



Mémoire de Master

Présenté par :

- Thinhinane SAIDANI
- Meriem MOUSSA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Élaboration du ZnS-Er par deux méthodes
chimiques : CBD et co-précipitation

Soutenu le : 28/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT BRAHAM Leila	Chimie	Présidente
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Examinatrice
M ^{me} TALANTIKIT-TOUATI Djahida	Chimie	Encadrant

2020-2021

Remerciements

Tout d'abord nous tenons à remercier dieu le tout puissant pour nous avoir donné beaucoup de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

Nous adressons notre gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur, madame TALANTIKIT-TOUATI professeur à l'université de Bejaia, pour son suivi, sa patience, sa serviabilité, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont alimenté notre réflexion.

Nous tenons à remercier madame AIT BRAHAM Leila d'avoir accepté de présider le jury, et madame AIT AHMED Nadia d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du département chimie.

A tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin, à tous ceux qui ont contribué à la réussite de notre travail, à tous ceux qui ont cru en nous et en nos capacités, tous nos sincères remerciements et respects vont vers vous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices inestimables, leur confiance, leur soutien et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A mon seul et unique grand frère KAMEL pour sa présence, sa tendresse, et son soutien infailible.

A mon très cher oncle LYAZID ...

A la mémoire de mes grands-parents paternels et maternels.

A toute ma famille paternelle et maternelle.

A tous mes amis et particulièrement mon binôme THINHINANE.

***Meriem
MOUSSA***

Dédicaces

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon père et de ma mère qui ont sacrifié beaucoup de choses, pour notre réussite. Dieu les accueille en son vaste paradis.

Et mes deux frères Jugo et Syphax, pour leur présence, leur tendresse, et leur soutien infallible.

A ma grand-mère maternelle (TITI), pour ses précieux conseils et sa tendresse.

A mon cher fiancé Yanis, pour sa présence, sa patience, son aide, ses encouragements et ses conseils.

A mon adorable cousine LILI, qui a toujours été là pour moi, à m'écouter et me consoler ainsi que ma meilleure amie Koukou.

A mes amies, Sarah, Sandra, Thinhinane, Imane, et particulièrement mon binôme Meriem.

À mes proches et amis pour leur encouragement et bienveillance durant mon travail.

Thinhinane SAIDANI

Liste des abréviations

ZnS : Sulfure de zinc

SC : Semi conducteur

n : Electron

p : Trou

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_c : Niveau énergétique de la bande de conduction

E_v : Niveau énergétique de la bande de valence

E_f : Niveau de Fermi

E_a : Niveau accepteur

E_d : Niveau donneur

UV : ultraviolet

K : Le kelvin, unité de température thermodynamique

T : Température

t : Temps

a, b, c, α , β , γ : Paramètres de maille

d : Distance entre deux atomes

r : Rayon d'un atome

Z : La multiplicité d'une maille, elle est égale au nombre total d'atomes par maille

ρ : Masse volumique

E_g : Energie du gap

Er : Erbium

HC : hexagonale compacte

CBD : Chemical Bath Deposition

HCl : Acide chlorhydrique

TEA : La triéthylamine

PVP : Polyvinylpyrrolidone

IR : Infra rouge

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

MO : Méthyle orange

Rh : Rhodamine

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : étude bibliographique

I. Généralités sur les semi-conducteurs5

I.1 Les semi-conducteurs5

I.2. Les différents types de semi-conducteurs6

I.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques ($n=p$)6

I.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques ($n \neq p$)6

I.3. Le semi-conducteur Zn-S7

I.4. La structure cristallographique du ZnS8

I.5. Les propriétés du ZnS11

II. Généralités sur les terres rares11

II.1. Historique 11

II.2. Définition 11

II.3. L'Erbium 12

II.4. La structure cristalline de l'Erbium 13

II.5. Les applications de l'Erbium 14

III. Généralités sur les couches minces et techniques de dépôt14

III.1. Définition d'une couche mince14

III.2. Principe de dépôt des couches minces 14

III.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces	15
III.4. Les applications des couches minces	15

Chapitre II : Procédures expérimentales

I. Synthèse de couches minces	17
I.1. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical bath deposition CBD)	17
I.2. Expérimentation	17
II. Méthode de co-précipitation	22
II.1 Principe de la méthode	22
II.2 Méthode expérimentale	22
III. Techniques de caractérisation	25
III.1. La spectroscopie UV-visible	25
III.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	26
III.3. La photo-catalyse	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Résultats de la spectroscopie FTIR	36
III.1.1 Résultats de la spectroscopie FTIR sur les couches minces	36
III.1.2 Résultats de la spectroscopie FTIR sur les poudres	37
III.2 Résultats de la spectroscopie UV-visible	39
Résultats de la spectroscopie UV-visible sur les couches minces	39
III.3 Résultats de la photo-catalyse	47
Dégradation du Méthyle Orange	47
Dégradation de la Rhodamine	52
Conclusion générale	58

Liste des figures

Chapitre I : étude bibliographique

Fig.I.1 Diagrammes énergétiques des trois types de matériaux	5
Fig.I.2 Les différents types de semi-conducteurs SC.....	7
Fig.I.3. a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001), c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure.....	9
Fig.I.4. a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure	10
Fig.I.5. Les éléments des terres rares dans le tableau de Mendeleïev	12
Fig.I.6. Les différents aspects de l'Erbium	12
Fig.I.7. Structure du cristal d'Erbium (Modèle éclaté)	13
Fig.I.8. Structure du cristal d'Erbium (empilement compacte)	13

Chapitre II : Procédures expérimentales

Fig.II.1 Préparation des lames	18
Fig.II.2 Solution dopée sous agitation magnétique avec chauffage	21
Fig.II.3 Aspect final de la solution	21
Fig.II.4 Bain-marie utilisé	21
Fig.II.5 Dépôt par CBD	21
Fig.II.6 Solution 4 avant l'ajout du PVP	24
Fig.II.7 Solution 4 après l'ajout du PVP	24
Fig.II.8 Diagramme schéma du spectromètre UV-visible	26
Fig.II.9 Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation UV-visible	26
Fig.II.10 Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier	27
Fig.II.11 L'appareil utilisé pour la caractérisation FTIR	28
Fig.II.12 Schéma illustrant le principe de la photo-catalyse	29

Fig.II.13 Le spectrophotomètre utilisé pour la détermination de la courbe d'étalonnage	30
Fig.II.14 L'aspect des différentes solutions filles (MO)	31
Fig.II.15 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange ...	32
Fig.II.16 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de la Rhodamine	33
Fig.II.117 Dégradation du MO par les échantillons de Co-précipitation (ZnS et ZnS-Er)	34

Chapitre III : Résultats et discussions

Fig.III.1 Spectre FTIR des couches minces élaborées à 80 °C, 2 H	37
Fig.III.2 Spectre FTIR zoomé entre 400 et 700 nm des couches minces élaborées à 90 °C, 1 H	37
Fig.III.3 Spectre FTIR de ZnS pur	38
Fig.III.4 Spectre FTIR des poudres élaborées par co-précipitation	38
Fig.III.5 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 1 H	40
Fig.III.6 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 2 H	40
Fig.III.7 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 1 H	41
Fig.III.8 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 2 H	41
Fig.III.9 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 1 H	42
Fig.III.10 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 2 H	42

Fig.III.11 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 1 H	43
Fig.III.12 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 2 H	44
Fig.III.13 Détermination de l'énergie du gap à partir de la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde	45
Fig.III.14 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS pur)	49
Fig.III.15 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 2 %)	49
Fig.III.16 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 4 %)	50
Fig.III.17 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 6 %)	50
Fig.III.18 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 8 %)	51
Fig.III.19 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 10 %)	51
Fig.III.20 Variation de C/C ₀ en fonction du temps pour les poudres photo-catalytiques de ZnS pur et dopé par l'Er (MO)	52
Fig.III.21 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS pur)	53
Fig.III.22 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 2 %)	54
Fig.III.23 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 4 %)	54
Fig.III.24 Variation de C/C ₀ en fonction du temps pour les poudres photo-catalytique de ZnS pur et dopé par l'Er (Rh)	55

Liste des tableaux

Chapitre I : étude bibliographique

Tableau.I.1. Fiche technique des propriétés physique et chimique du ZnS	8
Tableau.I.2. Caractéristiques des structures ZnS	10
Tableau.I.3. Les caractéristiques physico-chimiques de l'Erbium	13

Chapitre II : Procédures expérimentales

Tableau.II.1 Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions pour la méthode CBD	19
Tableau.II.2 Les masses des différents composés pour le ZnS pur	19
Tableau.II.3 Les masses des différents composés pour le ZnS dopé	21
Tableau.II.4 Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions pour la méthode co-précipitation	22
Tableau.II.5 Les masses des différents composés utilisés pour la préparation des solutions	24
Tableau.II.6 L'absorbance déterminée sur la série des solutions diluées (MO)	31
Tableau.II.7 L'absorbance déterminée et le volume utilisé pour les différentes solutions diluées (Rh)	32

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau.III.1 Transmittance, longueur d'onde max et l'énergie de gap à 80 °C (1 H et 2 H)	45
Tableau.III.2 Transmittance, longueur d'onde max et l'énergie de gap à 90 °C (1 H et 2 H)	46
Tableau III.3. Taux de la dégradation des différents catalyseurs pour le MO et la Rh	54

Introduction

générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années nous assistons à l'ouverture des voies de la miniaturisation dans le développement industriel menant à la naissance de la nanoscience et de la nanotechnologie, ainsi qu'une recherche soutenue pour la fabrication de nouveaux matériaux structurés de tailles nanométrique.

Les matériaux nanométriques ont la singularité de posséder la structure cristalline du matériau massif et les propriétés physique, optiques, électroniques et mécaniques de la molécule [1]. Il est bien connu qu'il existe une relation étroite entre ces propriétés physiques et nanométriques (c'est-à-dire la taille des particules, la morphologie, la structure) et le domaine d'application technologique [2]. Comme par exemple : les diodes électroluminescentes [3], les photo catalyseurs [4,5], la bio-imagerie [6], les cellules solaires photovoltaïques [7], les biocapteurs [8], les systèmes d'alimentation en eau potable [9].

Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) est un semi conducteur de type n, à gap direct. Ses domaines d'applications sont nombreux et variés grâce à son large gap [10,11] et une transmittance élevée dans le domaine du visible [12,13]. ZnS est utilisée dans plusieurs dispositifs d'optiques et de photonique [14] comme les diodes émettrices de lumière UV [13] et les produits phosphorescents [15].

Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation du ZnS et ZnS dopé à l'Erbium (Er) par deux méthodes : dépôt par bain chimique (CBD) en milieu basique sur des substrats en verre pour obtenir des couches minces et la méthode de Co-précipitation ou on obtient des poudres.

Ce présent mémoire comporte trois principaux chapitres organisés comme suit :

Chapitre I : définitions des semi-conducteurs et des terres rares de manière générale et généralités sur le ZnS et l'Er (structure cristalline, propriétés et domaines d'applications). Ainsi que des généralités sur les couches minces.

Introduction générale

Chapitres II : consacré à la définition et au mode opératoire des différentes méthodes d'élaboration des couches minces et des poudres (CBD et Co-précipitation) ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisations (UV visible infra rouge et photo-catalyse)

Chapitre III : comporte l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude

bibliographique

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.1 Les semi-conducteurs

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques. Les isolants, les conducteurs (les métaux) et les semi conducteurs. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants. A $T=0\text{ K}$ un semi-conducteur se comporte comme un isolant parfait. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs varie entre $10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ et $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22}\ \Omega\cdot\text{cm}$. La figure I.1 résume les différentes classes de matériaux.

Dans un semi conducteur il existe deux types de conceptions, la conduction par électrons (n) et la conduction par trou (p). Lorsque dans un cristal, certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé « trou ». Sous l'effet du champ électrique, les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ électrique et les trous se déplacent dans le même sens que le champ électrique [16].

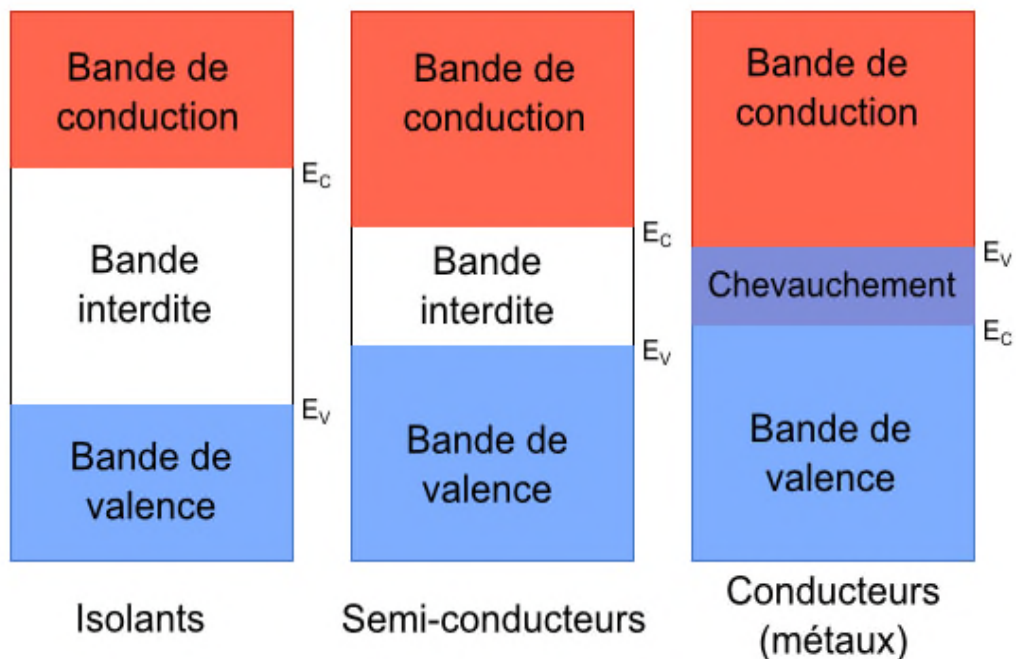


Fig.I.1 Diagrammes énergétiques des trois types de matériaux [16].

I.1.2 Les différents types de semi-conducteurs

1) Semi-conducteurs intrinsèques ($n=p$)

Les semi-conducteurs parfaits ne possèdent pas de défauts physiques ou chimiques et ils sont dits semi-conducteurs intrinsèques.

Dans un semi conducteur intrinsèque le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur).

2) Semi-conducteurs extrinsèques ($n \neq p$)

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types de semi conducteurs extrinsèque : type n et type p [16,17].

a. Type n

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que le silicium (Si) ou le germanium (Ge). Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n (**Fig.I.2.c**) [16,17].

b. Type p

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore, aluminium ou galium) au semi-conducteur tétravalent (Si ou Ge par exemple). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond à un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p (**Fig.I.2.b**) [16,17].

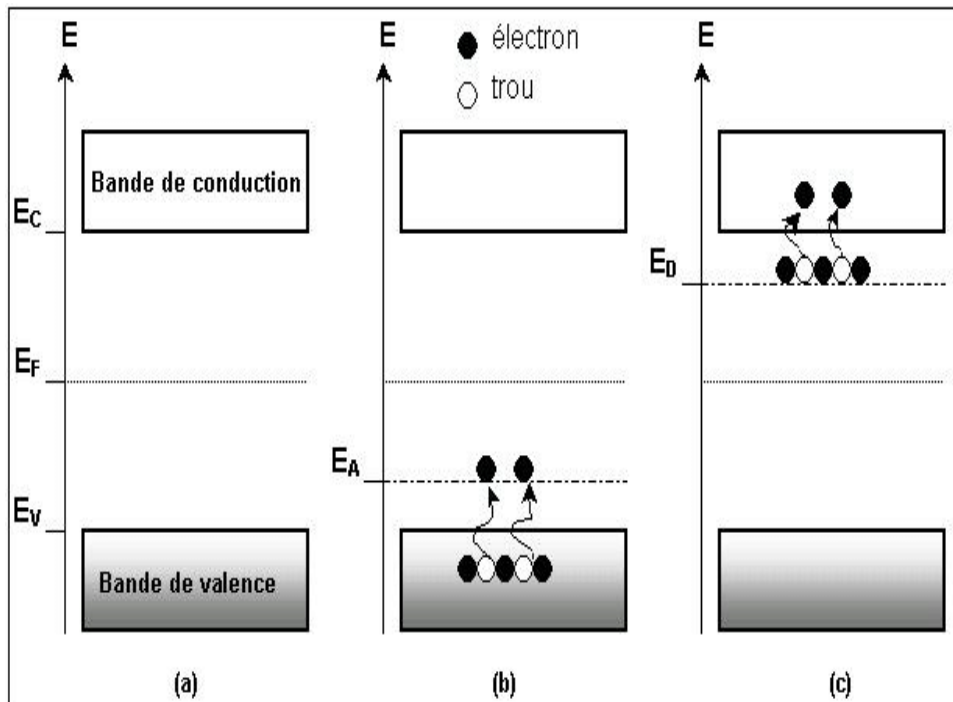


Fig.I.2 Les différents types de semi-conducteurs SC. (a)= SC intrinsèque, (b)= SC extrinsèque de type p, (c)= SC extrinsèque de type n, E_c = niveau énergétique de la bande de conduction BC, E_v = niveau énergétique de la bande de valence BV, E_f = niveau de Fermi, E_a = niveau accepteur, E_d = niveau donneur [16].

I.1.3 Le semi-conducteur Zn-S

Le sulfure de zinc (ZnS) appartient à la famille des semi-conducteurs II-VI. Il est de type n avec une large bande interdite [18,19]. Il est caractérisé par une bonne stabilité thermique, une grande mobilité électronique, une absence de toxicité et il est insoluble dans l'eau [20].

Le ZnS est un candidat favorable pour des technologies optiques telles que les dispositifs luminescents dans le visible et le proche UV [19], les mémoires optiques de haute densité [21], les conducteurs transparents, les photo-détecteurs et les cellules solaires [20,22]. Aussi utilisé dans les couches de fenêtre dans les cellules photovoltaïques [23]. De plus, la nature de ZnS à l'échelle nanométrique est l'une des plus riches parmi tous les photo-catalyseurs semi-conducteurs inorganiques [24].

Le tableau I.1 donne quelques caractéristiques de ZnS.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau.I.1. Fiche technique des propriétés physique et chimique du ZnS [25]

Nom IUPAC	Sulfure de zinc
Apparence	Cristaux légèrement blanc et poudre blanche
Formule moléculaire	ZnS
Etat physique	Solide cristallisé
Masse moléculaire	97,475 g.mol ⁻¹
Densité (masse volumique)	4,090 g.cm ⁻³
Point de sublimation	2100 K
Point de fusion	Vari entre 1973K et 2103K
Solubilité dans l'eau	Nulle
Evaporation à 20°C	Négligeable
Stabilité du produit et réactivité	Produit stable

I.1.4 La structure cristallographique du ZnS

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales l'une est cubique, de structure blende, appelée aussi sphérique. L'autre est hexagonale, de structure wurtzite.

a. Structure blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

Quatre atomes de S aux positions: (0 0 0) (0 ½ ½) (½ 0 ½) (½ ½ 0)

Quatre atomes de Zn aux positions: (¼ ¼ ¼) (¼ ¾ ¾) (¾ ¾ ¼) (¾ ¼ ¾)

Chaque atome Zn (ou S) a donc quatre voisins S (ou Zn) occupant les sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, "a" étant le paramètre de maille du réseau cubique. La figure donne la structure de la blende et l'enchaînement des tétraèdres.

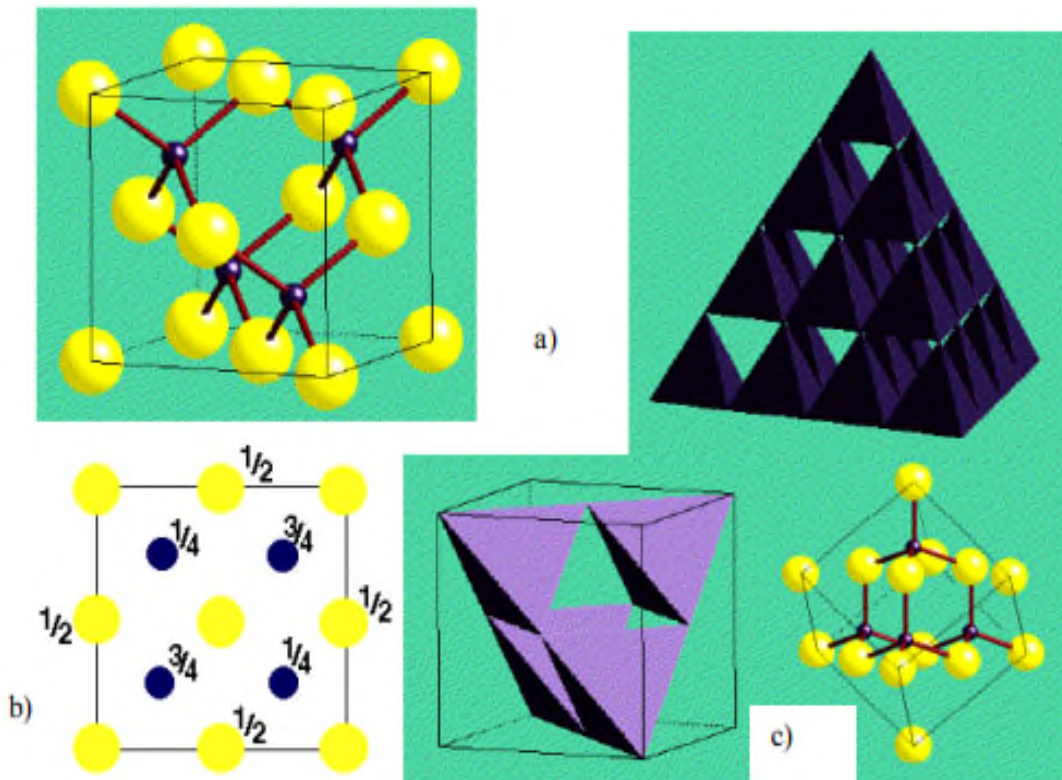


Fig.I.3. a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001), c) Représentation polyédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure [25]

b. Structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS (**Fig.I.4**) ou du zincate (ZnO). Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes occupent les positions :

$$(2/3 \ 1/3 \ 1/8) \text{ et } (0 \ 0 \ 5/8) \text{ pour } \text{Zn}^{2+}$$

$$(0, 0, 0) \text{ et } (2/3, 1/3, 1/2) \text{ pour } \text{S}^{2-}$$

Chaque atome Zn (S) est lié à quatre atomes S(Zn), disposés aux sommets d'un tétraèdre.

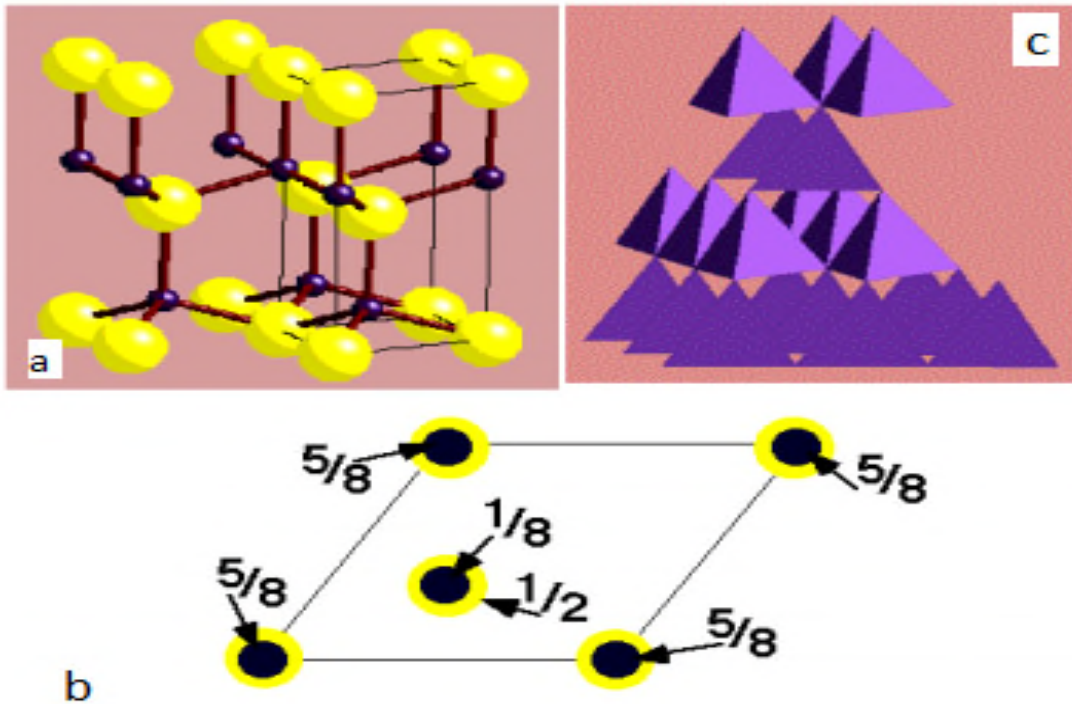


Fig.I.4. a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure [25]

➤ Le tableau ci-dessous résume quelques caractéristiques de ZnS blende et wurtzite.

Tableau.I.2. Caractéristiques des structures ZnS [27]

Motif formule	ZnS	Principales données
Caractéristiques de la Blende	Cubique $a = 5,409 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\rho = 4,1 \text{ g.cm}^{-3}$	$d_{c-c} = 2,342 \text{ \AA}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$
Caractéristiques de la wurtzite	Hexagonale $a = 3,811 \text{ \AA}$ $c = 6,23 \text{ \AA}$ $a/c = 3/8$ $\rho = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$	$d_{c-c} = 2,342 \text{ \AA}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$

I.1.5 Les propriétés du ZnS

- **Propriétés optiques du ZnS :** Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre visible est une conséquence de son large gap ($E_g = 3,65$ eV). Le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situe dans l'ultraviolet [19,26].
- **Propriétés électriques du ZnS :** le ZnS est un semi-conducteur de type n, avec une grande conductivité des couches de sulfure qui est due à la forte concentration en électrons. Ceci est attribué à la déviation par rapport à la stœchiométrie qui est peut-être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine [26].

I.2 Généralités sur les terres rares

I.2.1 Historique

Les chimistes du XIX^e siècle ont attribué le nom « terres rares » à un groupe d'éléments de propriétés très voisines les uns des autres, et qui sont, à de nombreux égards, très remarquable.

Les chimistes du XX^e siècle les ont appelés « lanthanides », du nom du premier élément de la série, le Lanthane [28].

I.2.2 Définition

Les terres rares sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$), de l'Yttrium et de Scandium. La quasi-identité des propriétés de ces derniers et de certains lanthanides conduit naturellement à étudier ensemble ces éléments, bien qu'ils soient situés dans des cases différentes du tableau périodique. Le tableau de Mendeleïev (Fig.I.5) ci-dessous nous montre les éléments des terres rares [28,29].

Rare Earth Elements
by Geology.com

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Lanthanides																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
Actinides																	
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Fig.I.5. Les éléments des terres rares dans le tableau de Mendeleïev [30]

I.2.3 L'Erbium

L'erbium est un élément chimique de symbole **Er** et de numéro atomique 68. C'est un métal du groupe des terres rares. Comme la plupart des autres lanthanides, il est de couleur gris argent (Fig.I.6), malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde peu dans l'air sec [28]. Le tableau.I.3 résume les caractéristiques physico-chimiques de l'erbium.



Fig.I.6. Les différents aspects de l'Erbium [30].

Tableau.I.3. Les caractéristiques physico-chimiques de l'Erbium. [28]

Symbole	Er
Numéro atomique	68
Ion	Er ³⁺
Famille d'élément	Lanthanides
Masse molaire	167,26 g/mol
Masse volumique	9,066 g/cm ³
Période, bloc	6 ^e / f
Configuration électronique	${}_{68}\text{Er} : [\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
Température d'ébullition	2868°C
Température de fusion	1529°C

I.2.4 La structure cristalline de l'Erbium

L'erbium cristallise dans la structure hexagonale compacte (HC), de groupe spatial $P6_3/m mc$.

Les paramètres de maille sont :

- a : 355.88 pm - b : 355.88 pm - c : 558.74 pm
- α : 90° - β : 90° - γ : 120°

➤ Les figures I.7 et I.8 donnent la représentation éclatée et compacte de l'erbium.

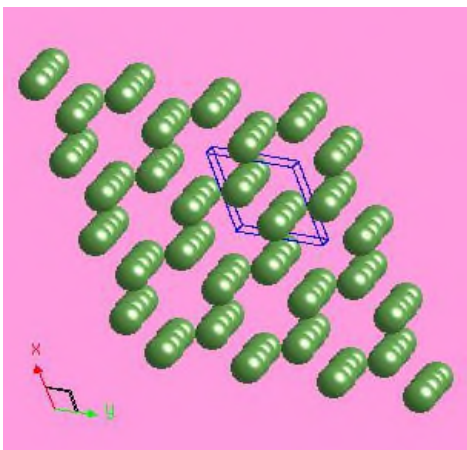


Fig.I.7. Structure du cristal d'Erbium

(Modèle éclaté).

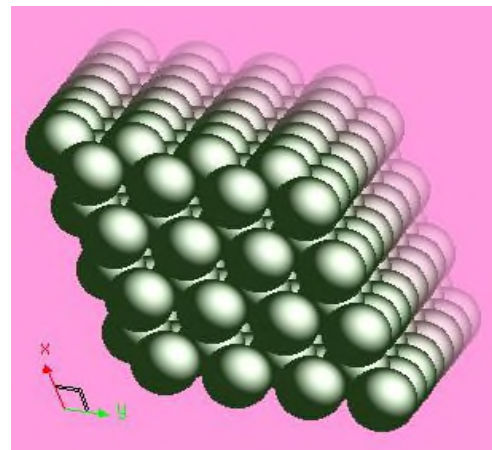


Fig.I.8. Structure du cristal d'Erbium

(empilement compacte)

I.2.5 Les applications de l'Erbium [28,30]

- Dans les alliages : augmente la résistance mécanique à chaud.
- Dans l'industrie du verre : utilisé dans le polissage des miroirs, des lentilles d'optique, des faces des télévisions, etc.
- Sert à colorer le verre et les céramiques.
- Utilisé comme amplificateur en fibres optiques.
- Dans les lasers infrarouges (dentisterie) et médico-chirurgicaux.

I.3 Généralités sur les couches minces et techniques de dépôt

I.3.1 Définition d'une couche mince

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en photovoltaïque et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies [26].

I.3.2 Principe de dépôt des couches minces

La formation de la couche mince peut se faire en trois étapes principales qui peuvent être séparées ou superposées suivant le procédé :

- Production des espèces à déposer.
- Transport des espèces sur le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les particules peuvent être des atomes, des molécules, des ions ou des fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [31].

I.3.3 Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [26,31].

I.3.4 Les applications des couches minces [31]

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

- Microélectronique
- Mécanique, optique et magnétique
- Chimie
- Thermique
- Biologie
- Micro et nanotechnologie
- Décoration.

Chapitre II

Procédures

expérimentales

II.1 SYNTHÈSE DE COUCHES MINCES

II.1.1 Technique de dépôt par bain chimique (Chemical bath deposition CBD)

La CBD, également connu sous le nom de dépôt en solution chimique, est une méthode simple, pratique et peu coûteuse. Les films peuvent être déposés à basse température sur une variété de substrats. L'épaisseur des couches déposées peut être facilement contrôlée en faisant varier le temps de dépôt. Cette méthode a été employée avec succès pour déposer une large gamme de matériaux semi-conducteurs sous forme de films minces ou épais, y compris des matériaux binaires, comme le sulfure de cadmium (CdS) ou le sulfure de zinc (ZnS) [32].

La CBD permet d'avoir la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface. De plus, elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des nanocristaux [31].

II.1.2 Expérimentation

a. Choix du substrat

Dans notre travail nous avons déposé les couches minces de sulfure de zinc, pur et dopé, sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de sa transparence qui s'adapte bien avec la caractérisation optique des films dans l'UV-visible, pour sa caractéristique électrique et aussi pour minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.

Les lames de verre utilisées sont de format (25x15) mm² et d'environ 1mm d'épaisseur. Elles sont obtenues en découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant (Fig.II.1). Leur utilisation est limitée par la température de ramollissement qui est de l'ordre de 500 °C. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défaut de planéité. Pour cela nous procédons à leur lavage.

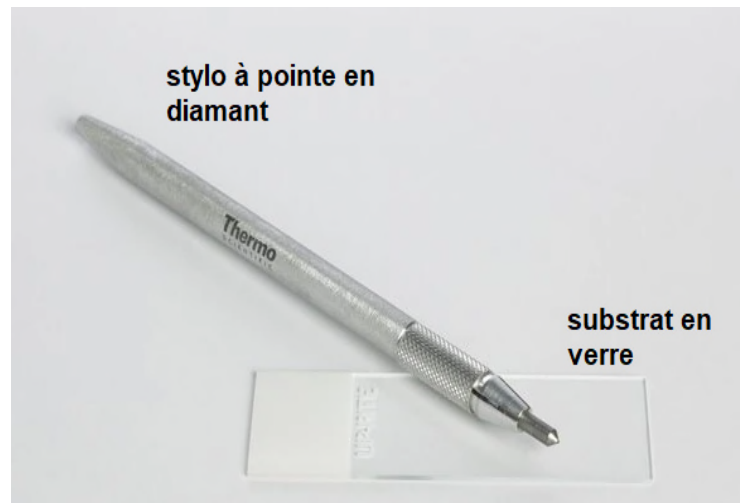


Fig.II.1 Préparation des lames.

b. Lavage des lames

Le lavage des lames est un processus très important qui se fait avant le dépôt des couches minces, c'est ce dernier qui nous assurera l'obtention de bons résultats.

Il se fait selon les étapes suivantes :

- D'abord on plonge les lames dans de l'acide technique (HCl à faible concentration) pendant au moins 24 heures.
- Puis on les rince à l'eau distillée.
- On remplit des tubes à essais avec l'éthanol, on met chaque lame dans un tube et on le plonge dans un bain à ultrason pendant 10 min.
- Puis on rince les lames à l'eau.
- Ensuite on les plonge une deuxième fois dans des tubes remplis d'acétone et on les met dans l'ultrason pendant 10 min.
- Enfin, on met les lames dans l'étuve pour les sécher avant de les utiliser.

c. Préparation des solutions

- **Produits utilisés** : le tableau ci-dessous représente les différents produits utilisés pour la préparation des solutions.

Chapitre II : Procédures expérimentales

Tableau.II.1 Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions pour la méthode CBD.

Nom du produit	Formule chimique	Concentration	Rôle	Nom du fabricant
Acétate de zinc dihydraté	(CH ₃ -COO) ₂ Zn. 2H ₂ O	0,1 mol/l	Source de Zn ²⁺	BIOCHEM Chemopharma
Thio-urée	NH ₂ .CS.NH ₂	0,3 mol/l	Source de S ²⁻	BIOCHEM Chemopharma
Triéthanolamine (TEA)	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	10 gouttes	Complexant	SIGMA-ALDRICH
Acétate d'Erbium hydraté	C ₆ H ₉ ErO ₆ .xH ₂ O	0,1 mol/l	Source de Er ³⁺	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de Sodium	NaOH		Ajuster le pH	BIOCHEM Chemopharma

➤ **Préparation du ZnS pur**

Nous avons utilisé la formule ci-dessous pour calculer les différentes masses des différents composés utilisés dans cette préparation :

$$m = \frac{C \cdot M \cdot V}{1000}$$

m (g): la masse du composé.

C (mol/l): la concentration du composé.

M (mol): la masse molaire du composé.

V (l): le volume.

- Le tableau ci-dessous présente les différentes masses calculées de chaque composé utilisé dans la préparation du ZnS pur.

Tableau.II.2 Les masses des différents composés pour le ZnS pur.

Composition	m _{Zn²⁺}	m _{Er}	m _S
0%	0,439	0	0,4567

Chapitre II : Procédures expérimentales

- **Mode opératoire**

- Dans un bécher de 50 ml, on dissout une masse de 0,439 g d'acétate de zinc (source de Zn^{2+}) dans 20 ml d'eau distillé.
- Ce dernier est ensuite mis sur une plaque agitatrice magnétique jusqu'à dissolution totale de la poudre. On ajoute 10 gouttes de TEA.
- Ensuite à l'aide d'une solution de soude NaOH (3M) on ajuste le pH jusqu'à ce que la solution devienne transparente (pH= 12), une fois le pH est stabilisé.
- On lui ajoute une deuxième solution qui est préparée par une dissolution d'une masse de 0,4567 g de thio-urée dans 20 ml d'eau distillée.
- On laisse le tout sous agitation pendant 2 heures.
- Entre temps, on dépose deux lames de verre verticalement dans un bouchon en caoutchouc.
- A la fin de l'agitation, on verse la solution préparée dans deux béchers de 25ml et on ferme avec le bouchon.
- Ces derniers sont enfin mis dans un bain marie pendant 1 H et 2 H à une température $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- On refait la même solution et les mêmes étapes, cette fois-ci, nous laissons les béchers dans le bain marie pendant 1 H et 2 H à une température $T= 90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

➤ **Préparation du ZnS dopé**

Dans cette étape, nous avons utilisé l'erbium (Er^{3+}) comme dopant dans le but d'améliorer les propriétés optiques de ZnS. Pour le calcul des masses de ZnS dopés, nous avons utilisé les formules suivantes :



Avec : $x = 4\%$ et $x = 8\%$. Et $m'_{ZnS}=(1-x)*m_{ZnS}$

$$m'_{Er}= m_{Er} * x \quad \text{Et} \quad m = \frac{C*V*M}{1000}$$

Pour le mode opératoire c'est le même que celui de ZnS pur. Le tableau ci-dessous représente les masses des différentes compositions des précurseurs.

Chapitre II : Procédures expérimentales

Tableau.II.3 Les masses des différents composés pour le ZnS dopé.

Composition	m_{Zn} (g)	m_{Er} (g)	m_S (g)
4%	0,42144	0,02755	0,4567
8%	0,4038	0,05510	0,4567

Nous avons varié deux paramètres, le temps $t = 1$ H et $t = 2$ H, et la température $T = 80$ °C et $T = 90$ °C.

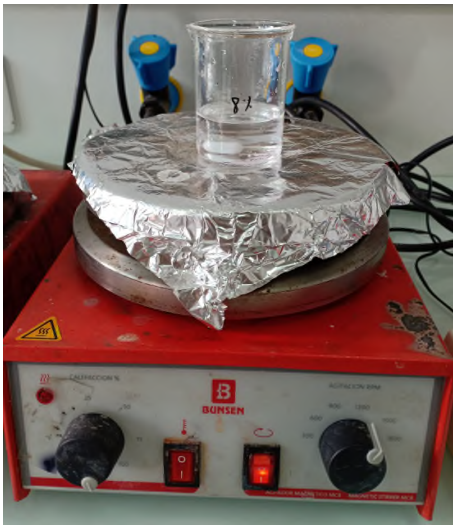


Fig.II.2 Solution dopée sous agitation magnétique avec chauffage

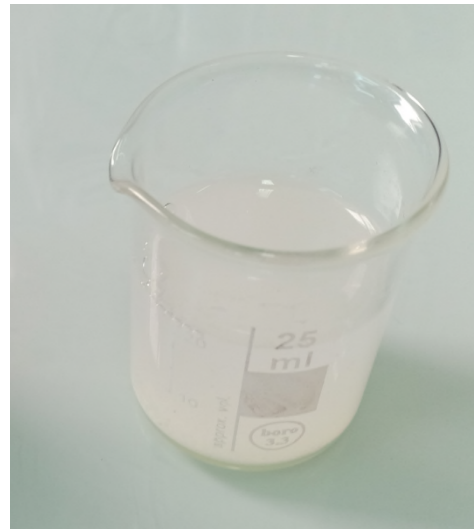


Fig.II.3 Aspect final de la solution



Fig.II.4 Bain-marie utilisé



Fig.II.5 Dépôt par CBD

II.2 Méthode de co-précipitation

II.2.1 Principe de la méthode

La co-précipitation chimique est une méthode de coproduction chimique douce qui nous permet d'obtenir de grandes quantités de poudres à des tailles de grains nanométriques [33]. Cette méthode comporte deux étapes :

Une première consiste à former un précipité qui est généralement un précurseur composé de sels, d'oxydes ou d'hydroxydes. Ce sont ces derniers qui subissent ensuite la deuxième étape qui est la décomposition thermique [34]. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu [35].

II.2.2 Méthode expérimentale

- **Produits utilisés** : le tableau ci-dessous représente les différents produits utilisés pour la préparation des solutions

Tableau.II.4 Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions pour la méthode co-précipitation.

Nom du produit	Formule chimique	Concentration	Rôle	Nom du fabricant
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0,4 mol/l	Source de Zn^{2+}	BIOCHEM Chemopharma
Acétate d'erbium (III) hydraté	$Er(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$	0,4 mol/l	Source de Er^{3+}	SIGMA-ALORICH
Sulfure de sodium	Na_2S	0,4 mol/l	Source de S^{2-}	ISOLAB Germany

Chapitre II : Procédures expérimentales

➤ Mode opératoire

• Préparation du ZnS pur

Pour le ZnS pur nous préparons 3 solutions (S1, S2, S3) que nous mettons sous agitation jusqu'à dissolution totale des poudres.

Solution S1 : nous mettons 3,512 g d'acétate de zinc dans 20 ml d'eau distillé.

Solution S2 : nous mettons 2,5 g de Polyvinylpyrrolidone (PVP) dans 10 ml d'eau distillée.

Solution S3 : nous mettons 1,2486 g de sulfure de sodium (Na_2S) dans 40 ml d'eau distillée.

Dans un bécher de 100 ml, nous mettons la solution S1 à laquelle nous ajoutons 1 ml de S2 goutte à goutte et toujours sous agitation nous ajoutons la S3. Puis nous laissons le mélange 3 H sous agitation.

Après 3 H nous remarquons la formation d'un précipité blanc. La solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre, un entonnoir et un erlenmeyer, puis lavée avec de l'eau distillé et de l'éthanol 3 fois. Pour éliminer les groupements résiduels faiblement liés tels que les ions hydroxydes [34]. La dernière étape consiste à sécher l'échantillon dans l'étuve pendant 3 H à 80 °C pour enlever les produits organiques absorbés.

➤ ZnS dopé

Nous commençons par préparer une solution S4 du ZnS dopé en erbium avec les différentes concentrations : $(1-x)\text{ZnS}-(x)\text{Er}$ ($0 \leq x (\%) \leq 10$)

C'est le même procédé que celui du ZnS pur. Dans un bécher de 100 ml nous mettons la solution S4 à laquelle nous ajoutons 1 ml de PVP goutte à goutte. Toujours sous agitation, nous ajoutons la S3 (1,2486 g de Na_2S dissout dans 40 ml d'eau distillé). Puis nous laissons le mélange 3 H sous agitation. La solution est ensuite filtrée et lavée 3 fois à l'eau distillé et à l'éthanol.

Dans le tableau ci-dessous nous avons les différentes masses de l'acétate de zinc ($m_{\text{Zn}^{2+}}$) et les masses de l'acétate d'erbium ($m_{\text{Er}^{3+}}$) utilisées pour les différentes concentrations :

Chapitre II : Procédures expérimentales

Tableau.II.5 Les masses des différents composés utilisés pour la préparation des solutions.

m %	m_{Zn²⁺} (g)	m_{Er³⁺} (g)
0%	3,512	/
2%	3,4417	0,11020
4%	3,3715	0,22040
6%	3,3012	0,33061
8%	3,2310	0,44081
10%	3,1608	0,55102

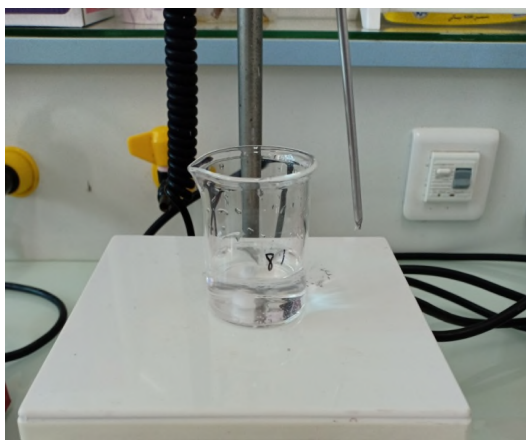


Fig.II.6 Solution 4 avant l'ajout du PVP



Fig.II.7 Solution 4 après l'ajout du PVP

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 La spectroscopie UV-visible

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. Elle repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

• Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par la substance on dit qu'il ya eu absorption. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance A de la substance comme :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

A : Absorbance, appelé aussi densité optique (sans unité)

I_0 : Intensité initiale du faisceau (intensité transmise).

I : Intensité finale du faisceau

T : Transmittance $T = \frac{I}{I_0}$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot \ell = -\log T$$

A_λ : L'absorbance à une longueur d'onde λ (sans unité)

ϵ : Coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ℓ : Longueur de la cuve (cm)

C : Concentration de la solution analysée ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) [19,33]

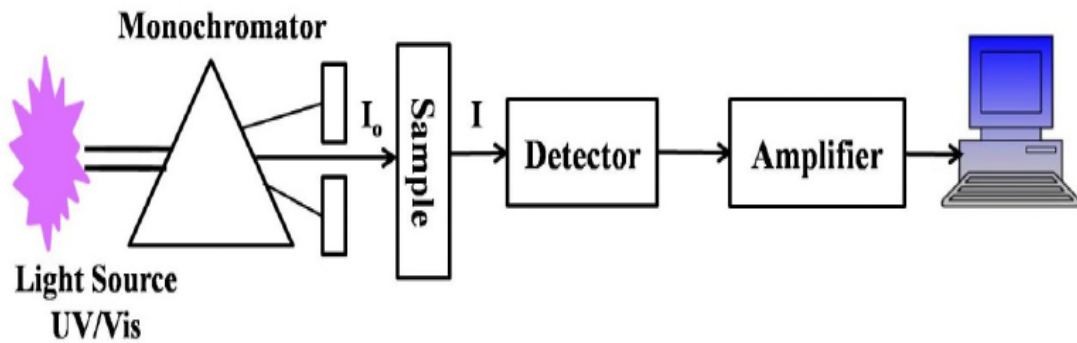


Fig.II.8 Diagramme schéma du spectromètre UV-visible [19,33]

Dans notre cas, nous avons utilisé pour la caractérisation optique des couches minces de ZnS et pour les solutions (transmittance et absorbance) un spectromètre à double faisceaux d'une marque SPECORD 200/plus – analytik jena. La figure ci-dessous (Fig.II.9) représente le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation.



Fig.II.9 Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation UV-visible.

II.3.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

• Définition

La spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier (FTIR) est la méthode la plus utilisée pour la caractérisation des liaisons chimiques et des groupements fonctionnels. Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000

Chapitre II : Procédures expérimentales

cm⁻¹, ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 kJ.mol⁻¹. Cette énergie coïncide avec l'énergie des modes de vibration internes des molécules. Ceci permet de mettre en évidence, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire (liaisons chimiques, structure atomique, concentration, etc.) [19,36]

• Principe de l'analyse

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

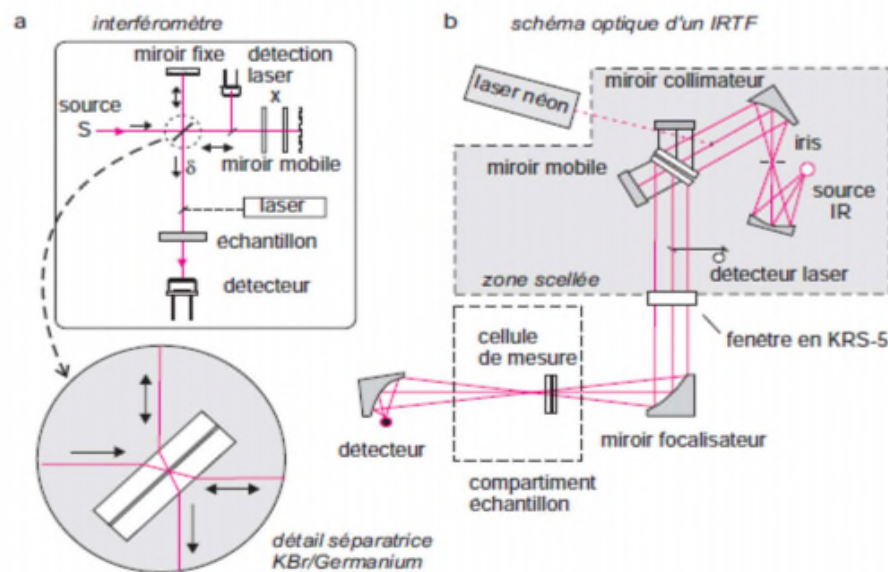


Fig.II.10 Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier [19,37]

Chapitre II : Procédures expérimentales

Pour notre étude, nous avons choisi un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type IRAffinity-1 SHIMADZU. Dont la gamme spectrale est dans l'intervalle [400 cm⁻¹_ 4000 cm⁻¹] et le traitement des spectres est réalisé à l'aide d'un logiciel IR résolution pour identifier les groupements fonctionnels.

L'analyse a été faite sur les poudres et les couches minces.



Fig.II.11 L'appareil utilisé pour la caractérisation FTIR.

II.3.3 La photo-catalyse

• Définition

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photo catalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photo-catalyse à travers les réactions chimiques dites photo-catalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photo-catalyseur [38]. La photo-catalyse est un procédé qui est basé sur la transformation des polluants vers une autre phase sans l'utilisation d'oxydants dangereux, on dit tout simplement c'est la destruction des polluants. Grâce aux propriétés photo-catalytiques des semi-conducteurs, on peut les utiliser comme des photo-catalyseurs pour des applications de dépollution [39].

• Principe

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [40].

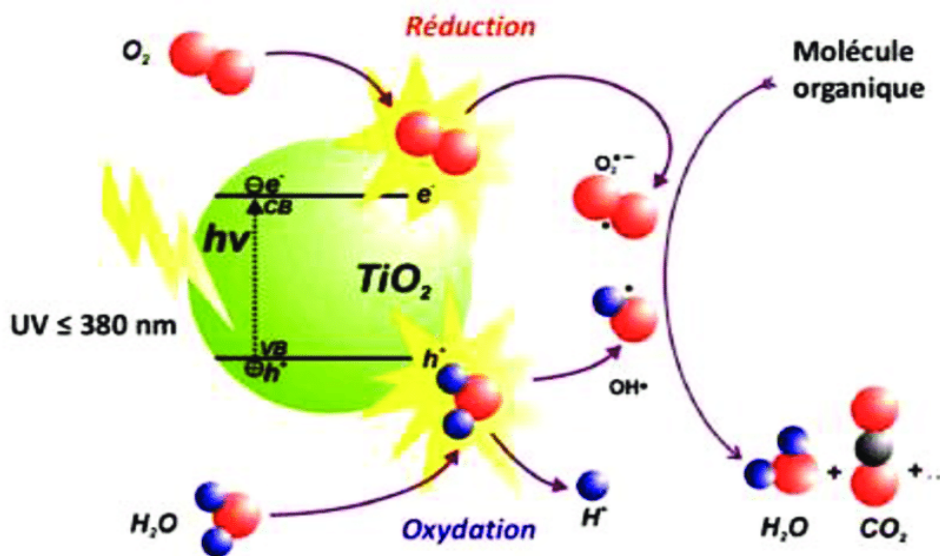


Fig.II.12 Schéma illustrant le principe de la photo-catalyse [41]

• Application de la photocatalyse

Parmi les domaines d'application les plus intéressants et les plus pertinents de la photocatalyse nous avons les matériaux autonettoyants sous exposition solaire, la purification et la désodorisation des habitations ou autres espaces confinés, le traitement des

Chapitre II : Procédures expérimentales

effluents gazeux ou aqueux et enfin l'application la plus réponde est la dépollution de l'eau et la production de l'eau potable et la limitation des rejets polluants [40].

• Avantages de la photocatalyse

- Technologie non sélective.
- Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- Fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques.
- Efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Nécessite une faible consommation d'énergie.

• Mode opératoire

Préparation des solutions étalons :

Nous avons choisi pour les tests de la photo-catalyse le méthyle orange (MO) et la rhodamine (Rh) comme colorants.

A partir de la solution mère préparée au préalable (0.01 g du colorant dans 1L d'eau distillée), nous avons préparé par dilution une série de solutions filles de concentrations différentes 1, 2, 4, 6, 8 et 10 mg/l respectivement. Celles-ci sont enfin analysées par Spectrophotométrie UV-Visible d'une marque SHIMADZU UVmini-1240.



Fig.II.13 Le spectrophotomètre utilisé pour la détermination de la courbe d'étalonnage.

Chapitre II : Procédures expérimentales

➤ La Figure (fig.II.14) représente l'aspect des différentes solutions diluées.



Fig.II.14 L'aspect des différentes solutions filles (MO)

Ainsi nous traçons la courbe d'étalonnage représentant la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration C des solutions filles, obéissant à la loi de Beer Lambert. Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenus après mesure de l'absorbance.

Tableau.II.6 L'absorbance déterminée et le volume utilisé sur la série des solutions diluées (MO).

C (mg/l)	1	2	4	6	8	10
V (ml)	5	10	20	30	40	50
A (u.a)	0.087	0.173	0.376	0.548	0.723	0.937

L'équation de la courbe est: $y = 0,093 x - 0,008$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$.

Chapitre II : Procédures expérimentales

D'après la loi de Beer Lambert, nous avons : $C = \frac{A}{\epsilon.l}$

$\epsilon=0,093$ étant le coefficient d'absorption et l : l'épaisseur de la cuve (1cm)

La relation précédente devient :

$$C = \frac{A}{0,093}$$

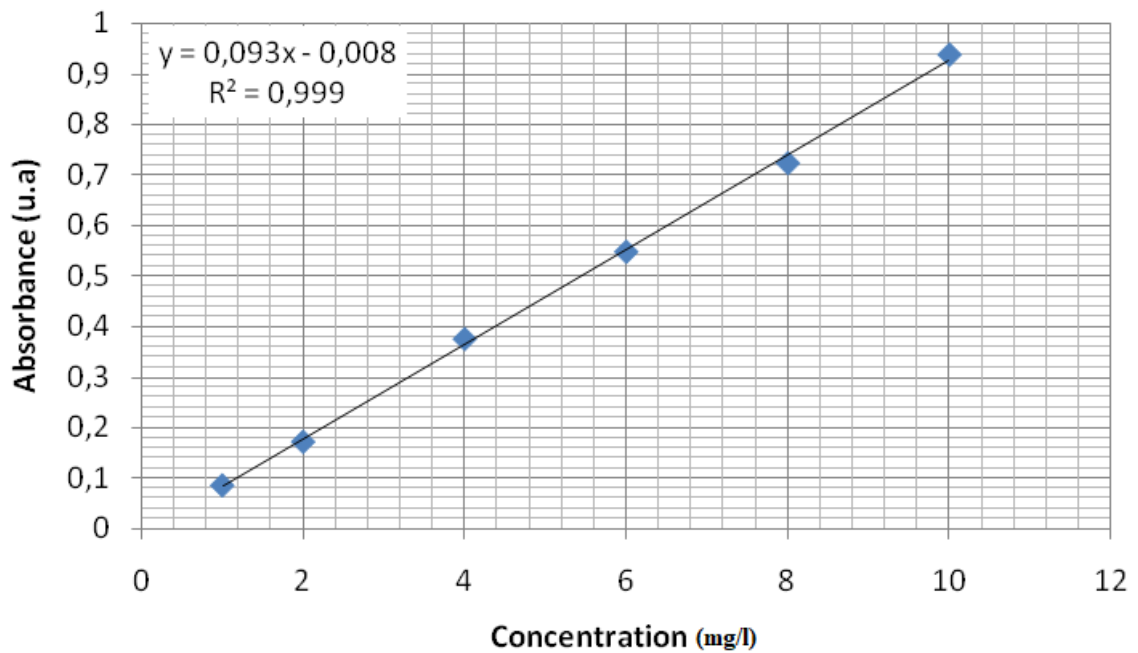


Fig.II.15 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange.

➤ Nous avons suivi les mêmes étapes pour la Rhodamine.

Tableau.II.7 L'absorbance déterminée et le volume utilisé pour les différentes solutions diluées (Rh).

C (mg/l)	1	2	4	6	8	10
V (ml)	5	10	20	30	40	50
A (u.a)	0.223	0.458	0.896	1.292	1.650	2.026

Chapitre II : Procédures expérimentales

L'équation de la courbe est: $y = 0,199 x - 0,061$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$.

D'après la loi de Beer Lambert, nous avons :
$$C = \frac{A}{\epsilon.l}$$

$\epsilon = 0,199$ étant le coefficient d'absorption et l : l'épaisseur de la cuve (1cm)

La relation précédente devient :
$$C = \frac{A}{0,199}$$

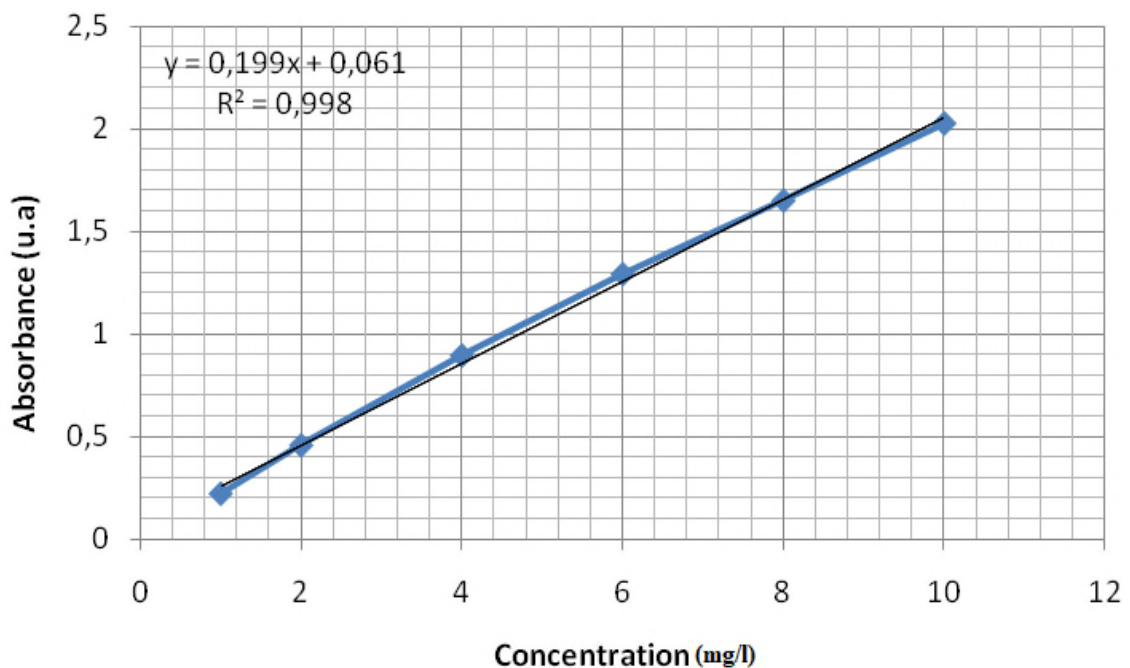


Fig.II.16 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de la Rhodamine.

Protocole expérimental

Le dispositif utilisé pour l'étude photo-catalytique est une cellule à doubles parois en PVC, couverte avec du papier aluminium pour éviter l'effet de la lumière naturelle, nous avons utilisé une lampe UV qui émet entre 254 nm et 365 nm.

Dans des béchers de 150 ml, nous avons mélangés 100 ml de solution mère colorée avec 0,1 g de catalyseur ZnS pur et ZnS-Er. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique durant toute la durée d'expérience (240min) dans la chambre de la photo-

Chapitre II : Procédures expérimentales

catalse. Des prélèvements ainsi que des mesures d'absorptions sont effectuées avant/après agitation ensuite après chaque 30min.

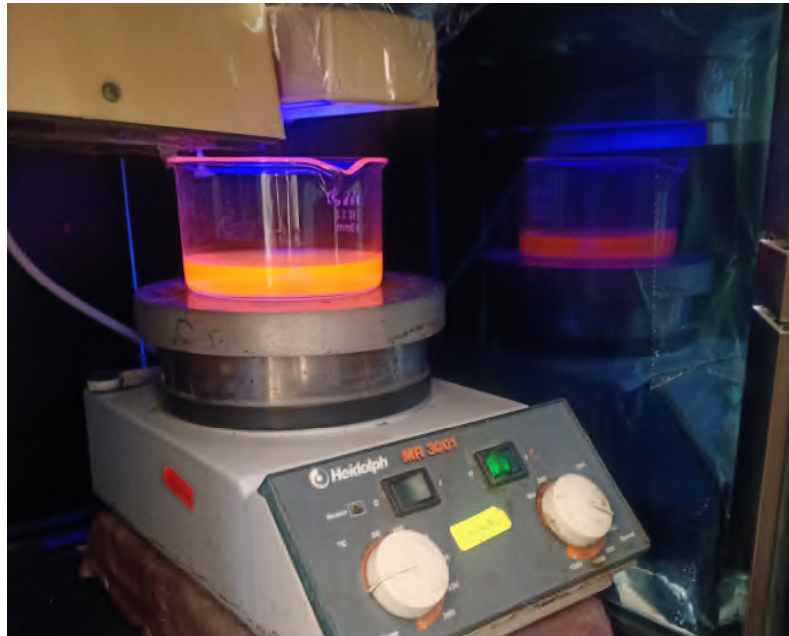


Fig.II.17 Dégradation du MO par les échantillons de Co-précipitation (ZnS et ZnS-Er)

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats qui portent sur :

- L'étude des propriétés optiques des couches minces de ZnS pur (0%) et dopé ZnS-Er (4% et 8%) élaborées par la méthode CBD.
- L'étude des propriétés optiques des poudres de ZnS pur (0%) et dopé ZnS-Er (2%, 4%, 6%, 8% et 10%) élaborées par la méthode de co-précipitation.
- L'étude des propriétés photo-catalytiques sur les mêmes systèmes élaborés par la méthode de Co-précipitation.

III.1 Résultats de la spectroscopie FTIR

Pour notre étude, nous avons choisi un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type IRAffinity-1 SHIMADZU. Dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}]$ et le traitement des spectres est réalisé à l'aide d'un logiciel IR résolution pour identifier les groupements fonctionnels.

- L'analyse a été faite sur les poudres et les couches minces.

III.1.1 Résultats de la spectroscopie FTIR sur les couches minces

La figure III.1 donne les spectres FTIR des échantillons élaborés par la méthode CBD (dépôt par bain chimique) à la température de 90 °C pendant 1 H.

Les spectres FTIR des couches minces du ZnS pur (0 %) et dopé à 4 % et à 8 %, montrent des pics à 420 nm, 669 nm, 748 nm, et 2347 nm.

Le pic qui apparaît avec une faible intensité à 2347 nm est attribué au CO₂ adsorbé à la surface des couches minces [42]. Les bandes caractéristiques du ZnS apparaissent à 420 nm [43], 669 nm [44]. Le pic de très faible intensité qui apparaît à 748 nm peut être attribué à la liaison C-S [42]. Les échantillons déposés à 80 °C pendant 1 H et 2 H et ceux déposés à 90 °C pendant 2 H donnent les mêmes bandes de vibration.

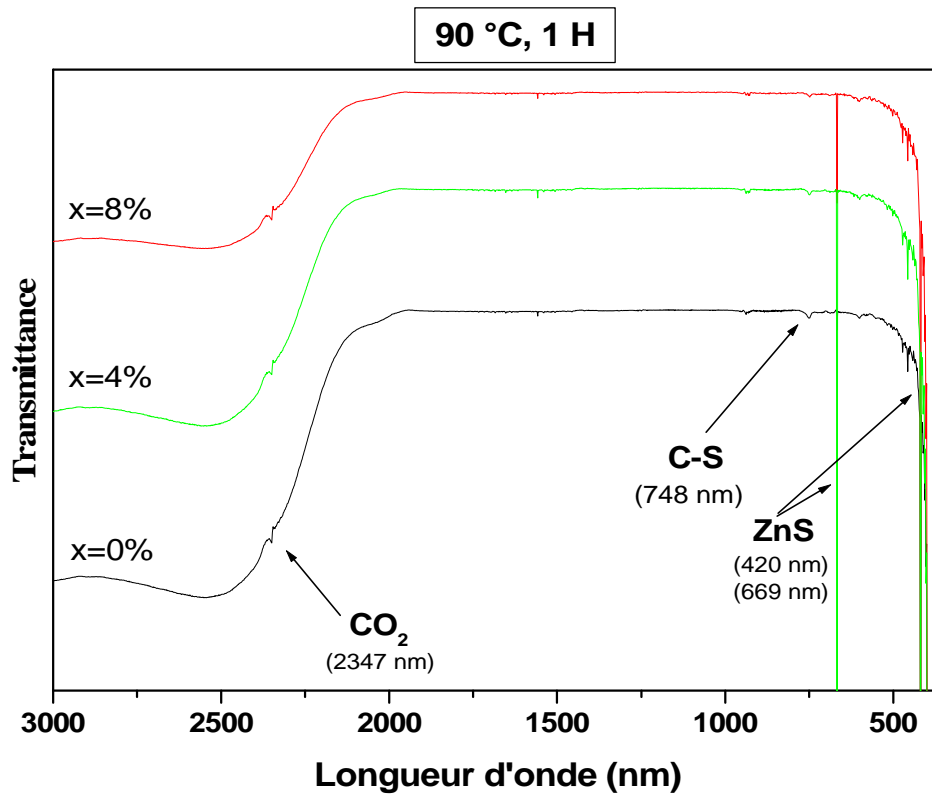


Fig.III.1 Spectre FTIR des couches minces élaborées à 90 °C, 1 H

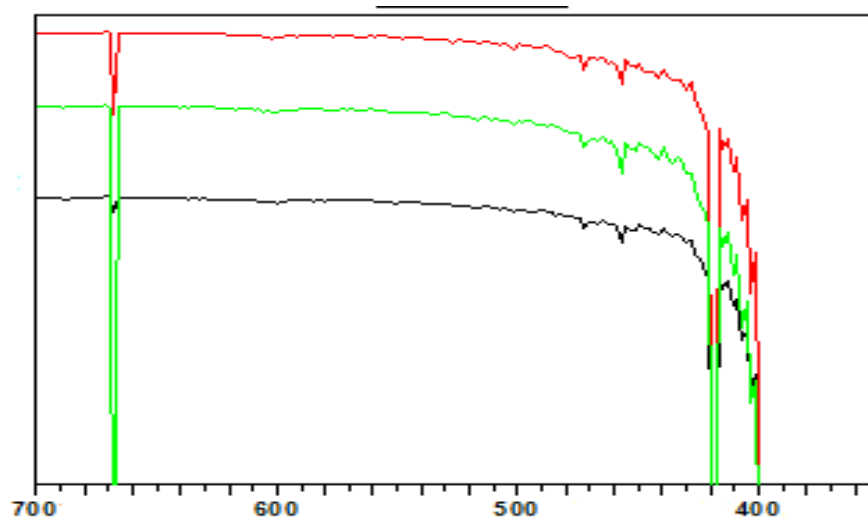


Fig.III.2 Spectre FTIR zoomé entre 400 et 700 nm des couches minces élaborées à

90 °C, 1 H

III.1.2 Résultats de la spectroscopie FTIR sur les poudres

La figure III.2 donne les spectres FTIR des échantillons élaborés par co-précipitation.

Les spectres FTIR du ZnS pur (0 %) et dopé (2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 %) montrent une série de pics à 420 nm, 672 nm, 1020 nm, 1387 nm, 1549 nm, 2344 nm et à 3427 nm.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie précédente, le pic à 2344 nm appartient au CO_2 [42]. La bande de vibration de la double liaison C=O dans l'acétate apparaît à 1549 nm [45]. Le pic qui apparaît à 1387 nm est attribué à la liaison d'élongation C-H [46]. A 3427 nm, apparaît la bande de vibration de O-H dans H_2O , qui est due à l'humidité adsorbée par les échantillons [47].

La présence de ZnS est confirmée par l'apparition des bandes caractéristiques du sulfure de zinc à respectivement 420 nm [43], 672 nm [48] et 1020 nm [43].

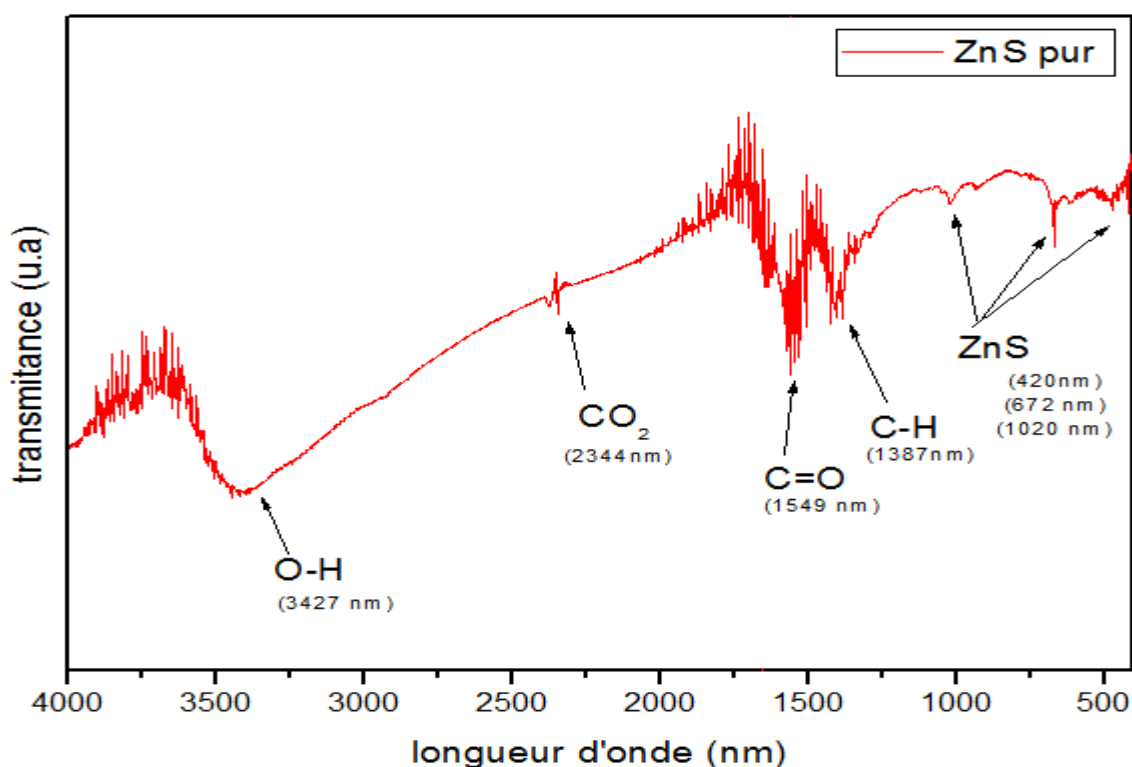


Fig.III.3 Spectre FTIR de ZnS pur.

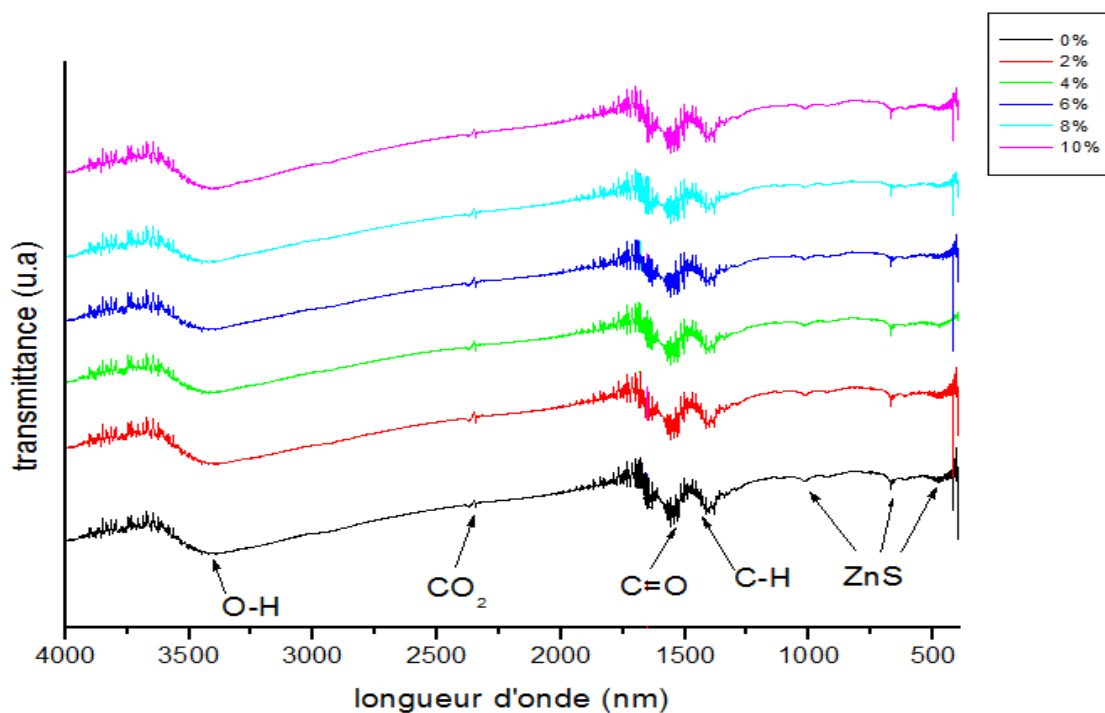


Fig.III.4 Spectre FTIR des poudres élaborées par co-précipitation.

III.2 Résultats de la spectroscopie UV-visible

Résultats de la spectroscopie UV-visible sur les couches minces

L'analyse par UV-visible a été faite sur les couches minces, par la mesure de l'absorbance et de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceaux d'une marque SPECORD 200/plus – analytik jena dont la gamme spectrale s'étend de 185 à 1200 nm.

Les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 représentent les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches minces de ZnS pur et dopé par l'Er à 80 °C et 90 °C, déposées pendant 1 H et 2 H.

Le seuil d'absorption apparait sur pratiquement toutes les courbes sous forme d'épaulement vers 350 nm environ. Les spectres d'absorbance montrent un déplacement des courbes des échantillons dopés par rapport à celles de ZnS pur, soit vers les grandes longueurs d'onde (red shift) soit vers le domaine de l'ultra violet (blue shift). Ces

Chapitre III : Résultats et discussions

déplacements ainsi que l'écart observé entre le seuil d'absorption de ZnS pur élaboré et la valeur donnée dans la littérature pour ZnS massif (345 nm) sont dus à un effet de confinement quantique qui est relié à une diminution de la taille des particules [49].

Les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 donnent les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches minces de ZnS pur et dopé par l'Er à 80 °C et 90 °C, déposées pendant 1 H et 2 H.

Toutes les courbes ont la même allure, on remarque une augmentation brusque de la transmittance entre 300 et 400 nm.

Pour ZnS pur la transmittance atteint la valeur de 84 % à 90°C, 1 H. La diminution observée pour le dépôt de 2 H est probablement due à une augmentation de la cristallisation de l'échantillon. Aussi de façon générale les transmittances sont supérieures à 50 % sauf pour la composition 4 % élaborée à 80 °C. Les meilleures valeurs de la transmittance sont obtenues pour la composition 4 % élaborée à 90 °C, 2 H. Les tableaux III.1 et III.2 résument ces résultats.

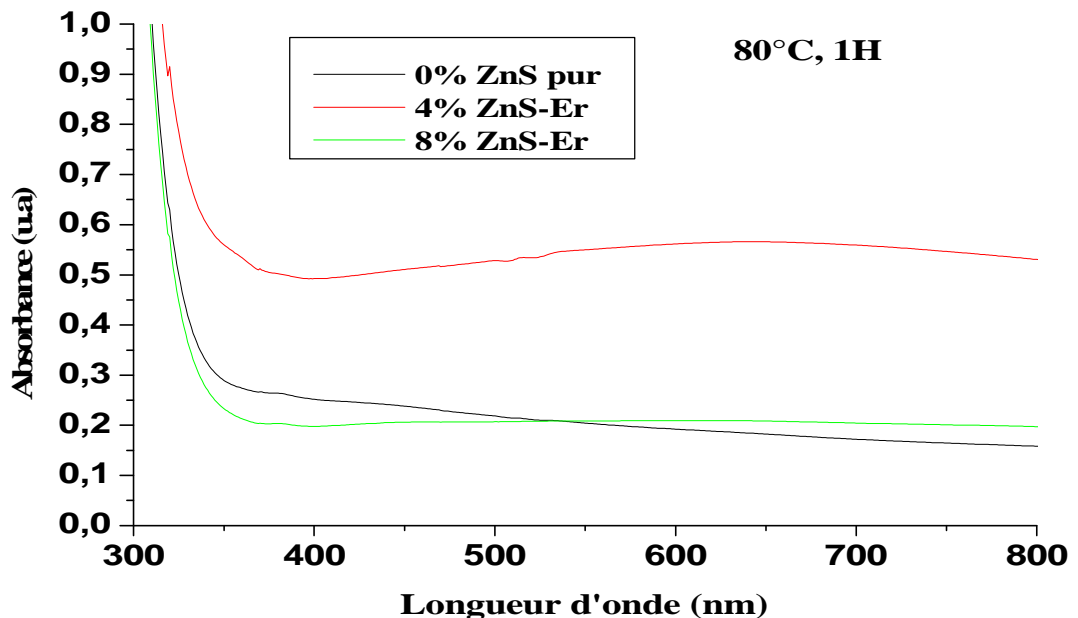


Fig.III.5 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 1 H.

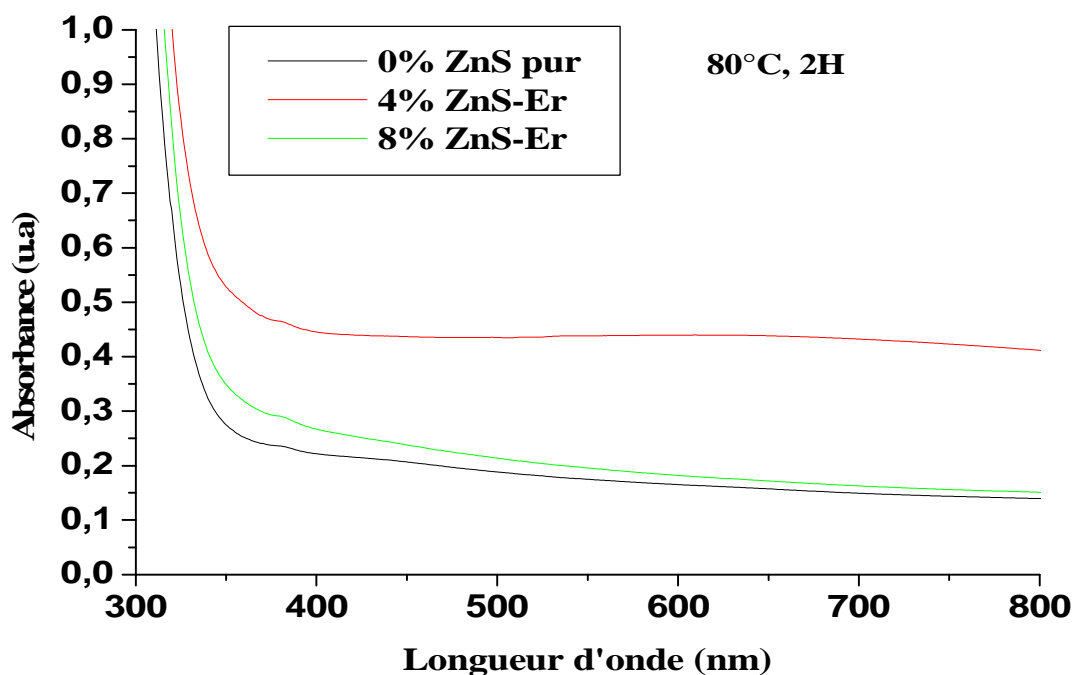


Fig.III.6 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 2 H.

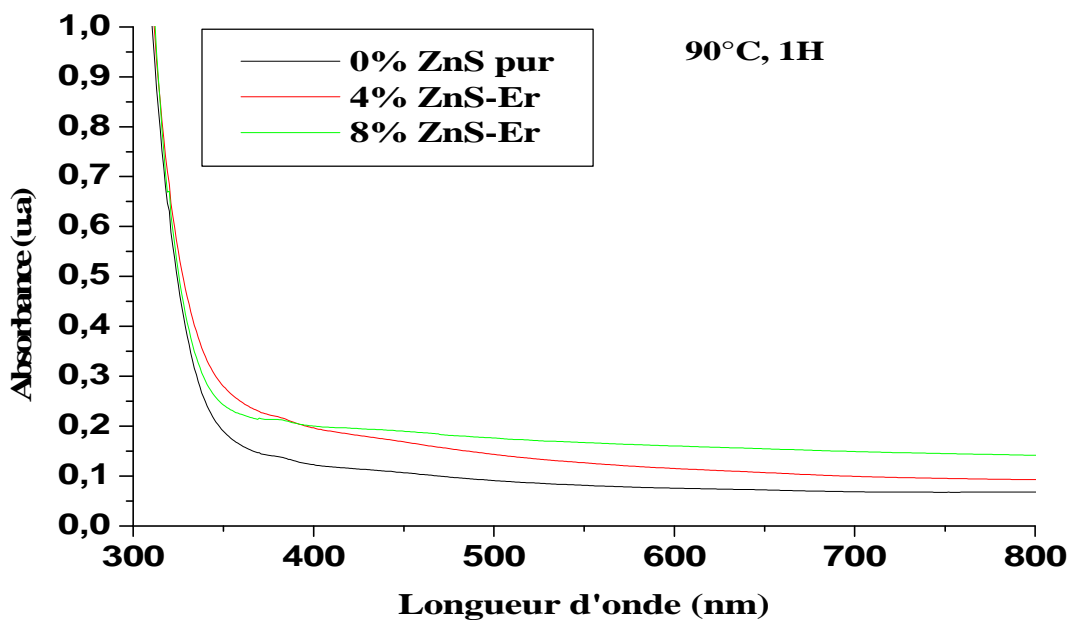


Fig.III.7 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 1 H.

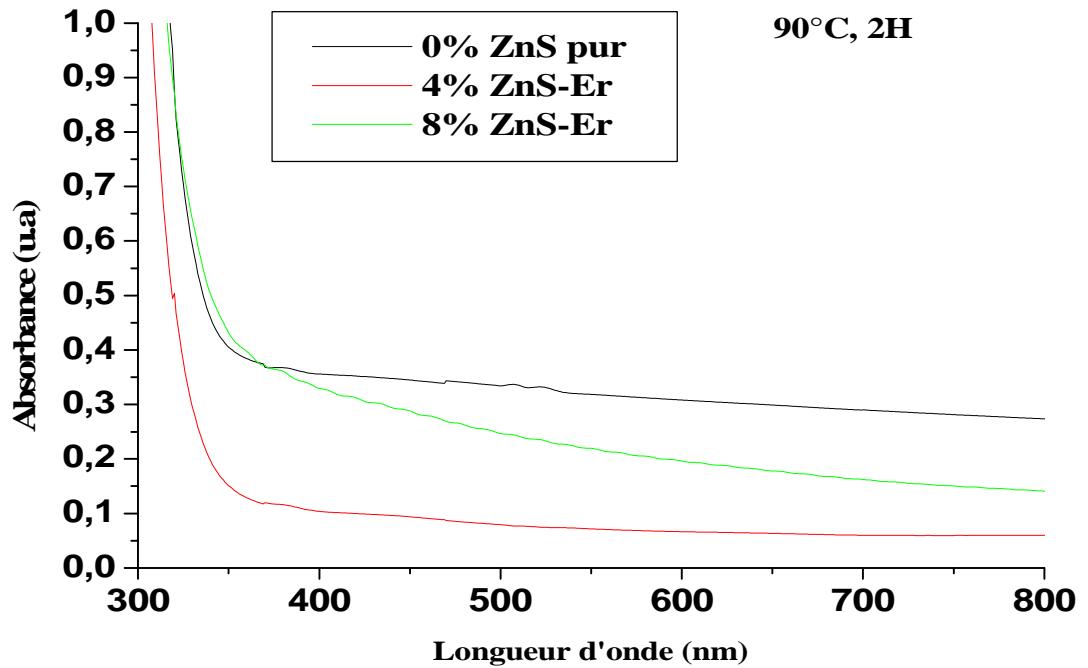


Fig.III.8 Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 2 H.

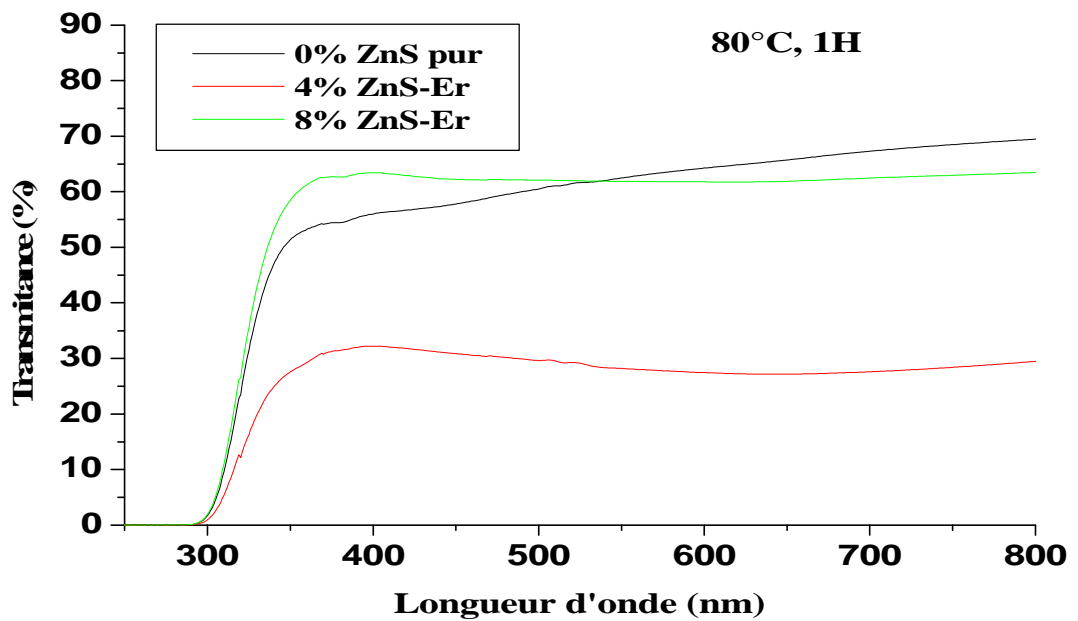


Fig.III.9 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 1 H.

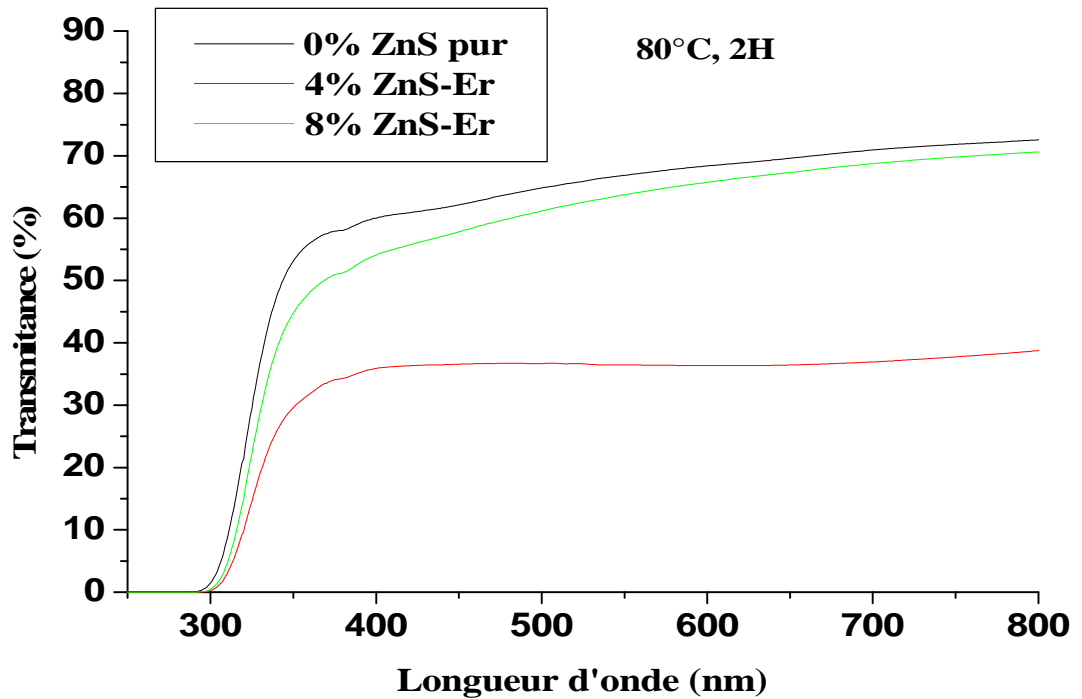


Fig.III.10 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 80 °C, 2 H.

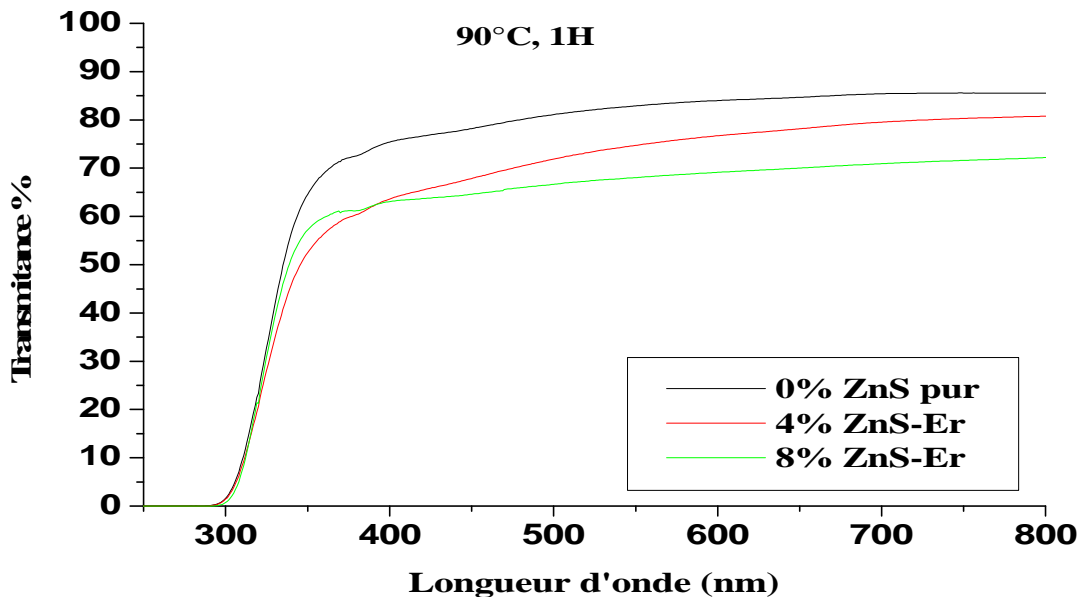


Fig.III.11 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 1 H.

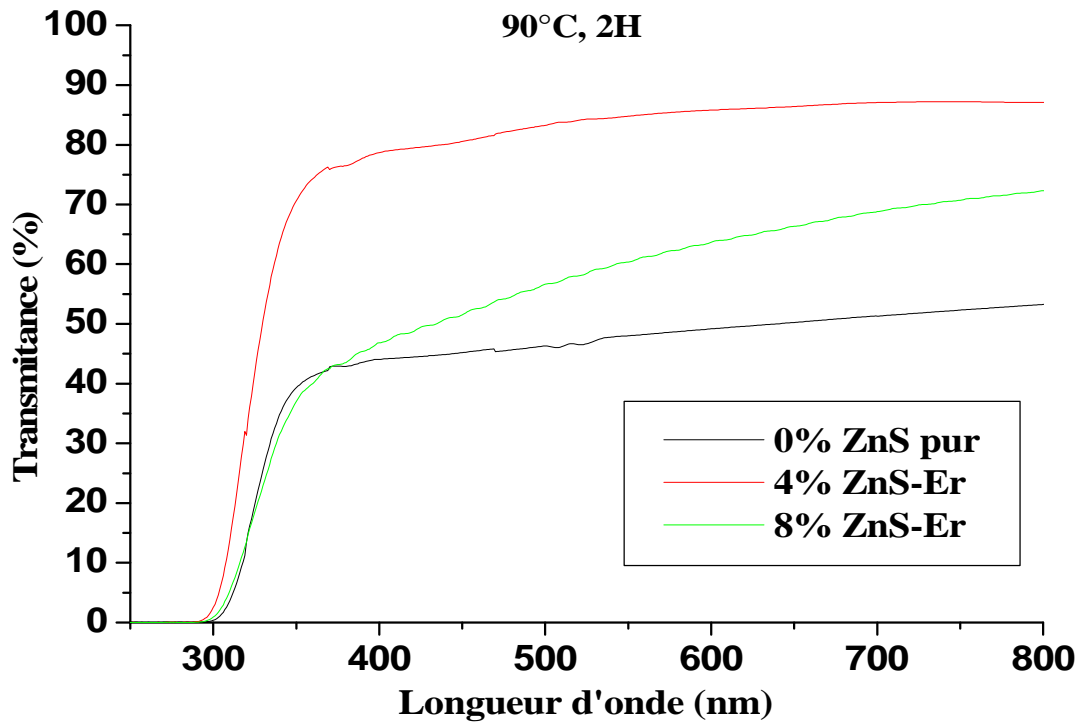


Fig.III.12 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé (4 % et 8 %) à 90 °C, 2 H.

✓ **L'énergie du gap**

□ L'énergie du gap est déterminée par l'intersection de la tangente (droite de la courbe) des courbes de l'absorbance (A) avec l'axe des longueurs d'onde (Fig.III.12)

$$E = h\nu = hc/\lambda.$$

Avec :

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}^{-1}$ (constante de plank);

$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{S}^{-1}$ (la vitesse de la lumière).

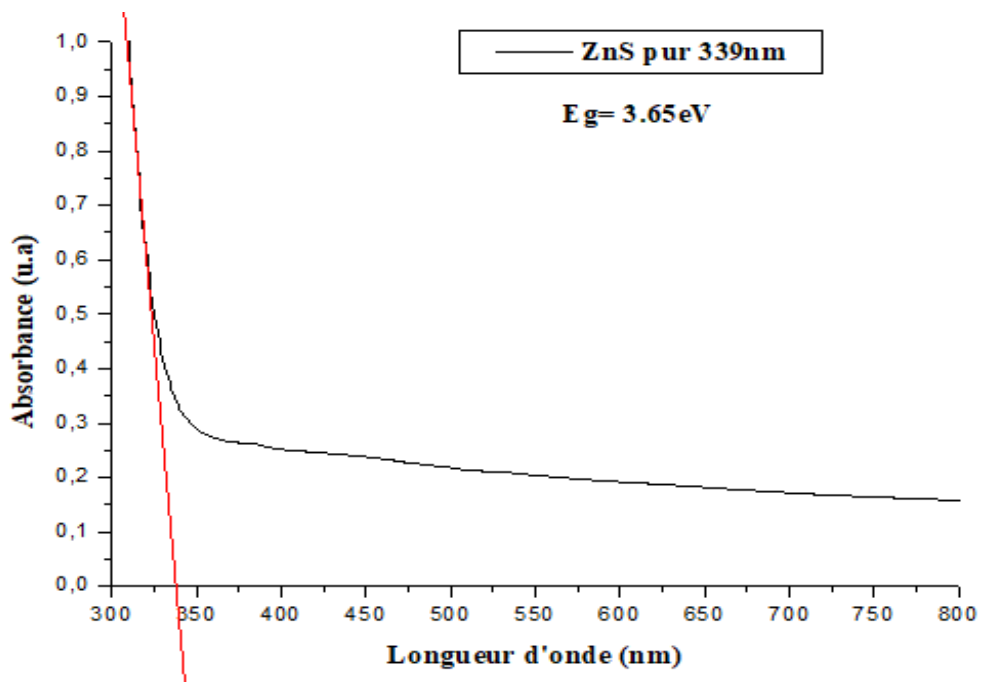


Fig.III.13 Détermination de l'énergie du gap à partir de la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Les tableaux III.1 et III.2 donnent les valeurs du gap calculées pour les différents échantillons. La valeur la plus importante est obtenue pour la composition 4 % (90 °C, 2 H). La diminution du gap de certaines compositions est probablement due à l'insertion d'un niveau supplémentaire à l'intérieur de la bande interdite, qui est introduit soit par un défaut intrinsèque de ZnS, soit à l'insertion de l'Er [50].

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau.III.1 L'énergie du gap, la longueur d'onde et la transmittance maximale à 80 °C (1 H et 2 H).

Temps			
Composé		1 H	2 H
0 %	T_{max} (%)	64	68
	λ_{max} (nm)	339,71	340,78
	E_g (eV)	3,65	3,63
4 %	T_{max} (%)	32	36
	λ_{max} (nm)	358,96	361,17
	E_g (eV)	3,46	3,43
8 %	T_{max} (%)	62	66
	λ_{max} (nm)	340,11	345,32
	E_g (eV)	3,65	3,59

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau.III.2 L'énergie du gap, la longueur d'onde et la transmittance maximale à 90 °C (1 H et 2 H).

Temps			
Composé		1 H	2 H
0 %	T_{max} (%)	84	49
	λ_{max} (nm)	338,78	352,08
	E_g (eV)	3,66	3,53
4 %	T_{max} (%)	77	78
	λ_{max} (nm)	341,13	331,22
	E_g (eV)	3,64	3,74
8 %	T_{max} (%)	69	58
	λ_{max} (nm)	336,94	354,67
	E_g (eV)	3,68	3,50

III.3 Résultats de la photo-catalyse

Les six catalyseurs élaborés par la co-précipitation (ZnS pur et dopé par l'Er) ont été utilisés pour la dégradation du Méthyle Orange et de la Rhodamine, qui sont tous les deux connus pour leur faible réaction de photolyse.

•Dégradation du Méthyle Orange

Les figures III.14, III.15, III.16, III.17, III.18 et III.19 représentent les spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde au cours du temps, du colorant (MO) dégradé par les catalyseurs ZnS pur et dopé à (2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 %) d'Er respectivement.

On remarque que la dégradation du colorant MO a été améliorée par le dopage vu qu'on a une diminution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les différents catalyseurs ZnS-Er.

La figure III.20 donne le taux de dégradation C/C_0 en fonction du temps.

Pendant les 30 premières minutes et après l'agitation, la dégradation du MO par le catalyseur varie entre 5 % (ZnS pur) et 23 % (ZnS-Er à 8 %).

Le taux de dégradation augmente avec la composition et avec le temps, sauf pour le catalyseur ZnS-Er 2 % où le maximum est atteint après 30 min d'agitation puis reste constant. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour les compositions 6, 8 et 10 %. Le tableau III.3 donne les pourcentages obtenus.

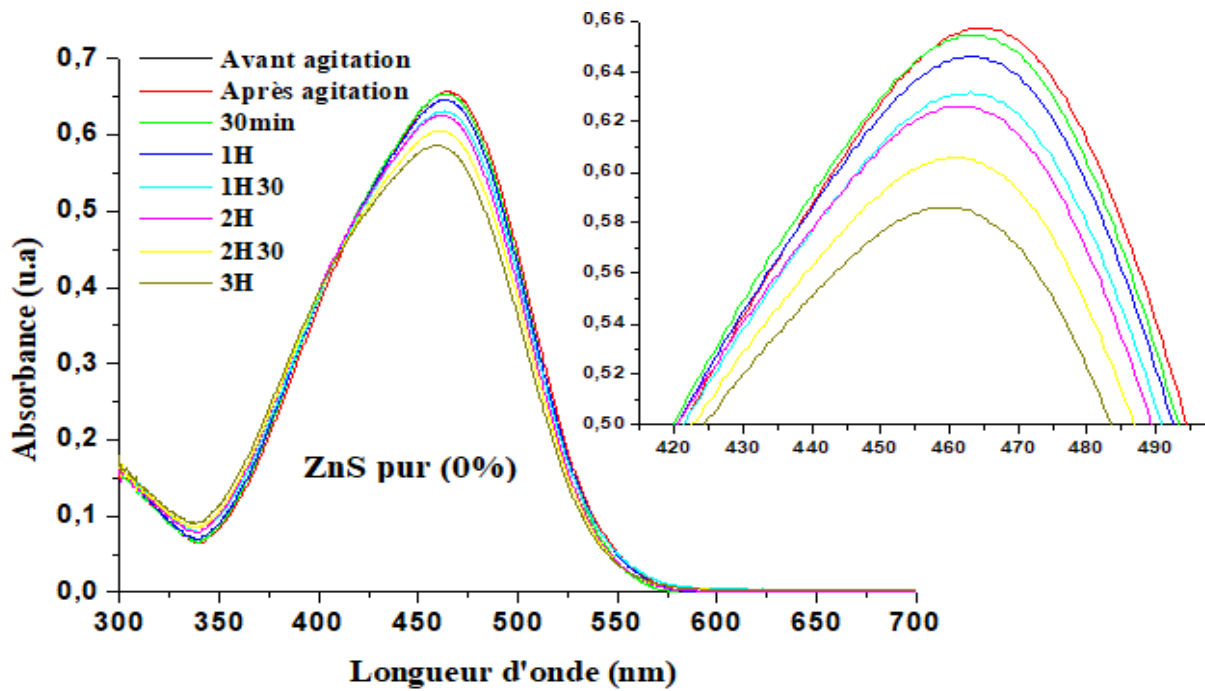


Fig.III.14 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS pur).

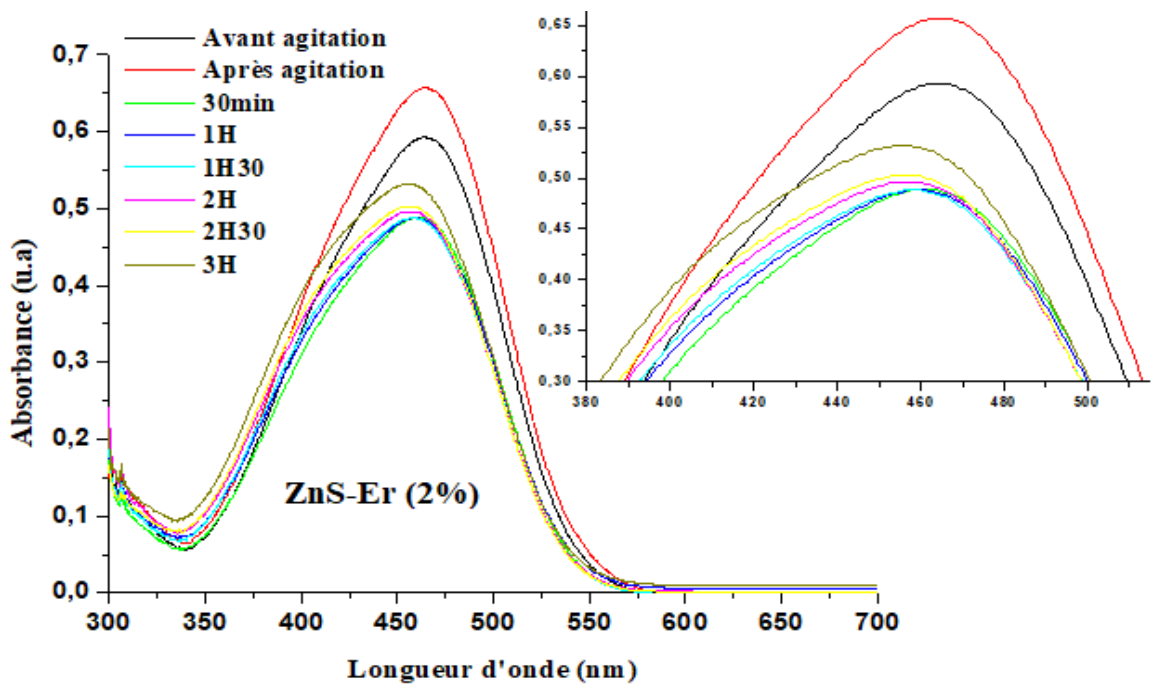


Fig.III.15 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 2 %).

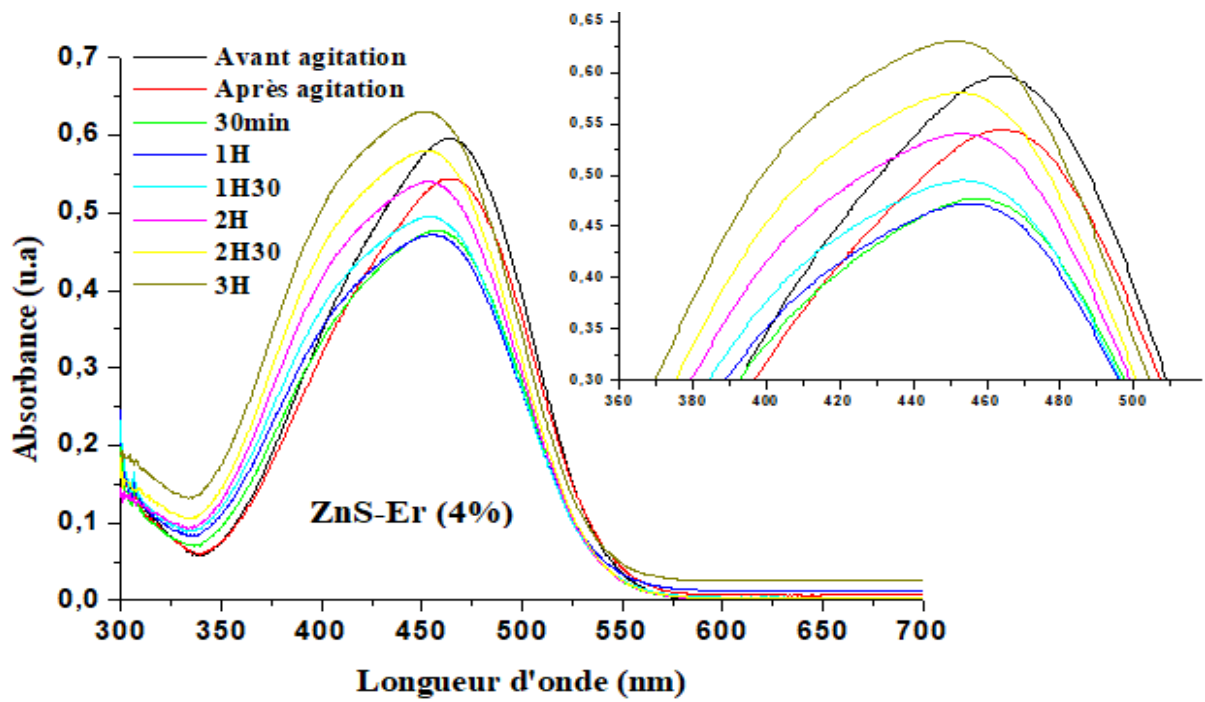


Fig.III.16 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 4 %).

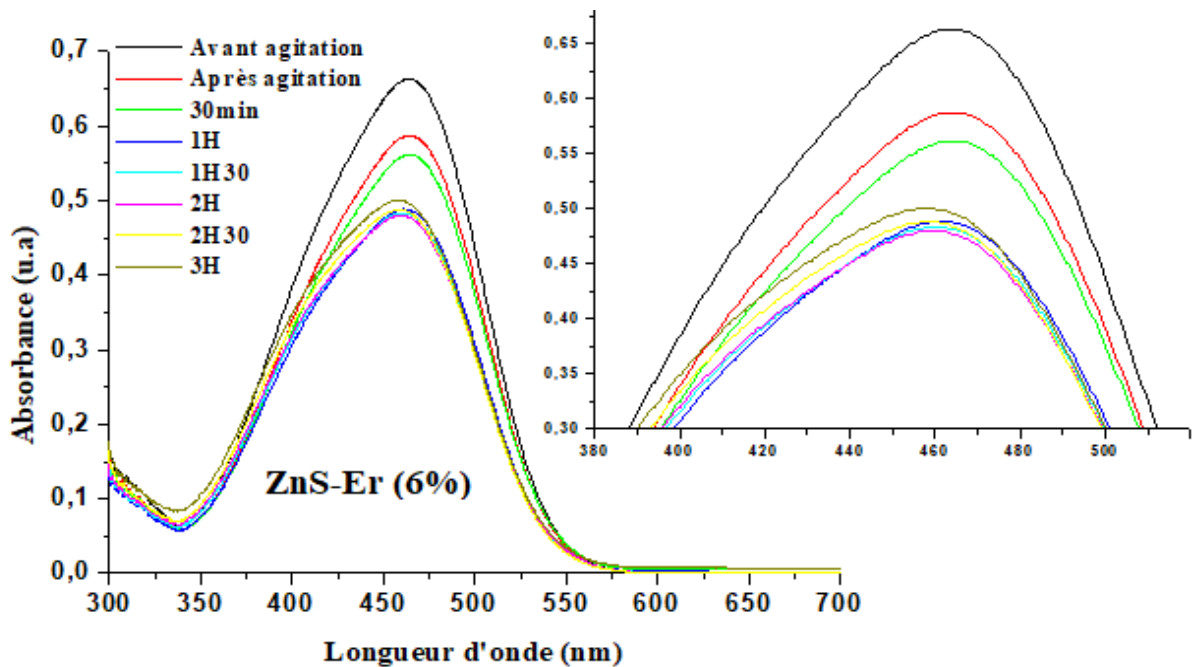


Fig.III.17 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 6 %).

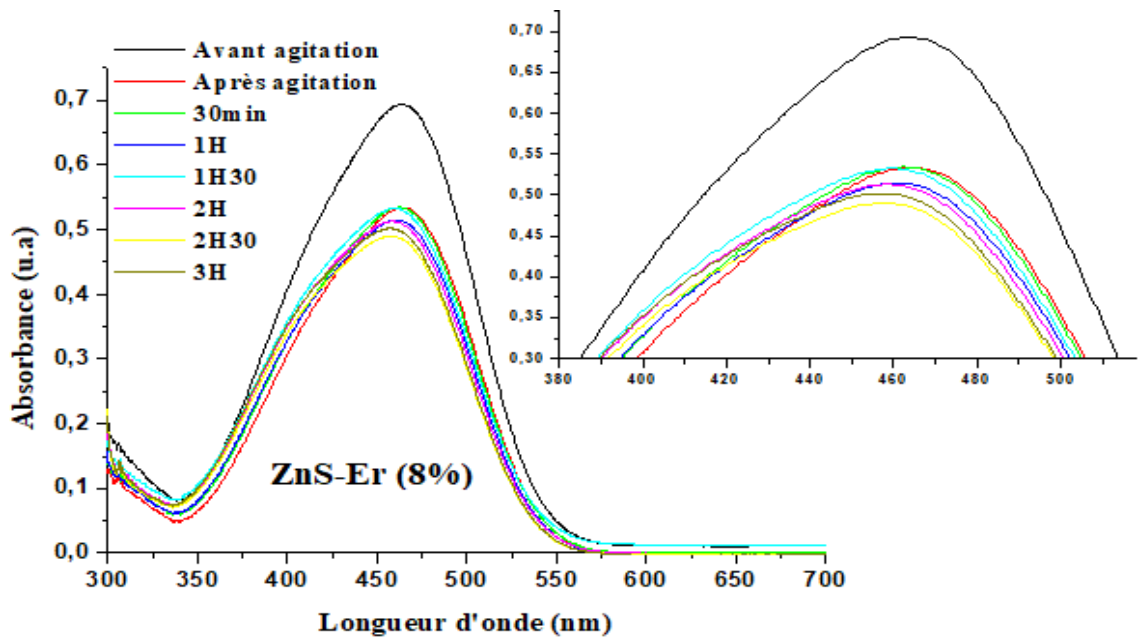


Fig.III.18 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 8 %).

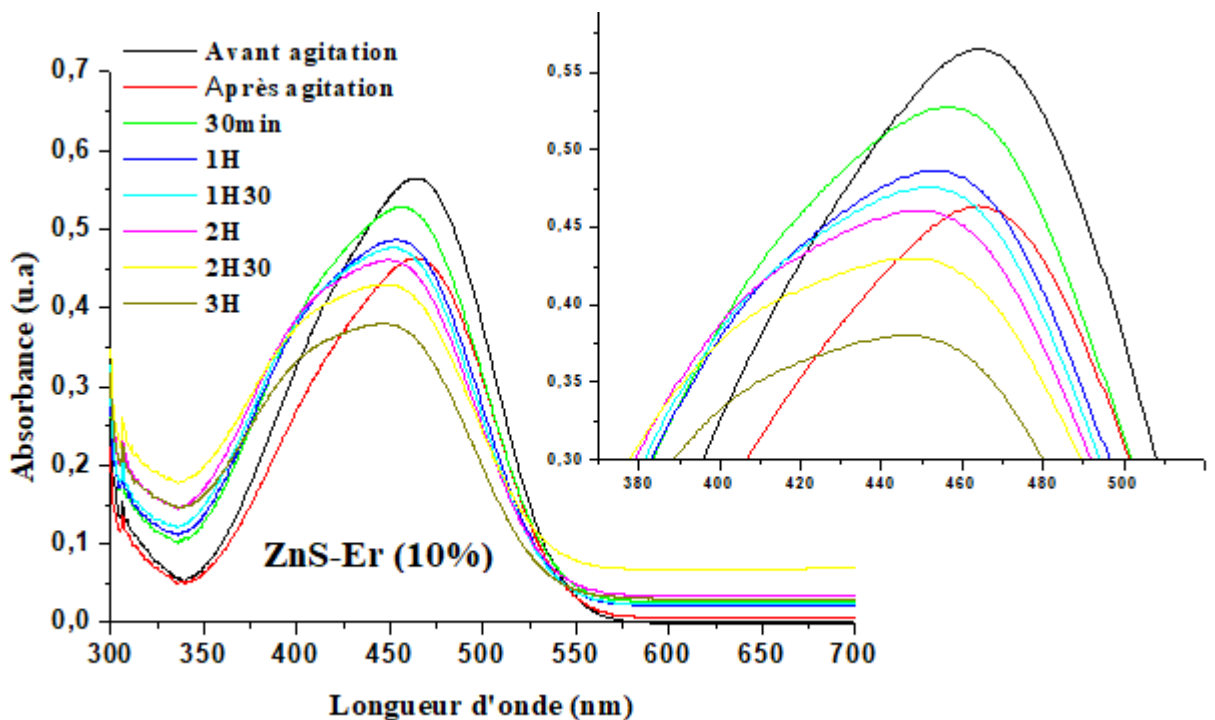


Fig.III.19 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 10 %).

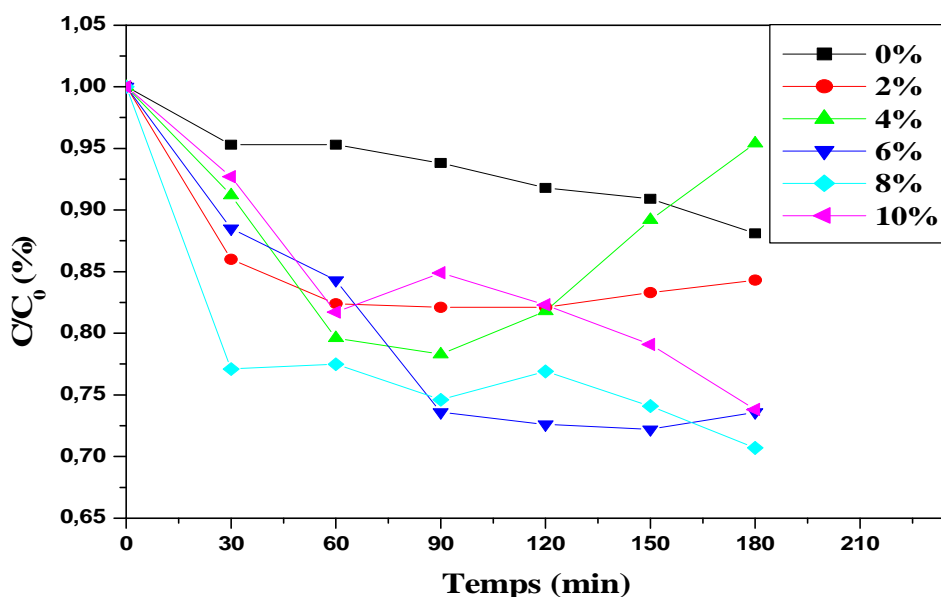


Fig.III.20 Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les poudres photo-catalytiques de ZnS pur et dopé par l'Er (MO).

• Dégradation de la Rhodamine

Les figures III.21, III.22 et III.23 représentent les spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde au cours du temps, du colorant (Rh) dégradé par les catalyseurs ZnS pur et dopé à (2 % et 4 %) d'Er respectivement.

On remarque que la dégradation du colorant Rh a été améliorée par le dopage vu qu'on a une diminution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les catalyseurs ZnS-Er (2 % et 4 %).

La figure III.24 représente la variation de C/C_0 en fonction du temps pour les poudres photo-catalytiques (ZnS pur et dopé) pour la rhodamine. Elle montre une dégradation assez faible et lente de la Rh pour le ZnS pur. Le maximum de dégradation est de 6 % environ après 210 min. Pour les autres catalyseurs (ZnS-Er), nous avons une amélioration de dégradation au fil du temps. Le maximum (17 %) est obtenu pour le ZnS dopé à 2 % d'Er, au bout de 210 min.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats de la dégradation de la Rh par les catalyseurs sont moins bons que ceux obtenus avec le MO.

Le tableau III.3 donne les pourcentages obtenus.

En conclusion, le dopage de ZnS par Er améliore les propriétés photo-catalytiques, bien que les taux de dégradation obtenus sont inférieurs aux travaux cités dans la littérature [51]. Ceci peut être du, soit aux précurseurs utilisés, soit aux conditions d'élaboration.

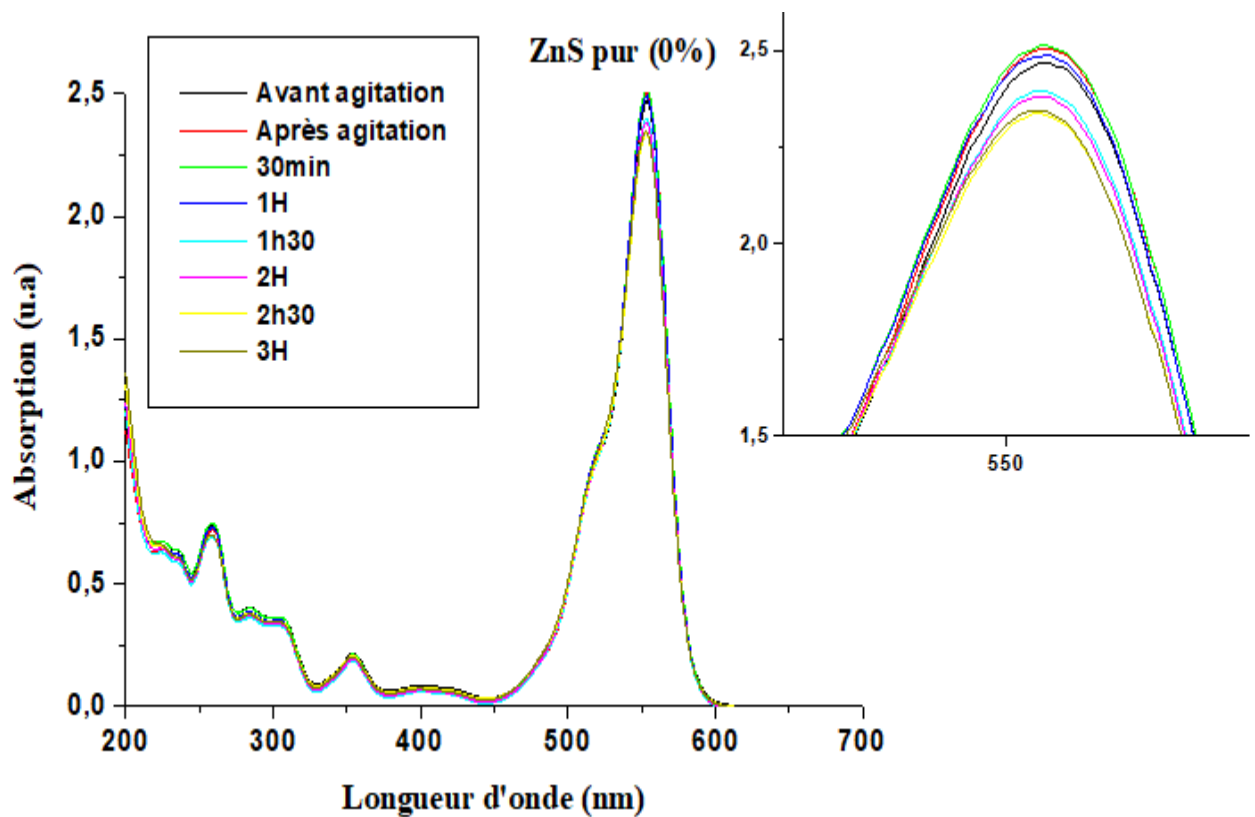


Fig.III.21 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS pur).

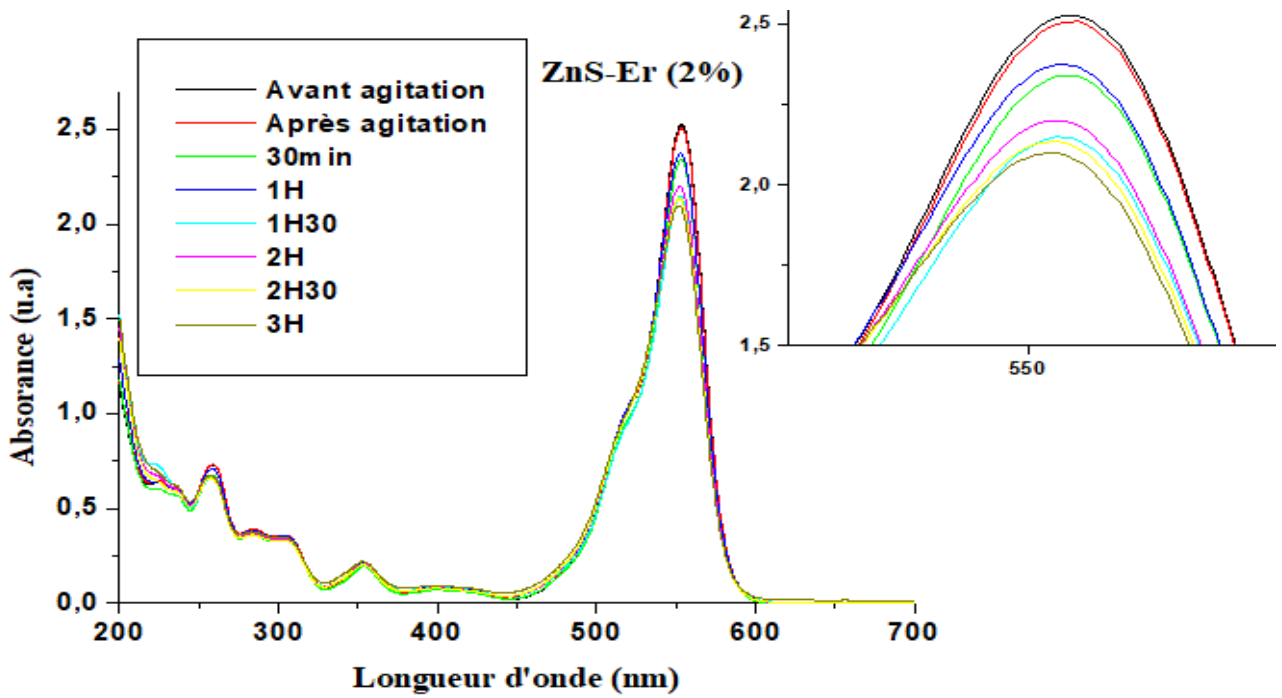


Fig.III.22 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 2 %).

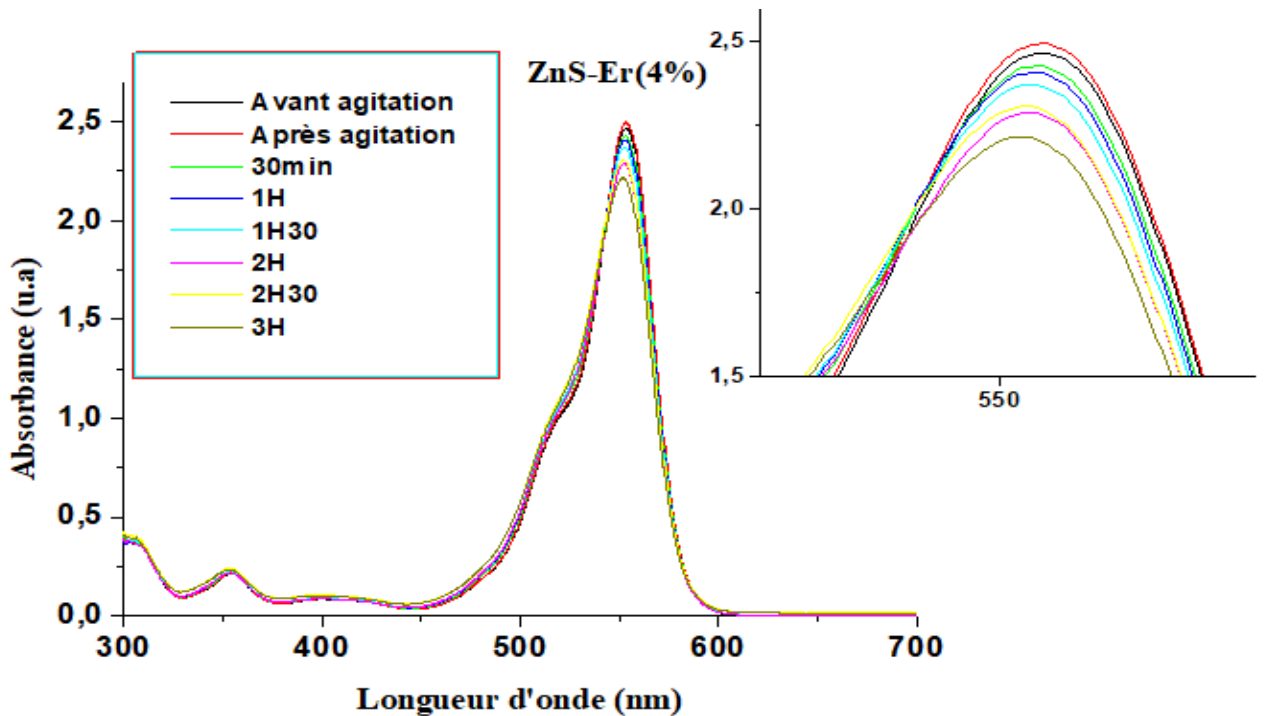


Fig.III.23 Spectre UV-visible d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant (Rh) dégradé par le catalyseur (ZnS-Er à 4 %).

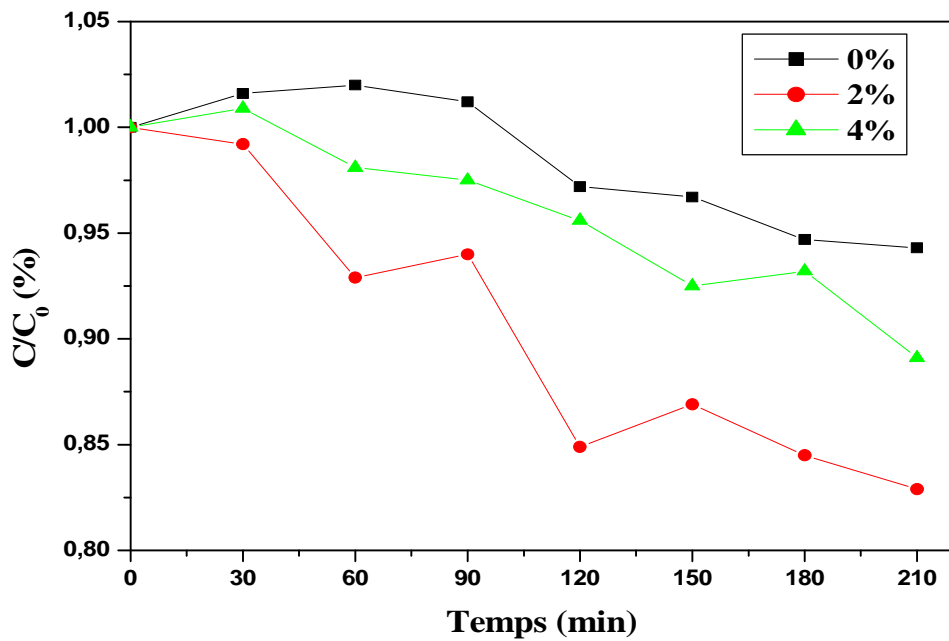


Fig.III.24 Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les poudres photo-catalytique de ZnS pur et dopé par l'Er (Rh).

Tableau III.3. Taux de la dégradation des différents catalyseurs pour le MO et la Rh.

Les catalyseurs	Taux de dégradation (%) pour le MO	Taux de dégradation (%) pour la Rh
ZnS pur (0%)	12 %	6 %
ZnS-Er (2%)	16 %	17 %
ZnS-Er (4%)	20 %	11%
ZnS-Er (6%)	28 %	/
ZnS-Er (8%)	30 %	/
ZnS-Er (10%)	27 %	/

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire avait pour objectif d'élaborer le semi-conducteur ZnS dopé par l'erbium, par les deux méthodes, la technique de déposition par bain chimique CBD (chemical bath deposition) et la méthode de Co-précipitation, et d'étudier ses propriétés optiques et photo-catalytiques.

Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes. Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-visible afin de déterminer l'absorbance, la transmittance, la longueur d'onde et l'énergie de gap. Les groupements présents dans les différentes compositions ont été déterminés par spectroscopie infrarouge. A ces méthodes, nous avons ajouté la méthode de photo catalyse afin d'étudier la performance des catalyseurs élaborés.

Les spectres d'absorption UV-Visible nous ont révélé que le seuil d'absorption des phases élaborées est plus grand que celui de ZnS massif. Ceci est du à l'effet du confinement quantique, qui est une caractéristique de la taille nanométrique de nos échantillons. Les valeurs de gap obtenues sont entre 3,43 et 3,74 eV.

La spectroscopie FTIR a confirmé l'existence de ZnS, en effet la bande d'élongation de la liaison Zn-S apparaît à 420 cm^{-1} et celles relative à la vibration apparaît à 669 cm^{-1} .

L'étude de la dégradation photo catalytique du Méthyle Orange en présence des catalyseurs ZnS pur et ZnS-Er élaborés, montre une disparition assez rapide du colorant après 210 min d'irradiation. Par contre, pour la Rhodamine, les résultats obtenus sont moins bons que ceux du Méthyle Orange.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L. Fana, B. Zhub, P C. Sud, C. He, Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities, *Nano Energy*, 45 (2018) 148–176.
- [2] A I. Cadiş, I. Perhaiţa, V. Munteanu, L. Barbu-Tudoran, D T. Silipas, L E. Mureşan, Influence of preparative conditions for obtaining ZnS:Mn nanoparticles using ultrasound-assisted precipitation, *Colloid Polym. Sci.*, 295 (2017) 2337–2349.
- [3] Z. Zhang, S. Luan, K. Huang, Y. Zhang, Z. Shi, R. Xie, W. Yang, Single-phase dual emissive Cu:CdS–ZnSe core–shell nanocrystals with “zero self-absorption” and their application in white light emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (2015) 3614-3622.
- [4] M G.Arani, M M.Arani, M S.Niasari, Novel Schiff base ligand -assisted in- situ synthesis of $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoparticles via a simple precipitation approach, *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 59–66.
- [5] M G. Arani, M M. Arani, M S. Niasari, Size controllable synthesis of cobalt vanadate nanostructures with enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425 (2016) 31-42.
- [6] W. Guo, N. chen, Y. Tu, C. Dong, Bingbo Zhang, C. Hu, J. Chang, Synthesis of Zn-Cu-In -S/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Inhibited Blue-Shift Photoluminescence and Applications for Tumor Targeted Bioimaging, *Ivyspring International Publisher*, 3 (2013) 99 -108.
- [7] H J. Lin, S. Vedraïne, J. Le-Rouzo, S H. Chen, F. Flory, C C. Lee, Optical properties of quantum dots layers: Application to photovoltaic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117 (2012) 652-656.
- [8] W R.Algar, A J.Tavares, U J.Krul, Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction, *Analytica Chimica Acta*, 673 (2010) 1-25.
- [9] D.Diaz-Diestra, , B.Thapa, J.Beltran-Huarac, B R.Weiner,G.Morell, L-cysteine capped ZnS:Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity, *Biosensors and Bioelectronics*, 87 (2017) 693–700.
- [10] R. Sahraei, S. Darafarin, Preparation of nanocrystalline Ni doped ZnS thin films by ammonia-free chemical bath deposition method and optical properties, *Journal of Luminescence*, 149 (2014) 170–175.

Références bibliographiques

- [11] E. Balantseva, B. Camino, A M. Ferrari, G. Berlier, Effect of Post-Synthesis Treatments on the Properties of ZnS Nanoparticles: An Experimental and Computational Study, *IFP Energies nouvelles*, 70 (2015) 817-829.
- [12] N. Soltani, A. Dehzang, A. Kharazmi, E. Saion, W. M Mat Yunus, B Y. Majlis, M R. Zare, E. Gharibshahi, N K. Zadeh, Structural, Optical and electrical properties of ZnS nanoparticles affecting by organic coating, *Chalcogenide Letters*, 11 (2014) 79 – 90.
- [13] Y. Hu, Z. Wei, B. Wu, B. Shen, Q. Dai, P. Feng, Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method, *AIP Advances*, (2018) 8, 015014.
- [14] S. Sadeghi, M. Jahani, F. Belador, the development of a new optical sensor based on the Mn doped ZnS quantum dots modified with the molecularly imprinted polymers for sensitive recognition of flor fenicol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 159 (2016) 83-89.
- [15] A A. Zarandi, A S. Alvani, R. Salimi, H. Sameie, S. Moosakhani, D. Poelmanc and F. Roseide, Self-organization of an optomagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnS}$ nanocomposite: preparation and characterization, *J. Mater. Chem.*, 3 (2015) 3935-3945.
- [16] A.Hadjadj, synthèse de nanoparticules de zns et étude de leurs propriétés structurales et optiques, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine 1 (2014).
- [17] A.Crépieux, Introduction à la physique de la matière condensée, propriétés électroniques, Ed. DUNOD, Mayenne-France (2019).
- [18] D. Amaranatha Reddy, C. Liu, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, Effect of Al doping on the Structural, Optical and Photoluminescence properties of ZnS Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 582 (2013) 257-264.
- [19] Piyush Jha, B.P. and V.K. Chandra, Luminescence of II-VI Semiconductor Nanoparticles, 222 (2014) 1-65
- [20] G J. Lee, J J. Wu, Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications, *ELSEVIER , Powder Technology*, 318 (2017) 8-22.
- [21] F. Yu, V. Tiing Tiong, L. Pang, R. Zhou, X. Wang, E R. Waclawik, K. Ostrikov, H. Wang, Flower-like $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7/\text{ZnS}$ nanocomposite for high performance supercapacitor, 30 (2019) 115-1120.

Références bibliographiques

- [22] N.S. M. Mustakim, C. A. Ubani, S. Sepeai, N. A. Ludin, M. A. M. Teridi, M. A. Ibrahim, Quantum dots processed by SILAR for solar cell applications, *Solar Energy*, 163 (2018) 256–270.
- [23] A. Derbali, A. Attaf, A. Saidi, H. Benamra, H. Nouadji, M. Aida, M. S. Attaf, N. Ezzaouia, H. Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultrasonic spray technique for photovoltaic applications, *Optik*, 154 (2018) 286–293.
- [24] B. Poornaprakasha, U. Chalapathia, S V. Prabhakar Vattikutib, M. Chandra Sekharc, B. Purusottam Reddya, P T. Poojithad, M. Siva Pratap Reddye, Y. Suha, S H. Parka, Enhanced fluorescence efficiency and photocatalytic activity of ZnS quantum dots through Ga doping, *Ceramics International*, 45 (2019) 2289–2294.
- [25] S. Besra, S. Afif, Elaboration Et Caractérisation de Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse, mémoire magister en Physique, Université Kasdi Merbah Ouargla (2017).
- [26] Ben Nasr, T. Kamoun, N. Kanzari, M. Bennaceur, R. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition, *Journal Thin Solid Films*, 500 (2006) 4-8.
- [27] H. Lekiket, thèse de doctorat, Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique, Université frères Mentouri (2016).
- [28] Jean Flahaut, Les éléments des terres rares, Masson & Cie éditeurs Paris, (1969).
- [29] A. Boussaadia, thèse Magistère, Structure et Caractérisation de Carboxylates de Terres Rares, université Mentouri Constantine (2011).
- [30] Notions de base sur les éléments de terres rares. *IAMGOLD Corporation*, (2012), 1–15.
- [31] S. Hariech, thèse Magistère, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Université frères Mentouri, (2009)
- [32] A. Bayer, D S. Boyle, P. O'Brien, In situ kinetic studies of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions, *Journal of Materials Chemistry*, 12(2002) 2940-2944.

Références bibliographiques

- [33] S.Kumar, C L. Chen, C L. Dong, Y K. Ho, J F. Lee, T S. Chan, R. Thangavel, T K. Chen, B H. Mok, S M. Rao , M K. Wu, Room temperature ferromagnetism in Ni doped ZnS nanoparticles , *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2012) 357-362.
- [34] C. Marlot, thèse Doctorat, Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG : Synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, Université de Bourgogne, (2013)
- [35] D.Amaranatha Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R P.Vijayalakshmi, B K. Reddy, Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{0.97-x}Cu_xCr_{0.03}S$ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5206-5211
- [36] N. Maaroufi, Détermination des paramètres spectroscopiques des bandes ν_1 et ν_3 de NH_3 par spectroscopie Infrarouge, thèse doctorat, Université Paris Diderot (2019)
- [37] F et A. Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché, *Analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes*, 6^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris (2004).
- [38] D A.Cazoir, traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogene: application a la dépollution des eaux de cales, thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, (2011)
- [39] K.Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, thèse, Université de Poitiers, (2011)
- [40] S.Lacombe, T-H.Tran-Thi, C.Guillard, V.Keller-Spitzer, M-T.Maurette,A-G.Rincon, T.Pigot, J-M.Herrmann, N.Keller, P.Pichat, C.Pulgarin, D.Robert, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *researchgate*, 79 (2007) 308-309.
- [41] S.Bouhadoun, Thèse, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, Université Paris - Saclay, (2015)
- [42] K. Ashwini, Yashaswini, C. Pandurangappa, Solvothermal synthesis, characterization and photoluminescence studies of ZnS:Eu nanocrystals, *Optical Materials*, 37 (2014) 537-542.
- [43] U.Jabeen, T.Adhikari, S.Mujtaba Shah, D.Pathak, V. Kumar, J-M. Nunzi, M.Aamir, A.Mushtaq, Synthesis, characterization and photovoltaic applications of noble metal—doped ZnS quantum dots, *Chinese Journal of Physics*, 58 (2019) 348-362.
- [44] N. Suganthi, K. Pushpanathan, Photocatalytic degradation and antimicrobial activity of transition metal doped mesoporous ZnS nanoparticles, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (2019) 3375–3388.

Références bibliographiques

- [45] D. Amaranatha Reddy, R. Ma, M. Yong Choi, T. Kyu Kim, Reduced graphene oxide wrapped ZnS–Ag₂S ternary composites synthesized via hydrothermal method: Applications in photocatalytic degradation of organic pollutants, *Applied Surface Science*, 324 (2015) 725-735.
- [46] H. Kumar, R. Raj Singh, Approach to advance optical properties in CdS/ZnS and ZnS/CdS core/shell nanostructures through shell alteration, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 108 (2019) 281-287.
- [47] D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, A. Tounsi, Effect of dopant concentration on structural and optical properties Mn doped ZnS films prepared by CBD method, *Optik*, 136 (2017) 362-367.
- [48] T. Hurma, Structural and optical properties of nanocrystalline ZnS and ZnS:Al films, *Journal of Molecular Structure*, 1161 (2018) 279-284.
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, Ed. Global (2005).
- [50] F. Amirian, M. Molaei, M. Karimipour, A.R. Bahador, A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties, *Journal of Luminescence*, 196 (2018) 174–180.
- [51] Y. Tong, F. Cao, J. Yang, M. Xu, C. Zheng, X. Zhu, D. Chen, M. Zhang, F. Huang, J. Zhou, L. Wang, Unconventional pristine and Er-doped ZnS hierarchical nanostructures: Controllable synthesis, photoluminescence and enhanced photocatalytic performance, *Materials chemistry and physics*, 151 (2014) 357-363.
- [52] X. Jin, F. Chen, D. Jia, Y. Cao, H. Duan, M. Long, L. Yang, Influences of synthetic conditions on the photocatalytic performance of ZnS/graphene composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 780 (2019) 299-305.