



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur
et de la Recherche scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued
Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Étude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie Pétrochimique
Spécialité : Génie des procédés et pétrochimie

Thème

Influence de la concentration du dopant
sur les propriétés du Sulfure de Zinc

Réalisé par

✚ SAIF-EDDINE AHMOUDA

✚ OUAIL KHATRAOUI

Encadré par

Dr. MOUSSA BOUDIAF

Année universitaire 2019/2020

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie - Ingénierie des Matériaux et Nanostructures de l'Université de Sétif -1.

*Je voudrais tout d'abord remercier le Dr. **MOUSSA BOUDIAF**, maitre de conférence à l'Université Hamma Lakhdar d'El-oued d'avoir dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et leur disponibilité ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

Mes remerciements particuliers à Mr. Kherfi Amin chercheur à l'université de Sétif -1- et du Dr. Allag Nousseiba, chercheur à l'université d'El-oued qui nous a aidés à réaliser ce travail.

Enfin, nous dédions ce travail à tous les membres de notre famille, en particulier à nos parents pour l'affection qu'ils nous ont toujours apportée et le soutien moral que nous avons toujours trouvé avec eux dans tous les temps.

A nos collègues et amis.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- A mes chers parents, mon PÈRE et ma MÈRE, sans qui aujourd'hui, je ne serai pas à ce stade. Qu'Allah les protège et les garde en bonne santé ;

- Mes soeurs et frères.

- Tous ceux qui on souhaités ma réussite et mon bonheur.

- Atouts mes amis.

- Ala promotion Master pétrochimique 2019/2020.

Ouail.KH

Dédicace

Je désire dédier le fruit de ce modeste travail :

*-A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre
Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite ;*

Ma chère Mère Khazzane Malia

- A celui qui m'atoujoursapprit comment réfléchiravantd'agir, à celui

Qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire,

-A celui qui n'ajamais épargné un effort pour mon bien :

Mon cher Père

Ahmouda Mouhammed Fouad

-A toute ma chère famille

*-A mes chers amis qui m'ont accompagné tout au long de ce voyage
universitaire.*

A tous les collègues de ma promotion.

A tousmesprofesseurs du primaire au supérieur.

-A tousceux qui me sontchères.

Seife-ddine.AH

Table de matière

Table de matière

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Dédicace.....	III
Table de matière.....	V
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : État de l'art

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur le sulfure de zinc.....	3
I.3. Propriétés de sulfure de zinc.....	3
I.3.1. Propriétés structurales.....	4
I.3..1.1 Phase Zinc Blender (ZB).....	4
I.3..1.2. Phase Wurtzite (WZ).....	4
I.3..2. Propriétés électroniques.....	5
I.3.3. Propriétés optiques.....	6
I.3.4. Propriétés catalytiques.....	7
I.4. Dopage des nanoparticules de ZnS.....	8
I.5. Méthodes de synthèse des NPs.....	9
I.5.1. Méthode hydrothermale.....	9
1.5.2. Méthode de Sol gel.....	9
I.6. Applications technologiques des nanoparticules de ZnS.....	11
I.6.1. Capteurs des Ultra-Violets (UV).....	11
1.6.2. Biocapteur.....	11
1.6.3. Application antibactérienne.....	12
Référence des figures.....	14
Références bibliographiques.....	15

Chapitre II : Techniques de Caractérisation

II.1. Introduction.....	19
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	19
II.2. 1. Principe.....	19
II.2.2. Appareillage et préparation des échantillons.....	21

II.3. Diffraction des rayons X (DRX)	22
II.3.1. Principe : Loi de Bragg	22
II.4. La spectrophotométrie d'absorption (UV-vis)	23
II.5. Méthodes de synthèses	26
II.5.1. Méthode hydrothermale	26
II.6. Synthèse des nanoparticules de ZnS	27
II.6.1. Produits chimiques utilisé	27
II.6.2. matériels et verreries	27
II.6.3: Méthode de préparation	28
Référence des figures.....	33
Références bibliographiques	34
Chapitre 3 : résultats et discussion	
III.1. Propriétés structurales des NPs par XRD	36
III.2. Propriétés morphologiques des NPs	38
III.3. Propriétés optiques des NPs	39
II.4. Application photo catalytique des NPs	41
Références bibliographiques.....	43
Conclusion générale.....	45
Résumé.....	

Liste des figures

Chapitre I : État de l'art

Figure I.1 : Structure blende.	4
Figure I.2 : Structure Wurtzite.	5
Figure I.3 : a) gap direct, b) gap indirect.	6
Figure I.4 : Spectre d'absorption de sulfure de zinc.	6
Figure I.5 : Synthèse en condition hydrothermale.	9
Figure I.6 : Représentation schématique du principe sol gel.	11
Figure I.7 : Schéma illustrant un biocapteur à base des nanoparticules ZnS/Silice pour la détection du pH.	12
Figure I.8 : Taux d'inhibition des cellules du cancer du sein en fonction de la concentration des nanoparticules de ZnS.	13

Chapitre II : Techniques de Caractérisation

Figure II.1 : Radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau.	20
Figure II.2 : Représentation simplifiée d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	21
Figure II.3 : Diffractomètre Philips X'Pert Pro en configuration θ/θ de Bragg-Brentano. ...	23
Figure II.4 : Domaine UV-vis dans le spectre large.....	24
Figure II.5 : Absorption de la lumière traversant une solution transparente.	25
Figure II.6 : a) une balance électronique b) un agitateur thermique.	30
Figure II.7 : a) un autoclave b) une étuve c) un bain ultrasons.	31
Figure II.8 : Une centrifugeuse.....	32

Chapitre 3 : résultats et discussion

Figure III.1 : Diffractogrammes des nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%.....	36
Figure III.2 : Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de dopage de Ca.....	38
Figure III.3 : Images MEB des nanoparticules (A) ZnS ,B) ZnS dope Ca 5% et (C) ZnS dope Ca 10%	39
Figure III.4 : Spectres UV-visible des nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%	40
Figure III.5 : Variation de l'énergie de gap en fonction de dopage.....	41
Figure III.6 : Évolution des spectres d'absorption du MO, en présence des nanoparticules (A) ZnS, (B) ZnS-Ca 5% et ZnS-Ca 10%. (D) Évolutions de la dégradation du MO	42

Liste des tableaux

Chapitre I : État de l'art

Tableau I.1 : Indices de réfraction des phases ZB et WZ de ZnS à différentes longueurs d'onde.	7
Tableau I.2 : Un tableau récapitulatif (d'après la littérature).	8
Tableau I.3 : Tableau montre l'influence du changement du pourcentage du dopant sur les paramètres intrinsèques du matériau.	8

Chapitre II : Techniques de Caractérisation

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.	27
Tableau II.2 : Masse de nitrate de calcium en fonction du pourcentage du dopant.	29

Chapitre 3 : résultats et discussion

Tableau III.1 : Les variations des paramètres de maille en fonction du taux de dopage.....	37
---	----

Introduction générale

Introduction générale

Ces deux dernières décennies nous avons assistés à une recherche soutenue pour la fabrication de nouveaux matériaux structurés de tailles très réduites. Ces matériaux nanométriques dont la taille se rapprochant de plus en plus de celle de l'atome ont la singularité de posséder la structure cristalline du matériau massif et les propriétés physiques, optiques, électroniques et mécaniques de la molécule. De cette singularité découle de précieuses propriétés optiques les quelles ont mené à des nombreuses applications dans le domaine de la photo catalyse.

Parmi ces matériaux nanostructures, des semi-conducteurs qui se retrouvent à la fois dans la recherche appliquée et fondamentale par rapport à d'autres matériaux organiques qui possèdent peut être les mêmes propriétés, ces matériaux inorganiques devient préférables cause de leurs principaux avantages à savoir leurs stabilité chimique et leur longue durée de vie et de conservation.

L'objectif assigné dans ce mémoire consiste : à synthétiser et à étudier les propriétés structurales morphologique et optiques de ces semi-conducteur a base de ZnS nanostructure avec les nanoparticules ZnS dopés Calcium (5% et 10%). Les propriétés physico-chimiques de ces nanomatériaux influent directement sur leurs l'activité photo catalytique.

Ce manuscrit est constituées de **trois** chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique des nanoparticules (ZnS) et des différentes propriétés qui les distinguent (propriétés structurales, électroniques et optiques etc...), en plus des différentes méthodes d'élaboration de ces nanomatériaux (purs et dopés), et de leurs applications en nanotechnologie.

Le deuxième chapitre présente une description de l'ensemble de techniques d'analyse (DRX, MEB et UV-vis) utilisées lors de l'évaluation des nanostructures (ZnS et ZnS dopés Ca) ainsi que leurs méthode de synthèse utilisés.

Le troisième chapitre est consacré à l'application de ces nanoparticules comme étant des photo catalyseurs pour la dégradation d'un colorant model et l'étude de l'influence du dopage sur la cinétique de dégradation de ces polluants organiques.

Chapitre I :État de l'art

I.1. Introduction.

La synthèse des nanoparticules à attirer l'attention des chercheurs à cause de leurs vastes et divers domaines d'applications, l'importance de ces matériaux élaborés sous cette forme se manifeste par les grandes propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs [1]. En vue de répondre au large besoins de plus en plus grandissant, une importante concentration sur l'élaboration de ces nanomatériaux a été entrepris ces dernières années dans divers domaines technologiques tels que la microélectronique, les capteurs à gaz, l'optoélectronique, le photovoltaïque et les cellules solaires...etc[2.3.4]. Dans cette perspectives, le Sulfure de Zinc est un semi-conducteur avec des propriétés optiques remarquables à savoir un large gap avec une remarquable transparence[5]. Cet ensemble de propriétés favorisent son utilisation dans le domaine optique, il peut être utilisé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé [6]. Comme filtre diélectrique à cause de leur transmittance élevée dans la gamme visible [6]. ZnS peut également trouver son application en optoélectronique comme matériel principal pour les diodes luminescentes, les rayons cathodiques et les dispositifs de photoluminescence et électroluminescence [6]. Pour synthétiser des nanoparticules, plusieurs techniques sont utilisées [7]. Parmi Ces techniques on peut citer, les méthodes physiques telles que la méthode hydrothermale, méthode de Sol gel.

Dans ce travail, nous avons élaboré des nanoparticules de ZnS par la méthode hydrothermale. Les nombreux avantages de cette technique font d'elle que c'est la méthode la plus utilisée que ce soit dans le domaine de la recherche ou de l'industrie [8.9]. L'intérêt majeur de cette technique est dû au fait que la plupart des nanoparticules synthétisée sont des tailles nanométriques. Étant donné que l'augmentation du gap optique est provoquée par la diminution de la taille des particules du matériau.

I.2. Généralités sur le sulfure de zinc :

ZnS est un semi-conducteur de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI [16].

L'atome de zinc (Zn) étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitales, avec une configuration électronique : $[Zn] = [Ar] 4d^{10} 5s^2$. Tandis que l'atome de soufre (S) est de type VI, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p, avec une configuration électronique : $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$ [12].

I.3. Propriétés de sulfure de zinc :

I.3.1. Propriétés structurales :

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite ZB. Le mot blende provient du mot allemand blenden (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros (trompeur, incertain). On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite WZ ; cette forme est plus rare [12].

I.3.1.1 Phase Zinc Blender (ZB) :

La phase structurale connue sous le nom sphalérite est thermodynamiquement stable dans les conditions ambiantes [14], avec une structure cubique et un groupe spatial $F43m$ (Figure I .1) La composition de cette phase est une association de deux sous réseaux cubique (cfc) décalés de $\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube. Les paramètres de maille sont $a = b = c = 5.41$ [13].

La maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS , dont les atomes de Zinc et Sulfure occupent des positions suivantes : **S** : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Et, **Zn** : $(0, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [14].

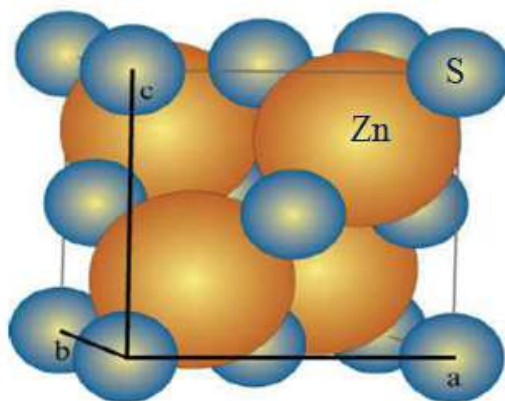


Figure I.1 : structure blende.

I.3.1.2. Phase Wurtzite (WZ) :

La phase WZ ayant une structure hexagonale, avec un groupe spatial $P6_3mc$ (Figure I .2). Les paramètres de maille sont environ : $a = b = 3.823 \text{ \AA}$ et $c = 6.25 \text{ \AA}$ [14]. La maille élémentaire contient deux atomes de Zinc et deux atomes de Sulfure, dont les positions atomiques sont : Les atomes de **Zn** occupent les positions : $(0, 0, 0)$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ et les deux atomes de **S** occupent les positions : $(0, 0, \frac{5}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ [15].

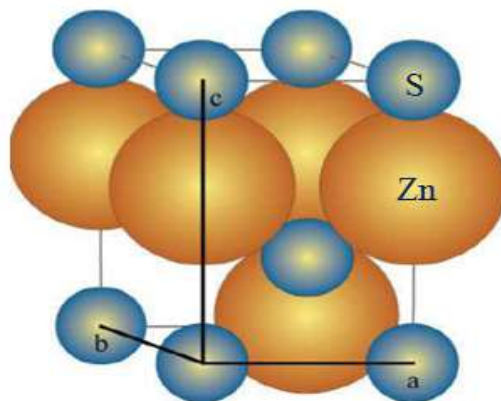
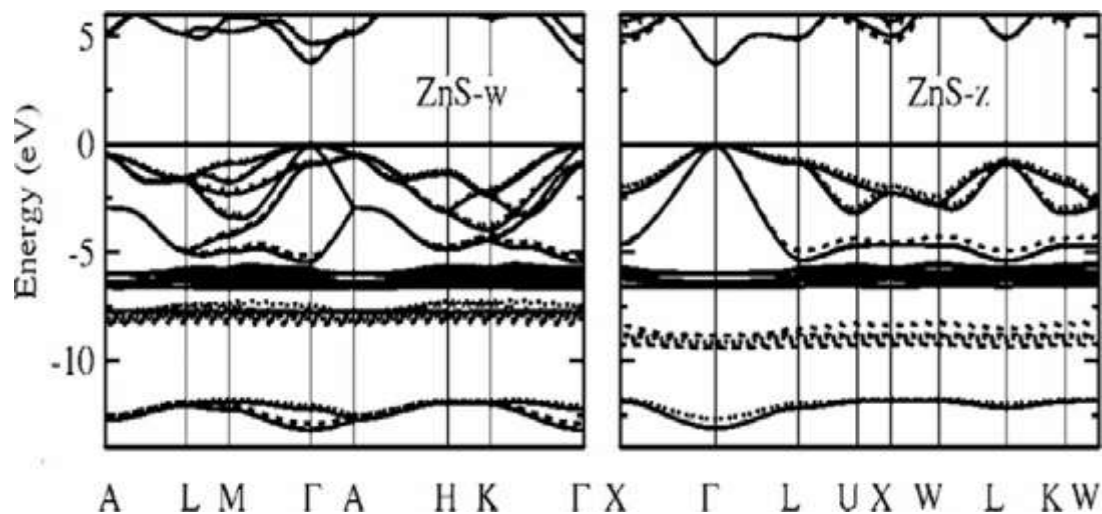


Figure I.2: structure Wurtzite.

I.3.2. Propriétés électroniques :

La structure électronique de bandes du semi-conducteur est composée d'une manière générale par une bande de valence et une bande de conduction, séparées par une bande interdite appelé énergie de gap. Pour le ZnS, la bande de valence est formée essentiellement par les orbitales 3p du soufre S, Ainsi, la bande de conduction est composée par le recouvrement des orbitales de 4set 4pdu Zinc Zn [1] (Figure ci-dessous).



Les semi-conducteurs possèdent deux variétés de nature de gap : un gap optique direct, lorsque maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondre au même vecteur d'onde k (Figure 1.a). Dans le cas d'un gap optique indirect, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ [1](Figure 1.b).

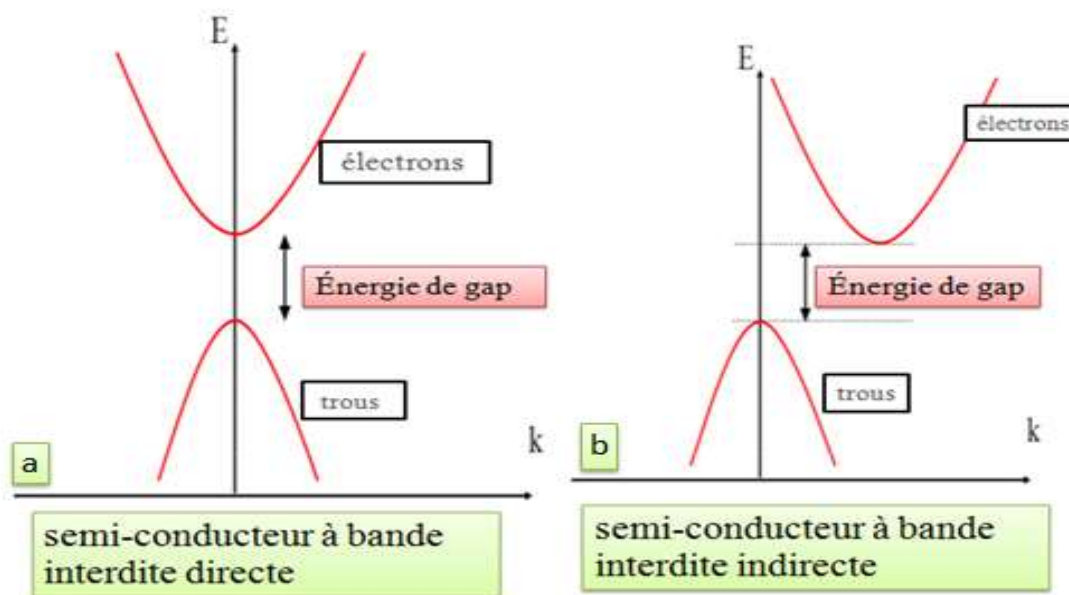


Figure I.3 : a) gap direct, b) gap indirect

La structure électronique de bandes montre que le ZnS est un semi-conducteur à bande interdite directe [14]. L'avaleur de l'énergie de gap optique est d'ordre 3.60 eV et 3.90 eV pour les deux phases : Zinc Blende et Wurtzite, respectivement [16].

I.3.3. Propriétés optiques :

Le spectre d'absorption du composé ZnS

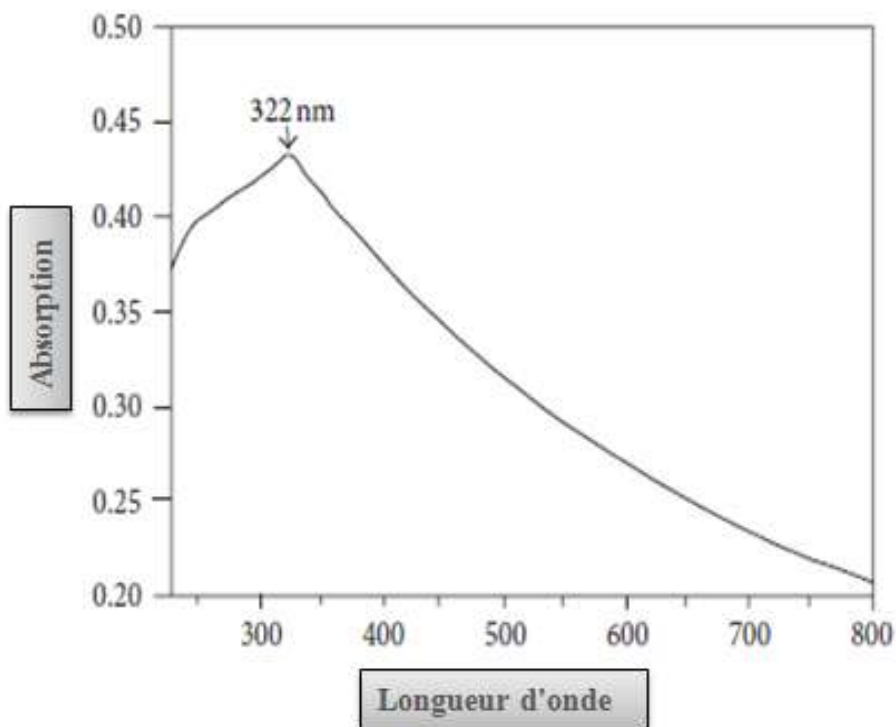


Figure I.4 : spectre d'absorption de sulfure de zinc

Cette dernière figure montre une absorption dans le domaine Ultra-violet UV correspond à la région du spectre optique en dessous de 400 nm. Néanmoins, le ZnS montre une réflexion totale dans le domaine visible au-dessus de 400 nm, c'est la raison pour laquelle le matériau ZnS possède une couleur blanche [10].

Les nanoparticules de ZnS, structurées sous la phase ZB sont optiquement isotropes, car ils possèdent un indice de réfraction unique. D'autre part, les nanoparticules ZnS de la phase WZ sont anisotropes et ils possèdent deux indices de réfraction, l'un ordinaire et l'autre extraordinaire, noté n_o et n_e respectivement [17].

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des indices de réfraction de ZnS en fonction des longueurs d'onde [17].

Tableau I.1 : Indices de réfraction des phases ZB et WZ de ZnS à différentes longueurs d'onde.

longueurs d'onde λ (nm)	Phase ZB	Phase WZ	
	n	n_o	n_e
589	2.3691	2.372	2.368
750	2.3232	2.331	2.327
1000	2.2932	2.303	2.301

I.3.4. Propriétés catalytiques :

Le développement rapide de l'industrie des textiles et pharmaceutique, a provoqué des conséquences fatales sur l'environnement. Des résidus de ces industries à titre d'exemple des colorants sont accumulés dans la nature, et leurs dégradations totales peuvent prendre des années dans les conditions naturelles. De ce fait, plusieurs technologies ont été développées dont l'objectif de décontaminer et catalyser la réaction de la dégradation de ces polluants. Parmi ceux, la photocatalyse via un matériau semi-conducteur à savoir ZnS[18], ZnO[19] et TiO_2 [18], activé par une source lumineuse. En effet, l'exposition d'un nanomatériau semi-conducteur par un rayonnement lumineux supérieure ou égale son énergie de gap, provoque un passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+). En suspension aqueuse, ces paires piégées par l'oxygène moléculaire O_2 et la molécule d'eau H_2O à la surface du matériau, peuvent conduire à la génération des espèces réactives de l'oxygène (ERO) [11], à titre d'exemple : les radicaux hydroxyle OH^\bullet et superoxyde $O_2^{\bullet-}$ responsables de la dégradation des polluants organiques.

Le ZnS est un candidat potentiel à la photocatalyse grâce à ces propriétés physicochimiques intrinsèques. Le tableau ci-dessous résume quelques polluants décontaminés par le processus de la photocatalyse en utilisant le ZnS comme catalyseur.

Tableau I.2 : un tableau récapitulatif (d'après la littérature).

Polluants	Référence
Méthylène orange (MO) - $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	[11]
Colorant azoïque comprend : Bleu de méthylène (MB) - $C_{16}H_{18}ClN_3S$ Orange de xylénol (XO) - $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$ Méthylène orange (MO) - $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ Rouge de méthyle(MR) - $C_{15}H_{15}N_3O_2$	[20]

I.4. Dopage des nanoparticules de ZnS :

Le sulfure de zinc est un élément possède des propriétés intrinsèques (Structurale, optiques, électroniques, magnétiques...) remarquables. En vue d'améliorer d'avantage ses propriétés, le ZnS a fait l'objet d'une étude de dopage par plusieurs matériaux. Dans l'étude réalisée par Y.Infahsaeng et al [21], qui consiste à la préparation des nanoparticules ZnS dopées par l'Aluminium Al, ont pu constater une diminution de la taille des cristallites en fonction de la concentration de l'Aluminium. Notamment, La photoluminescence du ZnS dopées par Al était décalée vers le rouge par rapport à celle du ZnS non dopées, ce phénomène peut être expliqué par la création d'un nouveau niveau d'énergie dans les nanoparticules dopées par Al.

Des nanoparticules de ZnS Co-dopées par le Cobalt et Nickel, synthétisées par la méthode hydrothermale, ont fait l'objet d'une étude réalisée par l'équipe de W. Zhao et al[22].

Ces études ont révélés que l'incorporation des ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans la maille de ZnS, a provoqué une distorsion et création des lacunes au sein du réseau cristallin de ZnS. Ce changement des propriétés structurales a induit un changement dans le comportement magnétique des matériaux dopés. Ci-dessous un tableau récapitulatif de la variation des paramètres structurale en fonction de taux de dopage.

Tableau I.3 : tableau montre l'influence du changement du pourcentage du dopant sur les paramètres intrinsèques du matériau. [22]

Echantillon	2θ (°)	FWHM (°)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c (Å)	Volume de la cellule (Å)	D (nm)
ZnS pur	28,500	0,269	3,130	3,827	6,258	79,40	30
$Zn_{0,94}Co_{0,05}Ni_{0,01}S$	28,503	0,236	3,129	3,817	6,254	78,93	34
$Zn_{0,92}Co_{0,05}Ni_{0,03}S$	28,52	0,225	3,127	3,818	6,255	78,95	36

$Zn_{0,90}Co_{0,05}Ni_{0,05}S$	28,559	0,207	3,123	3,823	6,256	79,17	39
--------------------------------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	----

I.5. Méthodes de synthèse des NPs :

I.5.1. Méthode hydrothermale.

Le procédé hydrothermal met en jeu une réaction hétérogène qui exige la présence des solvants aqueux sous conditions thermodynamiques adéquates (haute pression et haute température) en vue de la dissolution et ensuite la recristallisation des matériaux relativement insolubles dans les conditions normales. Il s'agit d'un procédé régulièrement utilisé lors de la synthèse des couches, des nanostructures ou même la fabrication des matériaux désignés à des applications spécifiques. La méthode hydrothermale, très importante dans le processus industriel [23].

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant (souvent l'eau) dans un autoclave [24,25] qui est ensuite chauffée à une température bien donnée pour augmenter la pression dans l'enceinte (Figure I.5).

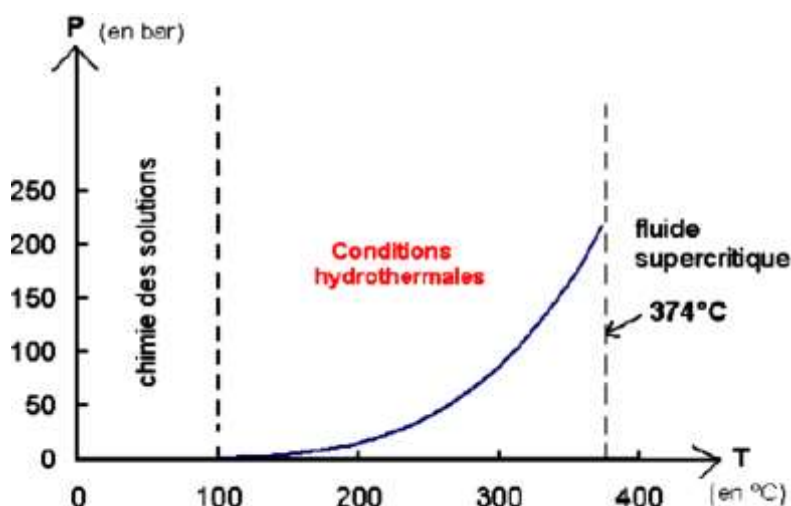


Figure I.5 : Synthèse en conditions hydrothermale.

Cette technique présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques ou en peu souligner que la température et le temps de la réaction, la nature et la concentration du précurseur, la présence de tensioactif et la température de calcination peuvent être ajustés pour le contrôle la morphologie (telles que nano tige, nano plaquette, nano sphère, nano ellipsoïde, nano cube), la taille, la cristallinité.

I.5.2. Méthode de Sol gel :

Le principe du procédé sol-gel consiste à convertir une solution contenant des réactifs (inorganiques ou organiques) d'une phase liquide en un solide via une série de réactions

chimiques (hydrolyse " action de l'eau" et condensation "formation de réseau covalent"). C'est à dire, au cours de ces réactions, des chaînes polymères sont créées et évoluent dans le temps pour créer des liaisons M-O-M (M : métal). Le plus souvent, le processus de ces réactions se déroule à température ambiante, d'où vient le terme de chimie « douce » pour la technique sol gel.

Deux voies de synthèse peuvent être apparaitre de ce procédé, à savoir la nature des précurseurs utilisés (organique ou inorganique) ainsi que les solvants utilisés (eau ou alcool): la voie inorganique ou colloïdale est obtenue à partir des sels métalliques (chlorure, nitrates, phosphates...etc) dissouts dans une solution aqueuse. Le cout de la synthèse est l'avantage de cette voie par contre le contrôle de la réaction présente un inconvénient majeur. En revanche, la voie métallo organique ou polymérique qui résulte le départ d'acétates, de carboxylates, ou d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques est relativement coûteuse mais permet de contrôler facilement la granulométrie.

Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensations qui interviennent pour former les polymérisations inorganiques sont décrites comme suit [33] :

- Réaction d'hydrolyse : $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$

- Réaction d'homo-condensation (alcoxolation) : $M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O$

- Réaction d'hétéro-condensation (oxolation) : $M-OH + M-OR \rightarrow M-O-M + R-OH$

Brièvement, le procédé sol gel peut être réplique en trois phases différentes, dont la première consiste à homogénéiser tous les réactifs et le catalyseur entre eux, suivie par le début de l'organisation du réseau nanostructure puis la transition du sol (phase liquide) à un état gel (formation d'un réseau continu tridimensionnel emprisonnant le solvant).

Le procédé sol gel est multifonctionnel, car on se basant sur une même solution il suffit juste de changer le mode de séchage du gel, une diversité des différentes formes de nanostructures peuvent être élaborés, par exemple: des films ou couches minces (processus de trempage ou spin coating), des poudres (séchage conventionnel), matériaux denses (séchage lent et frittage) et bien entendu des aérogels (séchage supercritique). La figure I .6 présente un schéma récapitulatif du principe d'un procédé sol gel.

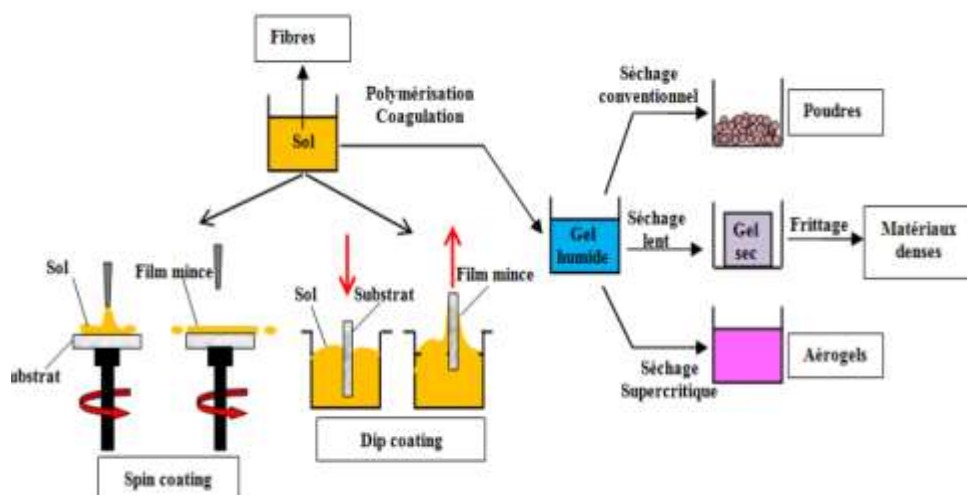


Figure I.6 : Représentation schématique du principe sol gel.

I.6. Applications technologiques des nanoparticules de ZnS :

Les différentes propriétés intrinsèques du semi-conducteur ZnS, ont conduit à leur utilisation dans plusieurs domaines d'applications technologiques. Nous citons ci-dessous les plus répandues.

I.6.1. Capteurs des Ultra-violets (UV) :

Le ZnS est un matériau prometteur pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques, Carle ZnS fournit une nouvelle alternative pour les détecteurs UV, et cela en raison de sa large bande interdite directe ($\sim 3,7$ eV) [16]. La détection du rayonnement UV est non seulement intéressante mais également importante sur le plan technologique. **S. Prem Kumar et al**, ont démontré une détection efficace du rayonnement UV en utilisant un cluster comme des nanostructures solides de ZnS, préparées par une technique de condensation à reflux simple [26].

I.6.2. Biocapteur :

Les biocapteurs ont vu la lumière en 1950 grâce à l'élaboration de la première électrode capable de mesurer la concentration en oxygène dissous dans le sang réaliser par L. Clark [27]. Le couplage de cette électrode à oxygène avec une membrane enzymatique renfermant la glucose oxydase, a par la suite permis la détermination de la teneur en glucose dans le sang et dans différentes autres solutions biologiques [28].

Un Biocapteur est un instrument intégré capable de fournir des informations spécifiques grâce à un élément de reconnaissance d'origine biologique (enzyme, fragment d'ADN,

lipides...) en contact direct avec un élément de transduction(électrode, fibre optique, quartz piézoélectrique...) [29].

Jr H. He et al. ont employé les nanoparticules de sulfure de zinc dans l'élaboration d'un biocapteur de type semi-conducteur/isolateur. Ce biocapteur à base de ZnS/Silice, a montré une efficacité importante dans la détection de pH. [30]

Le concept d'un nano capteur de pH est illustré dans la figure ci-dessous.

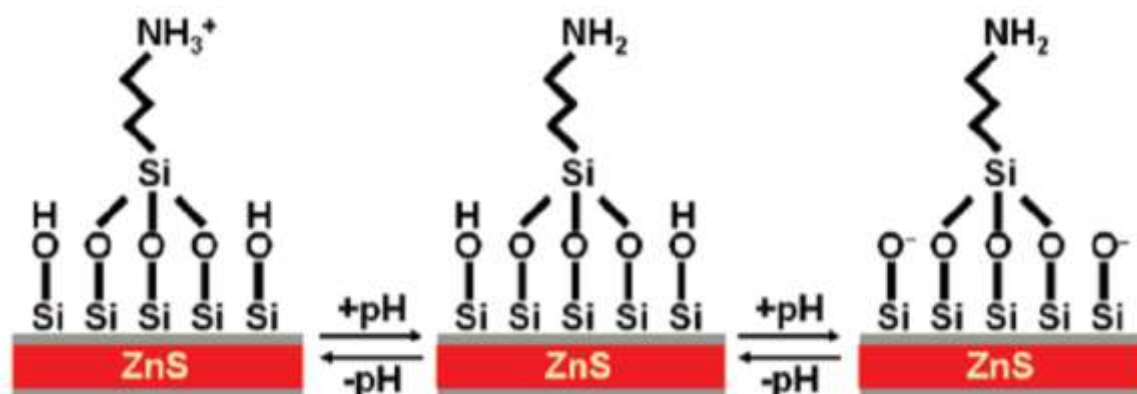


Figure I.7 : Schéma illustrant un biocapteur à base de nanoparticules ZnS/Silice pour la détection du pH.

I.6.3. Application antibactérienne :

Les semi-conducteurs ont été reconnus ces dernières années tant qu'agent désinfectant d'un nombre important de bactéries et de virus. Sous une irradiation convenable, le semi-conducteur peut générer des espèces réactives, induisant un stress oxydant. Ce stress conduit à la lyse (La membrane cellulaire est percée et provoque un apport massif d'eau dans la cellule) de la membrane cellulaire et mène à la nécrose ou l'apoptose de la bactérie ciblée (processus par lequel les cellules déclenchent leur autodestruction en réponse à un signal). En effet, les nanoparticules de ZnS ont été testées sur une des bactéries [32].

Le ZnS à l'échelle nanométrique a été synthétisé par une méthode sono chimique, et ses effets sur les cellules souches du cancer du sein ont été examinés. Les résultats expérimentaux de la cytotoxicité et de la coloration de Hoechst suggèrent que le ZnS provoque un effet inhibiteur significatif au-delà d'une concentration de 400 $\mu\text{g} / \text{mL}$ [31].

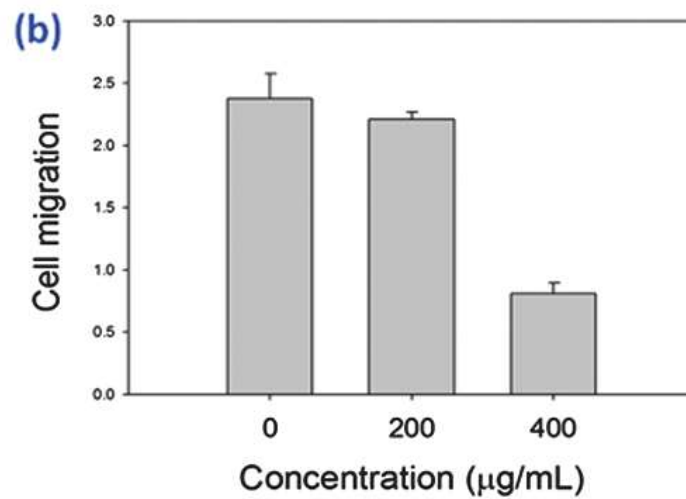


Figure I.8 : Taux d'inhibition des cellules du cancer du sein en fonction de la concentration des nanoparticules de ZnS.

Référence des figures

Fig. I.1 : HADJADJ Abdelhamid 2014 Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques Univ. Mentouri Constantine 1.

Fig. I.2 : HADJADJ Abdelhamid 2014 Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques Univ. Mentouri Constantine 1.

Fig I.3: HEMANT Tulsani - JANUARY 17, 2017 - Electronic Devices.

Fig I.4: Studies on Characterization, Optical Absorption, and Photoluminescence of Yttrium Doped ZnS Nanoparticules.

Fig. I.5 :Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce : Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).

Fig. I.6: Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce : Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).

Fig I.7: ZnS/Silica Nano cable Field Effect Transistors as Biological and Chemical Nanosensors.

Fig I.8 : Inhibitory Effect of Zinc Sulfide Nanoparticles towards Breast Cancer Stem Cell Migration and Invasion.

Références bibliographiques :

- [1] Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques HADJADJAbdelhamid UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE 1.
- [2]N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87(2005)747–756.
- [3]D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniame, J. Chandrasekara and P. Maadeswarana, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 1-1(2009)42.
- [4]SAFA BESRA ET SOUMIA AFIF, « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse », Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Domaine Science de la Matière,Filière Physique,Spécialité Physique des Matériaux,UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 25/05/2017.
- [5] Zaabar Amina, « Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie,Spécialité Chimie des matériaux, Université A. MIRA - Béjaïa – p 56.
- [6] Zaabar Amina,« Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Spécialité Chimie des matériaux, Université A. MIRA - Béjaïa – p 59.
- [7]Quentin LE TREQUESSER, « Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire », THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES, SPÉCIALITÉPHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE, 2 Juin 2014.
- [8] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce :Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [9] WidadBEKHTI,«Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc », THÈSE Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR De L'Université ORAN I Ahmed Ben Bella En cotutelle avec L'Université Claude Bernard LYON I, Spécialité : Sciences des Matériaux, 02 Février 2015.
- [10] O.Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine.

- [11] Hydrothermal synthesis of strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations (doi.org/10.1007/s12034-019-1905-2)
- [12] L. Hichem, « ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS ZnS PAR BAIN CHIMIQUE », p. 131.
- [13] Synthèse et caractérisation du sulfure de zinc (ZnS) dopé terres rares (Cérium et Lanthane) par la méthode CBD Université A. MIRA - Bejaïa -
- [14] Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel.pdf
- [15] 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 Habiba Benamra Université Mohamed Kheider-Biskra
- [16] « A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications », p. 5, 2016.
- [17] Landolt-Börnstein. 1996, springer, Vol. 30.
- [18] G.-J. Lee et J. J. Wu, « Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review », Powder Technol., vol. 318, p. 8-22, août 2017.
- [19] C. B. Ong, L. Y. Ng, et A. W. Mohammad, « A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications », Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 81, p. 536-551, janv. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020
- [20] A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes
- [21] Investigation on structural properties of Al-substituted ZnS particle prepared from wet chemical synthetic route
- [22] Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method
- [23] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce: Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [24] Peng Pu, Etude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés, thèse doctorat, université pierre et marie curie de paris, (2012).
- [25] A. Rabenau, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Chem. Int. Ed. Engl, 24 (1981) 1026.
- [26] Highly Responsive Ultraviolet Sensor Based on ZnS Quantum Dot Solid with Enhanced Photocurrent

[27] YSI-HandbookOxygèneDissous-12-2009/février 13/Avt0

[28] L.C. Clark, C. Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, Ann. N. Y. Acad. Sci. 102 (1962) 29–45

[29] HafaidImenEtudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales -

[30] ZnS/Silica Nano cable Field Effect Transistors as Biological and Chemical Nano sensors

[31] Inhibitory Effect of Zinc Sulfide Nanoparticles towards Breast Cancer Stem Cell Migration and Invasion

[32] Antimicrobial activity of zinc sulphide nanoparticles and to study their characterization

[33] V. Meiffren, Développement de nouveaux revêtements anticorrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Discipline ou Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux, (2011)

Chapitre II : Techniques de Caractérisation

II.1. Introduction :

Alors que les nanotechnologies émergentes ouvrent des voies prometteuses dans plusieurs secteurs d'activité, des études suggèrent que les nanoparticules (NP) qu'elles génèrent pourraient avoir de larges applications, notamment dans la chimie de la santé, l'environnement, l'électronique ...etc. Celles-ci peuvent être générées par plusieurs méthodes de fabrication. Cependant, les techniques et méthodes de caractérisation est une étape déterminante en vu d'évalué les caractéristiques structurales, optiques et morphologiques.

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des nanomatériaux qui reposent sur différents principes physiques à savoir : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique, nous exposons un résumé explicatif sur les techniques d'analyses utilisées lors de l'évaluation de nos nanomatériaux synthétisés.

II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique présente l'outil essentiel observé et d'analysé la morphologie d'un matériau. Elle permet d'apporter non seulement un énorme d'informations sur la structure et l'ordonnance d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des nanostructures et leurs agglomérations selon un grossissement désiré. Elle permet d'examiner la surface d'un échantillon à un grandissement varie de 10 000 à 30 000 fois qui constitue une résolution de l'ordre de 10 nm voir jusqu'à 1 à 2 nm dans les microscopes les plus récents « à émission de champ ».

II.2. 1. Principe :

L'analyse d'un échantillon par MEB consiste à balayer sa surface par un faisceau d'électrons incidents convergent, par des lignes successives constitué d'un ensemble de point enchainés. Ce balayage permet d'enregistré le signal des électrons émis par la surface analysé (électrons secondaires et/ou rétrodiffusés) et le diffusé vers un écran cathodique avec lequel le balayage est exactement adapté avec le mouvement du faisceau incident pour obtenir à la fin une image de cette surface.

Il est à signaler que les signaux produits par l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon peuvent être rapporté par: des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon nommé radiations. Les différents types de radiations émises lors de l'interaction

d'un faisceau d'électrons avec les nanostructures (matière) sont représentés sur la figure II-1[1].

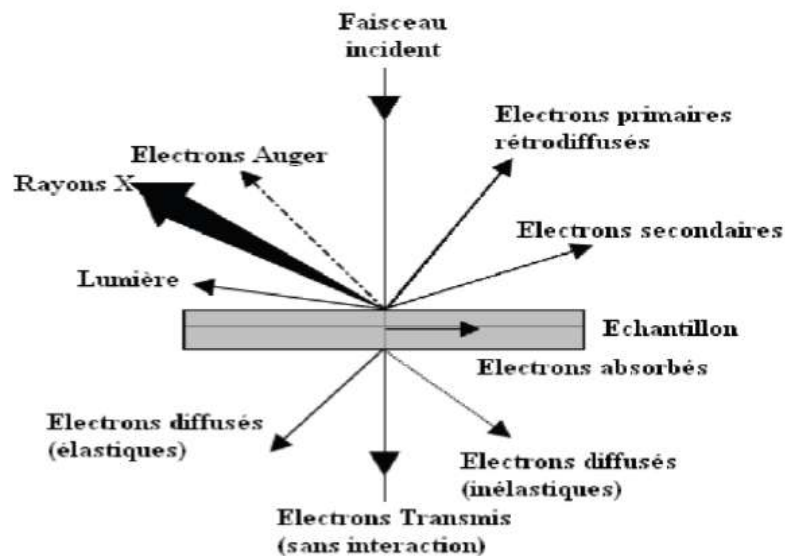


Figure II.1 : Radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau.

En vue d'analyser qualitativement (structure et taille), l'échantillon est provoqué par un faisceau primaire d'électrons dégagés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV (de 10 à 25 keV). L'image résultante est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé selon le système de détection disponible, l'image.

En outre, cette technique permet d'analyser quantitativement dans une zone localisée la composition de la matière en utilisant juste le spectromètre à rayons X d'énergie dispersive nommé EDXS (Energie Dispersive X-Rays Spectroscopie) intégré dans l'appareil.

Son principe se manifeste par la stimulation du solide par les électrons de hautes énergies. Une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide est produite. En effet, la concentration d'une sonde fine d'électrons en un point d'échantillon provoque une émission. L'analyse de cette dernière permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du point considéré de l'échantillon analysé. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100Å.

II.2.2. Appareillage et préparation des échantillons :

Un microscope électronique à balayage de type HITACHI S-800 a été utilisé au cours de cette étude. La génération des électrons se fait par échauffement d'une pointe de La B6; ces derniers sont accélérés par une tension de 10 à 15 kV dans le canon à électrons maintenu sous vide secondaire. Tandis que, le faisceau d'électrons est concentré à l'aide d'une série de lentilles électromagnétiques. La réduction de la source d'électrons en vue de l'obtention d'un faisceau plus fin s'obtient par des limiteurs et des diaphragmes, avec l'utilisation des bobines déflectrices électromagnétiques dans l'objectif d'assurer le balayage de ce faisceau.

Il faut savoir qu'une procédure de métallisation est nécessaire pour l'analyse des échantillons non conducteurs à cause de l'impossibilité de créer des charges sur ce type de matériau. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire, en utilisant l'or ou le palladium comme métalliseur, qui est un des éléments qualifiés de posséder une faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega/m$), utilisé souvent dans les études en imagerie. Suivi par le placement de l'échantillon dans la chambre objet sur un platine goniométrique qui permet les déplacements en translation, les rotations et les inclinaisons.

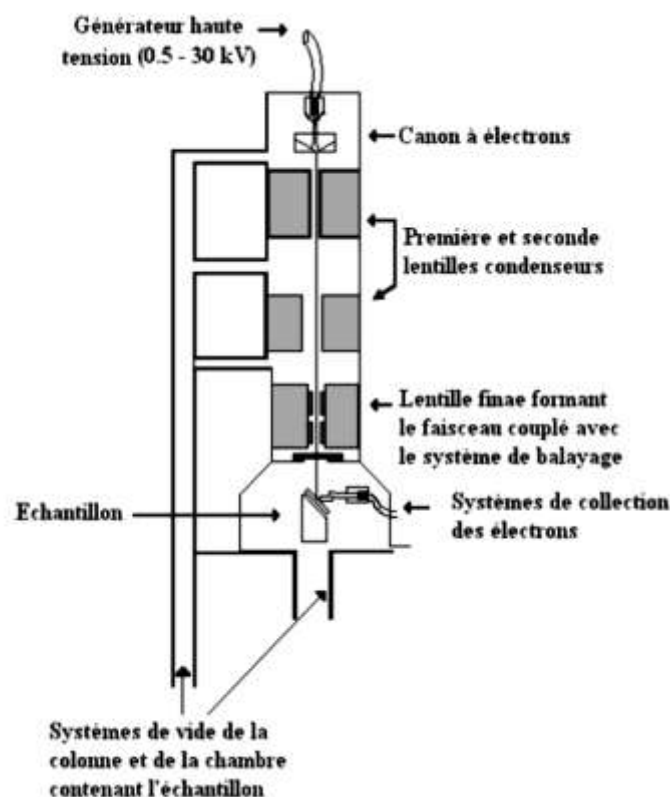


Figure II.2 : Représentation simplifiée d'un microscope électronique à balayage (MEB) [1].

En effet, l'échantillon est exposé à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV (de 10 à 25 keV) et le contraste obtenu sera de nature morphologique si l'image résultante est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé. En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon X d'énergie dispersive EDXS (Énergie Dispersive X-Rays Spectroscopie) qui permet une analyse quantitative locale de la composition.

Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100Å.

II.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

Étant donné une méthode non destructive, la diffraction des rayons X est très utilisée pour la caractérisation structurale d'un matériau. Elle permet d'abord d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon en comparaison avec des bases de données JCPDS, la caractérisation des structures élaborées et l'estimation des tailles des cristallites ainsi que les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

II.3.1. Principe : Loi de Bragg

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, cette technique consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X varie entre ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un matériau. Le rayon X monochromatique de longueur d'onde donné λ avec un angle d'incidence θ pénètre le cristal conduit ainsi à l'absorption d'une partie de l'énergie, et les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se agir comme des miroirs parallèles de réflexion des ondes électromagnétiques, aboutissant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg [2] est respectée :

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

Ou:

d_{hkl} : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ : représente la longueur d'onde du faisceau incident.

n : représente un entier indiquant l'ordre de la réflexion.

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Notons que tous les échantillons synthétisés sous forme poudres ont été analysés par DRX sur un diffractomètre de rayons X type Philips PANalytical, X'pert PRO MPD, en configuration thêta-thêta de Bragg-Brentano, avec $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre (Fig. II.3).

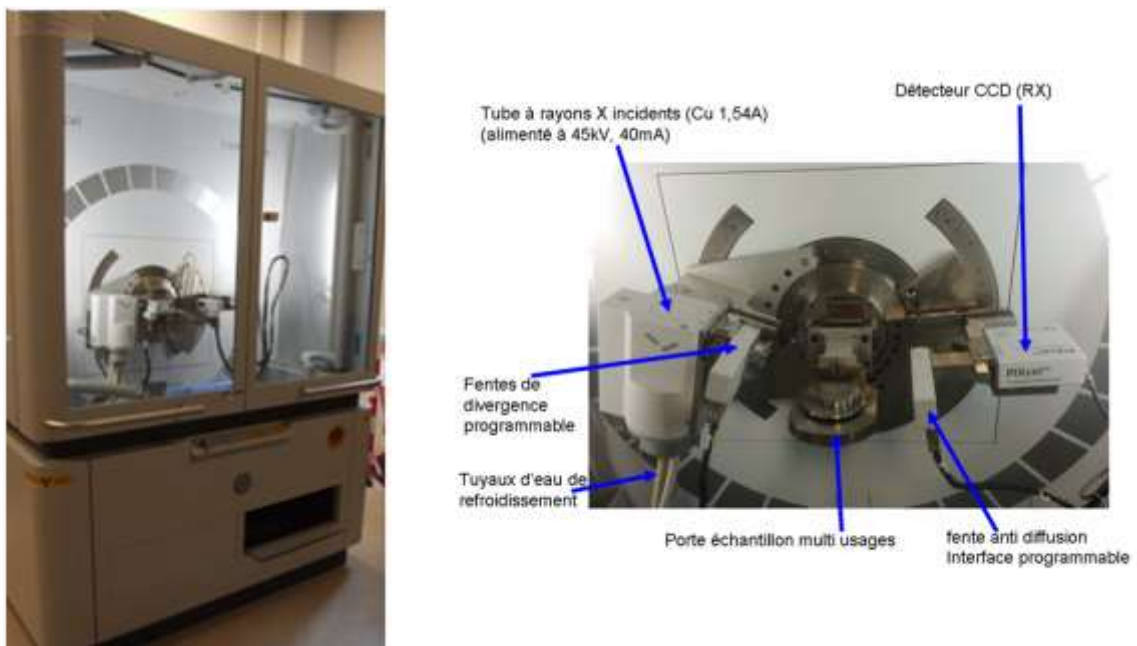


Figure II.3 : Diffractionmètre Philips X'Pert Pro en configuration θ/θ de Bragg-Brentano.

L'appareillage comprend un générateur de haute tension (60kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre, molybdène, cobalt...), un refroidissement à eau, un détecteur CCD (auparavant des compteurs Geiger ou proportionnels étaient utilisés), et un ensemble électronique chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes ou spectres $I = f(\theta)$.

II.4. La spectrophotométrie d'absorption (UV-vis) :

La spectrophotométrie d'absorption (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents - miniaturisation, fibres optiques – et des moyens de calcul apportés

par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée (méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution). Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple. Ce domaine est illustré figure II.4.

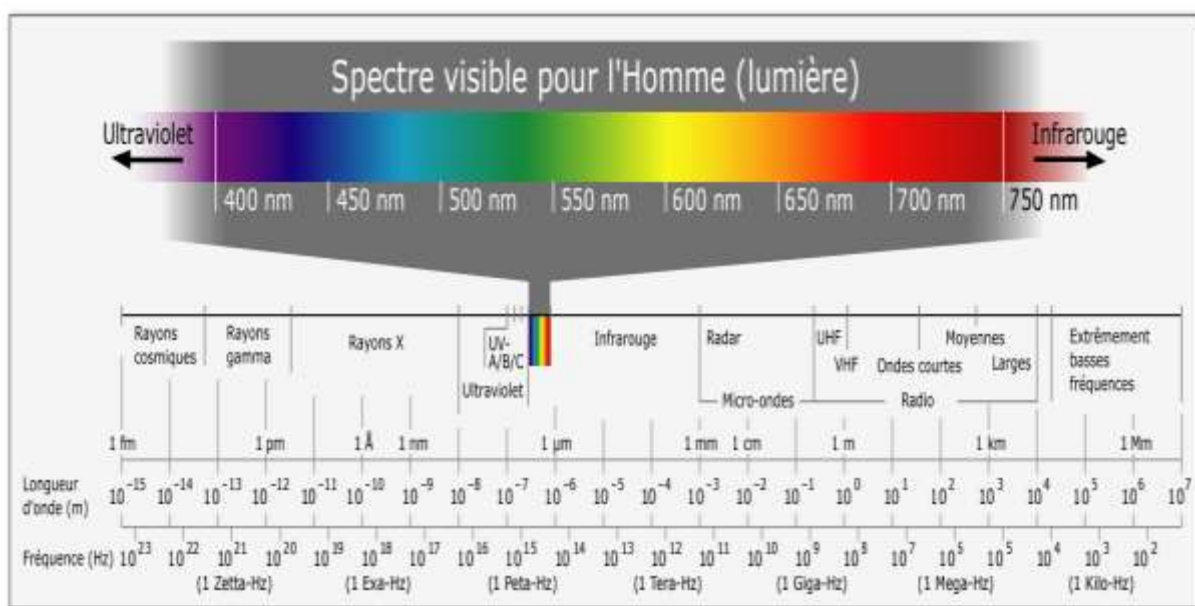


Figure II.4 : Domaine UV-vis dans le spectre large

La lumière est absorbée par la matière en forme d'énergie via des excitations électroniques, excitoniques, plasmoniques, phononiques, ou autres. Qui sera spontanément dissipée sous forme de chaleur ou émise sous forme de luminescence. L'ordre de grandeur des énergies utilisées est expliqué par l'excitation des liaisons de la matière qui peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Lorsque une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l dans le cas de l'UV solution. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une autre sera transmise (Fig. II.5). L'évaluation de ce phénomène est gérée par la loi de Bér-Lambert :

$$A = \log(T) = -\log(I/I_0) = \alpha \cdot l$$

Qui se manifeste par le décroissement de l'intensité de la lumière monochromatique exponentiellement en traversant un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu [3].

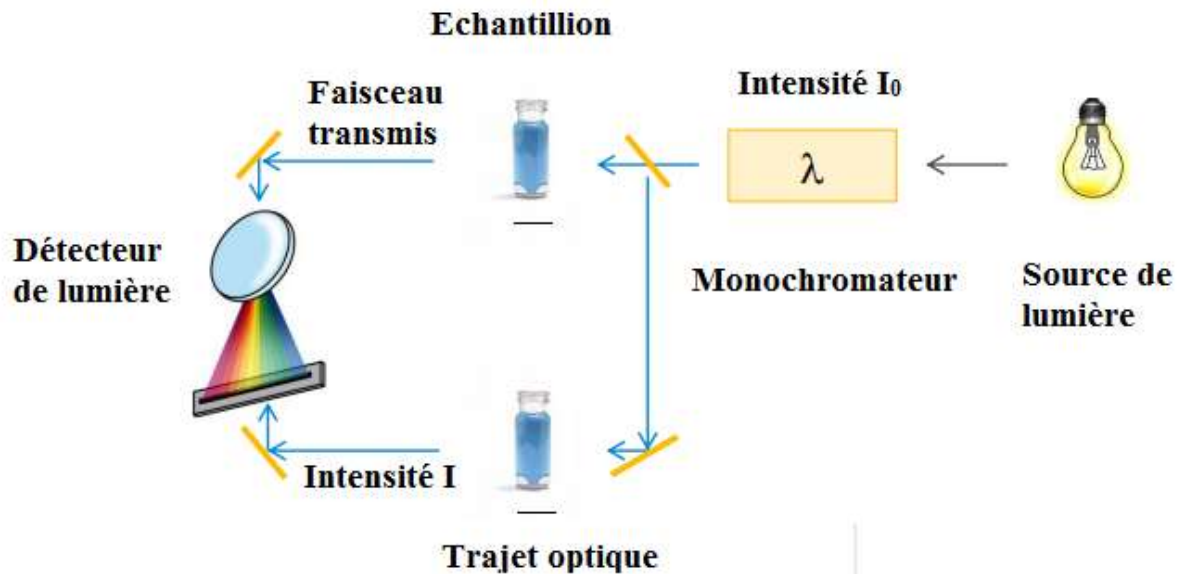


Figure II.5 : Absorption de la lumière traversant une solution transparente.

La loi de Beer-Lambert se décrit : $A = \log(T) = -\log(I/I_0) = \alpha \cdot l$

Ou

- I_0 : représente l'intensité de la lumière incidente
- I : représente l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l : représente la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C : représente la concentration des espèces absorbantes
- α : représente le *coefficient d'absorption* ($en\ cm^{-1}$).
- $I/I_0 = T$ représente la *transmittance*; $\log(I_0/I)$ est appelé *absorbance* (A).

En effet, l'analyse des poudres par spectroscopie UV-vis n'est pas facile, à cause de la présence des agrégats. Ces derniers provoquent des phénomènes de diffusion de la lumière en trois dimensions (dans l'espace). La résolution de cette difficulté passe par la mesure de l'absorbance des poudres (exemple nanoparticules de ZnS) en mode réflexion diffuse, en utilisant des poudres à l'état solide. Cette méthode est très connue dans la littérature [4.5]. Elle permet de mesurer de l'absorbance et de remonter à la valeur de la bande interdite (gap optique), à partir de la méthode de Kubelka–Munk[6.7].

Il est important de noter que la spectroscopie UV-vis est utile dans plusieurs domaines à savoir : La catalyse (suivi de la cinétique d'une réaction) [7] • Caractérisé les composés inconnus ou nouvellement synthétisés [8] • Évaluation de la pureté de l'ADN [9] • Quantification d'une molécule dans un milieu réactionnelle [5] • Analyse des nutriments présents dans l'eau, les aliments et les produits agricoles [7].

II.5. Méthodes de synthèses :

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès dans les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont permis l'émergence des nanomatériaux, des efforts importants ont été fournis afin d'améliorer les processus de croissance des nanostructures via des méthodes de synthèse physiques ou chimiques adéquates tel que l'hydrothermale qui est la méthode utilisée lors de la synthèse de nos nanostructure.

II.5.1. Méthode hydrothermale :

Le procédé hydrothermal met en jeu une réaction hétérogène qui exige la présence du solvant aqueux sous conditions thermodynamique adéquates (haute pression et haute température) en vu de la dissolution, suivi par une recristallisation des nanomatériaux relativement insolubles dans les conditions normales. Il s'agit donc d'un procédé régulièrement utilisé lors de la synthèse des couches, des nanostructures ou même la fabrication des matériaux désignés à des applications spécifiques. Vu ces qualité la méthode hydrothermale est très employé dans le processus industriel en générale [1].

Le terme hydrothermal est d'origine purement géologique. Il a été employé la première fois par le géologue anglais, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) [2] afin de décrire l'action de l'eau sur la croûte terrestre dans des conditions de hautes température et pression, entraînant ainsi la formation de différentes variétés minérales. Les monocristaux formés naturellement par voie hydrothermale peuvent avoir différentes tailles dont le maximum est atteint par le béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) (> 1000 g).

Le procédé hydrothermal peut être défini comme étant la réaction hétérogène dans un système fermé en présence de solvant aqueux ou d'agents minéralisant dans des conditions thermodynamique de haute pression et température servant à dissoudre et à recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires.

Signalons que cette technique présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques ou en peu souligner que la température et le temps de la réaction, la nature et la concentration du précurseur, la présence de tensioactif et la température de calcination peuvent être facilement ajustés pour le contrôle de la morphologie (nanotige, nanoplaquette, nanosphère, nanoellipsoïde, nanocube), la taille, la cristallinité....etc.

II.6. Synthèse des nanoparticules de ZnS :

II.6.1. Produits chimiques utilisés :

Compte tenu des différents avantages présentés par la voie hydrothermale et cités en dessus, nous avons exploité cette technique pour synthétiser des nanostructures à base de ZnS ainsi que la réalisation de leurs dopages par Calcium.

Pour atteindre à cet objectif des produits chimiques sont fournis par le Laboratoire de Chimie - Ingénierie des Matériaux et Nanostructures de l'Université de Sétif -1-.

Le Tableau II.1 résume les différents réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des échantillons.

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.

produit	Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	Densité	État
Eau	H ₂ O	18	1	Liquide
Zinc acétate	Zn (CH ₃ CO ₂) ₂	183,47		Cristal
Thio-urée	SC (NH ₂) ₂	76,12		Cristal
Éthanol	C ₂ H ₆ O	46	0,79	Liquide
Méthylorange	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	327,33		liquide

II.6.2. matériaux et verreries:

Matériels :

- Balance électronique *KERN_{KB}*
- Agitateurs magnétiques chauffants *SCIOLOGEX_{MS-H-S}*
- Autoclave
- Etuve UN55memmert
- Centrifugeuse *BECKMAN_{ModelTJ-6 Centrifuge}*
- Bain ultrasons ULTRASON H-D
- Microbalance RADWAG AS 220.R2

Verreries et accessoires :

- Pissettes
- Béchers
- tubes à essai.
- Barreaux magnétiques pour l'agitation des solutions.
- Spatules en acier inoxydable
- Ampoule à décanter

II.6.3: Method de preparation:

Le processus de synthèse et croissance de ZnS nanomatériaux sous conditions hydrothermales nécessite l'utilisation d'un cylindre à parois épaisses et à fermeture hermétique capable de contenir et de conserver des solvants tel que l'eau (H₂O) à hautes température et pression d'où la conception d'un appareil parfait et convenable, pour un fonctionnement sous conditions hydrothermales appelé autoclave.

Ce réacteur idéal doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Inerte aux acides, bases et agents oxydants.
- La facilité de l'assemblage et du démontage.
- Une hauteur adaptée afin d'obtenir le gradient de température désiré.
- Absence de fuite avec une capacité illimitée à tolérer les différentes températures et pressions exigées.
- Assez résistant pour supporter sans dommage des expériences à hautes températures et pressions, se déroulant sur de longues périodes, afin d'éviter tout traitement post-expérimental.

Afin de synthétiser les nanoparticules de ZnS pur et dopées, et pour préparer les solutions on utilise des quantités précises de matières premières qui sont l'acétate de zinc Zn (CH₃CO₂)₂ et la thio-urée SC (NH₂)₂ comme source de zinc (Zn²⁺) et de sulfure (S²⁻) respectivement.

a. ZnS pur :

Afin de synthétiser les nanoparticules de ZnS pur et dopé, l'expérience consiste à faire développer des nanoparticules de ZnS dans de la manière de dissoudre dans un bécher 2.94g d'acétate de Zinc (Zn(CH₃CO₂)₂) dans 20ml d'eau distillée. Dans un deuxième bécher 2.44g de Thio-urée SC(NH₂)₂ a été homogénéisé dans 20ml d'eau distillée puis ajouté à la solution d'acétate de Zinc goutte à goutte sous agitation magnétique pendant 30min. La solution

résultante (couleur blanche) a été versée dans un récipient en téflon (PTFE), qui a été placé à son tour à l'intérieur de l'autoclave (Figure II.6.2.a) soumise de sa part à 180°C de température pendant 12 heures dans une étuve (Figure II.6.2.b).

b. ZnS dopé:

De la même manière que la précédente, deux masses de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ont été additionné a la solution homogène $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ tableau II.2, le mélange est ensuite versé dans l'autoclave (Figure II.6.2.a) qui est chauffé à 180°C pendant 12heures dans une étuve.

Tableau II.2 : Masse de nitrate de calcium en fonction du pourcentage du dopant.

Pourcentage du dopant	Masse de nitrate de calcium
ZnS dopé 5% Ca	0 .14 g
ZnS dopé 10% Ca	0.29 g

Photo catalyse :

La photo catalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-).

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques (méthylène orange MO) adsorbés à la surface du semi-conducteur formant ainsi des OH^\bullet et R^\bullet . Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ et autres [3].

De se fait l'application des nanoparticules synthétisées dans un protocole de photo catalyse passe par l'addition d'une masse de 50 mg des photo catalyseurs (ZnS ou ZnS dopé) à une solution de méthylorange de 40 $\mu\text{mol/l}$ de concentration dans une cellule thermo statée sous agitation en vu de contrôlé la température du milieu réactionnelle. Cette cellule est placée 10 cm sous une lampe UV de 365 nm de longueur d'onde.

Le mélange réactionnelle est irradié et suivie par une analyse spectroscopique UV-vis en vue de suivre l'évolution de la dégradation du colorant.



Figure II.6: a) une balance électronique b) un agitateur thermique
c) empoule à décanter

Les solutions obtenues (pures ou dopées) ont été transférés dans des autoclaves (Figure II.6.2.a) en acier inoxydable doublés de téflon (là où la pression est très élevée) et maintenues dans une étuve (un four) (Figure II.6.2.b) pendant 17 à 24h à une température de 180°, puis refroidie naturellement à température ambiante avant de les mettre dans un bain ultrasons (Figure II.6.2.c) pour la dispersion et l'homogénéisation des produits synthétisés.



Figure II.7 : a) un autoclave b) une étuve c) un bain ultrasons

Ensuite les produits obtenus (pure et dopé) ont cédé à une force de centrifugation (Figure II.6.3) en utilisant une centrifugeuse dans lequel cette force appliquée dure 4min pour 6000 tours/min, afin de laver les solutions avec de l'eau distillée et de l'éthanol à trois reprises respectivement dans le but d'éliminer les impuretés.

Les poudres obtenus ont été sécher à l'air et ces nanoparticules pur et dopées ont été synthétise pour des applications photo catalytiques.



Figure II.8 : Une centrifugeuse

Référence des figures

Figure II-1 [1] K. Ouzaouit, Thèse de Doctorat de l'Université Toulon–Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir, spécialité : Sciences des Matériaux, 2007.

Figure II-2 [1] K. Ouzaouit, *Thèse de Doctorat* de l'Université Toulon–Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir, spécialité : Sciences des Matériaux, **2007**.

[2] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Ed. Dunod, **1972**.

Figure II.5 [3] BEKHTI, Thèse *de Doctorat* de l'Université d'Oran En co-tutelle avec L'Université Claude Bernard LYON I, 2015.

Références bibliographiques :

- [1] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce: Coprécipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [2] K.Byrappa, T.Adschiri, *Progress in Cryst.Grow.and Charac.Of.Mater.* **2007**, 53,117.
- [3] HADJ SALAH, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Constantine En cotutelle avec de Grenoble, 2005.
- [4] H. Li et al., "Surface plasmon resonance-enhanced solar-driven photocatalytic performance from Ag nanoparticle-decorated self-floating porous black TiO₂ foams," *Appl. Catal. B Environ.* vol. 220, pp. 111–117, Jan. 2018.
- [5] K. Xiao-dong, Z. Mei-wu, and Z. Jia-sheng, "Effects of nanoparticle size and morphology on IR diffuse reflection spectra," *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, vol. 18, no. 4, pp. 18–20, Dec. 2003.
- [6] W.-Y. Yin et al., "Synthesis, structure and adsorption studies of a nickel coordination polymer with selective removal on methyl orange," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 476, pp. 1–6, May 2018
- [7] D. Chaudhary, S. Singh, V. D. Vankar, and N. Khare, "ZnO nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 351, pp. 154–161, Jan. 2018.
- [8] J. Li, G. Zhang, S. Han, J. Cao, L. Duan, and T. Zeng, "Enhanced solar absorption and visible-light photocatalytic and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced BaTiO₃ nanoparticles," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 7, pp. 723–726, Jan. 2018.
- [9] K. Xiao-dong, Z. Mei-wu, and Z. Jia-sheng, "Effects of nanoparticle size and morphology on IR diffuse reflection spectra," *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, vol. 18, no. 4, pp. 18–20, Dec. 2003.

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats obtenues après la synthèse des nanostructures par la méthode hydrothermale. Une série de techniques d'analyse ont été utilisées en vue d'identifier les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de ZnS avant et après dopage par Ca. Suivie par une étude de l'influence du dopage sur l'activité photo catalytique de ces nanoparticules lors de la dégradation d'un polluant organique.

III.1. Propriétés structurales des NPs par XRD :

Les diffractogrammes DRX des nanoparticules de ZnS avant et après dopage à différentes teneur de Ca, sont présentés sur Figure III.1 Les spectres de DRX montrent plusieurs pics de diffractions qui correspondent aux plans (hkl) d'une structure cristalline. L'identification de ces pics a été réalisée par une comparaison avec les fichiers **JCPDS (Joint Commette on Powder Diffraction Standard)** enregistré sous le numéro **96-110-0044**. Les pics observés aux positions angulaire : $2\theta = 28.60, 47.66, 56.52, 69.54, 76.99$ correspondent aux plans de *Bragg* de la phase cubique du Zinc Blender : (111), (022), (131), (040) et (133) respectivement.

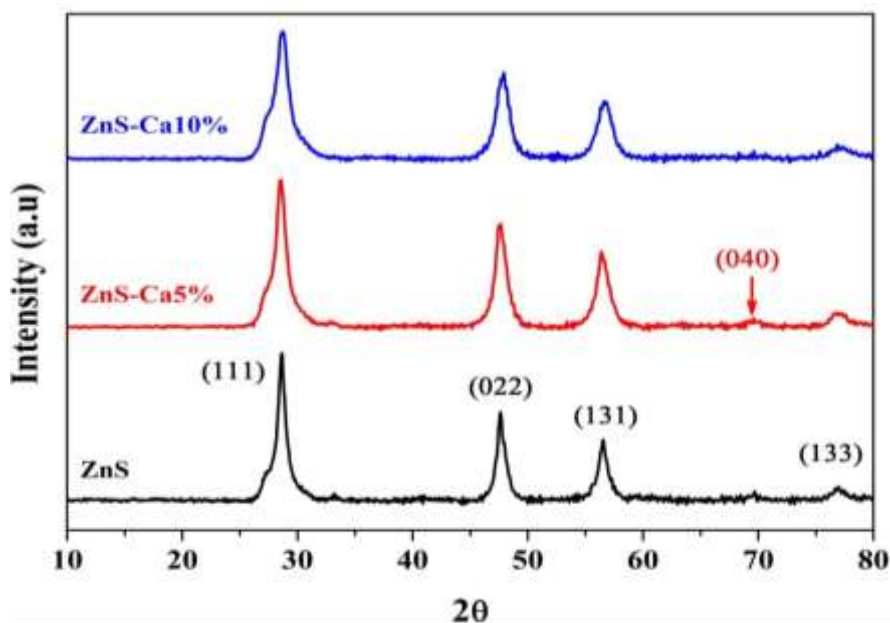


Figure III.2 : Diffractogrammes des nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%.

Il est à noter que tous les pics observés sont attribués à la phase ZnS cubique avec l'absence des pics détectés caractéristique aux phases de l'élément Ca^{2+} . Ce résultat signifie que les ions Ca^{2+} sont incorporés dans les sites cristallographiques des ions Zn^{2+} [1].

Compte tenu de la comparaison des spectres DRX des nanoparticules synthétisées avec les fichiers **JCPDS**, la cristallinité des nanostructures synthétisées est confirmée.

De plus, on peut facilement tirer que ces nanoparticules possèdent une structure cubique avec les paramètres de maille $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ correspond à une structure cubique. Ces derniers peuvent être calculés à partir de la relation de Bragg qui relie la distance interréticulaire d_{hkl} aux paramètres de la maille (hkl), qui se présente par la relation mentionnée à **Équation n° 1** dans le cas d'une structure cubique.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots \text{(Équation n° 1)}$$

Les variations des paramètres de maille en fonction du taux de dopage sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau III.1 : Les variations des paramètres de maille en fonction du taux de dopage

	Plans (hkl)	2θ (°)	a (Å)
ZnS non-dopé	(111)	28.528	5.4150
	(022)	47.451	
	(131)	56.302	
	(133)	76.642	
ZnS dopé 5% Ca	(111)	28.528	
	(022)	47.451	
	(131)	56.302	
	(040)	69.363	
	(133)	76.642	
ZnS dopé 10% Ca	(111)	28.528	
	(022)	47.451	
	(131)	56.302	
	(040)	69.363	
	(133)	76.642	

Notons qu'un diffractogramme peut fournir beaucoup d'informations comme c'est mentionné en dessus. De plus, l'estimation de la taille moyenne D des cristallites peut être calculé par l'équation de *Debye-Scherrer* :

$$D = \frac{\kappa * \lambda}{FWHM * \cos \theta} \dots\dots\dots (\text{Équation n } ^\circ 2)$$

Dont κ , facteur géométrique égal à 0.94.

λ , longueur d'onde du faisceau incident.

$FWHM$, la largeur à mi-hauteur du pic maximum.

θ , angle de diffraction (*rad*).

Cependant, le taux de dopage provoque une variation remarquable sur la taille des cristallites (Figure III.2). Cette variation se manifeste par la diminution de la taille des grains en fonction de l'augmentation du taux de dopage (**8.9 nm** pour le ZnS au **7.2 nm** et **6.2 nm** pour le ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10% respectivement). Cela probablement signifie que le dopage par le Ca, ne favorise pas la croissance des tailles de grains lors de la cristallisation.

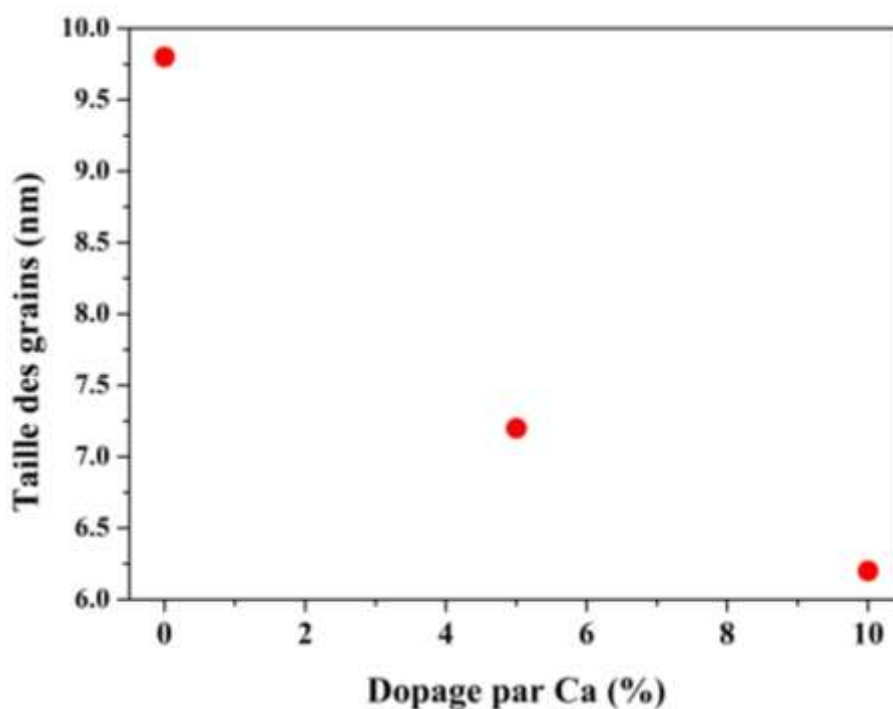


Figure III.2 : Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de dopage de Ca.

II. Propriétés morphologiques des NPs :

L'étude morphologique des nanoparticules synthétisées, a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage **MEB**. Les images MEB présentées sur la Figure III.3. Confirme que les nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%, ont une morphologiques

sphérique similaire. La taille de ces sphères variées entre : 8.5 μm et 2.5 μm pour les nanostructures de ZnS. Par contre les nanoparticules dopées, on remarque une variation des tailles entre : 7.2 μm et 2.4 μm pour ZnS-Ca5% et 6.4 μm et 2.2 μm pour ZnS-Ca10%. Cette diminution de la taille des agrégats en fonction du taux de dopage, corrobore avec les résultats des tailles des cristallites, obtenues par la technique de DRX.

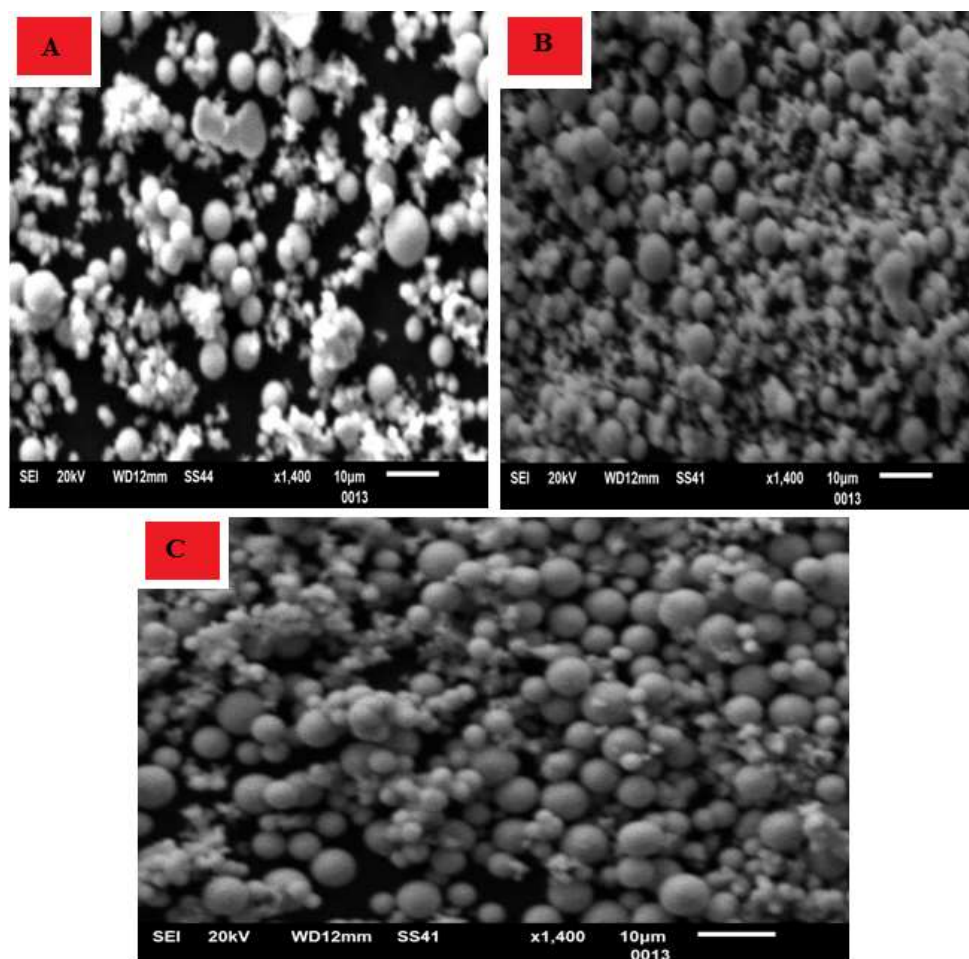


Figure III.3 : Images MEB des nanoparticules (A) ZnS ,B) ZnS dope Ca 5% et (C) ZnS dopées Ca 10%.

III. Propriétés optiques des NPs :

Afin de tirer les informations relatives aux propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible en mode de réflexion et en sphères d'intégration, sur les poudres des nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%. La Figure III.4 présente les spectres d'absorption des trois composés, ces spectres montrent une semi- transparence dans le domaine des visibles (après 400 nm), avec une forte absorption dans le domaine des UV (avant 400 nm) qui se manifeste par un maximum d'absorption au 332 nm. Cependant le dopage par le Ca, a provoqué un léger shift des limites d'absorption vers des valeurs plus

élevées de la longueur d'onde, par rapport à l'échantillon ZnS non dopé. Cela est probablement dû à la création des perturbations structurales qui conduit à la génération des défauts (lacune, dislocation....etc) provoqué par le dopage.

Il est important de signalé que ce phénomène est réellement causé par la création des nouveaux états électronique intermédiaires dans la bande interdite du ZnS, qui facilite ainsi le saut de l'électron.

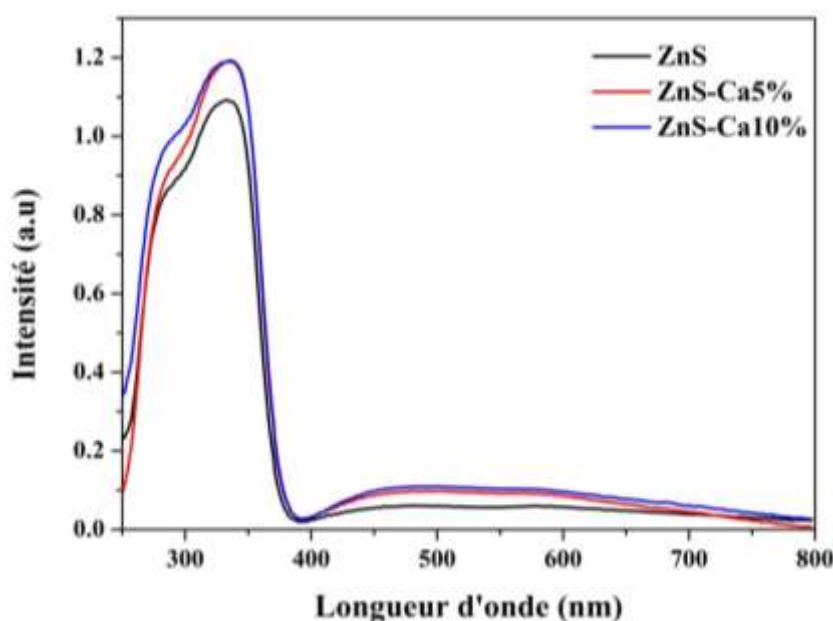


Figure III.4 : Spectres UV-visible des nanoparticules ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%

Cependant, le dopage de ZnS par le Ca provoque aussi des changements sur les propriétés électroniques. La méthode de *Kubelka–Munk*, permet de calculer l'énergie de gap à partir des spectres d'absorbance, en utilisons la relation suivante :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots(\text{Équation n } ^\circ 3)$$

$F(R)$ est équivalent au coefficient d'absorption (α), tandis que R représente la réflectance. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs à gap direct tel que le ZnS, l'énergie de gap se présente par la relation de Tauc :

$$(F(R).hv)^2 = A(hv - Eg) \dots\dots\dots(\text{Équation n } ^\circ 4)$$

Le traçage de $(F(R).hv)^2$ en fonction de $(hv - Eg)$ permet donc d'estimer la valeur du gap optique par l'intersection de la tangente des courbes fittées avec l'axe des abscisses. Cette

l'intersection correspond à la valeur de l'énergie de gap E_g . L'influence du dopage par Ca sur les variations des énergies de gap sont présentée sur la Figure III.5.

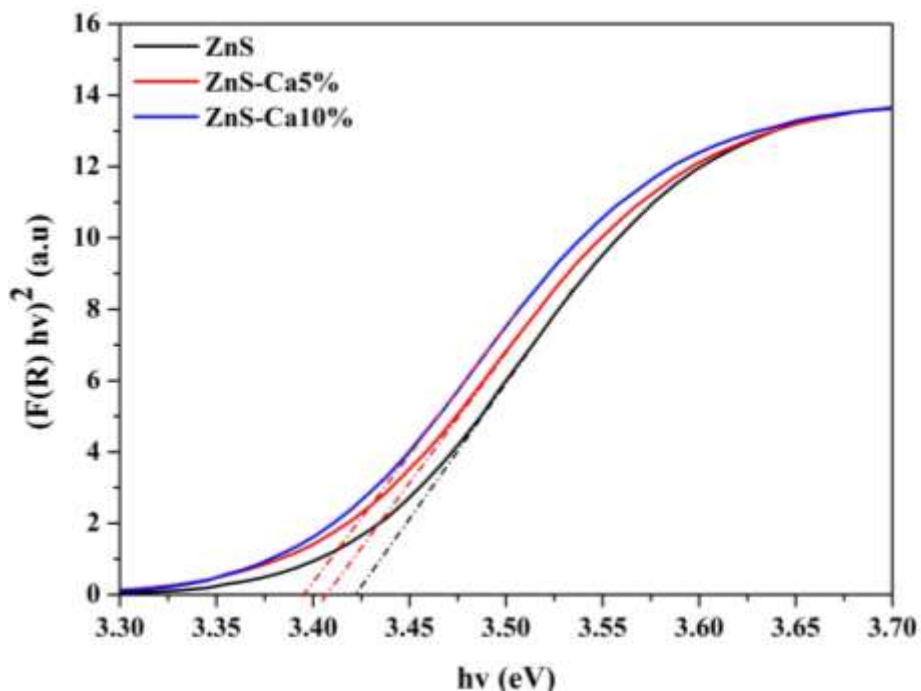


Figure III.5 : Variation de l'énergie de gap en fonction de dopage

En effet, la valeur de l'énergie de gap change proportionnellement en fonction du taux de dopage, cette variation se manifeste par une diminution de la valeur de $E_g = 3.32$ eV pour le ZnS non-dopé aux valeurs de 3.29 eV et 3.25 eV pour le ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10% respectivement.

Cela est attribué à la génération des états énergétiques intermédiaires dans la bande interdite conduit ainsi à la création des queues de bande. Ces queues provoquent une augmentation aux bords de la bande de valence et de conduction.

La formation d'états de défauts dans la bande interdite freine la recombinaison des paires électron-trou photo générées, étant donné que les transitions de charges s'engendrent à travers les défauts. Ce faible taux de recombinaison conduit à une amélioration de l'activité photo catalytique.

IV. Application photo catalytique des NPs :

L'activité photo catalytique des nanostructures de ZnS, ZnS-Ca5% et ZnS-Ca10%, se présente par la dégradation d'une substance organique nommée Méthylène Orange (MO). Cette molécule est employée comme étant un modèle relatif aux polluants organiques. La dégradation de MO sous l'action des espèces réactives (de type ERO) générés par les nanoparticules, se caractérise par une décoloration de MO. L'irradiation UV d'une solution

aqueuse contenant le MO, en présence des nanoparticules synthétisées, conduit à la diminution des deux bandes d'absorption principale du méthyle orange (Figure III.6).

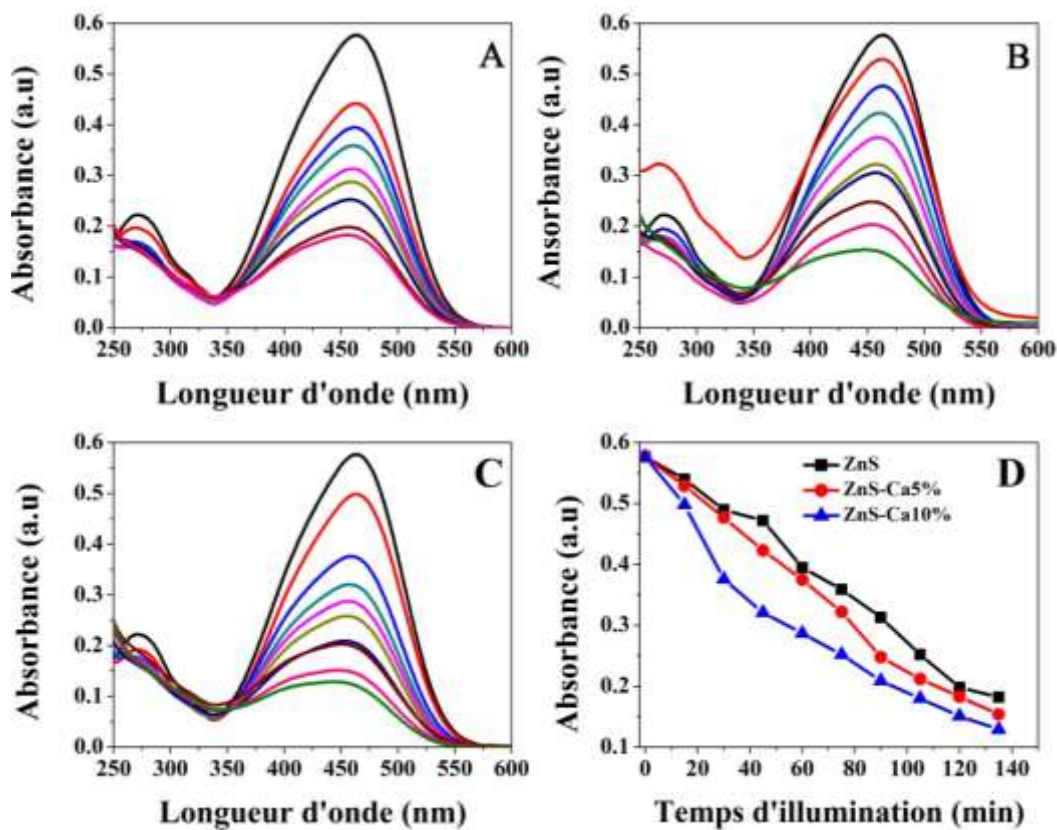


Figure III.6: Évolution des spectres d'absorption du MO, en présence des nanoparticules (A) ZnS, (B) ZnS-Ca 5% et ZnS-Ca 10%. (D) Évolutions de la dégradation du MO.

La comparaison de la cinétique de dégradation entre les différents échantillons est obtenue par le calcul de l'intensité maximale de chaque spectre en fonction du temps d'illumination à la longueur d'onde $\lambda = 480$ nm (Figure III.6.A.B .C).

Une amélioration dans la cinétique de dégradation en fonction de la teneur en Ca est observée. La cinétique la plus rapide correspond à celle produite par les nanoparticules ZnS dopé Ca10% causé par la faible énergie de gap de ce type de nanoparticules (Figure III.6.D).

Références bibliographiques:

[1] Hydrothermal synthesis of strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations (doi.org/10.1007/s12034-019-1905-2).

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude visait une tentative à la compréhension de l'influence du taux de dopage de ZnS par Ca sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

Ces changements provoquent des mutations à l'activité photo catalytique des nanoparticules dont l'objectif est de les identifier.

Pour atteindre cet objectif, des nanostructures à base ont été synthétisées. Ces nanoparticules ont été en suite dopées par Ca à différentes teneurs en vue d'améliorer l'activité photo catalytique des photo catalyseurs.

Ces photo catalyseurs ont subi une série d'analyse cristallographique, morphologique, optique dans l'objectif de corrélés leurs propriétés intrinsèques avec l'activité photo catalytique de la dégradation d'un colorant.

La cinétique de dégradation du MO a prouvé que le taux de dopage de ZnS par Ca provoque non seulement des changements remarquables sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques mais aussi sur la vitesse de dégradation d'un polluant organique.

Résumé

Ce travail s'articule sur la synthèse de nanoparticules ZnS dopé et non dopé par Ca selon la méthode hydrothermale. Ces nanomatériaux sont analysés par DRX pour identifier les caractéristiques structurales, par MEB pour connaître la morphologie et UV-vis en vue d'identifier les propriétés optiques.

La DRX a montré que la structure de la poudre du ZnS pur est de type zinc blende (cubique) et la taille moyenne des cristallites estimée par la formule de Schérier est de $D=7$ nm. Une diminution de la taille des nanoparticules est remarquée en fonction du taux dopage par Ca, ce changement influe remarquablement sur les propriétés optiques des nouvelles nanoparticules. Cette influence se manifeste par l'augmentation de la vitesse de dégradation du Méthylène Orange en fonction de l'augmentation de taux de dopage par Ca.

Mots clés : Nanoparticule, Sulfure de Zinc (ZnS), Dopage, Photo catalyse, Méthylène Orange.

Abstract

This work focuses on the synthesis of ZnS nanoparticles doped and undoped by Ca using the hydrothermal method. These nanomaterials are analyzed by DRX to identify the structural characteristics, by SEM to know the morphology and UV-vis to identify the optical properties.

DRX has shown that the powder structure of pure ZnS is of the blende (cubic) zinc type and the average crystallite size estimated by the Schérier formula is $D=7$ nm. A decrease in the size of the nanoparticles is noticed as a function of the Ca doping rate, this change remarkably influences the optical properties of the new nanoparticles. This influence is manifested by the increase in the rate of degradation of the orange Methylene as a function of the increase in the Ca doping rate.

Keywords : Nanoparticle, Zinc Sulfide (ZnS), Doping, Photocatalysis, Methylene Orange.

ملخص

يعتمد هذا العمل على تخليق جزيئات ZnS النانوية المخدرة وغير المخدرة بالكالسيوم وفقا للطريقة الحرارية المائية. يتم تحليل يعتمد هذا العمل على تخليق جزيئات ZnS النانوية المخدرة وغير المخدرة بالكالسيوم وفق هذه المواد النانوية بواسطة DRX لتحديد الخصائص الهيكلية، بواسطة SEM لمعرفة التشكل والأشعة فوق البنفسجية لتحديد الخصائص البصرية.

أظهر XRD أن بنية مسحوق ZnS النقي هي من النوع الزنك بلند (مكعب) ومتوسط حجم البلورات المقدر بواسطة صيغة شيرير يقدر بـ $D=7$ نانومتر. لوحظ انخفاض في حجم الجسيمات النانوية كدالة لمعدل تعاطي المنشطات Ca، وهذا التغيير يؤثر بشكل ملحوظ على الخصائص البصرية للجسيمات النانوية الجديدة. يتجلى هذا التأثير من خلال الزيادة في معدل تحلل الميتيلين البرتقالي كدالة لزيادة معدل المنشطات مع الكالسيوم.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية، سيلفير الزنك (ZnS)، المنشطات، التحفيز الضوئي، تقنية حيود الأشعة السينية، القياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية، تحليلات الفحص المجهر الإلكتروني.