



Mémoire de Master

Présenté par :

KAROUBI Iounes

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

**Caractérisation optique et photo-catalytique
de ZnS dopé avec les terres rares**

Soutenu le : 08/ 07/2019

Devant le jury compose de :

Nom et Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Ait BRAHEM Leila	Chimie	Présidente
M ^{me} IMLOUL Tayakoute	Chimie	Examinatrice
M ^{me} TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur
M ^{lle} TOUNSI Amel	Chimie	Co-encadreur

Remerciements

Je remercie en premier temps le dieu de m'avoir donné l'énergie, la patience, le courage durant ma formation.

Ensuite, je tiens à remercier particulièrement M^{me} D.TALANTIKITE-TOUATI, maître de conférence à l'université A. Mira, pour m'avoir proposé ce thème de fin d'étude et de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer, sa disponibilité, sa patience et précieux conseils, tout au long de mon parcours d'étude.

Je remercie également mon Co-encadreur M^{lle} TOUNSI de m'avoir guidé durant ma pratique.

J'adresse mes vifs remerciements à M^{me} AIT BRAHEM Leila, et M^{me} IMLOUL Tayakoute de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Sans oublier tout les techniciens des laboratoires de LGE, du département de chimie et de génie des procédés, sans eux les caractérisations de mes matériaux n'auraient pas été possible.

Enfin, je tiens à remercier ma famille de m'avoir soutenue, je ne serais jamais assez reconnaissant envers mes parents qui ont toujours tout mis en œuvre pour que je m'épanouisse dans tout ce que j'entreprends.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
chaleureusement a mes chères parents, mon
père MALEK et ma mère SAMIA, qui ont été a
mes côtes dans tout ma vie et pour leur
soutient et leur sacrifices depuis l'enfance.*

*A mes sœurs, LAHNA et LYNA qui m'ont
soutenue et aidés, mon neveu STIFANE et a
tout ma grande famille sans oublier ma
grand-mère FATIMA.*

*A la mémoire de ma grand-mère BAYA et mes
deux grand père M.LAID et LOUNES.*

*A mes amis et tout les personnes qui ont
participés de prés ou de loin de réaliser mes
objectifs.*

A tous ceux que j'aime et qui m'aimes.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : recherche bibliographique

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	5
I.1.1 Les semi-conducteurs.....	5
I.1.2 Le semi-conducteur ZnS.....	6
I.1.3 La structure cristallographique de ZnS.....	6
I.1.4 Les propriétés générales de ZnS.....	8
I.1.5. Les avantages principaux de ZnS	9
I.1.6. Les applications de ZnS	9
I.2 Généralités sur les terres rares.....	10
I.2.1. Les terres rares.....	10
I.2.2.Cérium.....	10
I.2.3. L'erbium.....	11
I.2.4. Lanthane.....	12
I.2.5.terbium.....	13
I.2.6 .Applications de quelques terres rares.....	14

Chapitre II: procédures expérimentales et caractérisation

II.1. Sol-gel.....	16
II.1.1. Technique Sol-gel.....	16
II.1.2. Expérimentation	18
II.1.2.1. Nettoyage de substrat.....	18
II.1.2.2. Préparation des solutions.....	19
II.1.2.3 Elaboration des couches minces par le spin coating.....	21
II.2. La Co-précipitation.....	22
II.2.1. Principe de la méthode.....	22
II.2.2. Expérimentation.....	22
II.2.3.Préparation des solutions étalons.....	24
II.3. Techniques de caractérisation de ZnS	25

II.3.1. La spectroscopie UV-visible.....	25
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
II.3.3. la photoluminescence.....	31
II.3.4. la photo-catalyse.....	32
II.3.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	33

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX).....	37
III.2 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	37
III.3 l'analyse par UV-visible.....	42
III.4 l'analyse par la photoluminescence.....	47
III.5 la photo-catalyse.....	49
Conclusion générale.....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	

LISTE DES FIGURES

Fig.I.1 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.....	5
Fig.I.2 : La structure ZnS blende.....	7
Fig.I.3 : La structure ZnSWurtzite.....	8
Fig.I.4 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.....	10
Fig.I.5 : Différents aspect du cérium.....	11
Fig.I.6 : Différents aspect du l’erbium.....	12
Fig.I.7 : Aspect du lanthane.....	13
Fig.I.8 : Différents aspect du terbium.....	14
Fig.II.1 : Schéma du principe étapes de procédé sol-gel.....	16
Fig.II.2 : Principe de la méthode spin-coating.....	17
Fig.II.3 : Principe de la méthode dip-coating.....	17
Fig.II.4 : Préparation des lames.....	18
Fig.II.5 : Les différentes solutions après la dilution.....	24
Fig.II.6 : Représentation de la courbe d’étalonnage déterminée.....	25
Fig.II.7 : Schéma représente le principe d’un spectrophotomètre.....	26
Fig.II.8 : Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation.....	27
Fig.II.9 : Détermination l’énergie du gap par la méthode d’extrapolation.....	28
Fig.II.10 : Appareil de FTIR de type Agilent Technologies Cary 630.....	29
Fig.II.11 : Schéma de principe de l’analyse par spectroscopie d’absorption infrarouge.....	30
Fig.II.12 : Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence.....	31
Fig.II.13 : Schéma du montage de spectroscopie de PL.....	32
Fig.II.14 : Position des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs étudiées en photo-catalyse.....	33

Fig. II.15 Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (h k l), θ angle de Bragg...	34
Fig. II.16 Diffractomètre X Pert PRO PANatycal utilisé.....	34
Fig.III.1 Diffractogrammes des solutions solides de ZnS-Ln (0, Ce, Er, La, Tb).....	38
Fig.III.2 Spectres IR des couches minces de ZnS pur et dopé 2%.....	40
Fig.III.3 Spectres IR des couches minces de ZnS pur et dopé 8%.....	40
Fig.III.4 Spectres IR des poudres de ZnS pur et dopé avec PVP.....	41
Fig.III.5 Spectres IR des poudres de ZnS pur et dopé sans PVP.....	42
Fig.III.6 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 2% déposés en cinq couches.....	43
Fig.III.7 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 2% déposés en dix couches.....	44
Fig.III.8 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 8% déposés en cinq couches.....	44
Fig.III.9 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 8% déposés en dix couches.....	45
Fig.III.10 L'énergie du gap à partir de la courbe d'absorbance en fonction de l'énergie.....	45
Fig.III.11 Diagramme de niveau d'énergie schématique pour les défauts dans les nano-cristaux de ZnS.....	48
Fig.III.12 Photoluminescence à 320 nm en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé..	49
Fig.III.13 Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur en présence de PVP.....	50
Fig.III.14 Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur sans PVP.....	51

Fig.III.15 Variation de C/C_0 en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique en présence de PVP..... 52

Fig.III.16 Variation de C/C_0 en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique a l'absence de PVP..... 52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Eléments des groupes II _B et VI _A	6
Tableau. I.2. Caractéristiques des structures blende et wurtzite.....	8
Tableau I.3. Les caractéristiques physico-chimiques du cérium.....	11
Tableau I.4. Les caractéristiques physico-chimiques du l'erbium.....	12
Tableau I.5. Les caractéristiques physico-chimiques du lanthane.....	13
Tableau I.6. Les caractéristiques physico-chimiques du terbium.....	14
Tableau II.1. Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions.....	19
Tableau II.2. Les masses des composés utilisés.....	20
Tableau II.3. Les masses pour différentes compositions des précurseurs.....	21
Tableau II.4 Les masses pour X= 8% de la composition des précurseurs.....	23
Tableau II.5 L'absorbance déterminé sur la série des solutions diluées.....	24
Tableau III.1 Caractéristiques cristallographiques des systèmes ZnS-Ln.....	39
Tableau.III.2 ZnS pur et dopé (2%) déposés en cinq couches.....	46
Tableau.III.3 ZnS pur et dopé (2%) déposés en dix couches.....	46
Tableau.III.4 ZnS pur et dopé (8%) déposés en cinq couches.....	47
Tableau.III.5 ZnS pur et dopé (8%) déposés en dix couches.....	47
Tableau.III.6 Taux de la dégradation des différents composés avec et sans PVP.....	53

Introduction

Introduction générale

Les études menées au cours de ces dernières décennies sur les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de beaucoup de travaux. Les matériaux nano-structurés, sont des structures à l'échelle nanométrique avec des caractéristiques uniques qui ne peuvent pas être obtenues à partir de matériaux classiques macroscopiques, en raison des effets de taille et de surface. Les nanoparticules ont des nouvelles propriétés optiques, électroniques, magnétiques, chimiques et structurelles qui pourraient trouver de nombreuses applications technologiques. Les nano-cristaux à base de semi-conducteurs II-VI sont des candidats performants aux applications Optoélectronique [1,2].

Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur de type n, à gap direct. Ces domaines d'applications sont nombreux et variés grâce à son large gap et une transmittance élevée dans le domaine visible [3]. ZnS est utilisé dans plusieurs dispositifs d'optique et de photoniques [4,5] comme la fabrication des diodes émettrices de lumière UV, les dispositifs photovoltaïques [4,6] ou les produits phosphorescents [7]. ZnS est aussi utilisé comme Filtre optique [8] et catalyseur [8,9], grâce à ces propriétés diélectriques et photo catalytiques.

Pour ces raisons, nous avons choisi le sulfure de zinc comme matériau d'étude.

Pour une optimisation de ces propriétés optiques et photo-catalytiques de ZnS, son dopage avec des terres rares a été étudié.

Dans ce travail, deux méthodes ont été utilisées pour la préparation de ZnS et de ZnS dopé:

- La méthode sol gel. Les dépôts des couches minces ont été effectués par spin coater.
- La méthode de Co-précipitation.

Nous avons divisé ce mémoire en trois chapitres comme suit :

❖ Chapitre 1

En premier temps, nous avons présenté quelques notions de base sur les semi-conducteurs particulièrement le ZnS et ces avantages, par la suite nous nous sommes intéressés aux généralités et propriétés des terres rares (La^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}) et leur utilisation ;

❖ Chapitre 2

Ce chapitre comporte deux grandes parties, la première partie est consacrée aux deux méthodes de préparation des couches minces de ZnS pur et dopé par l'utilisation de la voie chimique, à savoir la méthode sol gel et la méthode de Co-précipitation. Dans la deuxième partie, nous avons exploré les différentes techniques de caractérisation structurales et optiques ;

❖ Chapitre 3

Dans ce dernier chapitre, nous avons regroupé les résultats de caractérisation des couches et des poudres du ZnS obtenus par les méthodes citées dans le deuxième chapitre, ainsi que leur discussion.

Et pour terminer, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des principaux résultats obtenus lors de ce travail.

Chapitre I

Recherche bibliographique
Les semi-conducteurs et les
terres rares

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.1 Les semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont considérés comme des isolants au zéro absolu qui conduisent l'électricité de façon limitée à température ambiante. Ils peuvent être dopés grâce à des impuretés pour améliorer leurs propriétés électriques [10,11]. La figure 1 représente les Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux (isolant, semi-conducteur, métal).

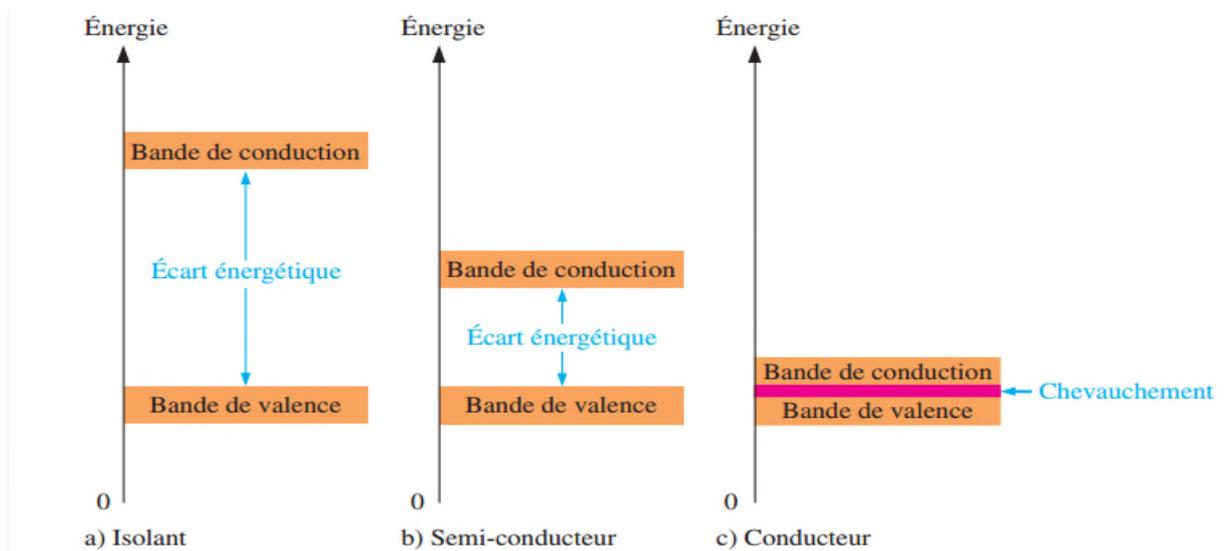


Fig.I.1 Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

Les semi-conducteurs sont classés selon leur composition chimique. Il existe des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), qui appartiennent au groupe IV du tableau périodique. Il existe également des semi-conducteurs composites, binaires, ternaires, quaternaires, voire quinaires, respectivement constitués de deux, trois, quatre ou cinq espèces chimiques différentes. Parmi les alliages binaires, les semi-conducteurs appartenant au Groupe II-VI représente une classe de matériaux très importante [10,11] :

- Sulfure de cadmium (CdS).
- Sélénure de cadmium (CdSe).

- Tellure de cadmium (CdTe).
- Sulfure de mercure (HgS).
- Oxyde de zinc (ZnO).
- Sulfure de zinc (ZnS).
- Sélénure de zinc (ZnSe).
- Tellure de zinc (ZnTe).

Ces matériaux résultent de l'association des atomes des colonnes II et VI du tableau périodique des éléments chimiques (Tableau I.1).

Tableau I.1 éléments des groupes II_B et VI_A.

II_B	Zn ³⁰	Cd ⁴⁸	Hg ⁸⁰	Unb ¹¹²	
VI_A	O ⁸	S ¹⁶	Se ³⁴	Te ⁵²	Po ⁸⁴

Ces atomes possèdent deux électrons de valence sur leur dernières orbitales S contre deux et quatre sur les orbitales S et P respectivement. Les atomes sont hybridés Sp³ et la liaison est covalente (dative) [12].

Exemple: [Zn] = [Ar] 4S² , [S] = [Ne] 3S² 3P⁴

I.1.2 Le semi-conducteur ZnS

Le sulfure de zinc est composés de cation de zinc et d'anion de sulfure en proportion stœchiométrique de formule ZnS. Ce dernier est un semi-conducteur optique de type II-VI qui existe sous deux formes cristallines: la blende (cubique) et la wurtzite (hexagonale) [13], il a un large gap direct, dont l'énergie 3,5eV pour la structure hexagonale [14] et 3,7eV pour la structure cubique [15]. Son indice de réfraction n=2,35 [16] et son transmittance dans la gamme visible est élevé [15].

I.1.3 La structure cristallographique de ZnS [17, 18, 19].

Les semi-conducteurs de la famille II-VI cristallisent dans deux structures possibles: la blende cubique (Fig. I.2) qui est la plus stable et la wurtzite hexagonale (Fig. I.3).

I.1.3.a. La structure blende :

Dans cette structure, la maille de bravais contient quatre atomes de Zn^{2+} dans les coordonnées : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes de S^{2-} dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

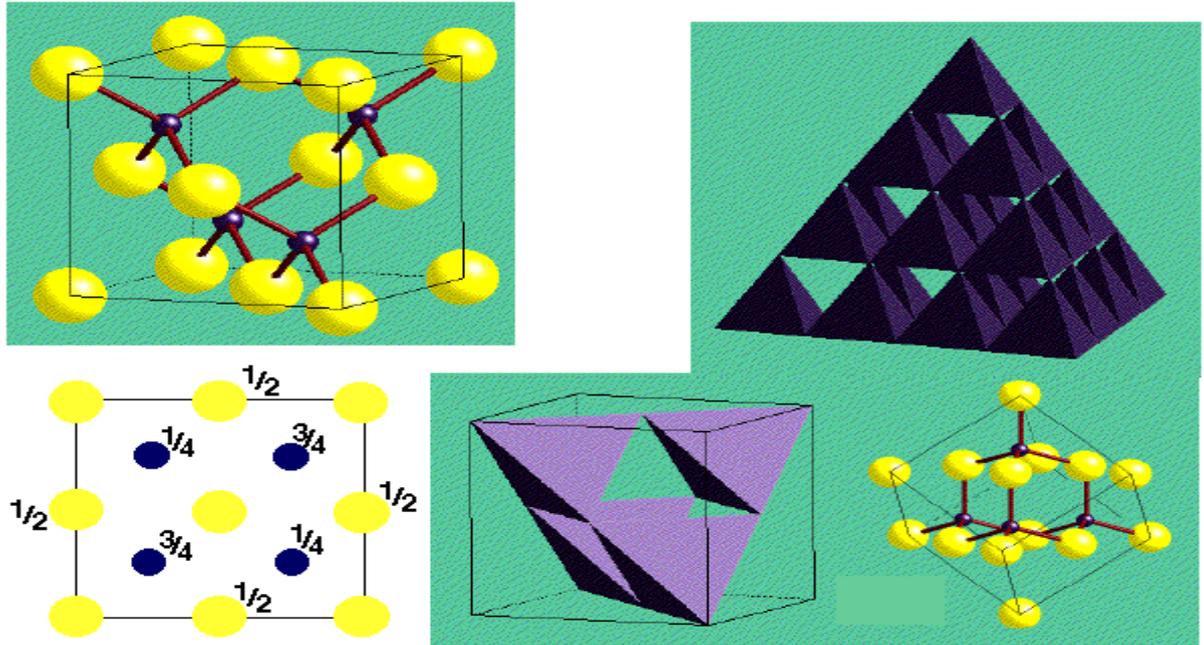


Fig.I.2 : la structure ZnS blende.

I.1.3.b. La structure wurtzite :

Dans la wurtzite hexagonale chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les atomes de Zn^{2+} occupent les positions : $(0,0,3/8)$; $(2/3,1/3,7/8)$ et pour les atomes de S^{2-} , $(0,0,0)$, $(2/3,1/3,1/2)$ si on considère l'origine sur l'anion (S^{2-}) et l'atome de Zn^{2+} est lié au quatre atomes de S^{2-} disposés aux sommets d'un tétraèdre.

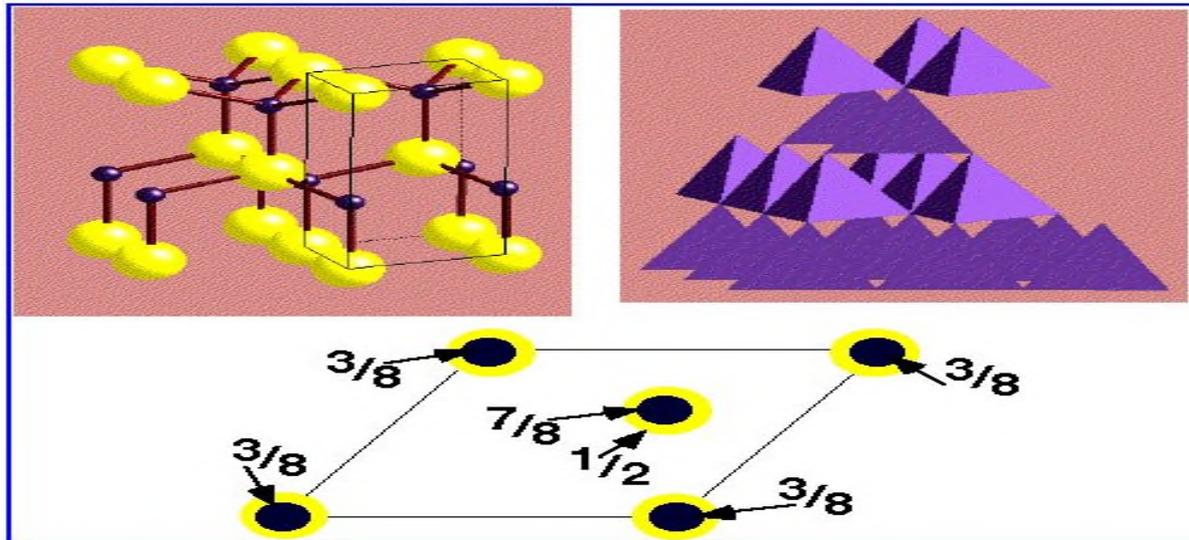


Fig.I.3 : la structure ZnS Wurtzite.

Tableau. I.2. Caractéristiques des structures blende et wurtzite.

Structure	Blende	Wurtzite
Motif formulaire	ZnS	ZnS $Z'=2$
Motif périodique	ZnS $Z=4$	Zn_2S_2 $Z=1$
Groupe spatial	F43m	$P6_3mc$
Densité massique	$\rho = 4,10 \text{ g.cm}^{-3}$	$\rho = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$
Compacité	$\tau = 0,702$	$\tau = 0,702$
Maile et mode de réseau	Cubique FC, $a = 5.409 \text{ \AA}$	HC, $a=b= 3,811\text{\AA}$, $c = 6,234 \text{ \AA}$
Indice coordinence	$[Zn^{2+}] = 4$, $[S^{2-}] = 4$	$[Zn^{2+}] = 4$, $[S^{2-}] = 4$
Distance d'équilibre	$d_{C-C} = R_c + R_a = (\sqrt{3}/4) a$ $(r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$	$d_{C-C} = R_c + R_a = (3/8) c$ $(r_{Zn^{2+}} = 0,74\text{\AA}$, $r_{S^{2-}} = 1,84 \text{ \AA})$

I.1.4 Les propriétés générales de ZnS

I.1.4.a les propriétés optiques

L'augmentation de l'énergie de gap du ZnS (3,65 eV) [20], dû à la transparence optique de ce dernier dans les régions visible du spectre solaire, le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet [21]. ZnS est transparent au-dessous du

niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions entre 400 nm et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie

I.1.4.b les propriétés électrique

Le ZnS en générale est un semi-conducteur extrinsèque de type n [22] qui est caractérisé par la forte concentration en électron qui est la conséquence de la grande conductivité des couches de sulfure pures. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts chimique dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [23].

I.1.5. Les avantages principaux de ZnS

- Non toxique pour l'environnement.
- Bonne stabilité thermique [10].
- Haute mobilité électronique [10].
- Haute constante diélectrique [16].
- Indice de réfraction élevé [16].
- La stabilité de cristal (module de cisaillement très grande par rapport aux ZnSe et GaAs).

I.1.6. Les applications de ZnS

- la fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques [4].
- Photonique [24].
- Optique [4].
- Photo catalyseur [9].
- Tube cathodique [25,26].
- Filtres optiques [8].
- Photo luminescence [27].
- Electro luminescent [28].
- Comme réflecteur [29].
- Produits phosphorescents [7].

- comme des moniteurs de PC.

I.2 Généralités sur les terres rares

I.2.1. Les terres rares

Les terres rares sont les dix-sept éléments chimiques métalliques dans le tableau périodique de Mendeleïev (Fig. I.4), qui rassemblent quinze lanthanides et deux éléments : le scandium et l'yttrium. Les terres rares sont subdivisées en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre côté les terres rares lourdes qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium [30].

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : « terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités [30].

atomic number																					
Symbol																					
standard atomic weight																					
1 H 1.007 - 1.009																	2 He 4.002				
3 Li 6.938 - 6.967	4 Be 9.012															5 B 10.80 - 10.82	6 C 12.00 - 12.02	7 N 14.00 - 14.01	8 O 15.99 - 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															13 Al 26.98	14 Si 28.08 - 28.09	15 P 30.97	16 S 32.05 - 32.06	17 Cl 35.44 - 35.46	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38(2)	31 Ga 69.72	32 Ge 72.62	33 As 74.92	34 Se 78.96(2)	35 Br 79.90	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94(2)	43 Tc 101.1	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3				
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 - 71 Lanthanoids	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 - 103 actinoids	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn										
Lanthanoids		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.9	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.9					
Actinoids		89 Ac	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

Fig.I.4: Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.

I.2.2.Cérium

Le cérium (Ce) a été découvert en 1803 par Klaproth, Berzelius et Hisinger. Du cérium presque pur a été obtenu pour la première fois par Mosander en 1825. Le tableau suivant donne les caractéristiques physico-chimiques.

Tableau I.3. Les caractéristiques physico-chimiques du cérium.

Symbole	Ce
Numéro atomique	58
Masse atomique	140,116 u
Groupe, période, bloc	L/A, 6, f
Densité	6,77 g.cm ⁻³
Point de fusion	799 °C
Point d'ébullition	3443 °C

Métal argenté malléable, le cérium ressemble visuellement au fer et s'oxyde rapidement à l'air comme l'un de ses voisins dans le tableau périodique, le lanthane. Le cérium liquide affiche une densité plus importante que le cérium solide. Il est le plus abondant par rapport aux autres terres rares. En effet, son abondance est comparable à celle du cuivre [31].



Fig. I.5 : Différents aspect du cérium.

I.2.3. L'erbium

Découvert en 1842 par Mosander, l'erbium a été isolé sous forme d'oxyde en 1905 par Urbain et James. Quant à l'extraction du métal pur, elle date de 1934.

Tableau I.4. Les caractéristiques physico-chimiques du l'erbium.

Symbole	Er
Numéro atomique	68
Masse atomique	167,259 u
Groupe, période, bloc	L/A, 6, f
Densité	9,066 g.cm ⁻³
Point de fusion	1529 °C
Point d'ébullition	2868 °C

De couleur grise, l'erbium est aussi malléable et ductile que la plupart des autres lanthanides. Exposé à l'air sec, il s'oxyde plus lentement que les autres terres rares [31].



Fig.I.6 : Différents aspect du l'erbium.

I.2.4. Lanthane

L'isolation du lanthane sous forme d'oxyde est attribuée à Mosander en 1839. Le Lanthane presque pur sera préparé en 1923.

Le lanthane se présente sous forme de métal gris argenté malléable et ductile, comme le sodium. Il est assez mou pour être divisé avec une lame. Il s'oxyde aussi bien à l'air que dans l'eau [31].

Tableau I.5. Les caractéristiques physico-chimiques du lanthane.

Symbole	La
Numéro atomique	57
Masse atomique	138,905 U
Groupe, période, bloc	3, 6, F
Densité	6,145 g.cm ⁻³
Point de fusion	920 °C
Point d'ébullition	3464 °C



Fig.I.7 : aspect du lanthane.

I.2.5.terbium

Le terbium a été découvert par Mosander en 1843 en tant qu'impureté dans l'oxyde d'yttrium. Il a été isolé sous sa forme pure uniquement dans les années 2000, grâce aux techniques d'échange d'ions.

Le terbium est malléable, ductile et plus mou que la plupart des lanthanides. Ce métal gris est stable à l'air se présente sous deux formes allotropiques. Un changement de phase est observé à 1289 °C [31].

Tableau I.6. Les caractéristiques physico-chimiques du terbium.

Symbole	Tb
Numéro atomique	65
Masse atomique :	158,93 u
Groupe, période, bloc	L/A, 6, f
Densité	8,23 g.cm ⁻³
Point de fusion	1356 °C
Point d'ébullition :	3230 °C

**Fig.I.8 :** Différents aspect du terbium.

I.2.6 .Applications de quelques terres rares [30, 32,33]

Elément	Principales Utilisations
Lanthane (La)	Batterie nickel-métal hydrure, stockage de l'hydrogène, Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores.
Cérium(Ce)	Agent chimique oxydant; colorant jaune des verres et des céramiques, décoloration du verre, craquage des hydrocarbures, Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre.
Terbium(Tb)	Luminophores verts : lampes fluo compactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV, lasers.
Erbium(Er)	Lasers infrarouges (dentisterie), colorant rose des verres et des céramiques, fibres optique.

Chapitre II

***Procédures expérimentales
et
Méthodes de caractérisation***

II.1. Sol-gel

II.1.1. Technique Sol-gel

La synthèse sol-gel a été faite pour la première fois, celle de la silice, en 1845 par le français J.J. EBELMEN, mais le procédé sol-gel a été démarré réellement à la fin des années 1930 dans l'industrie verrière [33,34]. Ensuite il s'est appliqué aux oxydes en générales. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1936. L'appellation sol-gel est une contraction des termes «solution-gélification».

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux (verres, céramiques, composés hybrides, organo-minéraux) à partir de précurseur en solution liquide, ce procédé a été utilisé dans divers domaines, le plus courant c'est pour la réalisation des dépôts en couches minces [35].

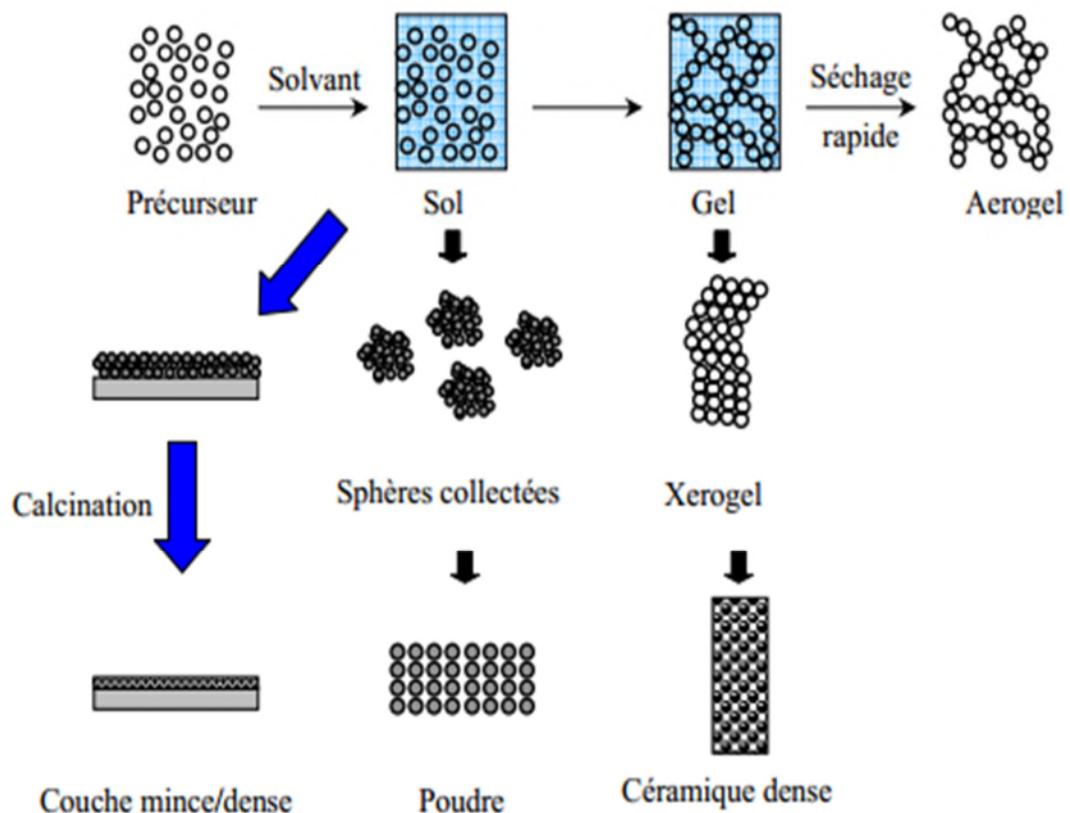


Fig. II.1 : schéma du principe étapes de procédé sol-gel [33].

Parmi les avantages les plus significatifs de cette technique :

- ❖ La très grande pureté et l'homogénéité des solutions grâce à ces différents constituants qui sont mélangés à l'échelle moléculaire [36].
- ❖ Permet d'élaborer des verres à basses températures sans passer par la fusion [34].
- ❖ Permet de réaliser des films et des couches minces par différentes méthodes (dip-coating, spin-coating).

Deux manières pour réaliser le dépôt des films et des couches minces :

- ❖ **Le spin-coating** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat (lame de verre...), mis en rotation à une vitesse nécessaire pour étaler le gel ou le sol sur le substrat [37].

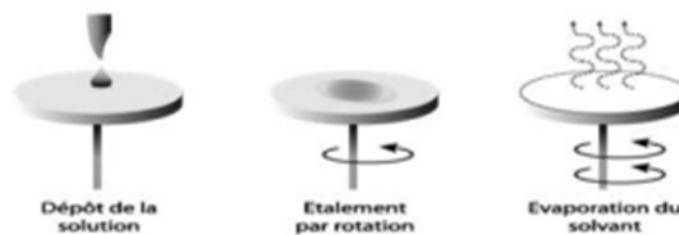


Fig. II.2 : principe de la méthode spin-coating [37].

- ❖ **Le dip-coating** : consiste à tremper le substrat dans une solution à déposer et le retirer avec une vitesse constante [37].

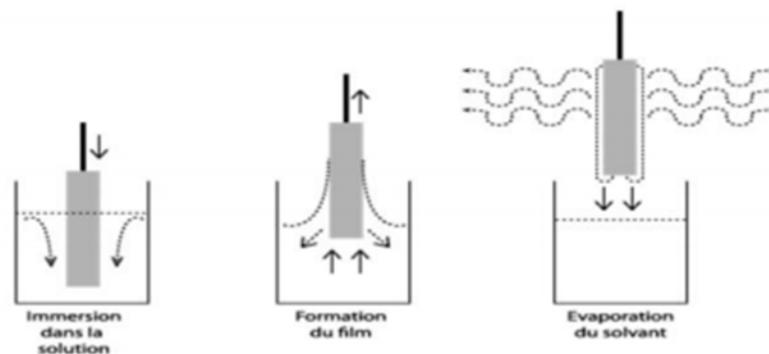


Fig. II.3 : principe de la méthode dip-coating [37].

II.1.2. Expérimentation

II.1.2.1. Nettoyage de substrat

Dans notre travail on a élaboré les couches minces de sulfure de zinc pur et dopé sur les substrats en verres. Le choix de verre comme un substrat de dépôt a été fait en raison de sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans UV-visible, aussi à cause qu'il minimise les contraintes à l'interface couche-substrat et la bonne dilatation thermique, bien sûr aussi en raison économique.

Le nettoyage des lames est une étape très importante qui due à des bonnes résultats, alors on a utilisé des lames de format (25*10*1) mm qui sont obtenues par coupeur des plaques de verre à l'aide d'un stylo à pointe de diamant.



Fig. II.4 : Préparation des lames.

Les étapes qu'on a utilisées pour le nettoyage de ces lames sont :

1. Immersion les lames de verre dans un bain d'acide dilué (HCl) pendant 24h.
2. Nettoyage avec de savon liquide.
3. Rinçage avec l'eau distillée.
4. Nettoyage avec l'éthanol dans des tubes en utilisant un bain ultrason pendant 15 min.
5. Rinçage avec l'eau distillée.
6. Nettoyage à nouveau avec l'acétone dans un bain ultrason pendant 15 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés.
7. Laisse à sécher à l'aire libre dans une boîte pour éviter la contamination par la poussière.

On évite toujours pendant la manipulation de toucher la surface de dépôt pour une bonne adhérence du matériau déposé sur le substrat.

II.1.2.2. Préparation des solutions

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

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

Produits utilisé	Leurs Formules chimiques	Leurs concentrations	Leurs rôles	Noms du fabricant
Acétates de zinc di hydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0,1M	Source de (Zn^{2+})	BIOCHEM Chemopharma
Thio-urée	$SC(NH_2)_2$	0,3M	Source de (S^{2-})	SIGMA-ALDRICH
Triéthanolamine (TEA)	$(C_2H_5OH)_3$	20 gouttes	Complexant	SIGMA-ALDRICH
Propanol-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	0,1M	Solvant	SIGMA-ALDRICH
Sulfate de Cérium (III) octa-hydrate	$Ce_2S_3O_{12} \cdot 8H_2O$	0,1M	Source de (Ce^{3+})	BIOCHEM Chemopharma
Acétate de l'Erbium(III) hydraté	$Er(CH_3COO)_3 \cdot XH_2O$	0,1M	Source de (Er^{3+})	BIOCHEM Chemopharma
Nitrates de lanthane(III) hexa- hydraté	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1M	Source de (La^{3+})	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de Terbium(III) hexa-hydrate	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1M	Source de (Tb^{3+})	BIOCHEM Chemopharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	/	Ajuster le pH	SIGMA-ALDRICH

- **Préparation de ZnS pur**

On a utilisé la formule ci-dessous pour calculer les masses des différents composés utilisés dans cette préparation :

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

m : la masse de composé.

c : la concentration.

M : masse molaire.

V : volume.

Ce tableau présente les masses calculées des différents composés utilisés.

Tableau. II.2. les masses des composés utilisés

Composé	Masse
Acétate de zinc (0,1M)	0,349 g
Thio-urée (0.3M)	0,4567 g

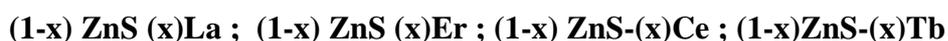
Mode opératoire

On fait dissoudre dans un bécher de 50 ml une masse de 0,349 g de l'acétate de zinc (source de Zn^{2+}) dans 20 ml de propanol-1- (0,1M). On met notre solution sous l'agitation sur une plaque agitatrice magnétique pendant 30 minutes, la solution devient blanchâtre. Après on ajoute 20 gouttes de TEA. Ensuite à l'aide d'une solution de soude NaOH (3M) on ajuste le pH jusqu'à pH= 12, une fois le pH est stabilisé on ajoute une deuxième solution qui est préparée par une dissolution d'une masse de 0,4567 g de thio-urée dans 20 ml de propanol-1- . On remarque que la solution est transparente, on la laisse sous l'agitation pendant 2 heures avant que se repose 24 heures pour le dépôt en couches minces.

Remarque : Pendant tout la manipulation la préparation de la solution se faite toujours sous l'agitation.

- **Préparation de ZnS dopé :**

On a utilisé quatre types de dopants tels que lanthane (La^{3+}), l'erbium (Er^{3+}), terbium (Tb^{3+}) et cérium (Ce^{3+}), du but d'améliorer les propriétés optiques de ZnS . Pour les calculs des masses de ZnS dopés on a utilisé ces formules :



$$\text{Avec : } x = 2\% \text{ et } x = 8\% \quad \text{Et} \quad m'_{\text{ZnS}}=(1-x)*m_{\text{ZnS}}$$

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

Pour le mode opératoire c'est le même que celui de ZnS pur. Ce tableau représente les masses pour des différentes compositions des précurseurs.

Tableau. II.3. les masses pour différentes compositions des précurseurs.

Composé	(1-x) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $2\text{H}_2\text{O}$	(x) $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ $8\text{H}_2\text{O}$	(x) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ $6\text{H}_2\text{O}$	(x) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $6\text{H}_2\text{O}$	(x) $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ XH_2O
M (g/mol)	219,5	712,55	453,03	433,01	433,39
C (M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
m(g)	0,439	1,4251	0,9060	0,8661	0,68878
V (ml)	20	20	20	20	20
m(g) x= 2 %	0,43022	0,02850	0,01812	0,01732	0,0137756
m(g) x= 8 %	0,40388	0,11401	0,07248	0,06928	0,0551024

II.1.2.3.Elaboration des couches minces par le spin coating :

Dans cette dernière étape pour élaborer des couches minces, on a utilisé une méthode de dépôt par le spin coating d'une marque HOLMARC.

Après 24h de repos de notre solution, on fixe le substrat qui est la lame de verre dans le spin coating et on évite de la toucher dans l'espace de dépôt, on commence à verser des

gouttes de la solution préparé sur le substrat et on lance une rotation d'une vitesse égale à 2000 tours par minute de but de déposer le sol sur le substrat, après chaque dépôt, on la laisse séché à une température $T = 150^{\circ}\text{C}$ dans une étuve de type Vecstar ltd pendant 10 min, à chaque fois on répète la manipulation jusqu'à la réalisation des échantillons de cinq couches et dix couches pour le ZnS pur et ZnS dopé.

II.2. La Co-précipitation

II.2.1. Principe de la méthode

La Co-précipitation est une méthode très performante par rapport aux autres méthodes de la chimie douce (sol-gel, la décomposition des précurseurs...), grâce à ces avantages [38] tels que : haute pureté et homogénéité des produits, nécessitant pas de solvant organique, faible traitement thermique. Elle peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en relation avec d'autres éléments [39], elle permet d'obtenir des poudres à des tailles des grains à l'échelle nanométriques [40]. Le dopage par cette méthode est très efficace pour améliorer les résultats de dopage ionique.

II.2.2. Expérimentation

II.2.2.1. Préparation des solutions

✓ Produits utilisés

- Acétates de zinc di hydratée ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de (0,4M).
- Sulfure de sodium (Na_2S) de (0,4M).
- Acétate de l'Erbium(III) hydraté ($\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) de (0,4M).
- Sulfate de Cérium (III) octa-hydrate ($\text{Ce}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) de (0,4M).
- Nitrates de lanthane(III) hexa- hydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de (0,4M).
- Nitrate de Terbium(III) hexa-hydrate ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de (0,4M).
- Polyvinylpyrrolidone PVP ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$) de (0,1M).
- L'eau di-ionisée.

✓ Préparation de ZnS pur

❖ Préparation avec utilisation de PVP

Pour la préparation de ZnS pur, on a utilisé un mélange de trois solutions :

- S1 : on met 3,512 g d'acétate de zinc de (0,4M) dans 40ml d'eau di-ionisée.
- S2 : on met 5g de PVP(C₆H₉NO) (0,1M) dans 20mld'eau di-ionisée.
- S3 : on met 1,2486 g deNa₂S (0,4M) dans 40ml d'eau di-ionisée.

Remarque : on met chacune des 3 solutions sous agitation jusqu'à la dissolution totale des poudres.

Dans un bécher de 100ml, on met la S1 après l'ajoute 2 ml de PVP (S2) gouttes à gouttes sous agitation pendant 1 heures. Ensuite on ajoute la S3 de Na₂S. On la laisse sous l'agitation pendant 3heures, on remarque la formation d'un précipité blanc. La solution est filtrée puis lavée avec de l'éthanol et de l'eau di-ionisée trois fois. L'échantillon est séché dans l'étuve pendant 3heures à 80°C pour éliminer les produits organiques adsorbés.

❖ Préparation sans utilisation de PVP

On met une solution qui contient 3,512 g d'acétate de zinc de (0,4M) dans 40ml d'eau di-ionisée dans un bécher de 100ml sous l'agitation pendant 1 heure. Ensuite on ajoute une solution de Na₂S d'une masse 1,2486 g de (0,4M) dans 40ml d'eau di-ionisée. On la laisse sous l'agitation pendant 3heures, on remarque la formation d'un précipité blanc. La solution est filtrée puis lavée avec de l'éthanol et de l'eau di-ionisée trois fois.

✓ Préparation de ZnS dopé :

Pour le protocole expérimental c'est le même que celui de la préparation de ZnS pur, juste on a préparé ZnS dopé (avec PVP et sans PVP) par les différents dopants tels que lanthane (La³⁺), l'erbium(Er³⁺), terbium(Tb³⁺) et cérium (Ce³⁺) avec une concentration x= 8% Et pour calculer les masses on a utilisé cette formule :



II.2.3.Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du colorant de méthyle orange dans l'eau distillé de concentration 0.01 g/l, nous avons préparé une série des solutions de concentrations variant de (1/10) par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible d'une marque SCHUMADZU UV 180. Nous

établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert. La figure (Fig. II.5) représente les différentes solutions après les dilutions.

Tableau. II.4. les masses pour $X= 8\%$ de la composition des précurseurs.

Composé	(1-x)	(x)	(x)	(x)	(x)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ 2H ₂ O	Ce ₂ S ₃ O ₁₂ 8H ₂ O	Tb(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	Er(CH ₃ COO) ₃ XH ₂ O
M (g/mol)	219,5	712,55	453,03	433,01	344,39
C (M)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
m(g)	3,5121	11,4008	7,24848	6,92816	5,5102
V (ml)	40	40	40	40	40
m(g) x= 8 %	3,23104	0,91206	0,5798	0,5542	0,4408



Fig. II.5 les différentes solutions après la dilution (MO).

- la courbe d'étalonnage déterminée

Tableau. II.5. l'absorbance déterminé sur la série des solutions diluées.

V (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A (nm)	0,077	0,169	0,252	0,337	0,425	0,501	0,601	0,687	0,783	0,848

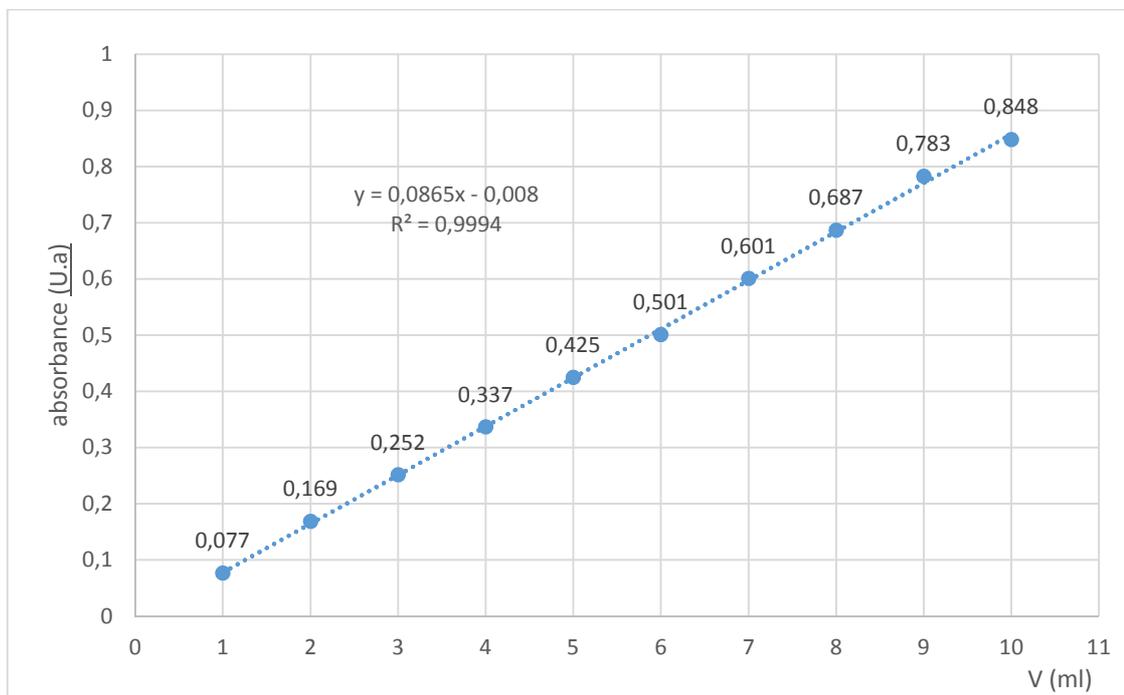


Fig. II.6 représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.

Equation courbe : $y = 0,0865x - 0,008$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9994$.

II.3. Techniques de caractérisation de ZnS

Dans cette partie on a présenté les principales techniques de caractérisation mises en œuvre pour la caractérisation de nos couches et nos poudres. Pour les couches minces on a utilisé les méthodes de caractérisation optique tels que : UV-visible, infrarouge, la photoluminescence et pour les poudres on a utilisé la photo-catalyse et l'infrarouge.

II.3.1. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse dont l'intervalle comprise entre 190 nm et 1100 nm avec un domaine qui est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées : proche UV (190-400 nm), visible (400-700 nm) et proche infrarouge (700-1100 nm), elle permet de déterminer : l'épaisseur des films, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'énergie du gap (la largeur de la bande interdite), l'indice de réfraction.

Les molécules qui possèdent un spectre dans le domaine UV-visible sont celles qui peuvent absorber des photons.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction des radiations lumineuses (UV ou visible) émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée par l'échantillon et le reste sera transmis. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules à cause de l'énergie absorbée par un ou plusieurs électrons, ces derniers sautés d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 nm à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 nm et 350 nm [41]. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure (Fig. II.7).

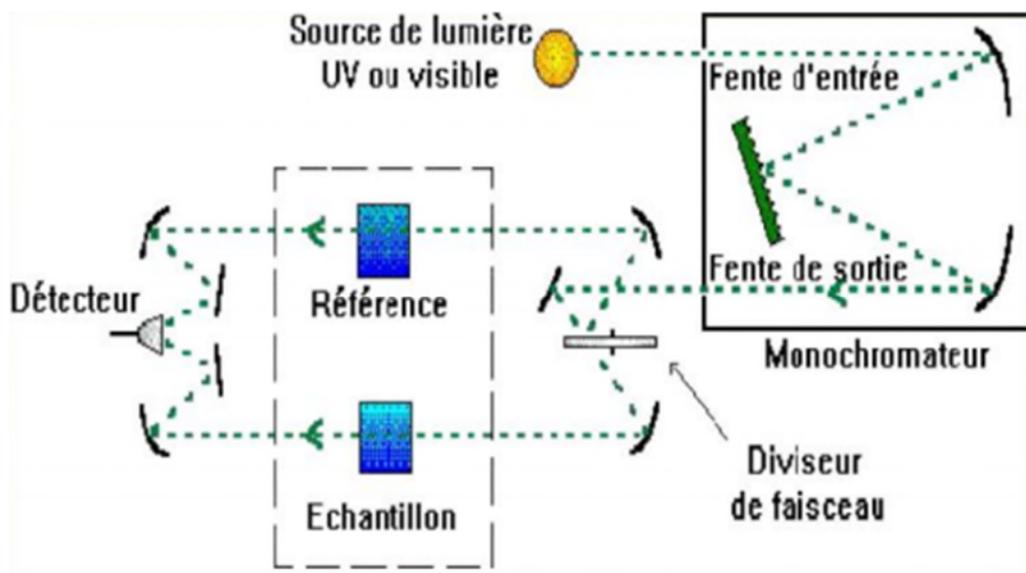


Fig. II.7 Schéma représente le principe d'un spectrophotomètre [49].

Dans notre cas on a utilisé pour la caractérisation optique des couches minces de ZnS (transmittance, absorbance, l'énergie du gap) un spectromètre à double faisceau d'une marque SCHUMADZU UV 1800. La figure ci-dessous (Fig. II.8) représente le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation.



Fig. II.8 le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation.

➤ **La loi de l'absorbance de la lumière par le spectrophotomètre**

a. La loi de Beer-Lambert [42, 43].

$$A = -\log(T) = \epsilon l C$$

A : absorbance.

T (%) : est la transmission avec $T = (I/I_0)$.

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

b. Le coefficient d'absorption

Pour calculer le coefficient d'absorption, nous avons utilisé la formule de Bouguer- Lambert Beer [44, 46]

$$T = e^{-\alpha d}$$

T (%) : est la transmission.

α : Coefficient d'absorption molaire (cm^{-1}).

d : Epaisseur de la couche (cm).

Si l'épaisseur de la couche est connue on peut déterminer le coefficient par cette relation [45]:

$$\alpha = (1/d) \text{Ln} (100/T)$$

c. Détermination de gap optique

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ est donné par [47, 48] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g)$$

B : Constante.

E_g : Gap optique en (eV).

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (Fig. II.9).

On a utilisé ce graphe pour la détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.

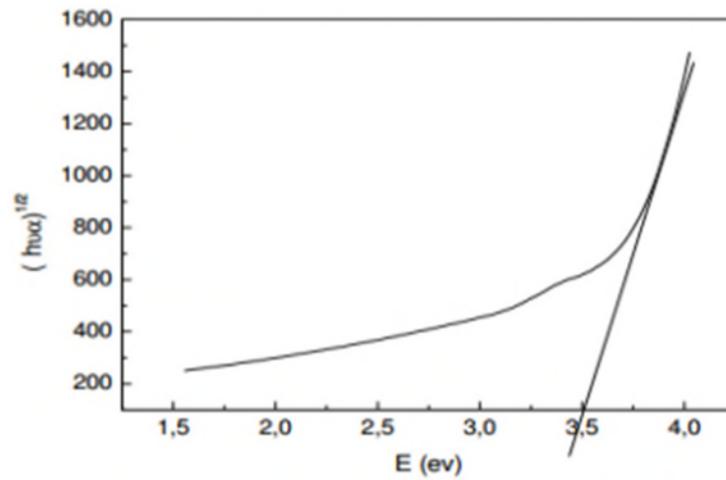


Fig. II.9 Détermination l'énergie du gap par la méthode d'extrapolation [48].

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour notre étude, nous avons choisi un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type Agilent Technologies Cary 630 SHIMADZU. Dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[400 \text{ cm}^{-1} \text{ - } 4000 \text{ cm}^{-1}]$ 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.



Fig. II.10 Appareil de FTIR de type Agilent Technologies Cary 630.

Les avantages principaux de cet appareil : permet de donner des informations sur la nature des liaisons chimiques, identification des composés et des groupements

fonctionnels. La figure (fig. II.11) représente un Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).

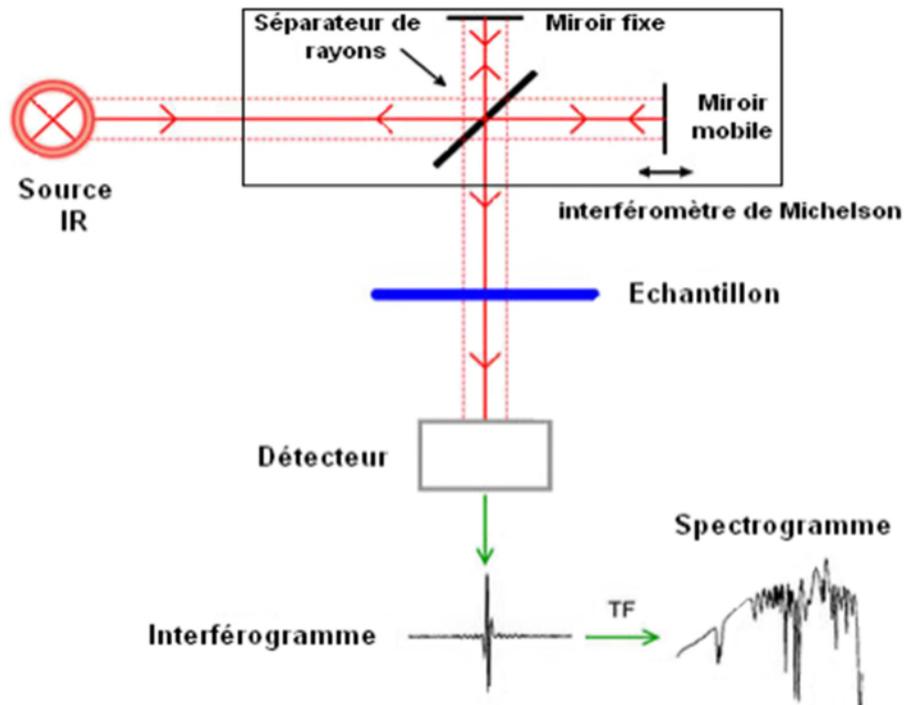


Fig. II.11 Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [50].

Dans ce type d'appareillage, 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 arrive sur la séparatrice. La radiation de la source est alors divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'ondes d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble de ces interférences positives et négatives

transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme à partir duquel le spectre est calculé par transformée de Fourier [50].

II.3.3. la photoluminescence

La photoluminescence est une technique très efficace qui a connu depuis les années 70, permettant d'obtenir des résultats satisfaisants sur les semi-conducteurs et les isolants serve à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides et leurs niveaux d'impureté. Elle est basée sur l'excitation d'un matériau par un photon. Plusieurs types de luminescence qui existe selon la source d'excitation :

- La photoluminescence qui résulte d'une excitation lumineuse.
 - L'électroluminescence est la lumière émise par un corps excité.
 - La catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons.
 - La chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.
 - La triboluminescence est due à une excitation mécanique (frottement, écrasement).
- **Le principe de phénomène de la photoluminescence**

La figure ci-dessous (Fig. II.12) représente un schéma de principe de phénomène de la photoluminescence à trois niveaux 0, 1 et 2.

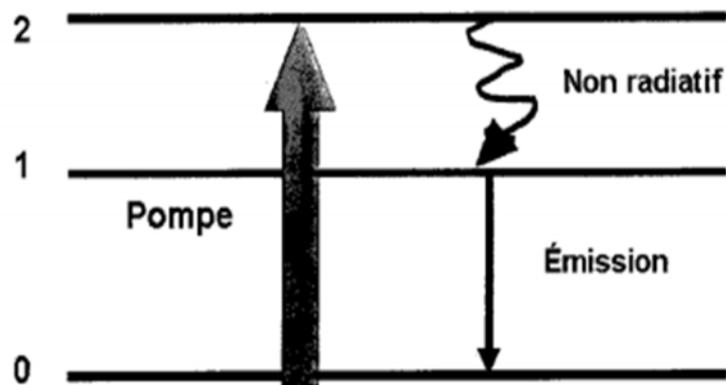


Fig. II.12 Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence [51].

Un faisceau de lumière intense, accordé avec la transition $0 \rightarrow 2$, excite le système. Des électrons sont alors promus sur le niveau 2. Ces électrons relaxent

jusqu'au niveau 1. Enfin, ces électrons retournent vers le niveau 0 en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 0. On observe alors une émission appelée photoluminescence, à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice. Il est possible que les électrons retournent directement du niveau 2 vers le niveau 0 en émettant des photons d'énergie égale à celle de la transition $0 \rightarrow 2$ [51]. La représentation de Schéma du montage de spectroscopie de PL est sur la figure (Fig. II.13).

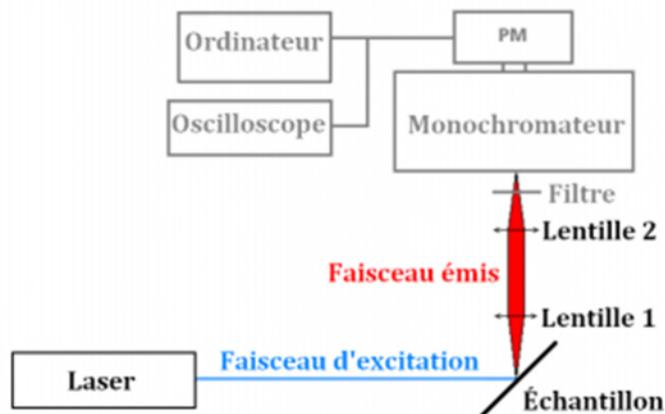


Fig. II.13 Schéma du montage de spectroscopie de PL [52].

II.3.4. la photo-catalyse

La photo-catalyse est un procédé qui c'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. Grace aux propriétés photo-catalytiques des semi-conducteurs, on peut les utilisés comme des photo-catalyseurs pour des applications de dépollution (photo-catalyse) [53]. Les photo-catalyseurs les plus employés sont les semi-conducteurs ayant une large bande interdite (l'énergie du gap) qui se sont souvent les oxydes ou les sulfures (TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS), la photo-catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un semi-conducteur en générale [54].

➤ **Avantages de la photo-catalyse**

- C'est une technologie non sélective.
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

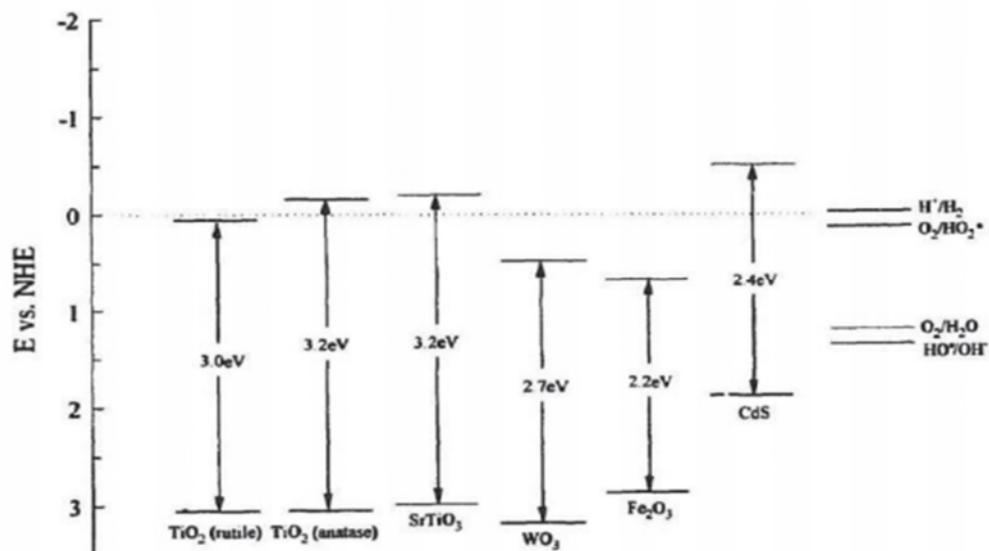


Fig. II.14 Position des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs étudiées en photo-catalyse [55].

II.3.5 Diffraction de rayons X (DRX)

Le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal a été fait en 1912 par Max Vonlaune et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich.

Le principe de cette technique c'est basé, lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement X, ce dernier est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l ; l et n : nombre entier. Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ .

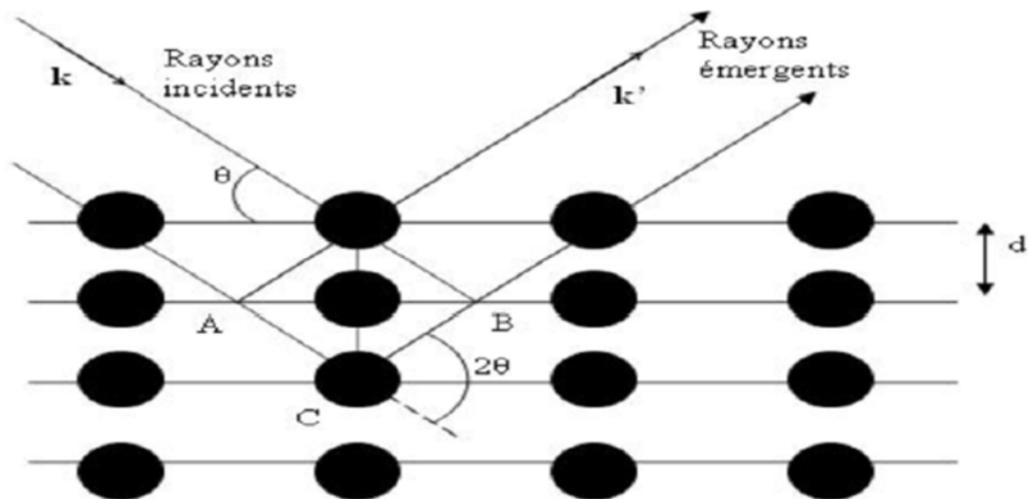


Fig. II.15 Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) , θ angle de Bragg [56].



Fig. II.16 Diffractomètre X Pert PRO PANalytical utilisé.

Pour calculer la taille des grains et les contraintes, en utilisant les formules suivantes :

$$\mathbf{D} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad ; \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

D : La taille des cristallites en Å.

ε : La contrainte exprimée en %.

β : La largeur à mi- hauteur exprimé en radian.

θ : La position du pic de diffraction considéré en degré.

Chapitre III

Résultats et discussions

La partie résultat et discussion va porter sur :

- ✓ L'étude des propriétés optique des couches minces ZnS-A (A=La, Ce, Er, Tb) élaborer par voie sol gel.
- ✓ L'étude des propriétés photo-catalytiques sur les mêmes systèmes élaborés par la méthode de Co-précipitation.

III.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 représente les diffractogrammes des poudres des solutions solides ZnS-Ln (0, Ce, La, Er, Tb) élaborées dans une matrice organique (PVP). Les spectres montrent des pics de diffraction situés aux angles 2θ 28,845 ; 47,797 et 56,418. Toutes les phases ont été indexées par isotypie avec le ZnS cubique (fiche JCPDS N°.01-080-0020). Les phases obtenues sont pures, aucun pic autre que ceux de ZnS ou de l'un des lanthanides n'a été obtenu. Ceci veut dire que les terres rares ce sont bien substituées à Zn. Pour le système ZnS-Ce, deux pics de faibles intensités apparaissent à 14,81° et 16,22° en 2θ et qui peuvent être attribués au sulfate de cérium ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$).

L'élargissement des raies de diffraction est en rapport avec la taille nanométrique des particules élaborées. Ceci est confirmé par le calcul.

Le tableau III.1 donne les caractéristiques cristallographiques de ses systèmes ZnS-Ln pour le plan (111) telles que la largeur à mi-hauteur (WHFM), la taille des cristallites (D), le paramètre de maille (a) et la contrainte (ϵ) de ZnS-Ln (0, Ce, La, Er, Tb) élaborées par la Co-précipitation.

Les paramètres de maille calculés sont légèrement supérieurs à ceux de ZnS pur, ce résultat est relié avec la taille des différents ions. En effet on passe d'un rayon de R (Zn^{2+})= 0,74 Å à R (Ce^{3+})=1,01 Å, R (Er^{3+})= 0,89 Å, R (La^{3+})= 1,032 Å, R (Tb^{3+})= 0,92 Å. Le paramètre de maille de la solution ZnS-Ce diminue par rapport à celui de ZnS, cela peut être expliquée par l'augmentation de la contrainte au sein de cristal

III.2 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons choisi un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type agilent technologies cary 360 SHIMADZU, il permet d'identifier les groupements fonctionnels des composés, l'analyse a été faite sur les couches minces et les poudres.

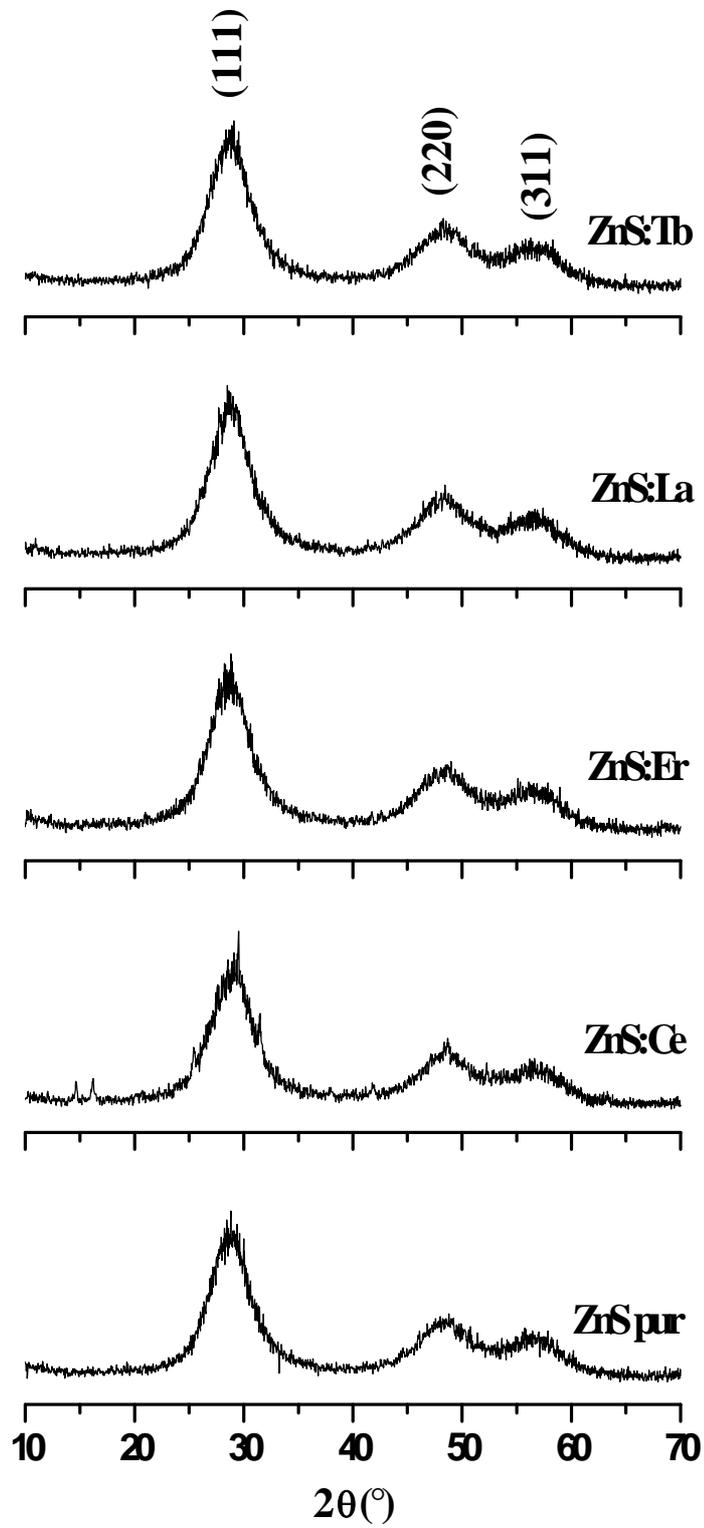


Fig.III.1 Diffractogrammes des solutions solides de ZnS-Ln (0, Ce, Er, La, Tb).

Tableau III.1 caractéristiques cristallographiques des systèmes ZnS-Ln.

Les composés	2θ(°)	WHFM(°)	D (nm)	a (nm)	ε (%)
ZnS pur	28,879	3,070	2,7	0,5355	5,20
ZnS-Ce	29,252	3,744	2,2	0,5284	6,26
ZnS-Er	28,679	3,3062	2,5	0,5391	5,64
ZnS-La	28,872	2,8339	2,9	0,5356	4,80
ZnS-Tb	28,7682	3,5424	2,3	0,5375	6,03

La formule utilisée pour calculer le paramètre de la maille est :

$$d^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$$

✓ L'analyse sur les couches minces

Les figures Fig.III.2 et Fig.III.3 Représentent les spectres FTIR des couches minces de ZnS pur et dopé (Ce, Er, La, Tb), respectivement dopé 2% et 8%.

Les spectres de l'infrarouge montrent des pics à 3183, 2192, 1632, 1546, 1394, 1021, 734, 644 cm⁻¹. Un décalage pour la bande d'absorption de ZnS pur par rapport à ZnS dopé de 838 cm⁻¹ à 879 cm⁻¹.

Les pics de large bande d'absorbance entre 3000 cm⁻¹ et 3380 cm⁻¹ apparaissent aux groupements hydroxyle O-H [57], la bande 2192 cm⁻¹ correspond à la liaison de vibration C-O [58], les bandes 1632 cm⁻¹ et 1546 cm⁻¹ sont attribuées aux liaisons C=O dans l'acétate [59], la bande d'absorption attribuée à la vibration alkyle C-H apparaît à 1394 cm⁻¹ [60], les bandes à 879 cm⁻¹, 734 cm⁻¹ sont attribuées respectivement, aux liaisons O-H [61] et aux liaisons C-S [59]. Les bandes caractéristiques de ZnS apparaissent à 1021 cm⁻¹ 644 cm⁻¹ [62, 63, 64].

Un pic d'intensité moyenne supplémentaire apparaît à 984.01 cm⁻¹ pour ZnS-Ce (8%) et qui peut être dû à l'interaction entre les différents modes de vibration des ions sulfites dans la maille de ZnS [65].

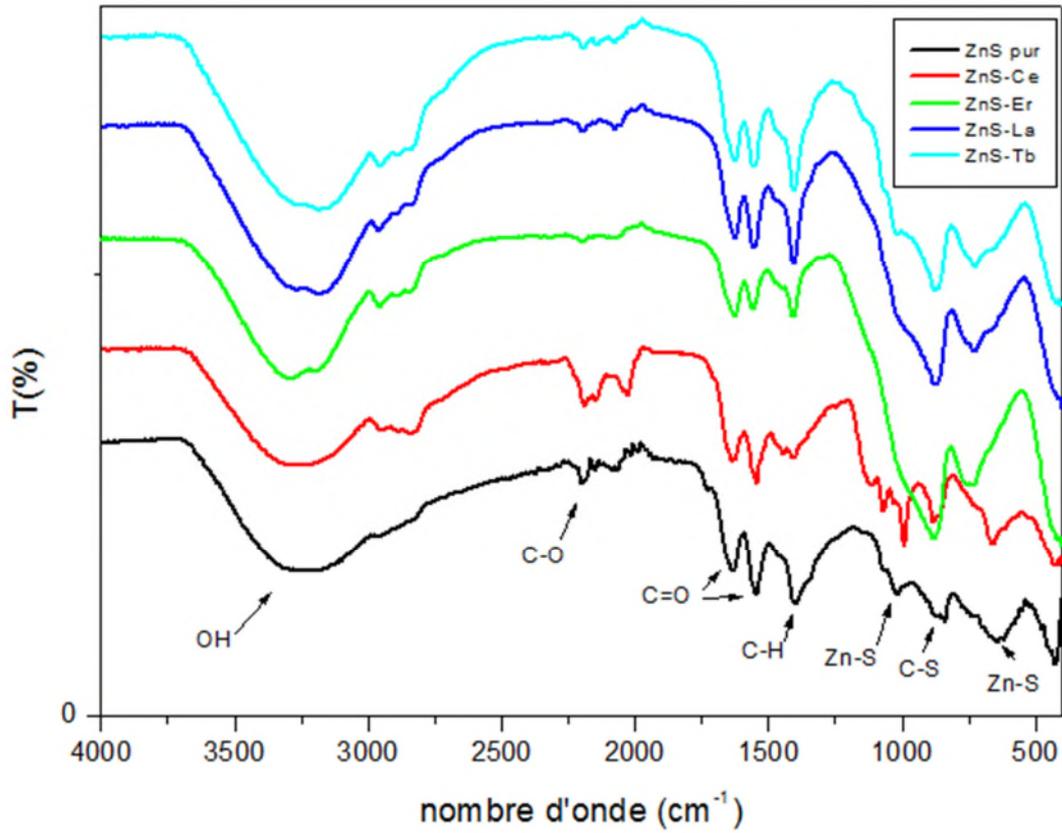


Fig.III.2 Spectres IR des couches minces de ZnS pur et dopé 2%.

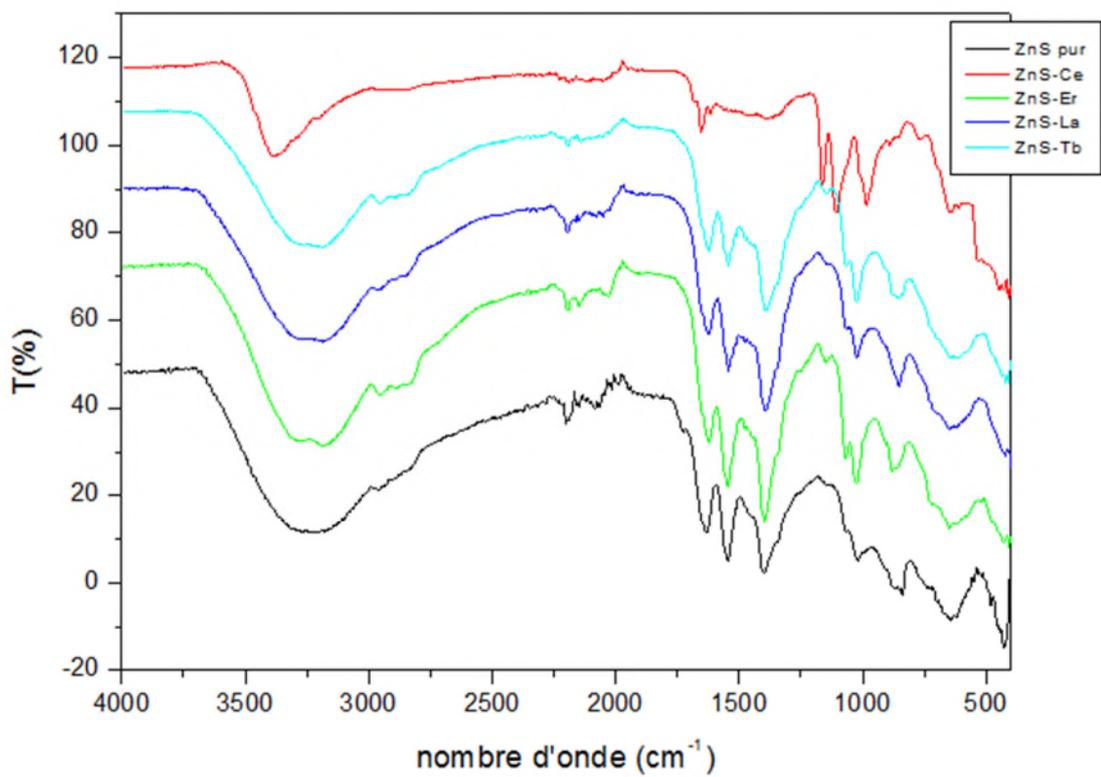


Fig.III.3 Spectres IR des couches minces de ZnS pur et dopé 8%.

✓ L'analyse sur les poudres

Les figures Fig.III.4 et Fig.III.5 Représentent les spectres FTIR des poudres de ZnS pur et dopé (Ce, Er, La, Tb) de composition 8%, respectivement à la présence et l'absence de PVP.

Les spectres montrent pour tous les systèmes étudiés, des pics caractéristiques qui apparaissent à 3194, 2322, 1543, 1405, 1021, 667, 473 cm^{-1} .

Les larges pics entre 3194 – 3500 cm^{-1} appartiennent aux groupements hydroxyle OH de H_2O [57], du à l'adsorption de l'humidité à la surface des échantillons. La bande d'absorption attribuée à CO_2 apparaît à 2322 cm^{-1} avec une faible intensité [66]. La bande observée à 1541 cm^{-1} correspond à la liaison C=O dans l'acétate [59] et la bande 1405 cm^{-1} est attribuée à la vibration de groupement alkyle C-H [60]. Les bandes caractéristiques de ZnS apparaissent à 1021 cm^{-1} , 667 cm^{-1} et 473 cm^{-1} [62, 63, 64].

L'intensité des bandes de vibration diminue légèrement pour les échantillons préparés avec PVP. Ce comportement a été observé par Shanmugan et al [62]. De plus un pic de faible intensité apparaît à 1641 cm^{-1} pour les échantillons préparés avec PVP et qui est du à la stabilisation de ZnS dans le PVP [62].

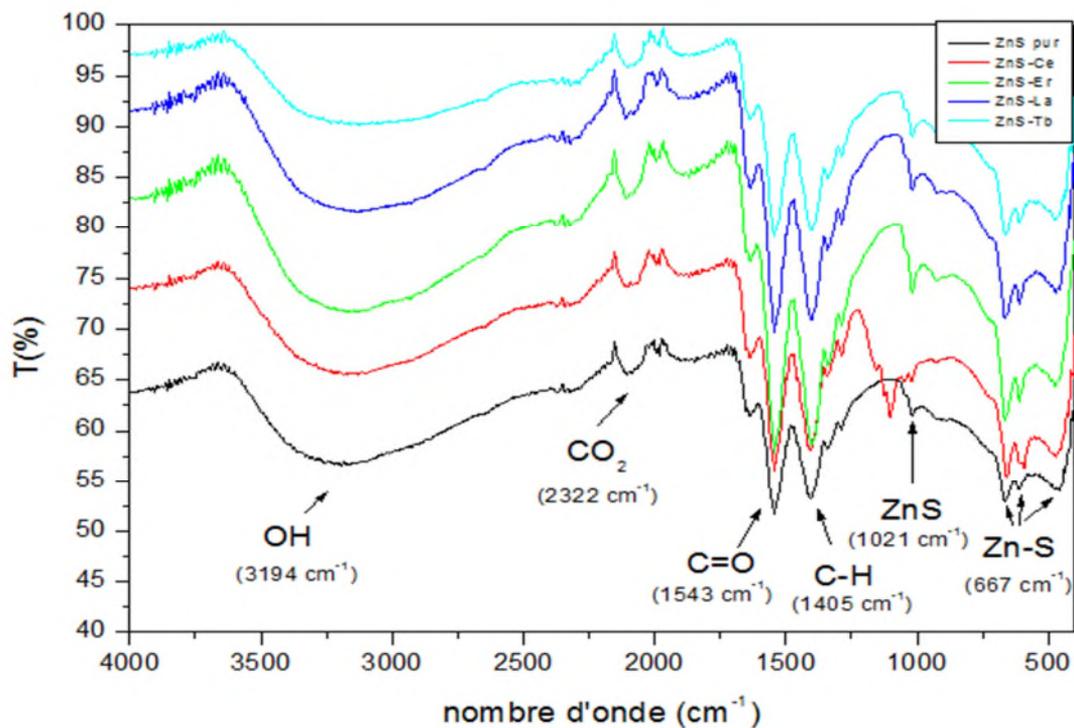


Fig.III.4 Spectres IR des poudres de ZnS pur et dopé avec PVP.

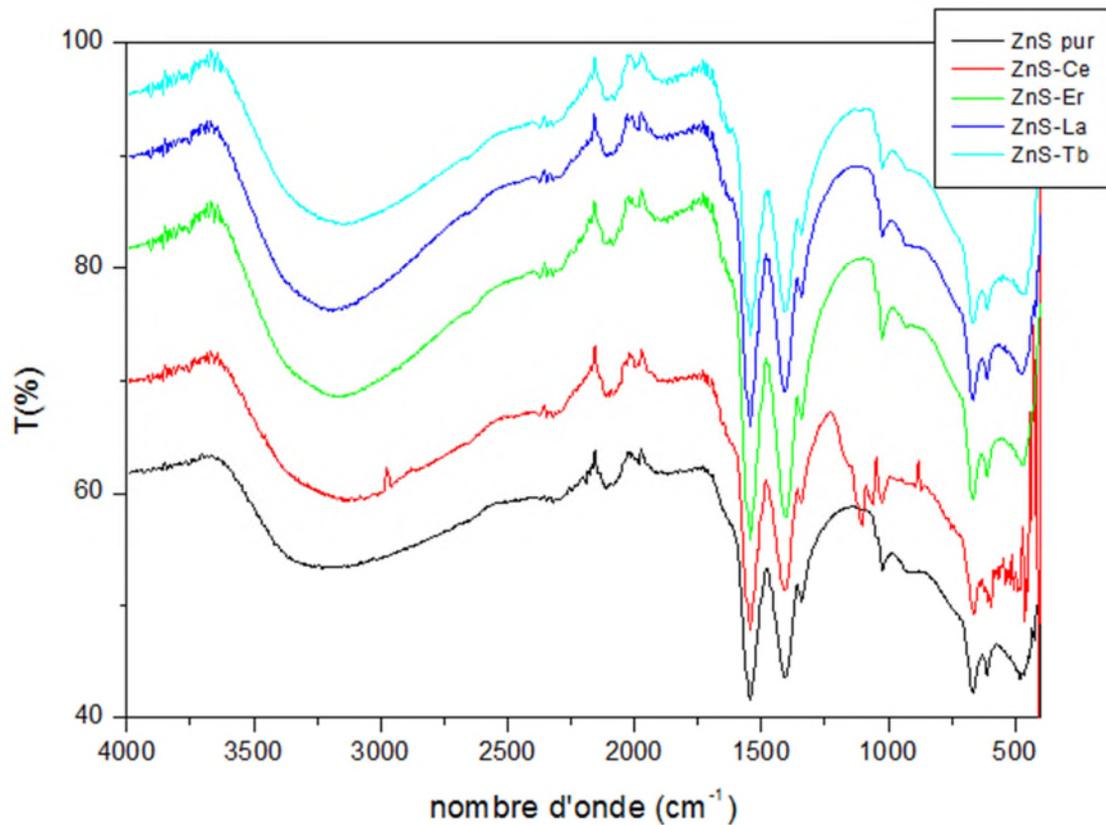


Fig.III.5 Spectres IR des poudres de ZnS pur et dopé sans PVP.

III.3 l'analyse par UV-visible

L'analyse par UV-visible a été faite sur les couches minces, par la mesure de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à température ambiante. Nous avons utilisé un spectrophotomètre du type SHIMADZU UV 1800 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 200-1100 nm.

Les figures III.6 et III.7 représentent les spectres typiques de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches minces de ZnS pur et dopé (cérium, erbium, lanthane, terbium) de composition 2% déposés en cinq et dix couches.

Toutes les courbes ont la même allure et on observe une augmentation brusque de la transmittance entre 300 et 380 nm. Ce comportement nous renseigne sur la bonne qualité des dépôts effectués. Le seuil d'absorption de ZnS, est observable sur les courbes sous forme d'épaulement à environ 380 nm. L'écart de cette valeur avec celle donnée dans la littérature pour ZnS massif (345 nm) est dû d'après quelques auteurs à un effet de confinement quantique [67]. Cet effet est relié à une diminution de la taille

des particules [68]. On voit clairement sur les courbes que la transmittance est améliorée avec le dopage. On passe d'une transmission entre 35% et 50% pour ZnS pur à une valeur de 75% - 85% pour ZnS-La, respectivement pour dix couches et cinq couches déposées.

Les figures III.8 et III.9 représentent les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches minces de ZnS pur et dopé (cérium, erbium, lanthane, terbium) de composition 8% déposés en cinq et dix couches.

Toutes les courbes ont la même allure et on observe une augmentation brusque de la transmittance entre 300 et 380 nm. Ce comportement nous indique la bonne qualité des dépôts effectués. Le seuil d'absorption de ZnS, est observable sur les courbes sous forme d'épaulement à environ 380 nm. L'écart de cette valeur avec celle donnée dans la littérature pour ZnS massif (345 nm) est dû d'après quelques auteurs à un effet de confinement quantique [67]. Cet effet est relié à une diminution de la taille des particules [68]. L'analyse des différentes courbes nous indique que la meilleure transmittance est obtenue pour la solution solide ZnS-La (cinq couches). En effet T passe de 56% pour ZnS pur à 85% pour ZnS-La. Les meilleurs dépôts sont obtenus pour les couches minces avec cinq couches.

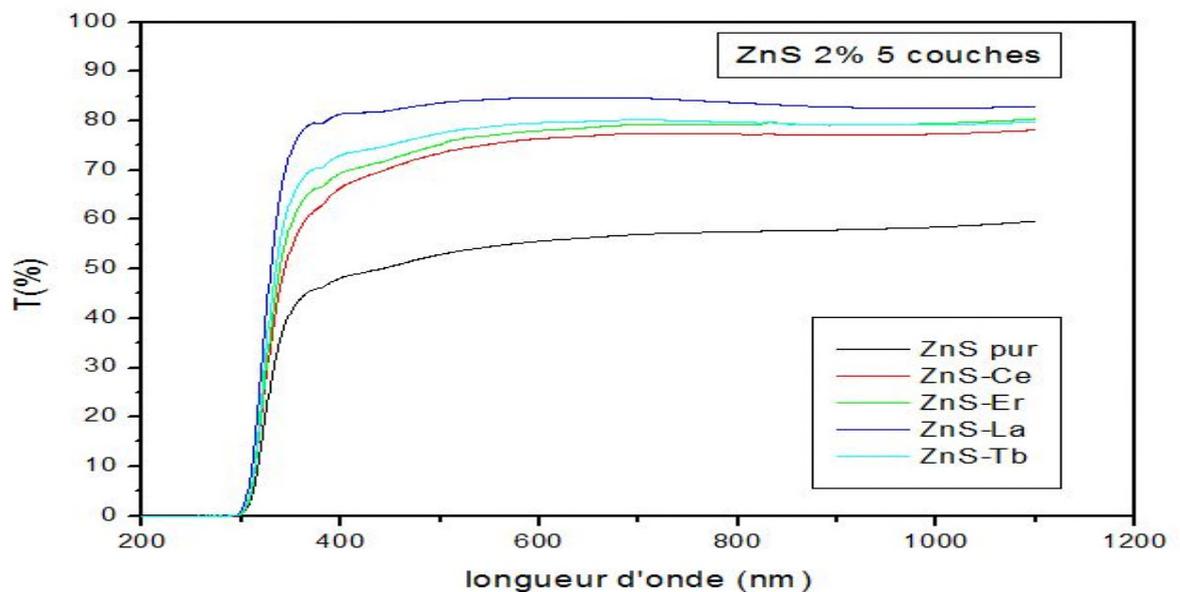


Fig.III.6 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 2% déposés en cinq couches.

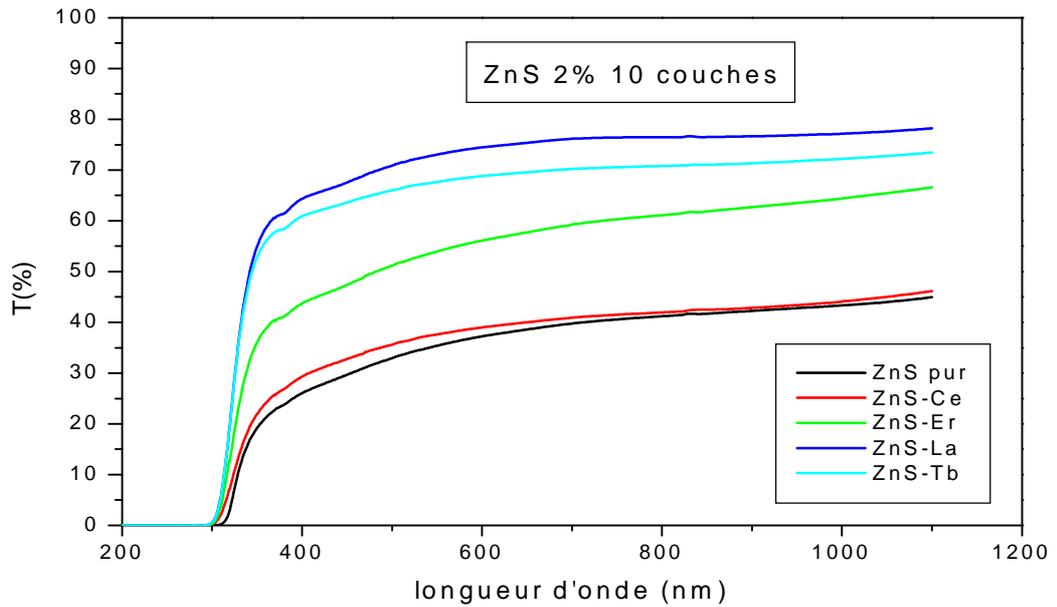


Fig.III.7 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 2% déposés en dix couches.

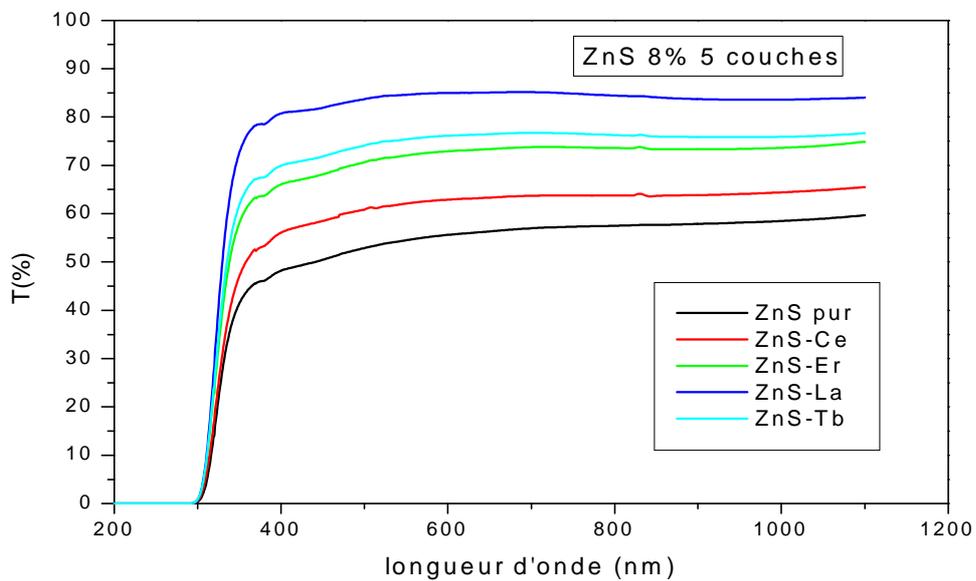


Fig.III.8 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 8% déposés en cinq couches.

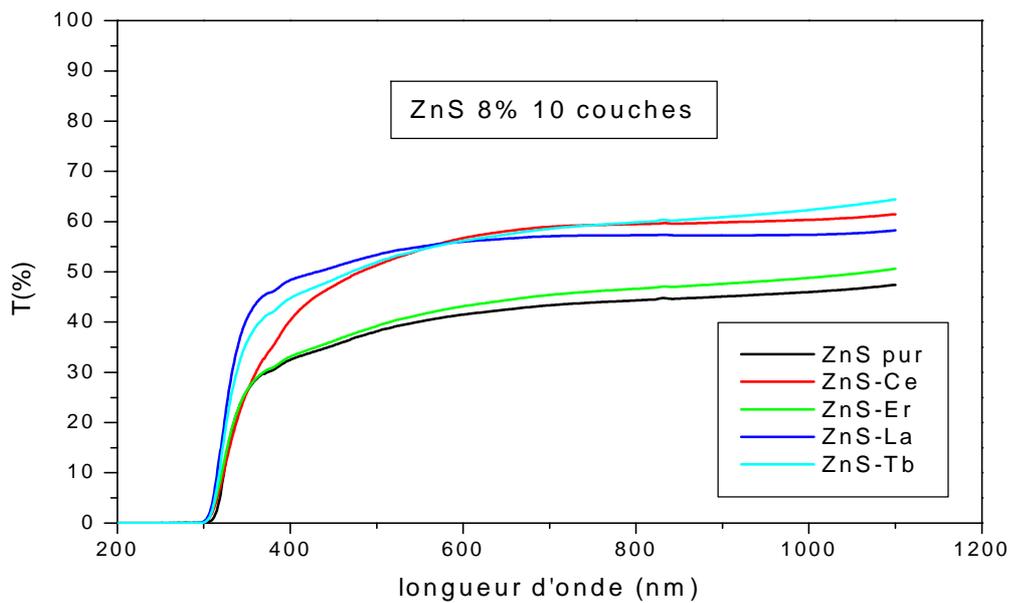


Fig.III.9 Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé 8% déposés en dix couches.

✓ L'énergie du gap et l'indice de réfraction

- 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 énergies (Fig.III.10)

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

Avec :

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}^{-1}$ (constante de plank); $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.S}^{-1}$ (la vitesse de la lumière).

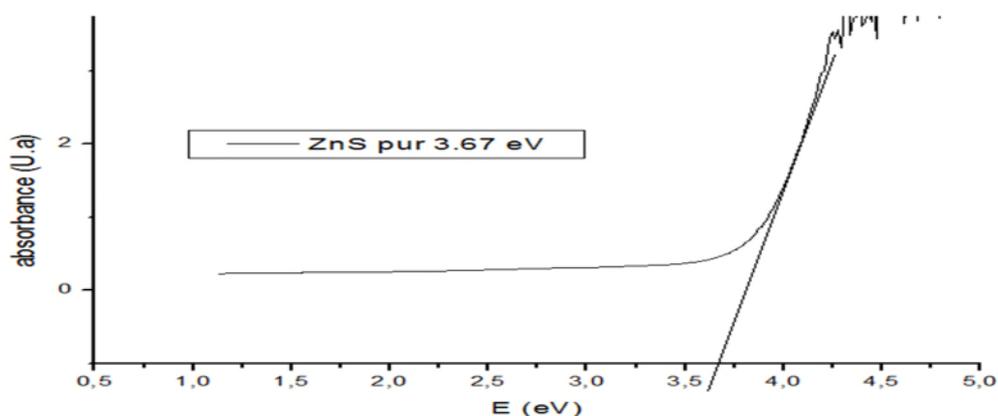


Fig.III.10 l'énergie du gap à partir de la courbe d'absorbance en fonction de l'énergie.

- Pour calculer l'indice de réfraction, nous avons utilisé la formule [69] suivante :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2$$

n : indice de réfraction.

E_g : l'énergie du gap.

A et B c'est des constantes ($A \approx 13.6$ et $B \approx 3,4$).

Les résultats de l'énergie du gap, l'indice de réfraction ainsi que la transmittance maximales sont résumés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4, III.5.

Les valeurs trouvées montrent une augmentation de l'énergie du gap et L'indice de réfraction diminue avec les dopages. Les meilleures valeurs sont obtenues pour le système ZnS-La.

Tableau.III.2 ZnS pur et dopé (2%) déposés en cinq couches.

Les composés	T_{\max} (%)	L'énergie du gap (Ev)	n
ZnS pur	56,5	3,67	2,24
ZnS-Ce	76,06	3,71	2,16
ZnS-Er	77,6	3,73	2,15
ZnS-La	84,8	3,79	2,14
ZnS-Tb	79,5	3,78	2,14

Tableau.III.3 ZnS pur et dopé (2%) déposés en dix couches.

Les composés	T_{\max} (%)	L'énergie du gap (Ev)	n
ZnS pur	41,7	3,65	2,17
ZnS-Ce	38,9	3,69	2,16
ZnS-Er	55,7	3,79	2,14
ZnS-La	74,7	3,83	2,13
ZnS-Tb	68,6	3,82	2,13

Tableau.III.4 ZnS pur et dopé (8%) déposés en cinq couches.

Les composés	T _{max} (%)	L'énergie du gap (Ev)	n
ZnS pur	55,7	3,67	2,24
ZnS-Ce	62,9	3,74	2,15
ZnS-Er	72,8	3,79	2,14
ZnS-La	84,9	3,83	2,13
ZnS-Tb	75,8	3,80	2,13

Tableau.III.5 ZnS pur et dopé (8%) déposés en dix couches.

Les composés	T _{max} (%)	L'énergie du gap (Ev)	n
ZnS pur	41,7	3,65	2,17
ZnS-Ce	55,7	3,68	2,16
ZnS-Er	43,3	3,73	2,15
ZnS-La	55,9	3,76	2,14
ZnS-Tb	55,8	3,74	2,15

III.4 l'analyse par la photoluminescence

La photoluminescence nous permet d'avoir une idée sur les différents défauts présents dans le cristal. Les défauts de Frenkel et Schottky sont les plus importants dans les solides, ils sont formés par le déplacement des ions dans la maille cristalline. Ce sont ces défauts qui présentent des sites luminescents durant le processus de la photoluminescence. Les états d'énergies des lacunes de sulfure (V_S) et du zinc en insertion (I_{Zn}) sont équivalents à des états donneurs, tandis que les états d'énergies des lacunes de zinc (V_{Zn}) et du sulfure en insertion (I_S) sont équivalents à des niveaux accepteurs. L'électron qui occupe le niveau d'énergie I_S a l'énergie de liaison la plus faible. De la même manière l'électron qui occupe le niveau I_{Zn} à l'énergie de liaison la plus importante. Ceci peut être expliqué par la taille des ions ($R_{S^{2-}} = 1,84$; $R_{Zn^{2+}} = 0,74$) (shannon). En effet l'insertion du sulfure provoque des contraintes dans la maille de ZnS beaucoup plus fortes que l'insertion du zinc [70, 71]. La figure III.11 donne le

diagramme des niveaux d'énergies schématique pour les défauts dans les nano-cristaux de ZnS.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec une longueur d'onde d'excitation à 320 nm. La figure.III.12 montre l'apparition des pics suivants : 343 nm, 469 nm et 526 nm, qui correspondent respectivement aux énergies 3,62 eV, 2,64 eV et 2,36 eV. Ces pics d'émissions apparaissent aux mêmes longueurs d'ondes pour les différents systèmes. Le premier pic peut éventuellement correspondre à la largeur de la bande interdite (E_g) des dopants [70], les autres pics peuvent correspondre aux différents défauts existant au sein du cristal. Le pic à 469 nm correspond à des lacunes de sulfure (V_s) [72], le pic à 526 nm peut être attribué à des lacunes de zinc (V_{Zn}) [73].

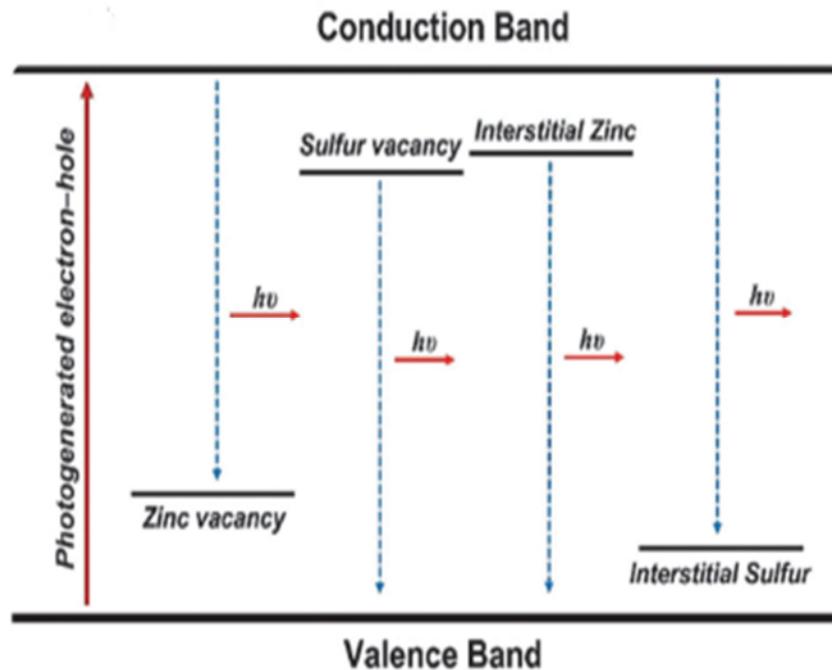


Fig.III.11 diagramme de niveau d'énergie schématique pour les défauts dans les nano-cristaux de ZnS [70].

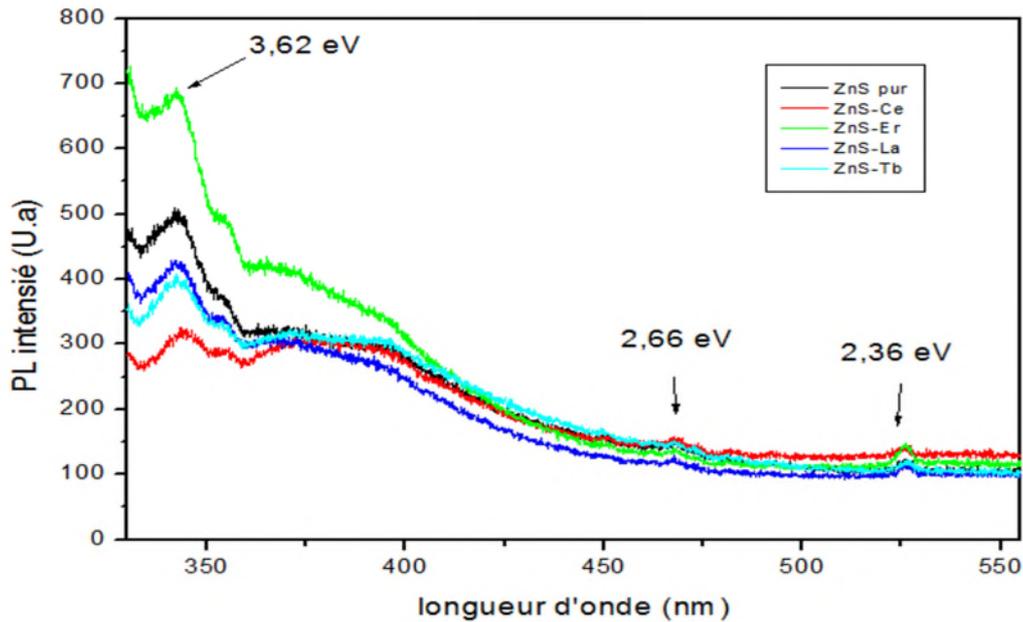


Fig.III.12 la photoluminescence à 320 nm en fonction de la longueur d'onde de ZnS pur et dopé.

III.5 la photo-catalyse

Nous avons choisi pour les tests de la photo-catalyse le méthyle orange (MO) comme colorant, qui est un polluant organique rejeté dans la nature par les industriels. Ce colorant a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [74].

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

Pour la préparation de la solution mère, Nous avons utilisé une masse 0,01g de méthyle orange dans 1L de l'eau distillé, pour préparer une solution de concentration initiale de 10 mg/l (C_0).

Dans des béchers de 150 ml, nous avons mélangés 100 ml de solution mère colorée (Méthyle Orange) avec 0,1 g de catalyseur ZnS pur et ZnS-Ln (Ln= Ce, Er, La, Tb). L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique durant toute la durée d'expérience (2h30min) dans la chambre de la photo-catalyse. Des prélèvements ainsi que des mesures d'absorptions sont effectuées chaque 15 min.

Les préparations de ces solutions sont faites la veille afin de permettre l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre les phases (liquide-solide). Avant de mettre les solutions dans la chambre de la photo-catalyse, des mesures d'absorption sont effectuées.

L'analyse des différents résultats obtenus montrent de meilleur résultat pour les solutions solides ZnS-Ce et ZnS-La. La dégradation pour les autres dopants est aléatoire en fonction de temps, de plus le PVP améliore la dégradation pour le ZnS pur.

Les figures III.13 et III.14 représentent les Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde pour différents temps, du colorant (MO) dégradé par le catalyseur ZnS-Ce en présence et en absence de PVP, respectivement. L'efficacité de la dégradation du colorant a été améliorée par le dopage vu qu'on a une diminution importante de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (ZnS-Ce avec PVP).

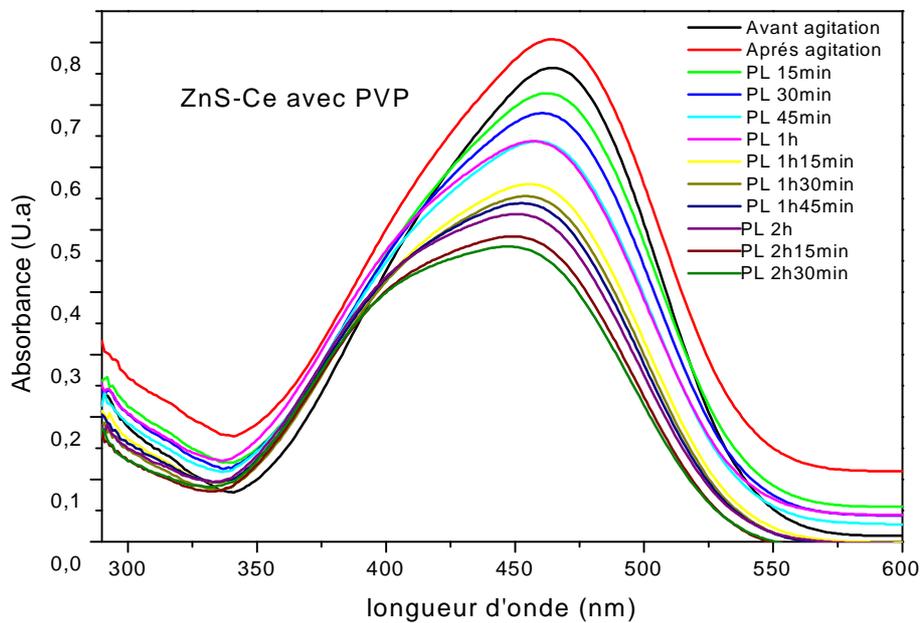


Fig.III.13 Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur en présence de PVP.

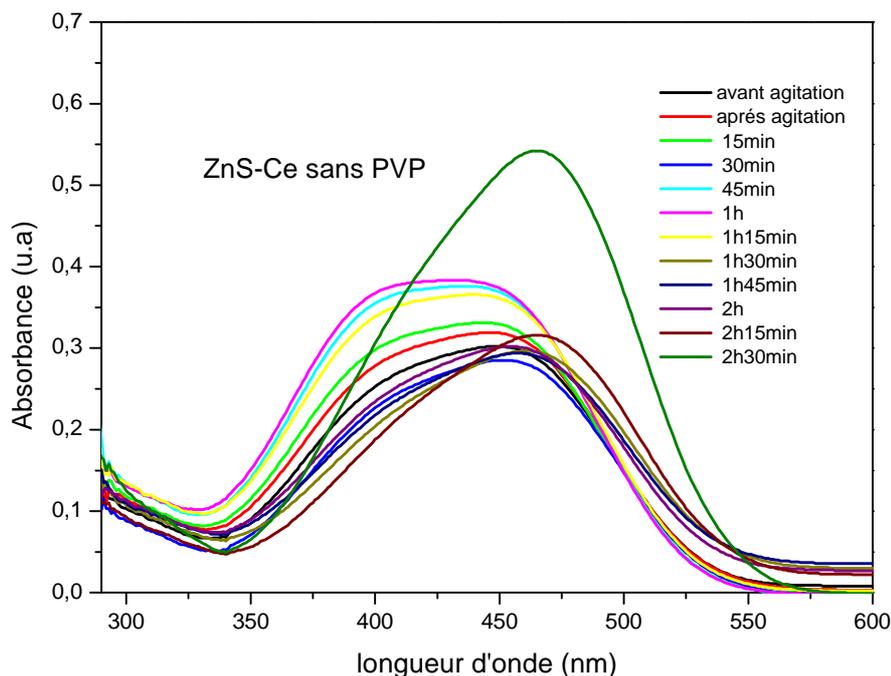


Fig.III.14 Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant (MO) dégradé par le catalyseur sans PVP.

Les figures III.15 et III.16 représentent, la variation de C/C_0 en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique avec et sans PVP, respectivement.

La figure III.15 montre une dégradation assez faible et graduelle de MO par le catalyseur ZnS-Ce. Le maximum de dégradation est de 40% environ. Pour les autres catalyseurs on a une dégradation de 50% à 60% au bout de 15 min, le maximum (72%) est atteint pour le système ZnS-La au bout de 2h15min.

Les courbes observées sur la figure III.16 montrent des taux de dégradations plus faibles par rapport à ceux trouvés pour les systèmes avec PVP (Fig.III.15). Sauf pour le catalyseur ZnS-Ce ou une dégradation de 70% du MO est atteinte au bout de 30 min.

De manière générale, le PVP améliore de façon notable les propriétés photo-catalytiques des différents systèmes.

Le Tableau.III.6 donne les taux de la dégradation des différents composés avec et sans PVP.

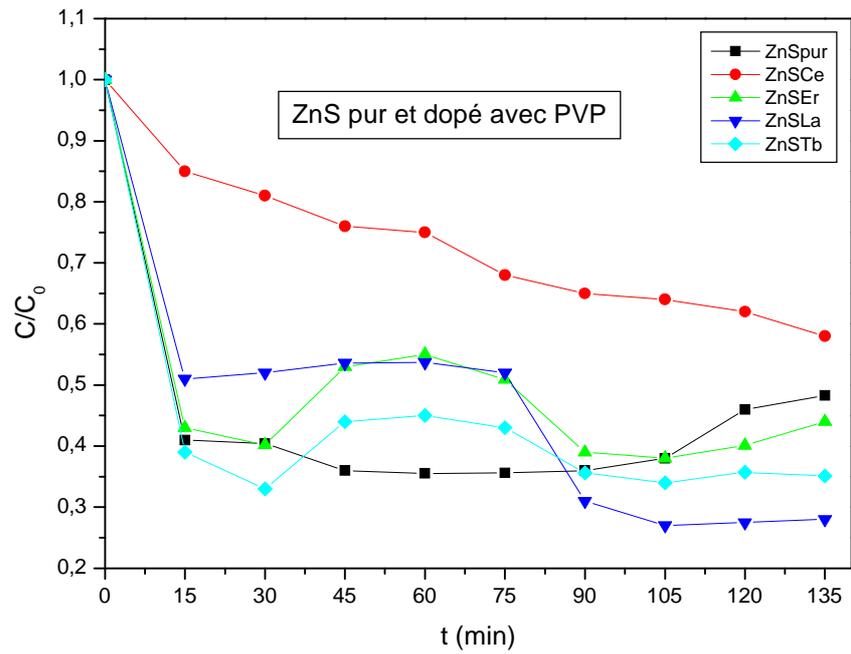


Fig.III.15 variation de C/C_0 en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique en présence de PVP.

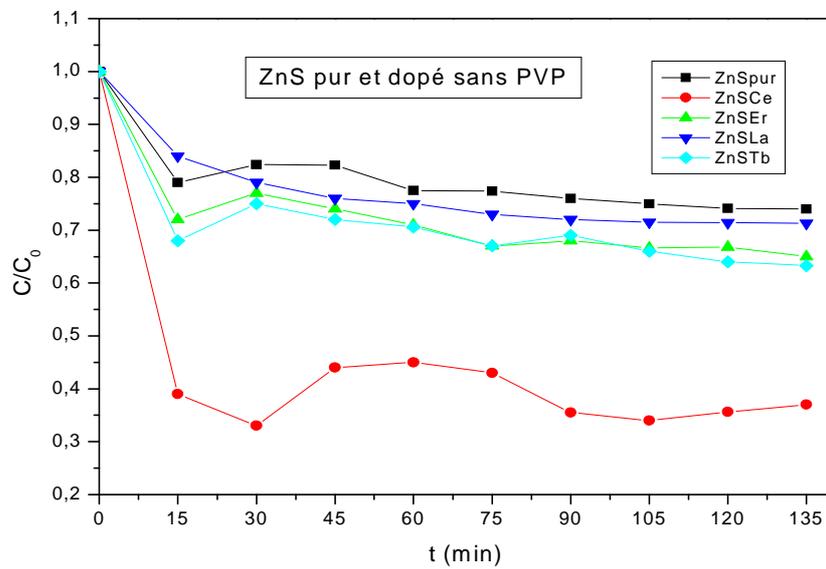


Fig.III.16 variation de C/C_0 en fonction de temps pour les poudres photo-catalytique a l'absence de PVP.

Tableau.III.6 Taux de la dégradation des différents composés avec et sans PVP.

Les catalyseurs	Taux (%) en présence de PVP	Taux (%) en absence de PVP
ZnS pur	51,5	26
ZnS-Ce	41,91	62,8
ZnS-Er	56,4	34,9
ZnS-La	72,5	28,6
ZnS-Tb	35,4	36,5

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation optique, photo-catalytique de semi-conducteur ZnS pur et dopé par des différents terres rares tels que : cérium, erbium, lanthane, terbium. Nous avons fait l'appel à deux techniques : Sol gel avec le dépôt qui se fait sur des substrats de verres par la technique « spin coating » pour la préparation des couches minces et la Co-précipitation pour la préparation des poudres photo-catalytiques. Notre choix s'est porté sur ces méthodes à cause de la facilité de mise en œuvre et de leur faible coût et qui nous permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté et avec une meilleure homogénéité.

Dans ce travail, nous avons estimé la sensibilité des propriétés optiques et photo-catalytiques des couches minces et des poudres photo-catalytiques de ZnS pur et dopé. Un certain nombre de paramètres influents ont été variés tels que les nombres de couches déposés (5 et 10 couches), la composition des dopants (2% et 8%) pour les couches minces et pour les poudres photo-catalytiques nous avons varié la présence de PVP et son absence.

La caractérisation de nos échantillons a été effectuée par la diffraction aux rayons X (DRX) pour les propriétés structurales, la spectroscopie Infrarouge (FTIR) qui sert à identifier les groupements fonctionnels, la spectroscopie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques telles que la transmittance et l'énergie du gap, la photoluminescence pour déterminer la configuration des bandes d'énergie et leurs niveaux d'impuretés, la photo-catalyse l'une de ces applications de ZnS pour suivre la dégradation d'un colorant qui est le méthyle orange (MO) par les différents composés.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les lanthanides se sont bien substitués à Zn^{2+} dans le réseau de ZnS. En effet, les phases obtenues sont pures et elles ont été indexées par isotopie avec ZnS. De plus le calcul de Scherrer nous donne des particules avec des tailles nanométriques.

L'analyse de spectroscopie infrarouge (FTIR) des poudres et des couches confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande de vibration de la liaison Zn-S à 1021 cm^{-1} , $617,187\text{ cm}^{-1}$ et 473 cm^{-1} .

L'analyse par la spectroscopie UV-visible montre que la transmittance est améliorée avec le dopage. On passe d'une transmission entre 35% et 50% pour ZnS pur à une valeur de 75% - 85% pour ZnS-La, respectivement pour dix couches et cinq couches déposées de composition 2% et pour la composition de 8% on remarque que T

Conclusion générale

Le rendement passe de 56% pour ZnS pur à 85% pour ZnS-La ce qui indique que la meilleure transmittance est obtenue pour la solution solide ZnS-La (cinq couches). Les meilleurs dépôts sont obtenus pour les couches minces avec cinq couches. Ce qui concerne l'énergie du gap, les valeurs trouvées montrent une augmentation de ce dernier et l'indice de réfraction diminue avec les dopages.

L'analyse par la photoluminescence montre l'apparition des pics suivants : 343 nm, 469 nm et 526 nm, Le premier pic peut correspondre à la largeur de la bande interdite (E_g) des dopants, les autres pics peuvent correspondre aux différents défauts existant au sein du cristal. Le pic à 469 nm correspond à des lacunes de sulfure (V_s), le pic à 526 nm peut être attribué à des lacunes de zinc (V_{Zn}).

L'étude de la dégradation photocatalytique du colorant méthyle orange (MO) en présence des catalyseurs ZnS pur et ZnS dopé avec et sans PVP montre que en présence de PVP la meilleure dégradation de colorant on la retrouve dans le système ZnS-La de 50% au bout de 15 min à 72% au bout de 2h15min et à l'absence de PVP les meilleurs résultats ont été trouvés dans le ZnS-Ce avec une dégradation de 60% au bout de 15 min à 65% au bout de 2h15min. Le taux de la dégradation est amélioré en présence de PVP.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Díaz-Reyes, R.S. Castillo-Ojeda, R. S_anchez-Espíndola, M. Galv_anArellano,O. Zaca-Moran, *Current Applied Physics* 15 (2015) 103-109.
- [2] S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, K. Deivam.j. *Materrestechol*, (2 0 1 4), 3(3) 222–227.
- [3] N.Fathy, M.Ichimura, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87 (2005) 747–756.
- [4] E. M. Nasir, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (An ISO 3297: 2007 Certified Organization)* Vol. 3, Issue 1, January 2014.
- [5] W. Cai-feng, H. Bo, Y. Hou-hui, L. Wei-bing, *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 1453–1457.
- [6] Y.J.Hsiao, T.H.Meen ,L.W.Ji , J.K.Tsai , Y.S.Wu , C.J.Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*74 (2013) 1403–1407.
- [7] P. K. et al M.Chattopadhyay, “Enhanced Three-Photon Absorption and nonlinéar Refraction in ZnS and Mn doped ZnS,” *App. Phys*, vol. 95, 2009.
- [8] J. Díaz-Reyes, R.S. Castillo-Ojeda, R. Sanchez-Espíndola, M. Galvan-Arellano, O. ZacaMoran, *Current Applied Physics* 15 (2015) 103-109.
- [9] F. Ghribi, L. El Mir, K. Omri, K. Djessas, *Optik* 127 (2016) 3688–3692.
- [10] X. Fang, L. Wu and L. Hu, *Adv. Mater*, (2011), 23, 585–598.
- [11] K.S.A. Butcher et T .L. Tansley, *Superlattices and Microstructures volume* 38, issue1, july (2005), Elsuvier, (1-37).
- [12] H. Benamra, « L’effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique», *Mémoire de magister*, Université Biskra, (2013).
- [13] T. Buch, A. Geoffroy, B. Lambert, *INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DES IONS DE LA SÉRIE DU FER DANS ZnS*, Avril (1974), 3-159.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] B. Barman, K. C. Sarma, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Rapid Communications* 4, (2010), 1597.
- [15] S. S. Kavar, B. H. Pawar. *Journal mater sci Electro* (2010), 906 – 909.
- [16] S. W. Shin, S. R. Kang, K.V. Gurav, J. H. Yun, J.H. Moon, J. Y. Lee, J. H. Kim, *Solar Energy* 85 (2011) 2903–2911.
- [17] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7eme ed. Dunod (1997).
- [18] C. Jacoboni, cours, *la Chimie Générale et Inorganique et la Chimie du Solide Université du Maine* (2011).
- [19] O. Daranfad, thèse doctorat, Université de Montréal (2000).
- [20] S. W. Shin, S.R. Kang, K.V. Gurav, J. H. Yun, J.H. Moon, J. Y. Lee, J. H. Kim, *Solar Energy* 85 (2011) p 2911.
- [21] H.LEKIKET, ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS ZnS PAR BAIN CHIMIQUE, thèse doctorat, UNIVERSITÉ FRERES MENTOURI, (2016)
- [22] M.A. Hernández-Fenollosa, , M.C. López, V. Donderis, M. González, B. Marí, J.R. Ramos-Barrado *Thin Solid Films* 516 , (2008), 1622–1625.
- [23] T. Kirouani, « Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition », mémoire de master, université de Tébessa.
- [24] P. Kaur, S. Kumar, C.L. Chen, K.S. Yang, D.H. Wei, C.L. Dong, C. Srivastava f, S.M. Rao, *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017) 124-130. .
- [25]: R. Sahraei, A. Dane shfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. Maj les Ara, F. Rahimi, T, *Matter Sci, Matter Electron* (2013) 24: 260 -266.
- [26]: Q. Pan, D Yang. Y. Zhao, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 300–304,
- [27] : B. Khamala, L. Franklin, Y. Malozovsky, A. Stewart , H. Saleem , D. Bagayoko, *Computational Condensed Matter* xxx (2016) 1-6.
- [28] Q. Ma, Y. Wang, J. Kong, H.Jia, *Ceramics International* 42 (2016) p 2854–2860.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29] M. S. Akhtar, M. A. Malik, Y. G. Alghamdi, K. S. Ahmad, S. Riaz, and S. Naseem, "Chemical Bath Deposition of Fe-doped ZnS thin Films: Investigations of their Ferromagnetic and Half-Metallic Properties," *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 39, p 283–291, (2015).
- [33] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel
- [34] Jacques Livage, Les procédés Sol-Gel, Université Pierre et Marie Curie – Paris, (2015).
- [35] Bonino, Jean-Pierre and Xuereb, Elodie and Esteban, Julien and Ansart, Florence Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. (2011) *Matériaux & Techniques*, vol. 99 (n° 1). 41-50.
- [36] M.ATTALLAH, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, mémoire de magister, université Constantine, (2010).
- [37] S.attia, juewang, guangmingwu, junshen and jianhua, process techniques and optical applications, *j. mater, sci. technil*, vol 18, (2002).
- [38] N. madoui, synthèse et caractérisation d'oxyde par précipitation des sels précurseurs, thèse doctorat, université Mohamed Khider – Biskra, 2017.
- [39] W. Lemlikchi, élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse doctorat, université mouloud mammeri tizi ouzou, (2012).
- [40] 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, *Journal of Alloys and Compounds* 554 (2013) 357– 362.
- [41] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra (2012).
- [42] F. Long, W.-M. Wang, Z. Cui, L.-Z. Fan, Z. Zou, and T. Jia, "An Improved Method for Chemical Bath Deposition of ZnS thin Films," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 462, no. 1–3, pp. 84–87,(2008).
- [43] E. Biémont, *Spectroscopie moléculaire*, ed. De Boeck université (2008).
- [44] O. savadog. N.tejmi, "Solar Energy Materials and Solars cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 70, pp. 71–83, (2001).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [45] K. T. A.-Rasoul, N. K. Abbas, and Z. J. Shanan, "Structural and Optical Characterization of Cu and Ni Doped ZnS Nanoparticles," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 5594–5604, (2013).
- [46] Z. Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 287 e 292.
- [47] F. abdelmale. et al M.R.Ghezzar, "gliding Arc Plasma Assisted Photocatalytic Degradation of Anthraquinonic Acid Green in Solution with TiO₂," *Environemental*, vol. 72, pp. 304–313, (2007).
- [48] C. S.Wiliams and O. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley and sons (1972).
- [49] R. K. Shukla, A. Srivastava, K. C. Dubey, *J. Cryst.Growth* 294 (2006) 427.
- [50] C.truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, thèse de doctorat, universitéPaul Sabatier - Toulouse III, (2010).
- [51] A.Harhira. Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : approche expérimentale et modélisation, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, (2007).
- [52]J. Legrand, Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF, thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2013).
- [53] K. Tomkouani, thèse de doctorat, université de Poitiers, (2006).
- [54] Palmisano, L., V. Loddo, and S. Yurdakal, Heterogeneous photocatalysis from fundamentals to possible applications, *Catalysis Today*, (2017).p 281.
- [55] Mills. A, Le Hunt. S. An overview of semiconductor photocatalysis, *journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* (1997), 108: p. 1-35.
- [56] J. Jacques Rousseau, cristallographie géométrique et radiocristallographie, université du maine, paris, (2007).
- [57] K. Nagamani, P. Prathaps, Y. Lingappa, R. W. Miles and K.T. R. Reddy, *Physics Procedia* 25 (2012) 137 – 142.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [58] M. Ivashchenko, I.P.Buryk, A.S.Opanasyuk, D.Namc, H.Cheong, Ja.G. Vaziev, V.V.Bibykh, *Materials Science in Semiconductor Processing* 36 (2015) 13–19.
- [59] D. Amaranatha Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5206–5211.
- [60] Zhijie Li, Wenzhong Shen, Limei Fang, Xiaotao Zu, *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 129–133.
- [61] E. Balantseva, B. Camino, A. Maria Ferrari¹ and G. Berlier, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. 70 (2015), No. 5, 791-902.
- [62] N. Shanmugam, S. Cholan, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, *Solid State Sciences* 28 (2014) 55-60.
- [63] M. Mubashishir, H. Farooqi, R. K. Srivastava, *Materials Science in Semiconductor Processing* 20 (2014) 61.
- [64] G. Varughese, K.T Usha, A.S Kumar, Kottayam, Kerala (*IJESIT*) 3 (2014) 4.
- [65] G. Varughèse, K.T Usha, A.S Kumar, *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)* Volume 3, Issue 4, July 2014.
- [66] K. Ashwini. Yashaswini, C. Pandurangappa, *Optical Materials* 37 (2014) 537–542.
- [67]: C. Kittel, 8th ed. John Wiley and sons, Inc, USA (2005).
- [68] Goudarzi A, Aval GM, Sahraei R, Ahmadpoor H (2008) Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, *Thin Solid Films* 516:4953–4957.
- [69] Y. Al-Douri, K.D. Verma, Deo Prakash, *Superlattices and Microstructures* 88 (2015) 662-667.
- [70] A. Zarandi, A.S. Alvani, R. Salimi, H. Sameie, S. Moosakhani, D. Poelman, F. Rosei, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 3935—3945.
- [71] R. Viswanath, H.S.BhojyaNaik, G.S.YashavanthKumar, P.N.PrashanthKumar, G. ArunKumar, R.Praveen, *Journal of Luminescence* 153(2014) 446–452.
- [72] P. Iranmanesh, S. Saeednia, M. Nourzpoor, *Chin. Phys. B* Vol. 24, No. 4 (2015).
- [73] N. K.Abbas, T. Al- Rasoul, Z. J. Shanan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 3049 – 3056.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[74] A.P. Mansur, H.S. Mansur, F.P. Ramanery, L.C. Oliveir, P. Souza, *Applied Catalysis B: Environmental* 158–159 (2014) 269–279.