

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA de BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des matériaux

Présenté par :

M^{elle} BISKRI Celina

M^{elle} BOUAMIRENE Yasmine

Thème :

*Elaboration et caractérisation du sulfure de zinc
(ZnS) dopé avec le manganèse (Mn)*

Soutenu le : 03 /07/2024

Devant le jury composé de

Nom et prénom	Grade	Département Affiliation	Qualité
Mme. ALIOUANE Nabila	Professeur	Génie des procédés	Présidente
Mme. AIT AHMED Nadia	Professeur	Chimie	Examinatrice
Mme. TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Professeur	Chimie	Encadrante

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Avant toute chose, Nous commençons par remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience afin de réaliser ce modeste travail.

Nos vifs remerciements s'adressent tout d'abord à notre promotrice Mme D. TOUATI-TALANTIKITE pour la confiance qu'elle nous a accordé en acceptant de diriger ce travail, pour son aide, ses conseils, sa patience et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mme N. ALIOUANE, présidente de jury, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mme N. AIT AHMED, membre de jury, qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mr D. DJOUADI, directeur du laboratoire LGE, ainsi qu'à l'ensemble du personnel de ce laboratoire pour leur soutien et leur assistance. Nous adressons également nos remerciements au laboratoire pédagogique de la faculté de technologie, en particulier Mme BRADAI et Mme F. MOKHTARI pour leur accueil, disponibilité et aide précieuse.

Nous souhaitons également remercier Mr F. AIT MERZEG, directeur du CRAPC de Bejaia, qui nous a donné l'opportunité de réaliser nos analyses, ainsi que Mr A. DJERMOUNE pour les analyses DRX.

Nous adressons, aussi nos remerciements à tous les enseignants qui nous aidés de près et de loin dans notre travail.

Enfin, nous remercions nos familles pour leurs soutiens tout au long de notre cursus et pendant la réalisation de ce travail, sans leurs apports financiers ce travail n'aurait pas vu le jour.

Dédicaces

*Avec un cœur plein d'amour et de fierté je dédie ce modeste
travail*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et
qui m'ont soutenu tout au long de mes études ;*

A mes sœurs Tinhinane & Dyhia ;

A mon frère Massinissa ;

A ma nièce Joanna ;

A mes beaux frères Amine & Hafid ;

A tous mes oncles et mes tentes paternels et maternels ;

A tous mes cousins et toutes mes cousines ;

A ma binôme Yasmine et toute sa famille ;

*A tout ceux qui mon aidée de prés et de loin pendant toute la
durée de mon parcours éducatif.*

Céline. B 

Dédicaces

*Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage d'aller
jusqu'au bout.*

*Je dédie ce modeste travail à mon père et ma mère qui m'ont
soutenu tout au long de mes études, moralement et
financièrement, je leur dis que je suis fière que vous soyez mes
parents.*

À ma chère sœur Tanina ;

À mon chère frère Nabil ;

À mes grands-parents ;

À tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur ;

*À ma binôme et copine celina avec qui j'ai partagé tant de
moments, ainsi que toute sa famille.*

Yasmine. B 

Table des matières

Table des matières

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

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	2
I.1.1. Dopage des semi-conducteurs.....	2
I.1.2. Les différents matériaux semi conducteurs.....	3
I.1.3. Les semi-conducteurs II-VI.....	4
I.1.4. Le sulfure de zinc (ZnS).....	5
I.1.5. Structure et caractéristiques cristallographiques.....	5
I.1.5.a. Structure blende.....	6
I.1.5.b. Structure wurtzite.....	6
I.1.6. Propriétés optiques.....	7
I.1.7. Propriétés électroniques.....	7
I.1.8. Les avantages de sulfure de zinc (ZnS).....	8
I.1.9. Application de ZnS.....	8
I.1.10. Synthèse du sulfure de zinc (ZnS) dopé au manganèse.....	10
I.1.11. Technique de caractérisations le sulfure de zinc ZnS.....	10

Chapitre II : Procédures expérimentales et caractérisation

II.1. La méthode de Co-précipitation.....	12
II.1.1. Principe de la méthode.....	12
II.1.2. Expérimentation.....	13
II.2. Techniques de caractérisations des poudres élaborées.....	15
II.2.1. La diffraction des Rayons X (DRX).....	15
II.2.2. Le Spectroscopie UV-visible.....	17
II.2.3. Spectroscopie Infrarouge.....	20
II.2.4. La photoluminescence.....	21

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	24
III.2. Spectres UV-Visible des poudres ZnS-Mn.....	26
III.3. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	28
III.4. Analyse de photoluminescence.....	32

Chapitre IV : Étude photocatalytique

IV.1. Étude photo catalytique.....	36
IV.1.1. Principe de la Photocatalyse.....	36
IV.1.2. Applications de la Photocatalyse.....	37
IV.1.3. Test photocatalytique.....	38
IV.1.4. Résultats de Photo-catalyse.....	40
Conclusion générale.....	43

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.....	4
Figure I.2. Sulfure de zinc massif sous forme naturelle.....	5
Figure I.3. Structure cristallographique du ZnS : structure blende.....	6
Figure I.3. Structure cristallographique du ZnS : structure blende.....	7

Chapitre II

Figure II.1. Diffraction des rayons X par une structure cristalline.....	16
Figure II.2. Diffractomètre Malvern PANalytical Empyrean Series 3 X-ray.....	16
Figure II.3. Schéma représente le principe d'un spectrophotomètre.....	17
Figure II.4. Spectrophotomètre UV-visible EVOLUTION 220.....	18
Figure II.5. Schéma de principe d'un spectrophotomètre IRTF.....	20
Figure II.6. Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer.....	21
Figure II.7. Modèle simple de formation et de recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur.....	22

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogrammes des solutions solides de ZnS:Mn (0 - 8 %).....	25
Figure III.2. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde sans PVP.....	27
Figure III.3. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde avec PVP.....	27
Figure III.4. Spectres des énergies de ZnS:Mn (X= 0 - 10 %) sans PVP.....	29
Figure III.5. Spectres des énergies de ZnS:Mn (X= 0 - 10 %) avec PVP.....	30
Figure III.6. Spectre IR des poudres de ZnS:Mn (X= 0 - 10 %).....	31

Figure III.7. Spectre IR des poudres de PVP-ZnS:Mn (X= 0 - 10 %)	31
Figure III.8. Spectre d'émission- spectre d'excitation de ZnS pur	32
Figure III.9. Spectres PL des Poudres ZnS:Mn (0 - 10 %)	34
Figure III.10. Spectres PL des poudres PVP-ZnS:Mn (0 - 10 %)	34
Figure III.11. Mécanisme de photoluminescence pour ZnS:Mn	35

Chapitre IV

Figure IV.1. Mécanisme du processus photocatalytique	37
Figure IV.2. Spectrophotomètre UV-vis SpectroScan 50	38
Figure IV.3. La courbe d'étalonnage	39
Figure IV.4. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant dégradé par le catalyseur	40
Figure IV.5. Variation de C/C_0 en fonction de temps des poudres ZnS:Mn (X= 0, 2 et 8 %)	41
Figure IV.6. Cinétique de dégradation de colorant par les poudres ZnS:Mn (X= 0, 2 et 8 %)	42

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.1. Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions.....	13
Tableau II.2. Tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages.....	15

Chapitre III

Tableau III.1. Caractéristiques cristallographiques de ZnS:Mn (X = 0 - 10 %).....	25
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1. L'absorbance déterminé sur la série des solutions diluées.....	39
Tableau IV.2. Taux de dégradation et constante de vitesse.....	42

Introduction générale

INTRODUCTION

Les nanoparticules semi-conductrices représentent une classe de matériaux nanostructurés qui possèdent des propriétés uniques en raison de leur taille nanométrique et de leur structure cristalline. Elles ont des applications étendues dans des domaines variés tels que l'électronique, la photonique, la bio-imagerie, et la catalyse. Les semi-conducteurs à l'échelle nanométrique, présentent des comportements optiques et électroniques distincts de ceux des matériaux massifs en raison des effets de confinement quantique [1].

Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur important qui trouve des applications diverses dans les domaines de l'optique, de l'électronique et des dispositifs photoniques. Avec une bande interdite large, le ZnS a des propriétés électroniques, optiques et luminescentes très intéressantes [2]. Lorsqu'il est dopé avec des éléments tels que le cuivre (Cu) ou le manganèse (Mn), le ZnS peut émettre de la lumière sous excitation, ce qui est exploité dans les dispositifs électroluminescents et les capteurs optiques [3] qui le rendent utile dans plusieurs technologies avancées [2].

L'élaboration des nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) implique diverses méthodes de synthèse qui permettent de contrôler la taille, la morphologie et les propriétés des nanoparticules. La technique de co-précipitation chimique est la méthode utilisée dans ce présent travail. Ainsi, on a synthétisé des poudres de composition $(1-x)$ ZnS- x Mn, ($x = 0 - 10 \%$) à partir des acétates de zinc et de manganèse et du sulfure de sodium.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le chapitre I donne des notions générales des semi-conducteurs et généralités sur le ZnS (structure cristalline, propriétés, domaines d'applications et avantages).

Le chapitre II est consacré au protocole expérimental de la méthode d'élaboration des poudres, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations (UV-visible, infrarouge, diffraction des rayons X (DRX), photoluminescence (PL)).

Le chapitre III donne les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Le chapitre IV comporte une application photocatalytique des matériaux élaborés.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

I.1. Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau cristallin qui présente des caractéristiques de conduction électrique qui sont influencées par deux niveaux d'énergie spécifiques. Les électrons impliqués dans les liaisons covalentes sont présents dans la bande de valence (BV), tandis que les électrons dans un état excité peuvent se déplacer dans la bande de conduction (BC) [4].

Un gap sépare ces deux bandes, une bande qu'il est interdit aux électrons de franchir que par une excitation extérieure, comme l'absorption d'un photon. L'ordre de grandeur de la bande interdite est l'électronvolt, qui est une barrière d'énergie. La conduction du courant est assurée par les électrons présents dans la bande de conduction. On peut considérer la conduction du courant de manière tout à fait équivalente en ce qui concerne les trous d'électrons qui se déplacent dans la bande de valence. On note n la densité des électrons (concentration par unité de volume), tandis que p est la densité des trous [4].

Au zéro absolu ($T = 0$ K), les semi-conducteurs sont dits parfaits, parce qu'ils ne présentent aucun défaut physique ou chimique. Le nombre d'électrons est proportionnel au nombre de trous. Il y a un taux d'impuretés extrêmement bas (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). Le semi-conducteur est appelé alors intrinsèque.

I.1.1. Dopage des semi-conducteurs

Les propriétés du matériau pur peuvent être modifiées et contrôlées grâce au dopage. Les semi-conducteurs dopés (extrinsèques) ont une conductivité électrique supérieure à celle des semi-conducteurs intrinsèques [5].

On qualifie un semi-conducteur d'extrinsèque lorsqu'il présente un taux d'impuretés très élevé par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques en fonction de la nature des impuretés : le type n et le type p [6,7].

a. Type n

Si les donneurs sont beaucoup plus nombreux que les accepteurs, l'ionisation thermique des donneurs entraînera la libération d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons (charges négatives) détermineront la conductivité de l'échantillon, ce qui signifie que le matériau est du type n [8].

Cas des semi-conducteurs tétravalents : Dans la structure cristalline du silicium (Si) ou du germanium (Ge), chaque atome est lié à quatre atomes adjacents par des liaisons covalentes. On substitue un atome du cristal, par un atome qui possède cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Des cinq électrons célibataires de l'impureté, quatre seront impliqués dans des liaisons covalentes avec les voisins et le cinquième restera isolé. Un niveau d'énergie appelé niveau donneur est lié à l'atome d'impureté, qui se trouve juste en dessous de la bande de conduction. Dans cette situation, on qualifie le semi-conducteur de type n [6,7].

b. Type p

En cas de prédominance des accepteurs, des trous seront créés dans la bande de valence et la conductivité sera régulée par ces trous (charges positives). La substance est de type P [9].

Si un atome d'impureté avec trois électrons de valence (comme le bore, l'aluminium ou le gallium) est introduit dans un semi-conducteur tétravalent (comme le Si ou le Ge par exemple). Ce n'est que trois liaisons qui peuvent saturer cet atome. Il y a donc une absence de liaison par atome d'impureté, ce qui correspond à un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence, connu sous le nom de niveau accepteur. On qualifie le semi-conducteur de type p [6,7].

I.1.2. Les différents matériaux semi conducteurs

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux éléments inorganiques, qui peuvent être de même groupe ou non [10]. On distingue alors :

- Les semi-conducteurs IV (SiC et SiGe).
- Les semi-conducteurs III-V (GaAs, GaN, GaP).
- Les semi-conducteurs II-VI (ZnS, CdS).

- Les semi-conducteurs IV et VI (PbS).

I.1.3. Les semi-conducteurs II-VI

Les composés II-VI se caractérisent par un gap direct. En général, ils présentent une bande interdite relativement étendue avec un écart supérieur à 2 eV [11,12]. Ces propriétés en font des matériaux appropriés pour la création de instruments optoélectroniques qui opèrent dans les domaines proche-ultraviolet et visible de la lumière. On utilise ces semi-conducteurs dans diverses formes, comme les films minces des nano-cristaux et nano-composites. Le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites a un impact sur toutes les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semi-conducteurs. Les propriétés des nano-cristaux des semi-conducteurs II-VI se modifient considérablement lorsque leur taille est proche de celle des molécules [13,14]. La figure.I.1 donne le diagramme énergétique Des semi-conducteurs par rapport à ceux des isolants et des métaux.

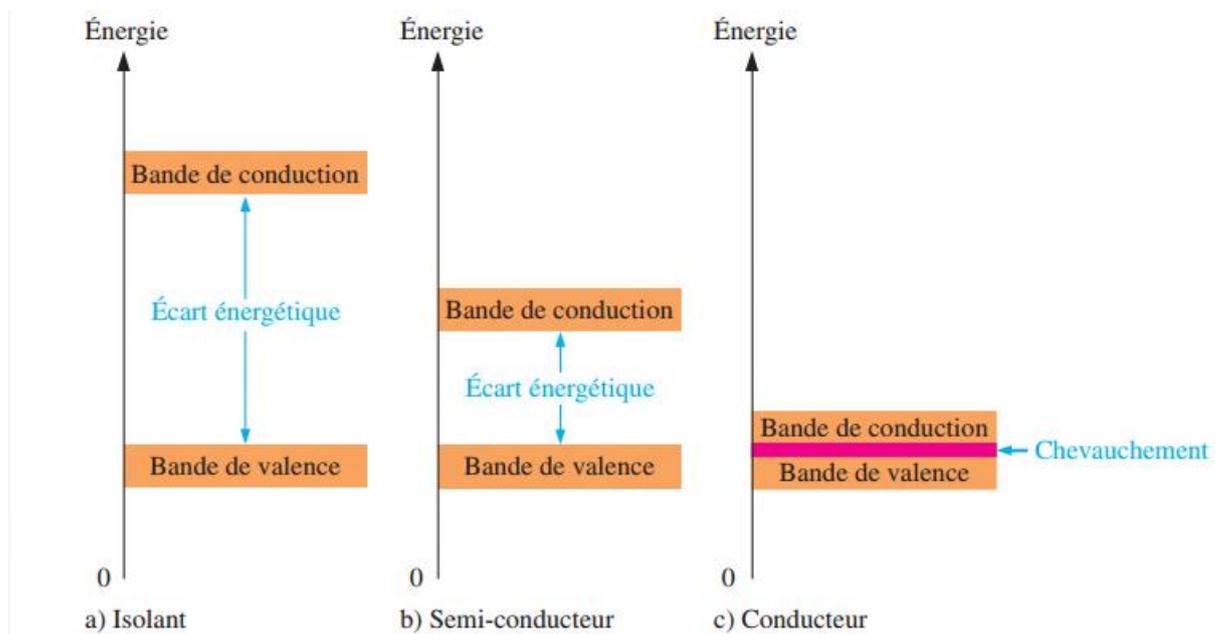


Figure I.1. Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

I.1.4. Le sulfure de zinc (ZnS)

Le ZnS est considéré comme l'un des matériaux semi-conducteurs les plus importants et a fait l'objet des plusieurs études au cours des dernières années [15]. Le ZnS est utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques en raison de sa large bande interdite (3,7 eV), de sa non-toxicité, de son innocuité pour l'environnement et de sa grande transparence [16], ce qui lui permet d'être utilisé dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser de la bande bleue à la bande ultraviolette [17].

I.1.5. Structure et caractéristiques cristallographiques

Deux structures cristallines peuvent être présentes chez les semi-conducteurs II-VI : la structure cubique de type blende et la structure hexagonale de type wurtzite [18]. La forme cubique est la plus résistante à des températures basses et la forme hexagonale à des températures élevées. Les atomes sont disposés de manière tétraédrique dans ces deux structures. Le domaine de stabilité est vérifié pour l'inégalité :

$$0,224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0,414$$

Où R^+ et R^- sont respectivement les rayons du cation et de l'anion.

Le sulfure de zinc cristallise le plus souvent dans le système cubique à l'état naturel Sa teinte varie considérablement (Figure I.2), la couleur du ZnS pur est habituellement jaunâtre, mais en fonction de la quantité d'impuretés, en particulier du sulfure de fer, elle peut s'assombrir jusqu'à devenir noirâtre [19, 20].



Figure I.2. Sulfure de zinc massif sous forme naturelle [19].

I.1.5.a. Structure blende

Le réseau de la blende du Sulfure de Zinc (**ZnS**) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés [21].

Les positions des atomes de zinc et de soufre dans la maille élémentaire sont :

$$S^{2-} : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0),$$

$$Zn^{+2} : (3/4, 3/4, 3/4), (3/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,1/4), (1/4,1/4,3/4).$$

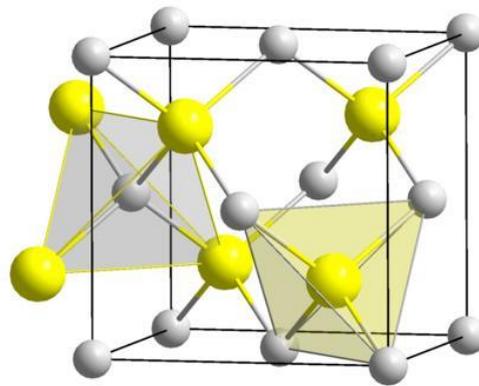


Figure I.3. Structure cristallographique du ZnS : structure blende.

I.1.5.b. Structure wurtzite.

Le réseau de la wurtzite de ZnS est constitué de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (Figure I.4) [22].

Les deux sous-réseaux (en S ou en Z) sont décalés de $3/8$ l'un par rapport à l'autre. Les coordonnées réduites de la maille élémentaire sont :

$$S^{2-} : (0,0,0), (2/3,1/3,1/2) ;$$

$$Zn^{2+} : (0,0, 3/8), (2/3,1/3,7/8) ;$$

La maille élémentaire de ZnS comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , donc chaque maille élémentaire comprend deux molécules de ZnS.

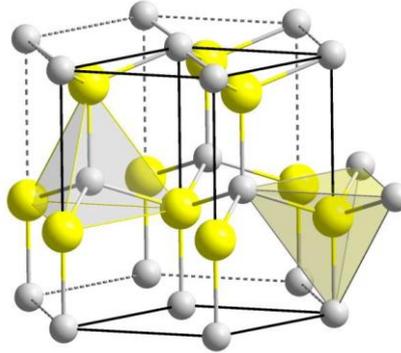


Figure I.3. Structure cristallographique du ZnS : structure wurtzite.

I.1.6. Propriétés optiques

Dans les régions visibles du spectre solaire, la transparence optique du ZnS est due à son large écart ($E_g = 3,7$ eV) [23], qui est le seuil fondamental d'absorption du ZnS dans l'ultraviolet. Le ZnS est transparent au-dessous du niveau d'absorption à près de 340 nm, même si certaines absorptions peuvent commencer entre 400 et 440 nm, ce qui est dû aux déviations de la stœchiométrie [24].

I.1.7. Propriétés électroniques

Le ZnS est généralement considéré comme un semi-conducteur de type n, mais l'origine de ce comportement n'est pas encore définitivement établie. De nombreux chercheurs attribuent cela aux atomes interstitiels de zinc et à la composition non stœchiométrique. Les cristaux de ZnS peuvent être dopés avec des atomes tels que l'Al, l'In, le Mn, etc., ce qui entraîne un comportement de type n [25,26].

Les couches de sulfure pures présentent une conductivité élevée en raison de leur concentration élevée en porteurs (électrons). Puisque la mobilité dans ces couches est beaucoup plus faible que celle du matériau correspondant en volume. La présence élevée d'électrons est due à la divergence par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure). Il est possible que la déviation de la stœchiométrie soit causée par les vacances d'anions ou par un excès de cations en position interstitielle. La nature précise des défauts de structure est encore incertaine dans la majorité des cas [24].

I.1.8. Les avantages de sulfure de zinc (ZnS)

- Haute constante diélectrique [27].
- Bonne stabilité thermique [28].
- Indice de réfraction élevé [27].
- Il est non toxique [29].
- Bas cout [29].
- Bande de gap large [30].
- Haute mobilité électronique [28].

I.1.9. Application de ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau polyvalent utilisé dans diverses applications en raison de ses propriétés optiques, électroniques et photoniques uniques. Voici quelques-unes des applications les plus courantes de ZnS, avec des détails et références récents.

- **Optique**

ZnS est souvent utilisé dans les optiques infrarouges et comme matériau de fenêtre optique en raison de sa transmission dans le visible et l'infrarouge moyen. Sa transparence élevée et sa dureté mécanique en font un excellent choix pour les applications optiques [31].

- **Photovoltaïque**

En tant que couche de fenêtre dans les cellules solaires à couche mince, ZnS améliore l'efficacité en optimisant la transmission de la lumière tout en bloquant la recombinaison des porteurs de charge [32].

- **Photonique**

Dans la photonique, ZnS est utilisé pour ses capacités à générer et contrôler les photons, par exemple dans les dispositifs de communication optique [33].

- **Diodes électroluminescentes (LEDs) et lasers à injection**

ZnS est utilisé dans des dispositifs à base de LED pour ses propriétés de luminescence. Il est également exploré pour les lasers à injection en raison de sa large bande interdite [34].

- **Optoélectronique**

En tant que matériau semi-conducteur, ZnS est utilisé dans divers dispositifs optoélectroniques pour des applications d'affichage et de capteurs, en raison de sa réponse rapide aux signaux optiques [35].

- **Electroluminescent**

ZnS est un matériau de choix pour les dispositifs électroluminescents en raison de ses propriétés de photoluminescence et de sa capacité à émettre de la lumière sous l'influence d'un champ électrique [36].

- **Cellules solaires**

ZnS est utilisé dans les dispositifs photovoltaïques, notamment comme couche de passivation dans les cellules solaires, améliorant ainsi la durabilité et la performance [37].

- **Photocatalyseur**

Le ZnS est utilisé dans la dégradation photocatalytique des polluants en raison de sa forte absorption des UV. Cette propriété est appliquée dans la purification de l'eau et le traitement des déchets industriels [38].

- **Tube cathodique**

Historiquement, ZnS a été utilisé dans les écrans à tube cathodique (CRT) en tant que matériau phosphorescent pour produire des images en couleurs. Bien que cette technologie soit devenue obsolète, elle reste un exemple notable d'application [39].

- **Filtres optiques**

ZnS est également appliqué dans les filtres optiques pour sa transparence dans les gammes UV et IR, ce qui est utile dans les équipements de détection et les systèmes d'imagerie [40].

- **Photoluminescence**

En raison de ses propriétés de photoluminescence, ZnS est utilisé dans des applications de détection et de capteurs optiques [41].

I.1.10. Synthèse du sulfure de zinc (ZnS) dopé au manganèse

La synthèse du ZnS dopé au manganèse est réalisée par diverses méthodes pour contrôler ses propriétés optiques et électroniques. Parmi les procédés d'élaboration couramment utilisées avec des avancées récentes :

1. **Co-précipitation** : la coprécipitation est la précipitation simultanée de plusieurs composés à partir d'une solution. C'est la technique la plus pratique et la moins coûteuse pour la préparation des nanoparticules. Dans cette méthode, le métal précipite sous forme d'hydroxyde à partir d'un précurseur de sel en présence d'une base dans un solvant [42].
2. **Sol-Gel** : Utilisée pour obtenir des nanoparticules à basse température, cette méthode offre un bon contrôle de la composition et de la taille des particules. Récemment, elle a montré des résultats prometteurs pour l'ajustement des propriétés électroniques [42].
3. **Couches minces (Dépôt par couches atomiques, CVD)** : Ces techniques permettent la croissance de films ZnS minces et uniformes sur des substrats, idéaux pour des dispositifs optoélectroniques avancés [43].

I.1.11. Technique de caractérisations le sulfure de zinc ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau semi-conducteur largement utilisé dans divers domaines tels que l'optoélectronique, les dispositifs photoniques, et les capteurs. La caractérisation de ZnS est essentielle pour comprendre ses propriétés et améliorer ses performances dans ces applications. Voici quelques techniques couramment utilisées pour la caractérisation du ZnS :

1. Diffraction des rayons X (DRX).
2. Microscopie électronique à balayage (MEB).
3. Microscopie électronique en transmission (MET).
4. Spectroscopie de fluorescence aux rayons X (SFX).
5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
6. Spectroscopie Raman.
7. Spectroscopie de photoluminescence (PL).
8. Spectroscopie UV-vis (Ultraviolet-Visible).
9. Analyse thermique (ATG, DSC).

Chapitre II

Procédures expérimentales et caractérisation

II.1. La méthode de Co-précipitation

II.1.1. Principe de la méthode

La Co-précipitation est l'une des méthodes de chimie douce qui permet l'élaboration de grandes quantités de poudres de grande pureté, à des tailles nanométriques, tout en contrôlant la forme, la taille et l'homogénéité des particules [44, 45].

Son principe consiste à faire précipiter simultanément deux ou plusieurs sels métalliques en solution en utilisant un ligand ou un agent précipitant puis de décomposer thermiquement le précipité [44]. La synthèse par co-précipitation nécessite deux étapes. une première étape où une solution contenant les sels métalliques précipite en présence d'un agent précipitant, suivie d'une deuxième étape durant laquelle le précipité obtenu est calciné. Les matériaux obtenus sont des sels ou des hydroxydes qui subissent ensuite une étape de décomposition thermique pour former le composé voulu [46].

Dans le cas du sulfure de zinc (ZnS), le mécanisme réactionnel peut se résumer comme suit :

- Dissolution de l'acétate de zinc



- Dissolution du sulfure de sodium



- Formation de ZnS



La co-précipitation est une méthode très performante par rapport aux autres méthodes de chimie douce (sol-gel ou déposition par bain chimique) grâce à la simplicité du processus d'élaboration, à l'absence de solvant organique, au traitement thermique à basse température et aux équipements peu coûteux qu'elle nécessite [47].

II.1.2. Expérimentation

La préparation des différentes compositions a nécessité les produits chimiques mentionnés dans le tableau II.1.

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

Produits utilisé	Formules chimiques	Masse molaire (g/mol)	Concentrations (Mol.L ⁻¹)	Rôles	Noms du fabricant
Acétate de zinc Dihydraté	Zn(CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	219,50	0,4	Source de Zn ²⁺	BIOCHEM-CHEMOPHARMA
Sulfure de sodium	Na ₂ S	78,04	0,4	Source de S ²⁻	BIOCHIM-CHEMOPHARMA
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n	2500	0,1	Base organique	BIOCHEM-CHEMOPHARMA
Acétate de manganèse	Mn(CH ₃ COO) ₂	245,09	0,4	Source de Mn ²⁺	BIOCHEM-CHEMOPHARMA

Afin de préparer les solutions à utiliser, on utilise la relation suivante pour calculer les masses des différents compositions :

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

m : masse du composé.

C : concentration.

M : masse molaire.

V : volume.

S₁ : 1,7560 g d'acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂) (0,4 M) dans 20 ml d'eau déionisée.

S₂ : 0,6243 g de Na₂S (0,4 M) dans 20 ml d'eau déionisée.

S₃ : 2,5 g de PVP(C₆H₉NO) (0,1 M) dans 10 mld'eau déionisée.

- **Préparation de ZnS pure**

Dans deux béchers de 50 ml on met les deux solutions S_1 et S_2 respectivement, 1,7560 g d'acétate de zinc (0,4M) dans 20 ml d'eau déionisée et 0,6243 g de sulfure de sodium (0,4 M) dans 20 ml d'eau déionisée sous agitation pendant 1 heure jusqu'à ce que les poudres soient complètement dissoutes. Ensuite on mélange les deux solutions et on laisse sous agitation pendant 3 heures. On remarque alors la formation d'un précipité blanc. La solution est filtrée puis lavée avec de l'éthanol et de l'eau déionisée trois fois. Tous les échantillons sont broyés après avoir séché à l'étuve pendant 3 heures à 80 °C.

- **Préparation de ZnS avec PVP**

Dans un bécher de 50 ml, on met la solution S_1 , on ajoute 1 ml de PVP (S_3) gouttes à gouttes. La solution S_2 est ajoutée après 1 heure d'agitation. Un précipité blanc se forme au bout de 3 h d'agitation supplémentaires. La solution est filtrée puis lavée avec de l'éthanol et de l'eau déionisée trois fois. Après un séchage à l'étuve pendant 3 heures à 80 °C, tous les échantillons sont broyés.

- **Préparation de ZnS dopée avec manganèse (Mn)**

Le protocole expérimental est le même que celui de la préparation de ZnS pur. On a préparé des solutions de ZnS dopées en manganèse (sans et avec PVP) avec différents pourcentages $X=0, 2, 4, 6, 8$ et 10% .

Les masses d'acétate de zinc et du dopant (Mn) sont calculées à partir de cette relation :



Le tableau II.2 donne les masses pour les différents pourcentages.

Tableau II.2. Tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages.

X (%)	Acétate de zinc (1-X)Zn (g)	Dopant (X)Mn (g)	Sulfure de sodium (Na₂S) (g)	PVP (C₉H₉NO)_n (g)
0	1,7560	0	0,6243	2,5
2	1,7208	0,0392		
4	1,6857	0,0784		
6	1,6506	0,1176		
8	1,6155	0,1568		
10	1,5804	0,1961		

II.2. Techniques de caractérisations des poudres élaborées

II.2.1. La diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristalline des substances. Cette méthode repose sur le phénomène de diffraction des rayons X par les plans cristallins d'un matériau. Lorsque des rayons X sont dirigés vers un échantillon cristallin, ils sont réfléchis à des angles spécifiques en fonction de la distance entre les plans cristallins et la longueur d'onde des rayons X (Figure II.1) . L'analyse des angles de diffraction permet de déterminer la disposition des atomes dans la structure cristalline [48].

La relation entre l'angle de diffraction (θ), la longueur d'onde des rayons X (λ) et les distances interréticulaires (d) dans le cristal est donnée par la loi de Bragg :

$$\lambda=2d\sin\theta$$

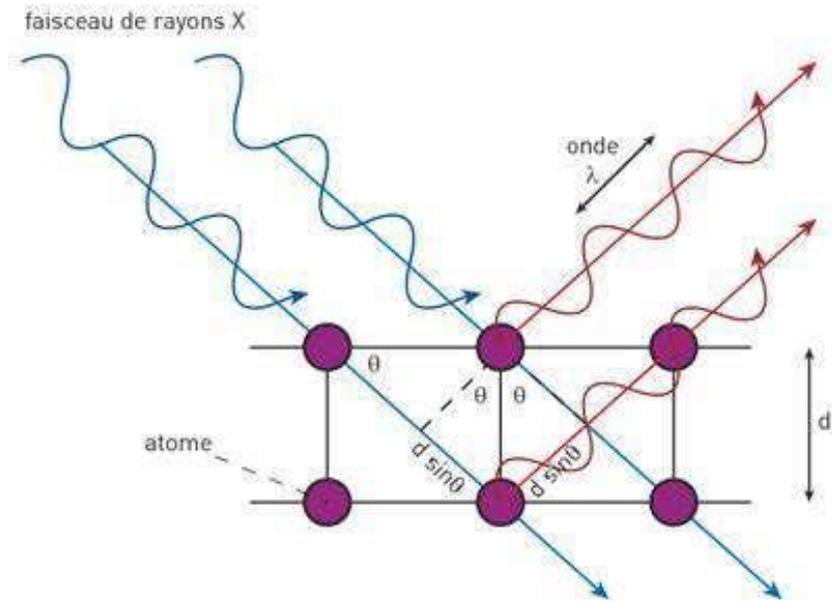


Figure II.1. Diffraction des rayons X par une structure cristalline [49].

Les spectres DRX ont été effectués sur un diffractomètre de marque Panalytical Empyrian, (Figure II.2) opérant à une tension de 45 KV et une intensité de courant de 40 mA. La longueur d'onde (λ) de l'anticathode de cuivre est de 1,5406 Å.



Figure II.2. Diffractomètre Malvern PANalytical Empyrian Series 3 X-ray.

II.2.2. Le Spectroscopie UV-visible

La Spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmittance et l'absorption de la lumière. Aussi, elle nous permet d'estimer le gap optique et l'épaisseur de l'échantillon [50].

La spectroscopie UV-visible (UV-vis) est une technique analytique utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière dans les régions ultraviolette (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm) du spectre électromagnétique [50].

La spectroscopie UV-vis repose sur la mesure de l'absorbance d'un échantillon à différentes longueurs d'onde. Les molécules absorbent des photons d'énergie spécifique, provoquant des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. La figure II.3 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre [50,51].

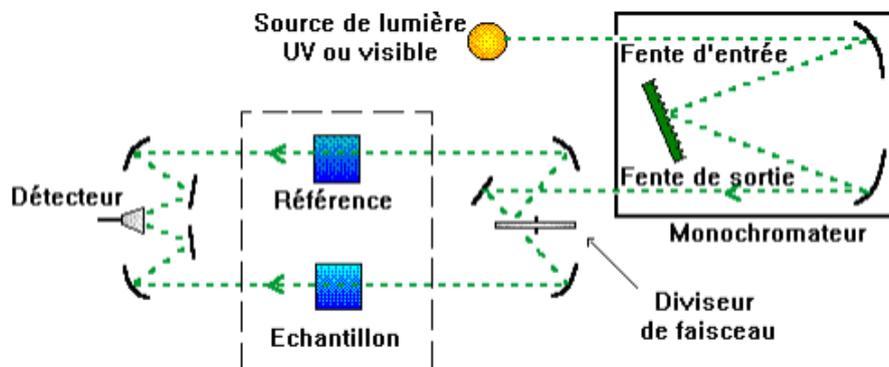


Figure II.3. Schéma représente le principe d'un spectrophotomètre [52].

Les analyses UV-visible ont été faites sur un spectrophotomètre de marque spectrophotomètre UV-visible EVOLUTION 220. Entre 200 et 800 nm (figure II.4).



Figure II.4. Spectrophotomètre UV-visible EVOLUTION 220.

- **Principes et Lois Fondamentales**

- **Loi de Beer-Lambert**

La loi de Beer-Lambert décrit la relation linéaire entre l'absorbance (A) d'une substance et sa concentration (c). L'absorbance est également proportionnelle à la longueur du chemin optique (l) et au coefficient d'extinction molaire (ϵ) [50,51]. L'équation de la loi de Beer-Lambert est donnée par :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Où :

- A : absorbance (sans unité),
- ϵ : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),
- C : concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$),
- l : longueur du chemin optique (cm).

- **Coefficient d'Absorption**

Le coefficient d'absorption (α) est une mesure de la capacité d'une substance à absorber la lumière à une certaine longueur d'onde. Il est lié à l'absorbance par l'équation :

$$\alpha = \frac{A}{l}$$

où :

- α : coefficient d'absorption (cm^{-1}),
- A : absorbance,
- l : longueur du chemin optique (cm).

Le coefficient d'absorption peut être utilisé pour déterminer des propriétés optiques et électroniques du matériau, notamment le gap optique [50].

- **Détermination du Gap Optique (E_g)**

Le gap optique est la largeur de la bande interdite c'est l'énergie minimale nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans un matériau semi-conducteur. La spectroscopie UV-vis peut être utilisée pour déterminer E_g en analysant le seuil d'absorption du matériau.

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ est donné par l'équation de Tauc [53]. :

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

où :

- h : constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
- ν : la fréquence d'absorption (s^{-1} ou Hz).
- α : coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde),
- $h\nu$: énergie du photon (énergie de la lumière incidente), en joules
- E_g : gap optique, en electron-Volt (eV),
- A : constante,

Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ sur l'axe des énergies au point $(\alpha h\nu)^2 = 0$, on peut déterminer la valeur du gap optique E_g .

II.2.3. Spectroscopie Infrarouge

L'infrarouge (IR) est une partie du spectre électromagnétique qui s'étend entre la lumière visible et les micro-ondes, avec des longueurs d'onde comprises entre 0,7 micromètre et 1000 micromètres. Les rayonnements infrarouges sont souvent subdivisés en trois catégories principales :

- **Proche infrarouge (NIR) :** 0,7 à 1,4 μm
- **Infrarouge moyen (MIR) :** 1,4 à 3 μm
- **Infrarouge lointain (FIR) :** 3 à 1000 μm

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique qui mesure l'absorption de rayonnement infrarouge par des molécules. Lorsqu'elles absorbent des photons IR, les molécules vibrent à des fréquences spécifiques qui correspondent à leurs liaisons chimiques [54] la figure II.5 donne le schéma de principe de l'IR.

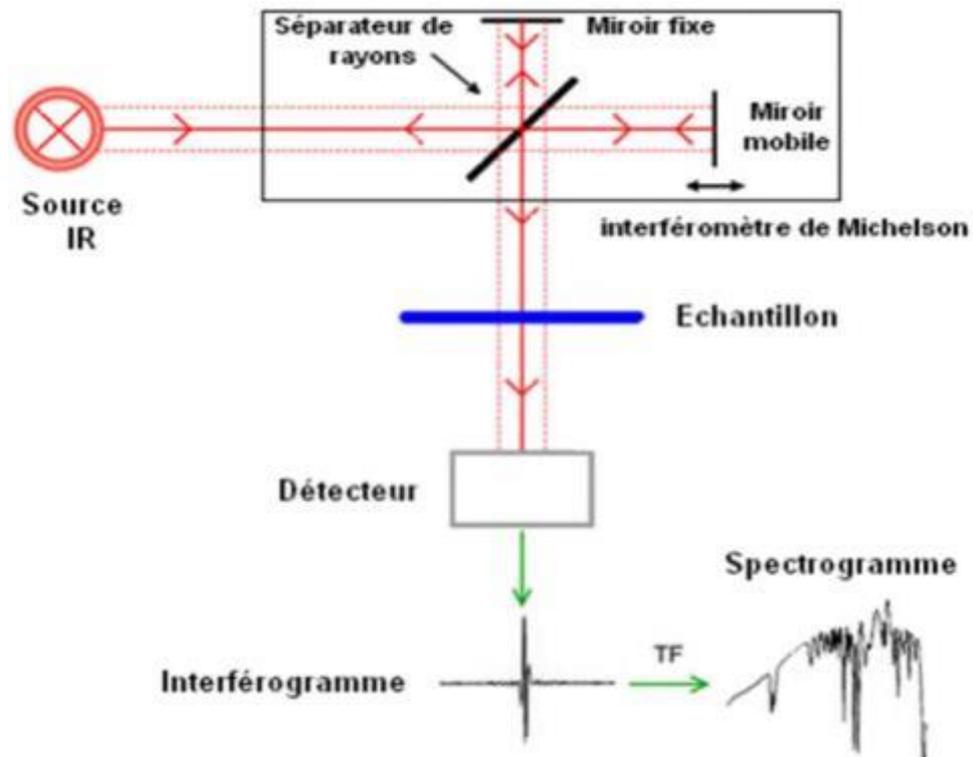


Figure II.5. Schéma de principe d'un spectrophotomètre IRTF [55].

Un spectre infrarouge est une représentation graphique de l'absorption d'IR en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'ondes. Chaque pic dans le spectre correspond à une vibration moléculaire particulière qui peut être corrélée à un groupe fonctionnel spécifique dans une molécule, permettant ainsi son identification [56,57].

Les analyses de l'infrarouge (IR) ont été faites sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu IRAffinity-1 FTIR (figure II.6).



Figure II.6. Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer.

II.2.4. La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un phénomène où un matériau absorbe des photons et réémet une partie de cette énergie sous forme de lumière. Ce processus se déroule en deux étapes principales : l'absorption d'énergie lumineuse suivie de l'émission de lumière. Lorsqu'un matériau est excité par une source lumineuse, des électrons sont élevés à des niveaux d'énergie plus élevés. Lors du retour des électrons à leur état fondamental, l'énergie excédentaire est émise sous forme de photons [58]. Les mécanismes qui contrôlent le signal de la PL peuvent être classés en trois étapes [59] :

- **Principes de la Photoluminescence**

- **Absorption des Photons** : Lorsqu'un matériau est irradié par une source lumineuse, les photons sont absorbés, et les électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction ou d'un état fondamental à un état excité.
- **Relaxation Non-Radiative** : Les électrons excités peuvent perdre une partie de leur énergie par des processus non radiatifs (tels que les interactions avec les phonons) avant de retourner à un état inférieur.
- **Émission des Photons** : Finalement, lorsque les électrons retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons. La lumière émise a une longueur d'onde plus longue (énergie plus faible) que la lumière absorbée en raison des pertes d'énergie non radiatives.

L'analyse de photoluminescence a été effectuée à température ambiante, sur spectrophotomètre de marque EDINBURGH INSTRUMENTS FLS 1000, avec une lampe xénon.

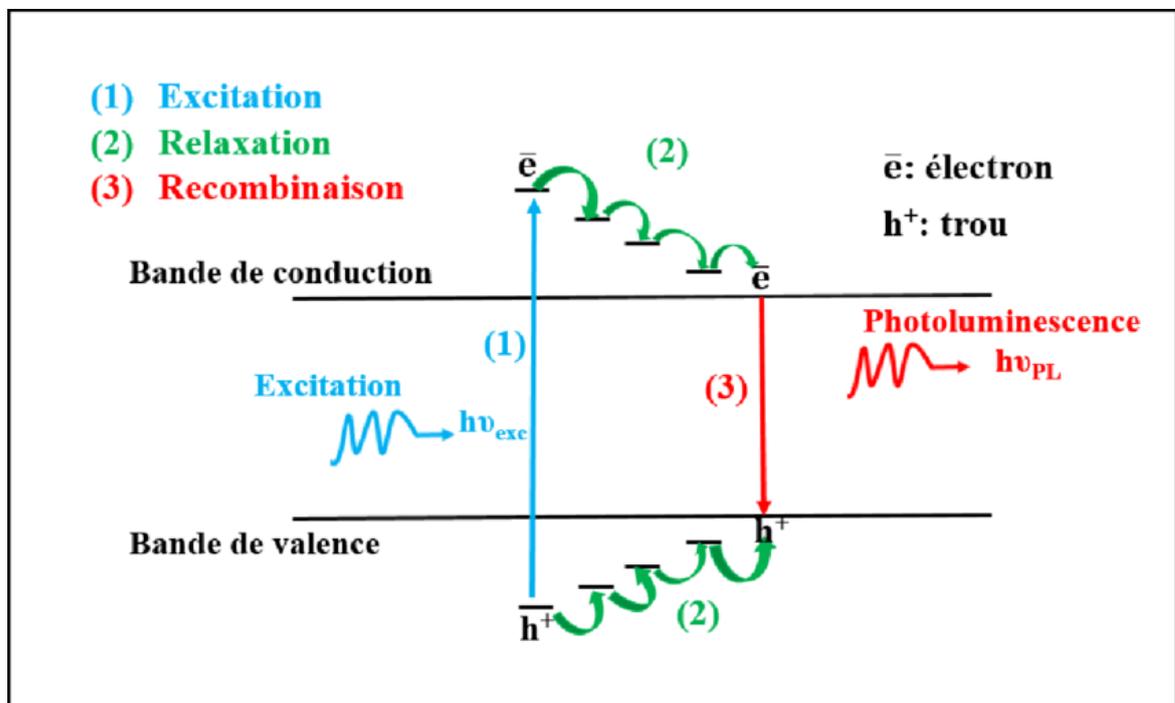


Figure II.7. Modèle simple de formation et de recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur.

La photoluminescence est une technique essentielle pour caractériser les semi-conducteurs car elle permet de déterminer des propriétés clés telles que [60] :

- **La largeur du gap :** En analysant la longueur d'onde de la lumière émise, on peut déterminer la largeur du gap avec précision.
- **Les défauts et les impuretés :** Les variations dans l'intensité et la position des pics de photoluminescence peuvent indiquer la présence de défauts et d'impuretés dans le matériau.
- **La qualité du cristal :** Un pic de photoluminescence net et intense indique un matériau de haute qualité cristalline avec peu de défauts non radiatifs.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre est consacré à l'exposition des analyses, des explications et des discussions sur l'élaboration des poudres de ZnS pur, ZnS dopé Mn, déposées par Co-précipitation

Les poudres obtenues ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopies UV-visible, infrarouge et photoluminescence.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 donne les diffractogrammes de poudres des solutions solides ZnS:Mn. Toutes les phases X= 0 - 10 % ont été indexées par isotypie avec le ZnS cubique (fiche JCPDS N°.96-500-0089). Les spectres montrent trois pics qui apparaissent à 29,223; 48,161 et 57,087 en 2θ (°), caractéristiques des plans (111), (220) et (311) de la blende. Les matériaux élaborés sont purs, aucun pic autre que ceux de ZnS n'a été obtenu, ceci confirme la substitution de Zn par Mn. L'élargissement des pics indique une taille nanométrique des particules.

Le tableau donne les caractéristiques cristallographiques de ZnS dope Mn. Le paramètre de maille (a) a été calculé avec la formule : $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

La taille des cristallites (D) et les contraintes (ε), sont calculées en utilisant les formules scherrer :

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

D : taille des cristallites en Å.

ε : contrainte exprimée en %.

β : largeur à mi- hauteur exprimée en radian (FWHM).

θ : position du pic de diffraction considéré en degré.

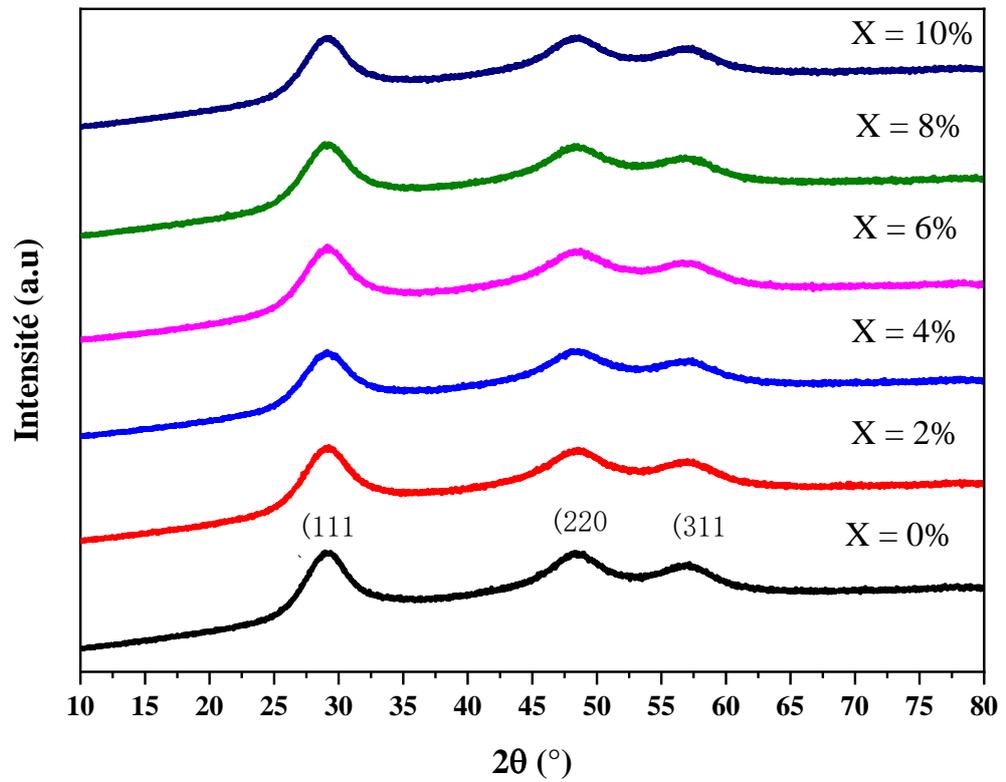


Figure III.1. Diffractogrammes des solutions solides de ZnS:Mn (0 - 10 %).

Tableau III.1. Caractéristiques cristallographiques de ZnS:Mn (X = 0 - 10 %)

X (%)	2θ (°)	WHFM (°)	a (nm)	D (nm)	hkl
0	29,223	2,408	0,5293	3,4	(111)
2	29,120	0,924	0,5311	8,9	
4	29,126	0,653	0,5313	12,6	
6	29,064	1,331	0,5321	6,2	
8	29,053	2,079	0,5323	3,9	
10	29,149	1,302	0,5310	6,3	

Les valeurs calculées montrent une légère augmentation du paramètre de maille. Ce résultat était prévisible et il est relié à la taille des rayons ioniques. En effet, le rayon de Mn^{2+} (0,8 Å) est supérieur à celui de Zn^{2+} en coordinance 4. Les valeurs calculées de D confirment la taille nanométrique des matériaux élaborés.

III.2. Spectres UV-Visible des poudres ZnS-Mn

L'analyse par UV-visible a été faite sur les échantillons poudres des matériaux synthétisés par Co-précipitation. Par la mesure de l'absorption (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) à température ambiante. La figure III.2 et la figure III.3 représentent les spectres typiques de $A = f(\lambda)$ des poudres de ZnS pur et dopé (manganèse), sans et avec PVP (X = 0 - 10 %).

Tous les spectres ont la même allure. Ils présentent deux bandes d'absorption entre 200 et 300 nm, une zone de forte absorption située dans l'ultra-violet, entre 300 et 380 nm et enfin une zone de très faible absorption après 400 nm. Les matériaux élaborés sont donc très transparents. De plus sur le spectre la composition 10 %, on a une bande assez large qui apparaît vers 460 nm et qui est probablement liée aux états d'énergies intermédiaires dans la bande interdite de ZnS créés par l'introduction de Mn.

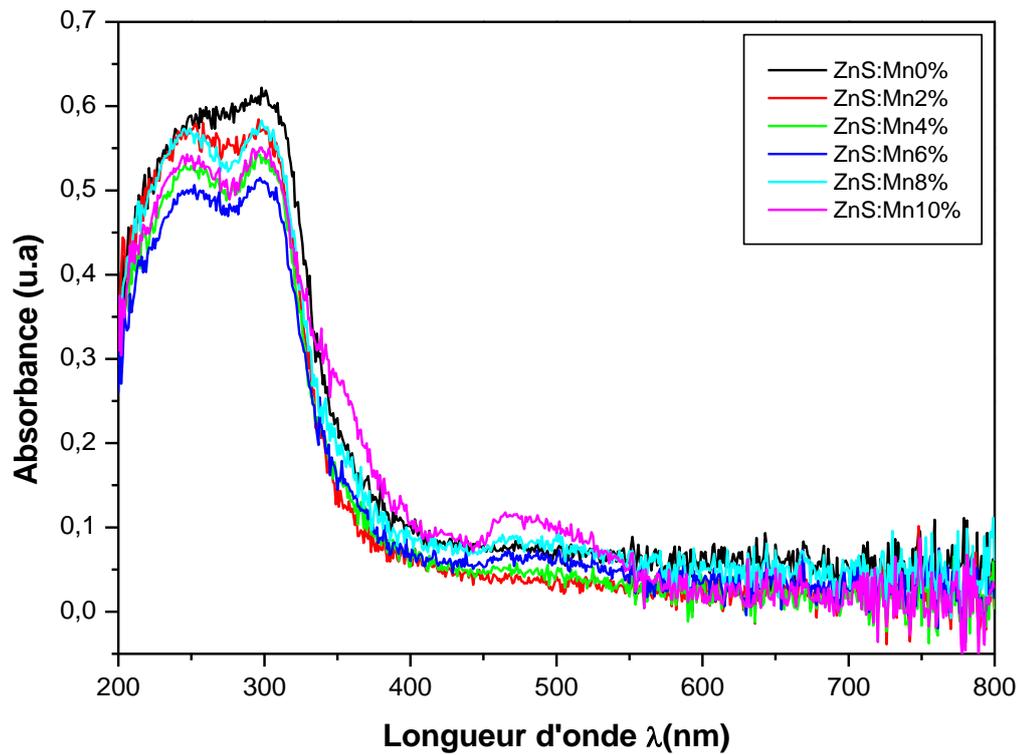


Figure III.2. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde sans PVP

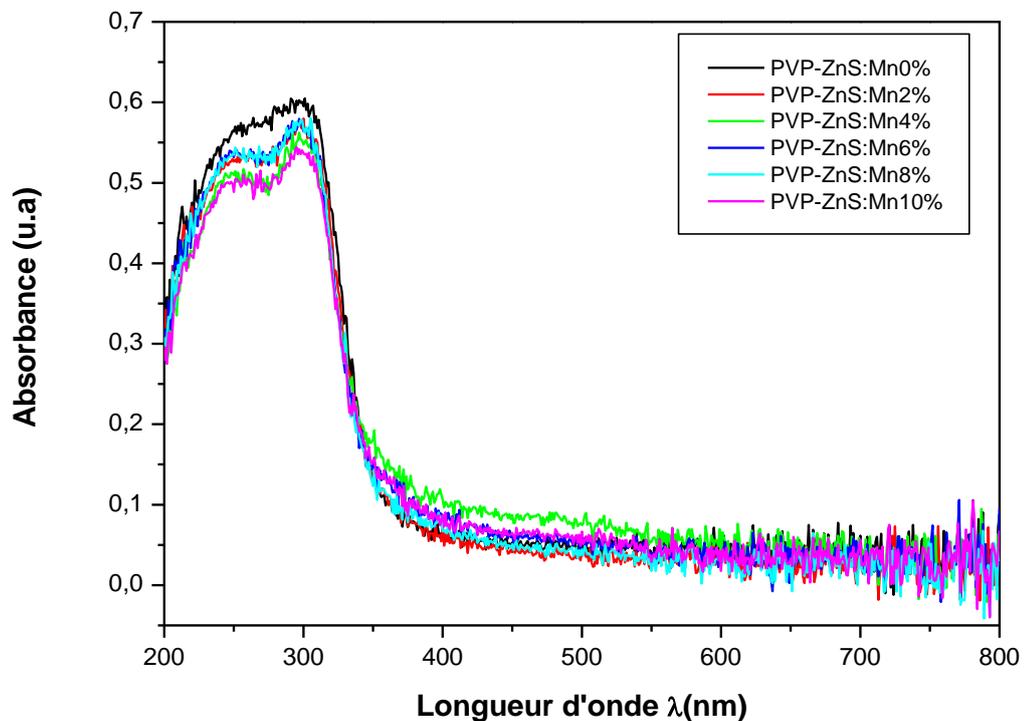


Figure III.3. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde avec PVP

Les spectres des matériaux élaborés montrent un déplacement vers les petites longueurs d'ondes, appelé blue shift, par rapport à ZnS pur. De plus l'introduction du PVP dans le réseau de ZnS:Mn fait déplacer le seuil d'absorption vers la gauche. Ces comportements sont probablement dus un effet de confinement quantique et sont liés à la diminution de la taille des particules.

Le gap optique est déterminé à partir de la relation de Tauc :

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

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, le gap optique E_g peut être déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du graphe sur l'axe des énergies à $\alpha = 0$ (Figures III.4 et III.5). L'augmentation de l'énergie du gap des matériaux dopés par rapport à ZnS pur est probablement aux états d'énergie supplémentaires qui représentent des états d'impuretés, introduits par le manganèse. De même que l'augmentation du gap des nanoparticules PVP-ZnS:Mn par rapport au matériaux ZnS:Mn est expliquée par la stabilisation des matériaux par le PVP. Ce dernier va entourer les particules et stopper leurs croissances.

III.3. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les figures III.6 et III.7 présentent les spectres IRTF des poudres ZnS:Mn (X = 0 -10 %) sans et avec PVP, respectivement. Les spectres révèlent des bandes caractéristiques pour tous les échantillons, qui apparaissent à 3194, 2318, 1543, 1402, 1022, 671, 605 et 472 cm^{-1} .

Les groupements hydroxyles O-H de l'eau [61] sont responsables de la large bande située entre 3100 et 3400 cm^{-1} , en raison de l'adsorption de H_2O à la surface des échantillons. La bande d'absorption du CO_2 se situe à 2318 cm^{-1} et présente une intensité très faible [62]. La bande à 1543 cm^{-1} est liée à la liaison C=O des acétates [63] et la bande à 1402 cm^{-1} est due à la vibration du groupement alkyle C-H [64].

La formation de ZnS est confirmée grâce à l'émergence des bandes de vibration typiques de la liaison Zn-S, à des valeurs de 1022, 671, 605 et 472 cm^{-1} [65]. La bande de vibration à 605 et 472 cm^{-1} n'apparaissent pas pour les matériaux dopés, tandis que les bandes à 1022 et 671 cm^{-1} sont légèrement décalées par rapport à celles de ZnS pur.

L'analyse IR effectuée sur les échantillons avec PVP donne les mêmes bandes de vibration.

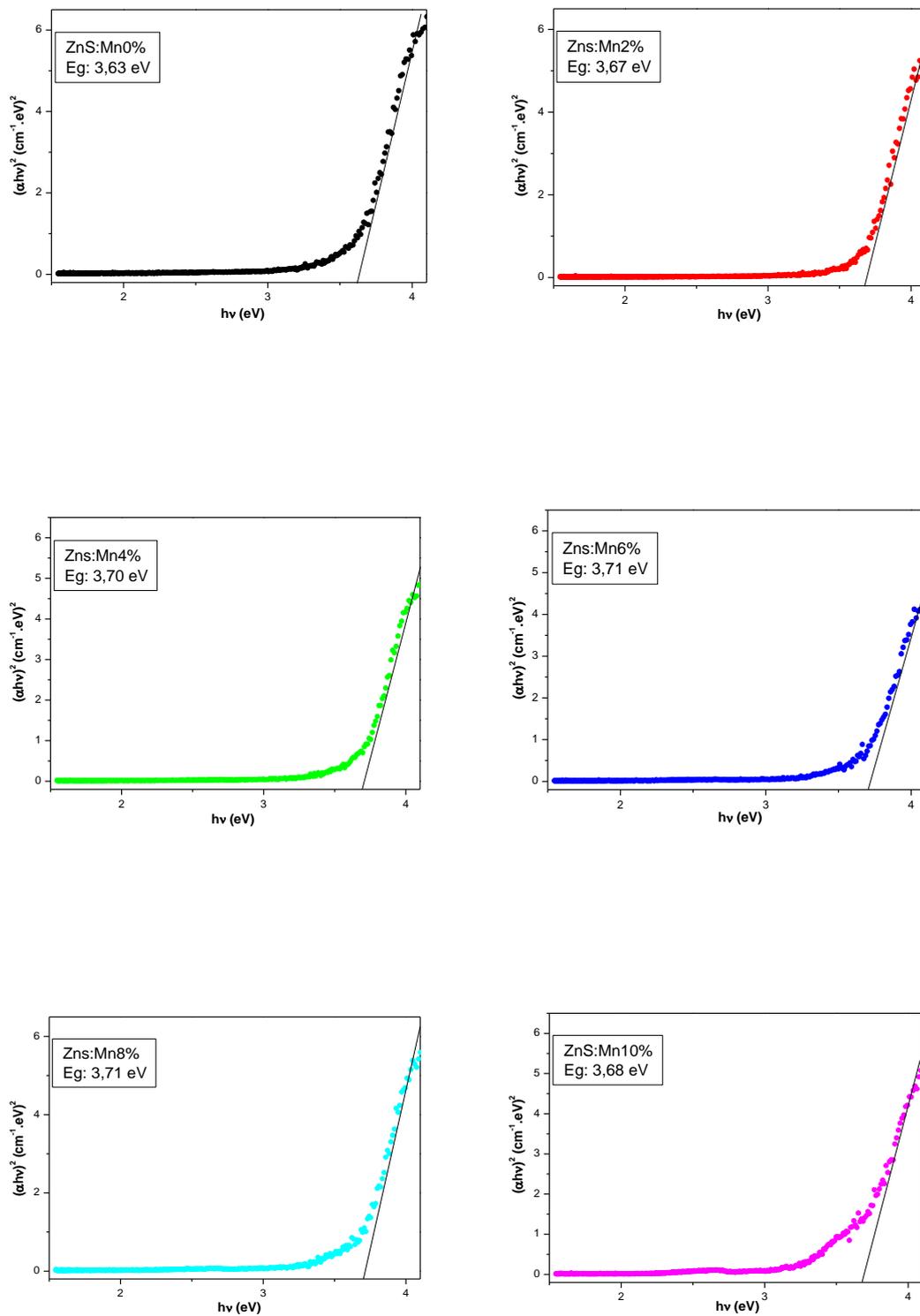


Figure III.4. Spectres des énergies de ZnS:Mn (X = 0 - 10 %) sans PVP

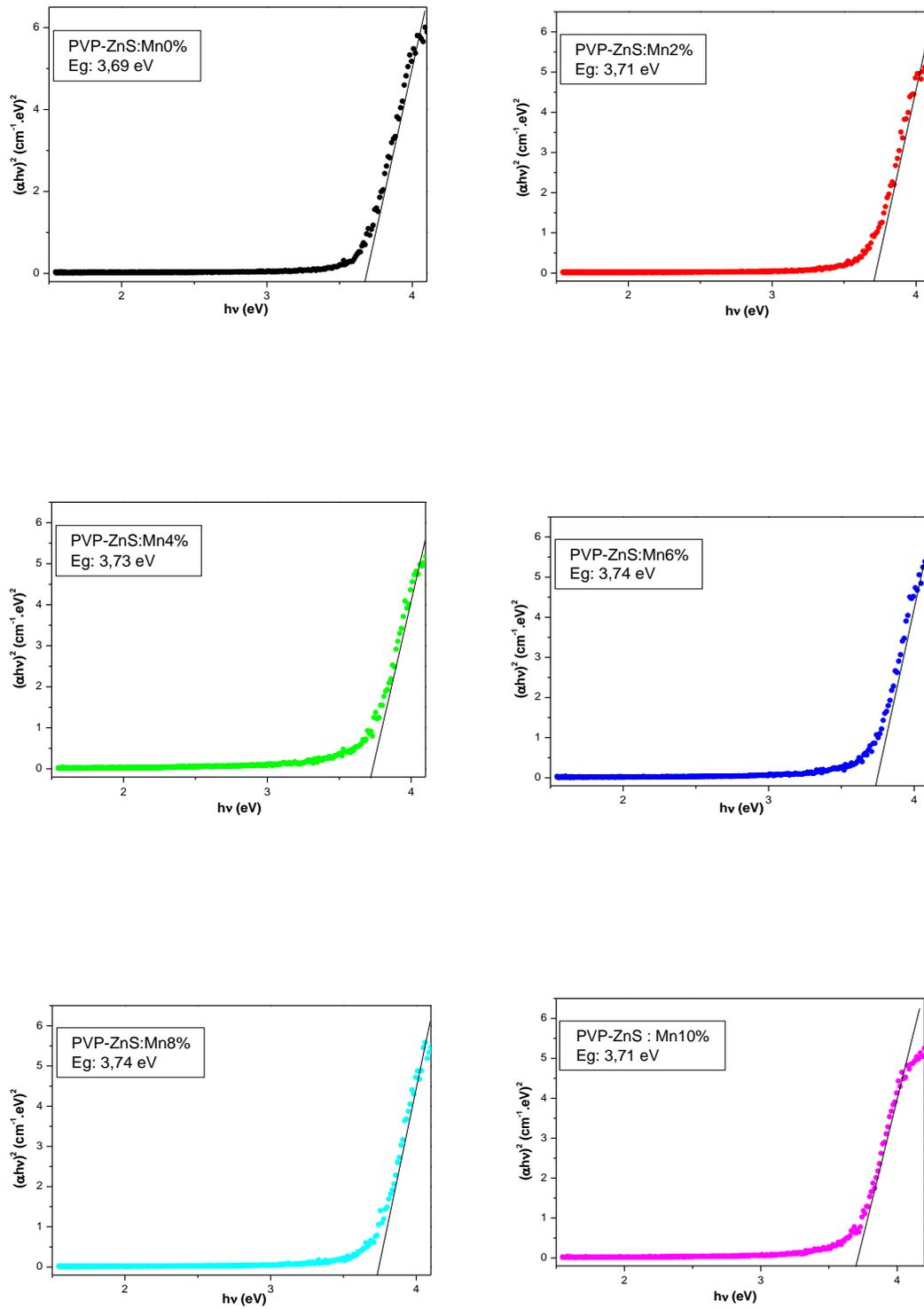


Figure III.5. Spectres des énergies de ZnS:Mn (X = 0 – 10 %) avec PVP

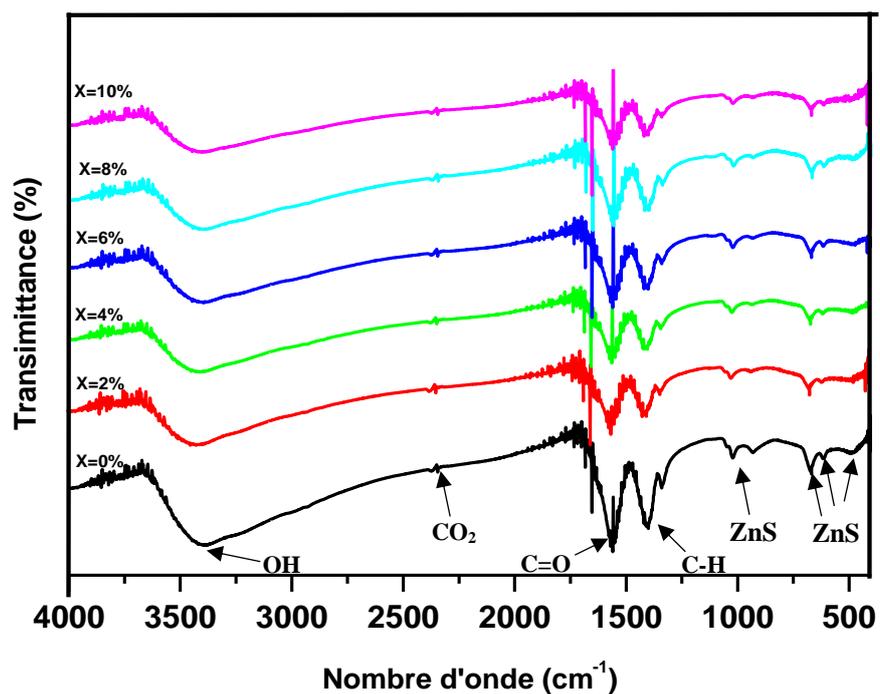


Figure III.6. Spectre IR des poudres de ZnS:Mn (X = 0 - 10 %).

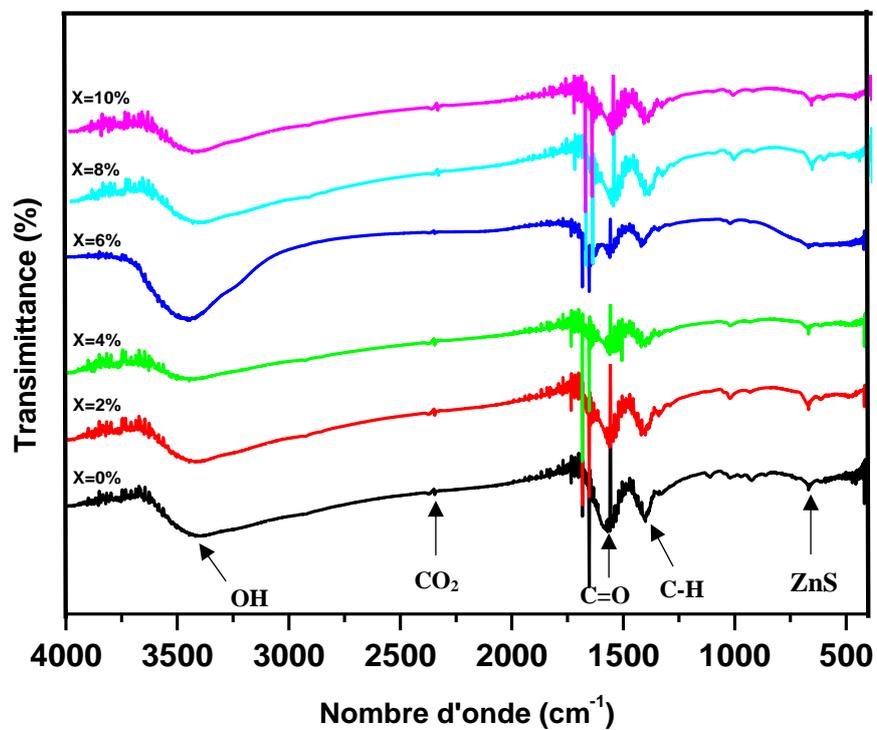


Figure III.7. Spectre IR des poudres de PVP-ZnS:Mn (X = 0 - 10 %).

III.4. Analyse de photoluminescence

L'analyse de photoluminescence a été effectuée à température ambiante. La figure III.8. Représente les spectres d'émission et d'excitation de ZnS pur. Le spectre d'émission de ZnS pur montre sur la courbe un épaulement de très faible intensité à 322 nm qui correspond à une énergie de 3,85 eV. Ceci peut éventuellement correspondre aux émissions bande à bande, c'est à dire des transitions entre la bande de conduction et la bande de valence [66]. Autrement dit, à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence. L'énergie correspondante représente la valeur du gap calculé pour ZnS.

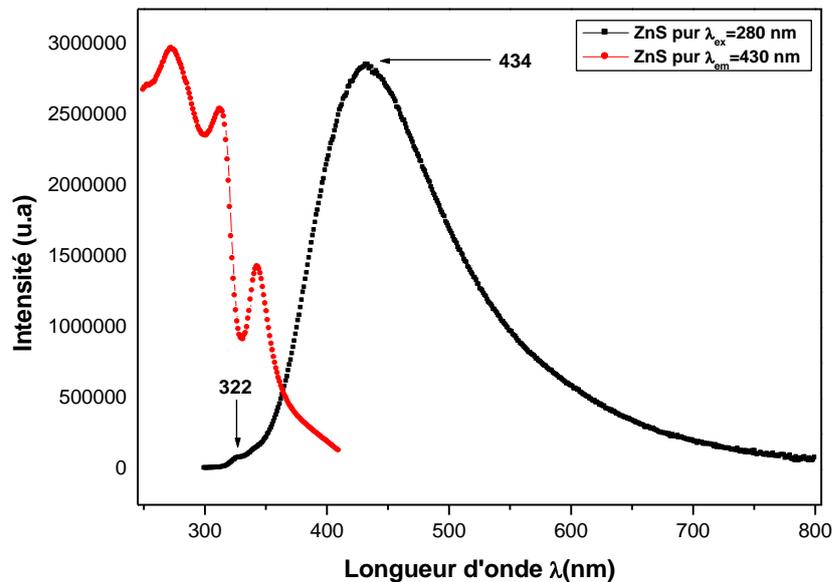


Figure III.8. Spectre d'émission- spectre d'excitation de ZnS pur

La deuxième bande intense et assez large, centrée à 434 nm (2,86 eV), correspond probablement à la lacune de soufre (V_S). Selon Jhoti [67], cette émission bleue, est attribuée à la recombinaison entre les électrons des lacunes de soufre avec les trous de la bande de valence. Shahi et Sanchez ont attribué les pics qui apparaissent dans la gamme 350 nm-450 nm aux différents défauts présents dans le cristal, comme les lacunes de soufre (V_S) ou de zinc (V_{Zn}), les défauts interstitiels (I_S et I_{Zn}) [68, 69], les défauts de surface, ainsi qu'à leurs combinaisons.

Les spectres d'émission PL des échantillons ZnS:Mn (0 - 10 %) et PVP-ZnS :Mn (0 - 10 %) sont représentés respectivement sur les figures III.9 et III.10. La bande à 322 nm n'est plus détectée en raison de sa très faible intensité. On voit sur les figures deux bandes larges, la première qui correspond aux défauts intrinsèques de ZnS et qui apparaît respectivement à 434 et 422 nm pour les échantillons sans et avec PVP. La deuxième bande, très intense, qui apparaît seulement pour les échantillons dopés, correspond à la transition ${}^4T_1 \longrightarrow {}^6A_1$ des orbitales $3d^5$ du Manganèse. Cette émission orange est caractéristique de Mn^{2+} et elle est donnée dans la littérature à l'environ 600 nm [70, 71, 72]. Dans notre analyse cette bande caractéristique apparaît entre 609 et 623 nm pour les échantillons ZnS:Mn et entre 606 et 614 nm pour les matériaux dopés avec la base organique (PVP).

Le déplacement vers les petites longueurs d'onde (blue shift) des deux bandes est probablement dû à la diminution de la taille des particules et à un effet de confinement quantique. De plus, pour toutes les compositions, on voit que l'intensité de la première bande a pratiquement doublé. On peut donc dire que la présence de cette base organique dans les matériaux élaborés a amélioré les propriétés photo-luminescentes du ZnS. Ce phénomène a été rapporté par d'autres auteurs, qu'ils attribuent à un éventuel effet stérique, dû au PVP, qui réduit les interactions entre les particules. Ainsi, les phénomènes de transfert d'énergie non radiative sont minimisés [73, 74].

Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande du manganèse, en fonction du taux de dopage, peut être expliqué par le fait que l'augmentation du nombre de niveaux d'énergies intermédiaires diminue les énergies de transitions donc augmentent les longueurs d'onde.

Les spectres montrent aussi une diminution de l'intensité de la bande à 434 - 422 nm et une augmentation de la bande caractéristique de Mn^{2+} , avec l'augmentation du taux de dopage. Ceci confirme la substitution de Zn^{2+} par Mn^{2+} [71]. Ce dernier introduit dans le réseau hôte ZnS des niveaux d'énergies intermédiaires, situés dans la bande interdite. Ce sont des défauts ponctuels qu'on appelle centres colorés [75]. La figure III.11 propose un mécanisme de photoluminescence pour ZnS:Mn.

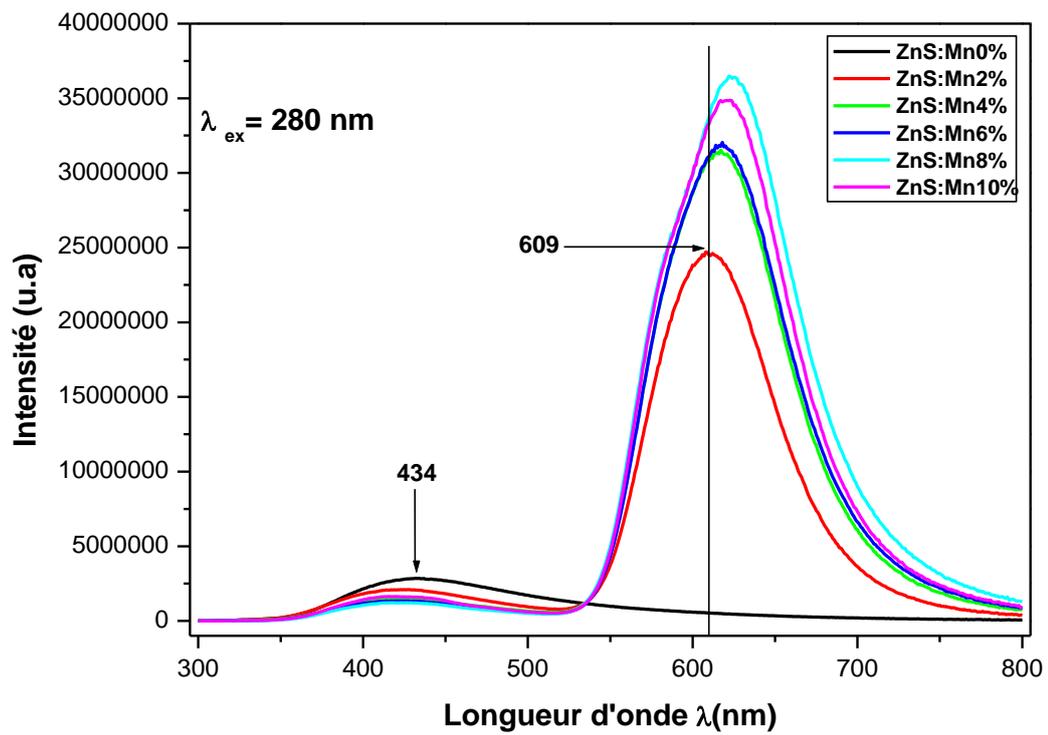


Figure III.9. Spectres PL des Poudres ZnS:Mn (0 - 10 %)

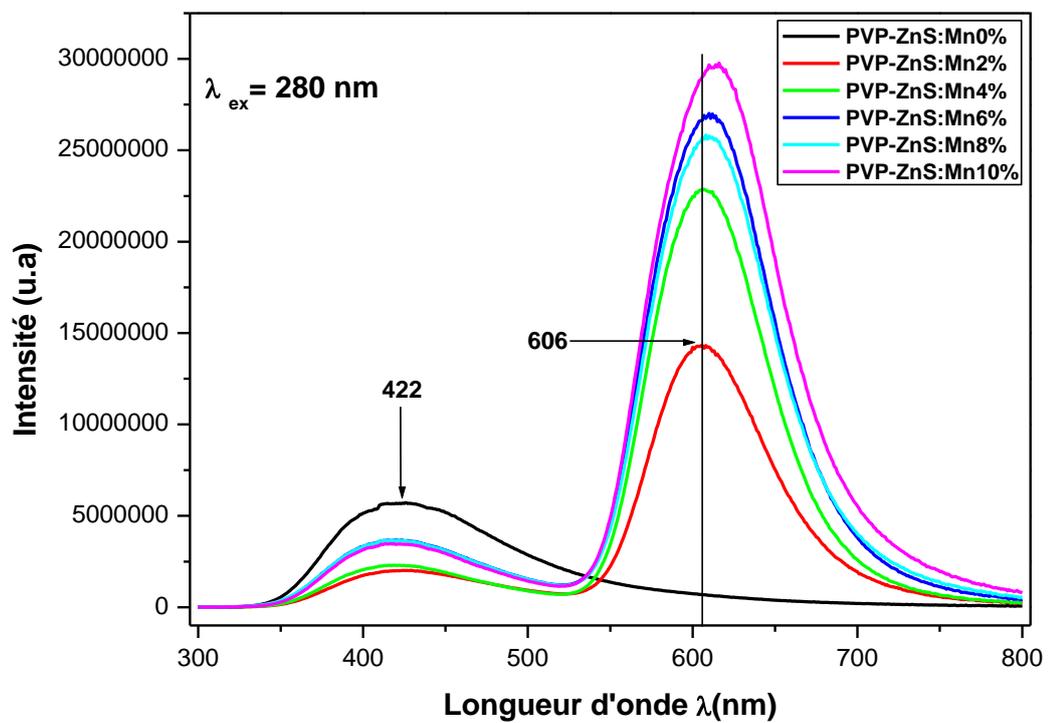


Figure III.10. Spectres PL des poudres PVP-ZnS:Mn (0 - 10 %).

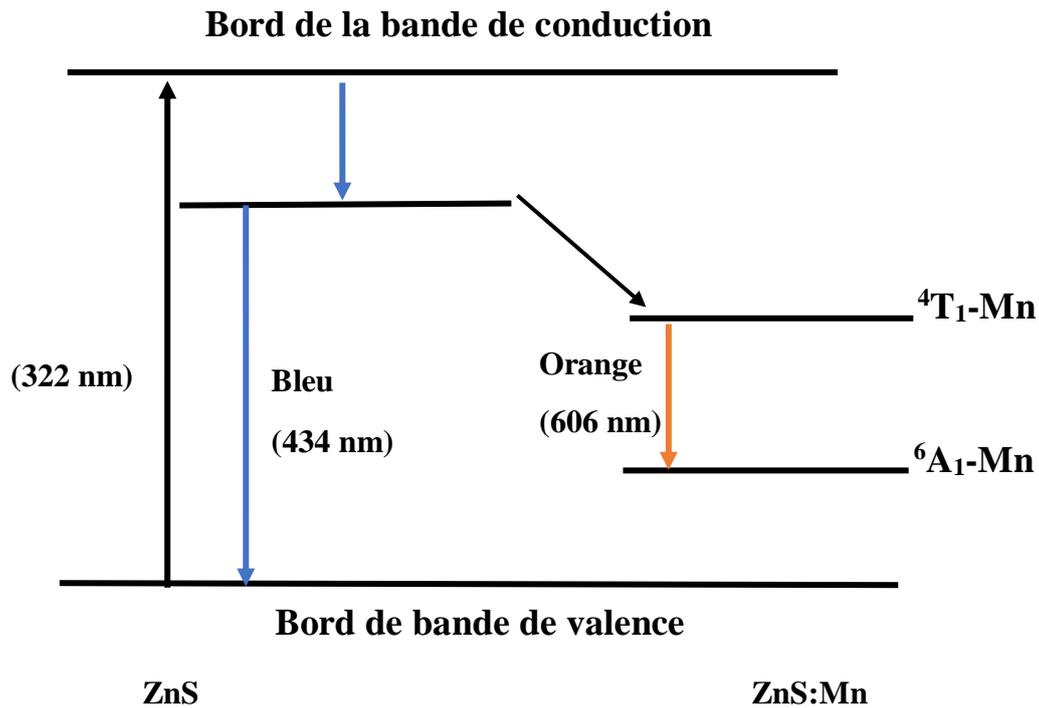


Figure III.11. Mécanisme de photoluminescence pour ZnS:Mn.

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} a l'énergie de liaison la plus importante.

Chapitre IV

Étude photocatalytique

IV.1. Étude photo catalytique

IV.1.1. Principe de la Photocatalyse

La photocatalyse est un processus qui repose sur l'absorption de la lumière par le photocatalyseur, qui génère des paires électron-trou, capables de provoquer des réactions redox à la surface du catalyseur. Les semi-conducteurs comme le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfure de zinc (ZnS), l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'oxyde de tungstène (WO_3) sont particulièrement efficaces comme photocatalyseurs en raison de leur capacité à absorber la lumière et à générer des paires électron-trou [76,77].

Le processus se déroule suivant les étapes (Figure IV.1) :

- **Absorption de la Lumière** : Lorsque des photons, ayant une énergie supérieure ou égale à la bande interdite (gap) du semi-conducteur, sont absorbés, des électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, créant des trous dans la bande de valence.
- **Séparation et Migration des Paires Électron-Trou** : Les électrons excités et les trous se déplacent vers la surface du semi-conducteur. La séparation efficace des paires électron-trou est cruciale pour éviter leur recombinaison rapide, ce qui diminuerait l'efficacité photocatalytique.
- **Réactions Redox à la Surface** : Les électrons de la bande de conduction peuvent réduire des espèces chimiques présentes sur la surface du semi-conducteur, tandis que les trous de la bande de valence peuvent oxyder d'autres espèces chimiques. Ces réactions redox sont à l'origine de divers processus photocatalytiques, comme la dégradation des polluants ou la production d'hydrogène.

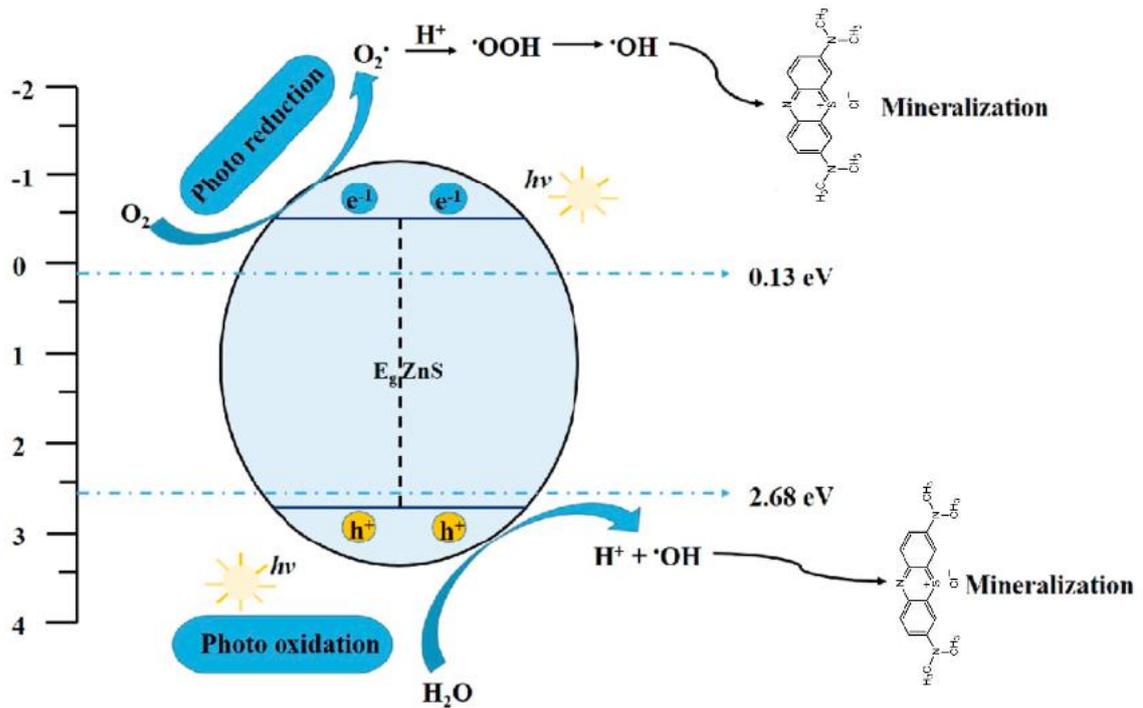
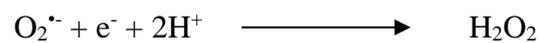
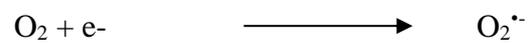
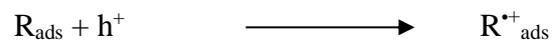


Figure IV.1. Mécanisme du processus photocatalytique [72].

- Les réactions ci-dessous résume le processus photocatalytique



IV.1.2. Applications de la Photocatalyse

- **Dégradation des polluants :** Les photocatalyseurs semi-conducteurs sont utilisés pour décomposer les contaminants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air.

- **Production d'hydrogène** : Par la photolyse de l'eau, où les semi-conducteurs divisent l'eau en oxygène et hydrogène sous l'influence de la lumière.
- **Synthèse organique** : Facilitation de réactions chimiques spécifiques dans la synthèse de nouveaux composés organiques.

IV.1.3. Test photocatalytique

- **Préparation de la solution mère**

Nous avons dissous une masse 0,01 g de bleu de méthylène dans 1 L d'eau distillé, pour préparer une solution de concentration initiale de 10 mg/l (C_0).

- **Préparation des solution étalons**

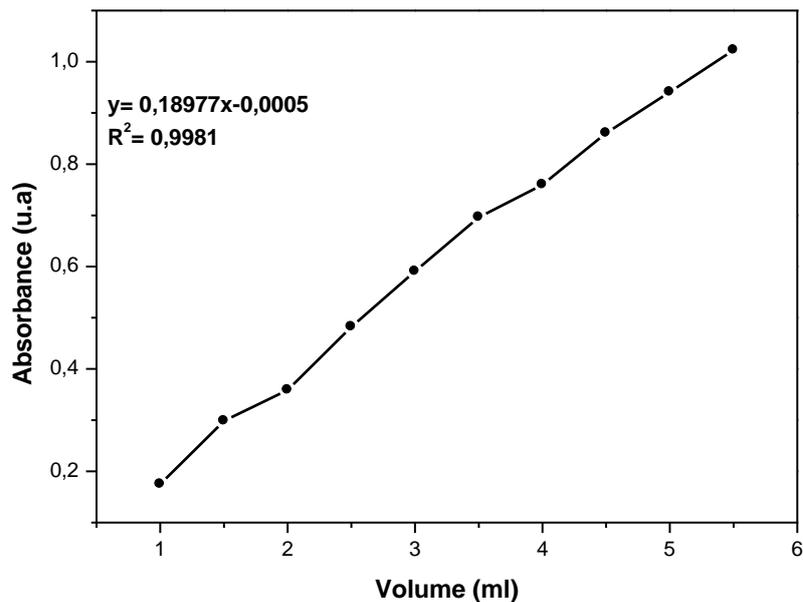
A partir de la solution mère. Nous avons préparé une série des solution (1 à 10) de concentration variant par dilutions successives (Tableau IV.1). Celles-ci sont par la suite analysé par un spectrophotomètre UV-visible de marque spectrophotomètre UV-vis SpectroScan 50 (figure IV.2). Le tableau IV.1 donne les valeurs d'absorbance en fonction des différentes dilutions. La figure IV.4 représente la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène. Celle-ci donne la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration (C) des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.



Figure IV.2. Spectrophotomètre UV-vis SpectroScan 50.

Tableau IV.1. L'absorbance déterminé sur la série des solutions diluées.

V (ml)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
A	0,1749	0,2983	0,3588	0,4821	0,5906	0,6962	0,7597	0,8605	0,9409	1,0228

**Figure IV.3.** La courbe d'étalonnage.

- **Préparation des systèmes photocatalyseur-colorant**

Dans un cristalliseur de diamètre 115 mm, nous avons mélangé 100ml de la solution mère colorée avec 0,1 g de ZnS:Mn (X = 0, 2 et 8 %) sans et avec PVP séparément.

L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique durant toute la durée de l'expérience (3 heures) dans la chambre de photocatalyse. Des prélèvements ainsi que des mesures d'absorption sont effectuées chaque 30 min.

IV.1.4. Résultats de Photo-catalyse

La figure IV.4 montre les courbes de la variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour différents temps d'irradiation pour le photocatalyseur ZnS:Mn 8 %. Les valeurs maximums de (A) nous permettent de déterminer le taux de dégradation (D), qui est calculé en utilisant la formule suivante [78] :

$$D \% = (C_0 - C_t / C_0) \times 100 \%$$

Où : D est le taux de dégradation (%), C_0 est la concentration initiale (à $t = 0$ min), C_t est la concentration à différents temps d'irradiation.

Le figure IV.5 représente le taux de dégradation du bleu de méthylène en présence des catalyseurs ZnS:Mn (X = 0, 2 et 8 %).

Comme on le voit sur la figure IV.5, la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène est plus importante et plus rapide avec le photocatalyseur ZnS:Mn 8 %. En effet, le taux de dégradation est de 29 %, avant illumination et après 30 min d'agitation. La valeur maximale est de 61 % au bout de 3 h.

La variation de la dégradation est plus lente et plus faible pour les autres systèmes. Ainsi, elle n'est que de 2 % à $t = 0$ min, elle atteint 49 et 34 % pour les catalyseurs ZnS pur et ZnS:Mn 2 % respectivement.

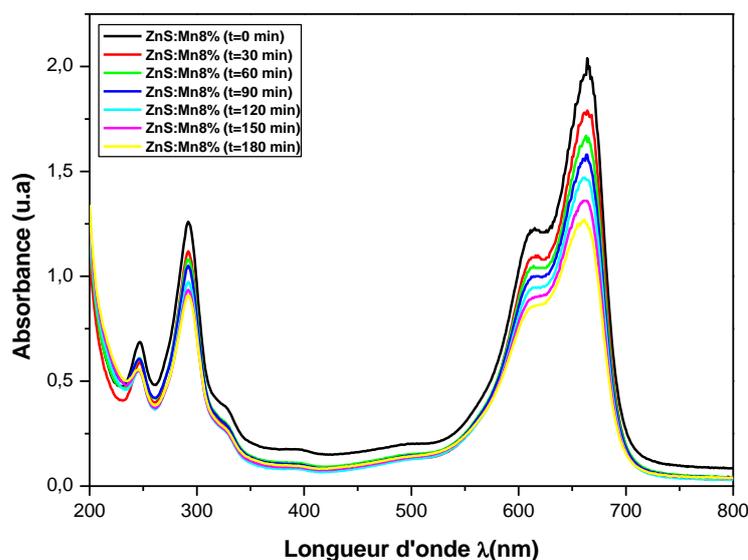


Figure IV.4. Spectres d'absorbances en fonction de la longueur d'onde du colorant dégradé par le catalyseur

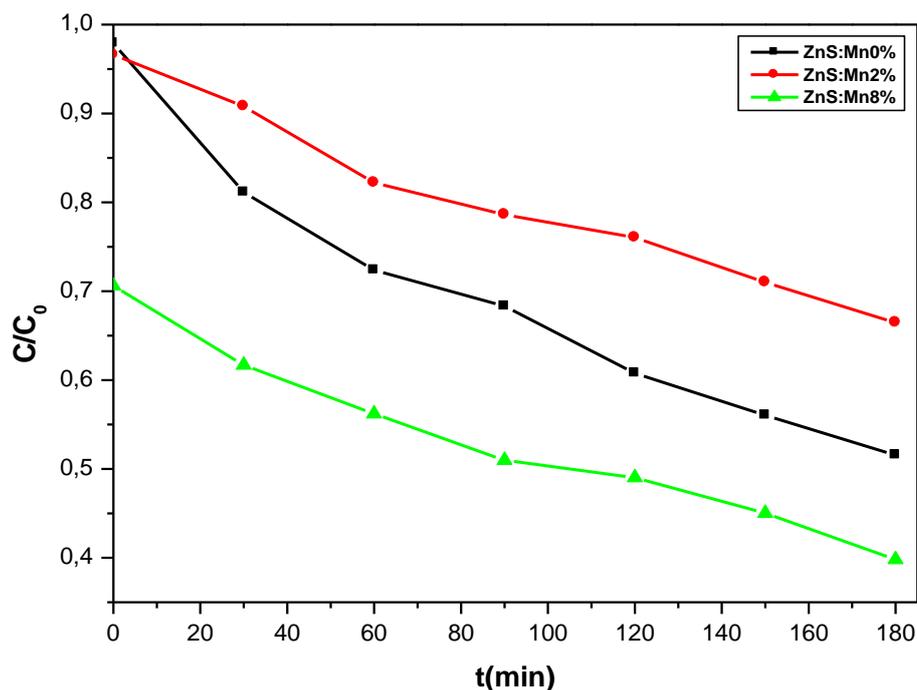


Figure IV.5. Variation de C/C_0 en fonction de temps des poudres ZnS:Mn
(X = 0, 2 et 8 %)

La cinétique de la réaction de la dégradation photo catalytique de bleu de méthylène est illustrée dans la figure IV.6, elle est exprimée selon l'équation classique de Langmuir-Hinshelwood suivante [79] :

$$\ln (C_t/C_0) = -kt$$

Où : C_0 est la concentration initiale (à $t= 0$), C_t est la concentration à différents temps d'irradiation, k est la constante du taux de dégradation et t est le temps.

D'après la figure IV.6, on remarque que la réaction de dégradation du bleu de méthylène suit une cinétique de premier ordre car la variation $\ln (C_t/C_0) = f(t)$ est linéaire. Le tableau IV.2 donne les valeurs calculées de la constante de vitesse de premier ordre k pour les trois catalyseurs utilisés. Ces résultats montrent bien que c'est la composition 8 % qui dégrade le mieux le colorant.

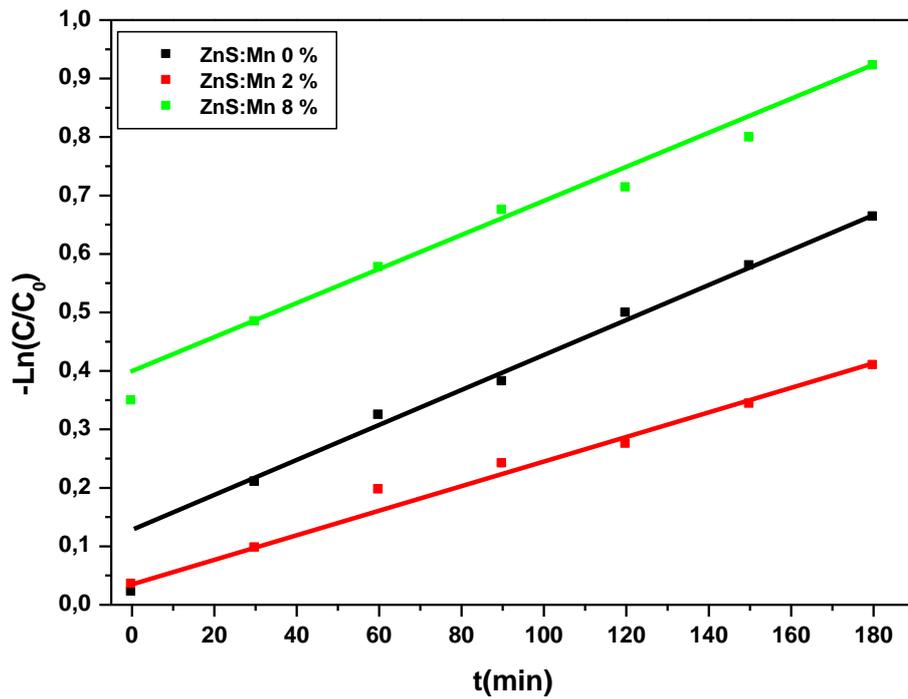


Figure IV.6. Cinétique de dégradation de colorant par les poudres ZnS:Mn (X= 0, 2 et 8 %)

Tableau IV.2. Taux de dégradation et constante de vitesse

ZnS:Mn (X %)	Taux de dégradation (%)	k (min ⁻¹)
0 %	49	2,91.10 ⁻³
2 %	34	1,3.10 ⁻³
8 %	61	2,95.10 ⁻³

Conclusion générale

CONCLUSION

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation des poudres de ZnS pur et de ZnS dopé au manganèse (Mn), synthétisées par la méthode de co-précipitation. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopies UV-visible, infrarouge et photoluminescence. Ce travail a été terminé par l'étude des propriétés photo-catalytique.

La diffraction des rayons X a confirmé que les phases obtenues sont pures, indiquant une substitution réussie du Zn par Mn sans introduction de phases secondaires. La taille des cristallites, calculée à partir des largeurs des pics, montre des particules de taille nanométrique. L'augmentation du paramètre de maille avec le dopage au Mn s'explique par la taille plus grande des ions Mn^{2+} par rapport aux ions Zn^{2+} .

Les spectres UV-visible des poudres montrent un décalage vers les petites longueurs d'onde (blue shift) dû à l'effet de confinement quantique, résultant de la réduction de la taille des particules. L'introduction du PVP dans les poudres de ZnS a limité la croissance des particules ce qui a entraîné une augmentation de l'énergie du gap optique, stabilisant ainsi les matériaux.

Les spectres infrarouges ont révélé des bandes caractéristiques des liaisons Zn-S à 1022, 671, 605 et 472 cm^{-1} , confirmant la formation de ZnS. Les bandes liées aux groupements hydroxyles et aux acétates indiquent une adsorption d'eau et de CO_2 à la surface des échantillons.

L'analyse de photoluminescence a montré que les matériaux dopés présentent des propriétés lumineuses améliorées, notamment une bande intense autour de 600 nm attribuée à la transition du manganèse. La présence de PVP améliore les propriétés photoluminescentes en réduisant les interactions entre les particules et minimisant les transferts d'énergie non radiative.

Les tests de photo-catalyse ont démontré que le ZnS dopé au Mn, en particulier à une concentration de 8 %, possède une efficacité supérieure pour la dégradation du bleu de méthylène, suivant une cinétique de premier ordre selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Les matériaux élaborés trouveront des applications en optique et en photo catalyse.

- [1] B. Bruchez, M. Bawendi, Quantum Dots : Fundamentals, Applications, and Frontiers, ed. Wiley-VCH (2002).
- [2] S.H. Deulkar, C.H. Bhosale, M. Sharon, Optical and Electronic Properties of ZnS : Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (1-3), (2006)
- [3] M. Zheng, L. Zhang, ZnS Nanostructures : Synthesis, Properties and Applications - Journal of Materials Chemistry, (2002).
- [4] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2012).
- [5] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7eme ed. Dunod (1997).
- [6] A.Hadjadj, synthèse de nanoparticules de zns et étude de leurs propriétés structurales et optiques, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine 1 (2014).
- [7] A.Crépieux, Introduction à la physique de la matière condensée, propriétés électroniques, Ed. DUNOD, Mayenne-France (2019).
- [8] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7eme ed. Dunod (1997).
- [9] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7eme ed. Dunod (1997).
- [10] J. L. Teyssier, H. Brunet, Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs, ed. Dunod (1992).
- [11] J. Coulombe, thèse de doctorat, Université de Montreal, (2000).
- [12] H. Stocker, F. Jundt, G. Guillaume, Toute la physique, Ed. Dunod, Paris (1999).
- [13] B. Ferreira, Étude de la génération de second harmonique dans les verres polarisés thermiquement : étude du système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$: étude du verre $\text{TeO Pb(PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [14] H. Barkahoum, Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO_2 , thèse de magister, Université Mentouri, Constantine, (2006).
- [15] Z. Chen, S. Zhou, Y. Li, X. X. Li, Y. Li, W. Sun, G. Liu, N. Chen, G. Dua, Strong blue luminescence of O_2 -doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 833–837.

- [16] A. Jrad, W. Naffouti, T. B. Nasr, N. Turki-Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *J. Lumin.* 173 (2016) 135–140.
- [17] Y. Huang, W. Jie, Y. Zhou, G. Zha, Structural stability, band structure and magnetic properties of ZnS and Zn_{0.75}Cr_{0.25}S under pressure, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 184–189.
- [18] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, 3e édition, Dunod, Paris, (2007), ISBN 978-2-10-050198-4.
- [19] O. Johnsen, *L'encyclopédie des minéraux*, Edition française, Delachaux et Niestlé (2002) 101.
- [20] P. Pascal, Zinc - Cadmium - Mercure, *Nouveau Traité de Chimie Minérale V* (1962) 219
- [21] S. Zeroual, dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques, thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [22] A. Bouhalouane, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [23] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, M.J. Rashid, K. Sopian, N. Amin, *Applied Surface Science* 334 (2015) 138.
- [24] O. Daranfad, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [25] S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, W. Tong, B. K. Wagner, W. Park, C. J. Summers, *Journal of Luminescence* 92 (2001) 73.
- [26] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydin, S. Doğan, S. Duman, E. Sönmez, B. Esen, B. Düzgün, *Materials Letters* 102-103 (2013) 106
- [27] 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.
- [28] X. Fang, L. Wu, L. Hu, *Adv. Mater.* (2011), 23, 585–598.

- [29] A. Jrad, W. Naffouti, T. BNasr, N. Turki-Kamoun, *Journal of Luminescence* 173 (2016). 135–140.
- [30] J. Li, K. Liu, X. Zhu, M. Meng, W. Qin, Q. Liu, C. Xu, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 616-620
- [31] Zhang et al. "Recent Advances in ZnS Optical Properties," *Optical Materials*, 2023.
- [32] Kumar et al. "ZnS Thin Films for Enhanced Photovoltaic Efficiency," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2022.
- [33] Li et al. "Photonic Applications of ZnS Nanostructures," *Journal of Photonic Science*, 2023.
- [34] Chen et al. "ZnS-Based LEDs and Laser Devices: New Perspectives," *Applied Optoelectronics*, 2023.
- [35] N. Park et Y. Li, "ZnS Optoelectronic Applications in Display Technology," *OptoElectronics Review*, 2023.
- [36] Wang et al. "Electroluminescent Properties of ZnS Phosphors," *Journal of Luminescence*, 2022.
- [37] S. Rao et al. "ZnS Passivation Layer in Solar Cells," *Renewable Energy Journal*, 2023.
- [38] Xie et al. "ZnS as a Photocatalyst for Environmental Applications," *Catalysis Today*, 2023.
- [39] Oldham et al., "Cathode Ray Tubes and Phosphorescent Materials," *IEEE Spectrum*, 2000.
- [40] Ahmed et al. "ZnS Optical Filters for UV and IR Transmission," *Journal of Optical Engineering*, 2022.
- [41] Liu et al. "Photoluminescent Properties of ZnS and Applications," *Advanced Materials*, 2023
- [42] A. Srivastava, A. Katiyar, dans *Science et ingénierie de la céramique*, 2022
- [43] Yankun Sun "Research progress of ZnS nanoparticles" *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 2023.

- [44] W. Lemlikchi, élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse doctorat, université mouloud mammeri tizi ousou, (2012).
- [45] 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
- [46] C. Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par coprécipitation et frittage SPS, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2013).
- [47] A. Divya, K. S. Kumar, P. S. Reddy, Investigations on structural and optical properties of Zn_{1-x}GdxS nanoparticles, Applied Surface Science 258 (2011). 839–842.
- [48] Klug, H. P, Alexander, L. E. X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley-Interscience. (1974).
- [49] K. Medjnoun, Etude et réalisation des semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ousou (2015).
- [50] Hollas, J. M. Modern Spectroscopy. Wiley. (2004).
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning. (2017).
- [52] R. K. Shukla, A. Srivastava, K. C. Dubey, J. Cryst.Growth 294 (2006) 427.
- [53] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. Physica Status Solidi (b), (1966). 15(2), 627-637.
- [54] P. R. Griffiths, J. A. Haseetha Fourier Transform Infrared Spectrometry. Wiley. (2007).
- [55] 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, Université Paul Sabatier - Toulouse III (2010).
- [56] B. C. Smith, Infrared Spectral Interpretation : A Systematic Approach. CRC Press. (2011).
- [57] B. Stuart, Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. (2004).

- [58] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer. (2006).
- [59] M. Fox, Optical Properties of Solids. Oxford University Press. (2010).
- [60] P. Y Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties. Springer. (2010).
- [61] K. Nagamani, P. Prathaps, Y. Lingappa, R. W. Miles and K.T. R. Reddy, Properties of Al-doped ZnS Films Grown by Chemical Bath Deposition, Physics Procedia 25 (2012) 137 – 142.
- [62] I. Ahemen, F.B. Dejene, B. Viana, P. Aschehoug, E. Odoh, Effect of annealing temperature and ambient on the structural and optical properties of Eu³⁺ -doped ZnS nanocrystals, Materials Chemistry and Physics 184 (2016) 250-260.
- [63] 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.
- [64] Z. Li, W. Shen, Limei Fang, X. Zu, Synthesis and characteristics of silica-modified ZnS nanoparticles by sol–gel-hydrothermal method, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 129–133.
- [65] N. Shanmugam, S. Cholan, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, Effect of polyvinylpyrrolidone as capping agent on Ce³⁺ doped flowerlike ZnS nanostructure, Solid State Sciences 28 (2014) 55-60.
- [66] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, Effects of deposition time in chemically deposited ZnS films in acidic solution, Thin Solid Films 589 (2015) 451–456.
- [67] N. S. Nirmala Jothi, Amish G. Joshi, R. J. Vijay, A. Muthuvinayagam, P. Sagayaraj, Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots, Materials Chemistry and Physics xxx (2012) 1-6.
- [68] A. K. Shahi, B. K. Pandey, B. P. Singh, B. K. Gupta, S. Singh, and R. Gopal, Photo Physical Studies of PVP Arrested ZnS Quantum Dots, Electron. Mater. Lett, Vol. 13, No. 2 (2017), pp. 160-167.

- [69] R. Sivakami, P. Thiyagarajan, Synthesis and luminescence properties of ZnS: Ce³⁺, Li⁺, Mn²⁺ nanophosphors, *Nano-Structures and Nano-Objects* 6 (2016) 59–66.
- [70] K. Bera, S. Saha, P. C. Jana. Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle. *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 6321–6328.
- [71] A. Laouid, A. A. Belghiti, K. Wisniewski, M. Boumhamdi, J. Strzelecki, P. Plociennik, A. Hajjaji, A. Zawadzka. A study of morphological, optical, and photoluminescence properties of ZnS thin films doped Mn and Ca. *Materials Chemistry and Physics* 318 (2024) 129270
- [72] N. Kumar, S. Verma, J. Park, V. C. Srivastava, Mu. Naushad, Evaluation of photocatalytic performances of PEG and PVP capped zinc sulfide nanoparticles towards organic environmental pollutant in presence of sunlight. *Chemosphere* 298 (2022) 134281.
- [73] J. C. Melendres-Sanchez, R. Lopez-Delgado, G. Saavedra-Rodriguez, R. C. Carrillo-Torres, R. Sanchez-Zeferino, A. Ayon, and M. E. Alvarez-Ramos, Zinc sulfide quantum dots coated with PVP : applications on commercial solar cells, *J Mater Sci: Mater Electron* (2021) 32:1457–1465.
- [74] T. T. Minh, B. P. Van, T. D. Van, H. N. Thi, The optical properties and energy transition process in nanocomposite of polyvinyl-pyrrolidone polymer and Mn-doped ZnS, *Opt Quant Electron* 45 (2013) 147–159.
- [75] A. A. Ortiz-Hernández, V. H. Méndez García, M. L. Pérez Arrieta, J. J. Ortega Sígala, J. J. Araiza Ibarra, H. R. Vega-Carrillo, C. F. Guajardo Thermoluminescent properties of ZnS:Mn nanocrystalline powders. *Applied Radiation and Isotopes* 99 (2015) 105–109
- [66] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96. (1995).
- [77] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, Efficient Photocatalytic Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science*, 297(5590), 2243-2245. (2002).

- [78] S. Suganya, M. Jothibas, A. Muthuve, Enhanced Photodegradation of Methyl Orange with ZnS Nanoparticles, *Int. J. Sci. Res. in Physics and Applied Sciences* 6(6) (2018) 2348- 3423
- [79] Z. Ye, L. Kong, F. Chen, Z. Chen, Y. Lin, C. Liu, A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes, *Optik* 164 (2018) 345–354.

Résumé

L'objectif de cette étude est la synthèse de sulfure de zinc (ZnS) pur et dopé au manganèse (Mn) ($X = 0 - 10\%$), en utilisant la méthode de co-précipitation. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge (IR) et la photoluminescence (PL). Cette étude comprend également une étude des propriétés photocatalytiques du ZnS dopé au Mn.

Mots clés : ZnS, Co-précipitation, DRX, UV-visible, IR, PL, photocatalyse.

Abstract

The objective of this study is the synthesis of pure zinc sulfide (ZnS) and zinc sulfide doped with manganese (Mn) ($X = 0 - 10\%$) using the co-precipitation method. The obtained materials were characterized by several techniques, including X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, and photoluminescence (PL). This study also includes an analysis of the photocatalytic properties of Mn-doped ZnS.

Key words : ZnS, Co-precipitation, XRD, UV-visible, IR, PL, Photocatalytic.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير كبريتيد الزنك النقي (ZnS) والمطعم بالمغنيز (Mn) ($X = 0 - 10\%$) باستخدام طريقة الترسيب المشترك. تم توصيف المواد الناتجة باستخدام تقنيات متعددة، بما في ذلك حيود الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية UV-visible، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، والتألق الضوئي (PL). تتضمن هذه الدراسة أيضًا تحليل الخصائص التحفيزية الضوئية لـ ZnS المطعم بالمغنيز.

الكلمات المفتاحية: ZnS، الترسيب المشترك، DRX، UV-visible، IR، PL، الخصائص الفوتوكاتاليتية.