georges Guillaume, toute la physique, dunod paris (1999), ISBN 2-10 0039423.

**[Hsi94]** : W.C. Hsieh, C.S. Su, Thermoluminescence in ZrO<sub>2</sub> with impurity of ZnO induced by UV radiation, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, (1994) 58, 459 – 465.

**[Hua05]** : A.P. Huang, Paul K. Chu, Microstructural improvement of sputtered ZrO<sub>2</sub> thin films by substrate biasing, *Materials Science and Engineering B* 121 (2005) 244–247.

## **I**

**[Iac78]** : P. Iacconi, D. Lapraz, R. Caruba, Traps and emission centres in thermoluminescent ZrO<sub>2</sub>, *Phys, Status Solidi A* (1978) 50, 275–283.

## **J**

**[Jea07]** : Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod, paris, 2000, 2007 ISBN 978-2-10-050198-4.

**[Jou11]** : Jouili mohamed, Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenues par MOCVD et Sol-gel, Thèse de doctorat de l'université de paris-sud, 28 juin 2011.

## **K**

**[Kad11]** : Ahmed Kadari, Etudes et modélisation des défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium par la thermoluminescence, thèse de doctorat de l'université des sciences et de technologie Mohamed Boudiaf Oran, 2011.

**[Kad13]** : A Kadari, A Kadri, Modeling of the thermoluminescence mechanisms in ZrO<sub>2</sub>, *Applied radiation isotopes* (2013) 82 49-54.

**[Kha12]** : khariief Amel, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite, mémoire de magister de université Mentouride Constantine, 2012.

**[Kiko7]** : A. Kikas and al, Effect of phase composition on X-ray absorption spectra of ZrO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156–158 (2007) 303–306.

## **L**

**[Lap90]** : D. Lapraz et P. Iacconi, Dosimétrie par thermoluminescence Principes de base, *Radioprotection Gédium* (1990), Vol n °25 pages 117 à 133.

**M**

**[Mah13]** : Mahwish Bashir and al, Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> - ZnO nanoparticles, Centre of Excellence in Solid State Physics, University of Punjab, Lahore, Pakistan, 2013.

**[Mak15]** : Makri Hocine, Elaboration d'un composite multi phases Zircon-Alumine-Mullite-Zircone, Thèse de doctorat de L'université Ferhat Abbas-Setif, 2015.

**[Mar10]** : B. Mari, K.C. Singh, M. Sahal, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, M. Kumar, Preparation and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> and BaZrO<sub>3</sub> phosphors, J. Lumin (2010) 130, 2128-2132.

**[Meb16]** : kadari Ahmed ,Mostefa Rabah ,Mahi khaled ,badoui Mouhamed ,optical and structural properties of Mn doped Mgo powders synthesized by sol-gel process ,Optik 127 (2016) 8253-8258.

**[Men06]** : Mendham, Denney, Barnes, Thomas, Analyse chimique quantitative de Vogel, boech université, Paris (2006) ISBN 2-8040-4799-1.

**[Moo07]** : B.K. Moon, I.I.M. Kwon, J.H. Jeong, C.S. Kim, S.S. Yi, P.S. Kim, H. Choi, J.H. Kim, Synthesis and luminescence characteristics of Eu<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, J. Lumin (2007) 122-123, 855-857.

**[Mou04]** : Dounia Mouhssine, Étude d'une nouvelle génération de dosimètre basée sur les détecteurs photostimulables type BaFBr(Eu) : caractérisation et application à la dosimétrie environnementale et personnelle, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur-Strasbourg, 2004.

**P**

**[Pat39]** : A.L Patterson, The Scherrer formula for X-Ray particle Size determination, Phys.Rev, **56**(10) 978-982, (1939).

**[Pat87]** : Patrick Orlans, Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide Alumine – Zircone, Thèse de doctoret de l'école nationale superieure des mines de Saint-Etienne, 1987.

**[Pet99]** : N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando, Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals, J. Appl. Phys, (1999) 85, 6770.

**[Peto6]** : Hélène Petitgenet, apports du matériau zircone en prothèse fixée et implantaire, thèse de doctorat de l'université Henri poincare-Nancy, 2006.

**[Pet15]** : V.F. Petrunin, S.A. Korovin, Preparation of nanocrystalline powders of ZrO<sub>2</sub> stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobs for ceramics, Physics Procedia 72 (2015) 544 – 547.

**R**

**[Ram15]** : M.Ramachandra and al, Hardness and wear resistance of ZrO<sub>2</sub> nano particle reinforced Al nanocomposites produced by powder metallurgy, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 212 – 219.

**[Rau15]** : Raunak Kumar Tamrakar and al, Effect of annealing temperature onthermoluminescence glow curve for UV and gamma ray induced ZrO<sub>2</sub> : Ti phosphor, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8 (2015) 1-1 0.

**[Rivo1]** : T. Rivera, J. Azorin, C. Falcony, E. Martinez, M. Garcia, Determination of thermoluminescence kinetic parameters of terbium-doped zirconium oxide, *Radiat. Phys. Chem* (2001), 61, 421-423.

**[Rivo4]** : T. Rivera, L. Olvera, J. Azorin, A. Campero, C. Velázquez, R. Sosa, R., Thermoluminescence and optical characteristics of zrO<sub>2</sub> powder as a TL dosimeter, *Radiat, Eff, Defects Solids* (2004) 159, 645-649.

**[Rivo7]** : T. Rivera, L. Olvera, A. Martínez, D. Molina, J. Azorín, M. Barrera, A.M. Soto, R. Sosa, C. Furetta, Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UVR dosimetry, *Radiat, Meas*, (2007) 42, 665-667.

**[Riv10]** : T. Rivera, R. Sosa, J. Azorín, J. Zarate, A. Ceja, Synthesis and luminescent characterization of sol-gel derived zirconia–alumina, *Radiat, Meas* (2010) 45, 465-467.

**[Ros02]** : E.D. Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernandez, V.M. Castano, Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>, *Opt, Mater* (2002) 19, 263–271.

**S**

**[Saloo]** : P. Salas, E.D. Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. Gonzalez, R. Rodriguez, V.M. Castano, High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO<sub>2</sub> prepared by sol-gel, *Mater, Lett* (2000) 45, 241-245.

**[Sal03]** : P. Salas, E.D. Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, V.M. Castano, R. Melendrez, M. Barboza-Flores, Monoclinic ZrO<sub>2</sub> as a broad spectral response thermoluminescence UV dosimeter, *Radiat, Meas*, (2003) 37, 187-190.

**[Sébo4]** : Sébastien Sallard, Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation Sol-gel et de la fractalité des xérogels thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.

**[Su93]** : C.S. Su, C.S. Chang, L.C. Wei, Preparation of ZrO<sub>2</sub> Film for Use as a Thermoluminescence Dosimeter. *Radiat, Prot. Dosim*, (1993) 47, 165-167.

### **T**

**[Taa15]** : Taabouche adel, étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse, 2015.

**[The01]** : ThermoNicolet, Introduction to Fourier transform infrared sepectrometry, 2001.

### **U**

**[urb53]** : Urbach, F, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys, Rev*, 1953, 92, 1324.

### **W**

**[Wil16]** : William Wilson Anku and al, Cobalt doped ZrO<sub>2</sub> decorated multiwalled carbon nanotube a promising nanocatalyst for photodegradation of indigocarmine and eosinY dyes, *materials international* 26 (2016) 354–361.

### **X**

**[Xav97]** : Xavier Carbonneau, Etude des propriétés thermomécaniques de mullite zircon et de zircon, thèse de doctorat de l'Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 1997.

## ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير مساحيق  $ZrO_2$  نقية ومحقونة بتركيزات مختلفة من أيونات المنغنيز ( $Mn^{2+}$ ) من أجل دراسة بعض الخصائص الفيزيائية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق التوصيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن عيناتنا تنتمي إلى عائلة من أشباه الموصلات ذات الفجوة الكبيرة. تتراوح قيم الفجوة البصرية المحسوبة بين  $4.73\text{ eV}$  و  $5.36\text{ eV}$ . تم تحديد المجموعات الكيميائية المختلفة الموجودة في العينات لدينا بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ( $O-H$ ,  $Zr-O$ ,  $Mn-O$ ,  $Zr-O_2-Zr$ ,  $Zr-OH$ ). يوضح حيود الأشعة السينية أن المساحيق المركبة لها تبلور جيد. حجم البلورات لمساحيق  $ZrO_2$  التي تم الحصول عليها هي على التوالي  $273.39\text{ \AA}$  و  $207.59\text{ \AA}$ . في النهاية كانت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة مطابقة إلى حد كبير مع النتائج الواردة سابقاً.

**كلمات بحث:** عملية Sol-gel, حيود الأشعة السينية (DRX), الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) الحقن بالمنغنيز (Mn).

## Abstract

In this work, we have synthesized pure  $ZrO_2$  powders and doped with different concentrations of manganese ions ( $Mn^{2+}$ ). These powders have been characterized to see some physical properties. The results obtained by the UV-Visible characterization show that our samples belong to the family of large gap semiconductors. The calculated optical gap values are between  $4.73\text{ eV}$  and  $5.36\text{ eV}$ . The different chemical groups present in our samples were determined by FT-IR spectroscopy:  $O-H$ ,  $Zr-O$ ,  $Zr-O_2-Zr$ ,  $Mn-O$  and  $Zr-OH$ . The X-ray diffraction diffractogram shows that the synthesized powders have good crystallinity. The crystallite size of the  $ZrO_2$  powders obtained are respectively  $273.39$  and  $207.59\text{ \AA}$ . The results obtained in this study were reviewed compared to those cited in the literature.

**Keywords:**  $ZrO_2$ , Sol-gel, DRX, UV-Vis, FT-IR, Mn Doping.

## Résumé

Dans ce travail nous avons synthétisé les poudres du  $ZrO_2$  pur et dopés par différentes concentrations des ions du manganèse ( $Mn^{2+}$ ). Ces poudres ont été caractérisées pour voir quelques propriétés physiques. Les résultats obtenus par la caractérisation UV-Visible montre que nos échantillons appartiennent à la famille des semi-conducteurs à grand gap. Les valeurs du gap optique calculées sont comprises entre  $4.73\text{ eV}$  et  $5.36\text{ eV}$ . Les différents groupements chimiques présentent dans nos échantillons ont été déterminées par la spectroscopie FT-IR :  $O-H$ ,  $Zr-O$ ,  $Zr-O_2-Zr$ ,  $Mn-O$  et  $Zr-OH$ . Le diffractogramme de diffraction de rayons X montre que les poudres synthétisées ont une bonne cristallinité. La taille de cristallites des poudres  $ZrO_2$  obtenues sont respectivement  $273.39$  et  $207.59\text{ \AA}$ .

Les résultats obtenus dans cette étude ont été examinés comparativement à celles citées dans la littérature.

**Mots-clés:**  $ZrO_2$ , Sol-gel, DRX, UV-Vis, FT-IR, Mn Dopage.