

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ Ferhat ABBAS SÉTIF 1



THÈSE

Présentée

Pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Filière : Physique

Spécialité : **Physique des plasmas et rayonnement, Physique spatiale.**

Par

M. Abdelghafour Said MESSALTI

THÈME

Investigations des propriétés photoluminescentes des nanoparticules de ZnS dopées.

Soutenue le : 28/09/2021

Devant le jury :

Laid KERKACHE	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1	Président
Zouaoui SETIFI	MCA	Univ. 20 Aout 1955 Skikda	Rapporteur
Ammar MOSBAH	MCA	Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1	Examineur
Khellid BOUAMAMA	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1	Examineur
Lakhder GUERBOUS	Directeur de recherche	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA)	Examineur
Daniel ZOMBON	Professeur	Univ. Clermont-auvergne	Invité
Malika EL-GHOZZI	Professeur associé	Univ Clermont-auvergne	Invité

Remerciements

J'aimerais remercier ici toutes les personnes ayant contribué, de quelque manière que ce soit, à l'enrichissement scientifique et personnel que représente cette thèse.

*Un grand merci à Mme. **Fatima SETIFI** pour m'avoir pris sous son aile et m'avoir guidé avec justesse à travers toutes les étapes de la thèse. Merci à mon directeur de thèse **Zouaoui SETIFI** qui a su être présent à chaque fois qu'il le fallait. Merci à tous les deux pour la discussion scientifique, la critique constructive et la confiance qui ont poussé en permanence ce travail vers le haut.*

*Mes profonds remerciements vont à **M.Hacen HACHEMI** et à Mme. **Amel HACHEMI**, pour leur soutien et leur aides précieux le long de mon cursus universitaire.*

*Je ne remercierai jamais assez **M. Daniel ZOMBON** et Mme. **Malika EL GHOZZI** tout d'abord d'avoir accepté de diriger ce travail durant mon long stage à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, mais aussi pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de l'équipe des matériaux luminescent. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour avoir accepté de contribuer à ce travail de thèse pour leur immense aide et conseils lors de la rédaction de ce manuscrit et de l'article, pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour les démarches administratives. Sans oublier le soutien moral, les encouragements, la compréhension et la patience tout au long de mon stage.*

*J'adresse mes chaleureux remerciement **M.Rachid MAHIOU**, de m'avoir permis de découvrir les techniques de spectroscopies de photoluminescence que je ne connaissais pas encore et également pour le temps qu'il m'a consacré pour les expériences, aussi bien que pour les explications dont j'avais besoin. Son soutien, ses compétences et sa clairvoyance m'ont été d'une aide inestimable.*

*J'ai vraiment eu beaucoup de chance d'avoir travaillé avec **Daniel, Malika et Rachid** encore merci.*

*Je remercie vivement, le Professeur **Laid KERKACHE**, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury. Mes profonds remerciements vont à Messieurs **Amar MESBAH, Lakhdar GUERBOUS et Kheled BOUAMAMA**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner et juger le travail de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membre de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UCA, CNRS), pour leur contribution à la réalisation de ce travail. En particulier, le groupe Matériaux Luminescents de l'équipe Matériaux Inorganiques (**Anthony Barros, Rodolphe Valleix, Rodolphe THIROUARD, Nathalie CAPERAA, Elodie PETIT,...**) et pour l'aide qu'ils m'ont apportée et leur soutien le long de mon stage.*

Je n'aurais sans doute pas pu accomplir cette tâche sans le soutien permanent de toute ma famille, en particulier mon papa, ma maman, mon frangin et ma frangine.

*Un grand merci à mes amis qui ont cru à mon travail et mes compétences, qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation et de m'avoir apporté du courage et du soutien lors des moments difficiles de cette thèse (**Salim ROUBHI, Taha HACHEMI, Noor el Islem CHENITI** et le professeur **Fateh BOUREBOUNE**).*

الملخص: التحقيق في الخواص الضوئية لجسيمات كبريتيد الزنك المنشطة

تعد البلورات النانوية لكبريتيد الزنك مرشحة واعدة لتطوير حوامل نانوية غير سامة وعالية الأداء. بفضل حجمها وامتصاصها العالي، تسمح هذه الفوسفوريات النانوية باستغلال التأثيرات الضوئية النانوية التي يمكن أن تزيد من كفاءة انبعاثها. أكثر الطرق استخداماً بتحسين هذه الطريقة هي التنشيط بمواد أخرى. لذلك قررنا دراسة ثلاث سلاسل ذات منشطات مختلفة من عائلات مختلف (Ca²⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Co²⁺) لفهم الخواص بشكل أفضل، قمنا أيضاً باستعمال منشطات مزدوجة. يعرض هذا المستند أولاً كبريتيد الزنك بالإضافة إلى معظم خصائصه المهمة والتطبيقات. ثم ننتقل إلى وصف الطريقة المستخدمة، وهي استعمال التسخين المائي، مع شرح المعاملات المختلفة التي يجب دراستها لتحسين البلورات النانوية. تم دراسة الجسيمات النانوية المُصنَّعة بانحراف الأشعة السينية، التحليل الطيفي، بالإضافة إلى المسح المجهر الإلكتروني والميكروسكوب الإلكتروني لتحديد الشكل. أجريت الدراسة الضوئية للجسيمات النانوية المختلفة باستخدام التلألؤ الضوئي للإثارة، التلألؤ الضوئي الانبعاث، العمر الافتراضي والكفاءة الكمومية. في النهاية تمكنا اعتماداً على المنشطات، ليس فقط من تعديل البنية البلورية ولكن أيضاً لتغيير البنية والتحول إلى هيكل من بنيتين. بينما أظهرت دراسة الإثارة تحسناً في التلألؤ الضوئي وكذلك العمر الافتراضي، اعتماداً على عامل المنشطات ولكن أيضاً على التأثيرات الأخرى التي تم شرحها وتفصيلها. أجريت الدراسة لاكتساب فهم أفضل للآليات المسؤولة عن مثل هذه الآثار

الكلمات المفتاحية: كبريتيد الزنك، الحرارة المائية، المنشطات، التلألؤ الضوئي للإثارة، التلألؤ الضوئي، العمر الافتراضي، الكفاءة الكمية

Résumé : investigation des propriétés photoluminescentes des NPs dopé de ZnS

Les nanocristaux ZnS sont des candidats prometteurs pour le développement de nano-luminophores non-toxiques et performants. Grâce à leur taille et à leur forte absorption, ces nano-luminophores permettent l'exploitation d'effets nano-optiques pouvant augmenter leur efficacité à l'émission. Parmi les méthodes les plus utilisées pour améliorer ces propriétés il y a le dopage. De ce fait nous avons décidé d'étudier trois séries avec différents dopants (Ca²⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Co²⁺) de différentes familles de matériaux. Et afin de mieux exploiter cette méthode nous avons aussi fait des doubles dopages. Ce document présente dans un premier temps, le ZnS ainsi que la plupart de ses propriétés intéressantes et ses applications. Ensuite nous passons à la description de la méthode utilisée pour la synthèse qui est l'hydrothermale tout en expliquant les différents paramètres étudiés pour optimiser le mode opératoire. Les NPs synthétisés sont caractérisés par la diffraction des rayons (DRX), analyse structurale en fonction de la température sous atmosphère contrôlée (HTK), spectroscopie RAMAN, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEM) et la microscopie électronique à transmission (MET) afin de déterminer la morphologie. L'étude optique des différents NPs a été faite en utilisant la photoluminescence d'excitation (PLE), la photoluminescence d'émission (PL), durée de vie (DV) et rendement quantique (RQ). Aux finales nous avons pu en fonction du dopage non seulement modifier la structure cristalline et ses paramètres mais aussi faire un changement de phase et passer à une structure biphasée. Tandis que l'étude lumineuse a permis de constater l'amélioration de la PL ainsi que la DV en fonction des dopants mais aussi d'autres effets qui ont été expliqués et détaillés. L'étude a été menée afin d'approfondir la compréhension des mécanismes responsables de tels effets.

Mots-clés : ZnS, hydrothermale, dopage, PLE, PL, DV, RQ.

Abstract: Investigation of the photoluminescent properties of doped ZnS NPs.

ZnS nanocrystals are promising candidates for the development of non-toxic, high-performance nano luminophores. Thanks to their size and high absorption, these nano-luminophores allow the exploitation of nano-optical effects that can increase their emission efficiency. And allowed the most used methods to improve these properties and well it is doping. Therefore, we decided to study three series with different dopants (Ca²⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Co²⁺) of different families of materials. And in order to better exploit this method we have also made double doping. This paper first presents ZnS and most of these interest properties and applications. Then we describe the method used for the synthesis which is hydrothermal while explaining the different parameters studied to optimize the procedure. The NPs synthesized were characterized by ray diffraction (DRX), structural analysis as a function of temperature under controlled atmosphere (HTK), RAMAN spectroscopy, as well as scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) in order to determine the morphology. The optical study of the different NPs was done using excitation photoluminescence (PLE), emission photoluminescence (PL), lifetime (LT) and quantum yield (QY). At the finals we were able depending on the doping not only to modify the crystalline structure and these parameters but also to make a phase change and move to a two-phase structure. While the luminescent study has allowed us to see the improvement of the PL as well as the LT depending on the dopant but also other effects that have been explained and details. The study was carried out in order to deepen the understanding of the mechanisms responsible for such effects.

Keywords: ZnS, hydrothermal, doped, PLE, PL, LT, QY.

Liste des figures

Figure 1-1: nanostructures obtenues par différentes méthodes.[18]–[21].....	5
Figure 1-2 : les deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux [26].....	6
Figure 1-3 : semi-conducteur a gap direct et indirecte [26].....	12
Figure 1-4 : schéma de l'émission spontanée et l'émission stimulée [26].	13
Figure 1-5 : Evolution de la structure électronique avec la taille du matériau [28]. ...	15
Figure 1-6: Diagramme énergétique des états induits par les défauts de surface.....	16
Figure 1-7 : a) Diagramme énergétique d'une NP, b) Spectres d'absorption et de PL [37].	17
Figure 1-8 : Maille blende à gauche et Maille wurtzite à droite [47].	20
Figure 1-9 : Structure de bande de ZnS (blende) et wurtzite à l'état massif [49].	21
Figure 1-10 : Schéma d'une photopile en couches minces de type CIGS [26].	23
Figure 1-11 : diagramme de Jablonski simplifier [28].	25
Figure 2-1 : autoclave de 100ml.....	36
Figure 2-2 : schéma du dispositif de titration.....	37
Figure 2-3 : suspension, lavage –centrifugation, poudre sèche.	38
Figure 2-4 : les poudres ZnS : Ca après séchage.....	39
Figure 2-5 : les poudres $Zn_{1-(X+Y)} Dy_X Co_Y S$ après séchage.....	40
Figure 2-6 : les poudres $Zn_{1-(X+Y)} Sm_X Ag_Y S$ après séchage.	41
Figure 2-7 : spectres de diffraction des rayon X pour les NPs ZnS (140,160 et 180 °C).	42
Figure 2-8 : A- comparaison des spectres DRX des NPs au spectre simulé du fichier JSPDS N° 80-0020. B- structure Zinc blende (sphalérite) dessiné par logiciel Vesta.	43
Figure 2-9 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (12,16 et 20H). .	44
Figure 2-10 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (8, 16 et 32mmol).....	45
Figure 2-11 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (1/1, 1/2, 1/3)..	46
Figure 2-12 : spectre DRX des NPs ZnS : x% Ca.	47
Figure 2-13 : structure cristalline du ZnS : Ca.	48
Figure 2-14 : HTK ZnS non dopés et dopées 6% Ca.....	50
Figure 2-15 : spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca a 600 C°.	51

Figure 2-16 : A- comparaison du spectre des NPs ZnS non dopées au fichier JSPDS N° 002-1310 et 001-1136. B- spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca a 700 C°.	52
Figure 2-17 : spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca a 800 C°.	53
Figure 2-18 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS et ZnS : 6%.(A- taille des grains. / B- paramètre des mailles. / C- volume des mailles).	54
Figure 2-19 : A- image MEB des NPs ZnS et ZnS : X% Ca. B- image MET des NPs ZnS et ZnS : 6% Ca.	56
Figure 2-20 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : X% Ca.	57
Figure 2-21 : spectre DRX des NPs ZnS : Dy et Co.	58
Figure 2-22 : évolution des spectres DRX en fonction de l'augmentation de Dy ³⁺ .	59
Figure 2-23 : structure cristalline du ZnS : Dy.	60
Figure 2-24 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Dy ³⁺ .	61
Figure 2-25 : Évolution des spectres DRX en fonction de l'augmentation de Co 2+.	62
Figure 2-26 : structure cristalline du ZnS : Co.	62
Figure 2-27 : HTK ZnS dopé 2% Dy 2%Co.	64
Figure 2-28 : spectre DRX ZnS pure et ZnS :2%Dy 2%Co à 600 C°/700 C°/ 800 C°.	65
Figure 2-29 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS et ZnS : 2%Dy 2%Co. (taille des grains. / paramètre des mailles. / volume des mailles).	67
Figure 2-30 : A- image MEB des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co. B- image MET des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.	68
Figure 2-31 : image MEB traiter avec image J des NPs ZnS : Dy et Co.	69
Figure 2-32 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.	70
Figure 2-33 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.	71
Figure 2-34 : spectre de DRX des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag.	72
Figure 2-35 : spectre DRX des NPs ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'augmentation de Sm ³⁺ .	73
Figure 2-36 : structure cristalline du ZnS : Sm.	74
Figure 2-37 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Sm ³⁺ .	75
Figure 2-38 : spectre DRX des NPs ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'augmentation d'Ag+.	75
Figure 2-39 : structure cristalline du ZnS : Ag.	76

Figure 2-40 : comparaison du spectre de l'échantillons ZnS : 2% Sm et 6% Ag avec le fichier JSPDS N° 96-901-3411	77
Figure 2-41 : structure cristalline ZnS wurtzite-15R.	77
Figure 2-42 : structure cristalline ZnS wurtzite-15R : Sm et Ag.	78
Figure 2-43 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Ag ⁺	78
Figure 2-44 : HTK ZnS dopées 2%Sm 2%Ag et 2%Sm 6%Ag.	80
Figure 2-45 : spectre DRX ZnS pure et ZnS :2%Sm 2%Ag et ZnS :2%Sm 2%Ag a 600 C°/700 C°/ 800 C°	81
Figure 2-46 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS, ZnS : 2%Sm 2%Ag et ZnS : 2%Sm 6%Ag. (taille des grains. / paramètre des mailles. /volume des mailles).	82
Figure 2-47 : A- image MEB des NPs ZnS : Sm et Ag et Co. B- image MET des NPs ZnS : Sm et Ag.....	83
Figure 2-48 : image MEB traité avec image J des NPs ZnS : Sm et Ag.	84
Figure 2-49 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'évolution de Sm.....	85
Figure 2-50 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'évolutions de Ag.....	86
Figure 3-1 : Diagramme de Diecke donnant les énergies des niveaux 4f.[2].....	94
Figure 3-2 : diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Dy ³⁺	99
Figure 3-3 : diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Sm ³⁺ [23].	100
Figure 3-4 : spectres d'excitation normalisée des NPs ZnS : X%Ca.	101
Figure 3-5 : spectre d'émission des NPs de ZnS : X% Ca.....	102
Figure 3-6 : déconvolution gaussienne du spectre d'émission des NPs non dopées.	103
Figure 3-7 : déconvolution gaussienne du spectre d'émissions des NPs ZnS : 3% Ca.	104
Figure 3-8 : durée de vie des NPs ZnS : X% Ca.	105
Figure 3-9 : rendement quantique des NPs de ZnS : X% Ca.	107
Figure 3-10 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : Dy et Co.....	109
Figure 3-11 : spectres d'excitation ZnS : 2%Dy.	109
Figure 3-12 : spectres d'excitation des NPs de ZnS non dopées et ZnS : 2% Co.	110
Figure 3-13 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy excité a 400nm.	111

Figure 3-14 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées excité a 400nm	112
Figure 3-15 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS : 2% Dy excité a 400nm.	113
Figure 3-16 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co excité a 400nm.....	113
Figure 3-17 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS : 2% Co excité a 400nm.	115
Figure 3-18 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy a une longueur d'excitation de 360 nm.....	116
Figure 3-19 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées excité a 360 nm.	117
Figure 3-20 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS dopées 2%Dy excité a 360 nm.	118
Figure 3-21 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co a une longueur d'excitation de 360 nm.....	119
Figure 3-22 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS dopées 2%Co excité a 360 nm.	120
Figure 3-23 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm.	121
Figure 3-24 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Co a une excitation de 400 nm.	123
Figure 3-25 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : Sm et Ag.	125
Figure 3-26 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : 2%Sm.....	125
Figure 3-27 : spectres d'excitation des NPs de ZnS non dopées et dopées 2%Ag.	126
Figure 3-28 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité a 400nm.	127
Figure 3-29 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Sm excité a 400nm.....	128
Figure 3-30 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité a 400nm.	129
Figure 3-31 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Ag excité a 400nm.....	130

Figure 3-32 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité a 360nm.	131
Figure 3-33 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Sm excité a 360nm.	132
Figure 3-34 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité a 360nm.	133
Figure 3-35 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS : 2%Ag.	134
Figure 3-36 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm.	135
Figure 3-37 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Ag a une excitation de 400 nm.	137
Figure 4-1 : Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS.	147
Figure 4-2 : Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.	148
Figure 4-3 : Spectromètre RAMAN.	149
Figure 4-4 : Dispositif expérimental PL de l'équipe ML de l'ICCF.	151
Figure 4-6 : dispositif expérimental utilisé pour les mesures de luminescence.	152
Figure 5-1 : spectre de DRX des NPs ZnS : 7.5%Ca.	153
Figure 5-2 : spectres d'émission pour ZnS : X% Ca excité avec une lampe a 25000cm ⁻¹ et 27778cm ⁻¹	154
Figure 5-3 : spectres d'émission ZnS, ZnS :2%Dy et ZnS :2%Co.	154
Figure 5-4 : spectres d'émission ZnS non dopées a différentes excitations.	155
Figure 5-5 : spectres d'émissions ZnS, ZnS : 2%Dy 2%Co et ZnS : 2%Sm 2%Ag excité a 40000cm ⁻¹	156
Figure 5-6 : variation des spectres d'émissions ZnS non dopées on fonction de la température.	157

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Caractéristique physico-chimique de ZnS [50].	21
Tableau 2-1 : différent pourcentage de dopage pour Zn _{1-(X+Y)} Dy _X Co _Y S.	40
Tableau 2-2 : différents pourcentages de dopage pour Zn _{1-(X+Y)} Sm _X Ag _Y S.	41
Tableau 2-3: taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopés et dopés 6% Ca.	49

Tableau 2-4 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopées et dopées 6% Ca.....	53
tableau 2-5 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Dy et Co en fonction de l'augmentation de Dy.....	60
Tableau 2-6 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Dy et Co en fonction de l'augmentation de Co.	63
Tableau 2-7 : variation des tailles et des paramètres de maille pour les NPs ZnS : Dy et Co.	63
Tableau 2-8 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopées et dopées 2%Dy 2%Co.....	66
Tableau 2-9 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Sm et Ag en fonction de l'augmentation de Sm.	74
Tableau 2-10 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Sm et Ag en fonction de l'augmentation d'Ag.	78
Tableau 2-11 : variation des tailles et des paramètres de maille pour les NPs ZnS : Sm et Ag.	79
Tableau 2-12 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS, ZnS : 2%Sm 2%Ag et 2%Sm 6%Ag.....	82
Tableau 3-1 : valeur des surfaces des spectres d'émission normalisée.....	103
Tableau 3-2 : les valeurs des durées de vie des NPs de ZnS : X% Ca.	106
Tableau 3-3 : valeur des rendements quantique interne des NPs de ZnS : X% Ca. ...	107
Tableau 3-4 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'excitation NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy excité a 400nm.	111
Tableau 3-5 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co excité a 400nm.....	114
Tableau 3-6 : valeur des surface, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy a une longueur d'excitation de 360 nm.	116
Tableau 3-7 : valeur des surface, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co a une longueur d'excitation de 360 nm.	119

Tableau 3-8 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm.	122
Tableau 3-9 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopé et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm	123
Tableau 3-10 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité 400nm.....	128
Tableau 3-11 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité 400nm.....	130
Tableau 3-12 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité 360nm.....	132
Tableau 3-13 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité 360nm.	134
Tableau 3-14 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm	136
Tableau 3-15 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm.	137

Table des matières

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>1 Chapitre I : État de l'art</i>	<i>4</i>
1.1 Nanoparticules	4
1.1.1 Introduction.....	4
1.1.2 Historique des nanoparticules.....	5
1.1.3 Différentes méthodes de synthèse.	6
1.1.4 Propriétés des poudres élaborées à l'échelle nanométrique.....	8
1.1.5 Application des nanopoudres.....	8
1.2 Les semi-conducteurs sous forme de nanopoudres	10
1.2.1 Définition d'un semi-conducteur	11
1.2.2 Les différents types de semi-conducteurs	11
1.2.3 Interaction rayonnement semi-conducteur.....	12

1.2.4	Les semi-conducteurs quantum dots.....	14
1.2.5	Structure électronique des nanoparticules semi-conductrices.....	15
1.2.6	Propriétés optiques	16
1.2.7	Les phénomènes nano-optiques.....	18
1.3	Sulfure de zinc.....	19
1.3.1	Caractéristiques.....	19
1.3.2	Structure cristalline de ZnS	20
1.3.3	Structure de bandes.....	20
1.3.4	Propriétés des nanoparticules des sulfures de zinc.....	21
1.3.5	Application des nanopoudres de sulfure de zinc.....	22
1.4	Photoluminescence.....	24
1.4.1	Spectre d'émission et d'excitation	26
1.4.2	Durée de vie PL.....	26
1.4.3	Le rendement quantique	26
1.5	Utilisation des lanthanides, métaux de transition et alcalino-terreux comme dopant.....	28
1.5.1	Luminescence des ions de terres rares insérés dans des nanoparticules	28
1.5.2	Intérêt de l'utilisation des MT et des AT comme dopant.....	28
	Conclusion	29
	Résumé	30
	Reference.....	31
2	Chapitre II : synthèse et caractérisation.....	34
2.1	Synthèse.....	34
2.1.1	Protocole de la synthèse hydrothermale	34
2.1.2	Synthèse des NPs de Sulfure de Zinc	36
2.1.3	Synthèse des NPs dopées Ca (calcium)	39
2.1.4	Synthèse des NPs co-dopées Dy et Co (Dysprosium et Cobalt)	40
2.1.5	Synthèse des NPs co-dopées Sm et Ag (samarium et argent).....	41
2.2	Caractérisation des échantillons utilisés pour l'optimisation des paramètres	42
2.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	42
2.3	Caractérisation des NPs de Sulfure de Zinc dopées Calcium.....	47
2.3.1	Diffraction des rayons X.....	47
2.3.2	Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).	50
2.3.3	Étude morphologique.....	55
2.3.4	Spectroscopie Raman.....	57

2.4	Caractérisation des NPs de Sulfure de Zinc co-dopées Dysprosium et Cobalt.	
	58	
2.4.1	Diffraction des rayons X.	58
2.4.2	Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).	64
2.4.3	Étude morphologique.	68
2.4.4	Spectroscopie Raman.	70
2.5	Caractérisation des NPs de ZnS co-dopées Samarium et Argent.	72
2.5.1	Diffraction des rayons X.	72
2.5.2	Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).	80
2.5.3	Étude morphologique.	83
2.5.4	Spectroscopie Raman.	85
	Conclusion	87
	Résumé	89
	Reference	90
3	Chapitre III : Étude des propriétés optiques des NPs	92
3.1	Introduction	92
3.2	Rappel sur la Luminescence des ions des terres rares	92
3.2.1	Luminescence des ions de terres rares	92
3.2.2	Configuration électronique :	93
3.2.3	Luminescence des ions de terres rares insérés dans des nanoparticules	95
3.2.4	Application comme luminophores pour l'éclairage, les écrans et le marquage.....	96
3.3	Propriété de chaque dopant utilisé :	98
3.3.1	L'ion Ca^{2+}	98
3.3.2	L'ion Co^{2+}	98
3.3.3	L'ion Ag^{+}	99
3.3.4	L'ion Dy^{3+} :	99
3.3.5	L'ion Sm^{3+}	100
3.4	ZnS NPs dopée : Calcium	101
3.4.1	Spectre d'excitation	101
3.4.2	Spectres d'émission	102
3.4.3	Durée de vie	105
3.4.4	Rendement quantique.....	107
3.5	ZnS NPs co-dopées : Dysprosium et Cobalt	108
3.5.1	Spectre d'excitation	108
3.5.2	Spectres d'émission	110

3.5.3	Durée de vie	121
3.6	ZnS NPs co-dopées : samarium et Argent	124
3.6.1	Spectres d'excitation.....	124
3.6.2	Spectres d'émissions.....	127
3.6.3	Durée de vie	135
	<i>Conclusion</i>	139
	<i>Résumé</i>	140
	<i>Reference</i>.....	141
	<i>Conclusion générale</i>.....	144
	<i>Perspective</i>.....	146
4	<i>Annexe 1 : techniques expérimentales</i>	147
4.1	Diffraction des rayons X	147
4.2	La Cellule Haute Température HTK (in-situ).....	148
4.3	Spectroscopie Raman.....	149
4.4	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	150
4.5	Microscopie Electronique à transmission (TEM)	150
4.6	Mesure des spectres d'émission	151
4.7	Mesure des déclins de fluorescence.....	152
5	<i>Annexe 2 : résultat supplémentaire</i>	153
5.1	Spectres DRX ZnS : 7.5% Ca.....	153
5.2	Spectres d'émission Excité avec une lampe.....	154
5.2.1	Emission ZnS : Ca, ZnS : Dy Co.....	154
5.3	Diffèrent nombre d'onde d'excitation.....	155
5.3.1	Emission ZnS	155
5.3.2	Emission ZnS : Dy Co et ZnS : Sm Ag a une excitation de 40000cm ⁻¹	156
5.4	Changement de l'émission des NPs de ZnS non dopées En fonction de la température.	157
6	<i>Publication scientifique</i>	158

Introduction

La conversion de la lumière offerte par la photoluminescence trouve de nombreuses applications scientifiques et industrielles. De plus, elle peut être obtenue grâce à des matériaux de nature variée. Au quotidien, nous sommes confrontés aux luminophores dans les systèmes d'éclairage et d'affichage. Ces applications utilisent en général des matériaux inorganiques, de taille nanométrique [1]–[4]. Le développement de luminophores de tailles nanométriques donne la possibilité de contrôler la lumière à une nouvelle échelle et offre ainsi un grand nombre d'opportunités d'amélioration des systèmes luminescents. En plus d'être non-diffusants et compatibles avec d'autres nanostructures, les nano-luminophores offrent la capacité d'utiliser des phénomènes nano-optiques.

Les nano-luminophores à base de nanocristaux de semi-conducteurs ont l'avantage d'avoir une absorption suffisamment importante pour être significative à une échelle nanométrique. De plus, le confinement quantique apporte un large contrôle des propriétés électroniques et donc de la luminescence de ces matériaux. Ce sont donc les meilleurs candidats pour le développement des luminophores utilisant à bon escient les effets nano-optiques produits à l'absorption et à l'émission. L'utilisation de semi-conducteurs ternaires ou quaternaires permet d'adresser le problème de la toxicité mais induit une modification radicale du mécanisme de luminescence. Plutôt que d'émettre par relaxation des porteurs en bord de bande, ces semi-conducteurs fluorescents par recombinaison de paires donneurs-accepteurs liées à la présence de défauts dans la structure. La taille des nanocristaux ne joue plus un rôle prépondérant sur le spectre d'émission de ces nanostructures, ce qui facilite la reproductibilité de leurs propriétés optiques. Bien que leur rendement de conversion puisse être honorable, leur spectre d'émission est significativement élargi. Ces matériaux restent très intéressants dans le cadre d'une application dans l'éclairage pour laquelle la largeur du spectre d'émissions permet justement d'améliorer la qualité des couleurs, point faible récurrent dans les dispositifs actuels.

Parmi ces semi-conducteurs inorganiques qui présentent un avantage très important en luminescence et un très large domaine d'application [5]–[11], le sulfure

de zinc (ZnS) qui est un élément semi-conducteur II-VI significatif, avec un écart de bande direct de 3,65 eV[12]. Cependant, comme les autres NPs semi-conductrice, leur rendement quantique interne et leur PL ainsi que la durée de vie doivent être améliorés pour qu'ils puissent représenter une vraie alternative aux luminophores classiques. Pour cela le dopage est l'un des moyens les plus utilisés, car il consiste à insérer des pièges et des états d'énergies discrètes dans l'intervalle de bande des électrons stimulés. Plusieurs travaux en ce sens ont été publiés parmi lesquels nous citons : *Lin et al* ZnS: Cu, ZnS : Ag et ZnS: Au[13], *F. Amirian et al* ZnS: MT [14], *D. Kakoti et al* ZnS : Sm³⁺ . [15]

L'objectif de notre travail visE dans un premier temps de procéder à une étude complète de la propriété de luminescence des NPs de ZnS en fonction de la nature du dopant, et d'étudier par la suite tous les phénomènes structuraux, morphologiques et optiques en fonction du dopant utilisé. Pour cela nous avons opté tout d'abord pour l'incorporation des ions Ca²⁺, afin d'étudier leur influence sur les changements structuraux et les propriétés de luminescence des NP de ZnS. Ensuite nous avons procédé à un co-dopage Dy/Co dans le but d'étudier aussi le changement des propriétés de luminescence des nanoparticules élaborées. Notre choix s'est porté sur cette combinaison pour suivre et étudier l'influence de deux phénomènes structuraux différents, à savoir, l'incorporation et la substitution sur la propriété envisagée. Même si le Co²⁺ n'est pas luminescent nous avons opté pour son utilisation comme dopant puisqu'il a été démontré dans la littérature qu'il engendre des défauts pouvant engendrer cette propriété.

Pour la troisième et la dernière série nous avons choisi d'utiliser deux ions luminescents à savoir le Ag⁺ et le Sm³⁺, en vue d'avoir une double incorporation. Il est à noter qu'en plus, notre choix a été porté sur des dopages ou co-dopages originaux, il est a remarqué qu'aucune étude complète n'a été faite jusqu'à nos jours concernant les quantum dots (QDs) de ZnS.

Afin de réaliser cette étude nous avons utilisé le processus hydrothermal pour la conception des nanoparticules dopées le long de notre travail. Ce processus est un processus respectueux de l'environnement en raison de l'utilisation de l'eau comme solvant et d'un sel inorganique comme catalyseur de la réaction. Ce processus est donc facile à réaliser et les réactifs sont non toxiques et peu coûteux. Le protocole hydrothermal est largement utilisé comme l'un des processus en phase aqueuse, et le produit collecté est de haute pureté et possède une dispersion raisonnable, et aussi les

processus eux-mêmes sont rapides et nécessitent un apport thermique limité. Une étude récente a été rapportée par la bibliographie sur les NP de ZnS synthétisés via la méthode hydrothermale, a montré que les résultats sont acceptables (une taille de grains très réduite, une très grande pureté des poudres réalisées) [16], [17].

Nous rapportons dans cette thèse le protocole de synthèse des nanoparticules ZnS dopées (Ca/ co-dopées Dy et Co/ co-dopées Sm et Ag) et le ZnS non dopé. Tous ont présenté les résultats de l'optimisation des paramètres de synthèse afin d'avoir la meilleure cristallinité et le meilleur rendement possible. Ensuite nous avons démontré l'impact de la nature des dopants sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques. La caractérisation des matériaux ainsi obtenue a été réalisée par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), l'analyse structurale avec les cellules à haute température (HTK), la spectroscopie de diffusion Raman, la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie à transmission électronique (TEM). En plus, les mesures des propriétés spectroscopiques nous ont permis de réaliser une étude complète de l'influence des ions dopants sur la propriété de photoluminescence.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres : le premier chapitre présente l'état de l'art des nanoparticules tout en décrivant leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs propriétés de photoluminescence. Le chapitre 2 énumère les méthodes d'élaboration des nanopoudres tout en décrivant en détail la méthode et les conditions d'optimisation de synthèse utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir la voie hydrothermale. Aussi sont rapportés les résultats des caractérisations (DRX, HTK, RAMAN, MEB, TEM) des nanoparticules de NPs ZnS dopées (dopage au Ca, co-dopage Dy et Co, co-dopage Sm et Ag). Le chapitre 3 a fait l'objet de l'étude des propriétés spectroscopiques entre autres de photoluminescence des différents matériaux faisant l'objet de ce travail et une étude comparative vis-à-vis des différents dopants utilisés.

Pour clôturer ce manuscrit nous réalisons une conclusion générale et des annexes.

A noter que le travail expérimental a été divisé en deux parties. La première concerne la synthèse et la caractérisation des différentes séries (DRX, MEB) a été entièrement faite à l'université Ferhat Abbas Sétif1, Algérie. Tandis que le reste des caractérisations (HTK, TEM, RAMAN) et de l'étude optique elle a été réalisée aux seins de l'Université Clermont Auvergne en France.

1 Chapitre I : État de l'art

1.1 Nanoparticules.

1.1.1 Introduction

L'appellation « nanoparticules » est réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites connues depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés, ou des nanoparticules nouvelles. Les nanoparticules peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel. L'appellation « particules ultra-fines » se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel, etc.).

Nanofibres, nanotubes, nanofilaments et nanorods, Nanofils, nanocouches et nanorevêtements, ces termes sont couramment utilisés pour désigner des nano-objets allongés avec une dimension en coupe allant de 1 à des dizaines de nanomètres et une longueur allant de 500 à 10 000 nanomètres.

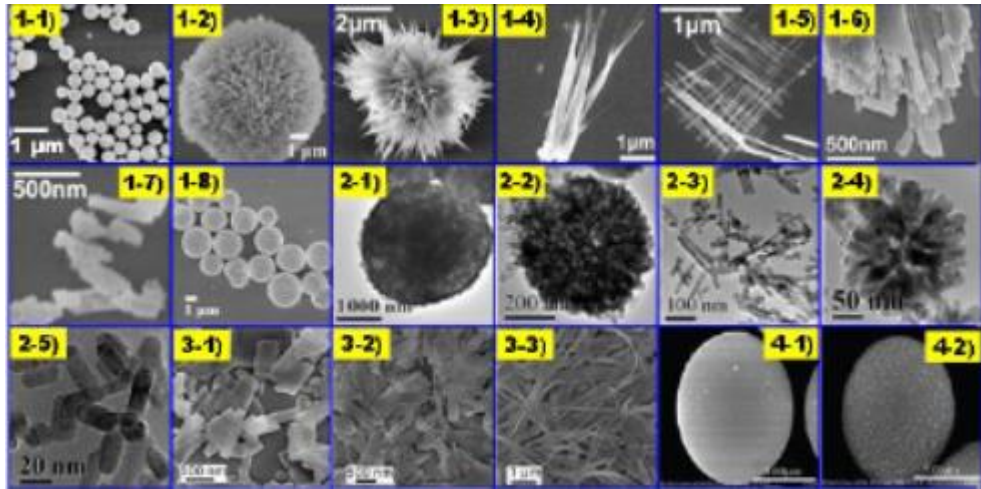


Figure 1-1: nanostructures obtenues par différentes méthodes.[18]–[21].

1.1.2 Historique des nanoparticules.

Le préfixe nano vient du terme nain grec, ce qui signifie une partie par milliard. Un nanomètre est un milliardième de mètre. C'est environ la taille de 4 atomes de silicium placés côte à côte. Le physicien américain **Richard Feynman** est le premier scientifique à introduire la théorie et Le concept de « **nanomonde** » évoqué lors d'une réunion organisée en 1959, il mentionne les Principes autorisés par la physique et les positions contrôlées des atomes comme des molécules, tout comme les briques Lego. Selon, il a suggéré que les physiciens explorent l'univers avec la communauté scientifique de l'infiniment petit [22].

Les nanomatériaux sont des composés, dont l'une des dimensions est dessinée à l'échelle Nanomètre (1-100 nm) [22], [23]. Les nanomatériaux développent de manière globale un large éventail de recherche et développement qu'ils ont réalisé aujourd'hui est largement dû au développement de nombreuses méthodes de synthèse et de dépôt de matériaux. Les nanostructures de ces matériaux ont apporté des propriétés biologiques, chimiques et physiques nouvelles et différentes, [23]–[25]. Cela a conduit au développement rapide de nombreuses applications industrielles et médicales.

1.1.3 Différentes méthodes de synthèse.

Les nano-objets et nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux méthodes. L'approche « **ascendante** » provient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle comprend la construction de nano-objets et nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou un agrégat [26]. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats se fait de manière précise, contrôlée est exponentiel, de sorte que des matériaux fonctionnels peuvent être développés pour maîtriser la structure.

L'approche « **descendante** » vient de la microélectronique. Cela inclut l'optimisation de la technologie industrielle existante pour réduire la taille du système actuel. Par conséquent, la taille ou le fractionnement du dispositif ou de la structure est progressivement réduit jusqu'à ce que les différentes tailles nanométriques soient atteintes.

Les deux méthodes ont tendance à converger en termes de plage de taille d'objet. Cependant, la méthode "ascendante" semble être plus abondante en termes de type de matériau, de diversité structurale et de contrôle des nano-états, tandis que la méthode "descendante" peut obtenir plus de matériaux.

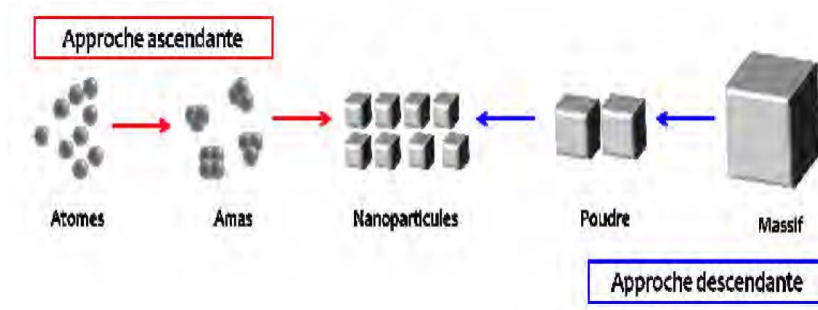


Figure 1-2 : les deux grandes approches de synthèse de nanomatériaux [26].

Les processus synthétiques peuvent être regroupés selon divers mécanismes qui conduisent à leur formation [27] : processus chimiques, processus physiques et processus mécaniques.

1.1.3.1 Principaux procédés chimiques.

- Les réactions en phase vapeur.
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide.
- les réactions en milieu solide.

- Les techniques sol-gel.
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique.
- Les réactions hydrothermales par coprécipitation chimique ou autoclave.
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide.
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électro filage.

1.1.3.2 Principaux procédés physiques.

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive.
- La pyrolyse au laser.
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique.
- La combustion à la flamme.
- Le fluide supercritique sans réaction chimique.
- Les micro-ondes.
- L'irradiation ionique ou électronique.
- Le recuit à basse température.
- Le plasma thermique.
- Le dépôt physique en phase vapeur.

1.1.3.3 Principaux procédés mécaniques.

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres.
- La consolidation et la densification.
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction.

Pour notre travail nous allons utiliser la méthode hydrothermale qui appartient à l'approche (bottom-up).

Après avoir présenté les NPs et les différentes méthodes utilisables pour les réaliser nous passons aux propriétés qui découlent de ces matériaux et quelques exemples sur les domaines d'application.

1.1.4 Propriétés des poudres élaborées à l'échelle nanométrique.

La diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation du rapport surface sur volume [27], ce qui induit une modification de ses propriétés. De ce fait, les propriétés des nanoparticules vont dépendre davantage de ce qui se passe à la surface et moins de ce qui se passe dans le volume cela a des conséquences majeures, notamment sur les propriétés physico-chimiques, fait intéressant, à mesure que des réactions et des changements se produisent à la surface, plus le rapport surface / volume est élevé, plus il est probable qu'il observe des phénomènes spécifiques. Par conséquent, lorsque nous atteignons le niveau nanométrique, nous pouvons voir plus clairement le rôle des atomes à la surface. D'un autre côté, il existe également une grande différence entre le volume et la surface. Les molécules des nanoparticules n'interagissent pas avec le monde extérieur, mais plus la taille réduite, plus il y a de molécules en surface par rapport au volume, la réduction de la taille entraîne une augmentation de la surface spécifique du matériau, qui devient plus importante. Chimiquement parlant, cela conduira à une augmentation de la capacité de réaction : il y a deux choses dont les propriétés ont changé en surface lorsque nous réduisons la taille de l'objet, puisque le nombre d'atomes à la surface devient de plus en plus important à petite échelle, du point de vue de l'échange d'électrons, cela change fondamentalement les propriétés de surface de l'élément, la génération de radicaux libres, adsorption, réunion et dissolution. Tout sur les réactions chimiques. On se retrouve donc avec des surfaces très vivantes et de très petits objets. Qui dit de très petits objets, dit une capacité de pénétration très importante.

1.1.5 Application des nanopoudres.

Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs qui font partie de notre quotidien. Certains sont déjà en phase de production industrielle.

Environnement : les scientifiques ont commencé à utiliser des nanomatériaux pour réduire les émissions de polluants, le traitement des eaux usées, notamment par photocatalyse et purification des gaz, par exemple : produire de l'eau ultra pure à partir de l'eau de mer.

Énergétique : les défis énergétiques sont liés à l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, au développement d'une énergie propre et à des économies d'énergie. La recherche comprend le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique et un stockage d'énergie avec de grandes surfaces internes, appareils et chambres de combustion compactes, lasers à puits quantiques, fenêtres intelligentes, matériaux d'isolation plus efficaces, etc.

Industrie des textiles : L'objectif de l'industrie textile est d'améliorer la qualité et la fonction des textiles en développant des propriétés mécaniques intéressantes et même en intégrant des objets de communication. En particulier, en raison de la haute résistance des nano composites fibre-polymère, de leur transparence, de leur ignifugation et de leur très faible poids.

Chimie des matériaux : les défis de l'industrie chimique concernent principalement le développement des nano composites dédiés à : l'augmentation de la durabilité, et avec résistance au feu, résistance aux hautes températures et résistance aux chocs thermiques. Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, des pigments, des poudres et des catalyseurs plus efficaces et polyvalents, une technologie de collage sans adhésif, des nouvelles techniques de soudage, des canapés fonctionnels, de la peinture, des fenêtres et des vêtements photosensibles et autonettoyants, etc.

Dans le domaine du cosmétique : la recherche porte notamment sur l'utilisation des nanoparticules dans les nano dispersions et microémulsions. L'industrie cosmétique a développé plusieurs types d'applications, notamment : -la filtration des rayonnements ultraviolets ; -le comportement des écrans solaires dans l'eau ; -l'adaptation de l'effet photochromique à l'environnement ; -les nouveaux effets visuels ; -la peau anti-âge.

Domaine médical : il s'agit de la production d'agents antimicrobiens, des biomarqueurs pour la recherche et le diagnostic, des processus de séparation biomagnétique, des véhicules d'administration de médicaments, des agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des équipements orthopédiques et des écrans solaires, biopuces à haute densité, détection biologique d'agents pathogènes, détection de protéines, etc.

Industrie automobile : réduire le poids des automobiles, augmenter la résistance des pièces, réduire la consommation d'énergie, limiter les émissions de gaz à effet de serre et améliorer le confort des passagers, améliorer l'efficacité de la combustion de carburant et

augmenter l'efficacité thermique du moteur, traitement des gaz de combustion dans les pots catalytiques.

Aérospatiale : réduire le poids des matériaux et prolonger leur durée de vie, réduire la consommation et réduire les coûts. Améliorez les performances du moteur, produire des revêtements qui protègent les machines, résistent à la corrosion, résistent aux attaques chimiques et forment des barrières thermiques.

Électronique et communications : mémoire haute densité et processeurs miniaturisés, nouvelles cellules solaires, batteries, composants logiques numériques, écrans plats lumineux...etc. Ils permettent une vitesse de traitement plus rapide et une plus grande capacité d'enregistrement.

Verre et produits verriers : protéger les surfaces grâce à des revêtements qui incluent spécifiquement des fonctions anti-pluie, des fonctions autonettoyantes et des revêtements protecteurs. Caractéristiques optiques spécifiques (fonction réfléchissante, coloration, antireflet, absorption ultraviolette).

Céramique et matériaux de construction : renforcement de la céramique en introduisant des nanotubes de carbone. Des petits capteurs intègrent dans les maisons pour améliorer la sécurité. Des recherches sont en cours pour produire des revêtements plus résistants ou ayant des propriétés antisalissures ou antidérapantes.

1.2 Les semi-conducteurs sous forme de nanopoudres

Parmi les nanoparticules inorganiques les plus étudiées et utilisées sont de la famille des NPs semi conductrice. Grâce à leurs propriétés très impressionnantes elles couvrent un très large domaine d'application et jusqu'à nos jours elles attirent de nombreux travaux de recherche. Pour cela nous allons essayer de savoir un peu plus sur cette famille, d'abord à l'échelle massive ensuite nous passons à ce qui en découle à l'échelle nanométrique.

1.2.1 Définition d'un semi-conducteur

Selon leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être divisés en trois catégories : isolateurs, conducteurs et semi-conducteurs, les semi-conducteurs se comportent comme des isolants. Cependant, une fois que la température augmente, ils conduisent l'électricité [27]. Dans les semi-conducteurs, il existe deux types de conceptions : la conduction électronique et la conduction des trous. Lorsque certaines liaisons entre les atomes du cristal se brisent, les électrons se déplacent librement. L'emplacement du lien rompu est appelé trou. Sous l'action d'un champ électrique, les électrons se déplacent dans la direction opposée au champ électrique, tandis que les trous se déplacent dans la même direction que le champ électrique.

1.2.2 Les différents types de semi-conducteurs

1.2.2.1 Semi-conducteur intrinsèque.

Un semi-conducteur idéal sans défauts physiques ou chimiques est appelé semi-conducteur intrinsèque. Dans les semi-conducteurs intrinsèques, le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. La teneur en impuretés est très faible.

1.2.2.2 Semi-conducteur extrinsèque.

Si le semi-conducteur a une teneur en impuretés très élevée par rapport à un semi-conducteur intrinsèque, on peut dire que le semi-conducteur est extrinsèque. Selon la nature des impuretés, il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques : les semi-conducteurs de type n et de type p.

Type n : Considérons, par exemple, un semi-conducteur tétravalent, il cristallise en une structure dans laquelle chaque atome est connecté à quatre atomes adjacents par une liaison covalente. Introduisons un atome à cinq électrons de valence, il remplace les atomes du cristal. Parmi les électrons des impuretés, quatre seront connectés à des voisins, tandis que le cinquième restera singulet. Les atomes d'impuretés sont liés au niveau d'énergie appelé niveau donneur, situé directement sous la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est appelé type n

Type p : si un atome d'impureté à trois électrons de valence est introduit dans un semi-conducteur quaternaire. Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Par

conséquent, la liaison de l'atome d'impureté manquée correspond au niveau d'énergie sous la bande de conduction, qui est appelée niveau donneur. Le semi-conducteur est dit de type p.

semi-conducteur à gap direct : si la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k (figure 1-3).

Semi-conducteur à gap indirect : Si la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k , le semi-conducteur a un écart indirect (figure 1-3). La différence entre les semi-conducteurs à espace direct et les semi-conducteurs à espace indirect est très importante, en particulier dans les processus de rayonnement. Le processus d'absorption ou d'émission est beaucoup plus important dans les semi-conducteurs à espace direct que dans les semi-conducteurs à espace indirect.

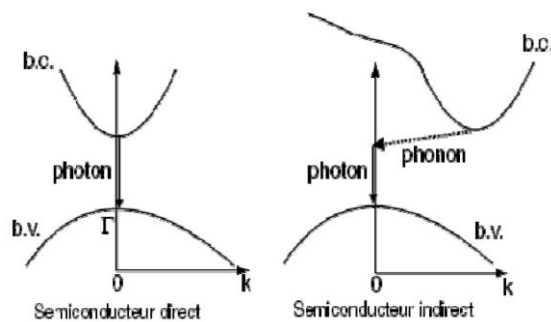


Figure 1-3 : semi-conducteur a gap direct et indirecte [26].

1.2.3 Interaction rayonnement semi-conducteur

L'interaction du rayonnement et des électrons semi-conducteurs se manifeste par trois processus (figure 1-4) :

Absorption fondamentale : Lorsque les photons absorbés font passer les électrons de l'état occupé de la bande de valence à l'état vide de la bande de conduction, on peut dire qu'il y a absorption.

Émission spontanée : Lorsque les électrons de la bande de conduction retournent spontanément à l'état vide de la bande de valence, ils émettent spontanément.

Émission stimulée : Si le photon absorbé provoque la transition électronique de la bande de conduction vers la bande de valence lors de l'émission du photon, l'émission est considérée comme excitée (principe du laser).

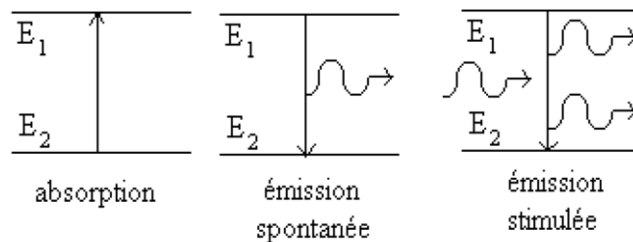


Figure 1-4 : schéma de l'émission spontanée et l'émission stimulée [26].

1.2.3.1 Recombinaisons radiatives et non radiatives.

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs dans les semi-conducteurs : la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative.

1-Recombinaison radiative : Dans le premier mécanisme, la recombinaison de paires (trous d'électrons) se manifeste sous la forme d'une sortie d'énergie photonique. La luminosité est la sortie des photons. Pour ce faire, le système doit être dans un état déséquilibré et ne peut émettre des photons qu'en revenant à l'équilibre. Nous pouvons utiliser différentes méthodes d'excitation pour déséquilibrer le système parmi lesquelles : le courant (l'électroluminescence), faisceau d'électrons (luminosité de la cathode), frottement mécanique, luminescence à trois corps ou photons (photoluminescence). La luminescence est une propriété que l'on retrouve principalement dans les matériaux à espacement direct (pour lequel espacement, la valeur maximale de la bande de valence s'aligne sur la valeur minimale de la bande de conduction) car la sortie photonique apparaît préférentiellement dans le vecteur d'onde constante. La luminescence des matériaux d'espacement indirect est possible, bien que peu probable. Dans le cadre du travail, nous avons utilisé des expériences de photoluminescence pour caractériser les échantillons. Dans ce cas, l'absorption de photons avec une énergie supérieure à l'espace matériel pousse les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. C'est un processus très rapide, et les électrons et les trous sont chauffés à un état d'énergie plus faible en émettant des phonons, mettant ainsi fin à la recombinaison radio ou à la recombinaison non radio des électrons et des trous. Ce dernier processus a la caractéristique temporelle de cette recombinaison, que l'on

appelle la durée de vie du porteur. Ici, nous nous concentrerons dans ce travail sur la luminosité, les différents centres d'émission et leurs propriétés.

2-recombinaison non radiative : elle peut se produire lorsque le matériau est en désordre il se crée un problème fondamental avec la recombinaison des rayonnements. Contrairement à la recombinaison radiative, la recombinaison non radiative est une autre façon de recombiner des électrons et des trous sans émettre de photons. Parmi les phénomènes liés à cette dernière on peut citer :

Recombinaison à effet Auger : l'énergie du partenaire de recombinaison est transférée à la troisième particule chauffante. Ce mécanisme trouve son analogue au cours du processus d'excitation atomique.

Recombinaison des excitons : dans ce cas, les électrons et les trous forment des excitons.

Réorganisation saine : dans ce cas, l'énergie des partenaires sera transmise au réseau.

1.2.3.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges.

Le centre de réorganisation est attribué aux atomes d'impuretés. Le niveau de piège est un niveau de défaut qui captera des électrons ou des trous, puis les libérera. Ils correspondent respectivement au niveau du piège à électrons et au niveau du piège à trous. Dans les semi-conducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaison. Les deux situations suivantes peuvent se produire : un défaut chargé négativement capte les électrons de la bande de conduction puis ramasse un trou dans la bande de valence. Une impureté chargée positivement emprisonne un trou dans la bande de valence, puis emprisonne les électrons dans la bande de conduction.

1.2.4 Les semi-conducteurs quantum dots

Les boîtes quantiques, communément appelées « points quantiques » (QD), sont des nanocristaux semi-conducteurs aux propriétés spécifiques induites par leur taille nanométrique. En fait, il est possible de contrôler précisément le niveau d'énergie obtenu, en limitant la taille des nanoparticules. Par conséquent, le point quantitatif est un nanomatériau dont le niveau d'énergie électronique peut être sélectionné. C'est pourquoi ils sont parfois appelés « atomes artificiels ». Ces matériaux émettent généralement de la lumière en raison de la recombinaison

radioactive entre leurs niveaux d'énergie électroniques. De plus, en raison de ses propriétés semi-conductrices, son efficacité d'absorption est très importante. Le contrôle précis de la luminosité dans ces structures rend les points quantiques très adaptés au développement de nano-luminophore. Pour certaines applications (comme les écrans d'affichage), la faible largeur de leur spectre d'émission leur est particulièrement intéressante. Le premier inconvénient de la plupart des points quantiques est leur toxicité, car ils sont généralement composés de sulfure ou de séléniure de cadmium. Cette toxicité empêche principalement son application en biologie [21]. Depuis 2006, le cadmium n'est autorisé que pour certaines applications spécifiques de l'industrie, dont l'éclairage. Cette limitation a favorisé le développement de nouveaux points quantiques basés sur des semi-conducteurs moins toxiques comme le ZnS qui est l'objet de notre travail, et plus qu'un excellent candidat pour remplacer le CdS.

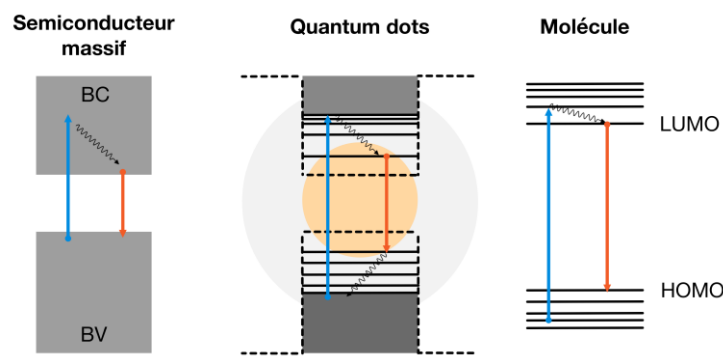


Figure 1-5 : Evolution de la structure électronique avec la taille du matériau [28].

1.2.5 Structure électronique des nanoparticules semi-conductrices

1.2.5.1 Diagramme énergétique des semi-conducteurs sous forme de nanopoudre

Le comportement des conducteurs solides, des semi-conducteurs et des matériaux isolants est décrit par la théorie des bandes d'énergie. Le modèle stipule que les électrons dans le matériau peuvent obtenir différentes valeurs énergétiques. La bande de valence (BV) est la bande d'énergie la plus élevée autorisée qui est complètement remplie d'électrons, et la bande de conduction (BC) est la bande d'énergie la plus basse autorisée qui est vide ou partiellement remplie d'électrons.

Le diagramme de niveau d'énergie des atomes se compose de niveaux d'énergie discrets, tandis que le diagramme de niveau d'énergie des matériaux solides

se compose de bandes d'énergie continues. Le graphique de NP se compose de bandes de niveaux d'énergie presque discrètes [29]–[34].

1.2.5.2 Propriétés de surface et structure

Les effets de surface peuvent affecter les performances électroniques. NPs a des défauts à la surface (dans la structure cristalline et due à la présence d'atomes subordonnés à la surface). Ces défauts feront apparaître de nouveaux niveaux d'énergie dans le graphique. Ces niveaux peuvent être compris entre BV et BC. Ils piègent les porteurs de charges (électrons ou trous), provoquant une recombinaison radiative ou non radiative [22].

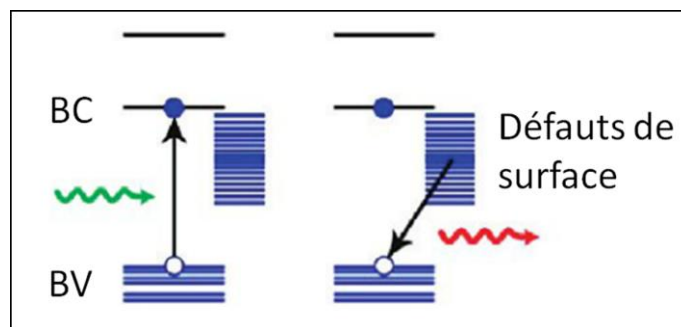


Figure 1-6: Diagramme énergétique des états induits par les défauts de surface.

1.2.6 Propriétés optiques

1.2.6.1 Absorption

Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de la bande interdite, l'absorption du photon se produira et provoquera l'excitation des électrons de BV à BC. Le spectre d'absorption révèle un maximum bien défini correspondant à la transition optique du premier état exciton. La position dépend de la largeur de la bande interdite. La forme et la largeur du pic dépendent de la distribution de taille de NP. Un échantillon polydispersé aura un épaulement près de la longueur d'onde de la transition tectonique [35].

1.2.6.2 Luminescence

Après avoir absorbé l'énergie du photon, la désexcitation des électrons se produit par recombinaison de rayonnement, ce qui produira une raie étroite et

symétrique dans le spectre de photoluminescence (PL). L'énergie de cette réponse lumineuse est égale à la bande interdite (*fig. 1-7*). La relation entre l'énergie du gap et la longueur d'onde visible sur le spectre PL est décrite par la formule suivante [36] :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), c 'est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m / s) si l'énergie absorbée est supérieure à celle du gap, l'électron perdra de l'énergie entre l'excitation et la relaxation. Cette perte se produit sous forme de chaleur ou de vibration. Cette différence visible entre le spectre d'absorption et le spectre PL s'appelle le décalage de Stokes[36] . Concernant les défauts de surface, il a été expliqué dans le paragraphe précédent qu'ils produisent des niveaux d'énergie intermédiaires. Le chemin d'atténuation du rayonnement deviendra plus faible, donc à ces longueurs d'onde plus élevées (équivalents), il sera possible de voir le signal. Il faut considérer que le signal varie en fonction des échantillons, car ces défauts sont difficiles à contrôler.

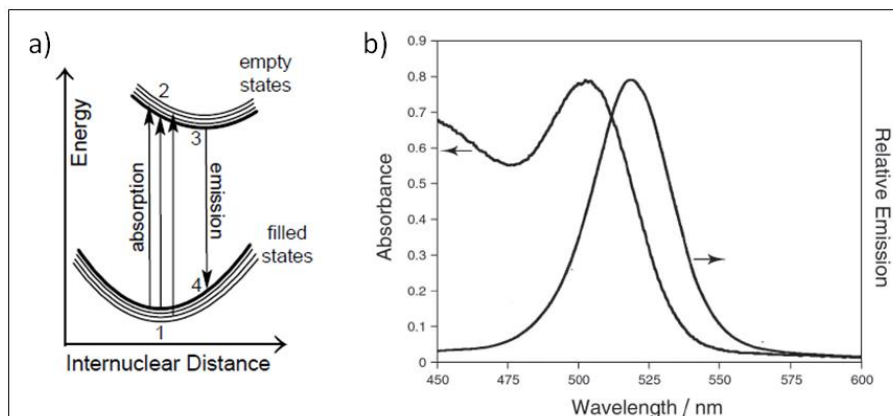


Figure 1-7 : a) Diagramme énergétique d'une NP, b) Spectres d'absorption et de PL [37].

1.2.6.3 Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence (RQ) consiste à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure pour calculer la probabilité d'émission des photons comme décrits dans l'équation :[38].

$$RQ = \frac{I_{\text{émise}}}{I_{\text{absorbée}}}$$

La mesure du rendement quantique se base sur le travail publié en 1971 par *J.N. Demas and G.A. Crosby* [39]. Cette méthode est basée sur une calibration à

partir de solutions de référence émettant dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Ces solutions de référence doivent rester stables pendant le temps de mesure. En outre, il est nécessaire que les solutions contenant des NPs ne présentent pas de concentrations trop élevées pouvant entraîner la réabsorption, la réémission et l'extinction. Le respect de ces critères rend habituellement la mesure difficile et laborieuse. Le déploiement de la mesure du RQ au moyen d'une sphère d'intégration est une option étonnante. L'intérieur de la sphère est souvent peint avec un facteur de réflexion diffuse proche de 1 dans toutes les directions. Une sphère garde alors l'information de la luminescence émise dans toutes les directions ce qui permet par conséquent d'avoir des rendements quantiques [40] [41].

1.2.7 Les phénomènes nano-optiques

1.2.7.1 Le FRET : transfert résonant d'énergie

Lorsqu'une entité absorbante est placée à proximité immédiate d'une source de lumière, son interaction avec l'émetteur modifie profondément son absorption. En effet, à faible distance de l'émetteur, le champ électrique correspondant à l'Energie rayonnée et additionnée d'une contribution non-radiative. Le champ électrique possède ainsi une valeur particulièrement élevée dans cette zone que l'on appelle le champ proche. Bien que non-radiatif, le champ électrique additionnel interagit tout aussi bien avec le matériau et participe ainsi à l'absorption de la lumière par ce dernier.

Ce type de phénomène permet à un matériau d'absorber une Energie supplémentaire grâce à un champ électrique non-radiatif. On dit donc qu'il y a un transfert d'Energie non-radiatif entre l'émetteur et l'absorbeur. En mécanique quantique, on utilise la notion de photon virtuel pour représenter ce phénomène. Notons que la présence de ce champ additionnel non-radiatif mais "réactif" est bien connue dans le domaine des antennes pour les fréquences radio [42][43]. Le principe du couplage en champ proche permet aussi de transférer de l'Energie supplémentaire depuis la jonction émettrice d'une LED vers des nano luminophores tels que des *quantum dots* [44].

1.2.7.2 L'effet Purcell

il a été découvert par *Edward Mills Purcell* en 1945[45] dans le cas de l'émission spontanée d'atomes placés dans une cavité optique. *Purcell* montra ainsi que le taux d'émission spontanée d'un luminophore n'est pas une valeur intrinsèque du matériau mais peut être modifié par son environnement. Le taux de recombinaisons radiatives peut ainsi être augmenté ou diminué d'un facteur Fp [28]. L'augmentation du taux de recombinaisons radiatives est liée à l'accroissement du champ électrique perçu par le luminophore. En augmentant le taux de recombinaisons radiatives d'un luminophore par l'effet Purcell, les recombinaisons non-radiatives deviennent négligeables et le rendement quantique interne de luminescence est augmenté. En plus d'augmenter l'efficacité de luminescence, l'augmentation du taux de recombinaisons radiatives entraîne celle du taux de recombinaisons total et donc la diminution du temps de vie de la luminescence.

1.3 Sulfure de zinc.

1.3.1 Caractéristiques.

Le semi-conducteur cité dans cette étude est sous la forme de II-VI (ZnS), c'est-à-dire qu'il se compose de la deuxième colonne de la classification du tableau périodique et d'un élément dans la sixième colonne. Parce que l'atome de zinc (Zn) est de type II, il a deux électrons de valence sur l'orbite s , et sa structure électronique est : $[Zn] = [Ar] 4d^{10} 5s^2$.

-L'atome de soufre est de type VI. Sa structure électronique est : $[S] = [ne] 3s^2 3p^4$, avec six électrons de valence dans les orbitales s et p . La liaison ZnS due à l'hybridation sp^3 orbitale atomique a un caractère covalent ionique. La nature de la liaison entre le soufre extrêmement chargé négativement (anion S^{2-}) et le zinc extrêmement chargé positivement (cation Zn^{2+}) est ionique.

Le ZnS est la première substance utilisée pour améliorer les propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux [46]. Avec sa largeur de bande interdite de 3,6 eV, il permet d'avoir un alignement des bandes de types I avec de nombreux matériaux. De plus, sa résistance à l'oxydation est importante, ce qui implique qu'il est l'un des meilleurs candidats.

1.3.2 Structure cristalline de ZnS

Les semi-conducteurs du groupe II-VI cristallisent en deux structures possibles : Mélange (également appelé sphalérite) et wurtzite (*figure 1-8*). La structure du mélange de zinc est constituée de deux sous-réseaux cubiques à plan centré (cfc) décalés l'un de l'autre d'un quart de la longueur diagonale du cube [111]. Dans cette structure, tous les sites tétraédriques discrets sont occupés, c'est-à-dire que chaque grille a une multiplicité de 8 atomes. Dans le cas de ZnS, les anions (soufre, S^{2-}) et les cations Zn^{2+} occupent le sous-réseau. Cette disposition a une composante symétrique du groupe d'espace (F43m). Fournis 24 directions égales pour des propriétés physiques spécifiques. Même pour les semi-conducteurs avec ce type de symétrie, le composant tenseur de photo magnétisation est minimisé dans un nombre limité de composants individuels. Ainsi, ces coefficients peuvent être calculés.

- Les atomes de zinc occupent les positions : $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1, 1/2, 0)$.

-Les coordonnées des atomes ce sont : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$.

L'empilement des plans est de type A, B, C, A, B, C,... suivant la direction [111].

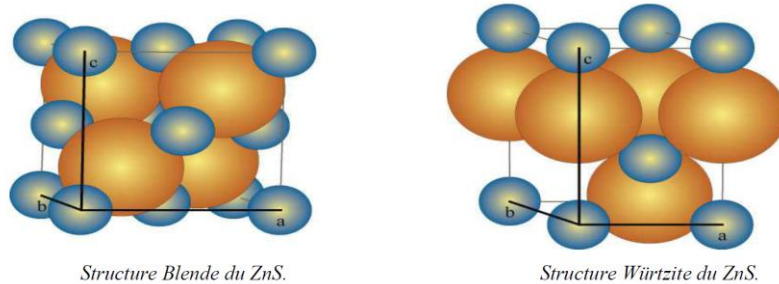


Figure 1-8 : Maille blende à gauche et Maille wurtzite à droite [47].

Dans le cas des nanocristaux, la consistance relative de ces deux structures dépend de la température et de la pression du dispositif et des ligands utilisés [48].

1.3.3 Structure de bandes

Les différences de structure provoquent des différences de propriétés optiques et électroniques. En fait, la séparation des bandes de fréquences des deux systèmes n'est pas la même, et entre autres, il convient de noter que la largeur de la bande de fréquences interdite sera différente (*figure 1-10*).

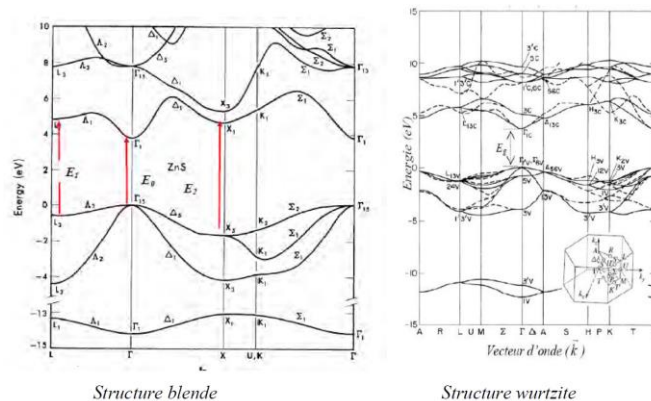


Figure 1-9 : Structure de bande de ZnS (blende) et wurtzite à l'état massif [49].

La référence zéro correspond à l'énergie maximale de la bande de valence. Cette figure montre qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct puisque le minimum de la bande conductrice et le maximum de la bande de valence sont situés au même endroit. Le gap à température ambiante est de 3,6 eV [49].

1.3.4 Propriétés des nanoparticules des sulfures de zinc.

1.3.4.1 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc

Le sulfure de zinc a la température de fusion la plus élevée parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établir son diagramme d'équilibre.

La réaction de formation du composé s'écrit : $2 \text{ZnS (s)} = 2 \text{Zn (g)} + \text{S}_2 \text{(g)}$.

La constante d'équilibre de cette réaction K_p s'écrit : $K_p = p^2 \text{Zn} \cdot p^{\text{S}_2}$

Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par :

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ)/KT \text{ où } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

H° et S° sont donnés expérimentalement par : $\Delta H^\circ (298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS} (\beta) = 48.5 \text{ kcal/mol}$,

$\Delta H^\circ (298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS} (\alpha) = 45.3 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\circ(298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS} (\alpha) = 13.8 \text{ kcal/mol}$

Nom chimique	Formule chimique	couleur	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion(°C)
Sulfure de zinc	ZnS	Jaune à brun Jaune pouvant aller jusqu'au noir	97,45	3,6 à 4,1	1800

Tableau 1-1 : Caractéristique physico-chimique de ZnS [50].

1.3.4.2 Propriétés électriques :

Généralement, ZnS est un semi-conducteur de type n, et puisque la concentration des porteurs (électrons) est élevée, la conductivité de la couche de sulfure est élevée. La mobilité dans ces couches est beaucoup plus petite que le volume du matériau correspondant. La concentration élevée d'électrons est due à des écarts par rapport à la stoechiométrie (ou à des défauts de la structure). La différence par rapport à la stoechiométrie peut être attribuée à la fuite d'anions ou à l'accumulation de cations dans les positions interstitielles. Dans la plupart des cas, la nature exacte des défauts structurels reste incertaine

1.3.4.3 Propriétés optiques.

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct comme le ZnO[50] (voir la figure I-10). La bande de conduction minimale et la bande de valence maximale sont situées dans la région claire. La bande interdite est d'environ 3,65 eV [51], qui change verticalement entre la bande de valence et la bande de conduction. La valeur de la bande interdite peut varier de 3,6 à 3,7 eV, selon la méthode de préparation et le taux de dopage [52]. La transparence optique de ZnS dans la région visible près de l'infrarouge du spectre solaire est le résultat d'une grande déviation par rapport au seuil d'absorption de base des ultraviolets. La forme du spectre d'absorption intrinsèque ne peut être observée que sur des couches minces en raison de son grand coefficient d'absorption [53]. L'indice de réfraction varie de 2,29 à 1,1 μm et de 2,41 à 0,5 μm . Ces indices diffusent avec transparence, ce qui rend le film ZnS proche de la couche antireflet idéale.

1.3.5 Application des nanopoudres de sulfure de zinc.

1.3.5.1 Plaque photovoltaïque

Les panneaux solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transition est due à l'effet photoélectrique du matériau utilisé pour capter l'énergie des photons reçus afin de libérer les porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la majorité des cellules solaires sont fabriquées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme une électrode transparente sur la couche supérieure "contact frontal" pour permettre au courant électrique de passer à travers

le composant tout en laissant passer la lumière. Le ZnS provoquera plus ou moins des surfaces rugueuses. La rugosité est un élément important pour la réalisation des cellules solaires. Plus la surface de la batterie est rugueuse, plus la lumière peut diffuser dans le matériau. Cela a pour effet d'étendre le chemin des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière vers les porteurs de charge gratuits. La rugosité du ZnS dépend des paramètres de son dépôt, auquel il est très important de les optimiser.

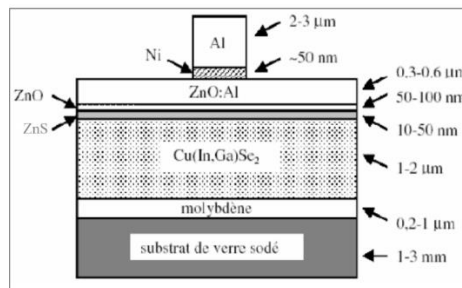


Figure 1-10 : Schéma d'une photopile en couches minces de type CIGS [26].

Les éléments clés qui façonnent la photopile en couche mince sont :

- Substrat : le plus couramment utilisé est le verre ; des substrats transparents ou métalliques peuvent également être utilisés.
- Contact ohmique inférieur : la plupart du temps en utilise le Mo
- Une couche absorbante type p.
- Couche tampon : souvent ZnS ou CdS, de type n. La jonction p-n est située à cette interface.
- Un oxyde conducteur transparent (OTC) : ITO, ZnO
- Contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

Photocatalyse [54]

Utilisés comme Filtres pour la purification de l'eau ou pour la purification de l'air, et utilisés de même dans l'industrie textile pour décolorer les eaux usées colorées et éliminer les odeurs à la surface (verre, métal, béton, ciment). Le principe repose sur le processus électronique agissant sur la surface du catalyseur. Il peut être divisé en trois étapes :

1. Génération de paire d'électrons / trou. Si le photocatalyseur est exposé à un rayonnement photonique avec une énergie au moins égale à la bande interdite, les électrons se déplacent de la bande de valence vers l'orbite vide de la bande de conduction. Ensuite, créer un trou dans la bande de valence et libérer un électron dans la bande de conduction.
2. Séparation des électrons et des trous. Le manque de paires d'électrons a une durée de vie courte, et leur réorganisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Pour que la photocatalyse réussisse, la réorganisation doit être empêchée. Cela est possible en transférant et en piégeant la charge dans le niveau d'énergie intermédiaire.

3. Réactions d'oxydation et de réduction. La charge générée migre à la surface du catalyseur et réagit avec la substance adsorbée qui peut accepter ou générer des électrons. Les réactions d'oxydation ou de réduction sont essentielles pour contrôler la pollution. Le photocatalyseur est au cœur de ce processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de bande interdite suffisante pour la photocatalyse. Le photocatalyseur est situé au centre de l'opération.

1.3.5.2 Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes (LED) incluent la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse, par opposition aux cellules solaires. Généralement, des matériaux avec des bandes interdites plus larges sont utilisés, comme le nitrure de gallium (3,67 eV) et le sulfure de zinc. Le sulfure de zinc a également sa place dans la production de diodes électroluminescentes qui émettent de la lumière bleue, en particulier [55]–[57]. Le ZnS est presque similaire au GaN, mais présente plus d'avantages, par exemple, la haute énergie de liaison des excitons, ce qui lui confère une bonne capacité d'émission de lumière à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnS a des difficultés à produire une couche stable de type p requise pour les LED. Par conséquent, pour tirer parti du ZnS et du GaN, la recherche actuelle se concentre sur les hétérostructures ZnS / GaN.

1.4 Photoluminescence

La luminescence, décrite en 1888 par *Eilhard Wiedemann*, signifie l'émission de lumière, qui n'est pas associée au phénomène d'incandescence. Il correspond en fait à l'émission de photons par relaxation du système après excitation. Il existe plusieurs catégories de luminescence selon la méthode d'excitation utilisée. Dans le cas de la photoluminescence, l'effet résulte de l'absorption de la lumière. La fluorescence est appelée phénomène photoluminescent, dont l'émission spontanée est obtenue immédiatement après l'excitation. Ceci est le résultat de recombinaisons électroniques autorisées (c'est-à-dire avec un multiple de spin fixe). Inversement, la phosphorescence est le résultat de transitions électroniques interdites, qui sont donc

moins susceptibles de se produire dans le système. L'émission de lumière continue pendant un certain temps après que le matériau a été excité. La photoluminescence permet la conversion de photons d'énergie $h\nu$ en photons d'énergie différente, généralement inférieure. En effet, le luminophore excité subit une relaxation vibratoire avant la relaxation par rayonnement. Il existe donc une différence d'énergie entre les photons absorbés et les photons émis, ce que l'on appelle le décalage de Stokes. Enfin, dans certains cas, le système peut être excité par deux photons incidents avant la relaxation. L'énergie du photon émis est alors supérieure à l'énergie des photons excitants. C'est ce qu'on appelle la conversion photonique vers le haut.

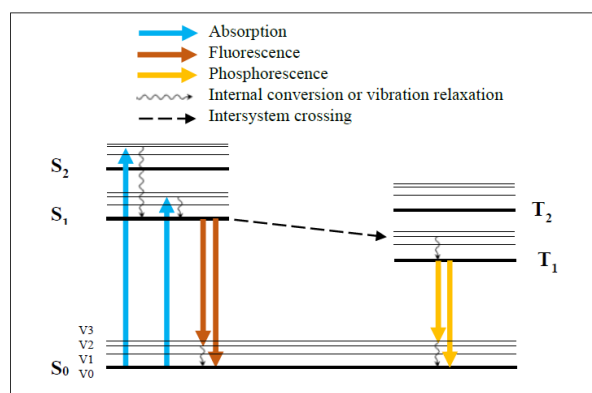


Figure 1-11 : diagramme de Jablonski simplifié [28].

La *figure 1-12* montre une forme simplifiée du diagramme Jablonski, nommé en l'honneur du physicien polonais **Alexander Jablonski**, et qui peut être utilisé pour illustrer les différentes formes de PL et les autres mécanismes possibles de dissipation d'énergie dans le cas des molécules et des structures moléculaires. Dans ce diagramme, les niveaux d'énergie sont représentés schématiquement sous forme de lignes horizontales. Les lignes plus épaisses de la *figure 1-12* sont des représentations des limites des états d'énergie électronique (S₀, S₁, S₂, T₁, T₂) tandis que les lignes plus fines représentent les multiples états vibratoires (V₀, V₁, V₂, V₃, ...) associés à chaque état électronique. Là encore, chaque état vibratoire peut être subdivisé en niveaux d'énergie de rotation, mais ceux-ci sont généralement omis dans les diagrammes *Jablonski* typiques. Après absorption de la lumière, un électron de la molécule est excité de l'état fondamental S₀ à l'un des niveaux vibratoires du premier ou du deuxième niveau électronique, S₁ et S₂. Cette transition se produit en 10^{-15} s environ, ce qui peut être considéré comme presque instantané par rapport au mouvement des noyaux. La relaxation de cet électron à son état fondamental

s'accompagne d'une dissipation d'énergie suivant différents mécanismes ou canaux. La concurrence entre ces canaux de dissipation est régie par les échelles de temps correspondant à chacun d'eux. Plus l'échelle de temps de la transition (ou de la dissipation) par un mécanisme est courte, plus la probabilité que ce mécanisme se produise est élevée. Il est donc impératif d'avoir une idée de l'échelle de temps d'un processus afin de savoir s'il est plus ou moins susceptible de se produire.

1.4.1 Spectre d'émission et d'excitation

Dans le cas général, l'intensité "I" émise par le luminophore dépend à la fois de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et de la longueur d'onde d'émission λ_{emiss} . Cependant, il est courant de représenter le spectre d'émission I (λ_{emiss}) pour une valeur donnée de λ_{exc} . De la même manière, nous pouvons présenter le spectre d'excitation I (λ_{exc}) pour une seule longueur d'onde d'émission. Le spectre d'émission d'un fluorophore est obtenu en enregistrant la variation de son intensité d'émission (en unités arbitraires) en fonction de la longueur d'onde.

1.4.2 Durée de vie PL

Les mesures des durées de vie de photoluminescence consistent à enregistrer la décroissance de l'intensité émise par le luminophore à une longueur d'onde donnée par une excitation brève. La courbe de décroissance de l'intensité suit une loi exponentielle décroissante dont le temps de vie est lié aux taux de recombinaison totale, si plusieurs processus de luminescence provenant de N niveaux excités différents sont mis en jeu, la courbe de l'intensité sera la somme de N exponentielles décroissantes. Chacune de ces contributions aura un poids dans l'émission et un temps de vie caractéristique.

1.4.3 Le rendement quantique

Le processus de photoluminescence est souvent divisé en deux étapes : l'absorption et l'émission. Chacune d'eux est associée à l'efficacité. Dans un premier temps, la probabilité d'absorption du photon par le matériau correspond à son absorption de % Abs. Ca peut être augmenté en dépassant la concentration de N ou l'épaisseur de luminophore. En ce qui concerne les émissions, l'efficacité interne de la

luminescence quantique (en abrégé RQI et notée η) est définie comme la probabilité que le photon absorbé produise le photon émis par la luminescence. RQI est donc la probabilité de convertir le photon absorbé.

L'efficacité quantique externe (RQE) est définie comme la probabilité qu'un photon envoyé à un matériau soit converti en photon émis. Il correspond donc au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons incidents. RQE décrit l'ensemble du processus de fluorescence. Ceci est lié à la probabilité d'absorption et de conversion via la relation. Efficacité quantique externe = absorption \times efficacité quantique interne = % Abs $\cdot \eta$

Le RQE n'est donc pas une quantité physique décrivant en interne les performances du luminophore, mais le résultat global de deux processus différents qui sont l'absorption et la conversion. Dans le cas général, l'effet des luminophores doit être comparé sur la base de ces deux phénomènes. Certaines applications de photoluminescence augmenteront la quantité totale de lumière émise (RQE), tandis que d'autres optimiseront principalement l'efficacité énergétique (RQI).

Application de photoluminescence

Actuellement, la luminescence est utilisée dans la recherche ainsi que dans les produits de consommation. En biologie, elle permet le suivi et l'observation ciblée de certains tissus. Associé à un microscope, il permet de faire des observations avec une résolution de dix nanomètres. Les luminophores organiques sont utilisés comme azurants dans les textiles, le papier et la peinture. Ils permettent également le développement de systèmes anti-contrefaçon que l'on retrouve par exemple sur les billets de banque. Les luminophores inorganiques ont permis le développement écrans cathodiques et plasma. Ils constituent également la base des lampes fluorescentes et des LED blanches (LED) qui améliorent considérablement l'efficacité énergétique des systèmes d'éclairage.

La grande majorité des luminophores inorganiques utilisés dans l'industrie sont basés sur les émissions produites par certaines terres rares. Par exemple, l'euprium, le terbium et le cérium sont utilisés pour leur luminescence rouge, verte et jaune. Malgré leur nom, les terres rares ne sont pas moins présentes dans la croûte terrestre que les métaux précieux. Cependant, ils se produisent rarement à des concentrations élevées. Leur extraction est donc difficile et potentiellement dangereuse pour l'environnement. Le prix des terres rares n'a cessé d'augmenter ces dernières années en raison de la demande croissante d'applications technologiques de pointe. De plus,

la production de terres rares est presque exclusivement contrôlée par la Chine, ce qui limite fortement les exportations. Ces facteurs économiques et politiques incitent d'autres acteurs du marché à investir dans la production et le recyclage des terres rares.

1.5 Utilisation des lanthanides, métaux de transition et alcalino-terreux comme dopant.

1.5.1 Luminescence des ions de terres rares (TR) insérés dans des nanoparticules

La longueur d'onde d'émission des NPs change en fonction du changement de la taille des grains. Lorsque la taille des nanoparticules est réduite, cela signifie que l'émission se déplace vers la longueur d'onde la plus courte. La largeur de la bande interdite peut être modifiée dans les nanoparticules, mais elle peut être ignorée [58]. L'avantage d'utiliser les TR comme dopant est qu'ils peuvent modifier les caractéristiques de luminescence, car leur incorporation dans les nanoparticules est principalement liée à la modification du spectre photonique.

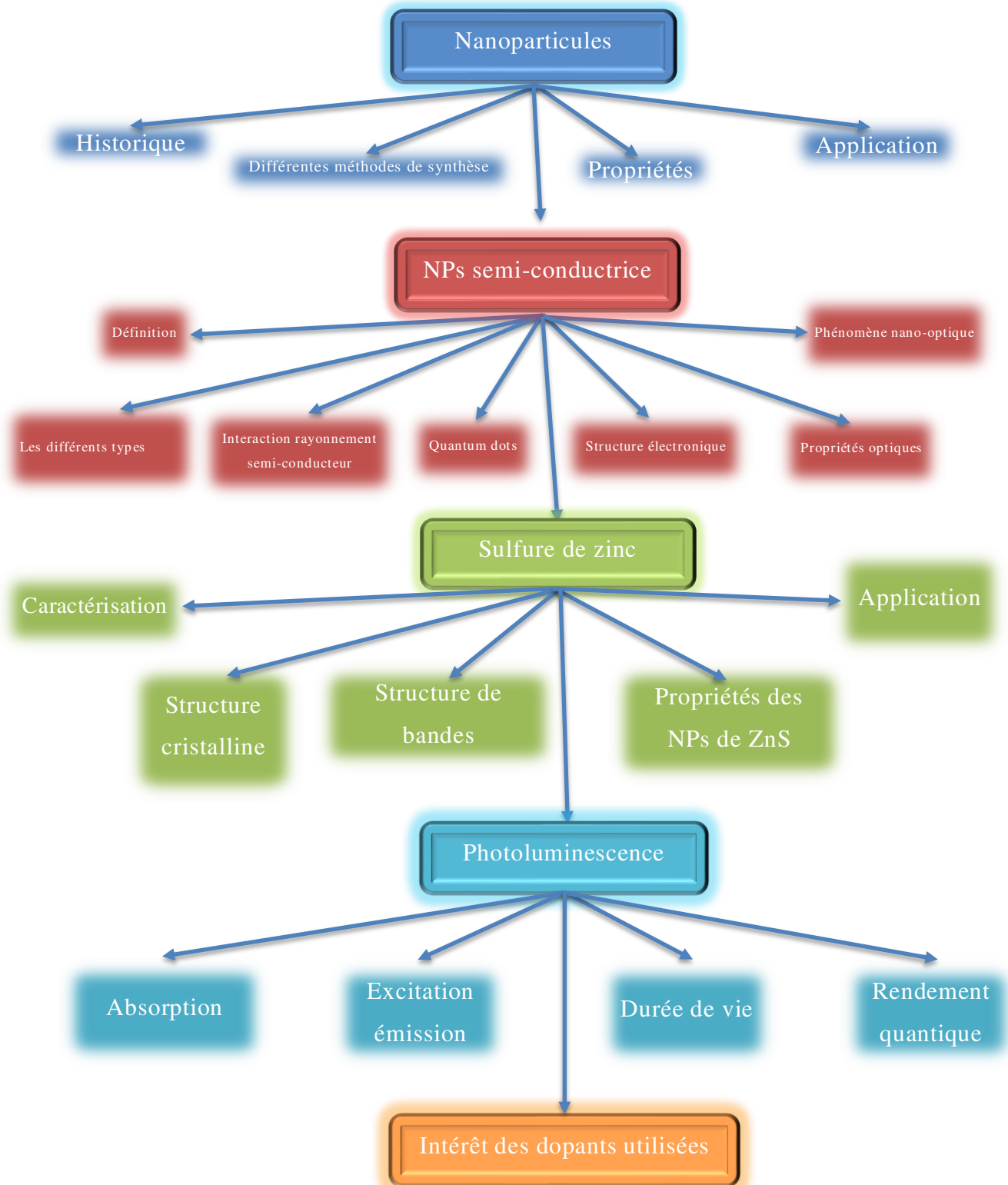
1.5.2 Intérêt de l'utilisation des métaux de transition (MT) et des alcalino-terreux (AT) comme dopant.

L'utilisation de ces deux types de matériaux vient du fait que ces derniers créent des niveaux d'énergie intermédiaire dans le gap d'énergie du matériau. Ce qui va influencer le phénomène de relaxation des électrons après avoir été excité, au lieu de relaxée de l'état existé vers l'état fondamental ils vont passer d'abord par le niveau intermédiaire. Ce qui implique expérimentalement ou bien une augmentation de l'intensité de la photoluminescence ou bien l'apparition de nouveau pic dans le spectre de PL. sans oublier le fait de créer des nouveaux défauts de surface qui vont devenir des centres émetteurs.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un bref aperçu sur les semi-conducteurs nanocristallins ainsi que les NPs de ZnS. Il a été démontré que la morphologie du ZnS à l'échelle nanométrique présente un type des plus intéressants par rapport à l'ensemble des semi-conducteurs inorganiques connus. Dans un premier temps, nous avons présenté les méthodes d'élaboration des NP de ZnS communes et simples, notamment la méthode hydrothermale, que nous avons opté pour son utilisation lors de ce travail, et cette dernière sera amplement détaillée dans le chapitre qui suit. Ensuite nous avons défini le phénomène de photoluminescence considéré comme un type parmi l'ensemble des phénomènes de luminescence connus, et nous avons expliqué comment obtenir ce type de matériaux pouvant présenter ce phénomène utilisé dans diverses applications. Nous avons aussi démontré que l'utilisation de nano poudres permet de procéder à de nouvelles stratégies pour améliorer les performances des appareils utilisant la photoluminescence de différents matériaux élaborés à l'échelle nanométrique. Ces derniers offrent en particulier la possibilité d'utiliser tous les phénomènes liés à la nano-optique. Ensuite nous avons démontré que le ZnS est l'un des meilleurs candidats pour d'éventuelles application industrielle de la PL, car en plus de son aptitude à assurer une absorption de la lumière au niveau nanométrique, ce matériau a également une faible toxicité et il est facile à mettre en œuvre. Son large spectre d'émission le rend aussi particulièrement adaptés aux applications dans les systèmes d'éclairage. Pour être compétitif, ce luminophore doit pouvoir garantir un bon rendement quantique interne et une bonne résistance au vieillissement et c'est ce qui sera détaillé dans les chapitres suivant dédiés à la caractérisation et l'étude optique du ZnS en présence de différents dopant.

Résumé



Reference

- [1] C. Liu, Y. Ji, and T. Tan, "One-pot hydrothermal synthesis of water-dispersible ZnS quantum dots modified with mercaptoacetic acid," *J. Alloys Compd.*, vol. 570, pp. 23–27, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.118.
- [2] B. Poornaprakash, P. T. Poojitha, U. Chalapathi, and S.-H. Park, "Achieving room temperature ferromagnetism in ZnS nanoparticles via Eu³⁺ doping," *Mater. Lett.*, vol. 181, pp. 227–230, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.033.
- [3] S. M. El-Bashir, "Coumarin-doped PC/CdSSe/ZnS nanocomposite films: A reduced self-absorption effect for luminescent solar concentrators," *J. Lumin.*, vol. 206, pp. 426–431, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.10.075.
- [4] N. S. Nirmala Jothi, A. G. Joshi, R. Jerald Vijay, A. Muthuvinayagam, and P. Sagayaraj, "Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 1, pp. 186–191, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.042.
- [5] M. Sajimol Augustine, A. Anas, A. V. Das, S. Sreekanth, and S. Jayalekshmi, "Cytotoxicity and cellular uptake of ZnS:Mn nanocrystals biofunctionalized with chitosan and aminoacids," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, pp. 327–333, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.08.147.
- [6] Y. Wang *et al.*, "Solution prepared O-doped ZnS nanocrystals: Structure characterization, energy level engineering and interfacial application in polymer solar cells," *Sol. Energy*, vol. 160, pp. 353–359, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.12.026.
- [7] Z.-H. Xu, X.-B. Tang, L. Hong, Y.-P. Liu, and D. Chen, "Structural effects of ZnS:Cu phosphor layers on beta radioluminescence nuclear battery," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Oct. 2014, doi: 10.1007/s10967-014-3655-3.
- [8] W.-S. Ni and Y.-J. Lin, "Conduction behavior conversion for Cu-doped ZnS/n-type Si devices with different Cu contents," *Appl. Phys. A*, vol. 119, no. 3, pp. 1127–1132, Jun. 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9079-2.
- [9] S. Gupta, J. C. McClure, and V. P. Singh, "Phosphor efficiency and deposition temperature in ZnS:Mn A.C. thin film electroluminescence display devices," *Thin Solid Films*, vol. 299, no. 1–2, pp. 33–37, May 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09138-9.
- [10] M. Gieszke *et al.*, "Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 3, pp. 1327–1338, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.10.012.
- [11] R. Ban, J. Li, J. Cao, P. Zhang, J. Zhang, and J. Zhu, "Highly luminescent glutathione-capped ZnS : Mn/ZnS core/shell doped quantum dots for targeted mannosyl groups expression on the cell surface," *Anal. Methods*, vol. 5, no. 21, p. 5929, 2013, doi: 10.1039/c3ay41189c.
- [12] Y. C. Zhang, G. Y. Wang, X. Y. Hu, and W. W. Chen, "Solvothetmal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 10, pp. 1817–1824, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.materresbull.2006.03.016.
- [13] K. B. Lin and Y. H. Su, "Photoluminescence of Cu:ZnS, Ag:ZnS, and Au:ZnS nanoparticles applied in Bio-LED," *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 3, pp. 351–359, Dec. 2013, doi: 10.1007/s00340-013-5497-z.
- [14] F. Amirian, M. Molaei, M. Karimipour, and A. R. Bahador, "A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties," *J. Lumin.*, vol. 196, pp. 174–180, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.12.005.
- [15] D. Kakoti *et al.*, "Effect of ZnS nanoparticles on the Judd-Ofelt and radiative parameters of Sm³⁺ ions in sol-gel silica matrix," *J. Lumin.*, vol. 211, pp. 401–412, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.03.063.

- [16] S. Kakarndee, S. Juabrum, and S. Nanan, "Low temperature synthesis, characterization and photoluminescence study of plate-like ZnS," *Mater. Lett.*, vol. 164, pp. 198–201, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.154.
- [17] Q. Ma, Y. Wang, J. Kong, and H. Jia, "Tunable synthesis, characterization and photocatalytic properties of various ZnS nanostructures," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2854–2860, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.021.
- [18] Y. J. Xing *et al.*, "Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 9, pp. 1689–1691, Sep. 2003, doi: 10.1063/1.1605808.
- [19] P. X. Gao and Z. L. Wang, "Nanopropeller arrays of zinc oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 15, pp. 2883–2885, Apr. 2004, doi: 10.1063/1.1702137.
- [20] P. X. Gao, "Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices," *Science*, vol. 309, no. 5741, pp. 1700–1704, Sep. 2005, doi: 10.1126/science.1116495.
- [21] O. Mashinchian, M. Johari-Ahar, B. Ghaemi, M. Rashidi, J. Barar, and Y. Omidi, "Impacts of quantum dots in molecular detection and bioimaging of cancer," *BioImpacts*, vol. 4, no. 3, pp. 149–166, Aug. 2017, doi: 10.15171/bi.2014.008.
- [22] myriam Ricaud, "Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention." INRS, Sep. 2012.
- [23] A. Nouailhat, *Introduction aux nanosciences et aux nanotechnologies*. Paris: Hermes Science Publications : Lavoisier, 2006.
- [24] C. DUPAS, "Les nanotechnologies : un nouveau paradigme." les cahiers de l'ANR-N°5, Jul. 2012.
- [25] B. Laurent and B. Bensaude-Vincent, *Les politiques des nanotechnologies pour un traitement démocratique d'une science émergente*. Paris: C.L. Mayer, 2010.
- [26] H. Abdelhamid, "Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques," de magister, constantine 1, 2014.
- [27] R. J. Aitken, K. S. Creely, C. L. Tran, Great Britain, Health and Safety Executive, and S. Institute of Occupational Medicine (Edinburgh), *Nanoparticles: an occupational hygiene review*. Sudbury: HSE Books, 2004.
- [28] théo chevallier, "photoluminescence et couplage plasmonique des nanocristaux d'AgInS₂-ZnS," de doctorat, GRENOBLE, FRANCE, 2015.
- [29] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, Feb. 1996, doi: 10.1126/science.271.5251.933.
- [30] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 13226–13239, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp9535506.
- [31] M. Green, "The nature of quantum dot capping ligands," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, p. 5797, 2010, doi: 10.1039/c0jm00007h.
- [32] D. Baranov, L. Manna, and A. G. Kanaras, "Chemically induced self-assembly of spherical and anisotropic inorganic nanocrystals," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 42, p. 16694, 2011, doi: 10.1039/c1jm11599e.
- [33] A. M. Smith and S. Nie, "Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 190–200, Feb. 2010, doi: 10.1021/ar9001069.
- [34] L. Brus, "Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 12, pp. 2555–2560, Jun. 1986, doi: 10.1021/j100403a003.
- [35] A. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. 2008.
- [36] D. J. Norris and M. G. Bawendi, "Structure in the lowest absorption feature of CdSe quantum dots," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 13, pp. 5260–5268, Oct. 1995, doi: 10.1063/1.470561.
- [37] K. J. Nordell, E. M. Boatman, and G. C. Lisensky, "A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals," *J. Chem. Educ.*, vol. 82, no. 11, p. 1697, Nov. 2005, doi: 10.1021/ed082p1697.
- [38] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals," *Small*, vol. 5, no. 2, pp. 154–168, Jan. 2009, doi: 10.1002/smll.200800841.
- [39] G. A. Crosby and J. N. Demas, "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 8, pp. 991–1024, Apr. 1971, doi: 10.1021/j100678a001.

- [40] D. G. Goebel, "Generalized Integrating-Sphere Theory," *Appl. Opt.*, vol. 6, no. 1, p. 125, Jan. 1967, doi: 10.1364/AO.6.000125.
- [41] K. Suzuki *et al.*, "Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 42, p. 9850, 2009, doi: 10.1039/b912178a.
- [42] K. Truong and M. Ikura, "The use of FRET imaging microscopy to detect protein-protein interactions and protein conformational changes in vivo," *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 11, no. 5, pp. 573–578, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0959-440X(00)00249-9.
- [43] B. Pollok, "Using GFP in FRET-based applications," *Trends Cell Biol.*, vol. 9, no. 2, pp. 57–60, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0962-8924(98)01434-2.
- [44] S. Nizamoglu, O. Akin, and H. V. Demir, "Quantum efficiency enhancement in nanocrystals using nonradiative energy transfer with optimized donor-acceptor ratio for hybrid LEDs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 24, p. 243107, Jun. 2009, doi: 10.1063/1.3141516.
- [45] E. Purcell, "Proceedings of the American Physical Society," *Phys. Rev.*, vol. 69, no. 11–12, pp. 674–674, Jun. 1946, doi: 10.1103/PhysRev.69.674.
- [46] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp9530562.
- [47] S. Carayon, "Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques," de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I, 2005.
- [48] C. Chen, "Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals," *Science*, vol. 276, no. 5311, pp. 398–401, Apr. 1997, doi: 10.1126/science.276.5311.398.
- [49] S. V. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. 1998.
- [50] X. D. Gao, X. M. Li, and W. D. Yu, "Morphology and optical properties of amorphous ZnS films deposited by ultrasonic-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method," *Thin Solid Films*, vol. 468, no. 1–2, pp. 43–47, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.04.005.
- [51] F. Göde, C. Gümüş, and M. Zor, "Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method," *J. Cryst. Growth*, vol. 299, no. 1, pp. 136–141, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.266.
- [52] R. G. Kaufman and P. Dowbor, "Mechanism of formation of Ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and mixed crystals ZnS_xSe_{1-x}," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 10, pp. 4487–4490, Oct. 1974, doi: 10.1063/1.1663075.
- [53] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1972.
- [54] H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, and S. Yanagida, "Surface Characteristics of ZnS Nanocrystallites Relating to Their Photocatalysis for CO₂ Reduction¹," *Langmuir*, vol. 14, no. 18, pp. 5154–5159, Sep. 1998, doi: 10.1021/la9801561.
- [55] T. Ogura, A. Mikami, K. Tanaka, K. Taniguchi, M. Yoshida, and S. Nakajima, "High-brightness green-emitting electroluminescent devices with ZnS:Tb,F active layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 23, pp. 1570–1571, Jun. 1986, doi: 10.1063/1.96870.
- [56] J. S. Lewis, M. R. Davidson, and P. H. Holloway, "Control of point defects and space charge in electroluminescent ZnS:Mn thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 11, pp. 6646–6657, Dec. 2002, doi: 10.1063/1.1516625.
- [57] J. H. Zhan, X. G. Yang, S. D. Li, D. W. Wang, Y. Xie, and Y. T. Qian, "A chemical solution transport mechanism for one-dimensional growth of CdS nanowires," *J. Cryst. Growth*, vol. 220, no. 3, pp. 231–234, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00833-2.
- [58] B. Mercier *et al.*, "Quantum confinement effect on Gd₂O₃ clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 4, p. 044507, Jan. 2007, doi: 10.1063/1.2431366.

2 Chapitre II : synthèse et caractérisation.

2.1 Synthèse

2.1.1 Protocole de la synthèse hydrothermale

2.1.1.1 Introduction

La synthèse hydrothermale est une technique très utilisée ces dernières années, surtout en chimie du solide et en science des matériaux[1]. Grâce à ses protocoles très simples et faciles à réaliser, elle permet d'obtenir des produits d'une grande pureté. En comparaison avec la méthode céramique elle est moins gourmande en énergie et permet d'avoir des tailles des grains contrôlées. Comparée à la méthode de dépôt par évaporation thermique (PVD), cette méthode est simple, non polluante et économique en énergie. La réaction hydrothermale peut être définie comme une conversion chimique des précurseurs dans des systèmes fermés en présence de solvants au-delà de sa température d'ébullition [2]. A l'issue de la synthèse le matériau cristallise directement à partir de la solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques tels que : température, pression, composition, etc [3] . Pour tous ces avantages, la méthode hydrothermale a été choisie pour réaliser les NPs de ZnS.

2.1.1.2 Principe

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, appelé autoclave. Pendant le chauffage, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de point d'ébullition et la pression dépasse la pression atmosphérique. L'utilisation de l'eau comme solvant nous permet de réduire la quantité des solvants organiques et des substances dangereuses. Utiliser Les basses températures dans cette méthode est son avantage puisqu'elle consomme moins d'énergie. Un mélange homogène (solution colloïdale) de précurseurs est obtenu au niveau moléculaire dans la solution. Cette méthode qui permet de travailler

à des températures relativement faibles permet aussi de conserver les interactions faibles (liaisons hydrogène, interactions de van der Waals, etc.). Elle Permet également de travailler sur le contrôle de la Forme et de la taille des particules [4]. La synthèse hydrothermale est donc une méthode de choix pour obtenir des produits purs, avec une basse température, une bonne cristallisation,etc.

2.1.1.3 Équipement

L'équipement de cristallisation utilisé est un autoclave qui se décrit comme une enceinte cylindrique de volume suffisant capable d'accueillir les précurseurs et les solvants. Ces derniers ont été au préalable introduit dans un réacteur en **téflon**[®] (polytétrafluoroéthylène) qui se glisse dans l'autoclave. L'enveloppe de l'autoclave doit être inerte vis avis du solvant et est en acier inoxydable. L'étanchéité de l'autoclave est très importante afin que l'ensemble puisse résister à la montée en température et en pressions. De nombreux modèles ont été développés[5].

2.1.1.4 Mécanisme de croissance par la méthode hydrothermale

Le mécanisme de croissance par cette méthode fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution (réactions homogènes) ainsi que les interactions entre les espèces présentes dans la solution (réactions hétérogènes). Ces dernières sont contrôlées essentiellement par la température et le temps. La morphologie et la taille des nanoparticules sont influencées par de nombreux paramètres expérimentaux comme, la concentration en sel métallique, le pH, le temps, la température et l'ajout de surfactant. La modification de la morphologie des particules de ZnS en fonction du pH s'explique par l'évolution de la nature et de la proportion des espèces solubles du zinc en solution. La morphologie des nanostructures de ZnS peut être modifiée par l'ajout d'un surfactant. Cette modification est attribuée à la formation des agents de complexation qui s'adsorbent en surface des cristaux de ZnS et créent ainsi des sites de croissance.

2.1.1.5 Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des NPs étudié peut être décrit comme suit :

- Dissoudre les sels chimiques dans un minimum d'eau, sachant que la capacité volumique de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume du contenant.
- Le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.
- Le mélange réactionnel préparé est placé dans un réacteur de Téflon. Celui-ci est alors introduit dans un autoclave en acier inoxydable fabriqué en laboratoire (*Figure 2-1*).
- L'autoclave est porté dans un four pour une température et une durée donnée.

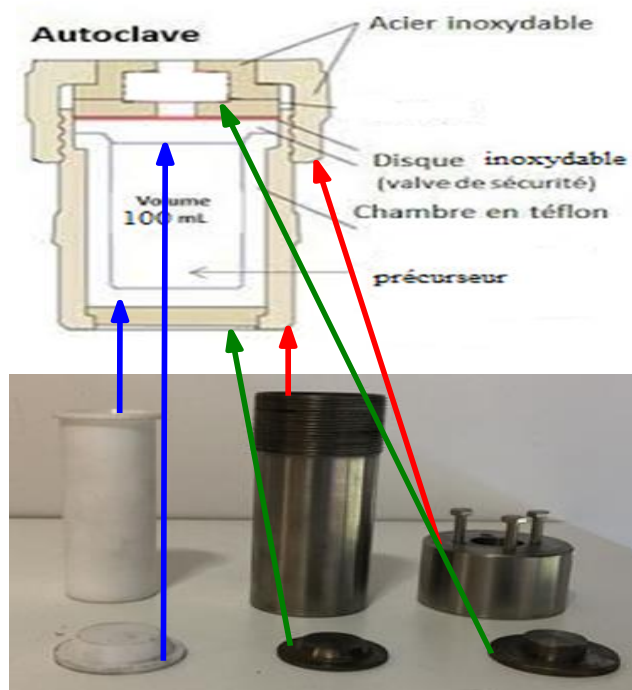


Figure 2-1 : autoclave de 100ml.

2.1.2 Synthèse des NPs de Sulfure de Zinc

L'objectif de la synthèse est d'obtenir :

- une phase pure.
- un bon rendement.
- des QDs.

Afin d'obtenir ces objectifs il faut travailler sur différents paramètres et les optimiser : la température, les rapports molaires, temps de réaction et les concentrations.

2.1.2.1 Étude en fonction de la température

A partir des différents protocoles expérimentaux trouvés dans la littérature sur la synthèse hydrothermale sur NPs de ZnS [1], [6]–[8], nous avons construit un protocole présenter ci-dessus :

- 1,47 g de Zn (CH₃COO)₂, 2 H₂O et ajouter a 0,61 g de SC (NH₂)₂ pour un rapport molaire Zn / S de 1/1.
- les deux réactifs sont dissous séparément dans 20 ml d'eau distillée sous agitation continue.
- les solutions sont ensuite mélangées goutte à goutte la solution SC (NH₂)₂ dans la solution de Zn (CH₃COO)₂, 2H₂O sous agitation vigoureuse pendant 30 mn et ceci à température ambiante.

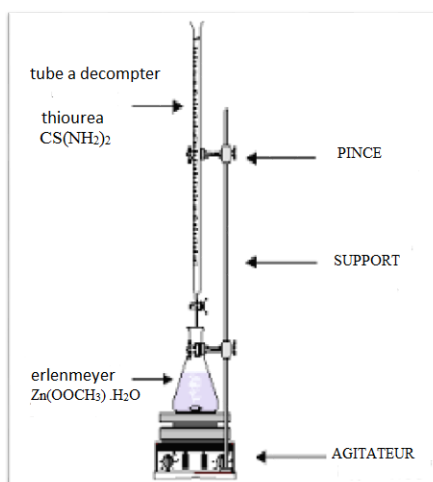


Figure 2-2 : schéma du dispositif de titration.

La solution finale est transférée dans l'autoclave et maintenue dans un four à 140 ° C pendant 12 h. Une deuxième solution préparée de la même façon a été élaborée à 160 ° C, la troisième à 180 ° C, le choix a été fait selon les températures les plus utilisées dans la synthèse hydrothermale pour ce type de NPs.

A l'issue de ce temps de réaction, chaque solution est centrifugée (4000 tr / min pendant 20 min) et le résidu est récupéré. Le produit a été lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée et finalement à l'éthanol absolu. Le produit final résultant et séché dans une étuve pendant 12 h à 80 ° C. pour les trois températures (140 ;160 ;180) nous obtenons une poudre blanche la *figure 2-3*.



Figure 2-3 : suspension, lavage –centrifugation, poudre sèche.

2.1.2.2 Étude en fonction du temps de la réaction

Les temps de réaction sélectionnés sont 12 ; 16 et 20H pour chaque échantillon, ces temps de réaction n'ont pas été choisis au hasard mais le fruit d'une réflexion en fonction des études déjà faites dans la littérature, en effet nous nous sommes callés sur les temps de réaction les plus utiliser.

2.1.2.3 Étude en fonction des concentrations

Le troisième point que nous avons étudié est la concentration précurseur. Les données de la littérature font état des concentrations. Pour cela et toujours en fonction de ce qui a été déjà fait, nous avons choisi de faire notre étude sur trois concentrations différentes 0.4 mol/l, 0.8 mol/l, 1.6 mol/l.

2.1.2.4 Étude en fonction des rapports de molarité

Le rapport molaire sur la synthèse NPs est un paramètre très influent, et joue un rôle important sur la modification de la structure des surfaces et surtout les défauts et les lacunes. Nous avons travaillé avec trois solutions de rapports différents entre Zn/S : 1/1, 1/2 et 1/3. Le défaut de zinc par rapport au soufre n'a pas été choisi car dans la littérature aucun résultat probant n'a été mis en évidence pour un déficit en soufre par rapport au zinc.

2.1.3 Synthèse des NPs dopées Ca (calcium)

Les NPs ZnS dopés au Ca^{2+} ont été préparés pour obtenir comme formulation $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ (avec $x = 1,5 ; 3 ; 4,5 ; 6\%$ molaire), dans le texte par la suite nommée ZnS: x% Ca. A cet effet, la solution d'acétate de zinc a été remplacée par une solution mixte Zn / Ca obtenue en ajoutant goutte à goutte une solution de x mmol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 5 mL H_2O dans une solution de (1-x) mol d'acétate de zinc dans 20 mL H_2O sous agitation continue pendant 10 mn.



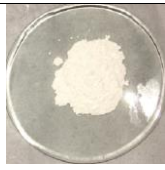


Echantillon	ZnS	ZnS : 1.5%Ca	ZnS :3%Ca	ZnS :4.5%Ca	ZnS :6%Ca
Couleur					

Figure 2-4 : les poudres ZnS : Ca après séchage.

Après ces étapes nous avons suivi le même protocole des NPs ZnS précédemment démontré, à l'issue du passage en autoclave comme dans le cas du composant non dopé nous obtenons la même poudre blanche à chaque fois (*fig. 2-4*).

2.1.4 Synthèse des NPs co-dopées Dy et Co (Dysprosium et Cobalt)

Le co-dopage Dy Co a été réalisé avec le même mode de ZnS précédemment présenté, la différence se fait sur la solution de l'acétate de zinc pur est remplacé par des solutions qui contiennent aussi des chlorures de dysprosium et des chlorures de cobalts.

$Zn_{1-(x+y)} Dy_x Co_y S$	Zinc acétate (g)	Cobalt chloride (g)	Dysprosium chloride (g)	Thiouréa (g)
ZnS	4.41	0	0	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.02} S$	4.30	0	0.15	3.66
$Zn_{0.98} Co_{0.02} S$	4.30	0.095	0	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.02} S$	4.19	0.095	0.15	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.04} Co_{0.02} S$	4.08	0.095	0.30	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.06} Co_{0.02} S$	3.97	0.095	0.45	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.04} S$	4.08	0.19	0.15	3.66
$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.06} S$	3.97	0.285	0.15	3.66

Tableau 2-1 : différent pourcentage de dopage pour $Zn_{1-(x+y)} Dy_x Co_y S$.

A l'issue du passage en autoclave contrairement au cas du composant non dopé nous obtenons des composés colorés, et nous constatons visuellement l'intensité que la couleur change on fonction du taux du dopage. *figure 2-5*




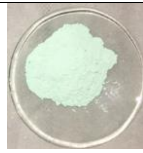
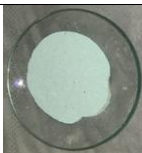
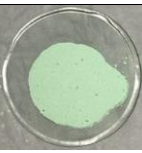
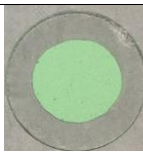
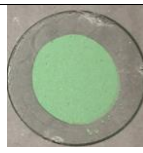
Echantillons	ZnS	$Zn_{0.98} Dy_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Co_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.02} S$
Couleur				
Echantillons	$Zn_{0.98} Dy_{0.04} Co_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Dy_{0.06} Co_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.04} S$	$Zn_{0.98} Dy_{0.02} Co_{0.06} S$
Couleur				

Figure 2-5 : les poudres $Zn_{1-(x+y)} Dy_x Co_y S$ après séchage.

2.1.5 Synthèse des NPs co-dopées Sm et Ag (samarium et argent)

Le co-dopage Sm Ag a été réalisé avec le même mode de ZnS précédemment présenté, la différence se fait sur la solution de l'acétate de zinc pur est remplacé par des solutions qui contiennent aussi des chlorures de Samarium et nitrate d'argent. (Les valeurs sont présentées dans le *tableau 2-2*)

$Zn_{1-(x+y)} Dy_x Co_y S$	Zinc acétate (g)	Argent nitrate (g)	Samarium chloride (g)	Thiouréa (g)
ZnS	2.94	0	0	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.02} S$	2.88	0	0.11	2
$zn_{0.98} Ag_{0.02} S$	2.88	0.044	0	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.02} S$	2.82	0.044	0.11	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.04} Ag_{0.02} S$	2.76	0.044	0.22	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.06} Ag_{0.02} S$	2.70	0.044	0.33	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.04} S$	2.76	0.088	0.11	2
$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.06} S$	2.70	0.132	0.11	2

Tableau 2-2 : différents pourcentages de dopage pour $Zn_{1-(x+y)} Sm_x Ag_y S$.

A l'issue du passage en autoclave contrairement au cas du composant non dopé nous obtenons des composés colorés, et nous constatons visuellement que l'intensité de la couleur change en fonction du taux du dopage (*figure 2-6*).



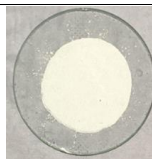
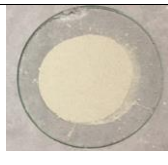
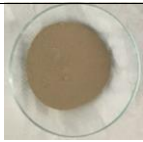

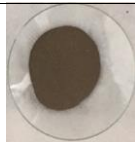
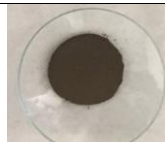
Echantillons	ZnS	$Zn_{0.98} Sm_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Ag_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.02} S$
Couleur				
Echantillons	$Zn_{0.98} Sm_{0.04} Ag_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Sm_{0.06} Ag_{0.02} S$	$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.04} S$	$Zn_{0.98} Sm_{0.02} Ag_{0.06} S$
Couleur				

Figure 2-6 : les poudres $Zn_{1-(x+y)} Sm_x Ag_y S$ après séchage.

2.2 Caractérisation des échantillons utilisés pour l'optimisation des paramètres

Tous les NPs synthétisés par la méthode hydrothermale ont fait l'objet de caractérisation par différentes techniques. (DRX, HTK, RAMAN, MEB, TEM), afin d'analyser les propriétés cristallines et morphologiques des composés synthétisés. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits dans l'annexe 1.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de caractérisation de la structure des nano poudres la plus efficace, reste la diffraction des rayons X. qui permet de vérifier la formation des poudres voulues et leur pureté. Pour l'analyse de l'ensemble de nos échantillons un diffractomètre "Bruker D8 Advance "équipé d'une source Cu $K\alpha$. = 1.54148Å a été utilisé.

2.2.1.1 DRX des NPs de ZnS synthétiser a (140° C ,160° C et 180° C)

Les NPs de ZnS peuvent cristalliser sous deux structures différentes blende ou wurtzite (chapitre 1). Donc pour la première série des échantillons l'objectif été de voir qu'elle est la meilleure température afin d'avoir une bonne structure cristalline. Pour cela la caractérisation par des diffractions des rayons X a donné les résultats suivants :

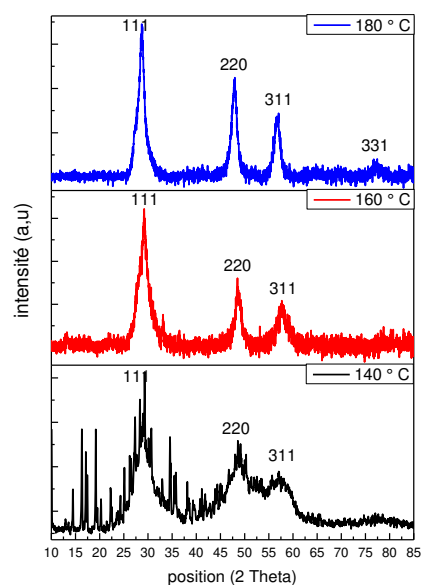


Figure 2-7 : spectres de diffraction des rayon X pour les NPs ZnS (140,160 et 180 °C).

au regard du spectre de DRX nous constatons la présence de trois raies caractéristiques des nano poudres de ZnS situées aux angles de diffraction en deux θ 28.5° , 47.6 ° et 56.4 ° avec un profil pas trop résolu que nous retrouvons dans toutes les publications relatives aux nanopoudres de ZnS. La comparaison des spectres de diffraction avec le fichier **JCPDF N° 80-0020**, nous a permis d'identifier la phase cristalline (zinc blende *fig.2-8*) et les plans diffractants.

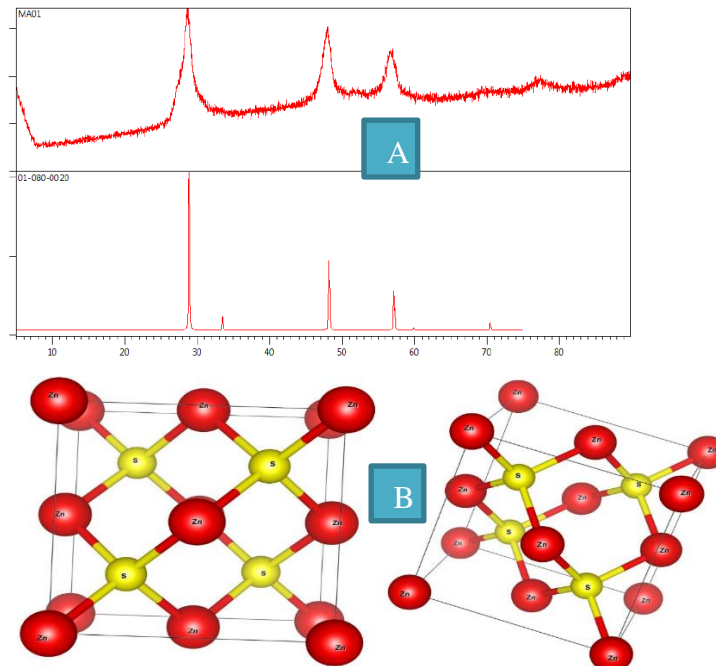


Figure 2-8 : A- comparaison des spectres DRX des NPs au spectre simulé du fichier JSPDS N° 80-0020. B- structure Zinc blende (sphalérite) dessiné par logiciel Vesta.

Comme nous le voyons sur la *figure. 2-7* la qualité cristalline diffère d'une température à une autre, car nous remarquons qu'à 140 °C le produit de départ Zinc acétate est toujours présent et la synthèse n'est pas complète, même les pics des plans cristallins ne sont pas bien distinctifs, ou s'il y a beaucoup de bruit ce qui peut être expliqué par la présence des produits de départ dans le produit final. Tandis que pour la synthèse réalisée à 160 °C nous pouvons voir que la qualité cristalline s'est beaucoup améliorée et nous voyons mieux le pic des plans diffractant. Mais il y a toujours des traces du produit de départ sur le diffractogramme, alors que pour la synthèse à 180 °C nous voyons clairement que les diffractogrammes représentent des produits plus propres, car il y a de moins en moins de bruit et les pics sont plus intenses que ceux des deux températures précédentes. Ce qui peut être interprété par une meilleure qualité cristalline. Après avoir interprété ces résultats le choix de la température fut d'utiliser 180 °C pour la suite du travail.

2.2.1.2 DRX des NPs de ZnS synthétiser à 180° C durant (12h, 16h et 20h)

Après l'optimisation de la température de synthèse nous sommes passés à la durée de synthèse, les résultats de diffraction des rayons X sont présentés dans la figure suivante :

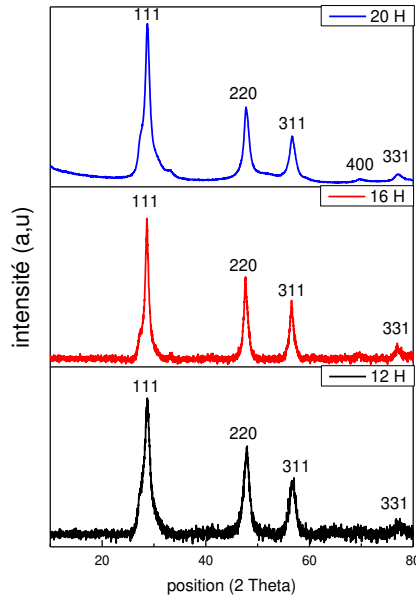


Figure 2-9 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (12,16 et 20H).

Comme expliqué précédemment, la comparaison nous a permis de déterminer la phase cristalline et d'identifier les plans, encore une fois, de plus nous avons pu améliorer la qualité cristalline et cette fois en augmentant la durée de synthèse. Pour une durée de 20H nous avons obtenu des spectres vraiment propres avec des pics très intenses ce qui reflète une très bonne cristallinité, nous avons remarqué qu'à chaque fois que nous augmentons la durée la qualité s'améliore. Mais d'autres essais ont été faites pour une durée de 24h, nous n'avons rien amélioré, les spectres étaient les mêmes mais le rendement a diminué de 10% (déjà jusqu'ici il est trop faible 25%), ce dernier et une fraction molaire entre le nombre de moule des précurseurs et celui du produit final, donc nous avons adopté la durée de 20h pour le reste du travail.

2.2.1.3 DRX des NPs de ZnS synthétisés à 180° C durant 20h à des concentrations de (8mmol, 16mmol, 32mmol)

Après avoir fixé la température et le temps de réaction, nous passons à varier les concentrations des précurseurs dans les solutions de la réaction. Comme déjà expliqué au début de ce chapitre la concentration joue un rôle important dans la synthèse des NPs. Donc pour les trois échantillons les spectres de diffraction sont présentés dans la *fig.2-10*.

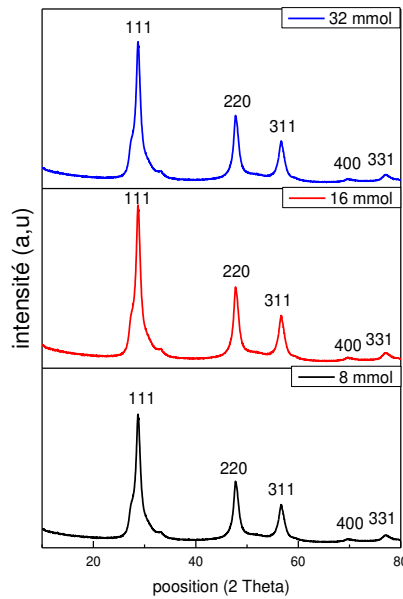


Figure 2-10 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (8, 16 et 32mmol).

Contrairement au paramètre précédent les spectres sont presque similaires pour tous les échantillons (une petite variation aux niveaux des intensités mais elle n'est pas vraiment significative), mais la vraie variation était dans les rendements car pour 16mmol nous sommes montés de 25% (8mmol) à 33%, tandis que pour une concentration de 32mmol le rendement redescend vers 18%. Donc pour la suite nous allons continuer avec des concentrations de 16mmol. Malgré cela nous sommes toujours face à un vrai problème car le rendement de 33% est trop faible et vu que nous avons un seul autoclave, pour préparer des séries de dopages différents il nous faudrait à chaque fois refaire la même synthèse deux fois, sans compter la consommation des précurseurs. Donc le dernier paramètre sera décisif en ce qui concerne le rendement.

2.2.1.4 DRX des NPs de ZnS synthétisés à 180° C durant 20h à une concentration de 16mmol pour un rapport entre les précurseur Zn/S de (1/1, 1/2, 1/3)

A chaque fois nous augmentons la concentration du précurseur de soufre par rapport au Zinc, car il a été rapporté dans la littérature dans plusieurs travaux que l'inverse diminue fortement le rendement et vu que déjà nous avons un rendement très faible nous varions seulement la concentration des précurseurs de soufre. De plus nous ciblons une création des sites vacants de Zinc qui vont jouer un rôle très important dans la photoluminescence que nous allons voir dans le chapitre 3. Les spectres de diffraction des NPs de ZnS a diffèrent en rapport entre les précurseurs présentés dans la *figure 2-11*.

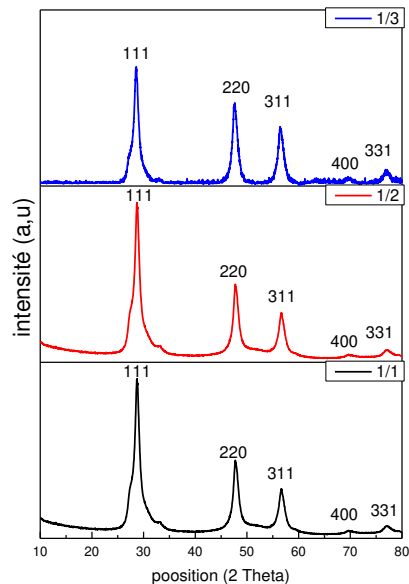


Figure 2-11 : spectres de diffraction des rayons X pour les NPs ZnS (1/1, 1/2, 1/3).

Comme on peut le voir sur les spectres pour le rapport 1/1 et 1/2 c'est la même chose sauf que cette fois le rendement est monté à 65% pour le rapport 1/2, et c'est justement ce dont nous avons besoin afin de commencer les séries de dopage. En ce qui concerne le rapport 1/3 nous remarquons une forte diminution d'intensité du pic le plus intense, plus des bruits de fond, ce qui peut être interprété par une diminution de la qualité cristalline. Donc c'est évident que nous allons choisir un rapport de 1/2 entre les précurseurs (à noter que nous pouvons aller jusqu'à 2.5 selon la pureté du précurseur utilisé).

En résumé nous avons pu préparer un mode opératoire avec des paramètres optimisés au maximum afin de continuer la suite du travail dans de meilleures conditions.

2.3 Caractérisation des NPs de Sulfure de Zinc dopées Calcium

2.3.1 Diffraction des rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X des NP ZnS non dopés et dopés au Ca^{2+} (1,5, 3, 4,5 et 6 % molaire) sont présentés à la *figure 2-12*. Quel que soit le pourcentage de Ca^{2+} dans ZnS, les spectres correspondent très bien à la carte **JCPDF 80-0020** correspondant à la structure cubique du ZnS blende. Aucun pic de diffraction supplémentaire correspondant à la wurtzite polymorphe ZnS ou aux phases secondaires n'est présent, ce qui confirme la validité de notre protocole et que les échantillons synthétisés sont purs dans leur forme.

Il est intéressant de noter que la position des pics de diffraction n'a pas changé de manière significative. Ce résultat montre que les ions Ca^{2+} ne se substituent pas directement aux ions Zn^{2+} mais sont incorporés dans des sites cristallographiques spécifiques dans la description de la structure de la blende ZnS.

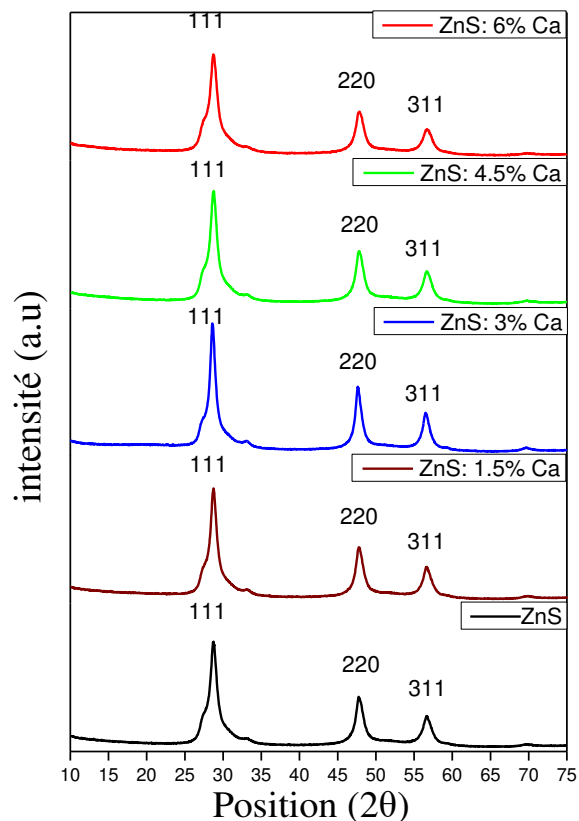


Figure 2-12 : spectre DRX des NPs ZnS : x% Ca.

En effet, il est impossible que les ions Ca^{2+} occupent les positions cristallographiques du Zn^{2+} dans la structure de la blende en raison de l'écart important

entre la taille des ions Zn^{2+} (0,60 Å dans une coordination 4) [9] et Ca^{2+} (1,00 Å pour une coordination 6) [9]. En outre, les ions Ca^{2+} ne peuvent pas s'adapter à la coordination 4 caractéristiques présentes dans la structure de la blende.

Ces résultats suggèrent que les ions Ca^{2+} adoptent une coordination 6 correspondant aux sites interstitiels qui sont initialement vacants dans la structure blende (sites 4d, voir *Fig. 2-13*). Par conséquent, l'incorporation d'ions Ca^{2+} dans ces positions interstitielles n'affecte pas les valeurs des paramètres de maille si on les compare à celle du ZnS non dopé (*tableau 2-3*). En dehors de l'étude du système binaire ZnS-CaS, aucune phase secondaire n'est observée en tenant compte des quantités stœchiométriques Ca/Zn étudiées [10]. En raison de cette incorporation, des sites vacants sont créés dans la position 4a (sites Zn^{2+}) en raison de la proximité du Ca^{2+} , est ces derniers vont jouer un rôle très important dans la photoluminescence, comme nous le verrons plus loin. L'exclusion de quatre ions Zn^{2+} présents dans le voisinage d'un site Ca^{2+} , trois d'entre eux situés au centre des faces et le dernier situé au sommet de la structure cubique, entraînent en fait la disparition de 1,625 ions Zn^{2+} pour un ion Ca^{2+} , du fait que les ions Zn^{2+} sont partagés entre des cellules adjacentes. Ces nouveaux sites vacants de zinc sont dus au dopage au Ca^{2+} et sont susceptibles de s'ajouter à celles qui existent déjà dans le cadre de la structure blende.

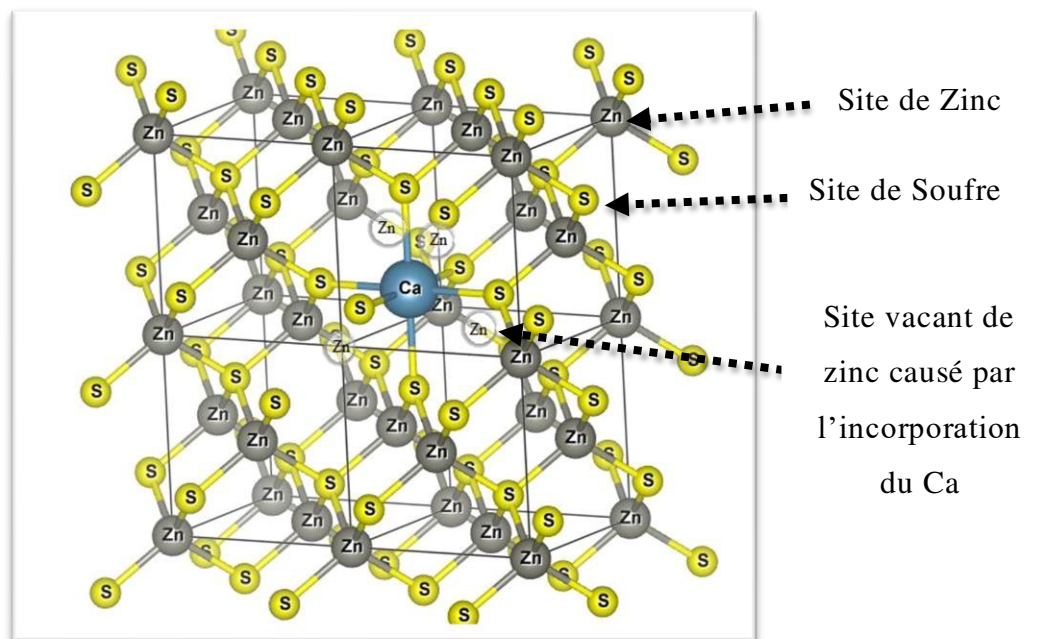


Figure 2-13 : structure cristalline du ZnS : Ca.

La taille des grains a été calculée à partir de la formule de Scherrer [5] :

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

Où D est la taille moyenne des particules, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) et θ est la valeur de l'angle de diffraction. La taille moyenne des particules est calculée en considérant les plans de diffraction (111), (220) et (311). Elle augmente lentement en fonction de l'augmentation de la teneur en Ca^{2+} jusqu'à une valeur de dopage de 3 mol % (voir [tableau 2-3](#)). Les teneurs de dopage plus élevées sont caractérisées par une légère diminution de la taille du cristal. La taille des grains à l'échelle nanométrique était attendue compte tenu du protocole de synthèse utilisé.

Les valeurs des paramètres de maille ont été calculées et sont rassemblées dans le [tableau 2-3](#). Ces dernières ont été estimées à l'aide de la formule suivante [5] :

Où h , k et l sont les indices de Miller correspondant aux plan de Bragg.

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	Plan (111)	Plan (220)	Plan (311)	Plan (111)	Plan (220)	Plan (311)
ZnS	5.9(1)	7.5(1)	6.4(1)	5.378(2)	5.374(2)	5.385(2)
ZnS:Ca 1.5 %	6.4(1)	7.7(1)	6.7(1)	5.381(2)	5.376(2)	5.384(2)
ZnS:Ca 3 %	7.3(1)	9.2(1)	8.5(1)	5.402(2)	5.392(2)	5.395(2)
ZnS:Ca 4.5 %	4.9(1)	6.0(1)	5.9(1)	5.387(2)	5.375(2)	5.381(2)
ZnS:Ca 6 %	5.4(1)	6.7(1)	6.5(1)	5.384(2)	5.374(2)	5.379(2)

Tableau 2-3: taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopés et dopés 6% Ca.

Les paramètres du réseau ne changent pas de manière significative compte tenu des quantités de dopage Ca^{2+} , ce qui constitue une preuve supplémentaire du fait que les ions Ca ne substituent pas ceux de Zn^{2+} mais sont situés dans des sites interstitiels comme le montre la [figure 2-13](#).

2.3.2 Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).

Pour mieux comprendre le comportement structural et la stabilité des poudres nous avons fait une analyse en fonction de température sous atmosphère contrôlée. On augmente la température et la machine enregistre un spectre DRX chaque pas de 50C° pour chaque échantillon, Les résultats sont présentés dans la *figure 2-14*. Pour déterminer la phase des échantillons, les données XRD sont prélevées pour tous les échantillons. Les données de diffraction obtenues expérimentalement sont comparées avec la base de données (JCPDF 80-0020) pour le ZnS cubique et (75-1534) pour la ZnS hexagonale, et on constate qu'en plus de la phase cubique, la phase wurtzite est également présente dans tous les deux échantillons au-delà de 600C°.

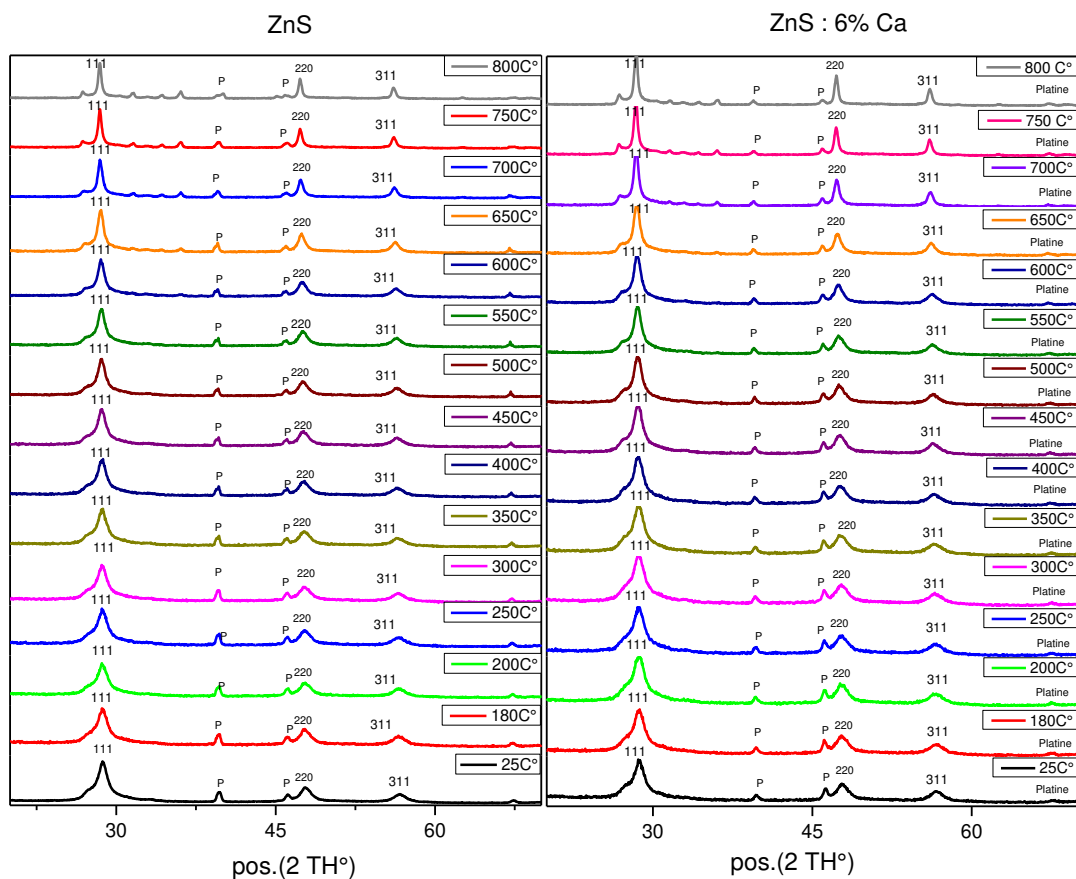


Figure 2-14 : HTK ZnS non dopés et dopés 6% Ca.

La *figure 2-14* montre que les pics de XRD apparaissent à des valeurs de 28.5°/ 47.6° et 56.4° en raison des réflexions des plans (111), (220) et (311) de ZnS cubique (marqué en noir), respectivement. De plus, d'autres pics XRD apparaissant à des

valeurs de 27.09° et 39.41° respectivement en raison des réflexions des plans (100), et (102) de l'hexagone ZnS (marqué en bleu). La présence d'un pic dû à la phase hexagonale correspondant au plan (002) est constatée dans le pic le plus intense de phase cubique. En plus de la phase hexagonale nous avons pu constater la présence d'autres plans diffractant à de très hautes températures correspondant à des traces de l'oxyde de zinc (marqué en vert) comme nous pouvons le voir dans les *figures 2-14*.

Les analyses ont été faites de la température ambiante à une température de 800 C° , avec un pas de 50 C° , et sous atmosphère d'argon, afin de bien pouvoir suivre l'évolution de structure en fonction de la température, les poudres étaient stables jusqu'à une température de 600 C° comme nous pouvons le voir sur la *figure 2-15*. C'est-à-dire les matériaux ont gardé leur structure de la blende, mais nous pouvons remarquer une petite déformation du pic correspondant au plan (111) pour les deux échantillons à partir de 600 C° .

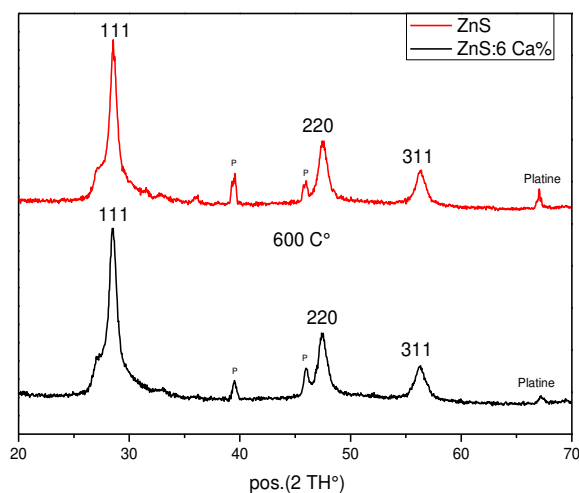


Figure 2-15 : spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca à 600 C° .

La déformation au niveau du pic correspondant au plan (111) peut être interprétée comme le début de formation d'une nouvelle structure qui est le Zinc hexagonal (wurtzite), et cette déformation correspond au plan (100) de cette structure. Nous pouvons mieux la voir à 700C° dans la *figure 2-16-B*, nous remarquons aussi d'autres nouveaux pics correspondant au plan diffractant de la structure ZnO. Pour les identifications de ces derniers une comparaison des spectres a été faite avec celle qu'on a simulé des deux fichiers **JCPDF N° 002-1310** et **001-1136** qui correspond au ZnS wurtzite et ZnO (hexagonale) comme nous allons le voir *figure 2-16-A*.

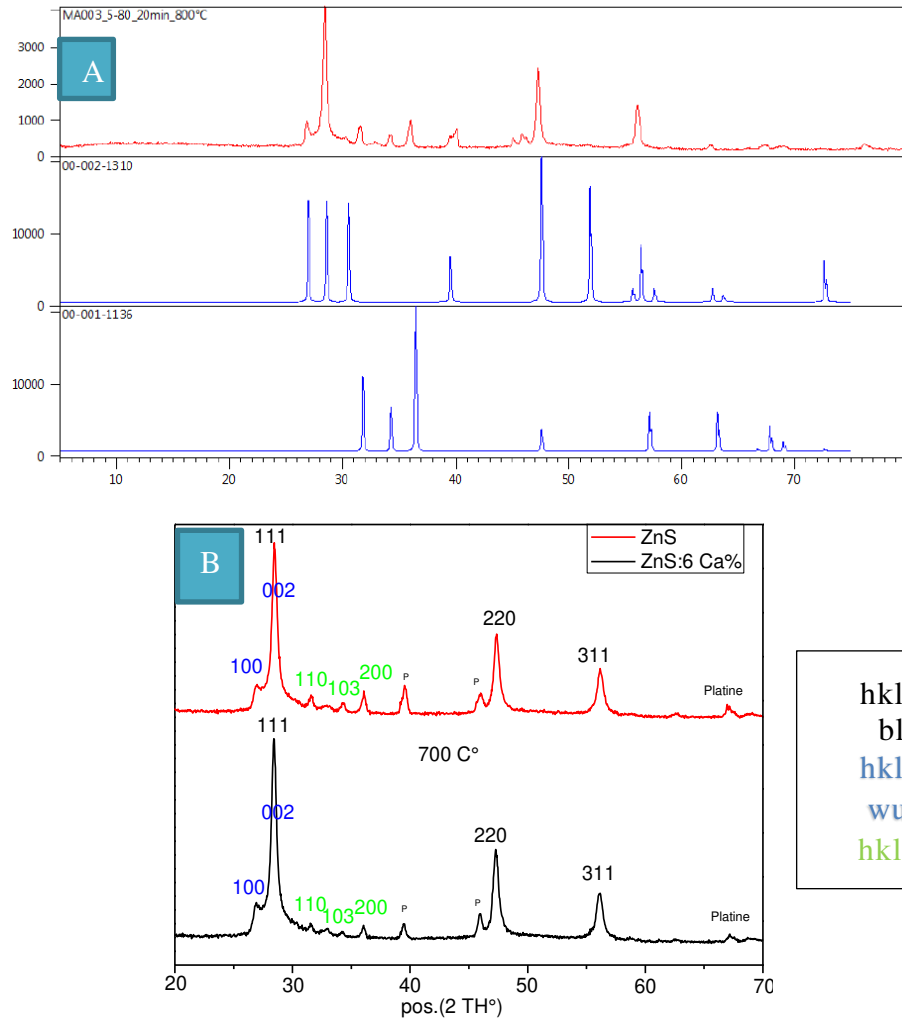


Figure 2-16 : A- comparaison du spectre des NPs ZnS non dopées au fichier JSPDS N° 002-1310 et 001-1136.
 B- spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca a 700 C°.

Comme nous pouvons voir sur la *figure 2-16-B* les plans correspondants à la structure wurtzite commencent à bien apparaitre (en bleu), tandis que ce qui est nouveau à cette température c'est l'apparition des pics correspondant au plan cristallin de ZnO. Bien que l'étude a été menée sous atmosphère inerte l'oxyde de zinc est formé, cela peut être expliqué par l'adsorption du CO₂ à la surface des NPs qui seront dans les hautes températures une source d'oxygène pour la formation de l'oxyde. Ou bien la deuxième possibilité et que malgré les lavages après la synthèse, peut-être reste-il toujours des traces de l'acétate qui a été utilisé comme précurseur, et c'est grâce à ces traces qu'une toute petite quantité d'oxyde a pu se former. Ce résultat est en accord avec la littérature[11], ou des travaux ont prouvé qu'à partir de 700 C° le ZnS commence a se transformer en ZnO dans la présence des particules d'oxygène . Enfin la *figure 2-17* présente les deux échantillons a 800C°.

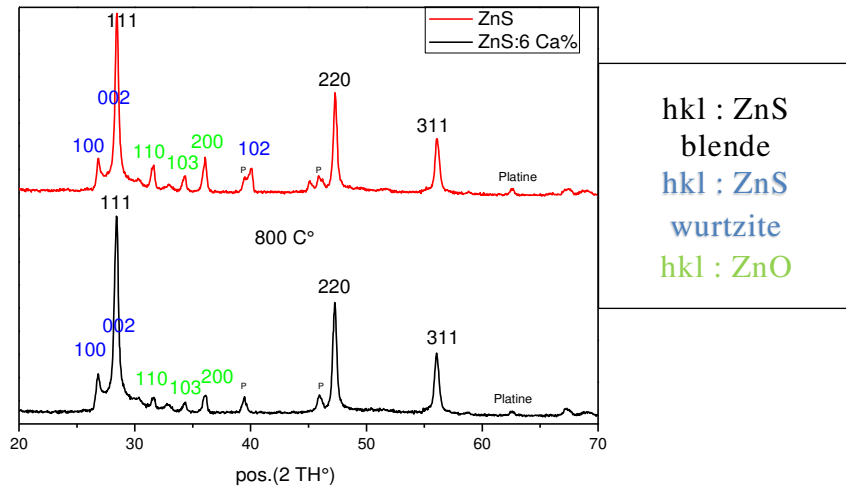


Figure 2-17 : spectre DRX ZnS pure et ZnS:6% Ca a 800 C°.

A 800C° nous obtenons un mélange des deux structures avec des traces de l'oxyde (ZnO), mais ce qui est marquant c'est que l'échantillon dopé à 6% Ca est plus stable que celui qui est pur, même en ce qui concerne les traces de ZnO. Enfin cette caractérisation nous a permis de prouver que les échantillons élaborés son très stables jusqu'à une température au-delà de 600C° sous atmosphère inerte.

Toujours en utilisant les formules déjà expliquées au début de ce chapitre, nous avons pu calculer les tailles des grains et les paramètres de mailles en fonction de la température comme nous allons le voir dans le *tableau 2-4* et la *figure 2-18*.

Température (C°)	Taille des grains (nm)		Paramètre de maille (Å)	
	ZnS non dopé	ZnS dopé Ca	ZnS non dopé	ZnS dopé Ca
25	5.9 (1)	5.4 (1)	5.384 (2)	5.383 (2)
180	6.8(1)	5.6 (1)	5.392 (2)	5.386 (2)
200	6.8 (1)	5.7 (1)	5.391 (2)	5.390 (2)
250	6.7 (1)	5.7 (1)	5.393 (2)	5.391 (2)
300	6.8 (1)	5.6 (1)	5.397 (2)	5.395 (2)
350	6.9 (1)	5.6 (1)	5.399 (2)	5.399 (2)
400	7.2 (1)	6.1 (1)	5.405 (2)	5.402 (2)
450	7.3 (1)	6.5 (1)	5.406 (2)	5.409 (2)
500	8.1 (1)	7.4 (1)	5.408 (2)	5.411 (2)
550	8.3 (1)	7.6 (1)	5.413 (2)	5.416 (2)
600	8.9 (1)	7.6 (1)	5.416 (2)	5.419 (2)
650	11.3 (2)	10.8 (2)	5.424 (2)	5.428 (2)
700	15.3 (2)	15.5 (2)	5.429 (2)	5.435 (2)
750	20.9 (3)	22.5 (2)	5.434 (2)	5.438 (2)
800	25 (3)	23.1 (2)	5.435 (2)	5.441 (2)

Tableau 2-4 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopées et dopées 6% Ca.

Nous remarquons que la taille des grains augmente fortement avec la température contrairement aux paramètres de maille qui augmente mais de très petite variation, au total cela ne dépasse pas 0.1 Å. Selon les résultats nous pouvons considérer deux paliers importants :

-le premier de 25C°-450C° qui présente des petites variations de la taille des grains de 5.9nm à 7.3nm pour ZnS et de 5.4nm a 6.5nm pour ZnS : 6%.

-le deuxième de 450C°-800C° qui présente des grandes variations de la taille des grains de 7.3nm à 25nm pour ZnS et de 6.5nm a 23.1nm. La variation de la taille des grains est expliquée par le phénomène d'agglomération, car l'élévation de température crée une forte agitation aux niveaux des structures alors pour chercher la stabilité les particules font des agglomérations entre elles, ce qui se traduit en pratique par l'augmentation de la taille des grains. Afin de mieux comparer la différence entre les deux échantillons nous avons tracé les variations des paramètres en fonction de la température ce qui est présenté dans la *figure 2-18*.

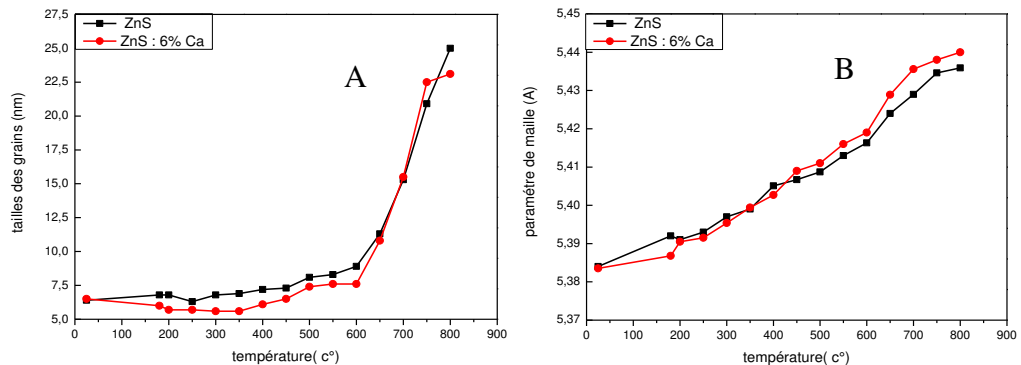
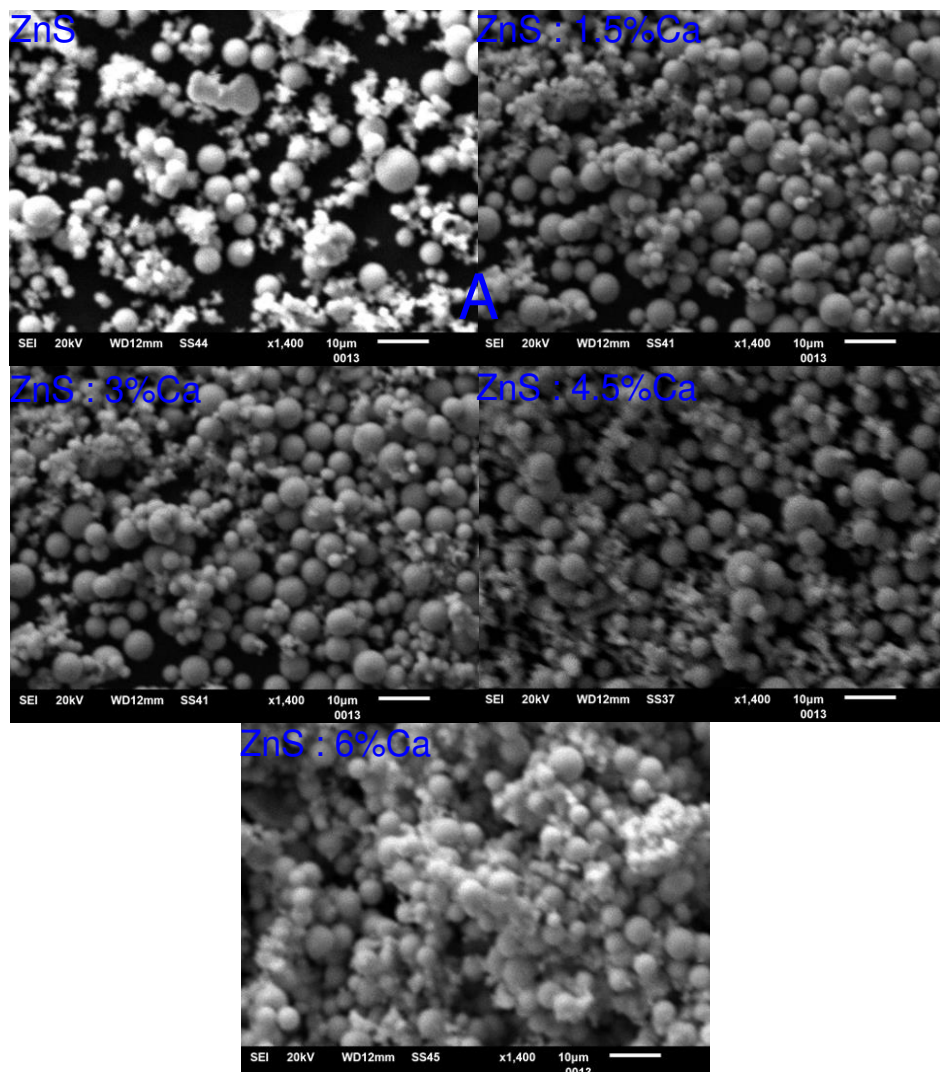


Figure 2-18 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS et ZnS : 6%.(A- taille des grains. / B- paramètre des mailles).

D'après la *figure 2-19* Nous pouvons constater que le dopage a permis une plus grande stabilité structurale vis-à-vis de l'élévation de la température.

2.3.3 Étude morphologique.

Il existe différentes séries de nanostructures ZnS dans la littérature[12], dont la phase cristalline et la morphologie sont contrôlables via la méthode hydrothermale, utilisant différentes sources de zinc comme précurseur ou bien en utilisant des solvants. Selon la même référence et en comparant avec notre mode opératoire, nous devons avoir des formes sphériques comme morphologie pour nos échantillons. Pour pouvoir confirmer cette supposition nous avons procédé à faire des images au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et des images au microscope a transmission électronique (MET). Les résultats sont présentés dans la *figure 2-19*(A-MEB / B-MET).



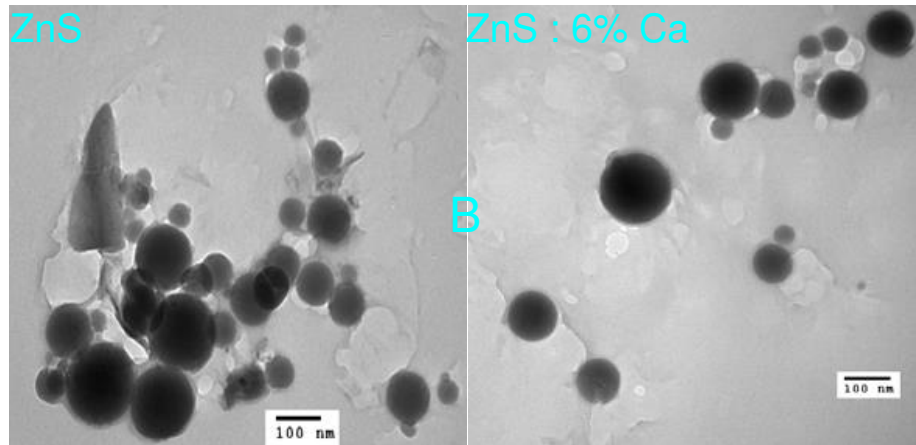


Figure 2-19 : A- image MEB des NPs ZnS et ZnS : X% Ca. B- image MET des NPs ZnS et ZnS : 6% Ca.

Les NPs de ZnS dopées et non dopées montrent une structure en microsphères de diamètre qui varie entre 800 à 2000 nm, qui est construite par auto-assemblage de nanoparticules. Ces billes présentent une surface lisse sans aucune rugosité appréciable. Toutes les morphologies sont similaires quelle que soit la quantité d'ions dopants dans la gamme de 0 à 6 % de Ca. Le seul changement que nous pouvons remarquer c'est le phénomène d'agrégation qui augmente en fonction de l'augmentation du dopage. Comme pour les images MEB, le MET a aussi confirmé la morphologie sphérique et la pureté des particules. Et la seule différence entre les différents dopages est la taille qui varie de 249 à 96 nm pour les NPs non dopées. Et de 147 à 33 nm pour les dopées.

2.3.4 Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été mesurés à température ambiante afin d'obtenir des informations structurales plus détaillées des NPs non dopées et de dopées au Ca^{2+} . Les spectres des échantillons sont présentés à la *figure 2-20*.

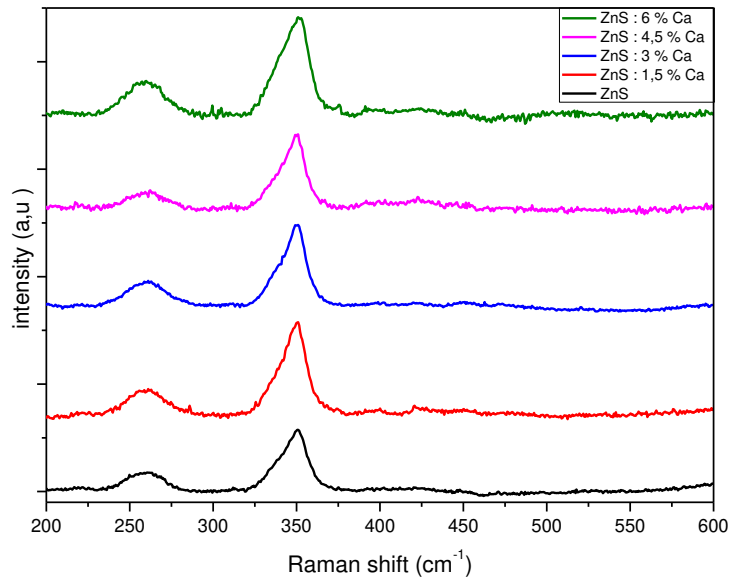


Figure 2-20 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : X% Ca.

Nous observons deux pics caractéristiques situés à 260 et 350 cm^{-1} . Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par *Mou Pal et al* [13]. Le petit pic à 260 cm^{-1} peut être attribué au mode optique transversal du premier ordre alors que le pic relativement intense et large apparaissant à 350 cm^{-1} est attribué au mode optique longitudinal du premier ordre du ZnS cubique [14]. Aucune bande supplémentaire n'est observée, ce qui indique à nouveau la qualité du protocole de synthèse.

2.4 Caractérisation des NPs de Sulfure de Zinc co-dopées Dysprosium et Cobalt.

2.4.1 Diffraction des rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X des NP ZnS non dopées et co-dopées au Dy et Co sont présentés à la *figure 2-22*. (Nous rappelons que Comme expliqué précédemment le mode opératoire et le même qui a été fixé après l'optimisation des paramètres, à l'exception de l'ajout des dopants qui est aussi expliqué dans la première partie).

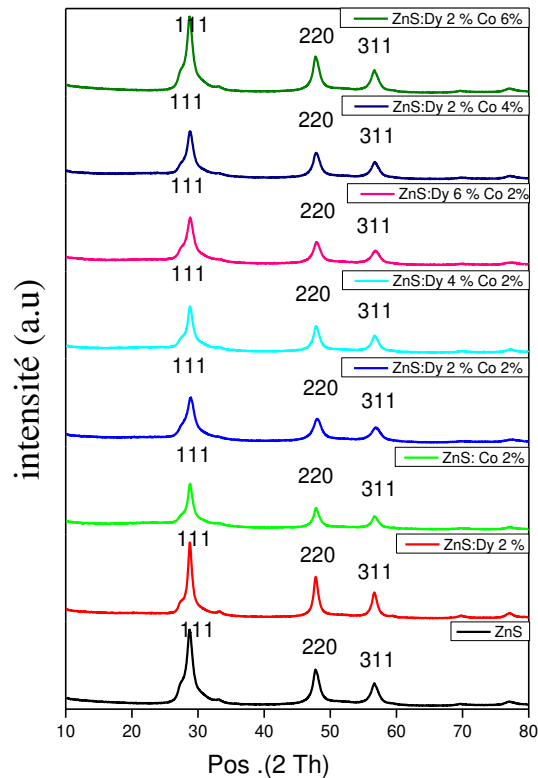


Figure 2-21 : spectre DRX des NPs ZnS : Dy et Co.

Les spectres montrent que nous sommes toujours sur la structure cubique du ZnS blende sans aucune phase secondaire ou une présence d'impureté, ce qui confirme une fois de plus la pureté des NPs que nous obtenons avec ce mode opératoire. Donc, comme déjà fait avec le dopage Ca^{2+} précédemment, nous avons procédé à l'identification des pics en utilisant le fichier **JSPDS N° 80-0020**. D'autre part les pics de diffraction ne présentent aucun shift même avec un double dopage. Pour cette fois les ions Dy^{3+} occuperont les sites interstitiels qui sont vides dans la structure blende (comme dans le cas du Ca^{2+}).

Tandis que les ions du Co^{2+} vont substituer les ions de Zn^{2+} , Donc nous obtenons une incorporation et une substitution à la fois. Afin de mieux analyser les spectres nous avons choisi d'étudier l'évolution de chaque dopage à part. Nous commençons d'abord par le Dy^{3+} . La figure suivante présente les spectres des rayons X en fonction de l'augmentation du Dy^{3+} .

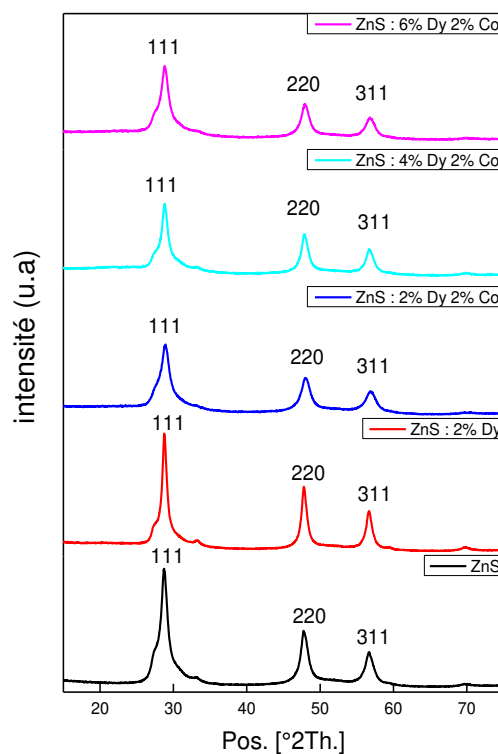


Figure 2-22 : évolution des spectres DRX en fonction de l'augmentation de Dy^{3+} .

Nous remarquons que les intensités des pics de diffraction diminuent en fonction de l'augmentation du dopage, ce qui implique que le degré de cristallinité diminue, et le taux de désordre augmente ; ce phénomène a déjà été noté dans plusieurs travaux de co-dopage [15]–[17]. Bien évidemment, les ions Dy^{3+} ne peuvent pas occuper les positions cristallographiques du Zn^{2+} dans la structure de la blende vue la différence entre la taille des ions Zn^{2+} (0,60 Å dans une coordinance 4) [9] et Dy^{3+} (0,90 Å pour une coordinance 6)[9]. De plus, les ions Dy^{3+} ne peuvent pas s'adapter à la coordinance 4 caractéristiques présentes dans la structure de la blende. Nous prenons compte de ces faits, les ions Dy^{3+} adoptent une coordinance 6 correspondant aux sites interstitiels qui sont initialement vacants dans la structure blende (sites 4d, voir [Fig. 2-23](#)). Par conséquent, les ions Dy^{3+} sont incorporés dans les positions interstitielles. Cette incorporation n'affecte pas les valeurs des paramètres de maille si nous les comparons à celles du ZnS non dopé ([tableau 2-5](#)). En raison de cette incorporation, des sites vacants sont créés dans la position 4a (sites

Zn²⁺) en raison de la proximité du Dy³⁺ comme vu précédemment avec le Ca²⁺, L'exclusion de quatre ions Zn²⁺ présents dans le voisinage d'un site Dy³⁺, trois d'entre eux situés au centre des faces et le dernier situé au sommet de la structure cubique, entraîne en fait la disparition de 1,625 ions Zn²⁺ pour un ion Dy³⁺, du fait que les ions Zn²⁺ sont partagés entre des cellules adjacentes. Ces nouveaux sites vacants de zinc sont dus au dopage Dy³⁺ et sont susceptibles de s'ajouter à celles qui existent déjà dans le cadre de la structure blende.

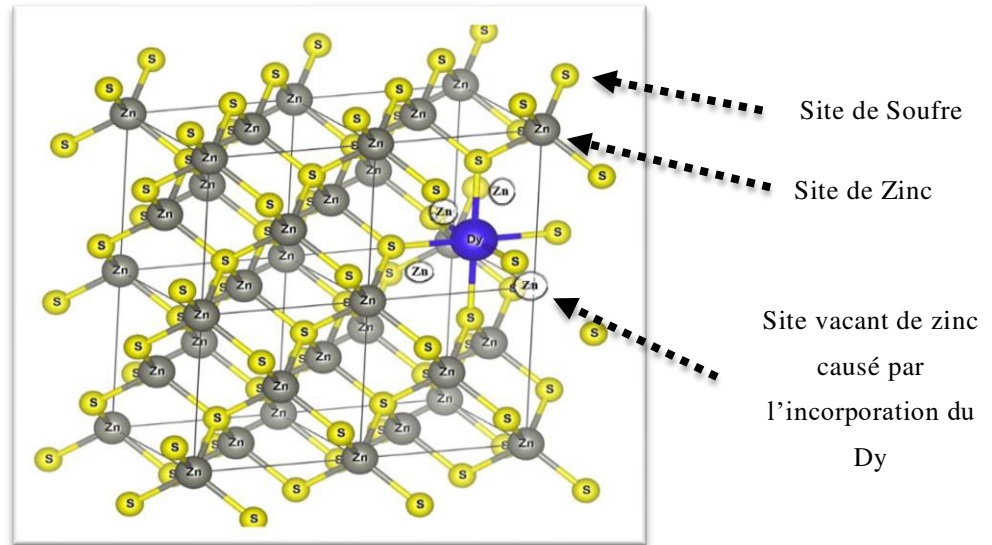


Figure 2-23 : structure cristalline du ZnS : Dy.

La taille des grains et les paramètres de maille ont été calculés à partir des formules que nous avons déjà expliquées précédemment. La taille des grains à l'échelle nanométrique était attendue, compte tenu du protocole de synthèse utilisé. Les valeurs des paramètres de maille ont été calculées et sont rassemblées dans le [tableau 2-5](#). Et les résultats des calculs ont été tracés en spectre comme nous allons le voir dans la [figure 2-24](#).

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	5.9 (1)	7.5 (1)	6.4 (1)	5.378 (2)	5.374 (2)	5.385 (2)
ZnS:Dy 2 %	10.8 (1)	10.5 (1)	9.6 (1)	5.373 (2)	5.379 (2)	5.386 (2)
ZnS:Dy 2 % Co 2%	7 (1)	7.1 (1)	6.7 (1)	5.369 (2)	5.370 (2)	5.379 (2)
ZnS:Dy 4 % Co 2%	5.7 (1)	6.1 (1)	5.8 (1)	5.359 (2)	5.357 (2)	5.366 (2)
ZnS:Dy 6 % Co 2 %	8.6 (1)	8.7 (1)	7.9 (1)	5.375 (2)	5.375 (2)	5.382 (2)

tableau 2-5 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Dy et Co en fonction de l'augmentation de Dy.

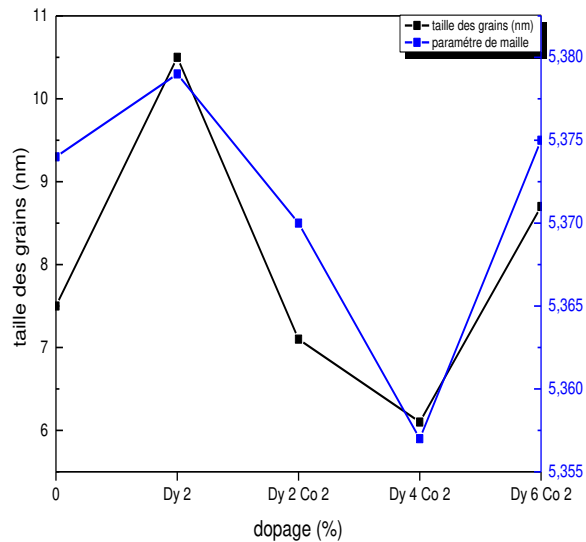


Figure 2-24 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Dy³⁺.

La taille de grain augmente à l'ajout du Dy, mais au delà de 2% elle diminue. L'incorporation du Dy dans le site vacant augmente la cristallinité, mais l'excès de dopage va créer un stress au niveau de la structure ce qui se traduit par la diminution des intensités des spectres ainsi que la diminution des tailles de grains. Pour les paramètres de maille, ils ne changent pas en fonction de l'ajout de Dy, ce qui confirme que nous sommes bien dans un phénomène d'incorporation.

De la même façon que la précédente nous procédons à l'étude du spectre DRX en fonction de l'augmentation de Co qui est présenté dans la *figure 2-25*.

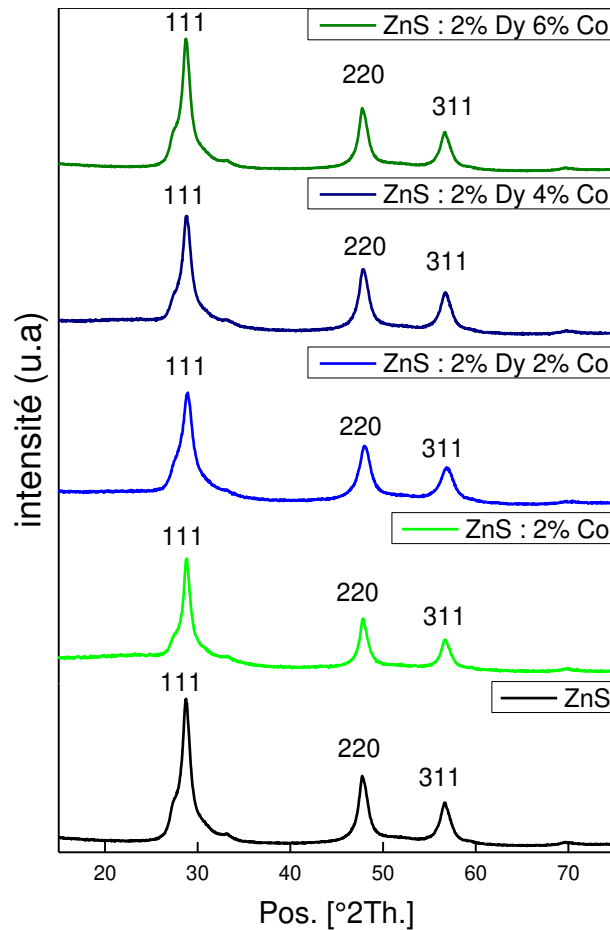


Figure 2-25 : Évolution des spectres DRX en fonction de l'augmentation de Co^{2+} .

Vu que les rayons ioniques Co^{2+} et Zn^{2+} sont presque similaires (Co^{2+} : 0.58 Å et Zn^{2+} : 0.60 Å) [9] et que les ions du cobalt peuvent être en coordinance 4, ils vont occuper les positions cristallographiques du Zn^{2+} dans la structure de la blende (sites 4a, voir [Fig. 2-26](#)). Le résultat des calculs des paramètres de mailles et de la taille de grains est présenté dans le [tableau 2-6](#).

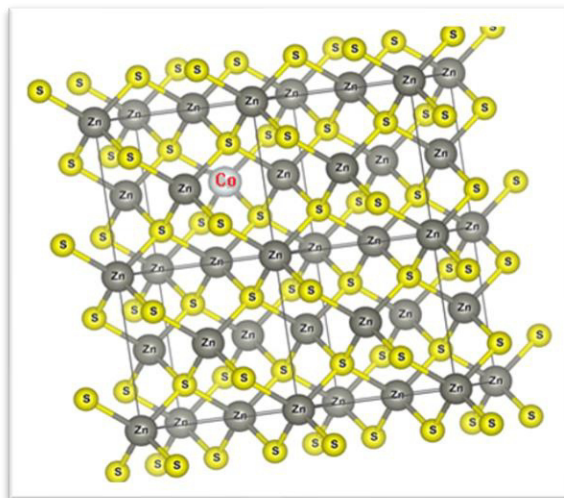


Figure 2-26 : structure cristalline du $\text{ZnS} : \text{Co}$.

Donc, comme le montre la figure, les ions Co^{2+} ont substitué le ZnS^{2+} (sites 4a, voir *Fig. 2-26*). Cette substitution n'affecte pas les valeurs des paramètres de maille si nous les comparons à celles du ZnS non dopées (*tableau 2-6*). En raison de la taille des ions du Zinc et du Cobalt qui sont presque similaires.

Le *tableau 2-6* présente les valeurs du paramètre de maille et des tailles des grains qui ont été calculés à partir des trois pics de diffraction (Le résultat des calculs est bien attendu selon le mode opératoire que nous avons utilisé).

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	5.9 (1)	7.5 (1)	6.4 (1)	5.378 (2)	5.374 (2)	5.385 (2)
ZnS: Co 2%	8.9 (1)	8.4 (1)	7.5 (1)	5.369 (2)	5.372 (2)	5.379 (2)
ZnS:Dy 2 % Co 2%	7 (1)	7.1 (1)	6.7 (1)	5.369 (2)	5.370 (2)	5.379 (2)
ZnS:Dy 2 % Co 4%	9.9 (1)	8 (1)	7.1 (1)	5.369 (2)	5.371 (2)	5.378 (2)
ZnS:Dy 2 % Co 6%	6.2 (1)	6.7 (1)	6.1 (1)	5.370 (2)	5.364 (2)	5.373 (2)

Tableau 2-6 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Dy et Co en fonction de l'augmentation de Co.

La taille des grains augmente en fonction de l'augmentation des Co^{2+} , cette augmentation peut être expliquée par le remplissage des sites vacant de zinc par Co ce qui fait diminuer le taux de défaut de structure et se traduit par une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains. Nous remarquons que les variations des paramètres de maille ne sont pas significatives et restent dans la marge d'erreur, pour la raison que la taille des ions Co^{2+} est presque similaire à celle du Zn^{2+} .

A la fin, le tableau suivant présente la variation des paramètres en fonction de l'augmentation des deux dopants en même temps.

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	5.9	7.5	6.4	5.378	5.374	5.385
ZnS: Dy 2 %	10.8	10.5	9.6	5.373	5.379	5.386
ZnS: Co 2%	8.9	8.4	7.5	5.369	5.372	5.379
ZnS: Dy 2 %, Co 2%	7	7.1	6.7	5.369	5.370	5.379
ZnS: Dy 4 %, Co 2%	5.7	6.1	5.8	5.359	5.357	5.366
ZnS: Dy 6 %, Co 2 %	8.6	8.7	7.9	5.375	5.375	5.382
ZnS: Dy 2 %, Co 4%	9.9	8	7.1	5.369	5.371	5.378
ZnS: Dy 2 %, Co 6%	6.2	6.7	6.1	5.370	5.364	5.373

Tableau 2-7 : variation des tailles et des paramètres de maille pour les NPs ZnS : Dy et Co.

Au récapitulatif les deux ions que nous avons utilisés comme dopant, l'un d'entre eux fait une substitution tandis que l'autre a fait une incorporation, à cause de

leur coordinance qui ne leur permet pas d'occuper le même environnement, et c'était exactement cela le but de ce choix, c'est à dire voir l'influence du couplage de deux dopants avec différentes propriétés et comportements dans les mêmes matériaux, ce que nous allons voir dans la partie étude des propriétés optiques.

2.4.2 Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).

Comme pour la série précédente, pour mieux comprendre le comportement structural et la stabilité des poudres, nous avons fait une analyse en fonction de la température sous atmosphère contrôlée, surtout que pour cette série nous sommes face à deux phénomènes différents (incorporation + substitution comme déjà vu au paragraphe précédent). Nous augmentons la température et la machine enregistre un spectre DRX chaque pas de 50C° pour chaque échantillon, Les résultats sont présentés dans la *figure 2-27*.

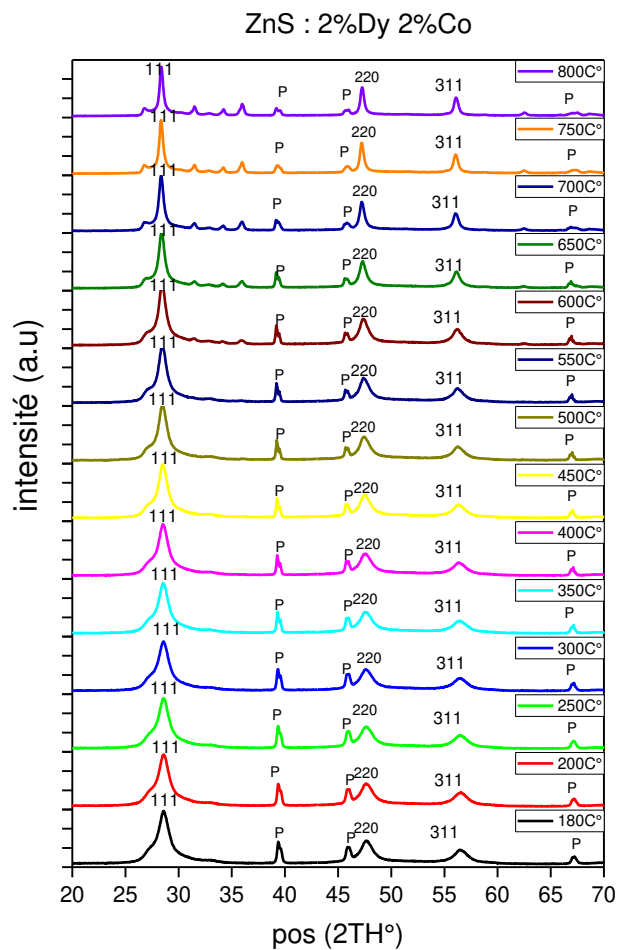


Figure 2-27 : HTK ZnS dopé 2% Dy 2%Co.

Les données de diffraction obtenues expérimentalement sont comparées avec la base de données (**JCPDF 80-0020** pour la ZnS cubique et **75-1534** pour la ZnS hexagonale) et nous constatons qu'en plus de la phase cubique, la phase wurtzite est également présente dans tous les deux échantillons au-delà de 600C° comme pour le ZnS : Ca . La *figure 2-27* montre que des pics de XRD apparaissent à des valeurs de 28.5°/ 47.6° et 56.4° en raison des réflexions des plans (111), (220) et (311) de ZnS cubique (marqué en noir). De plus, les pics XRD apparaissant à des valeurs de 27.09° et 39.41° respectivement en raison des réflexions des plans (100), et (102) de l'hexagone ZnS (marqué en bleu). La présence d'un pic dû à la phase hexagonale correspondant au plan (002) est constatée dans le pic le plus intense de phase cubique. En plus de la phase hexagonale nous avons constaté la présence d'autres plans diffractant a de très hautes températures correspondant à des traces de l'oxyde de zinc (marqué en vert) comme nous pouvons le voir dans les *figures 2-27*.

Les conditions sont les mêmes que celles que nous avons déjà vues avec la série précédente. Nous remarquons que les poudres étaient stables jusqu'à une température de 600 C° comme nous pouvons le voir sur la *figure 2-28*. C'est-à-dire les matériaux ont gardé leur structure de la blende, mais nous pouvons remarquer une petite déformation du pic correspondant au plan (111) pour les deux échantillons à partir de 600 C°.

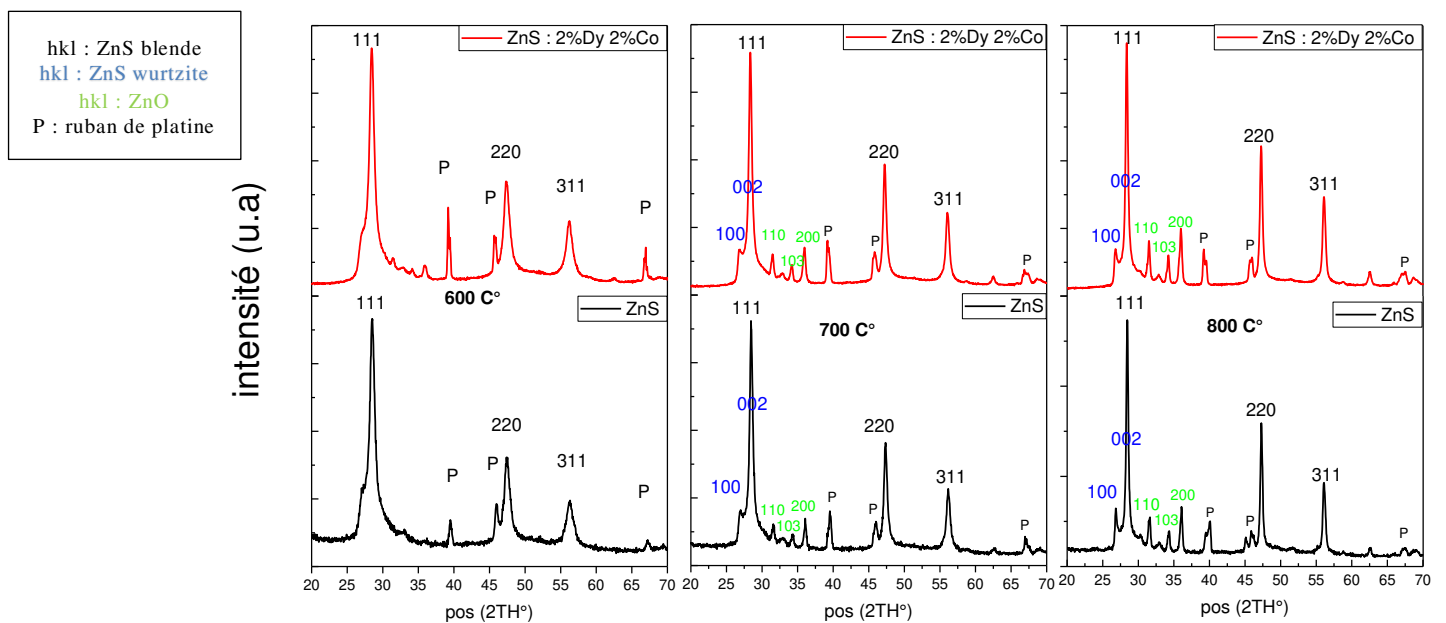


Figure 2-28 : spectre DRX ZnS pure et ZnS :2%Dy 2%Co à 600 C°/700 C°/ 800 C°.

Afin de mieux voir les déformations et faire une comparaison nous avons tracé les spectres du ZnS pur et dopé 2%Dy 2%Co aux trois températures les plus intéressantes dans ce cas (*figure 2-28*). Les principales transformations et l'apparition de phase wurtzite et les traces de l'oxyde de zinc ont déjà été expliquées précédemment, et apparemment le co-dopage n'a pas un grand effet sur le changement structural en fonction de la température, afin de mieux analyser et toujours en utilisant les formules déjà expliquées au début de ce chapitre, nous avons pu calculer les tailles des grains et les paramètres de mailles en fonction de la température comme nous allons voir dans le *tableau 2-8* et la *figure 2-29*.

Température (C°)	Taille des grains (nm)		Paramètre de maille (Å)	
	ZnS non dopé	ZnS :2%Dy 2%Co	ZnS non dopé	ZnS : 2%Dy 2%Co
25	5.9 (1)	6.4 (1)	5.384 (2)	5.390 (2)
180	6.8(1)	6.2 (1)	5.392 (2)	5.398 (3)
200	6.8 (1)	6.1 (1)	5.391 (2)	5.400 (3)
250	6.7 (1)	5.9 (2)	5.393 (2)	5.401 (3)
300	6.8 (1)	6.1 (2)	5.397 (2)	5.405 (3)
350	6.9 (1)	6.0 (2)	5.399 (2)	5.410 (4)
400	7.2 (1)	6.3 (2)	5.405 (2)	5.421 (2)
450	7.3 (1)	6.5 (2)	5.406 (2)	5.423 (1)
500	8.1 (1)	7.2 (2)	5.408 (2)	5.428 (3)
550	8.3 (1)	7.6 (1)	5.413 (2)	5.431 (1)
600	8.9 (1)	8.7 (1)	5.416 (2)	5.441 (5)
650	11.3 (2)	12.2 (9)	5.424 (2)	5.447 (6)
700	15.3 (2)	16.8 (7)	5.429 (2)	5.448 (5)
750	20.9 (3)	20.3 (5)	5.434 (2)	5.448 (2)
800	25 (3)	21.7(5)	5.435 (2)	5.448 (3)

Tableau 2-8 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS non dopées et dopées 2%Dy 2%Co.

Comme déjà vu précédemment, nous avons deux paliers importants :

- 25C°-450C° qui présente des petites variations de la taille des grains.
- 450C°-800C° qui présente des grandes variations de la taille des grains.

La variation de la taille des grains est expliquée par le phénomène d'agglomération, car l'élévation de température crée une forte agitation aux niveaux des structures alors en cherchant la stabilité, les particules font des agglomérations entre elles, ce qui se traduit en pratique par l'augmentation de la taille des grains. Nous remarquons que la taille finale des échantillons dopés est inférieure à celle du

non dopé de 3nm, ce qui nous pousse à dire que le dopage a apporté une faible résistance structurale et retarde l'agglomération par rapport au non dopé. Afin de mieux comparer la différence entre les deux échantillons nous avons tracé les variations des paramètres en fonction de la température (*figure 2-29*).

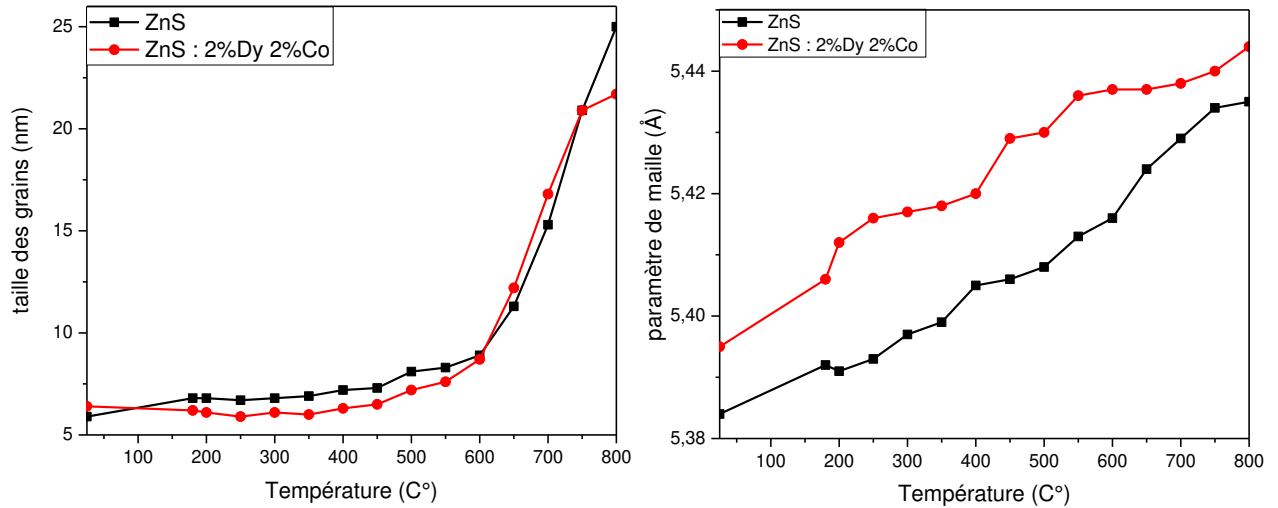


Figure 2-29 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS et ZnS : 2%Dy 2%Co. (taille des grains. / paramètre des mailles. / volume des mailles).

Comme on peut le voir sur la *figure 2-30* l'influence du dopage est minimale en ce qui concerne les changements structuraux en fonction de la température, malgré que l'introduction du Dy crée plus de défauts et de stress sur la structure.

2.4.3 Étude morphologique.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le cas du Ca^{2+} selon le mode opératoire et en comparaison avec la littérature, nous devons avoir des formes sphériques comme morphologie pour nos échantillons. Ce que nous allons vérifier dans la *figure 2-30* (A et B) qui présente les image MEB et MET des NPs.

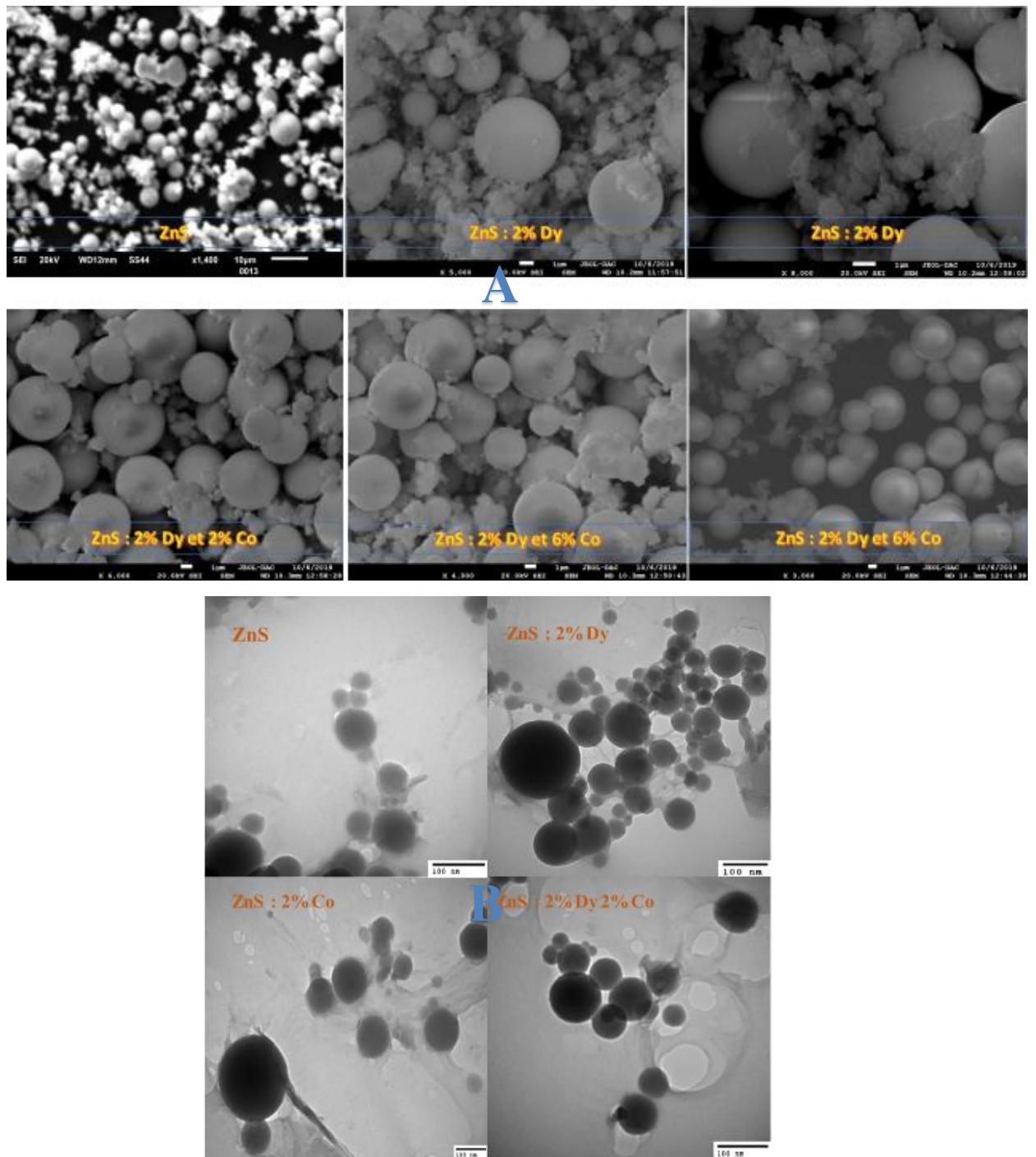


Figure 2-30 : A- image MEB des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co. B- image MET des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.

Donc, comme prévu les NPs de ZnS dopées et non dopées montrent une structure micro sphérique dans les images MEB (*figure 2-30-A*), qui est construite par autoassemblage de nanoparticules. Nous pouvons aussi constater de la figure que les structures ne présentent aucune rugosité. Pour le ZnS non dopé, le ZnS : 2% Dy et ZnS : 2% Co nous avons presque la même morphologie, la seule différence est la taille de ces agrégats qui diffèrent avec le dopage. Mais les échantillons ayant les deux dopants ensemble, comme on peut clairement voir sur la *figure 2-30-A* présentent une déformation. Pour les trois derniers échantillons, ce sont des micros chapeaux plutôt que des billes, afin de mieux les analyser nous avons essayé de les zoomer en utilisant le logiciel Image J (*figure 2-31*).

La *figure 2-30-B* confirme les résultats précédents, des morphologies sphériques mais nous ne pouvons pas voir la déformation du co-dopage comme nous l'avions vu avec le MEB ; cela est dû à la technique qui se base sur le phénomène de transmission des électrons donc on ne peut pas avoir des images en 3D. Tandis que le calcul des tailles des grains nous a permis de constater que cette dernière diminue en fonction de l'augmentation du dopage.

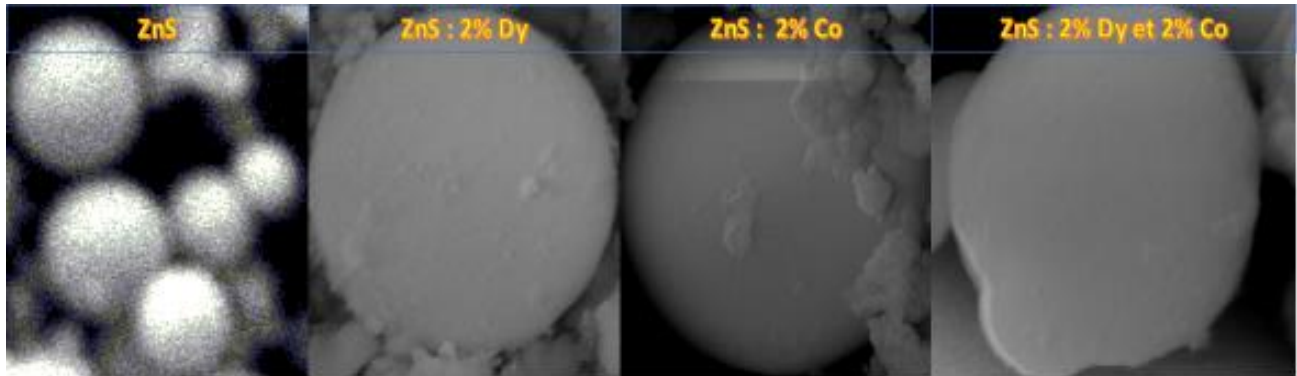


Figure 2-31 : image MEB traitée avec image J des NPs ZnS : Dy et Co.

On voit clairement sur la *figure 2-31* que la morphologie des NPs est passée d'une structure micro sphérique à des micros-citronnes dès que nous commençons le co-dopage, ce qui est très intéressant car pour le moment à notre connaissance aucune étude n'a été faite sur les changements morphologiques en fonction des dopages pour ces particules. Ce qui nous motive à continuer sur cette alternative pour le futur et peut-être faire une étude détaillée sur les changements morphologiques des nanoparticules de ZnS en fonction des dopages utilisés.

2.4.4 Spectroscopie Raman.

Afin de continuer la caractérisation sur cette série d'échantillons nous passons aux analyses Raman, ils ont été mesurés à température ambiante afin d'obtenir des informations structurales plus détaillées sur les NPs de ZnS : Dy et Co. Comme pour les caractérisations précédentes nous allons présenter les résultats en fonction de l'évolution de chaque dopant afin de mieux analyser les résultats. Les spectres des échantillons en fonction de l'évolution de Dy sont présentés à la [figure 2-32](#).

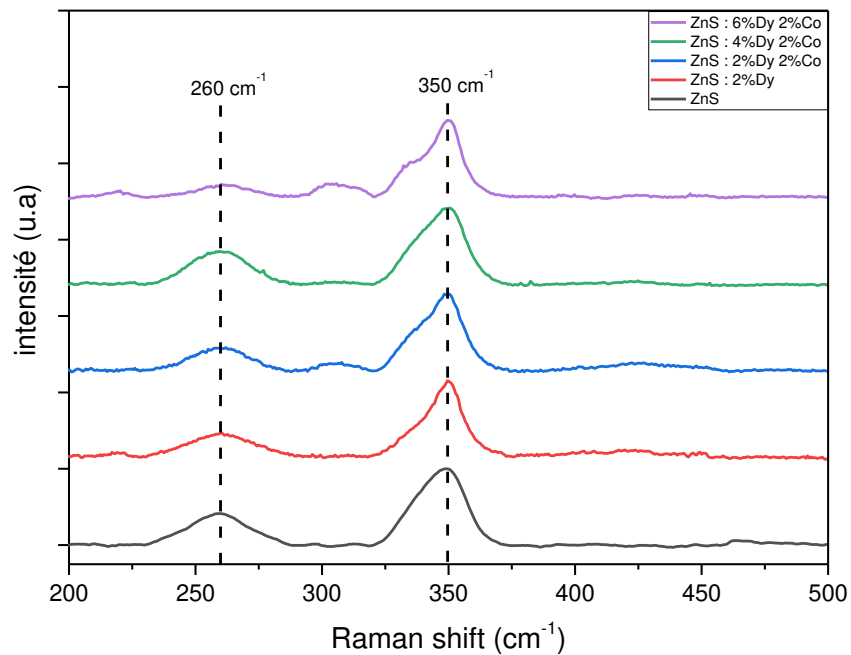


Figure 2-32 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.

Nous observons deux pics caractéristiques situés à 260 et 350 cm^{-1} . C'est le même résultat que nous avons déjà vu avec la série précédente et trouvé par **Mou Pal et al** [13]. Le petit pic à 260 cm^{-1} peut être attribué au mode optique transversal du premier ordre alors que le pic relativement intense et large apparaissant à 350 cm^{-1} est attribué au mode optique longitudinal du premier ordre du ZnS cubique [14]. Nous remarquons l'apparition de deux autres bandes à l'ajout du cobalt que nous allons mieux expliquer avec les spectres suivants mais le dysprosium n'a pas d'effet sur les spectres. Sauf que L'interaction entre les atomes Dy^{3+} et le ZnS diminue la cristallisation, ce qui se traduit par la réduction de l'intensité maximale des spectres RAMAN. Cet effet du Dy a déjà été rapporté par **Mohamed Zikriya and all** [18] et **K. Pillai and all**[19].

Après avoir vu l'effet du Dy nous passons aux cobalts. Les résultats en fonction de l'évolution de Co sont présentés dans la *figure 2-33*.

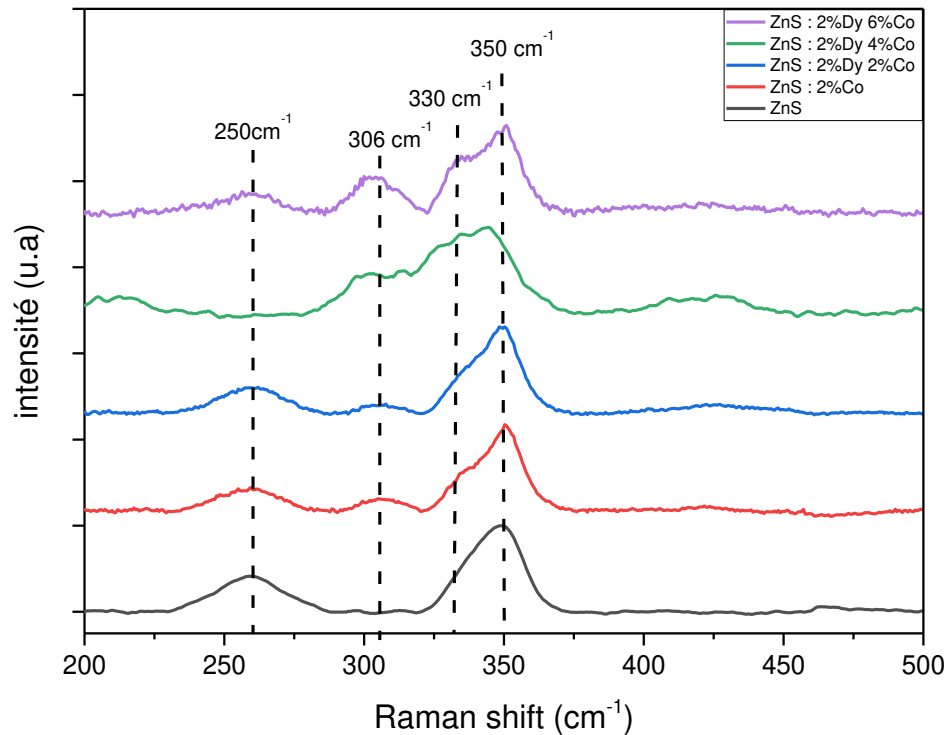


Figure 2-33 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Dy et Co.

L'analyse des spectres nous permet de voir qu'en plus des deux bandes de ZnS (déjà vu et expliqué), nous avons deux modes supplémentaires à 306 cm^{-1} et 330 cm^{-1} . Ces derniers ne peuvent pas provenir de CoS, car aucune phase de CoS cristallin n'a été observée par la DRX, donc la seule possibilité d'après les travaux de **Chong Bi and all**[20], qui ont étudié les NPs de ZnS dopées Co, et que les ions dopant induisent de nouveaux défauts Raman. Les intensités relatives de ces nouveaux pics augmentent avec l'augmentation du contenu en Co, qui a été approuvé par l'intensité accrue de ces deux pics supplémentaires comme le montre la figure, cela peut être la bonne explication en fonction des résultats précédents.

2.5 Caractérisation des NPs de ZnS co-dopées Samarium et Argent.

2.5.1 Diffraction des rayons X.

Les spectres de diffraction des rayons X des NP ZnS non dopés et co-dopées au Sm et Ag sont présentés à la *figure 2-34*. Les synthèses ont été réalisées selon le même mode opératoire précédent.

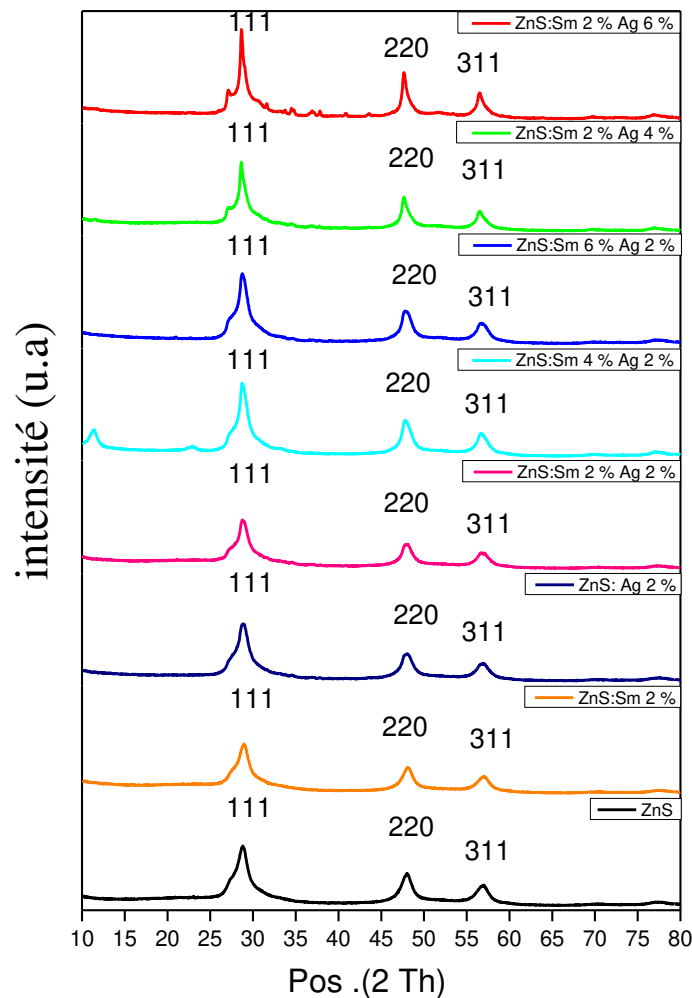


Figure 2-34 : spectre de DRX des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag.

Comme pour les deux cas précédents, nous sommes toujours sur la structure cubique zinc blende, et cette fois, contrairement aux deux précédentes séries, lorsque nous augmentons le taux de dopage de l'Ag⁺, des pics correspondant à des plans de diffraction d'une phase secondaire commencent à apparaître sur le spectre. Sinon aucune trace d'impuretés et les pics ne présentent aucun shift. Pour cette fois les ions Sm³⁺ et Ag⁺

occupèrent les sites interstitiels qui sont vides dans la structure blende (comme dans le cas du Ca^{2+} et Dy^{3+}). Donc nous avons une double incorporation et non une substitution. Afin de mieux analyser les spectres, nous avons choisi d'étudier l'évolution de chaque dopage à part. Nous commençons d'abord par le Sm^{3+} . La *figure 2-35* présente les spectres des rayons X en fonction de l'augmentation du Sm^{3+} .

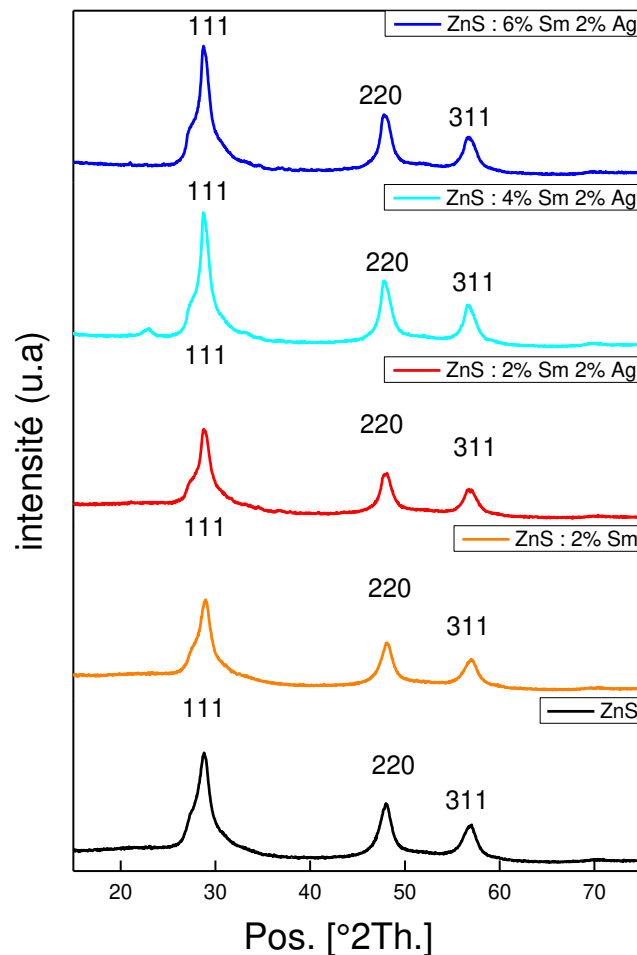


Figure 2-35 : spectre DRX des NPs ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'augmentation de Sm^{3+} .

La comparaison et l'identification des pics se fait toujours de la même façon. Comme pour la série précédente nous remarquons que les intensités des pics de diffraction diminuent en fonction de l'augmentation du dopage, ce qui peut être traduit par la diminution du degré de cristallinité, et l'augmentation du taux de désordre.

Comme pour le Dy^{3+} et le Ca^{2+} les ions Sm^{3+} ne peuvent pas faire une substitution des ions Zn^{2+} dans la structure de la blende vue la différence entre la taille des ions Zn^{2+} (0,60 Å dans une coordinance 4) [9] et Sm^{3+} (0,96 Å pour une coordinance 6) [9]. De plus, les ions Sm^{3+} ne peuvent pas accepter la coordinance 4.

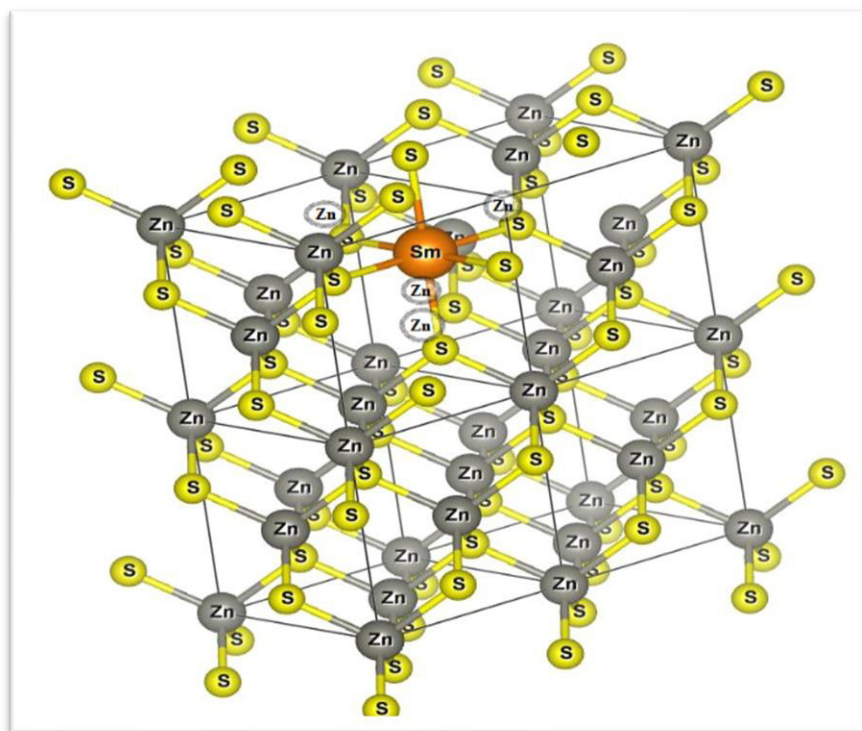


Figure 2-36 : structure cristalline du ZnS : Sm.

Donc, les Sm^{3+} sont incorporés dans les positions interstitielles dans la structure blende (sites 4d, voir *Fig 2-36.*) qui sont initialement vacantes, vu qu'ils adoptent une coordinance 6. Cette incorporation n'affecte pas les valeurs des paramètres de maille si on les compare à celle du ZnS non dopé (voir *tableau 2-9*). Mais par contre elle crée de nouveaux sites vacants comme nous l'avons expliqué dans le cas du Dy^{3+} et Ca^{2+} .

Le tableau suivant résume les résultats du calcul des paramètres de maille et des tailles des grains. Et pour bien voir ces résultats nous l'avons tracé et présenté dans la *figure 2-37*.

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	5.9 (1)	7.5 (1)	6.4 (1)	5.378 (2)	5.374 (2)	5.385 (2)
ZnS: Sm2%	4.9 (1)	6.1 (1)	5.9 (1)	5.359 (2)	5.351 (2)	5.361 (2)
ZnS: Sm2% Ag2 %	5.5 (1)	6.4 (1)	5.6 (1)	5.364 (2)	5.360 (2)	5.368 (2)
ZnS: Sm4% Ag2 %	6.1 (1)	6.7 (1)	6.1 (1)	5.364 (2)	5.366 (2)	5.375 (2)
ZnS: Sm6% Ag2 %	4.5 (1)	6.5 (1)	5.7 (1)	5.371 (2)	5.365 (2)	5.374 (2)

Tableau 2-9 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Sm et Ag en fonction de l'augmentation de Sm.

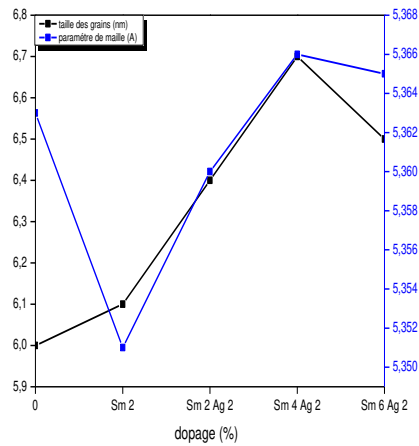


Figure 2-37 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Sm^{3+} .

la variation des paramètres de maille reste dans la marge d'erreur, et pour l'ion Sm^{3+} même la variation de la taille des grains reste très minimale et non significative. Pour le dopage Ag^+ lorsqu'en augmente le taux, des pics correspondant à des plans de diffraction d'une phase secondaire commence à apparaître sur le spectre comme nous le voyons clairement sur la [figure 2-38](#).

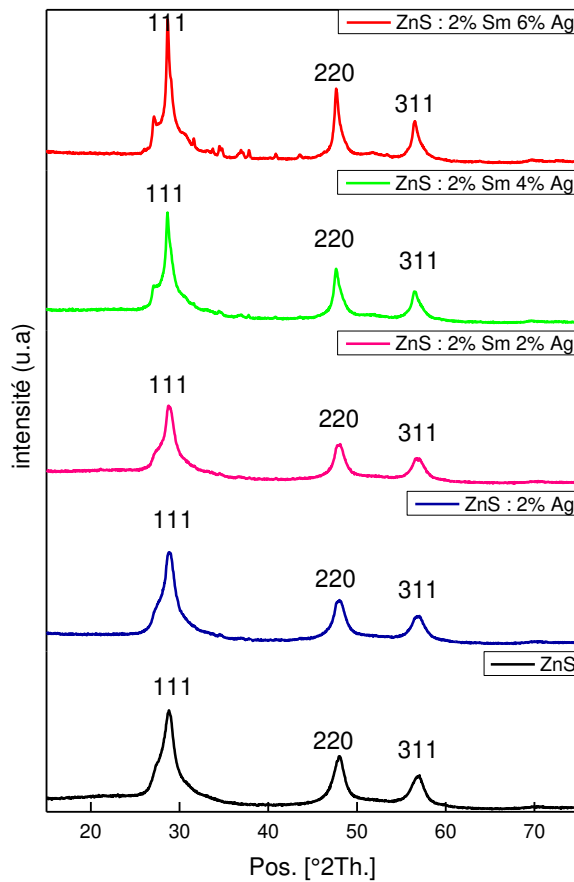


Figure 2-38 : spectre DRX des NPs $ZnS : Sm$ et Ag , en fonction de l'augmentation d' Ag^+ .

Après identification des pics à partir de la comparaison avec le fichier de la base de données, nous avons constaté que nous sommes toujours sur la structure zinc blende. Et vu que la taille de l'ion Ag^+ est trop grande (1.15 Å pour une coordinance 6) [9] à comparer avec celle du Zinc, les Ag^+ sont incorporés dans les positions interstitielles dans la structure blende (sites 4d, voir *Fig.2-38*).

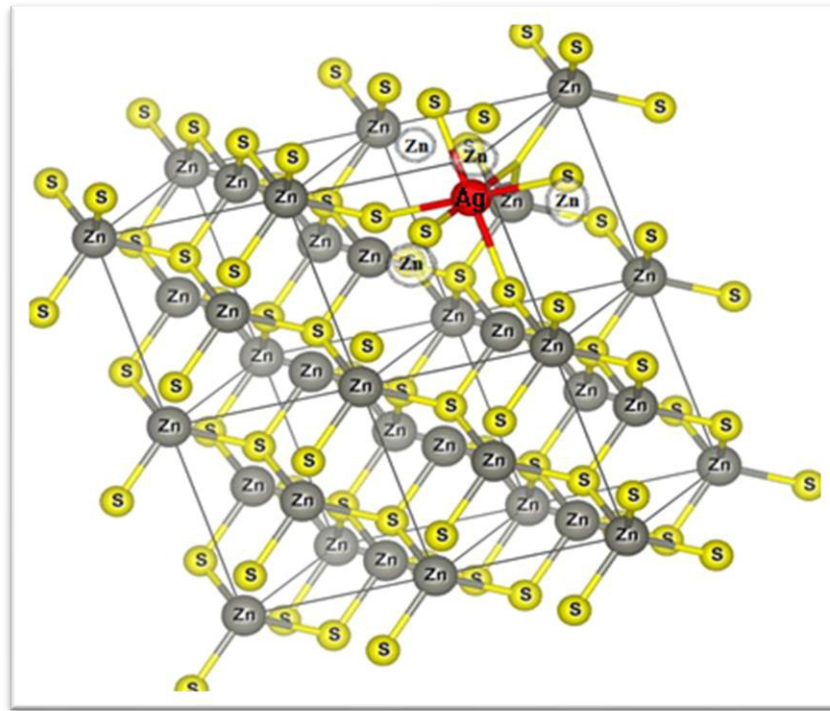


Figure 2-39 : structure cristalline du ZnS : Ag.

Donc les Ag^+ sont bien incorporés dans les sites vacants de la structure (*figure 2-39*). C'est-à-dire qu'on est dans le même cas des séries précédentes. Mais il nous reste toujours les nouveaux pics de diffraction qui apparaissent dans les taux de dopage élevé d' Ag^+ . Afin de les identifier nous procédons à une recherche en fonction de ces pics dans la base de données. Les résultats sont présentés dans la *figure 2-40* :

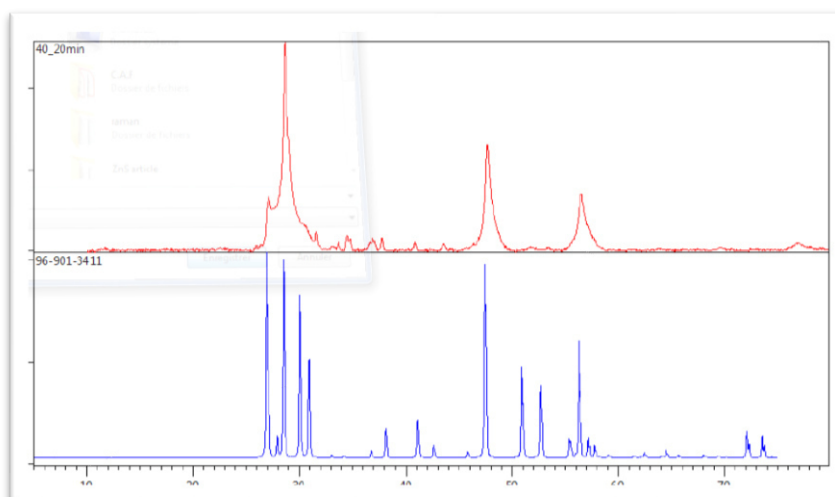


Figure 2-40 : comparaison du spectre de l'échantillons ZnS : 2% Sm et 6% Ag avec le fichier JCPDF N° 96-901-3411.

la comparaison nous a permis d'identifier les nouveaux pics qui sont en vérité les plans diffractants de la structure wurtzite-15R. connus sous la formule chimique : $Zn_{15}S_{15}$, et appartenant au groupe d'espace : R3m N° 160. A partir des données du fichier nous avons dessiné la structure a fin d'essayer de mieux comprendre ce qui s'est passé.

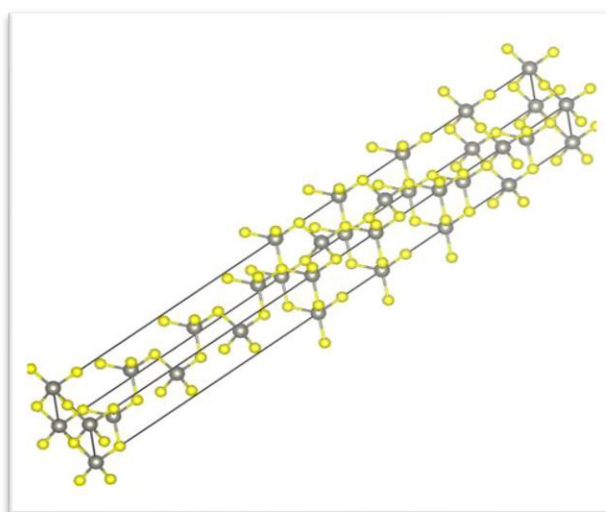


Figure 2-41 : structure cristalline ZnS wurtzite-15R.

Cette structure est apparue à cause des grandes pressions exercées par les dopants (taille des ions surtout Ag^+) sur la structure, où ils seront en compétition pour incorporer les sites vacants. Lors de l'augmentation du taux de dopage de l'argent cela va étendre la longueur de la structure pour que les atomes d'argent puissent s'installer et peut-être occuper la même maille avec des atomes de samarium (*fig2-42*) ce qui était impossible avec le zinc blende mais réalisable avec le polytype 15R.

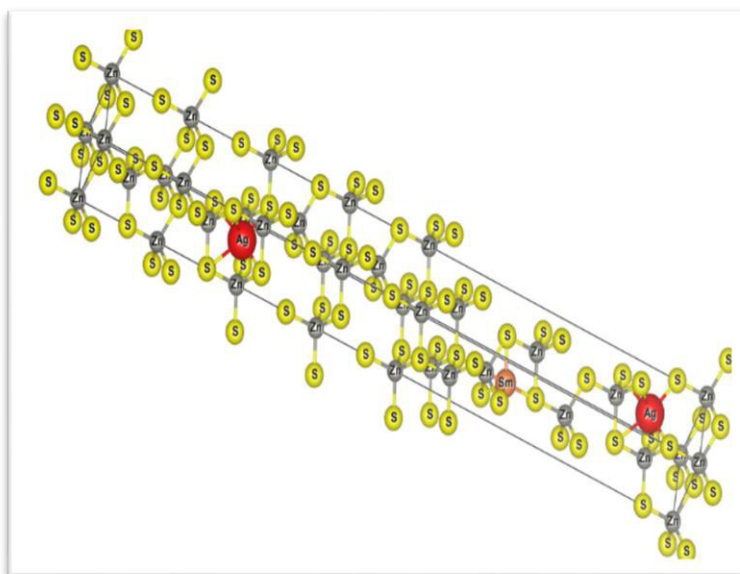


Figure 2-42 : structure cristalline ZnS wurtzite-15R : Sm et Ag.

En considérant seulement la structure de la blinde nous avons fait le calcul des paramètres de maille et la taille de grain, vu que les pics correspondant au plan diffractant du polytype sont très peu intenses et delà cela ne nous permet pas de faire des calculs. Les résultats sont présentés dans le *tableau 2-10* et tracés dans la *figure 2-43* sous forme de spectre pour mieux voir la variation.

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	5.9 (1)	7.5 (1)	6.4 (1)	5.378 (2)	5.374 (2)	5.385 (2)
ZnS: Ag2%	4.2 (1)	4.8 (1)	4.5 (1)	5.360 (2)	5.359 (2)	5.368 (2)
ZnS: Sm2% Ag2%	5.5 (2)	6.4 (1)	5.6 (1)	5.364 (2)	5.360 (2)	5.368 (2)
ZnS: Sm2% Ag4%	6.4 (3)	8.7 (2)	6.9 (1)	5.384 (2)	5.385 (2)	5.392 (2)
ZnS: Sm2% Ag6%	11.1 (3)	12.2 (2)	9.8 (1)	5.383 (2)	5.387 (2)	5.392 (2)

Tableau 2-10 : variation des tailles des grains et des paramètres de maille du ZnS : Sm et Ag en fonction de l'augmentation d'Ag.

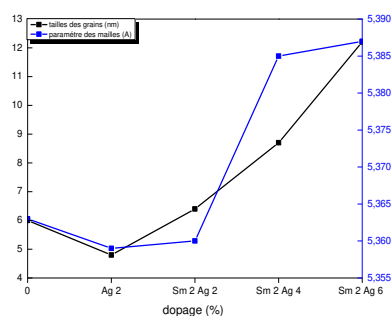


Figure 2-43 : variation de la taille des grains et du paramètre de maille en fonction de l'augmentation du Ag⁺.

La variation des paramètres reste dans la marge d'erreur, alors que la taille des grains augmente en fonction de l'augmentation du dopage de Ag^+ comme nous pouvons le constater à partir du tableau et des spectres.

A la fin, le *tableau 2-11* résume les calculs des paramètres de maille et de la taille des grains on fonction des deux dopages en même temps.

Échantillon	Tailles des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ZnS	4.5	6	5.6	5.387	5.363	5.371
ZnS: Sm2%	4.9	6.1	5.9	5.359	5.351	5.361
ZnS: Ag2%	4.2	4.8	4.5	5.360	5.359	5.368
ZnS: Sm2% Ag2%	5.5	6.4	5.6	5.364	5.360	5.368
ZnS: Sm4% Ag2%	6.1	6.7	6.1	5.364	5.366	5.375
ZnS: Sm6% Ag2%	4.5	6.5	5.7	5.371	5.365	5.374
ZnS: Sm2% Ag4%	6.4	8.7	6.9	5.384	5.385	5.392
ZnS: Sm2% Ag6%	11.1	12.2	9.8	5.383	5.387	5.392

Tableau 2-11 : variation des tailles et des paramètres de maille pour les NPs ZnS : Sm et Ag.

Nous remarquons clairement que la variation des paramètres de maille et tellement faible, et reste dans l'intervalle des erreurs de calcul, donc nous pouvons dire qu'elle est négligeable. Tandis que la taille des grains en fonction de l'augmentation des Ag^+ et vraiment significative pour cette fois (de 5.9 nm à 11.1 nm) cela peut être expliqué par la deuxième phase qui est apparue.

En résumé, pour cette troisième série nous avons fait l'étude de deux incorporations dans la structure du zinc blende, et nous avons vu que le dopage a des grandes teneurs de Ag^+ et en présence de Sm^{3+} provoque l'apparition d'une phase secondaire qui est le polytype wurtzite-15R. Nous allons donc nous trouver avec un échantillon biphasé, cela peut nous permettre d'avoir une meilleure propriété optique, ce que nous allons voir dans le chapitre suivant (chapitre 3 : étude des propriétés optiques).

2.5.2 Analyse en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée (HTK).

Comme pour la série précédente afin de suivre les changements structuraux nous procédons à une analyse HTK. Nous utilisons les mêmes conditions que nous avons déjà vues précédemment. Les résultats sont présentés dans la *figure 2-44*. Nous remarquons que plus les pics de ZnS blende et wurtzite, ainsi que ceux correspondant aux traces de l'oxyde de Zinc nous constatons la présence des pics correspondant à la structure polytype 15-R du Zinc que nous avons déjà expliquée dans la partie précédente.

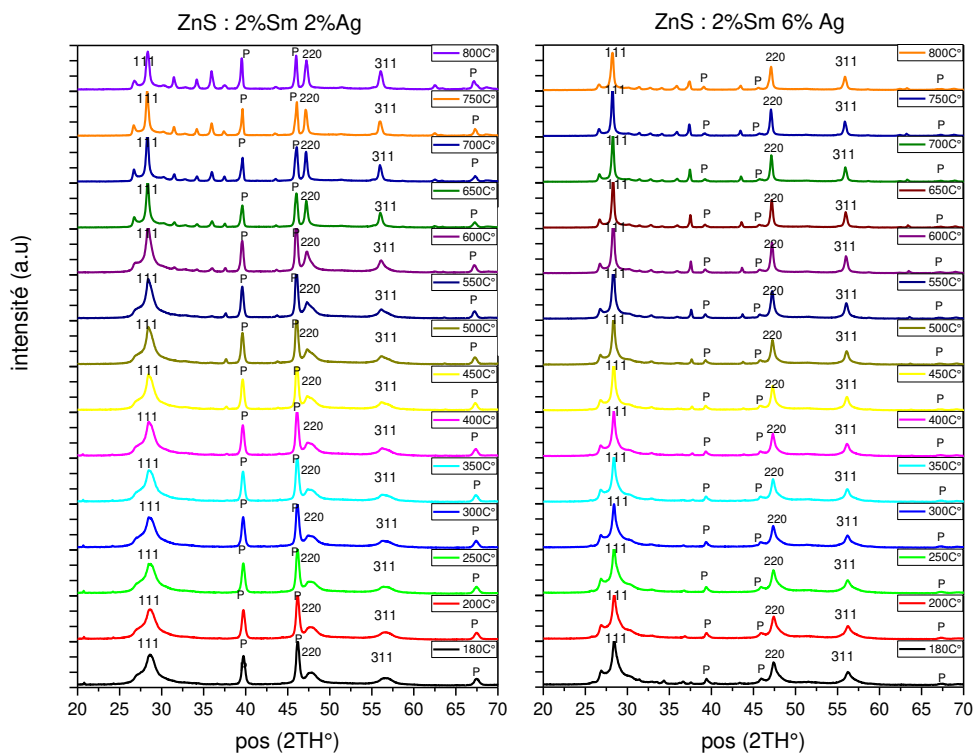


Figure 2-44 : HTK ZnS dopées 2%Sm 2%Ag et 2%Sm 6%Ag.

Nous remarquons que les poudres étaient stables jusqu'à une température de 600 C° comme en peut le voir sur la *figure 2-44*. Donc, à cette température le changement structural commence. Afin de mieux voir l'évolution, nous avons tracé les DRX des NPs non dopés, dopés 2%Sm 2%Ag et 2%Sm 6%Ag (*figure 2-45*) aux températures de 600C° 700C° et 800C°.

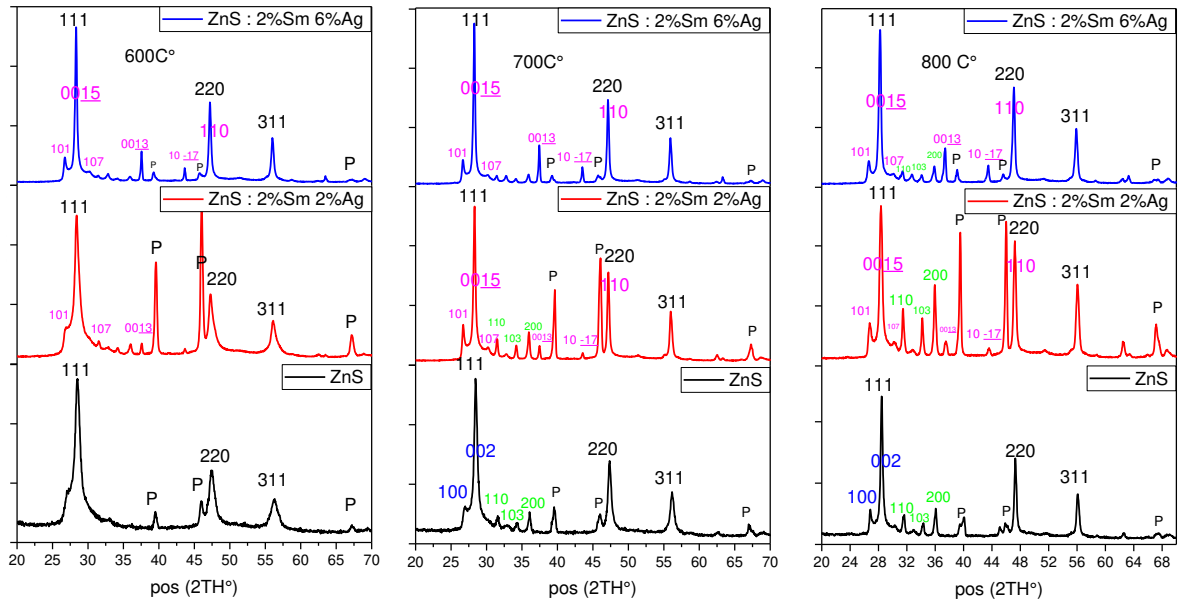


Figure 2-45 : spectre DRX ZnS pure et ZnS :2%Sm 2%Ag et ZnS :2%Sm 2%Ag a 600 C°/700 C°/ 800 C°.

Rappelons que pour cette série d'échantillons nous sommes face un phénomène de double incorporation, ce qui a conduit à l'apparition du polytype 15-R (ces plans diffractant sont représentés en rose). Donc, pour l'échantillon dopé 2%Sm 2%Ag nous voyons clairement qu'à partir de 600C° d'autres pics correspondant au polytype commencent à apparaître et a 800C° nous sommes sur une biphasé entre la blinde et le polytype. Tandis que pour le 2%Sm 6%Ag l'augmentation de la température n'a aucun effet flagrant sur la structure, cela est dû au fait que le polytype existe déjà à température ambiante pour ce dopage, de ce fait l'augmentation favorise le passage de la blinde vers le polytype. Ensuite pour mieux comprendre ces changements nous faisons un calcul des tailles des grains et des paramètres de maille. les résultats sont présentés sur le [tableau 2-12](#).

Température (C°)	Taille des grains (nm)			Paramètre de maille (Å)		
	ZnS non dopé	ZnS:2%Sm 2% Ag	ZnS:2%Sm 6% Ag	ZnS non dopé	ZnS:2%Sm 2% Ag	ZnS :2%Sm 6% Ag
25	5.6 (1)	5.6 (4)	9.8(2)	5.6 (1)	5.6 (4)	5.412(1)
180	6.8(1)	5.6 (3)	9.2(2)	6.8(1)	5.6 (3)	5.421(1)
200	6.8 (1)	5.4 (1)	8.6(2)	6.8 (1)	5.4 (1)	5.418(1)
250	6.7 (1)	5.0 (6)	9.8(2)	6.7 (1)	5.0 (6)	5.421(1)
300	6.8 (1)	5.5 (2)	9.4(1)	6.8 (1)	5.5 (2)	5.424(1)
350	6.9 (1)	5.2 (4)	13.2(2)	6.9 (1)	5.2 (4)	5.425(1)
400	7.2 (1)	5.5 (2)	13.5(2)	7.2 (1)	5.5 (2)	5.427(1)
450	7.3 (1)	5.3 (1)	14.5(2)	7.3 (1)	5.3 (1)	5.428(2)
500	8.1 (1)	6.0 (1)	18.7(2)	8.1 (1)	6.0 (1)	5.429(2)
550	8.3 (1)	6.4 (1)	20.7(2)	8.3 (1)	6.4 (1)	5.436(2)
600	8.9 (1)	11.1 (1)	26.4(2)	8.9 (1)	11.1 (1)	5.439(1)
650	11.3 (2)	21.4 (9)	29.5(2)	11.3 (2)	21.4 (9)	5.444(1)
700	15.3 (2)	23.5 (7)	29.3(2)	15.3 (2)	23.5 (7)	5.447(1)
750	20.9 (3)	23.8 (5)	31.2(2)	20.9 (3)	23.8 (5)	5.452(2)
800	25 (3)	27.0(5)	30.0(2)	25 (3)	27.0(5)	5.452(2)

Tableau 2-12 : taille des grains et paramètre des mailles des NPs de ZnS, ZnS : 2%Sm 2%Ag et 2%Sm 6%Ag.

Contrairement aux résultats précédents cette fois à 800C°, nous voyons clairement que la taille des grains est plus grande que celle des échantillons non dopés. Cette augmentation est expliquée pour le 2%Sm 2%Ag comme passage de la blinde vers le polytype 15-R. Tandis que pour le 2%Sm 6%Ag la température favorise le passage vers le polytype vu qu'il existe déjà à température ambiante. Afin de mieux voir les résultats du tableau, nous avons tracé ces derniers dans la *figure 2-46*.

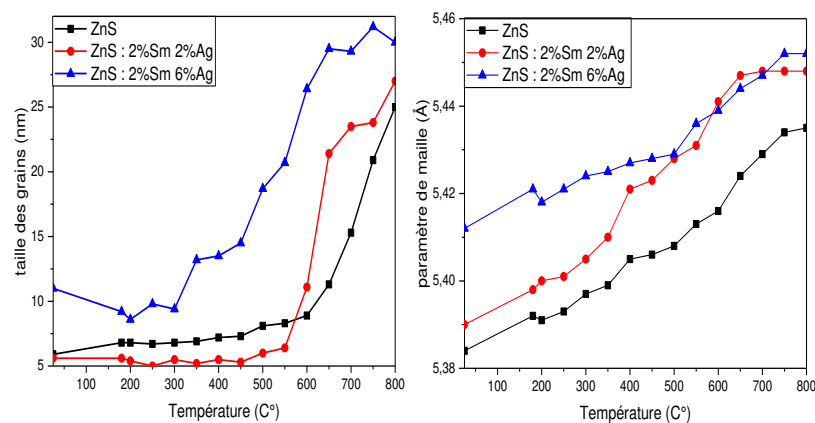


Figure 2-46 : spectres comparatifs des variations des paramètres entre ZnS, ZnS : 2%Sm 2%Ag et ZnS : 2%Sm 6%Ag. (taille des grains. / paramètre des mailles. /volume des mailles).

Nous pouvons constater que le changement de la taille des grains est similaire pour tous les échantillons et reste dans la marge d'erreur. Cela est dû au fait que les calculs ont été faits sur le plan (311) qui correspond à la structure blinde, de ce fait malgré les bi-structures des échantillons dopés nous avons calculé seulement les

paramètres pour les blindes. Malheureusement les plans diffractés correspondant au polytype chevauchent avec ceux de la blinde ce qui nous empêche de faire des calculs sur cette dernière, malgré cela, l'évolution de la taille de grains était très significative ce qui prouve le passage structural.

2.5.3 Étude morphologique.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le cas du Ca^{2+} selon le mode opératoire et en comparaison avec la littérature nous devons avoir des formes sphériques comme morphologie pour nos échantillons.

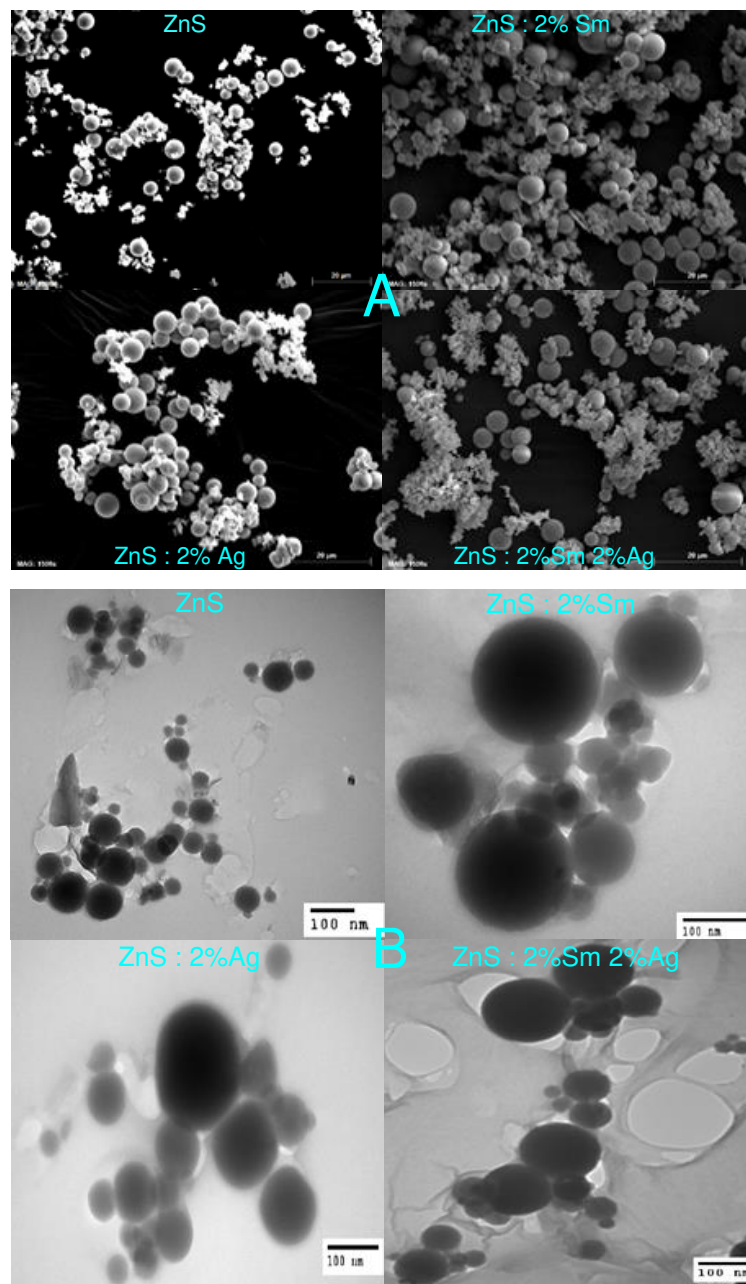


Figure 2-47 : A- image MEB des NPs ZnS : Sm et Ag et Co. B- image MET des NPs ZnS : Sm et Ag.

Les NPs de ZnS dopées et non dopées montrent une structure micro sphérique dans les images MEB (*figure 2-47-A*), nous pouvons aussi constater de la figure que les structures ne présentent aucune rugosité pour les NPs non dopées tandis qu'en fonction du dopage la surface va changer comme nous allons le voir dans la *fig.2-48*. La *figure 2-47-B* confirme les résultats du MEB est ce qui était décrit dans la littérature en fonction du mode opératoire, des morphologies sphériques mais nous ne pouvons pas voir la déformation de la rugosité de la surface en fonction du dopage. Comme dans le cas précédent du co-dopage le calcul des tailles des grains nous a permis de constater qu'elles diminuent en fonction de l'augmentation du dopage.

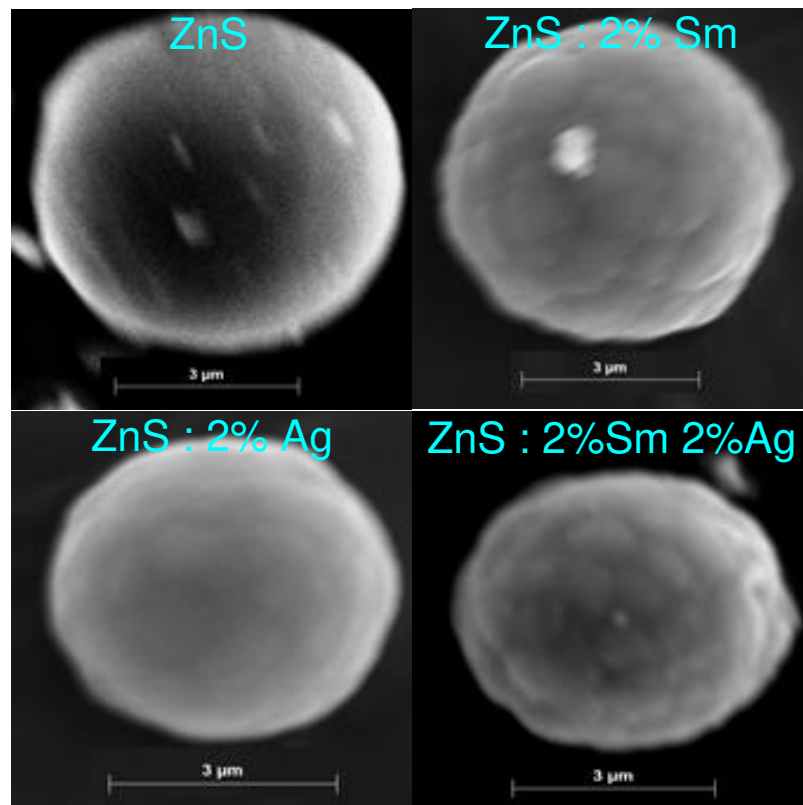


Figure 2-48 : image MEB traité avec image J des NPs ZnS : Sm et Ag.

Comme nous pouvons clairement le voir sur la *figure 2-48*, les NPs présentent une déformation de surface pour les trois derniers échantillons, car le non dopé présente une surface lisse sans aucune rugosité. Tandis que le dopage l'a rendu rugueuse et non lisse.

2.5.4 Spectroscopie Raman.

Après l'étude morphologique on passe à l'analyse RAMAN, les échantillons ont été passés dans les mêmes conditions que celles des séries précédentes, nous commençons par l'évolution de Sm^{3+} .

Les résultats sont présentés dans la *figure 2-49* :

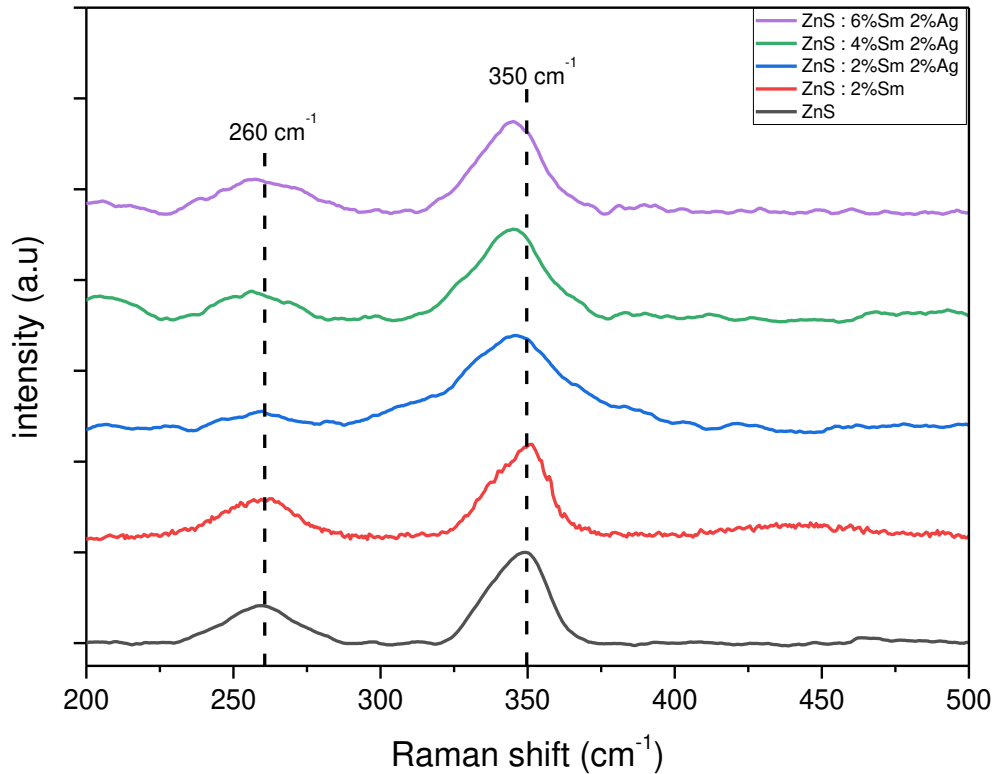


Figure 2-49 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'évolution de Sm.

L'analyse des spectres nous permet de constater la présence des deux bandes correspondant aux modes de vibration de la structure zinc blende, comme nous l'avons déjà vu et expliqué avec les séries précédentes, et aucune bande supplémentaire n'est remarquée ce qui implique que l'effet du Sm^{3+} se résume à un léger shift des bandes vers des nombres d'ondes inférieurs, qui peut être expliqué par l'effet de l'incorporation des atomes de Sm^{3+} ce même phénomène a déjà été observé avec ce dopant dans le travail de *Kravets and all*[21] , nous remarquons aussi une diminution de l'intensité que nous pouvons interpréter comme conséquence du dopage. qui diminue la qualité cristalline des poudres impliquant une diminution des intensité des spectres RAMAN, ce qui a été aussi remarqué dans les travaux de *M.A.M Ahmed and all*[22]

En deuxième lieu nous passons aux spectres en fonction de l'évolution de Ag^+ .

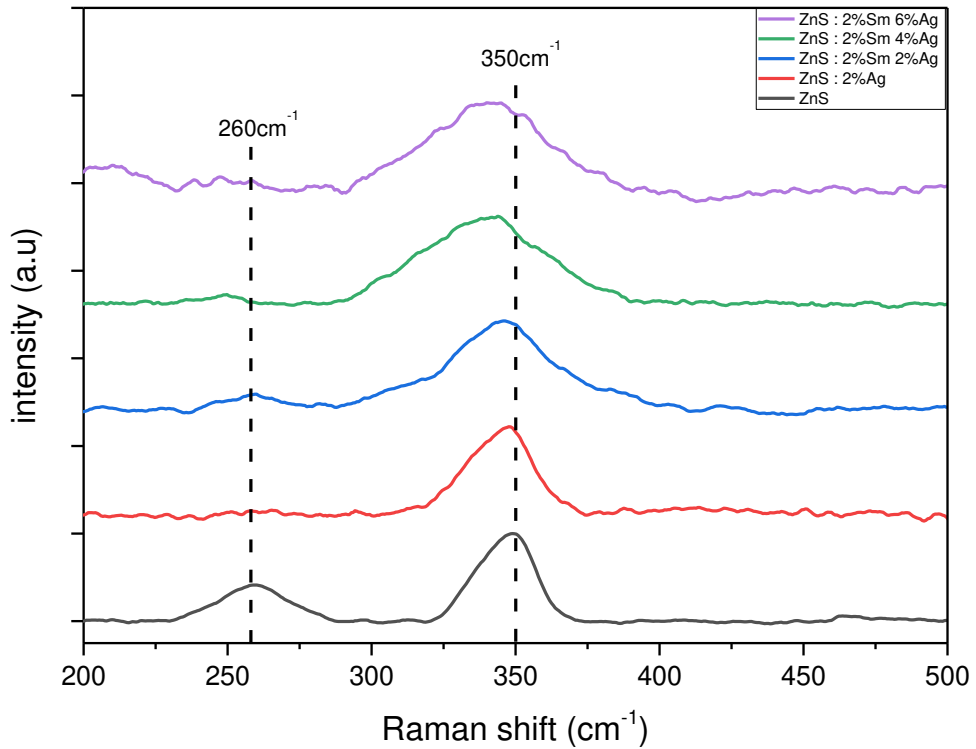


Figure 2-50 : spectres Raman des NPs ZnS et ZnS : Sm et Ag, en fonction de l'évolutions de Ag.

Pour l'évolution de Ag, nous remarquons la présence des bandes caractéristiques de structure Zinc blende, mais la première (260cm^{-1}) diminue jusqu'à disparaître à 6% de dopage cela peut être expliqué par la grande taille des ions Ag^+ (plus grande que celle des autres dopants) ce qui va induire plus de défauts [23] et diminuer encore plus la qualité cristalline jusqu'à distorsion de la structure comme nous l'avons vu dans la partie DRX. La deuxième remarque est que l'incorporation de ce dopant fait élargir considérablement la bande à 350cm^{-1} . C'est aussi dû à l'incorporation du Ag^+ , comme il a été vu dans la structure du TiO_2 [24] et ZnO [25] avec ce dopant.

Conclusion

Dans ce chapitre nous venons de présenter le mode opératoire que nous avons utilisé pour la conception des trois séries de NPs de ZnS. La première concerne un dopage au calcium, tandis que la deuxième et troisième sont des co-dopage, l'une avec un métal de terre rare en présence d'un métal de transition (Dy^{3+} et Co^{2+}) et l'autre avec un métal de terre rare en présence d'un métal noble (Sm^{3+} et Ag^+). Ainsi les différents résultats des caractérisations ont été rapportés. En premier lieu nous avons optimisé les paramètres de synthèse, dans le but d'avoir une très bonne qualité de cristallinité présentant une haute pureté et le meilleur rendement possible. On est arrivé à nos fins en fixant : une température de 180 C° , une durée de réaction de 20h, une concentration de 16 mmol et un rapport entre le précurseur de 1/2. Ces paramètres ont optimisé après plusieurs essais comme nous l'avons bien détaillé dans ce chapitre.

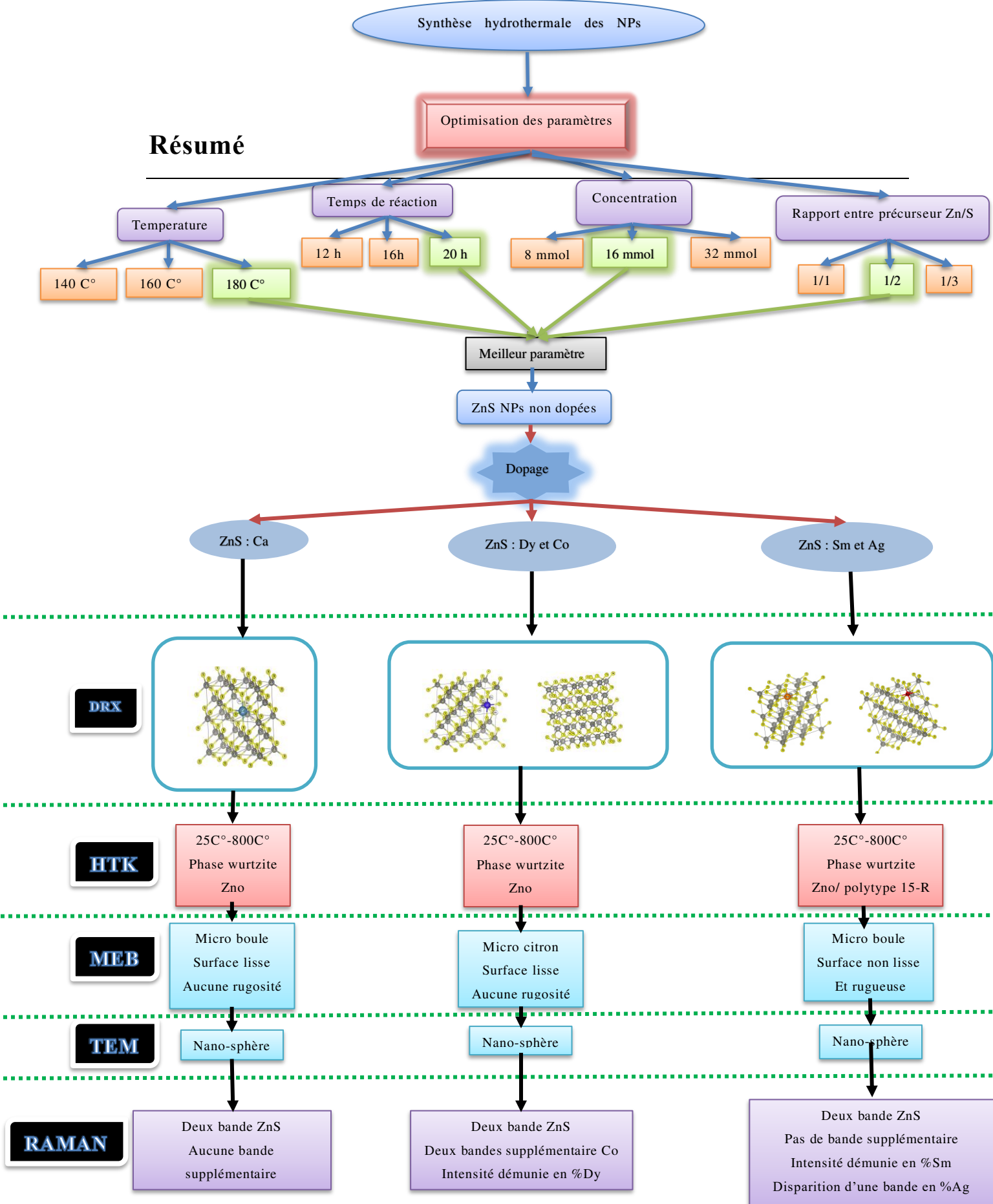
Ensuite, nous avons procédé à la caractérisation des nanoparticules dopées. D'une part la DRX, a prouvé l'efficacité du mode opératoire vis à vis de la pureté et la cristallinité des matériaux conçus et ainsi l'absence des phases secondaires sauf pour les dopages élever en Ag^+ . Mais cela peut être expliqué par la grande taille de ces ions qui infligent une dilatation en largeur de quelques mailles de la structure pour pouvoir l'incorporer. Cependant la taille des grains était en accord avec celle attendue par rapport au mode opératoire utilisé. Toutefois, nous n'avons pas vraiment noté une variation significative, cela peut être expliqué par la présence de sites vacants au sein de la structure. Ces derniers ont donc permis l'incorporation sans modification de la structure. Et le seul cas où il y a une substitution, la taille du Zn^{2+} et son substituant Co^{2+} étaient presque similaires (0.60 et 0.65) ce qui n'a pas vraiment influencer significativement les paramètres de maille. Les résultats de l'étude comparative effectuée entre ZnS et ZnS : 6% Ca, ZnS : 2%Dy 2%Co, ZnS : 2%Sm 2%Ag et ZnS : 2%Sm 6%Ag en utilisant les cellules haut température sous atmosphère inerte, ont montré que la modification structurale apparaît à 600c° (apparition du premier pic de la structure wurtzite), mais nous avons pu constater que le dopage permet d'obtenir une meilleure stabilité par comparaison des spectres et des tailles des grains à 800°C . Nous avons constaté pour la dernière série que

l'augmentation de la température pour les différents dopages favorise la conversion de la structure de la blinde vers le polytype.

L'étude morphologique avec le MEB nous a permis de mettre en évidence que les NPs de ZnS présentent des microsphères à surface lisse sans aucune rugosité, et c'est le même cas observé pour la série ZnS dopée Ca à l'exception d'une augmentation de l'agrégation en fonction du dopage, alors que pour la deuxième série le Co-dopage a provoqué une déformation des microsphères, qui sont devenues des micro-citrons. La troisième série de dopage a rendu les surfaces rigoureuses.

Grâce à la spectroscopie Raman nous avons très vite pu distinguer les deux bandes caractéristiques du ZnS, sans aucune bande supplémentaire. Ceci indique à nouveau l'efficacité du protocole de synthèse. Il est à noter que l'effet du dopage s'est limité à la diminution des intensités des pics, sauf pour le Co qui fait apparaître deux nouvelles bandes.

Les trois séries de dopage du ZnS ont été donc réalisées dans le but d'améliorer les propriétés optiques de ce dernier ; c'est dans ce sens que nous avons multiplié les phénomènes : dopage simple qui s'est traduit par une incorporation, co-dopage qui a donné lieu à une incorporation et une substitution et enfin un autre co-dopage avec une double incorporation. Le chapitre suivant va nous renseigner sur les différentes modifications des propriétés optiques dues à ces phénomènes.



Reference

- [1] Demazeau, G., "Les réactions solvothermales : implications en recherche de base et dans les procédés industriels." *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* 2, 685–692, 1999.
- [2] R. Riman, "Cristallisation hydrothermale de ceramiques," *Ann. Chim. Sci. Matér.*, vol. 27, no. 6, pp. 15–36, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0151-9107(02)90012-7.
- [3] A. Rabenau, "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, Dec. 1985, doi: 10.1002/anie.198510261.
- [4] L. S. Birks and H. Friedman, "Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening," *J. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 687–692, Aug. 1946, doi: 10.1063/1.1707771.
- [5] S. J. Xu, S. J. Chua, B. Liu, L. M. Gan, C. H. Chew, and G. Q. Xu, "Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 4, pp. 478–480, Jul. 1998, doi: 10.1063/1.121906.
- [6] M. Salavati-Niasari, M. R. Loghman-Estarki, and F. Davar, "Controllable synthesis of wurtzite ZnS nanorods through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 782–788, May 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.041.
- [7] Q. Yang, L. Xu, S. Luo, M. Chen, X. Wang, and L. Ma, "One-pot hydrothermal synthesis of ZnS/C microsphere as an electrode for reversible lithium-storage," *Mater. Lett.*, vol. 254, pp. 386–389, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.07.095.
- [8] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X. Zhang, and J.-L. Adam, "Transparent ZnS Ceramics by Sintering of High Purity Monodisperse Nanopowders," *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a-n/a, Sep. 2013, doi: 10.1111/jace.12570.
- [9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, May 1969, doi: 10.1107/S0567740869003220.
- [10] J. Gao *et al.*, "Prediction of new ZnS–CaS alloys with anomalous electronic properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 5, pp. 1246–1254, 2019, doi: 10.1039/C8TC05133J.
- [11] W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu, and Z. G. Wang, "Synthesis of shuttle-like ZnO nanostructures from precursor ZnS nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, pp. 1469–1473, Sep. 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/9/008.
- [12] G.-J. Lee and J. J. Wu, "Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review," *Powder Technol.*, vol. 318, pp. 8–22, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.05.022.
- [13] M. Pal, N. R. Mathews, E. R. Morales, J. M. Gracia y Jiménez, and X. Mathew, "Synthesis of Eu³⁺ doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization," *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 12, pp. 2664–2669, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2013.08.003.
- [14] S. Dhara, A. K. Arora, S. Bera, and J. Ghatak, "Multiphonon probe in ZnS quantum dots: Multiphonon probe in ZnS quantum dots," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 10, pp. 1102–1105, Oct. 2010, doi: 10.1002/jrs.2801.
- [15] N. F. Andrade Neto, K. N. Matsui, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, and F. V. Motta, "Study of the photocatalysis and increase of antimicrobial properties of Fe³⁺ and Pb²⁺ co-doped ZnO nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 93, pp. 123–133, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.12.034.
- [16] B. Poornaprakash, P. T. Poojitha, U. Chalapathi, K. Subramanyam, and S.-H. Park, "Synthesis, structural, optical, and magnetic properties of Co doped, Sm doped and Co+Sm co-doped ZnS nanoparticles," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 83, pp. 180–185, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.physe.2016.05.025.

- [17] H. Guendouz, A. Bouaine, and N. Brihi, "Biphase effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique," *Optik*, vol. 158, pp. 1342–1348, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.01.025.
- [18] M. Zikriya, Y. F. Nadaf, and C. G. Renuka, "Morphological and Structural Characterization of Dy 3+ doped Titanium dioxide," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 4, pp. 10805–10813, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.366.
- [19] S. K. Pillai, L. M. Sikhwivhilu, and T. K. Hillie, "Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Dy³⁺-doped nano-crystalline SnO₂," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2–3, pp. 619–624, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.12.010.
- [20] C. Bi *et al.*, "Raman spectroscopy of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 481, no. 4–6, pp. 220–223, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.09.089.
- [21] V. G. Kravets, "Photoluminescence and Raman spectra of SnO_x nanostructures doped with Sm ions," *Opt. Spectrosc.*, vol. 103, no. 5, pp. 766–771, Nov. 2007, doi: 10.1134/S0030400X07110148.
- [22] M. A. M. Ahmed, B. S. Mwankemwa, E. Carleschi, B. P. Doyle, W. E. Meyer, and J. M. Nel, "Effect of Sm doping ZnO nanorods on structural optical and electrical properties of Schottky diodes prepared by chemical bath deposition," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 79, pp. 53–60, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.02.003.
- [23] B. D. Ahn, H. S. Kang, J. H. Kim, G. H. Kim, H. W. Chang, and S. Y. Lee, "Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, p. 093701, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2364041.
- [24] T. Ali, A. Ahmed, U. Alam, I. Uddin, P. Tripathi, and M. Muneer, "Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 212, pp. 325–335, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.052.
- [25] N. V. Nghia, T. N. Trung, N. N. K. Truong, and D. M. Thuy, "Preparation and Characterization of Silver Doped ZnO Nanostructures," *Open J. Synth. Theory Appl.*, vol. 01, no. 02, pp. 18–22, 2012, doi: 10.4236/ojsta.2012.12004.

3 Chapitre III : Étude des propriétés optiques des NPs

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons détailler les propriétés optiques des NPs de ZnS que nous avons essayé de modifier et d'améliorer en utilisant différents dopages. Pour cela nous allons utiliser la photoluminescence (excitation, émission, durée de vie et rendement quantique). Mais avant d'entrer dans les détails des résultats expérimentaux nous allons tout d'abord donner un rappel sur les terres rares et leur utilisation ainsi que les propriétés de chaque dopant utilisé.

3.2 Rappel sur la Luminescence des ions des terres rares

3.2.1 Luminescence des ions de terres rares

Sous l'influence de l'excitation lumineuse avec une longueur d'onde appropriée, les ions Ln^{3+} émettent des photons. Chaque ion a une émission caractéristique, grâce à laquelle il est possible de couvrir une large gamme de spectre de l'ultraviolet à l'infrarouge. Certains ions lanthanides émettent visiblement : Eu^{3+} en rouge, Tb^{3+} en vert, Sm^{3+} en orange et Dy^{3+} en jaune. D'autres émettent dans le proche infrarouge : Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} . Ces luminescences sont caractérisées par une longue durée de vie d'états excités (μs - ms) et des bandes d'absorption et d'émissions étroites, appelées raies.

Ces propriétés ont été largement étudiées et résultent de la nature unique de l'orbite des lanthanides 4f. En effet, la luminescence Ln^{3+} implique des transitions f-f. Ces transitions sont interdites par la règle de sélection de Laporte, qui ne permet pas les transitions électroniques entre deux états avec la même parité. En fait, les transitions f-f, comme les transitions d-d dans les métaux de transition, sont interdites car elles impliquent le mouvement d'électrons sur la même orbite. Les transitions autorisées incluent la modification de la parité, comme pour les transitions f-d.

La fluorescence des ions lanthanides présente certaines caractéristiques qui en font un avantage dans leur utilisation. Premièrement, ils ont un grand décalage de

Stokes, ce qui signifie qu'il existe des bandes d'absorption bien séparées des bandes d'émission. De plus, les bandes d'émission sont très étroites, ce qui s'explique par le fait que la luminescence des lanthanides présente un comportement atomique, car elle provient de l'orbite 4f, protégée par des orbitales 5s et 6p remplies, qui sont profondément submergées.

3.2.2 Configuration électronique :

La structure électronique de ces éléments correspond à $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ (où $0 < n < 14$) résulte du remplissage des couches internes 4f. À mesure que le nombre d'électrons augmente, le rayon atomique des lanthanides diminue. Ce phénomène est appelé contraction des lanthanides et s'explique par le fait que l'orbite 4f est plus profonde que les orbitales 5s et 5p, les orbitales 4f devenant plus stables que 5d. Par conséquent, une augmentation de la charge nucléaire est visible, ce qui induit la contraction des électrons des couches 5s et 5p, et réduit ainsi le rayon. Dans le cas des ions, la configuration électronique la plus stable est obtenue par la perte de $6s^2$ électrons, suivie de 5d, ce qui conduit aux trémations Ln^{3+} configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^n$ (où $0 < n < 14$). Ce degré d'oxydation (III) est commun à tous les lanthanides et constitue la majorité des formes ioniques de ces éléments.

Les ions qui ont principalement retenu notre attention pour cette étude sont les suivants :

- Sm^{3+} : émission dans le rouge-orange vers 600 nm.
- Dy^{3+} : émission dans le rouge vers 570-585 nm.

Nous décrirons de manière plus précise les caractéristiques optiques de ces deux ions ci-après. Les choix de ces derniers ont été fait en prenant compte des spectres d'émission et d'excitation des NPs ZnS non dopée.

3.2.2.1 Transitions 4f-4f des terres rares trivalentes[2]

- Elles sont interdites en première approximation par les règles de *Laporte*. Leur efficacité d'absorption est très faible. Leur rendement d'émission est également faible mais suffisant pour pouvoir les utiliser dans l'éclairage ou la visualisation.
- Elles sont insensibles au champ cristallin. Les énergies d'absorption ou d'émission des ions Ln^{3+} ne dépendent pas (ou très peu) de matrices dans lesquelles elles sont introduites.

- Elles sont caractérisées par des spectres d'émission composés de raies très étroites conduisant à de très bonnes puretés chromatiques.

- Leur temps de déclin est de l'ordre de la microseconde.

Les cas les plus emblématiques sont l'utilisation de l' Eu^{3+} comme émetteur rouge et Tb^{3+} comme émetteur vert dans les lampes trichromatiques.

3.2.2.2 Transitions 4f-5d[2] :

- Elles se font principalement avec Ce^{3+} et Eu^{2+} dont les orbitales 5d sont positionnées à basse d'énergie.

- Elles font intervenir des orbitales externes et sont donc sensibles à l'environnement (champ cristallin) autour des terres rares.

- Elles sont autorisées par les règles de Laporte conduisant, en général, à des spectres d'émission composés de bandes larges. Elles sont utilisées aussi bien pour l'absorption de l'énergie incidente que pour l'émission de la lumière.

- Leur temps de déclin s'échelonne entre la nanoseconde et la microseconde.

Les cas les plus emblématiques sont l'utilisation de l' Eu^{2+} comme émetteur bleu (dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$) dans les lampes trichromatiques et du Ce^{3+} (dans $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) comme émetteur jaune dans les systèmes d'éclairage à base de LED (Light Emitting Diode).

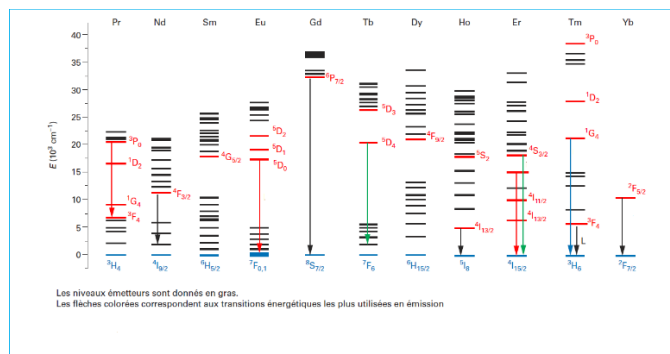


Figure 3-1 : Diagramme de Diecke donnant les énergies des niveaux 4f.[2]

3.2.2.3 Transitions de transfert de charge entre un ligand et la terre rare.

Elles sont également largement utilisées pour améliorer l'efficacité d'absorption de certaines terres rares. L'exemple le plus classique est le cas de l' Eu^{3+} dans les matrices oxydes à haute énergie d'excitation[3]–[5].

3.2.3 Luminescence des ions de terres rares insérés dans des nanoparticules

les nanoparticules dopées par des terres rares connaissent un intérêt croissant notamment pour des applications biologiques et leur utilisation spécifique pour la bio-imagerie[6]–[5]. Dans le cas des nanoparticules semi-conductrices, la longueur d'onde d'émission est déterminée en modifiant la taille des nanoparticules. Cet effet, dû au confinement quantique, décale les émissions vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la taille des nanoparticules diminue. Les modifications des propriétés de luminescence des ions de TR liées à leur incorporation dans des nanoparticules sont principalement liées aux modifications du spectre des phonons, aux changements structuraux ainsi qu'aux interactions avec la surface des particules.

3.2.3.1 Modification du spectre des phonons

La principale modification attendue pour la luminescence des ions de TR dans un nanocristal est liée au changement de la densité d'états des phonons qui affecte l'interaction électron-phonon. Le modèle de *Debye*, qui décrit les phonons dans un cristal massif, n'est pas valable à l'échelle du nanomètre[8]–[10].

3.2.3.2 Effets structuraux

Suivant les conditions de synthèse ou lors de sa croissance, la structure d'une nanoparticule peut évoluer [11]–[13]. Les ions de TR sont alors utilisés en tant que sonde structurale pour suivre ces évolutions. De même, les propriétés de luminescence des ions des terres rares permet de montrer l'influence de la taille et du procédé de synthèse sur la structure cristalline des nanoparticules [14]

Dans une autre démarche, l'insertion d'ions de TR a été mise en œuvre pour contrôler la structure cristalline. En effet, des travaux de changement de structure cristalline de cubique à hexagonale est obtenue en substituant Na^+ par Gd^{3+} dans les nanoparticules de NaYF_4 [15]

3.2.3.3 Effets de surface

Lorsque la taille des particules diminue à l'échelle nanométrique, le rapport surface/volume Augmente considérablement. Les interactions entre les ions de TR et la surface (atomes, défauts) des nanoparticules deviennent alors prépondérantes, un des mécanismes les plus connus est l'extinction de luminescence [16] . De tels effets ont aussi été mis en évidence dans des nanoparticules dans les travaux de *TIAN and all*[17] Au-delà des effets d'extinction de luminescence, la présence d'ions de TR en surface présente potentiellement un intérêt car de tels ions peuvent être dans un site de symétrie différent de celle dans le volume. Des ions placés près de la surface émettent à une longueur d'onde différente des ceux présents dans le volume des nanoparticules.[18]

3.2.4 Application comme luminophores pour l'éclairage, les écrans et le marquage

Les applications des luminophores ont réellement émergé dans les années 1970 lorsqu'il a été possible d'obtenir les terres rares avec une pureté suffisante (> 99,99 %) pour pouvoir exploiter leurs propriétés optiques. Les matériaux luminescents sont très largement utilisés dans notre vie courante que ce soit pour l'éclairage (lampes trichromatiques dites à économie d'énergie), la visualisation (écrans d'ordinateur, de télévision, à cristaux liquides ou plasma), la lecture d'un DVD (via le laser), le diagnostic de certaines maladies (radiographie X, tomographie), la fabrication d'objets (lasers)....

Les propriétés de luminescence sont principalement dues aux électrons 4f non-appariés permettant de générer trois types de transitions électroniques.

3.2.4.1 Luminophores pour la visualisation [2]

Les technologies d'écrans de visualisation ont largement évolué depuis leur invention : écrans cathodiques CRT (Cathode Ray Tube) noirs et blanc puis couleur, écrans à décharge plasma PDP (Plasma Display Panel) et enfin écrans a retro éclairage LCD (Liquide Cristal Displays) [19] ou LED (Light Emitting Diode). Dans chaque cas, des luminophores émettant dans le rouge (610 nm), le vert (520 nm) et le bleu (450 nm) sont nécessaires pour obtenir une palette de couleurs le plus large

possible. C'est dans ce domaine que les terres rares présentent un avantage important. Par exemple :

Les écrans plasma [19] utilisent les luminophores suivants : $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ pour l'émission bleue, $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ et/ou $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pour l'émission verte, et $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et/ou $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour l'émission rouge. Ils présentent une grande pureté chromatique associée à une remarquable stabilité sous excitation VUV (vacuum ultra-violet).

Les écrans LCD [19] ont tout d'abord utilisé une technologie de retro éclairage fluorescent, l'excitation principale étant issue d'un plasma de mercure générant des photons à 254 nm. Ces tubes de quelques millimètres de diamètre à haut flux d'excitation utilisés ont nécessité de mettre au point des luminophores spéciaux très résistants à la dégradation. Il s'agit de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (bleu), $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ou $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ (vert) et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (rouge). Depuis 2010, les écrans LCD utilisent un retro éclairage à base de LED blanches.

3.2.4.2 Luminophores pour l'éclairage[2]

Dans le domaine de l'éclairage, les luminophores à basses terres rares ont permis de substituer efficacement les luminophores classiques de faible qualité chromatique, permettant d'obtenir un très bon rendement de couleurs, et une durée de vie pouvant atteindre 15 000 h.

3.3 Propriété de chaque dopant utilisé :

3.3.1 L'ion Ca^{2+}

C'est un métal alcalino-terreux gris-blanc et assez dur. Il n'existe pas à l'état de corps pur dans la nature. C'est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre (plus de 3 %). Le calcium joue également un rôle très important en physiologie cellulaire, tout en étant un poison cellulaire au-delà d'une certaine dose. Le calcium a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$, La structure électronique du dernier niveau d'énergie permet la formation d'ions Ca^{2+} par perte des deux électrons $(4s)^2$ et de 2 liaisons iono-covalentes CaO. Malgré qu'il ne possède pas des propriétés photoluminescentes, le choix de ce métal a été fait pour son originalité comme dopant dans les Quantum Dots de sulfure de zinc, Mais aussi pouvoir voir les effets de changement structural sur la PL sans que le dopant lui-même intervienne sur cette dernière.

3.3.2 L'ion Co^{2+}

Le cobalt a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$. La structure électronique des derniers niveaux d'énergie $(3d)^7(4s)^2$ permet la formation d'ions Co^{2+} par perte des deux électrons $(4s)^2$ et de 2 liaisons iono-covalentes CoO. C'est un élément de transition qui forme de nombreux complexes. L'ion le plus répandu est Co^{2+} de couleur bleue, utilisé en particulier pour colorer les verres en bleu. Le choix de ce dernier incombe au fait qu'il a un rayon ionique très proche de celui du Zn, et qu'il accepte la coordinance 4 ce qui va nous permettre de faire une substitution.

3.3.3 L'ion Ag⁺

Il s'agit d'un métal de transition, l'élément chimique 47, de valence [Kr] 5s¹ 4d¹⁰, légèrement plus dur que l'or. L'atome d'argent métallique, dans son état d'oxydation neutre Ag⁽⁰⁾, est inerte chimiquement et biologiquement inactif. Au contraire, l'argent ionique au degré d'oxydation (1) (nitrate d'argent, chlorure d'argent, . . . etc) est très réactif une fois en solution. Cette réactivité est à la base de l'action antibactérienne de l'argent. Il présente deux autres états d'oxydation : Ag^(II) et Ag^(III), qui sont instables en solution aqueuse et de ce fait bien moins répandus. On retrouve l'argent présent soit sous forme d'ion monovalent avec des sulfures, sulfates, soit sous forme de complexes avec des carbonates ou des chlorures. Les sulfures d'argent ont d'excellentes propriétés PL et même l'utilisation de ce matériau comme dopant a donné de bons résultats pour l'amélioration des propriétés optiques, ce qui l'a rendu un excellent candidat pour notre étude.

3.3.4 L'ion Dy³⁺ :

Parmi les différentes terres rares, le dysprosium (Dy) joue un rôle essentiel dans la réalisation de matériaux luminescents à lumière blanche. Dy³⁺ produit un bleu intense (⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}) ou un jaune (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}). Le rapport d'intensité des deux bandes rayonnantes est inégal dans les différents hôtes en raison des transitions des niveaux ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (bleu) et ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} (jaune).

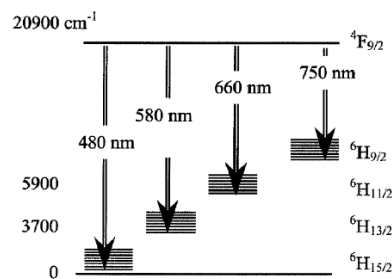


Figure 3-2 : diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Dy³⁺.

Le dysprosium est la plupart du temps présent au degré d'oxydation +3. Sa Configuration électronique est alors : [Xe] 4f⁹[20]. Le dysprosium conserve son degré d'oxydation +III, quelle que soit l'atmosphère, oxydante ou réductrice, utilisée pendant le traitement thermique. Le dopage au dysprosium, comme celui à l'yttrium, entraîne la création de pièges peu profonds.

3.3.5 L'ion Sm^{3+}

L'élément samarium a deux états d'oxydation stables : degré +2 et degré +3. L'existence de ces états d'oxydation est associée à plusieurs facteurs. L'ion Sm^{3+} représente la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^5$ [20]. Le diagramme d'énergie de l'ion Sm^{3+} est illustré à la *figure 3-3*. Sm^{3+} est un ion activateur qui émet principalement des émissions à la suite des transitions $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$). La transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ est dans la gamme 550-575 nm, la transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ dans la gamme 580-610 nm, la transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ dans la gamme 625-660 nm et la transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ dans la plage de 680-720 nm. La transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ est souvent la plus intense et donne des matériaux dopés aux ions Sm^{3+} fluorescence rouge-orange [21]-[22]. Ainsi, l'ion Sm^{3+} trouve de nombreuses applications dans le domaine de l'optique et photovoltaïque, capteur de pression, notamment dans le domaine des très hautes pressions.

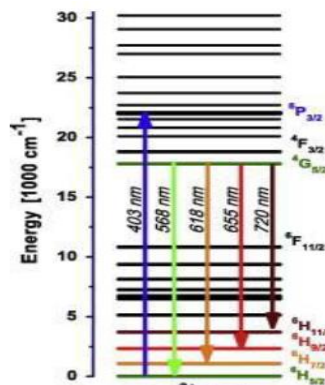


Figure 3-3 : diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} [23].

3.4 ZnS NPs dopée : Calcium

3.4.1 Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation ont été enregistrés à température ambiante dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. La *figure 3-4* montre les spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) normalisés de ZnS : x % de Ca (avec x = 0-6 mol %) contrôlant une longueur d'onde d'émission de $\lambda_{em} = 16129 \text{ cm}^{-1}$ (620 nm) correspondant au bord de la bande d'émission. Les spectres d'excitation ont été enregistrés de 20000 à 30000 cm^{-1} . Tous les spectres d'excitation sont caractérisés par une bande unique centrée à 25000 cm^{-1} (400 nm) qui correspond parfaitement à l'énergie de gap de ce semi-conducteur. De plus, nous ne constatons aucun décalage par rapport à l'ajout de Ca^{2+} .

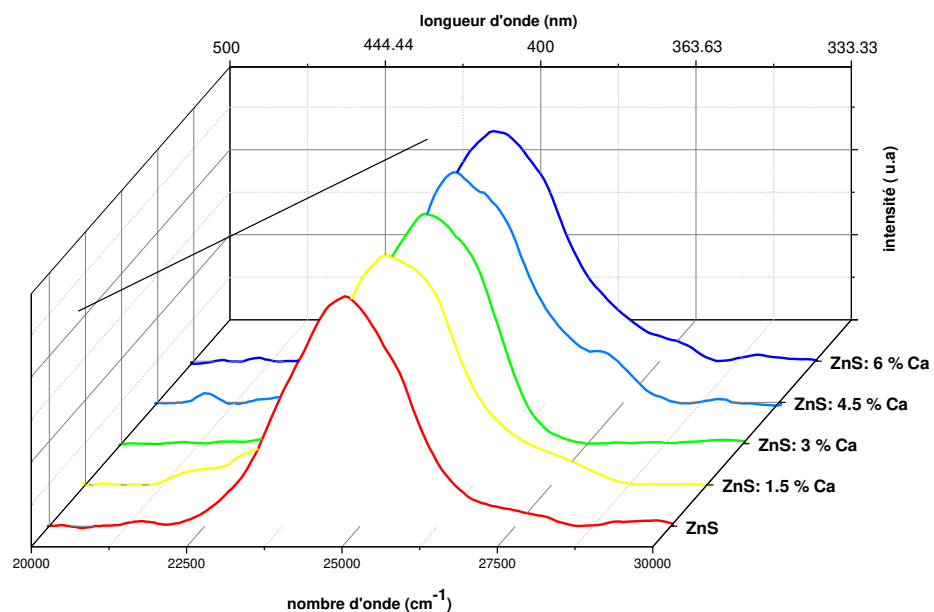


Figure 3-4 : spectres d'excitation normalisée des NPs ZnS : X%Ca.

Aucun décalage de longueur d'onde détectable n'est constaté pour cette bande d'excitation en fonction du dopage Ca^{2+} .

3.4.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) présentés à la *figure 3-5* ont été enregistrés de 16000 cm^{-1} à 24000 cm^{-1} sous excitation à 25000 cm^{-1} (400 nm) en utilisant l'affichage OPO pour tous les échantillons non dopés et dopés au Ca^{2+} . Une large bande centrée à 19048 cm^{-1} (525 nm) est observée quelle que soit la quantité d'ions dopants, dont l'intensité varie en fonction du taux de dopage.

L'origine de la luminescence a été étudiée par différents groupes pour les nanocristaux de ZnS non dopés [24]-[25] et dopés [26]-[28]. Dans notre travail, ZnS et ZnS : Ca montre une émission couvrant toute la région visible. Le Ca^{2+} est un ion alcalino-terreux et ne présente donc pas de propriétés de luminescence, mais son effet d'impureté dans les matériaux semi-conducteurs affecterait évidemment l'intensité de l'émission selon les résultats expérimentaux présentés. Ainsi, les efficacités de fluorescence des échantillons de ZnS : Ca sont plus élevées que celles des échantillons de ZnS non dopés. Les échantillons dopés au Ca^{2+} présentent une intensité d'émission de PL environ deux fois supérieure à celle de l'échantillon non dopé (voir *tableau 3-1*). En outre, l'intensité de fluorescence indiquée par les différents échantillons dopés est presque similaire.

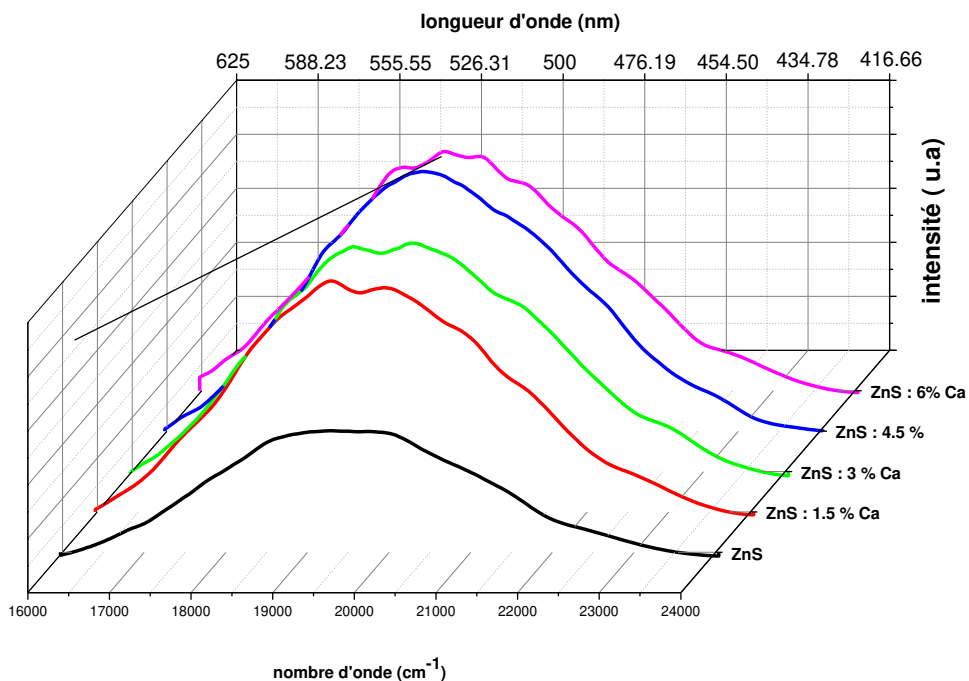


Figure 3-5 : spectre d'émission des NPs de ZnS : X% Ca.

Afin de faire une comparaison, nous avons calculé la surface des spectres. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3-1*.

Échantillons	Surface spectres PL (a.u)
ZnS	0.49
ZnS: 1.5% Ca	0.90
ZnS: 3% Ca	0.96
ZnS: 4.5% Ca	1
ZnS: 6 % Ca	0.90

Tableau 3-1 : valeur des surfaces des spectres d'émission normalisée.

D'après les résultats du calcul de la surface des spectres, nous pouvons clairement voir, comme nous l'avons déjà mentionné, que le dopage a doublé l'intensité de la luminescence. Alors que la comparaison entre les surfaces des différents taux de dopage montre qu'ils sont du même ordre de grandeur et qu'ils sont presque similaires. Le calcul de la largeur à mi-hauteur montre que l'échantillon ZnS : 3% à la gamme spectrale la plus large couvrant une plage spectrale plus large par rapport aux autres échantillons.

La *figure 3-5* montre que les bandes d'émission sont très asymétriques et élargies, en particulier à la longueur d'onde supérieure, avec des maxima multiples indiquant que différents centres de luminescence sont impliqués dans les processus radiatifs. Une déconvolution de la réponse en bande utilisant une loi gaussienne a été réalisée afin de mieux comprendre les phénomènes d'émission. La *figure 3-6* présente la déconvolution gaussienne de l'émission des ZnS non dopées.

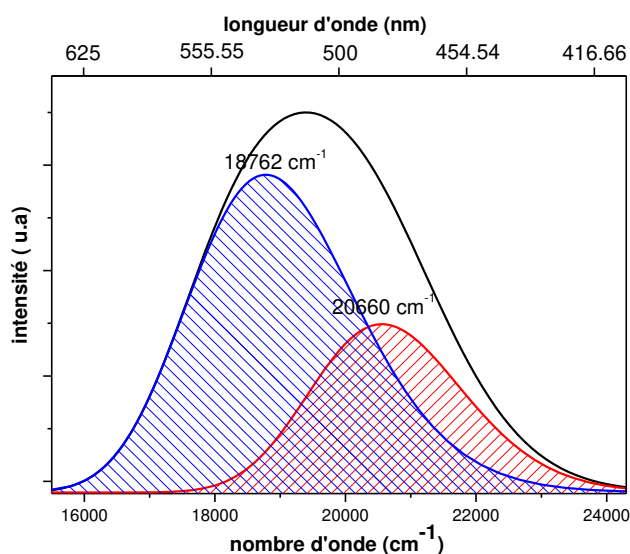


Figure 3-6 : déconvolution gaussienne du spectre d'émission des NPs non dopées.

La déconvolution des spectres d'émission ZnS non dopés (*figure 3-6*) montre la présence de deux bandes. La bande située à 20660 cm^{-1} (484 nm) est attribuée à la transition d'émission des lacunes de soufre (V_S), tandis que la bande la plus intense, à environ 18762 cm^{-1} (535 nm), est due à la transition d'émission des lacunes de zinc (V_{Zn}) [29].

L'intensité de la bande correspondant aux défauts V_{Zn} est plus élevée que celle correspondant aux défauts V_S , ce qui est probablement dû au fait que la synthèse des échantillons a été effectuée en tenant compte d'un rapport 1/2 pour les précurseurs Zn/S impliquant une quantité excessive de soufre. Cela implique certainement la présence de beaucoup plus de postes vacants de Zn dans le phosphore de sulfure de zinc non dopé que de postes vacants de Soufre comme il a déjà été constaté dans les travaux de *Wei et al.* [29], qui ont montré que la différence d'intensité entre les deux transitions caractéristiques varie en fonction du rapport entre les précurseurs dans leur méthode hydrothermale.

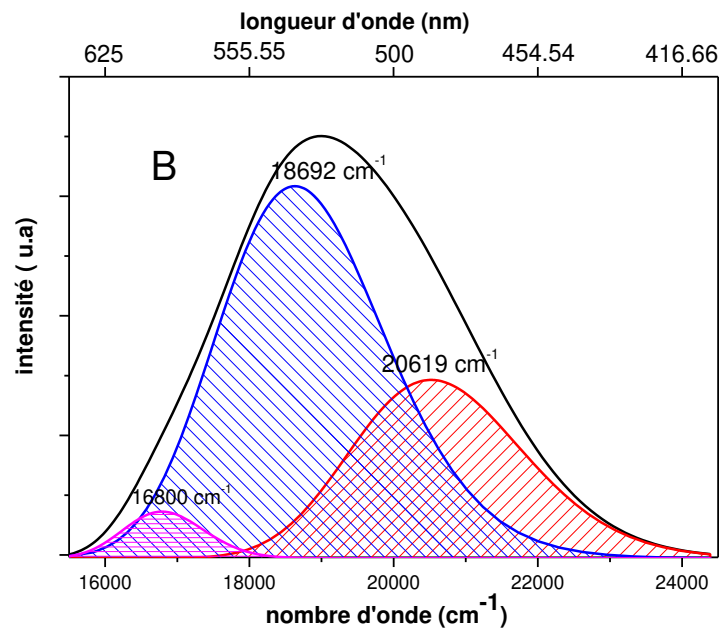


Figure 3-7 : déconvolution gaussienne du spectre d'émissions des NPs ZnS : 3% Ca.

La déconvolution du spectre d'émission de ZnS : 3% Ca (*figure 3-7*) montre la présence de trois bandes. Les deux premières bandes situées à proximité de 20619 cm^{-1} (485 nm) et 18692 cm^{-1} (535 nm) sont similaires à celles observées pour les échantillons de ZnS non dopés. La troisième bande apparaissant près de 16807 cm^{-1} (595 nm) avec une très faible intensité est attribuée à l'impureté Ca^{2+} incorporée dans les sites 4d, ce qui crée de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence

et la bande de conduction comme cela a été prouvé dans la littérature[26], [30]-[31]. Le tracé gaussien a été réalisé pour toutes les bandes d'émission des échantillons dopés au Ca^{2+} , l'intensité de la bande 16807cm^{-1} (595 nm) étant similaire d'un échantillon à l'autre. Cependant, la contribution de l'ion Ca^{2+} se fait sentir sur l'intensité globale de la bande, comme le montre la *figure 3-5*.

3.4.3 Durée de vie

Les courbes de désintégration enregistrées pour chaque ZnS : x% d'échantillon de Ca (0 ; 1,5 ; 3 ; 4,5 et 6) sous excitation à 25000 cm^{-1} (400 nm) sont indiquées à la *figure 3-8*. La longueur d'onde d'émission a été fixée à 19048 cm^{-1} (525 nm), ce qui correspond à l'intensité d'émission maximale de la bande.

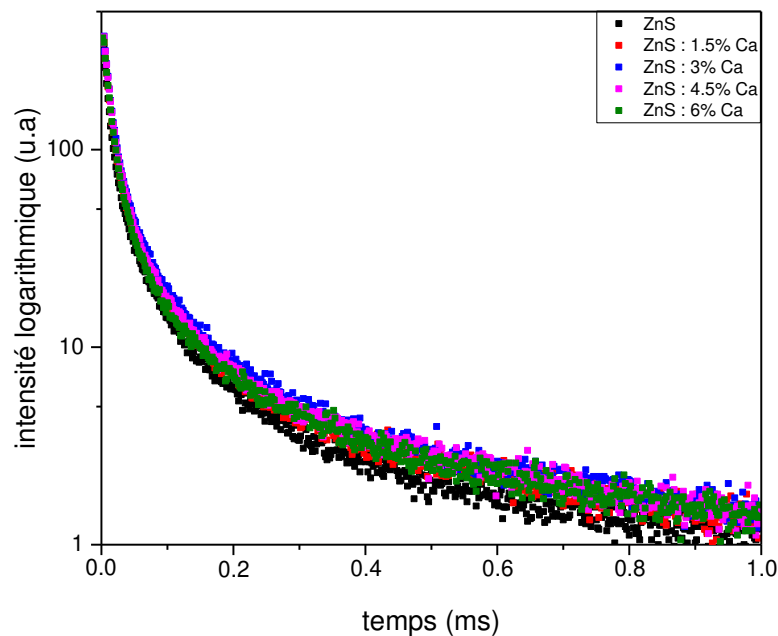


Figure 3-8 : durée de vie des NPs ZnS : X% Ca.

Pour estimer les temps de décroissance PL, les courbes de décroissance de la photoluminescence ont été fité en supposant une loi bi-exponentielle donnée par l'équation suivante [32] :

$$I(t) = I(0) + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

A_1 et A_2 sont les amplitudes de chaque composante de la décroissance, τ_1 et τ_2 sont les temps de décroissance. $I(t)$ et $I(0)$ sont les intensités de luminescence au temps t et au temps 0 respectivement.

Les résultats calculés sont rassemblés dans le *tableau 3-2*.

Echantillons	τ_1 (μs)	A_1 (a.u)	τ_2 (μs)	A_2 (a.u)
ZnS	11.4	387.09	83.43	43.48
ZnS : 1.5% Ca	12.75	575.65	90.73	43.44
ZnS : 3% Ca	14.40	373.92	105.81	44.59
ZnS : 4.5% Ca	15.31	352.40	105.48	39.53
ZnS : 6% Ca	14.65	341.14	108.15	34.15

Tableau 3-2 : les valeurs des durées de vie des NPs de ZnS : X% Ca.

Comme observé lors de la déconvolution gaussienne, la bande d'émission couvre deux composantes principales dues aux sites vacants du soufre et du zinc, avec des émissions respectives observées aux longueurs d'onde de 18692 cm^{-1} (535 nm) et 20619 cm^{-1} (485 nm). Ainsi, les valeurs de durée de vie les plus longues τ_2 correspondent à la bande située à 20619 cm^{-1} (485 nm) [29], tandis que les valeurs de durée de vie les plus courtes τ_1 correspondent à la bande située à 18692 cm^{-1} (535 nm). La valeur la plus élevée est obtenue pour l'échantillon à 3 % de Ca, ce qui correspond aux intensités d'émission observées. Les courbes de décroissance du PL s'ajustant à une formule bi-exponentielle prenant en compte la troisième bande d'émission due aux impuretés de Ca^{2+} ne conduisent pas à des résultats exploitables, ce qui est probablement dû à la très faible intensité de la bande d'émission correspondante située près de 16807 cm^{-1} (595 nm).

3.4.4 Rendement quantique

Les PL-QYs tracés en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le ZnS non dopé et dopé au Ca^{2+} sont présentés à la *figure 3-9*.

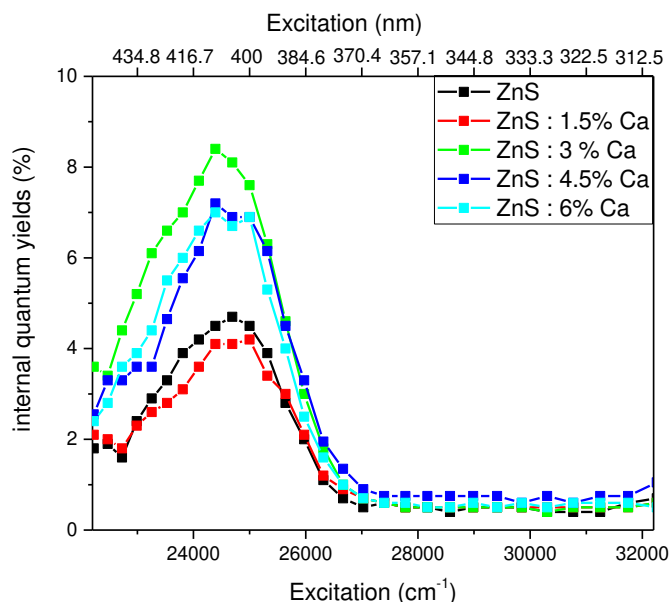


Figure 3-9 : rendement quantique des NPs de ZnS : X% Ca.

Les rendements quantiques internes obtenus à température ambiante sont rassemblés dans le *tableau 3-3*.

Echantillons	Rendement quantique interne (%)
ZnS	4.7
ZnS : 1.5% Ca	4.2
ZnS : 3% Ca	8.4
ZnS : 4.5% Ca	7.2
ZnS : 6% Ca	7.0

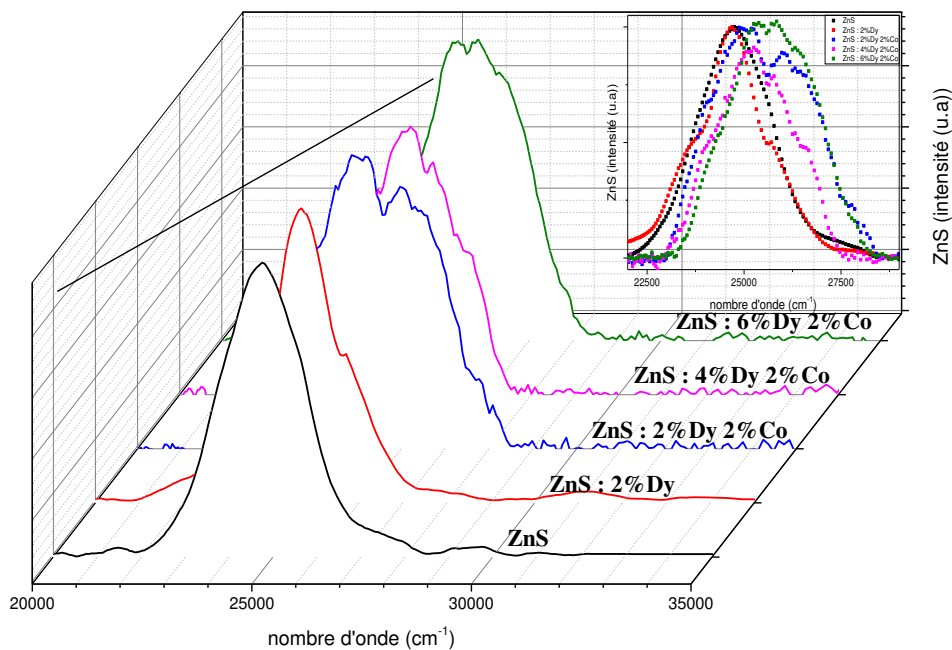
Tableau 3-3 : valeur des rendements quantique interne des NPs de ZnS : X% Ca.

Les PL-QY de tous les échantillons présentent une bande unique à 25000 cm^{-1} (400 nm) d'excitation de longueur d'onde, les nanoparticules non dopées de ZnS présentent 4,7% de QY interne, la valeur la plus élevée (8,4%) a été obtenue pour ZnS : 3% Ca, qui présente la plus grande taille cristalline. Par conséquent, le dopage aux ions Ca^{2+} améliore les PL-QY des NP de ZnS, comme c'était le cas pour les émissions.

3.5 ZnS NPs co-dopées : Dysprosium et Cobalt

3.5.1 Spectre d'excitation

Comme pour le ZnS : Ca les spectres d'excitation ont été enregistrés à température ambiante dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. La *figure 3-10* présente les spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) normalisés de ZnS : Dy⁺³ et Co²⁺. Ces derniers ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde d'émission de $\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$ (16129 cm^{-1}) correspondant au bord de la bande d'émission. Les spectres d'excitation ont été enregistrés de 20000 à 35000 cm^{-1} . Tous les spectres d'excitation sont caractérisés par une bande centrée à 25000 cm^{-1} (400 nm) qui correspond parfaitement à l'énergie de gap du semi-conducteur. Afin de mieux analyser les spectres nous avons décidé de tracer les résultats en fonction de l'évolution de chaque dopant à part.



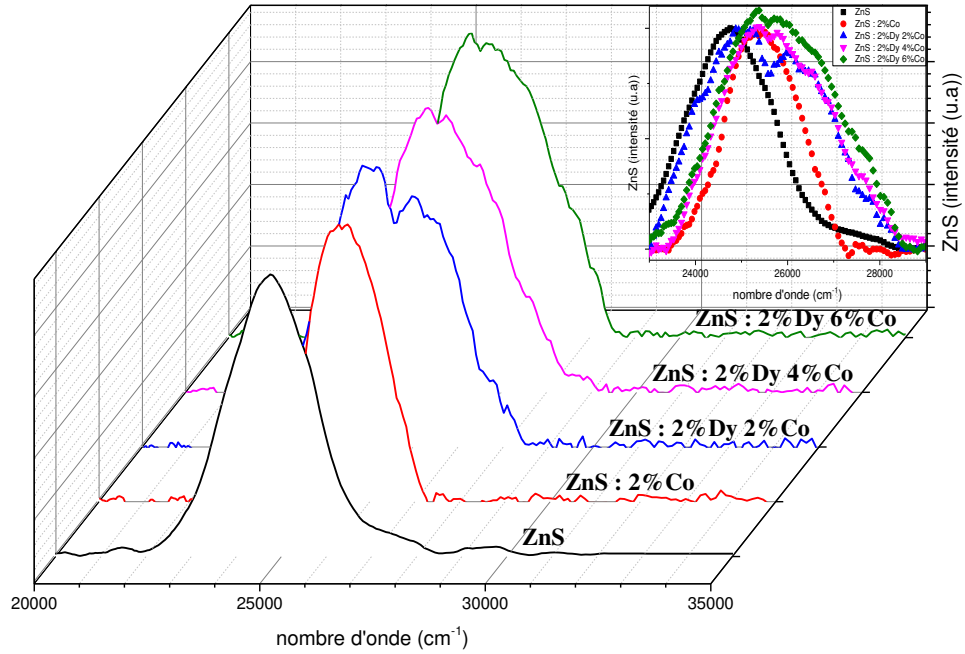


Figure 3-10 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : Dy et Co.

En fonction du dopage et son taux nous remarquons un élargissement de la bande et un shift vers des nombres d'onde supérieurs dans les cas du Dy^{3+} ainsi que le Co^{2+} , cela peut être expliqué par l'excitation des états des dopants, pour confirmer cela, nous allons analyser le changement du spectre d'excitation pour l'ajout de chaque dopant.

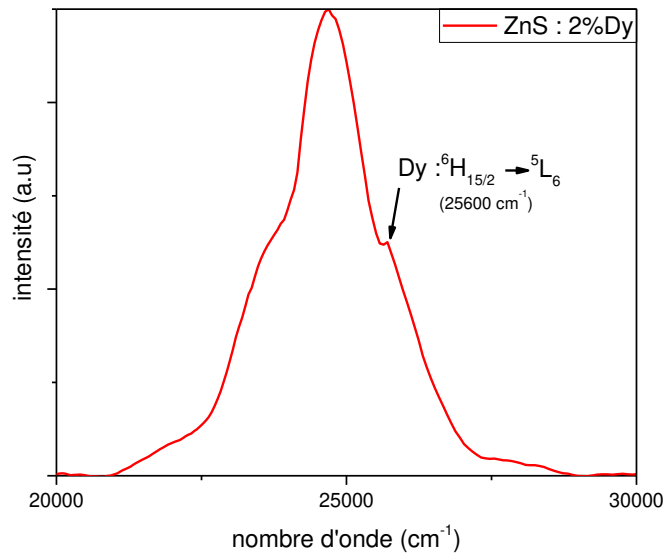


Figure 3-11 : spectres d'excitation ZnS : 2%Dy.

Tout d'abord l'ajout du Dy^{3+} est la cause de l'élargissement de la bande (figure 3-11), Ca est dû à l'apparition de la bande de transition principale du Dy qui correspond à une transition entre l'état fondamental de l'ion Dy^{3+} (${}^6H_{15/2}$) et l'un de

ces états excités, dans notre cas c'est le 5L_6 . A noter que cette dernière augmente en fonction de l'augmentation du taux de Dy.

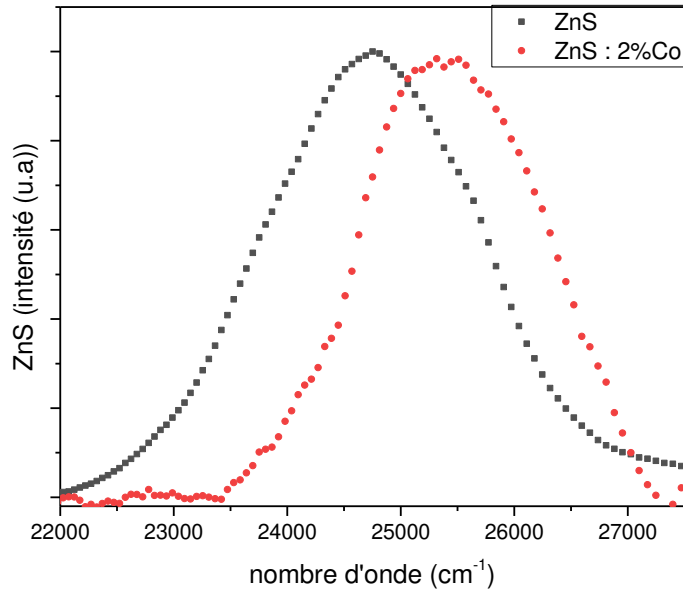


Figure 3-12 : spectres d'excitation des NPs de ZnS non dopées et ZnS : 2% Co.

Dans le cas du Co^{2+} on remarque un shift de la bande vers des nombres d'ondes supérieurs (figure 3-12), cela est dû à la petite différence entre l'énergie de gap du ZnS et celle du CoS. De ce fait et vu l'utilisation des deux dopants ensemble la bande d'excitation au tour de 25000 cm^{-1} a subi un élargissement et un décalage, ces deux phénomènes nous ont poussé à faire des spectres d'émission à deux nombres d'onde différents (25000 cm^{-1} et 27778 cm^{-1}) pour pouvoir exciter tous les états possibles.

3.5.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) du co-dopage (Dy et Co) sont présentés à la figure 3-13, ils ont été enregistrés de 15000 cm^{-1} à 25000 cm^{-1} sous excitation à 25000 cm^{-1} (400 nm) en utilisant l'affichage OPO pour tous les échantillons non dopés et co-dopés. Comme dans le cas de l'excitation nous allons d'abord voir la variation de l'émission en fonction de l'évolution de chaque dopant. Nous commençons par les résultats en fonction de l'évolution des taux de Dy^{3+} (figure 3-13).

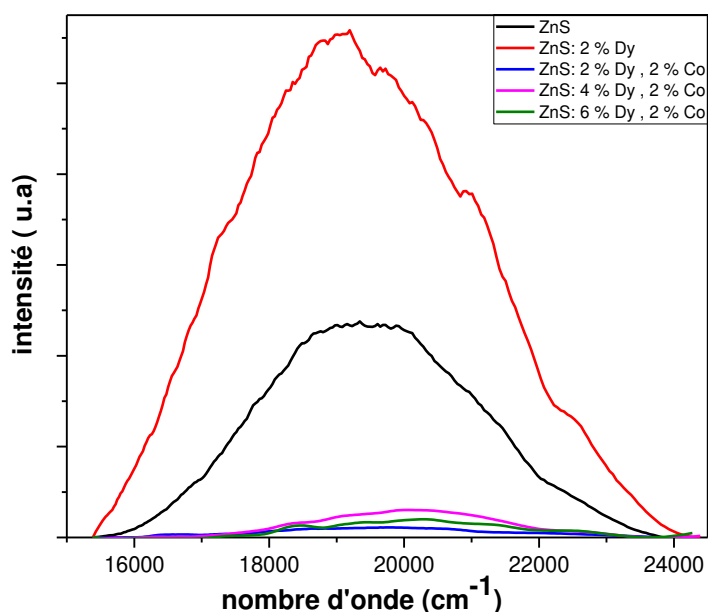


Figure 3-13 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy excité à 400nm.

Nous remarquons une bande centrée à 19048 cm^{-1} (525 nm) pour tous les échantillons, mais avec une très grande variation des intensités et du largeur. Afin de procéder à une comparaison nous avons calculé la surface des spectres, la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les intensités maximales de chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3-4*.

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM(a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.39	0.89	0.42
ZnS : 2% Dy	1	1	1
ZnS : 2%Dy 2% Co	0.02	0.65	0.02
ZnS : 4%Dy 2% Co	0.05	0.76	0.05
ZnS : 6%Dy 2%Co	0.03	0.81	0.03

Tableau 3-4 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'excitation NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy excité à 400nm.

Le calcul de la surface des spectres, nous confirme que le dopage à 2%Dy et le plus intense à ce nombre d'onde d'excitation, et il couvre la plus grande gamme spectrale. Tandis que la comparaison entre les surfaces des différents taux de dopage montre que l'élévation du taux de Dy^{3+} au-delà de 2% fait diminuer l'intensité de 96% par rapport à ceux qui ont été dopés à 2%. En luminescence, l'extinction de l'intensité signifie un transfert d'énergie entre des centres luminescents avant d'être irradiés à des niveaux d'énergie. L'énergie d'émission est perdue en raison des transitions non radiatives et ceux-ci ont provoqué une baisse de l'intensité de l'émission de luminescence pendant ce processus. Le principal facteur d'extinction de

l'intensité est généralement le mécanisme de transfert d'énergie non radiative. C'est-à-dire le dopage excessif (+ de 2% dans notre cas) a pour conséquence une détérioration de structure et de la qualité cristalline des points quantiques, ce qui peut induire des défauts de structure supplémentaire qui agissent comme des centres non radiatifs pour éteindre la PL, ce même phénomène a été remarqué dans le travail **Yun Hu and all** [31]

Comme dans le cas du Ca^{2+} on remarque que les bandes d'émission sont très asymétriques et élargies, en particulier à la longueur d'onde supérieure, avec des maxima multiples indiquant que différents centres de luminescence sont impliqués dans les processus radiatifs. Une déconvolution de la réponse en utilisant une loi gaussienne a été réalisée afin de mieux comprendre les phénomènes d'émission. La *figure 3-14* présente la déconvolution gaussienne de l'émission PL pour le ZnS non dopé, et *figure 3-15* présente celle des phosphores dopés au Dy^{3+} à 2 %.

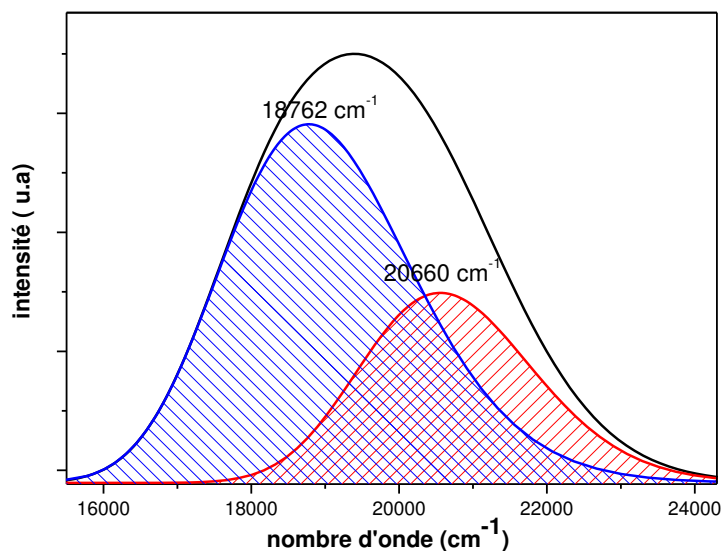


Figure 3-14 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées excités à 400nm

La déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS non dopées a déjà été expliquée et détaillée (voir émission des NPs ZnS : Ca^{2+}). Au résumé nous avons la présence de deux bandes. La bande située à 20660 cm^{-1} est attribuée à la transition d'émission des lacunes de soufre (V_S) vers la bande de valence du semi-conducteur (BV_{ZnS}), tandis que la bande la plus intense, à environ 18762 cm^{-1} , est due à la transition d'émission des lacunes de zinc (V_{Zn}) vers la bande de valence du ZnS (BV_{ZnS}).

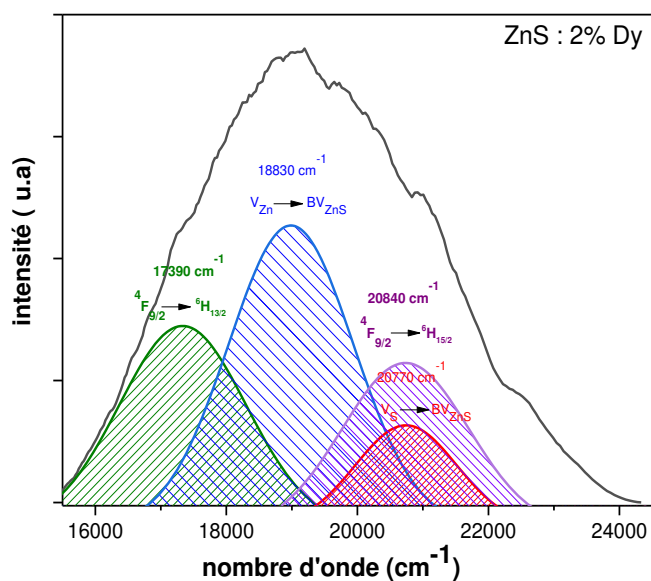


Figure 3-15 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS : 2% Dy excité a 400nm.

Tandis que pour le spectre d'émission de ZnS : 2%Dy (figure3-15), la déconvolution a permis d'avoir quatre bandes. Deux d'entre elle sont celles du ZnS non dopé comme nous les avons déjà vues dans le paragraphe précédent, à noter que la bande correspondant au V_{Zn} augmente vu que l'incorporation des ions Dy^{3+} va augmenter le nombre des sites vacants de soufre (le même phénomène déjà vu avec le Ca^{2+}). Concernant les deux nouvelles bandes elles sont dues aux ions Dy^{3+} , la première est localisée à 17390 cm^{-1} on l'attribue aux transitions dipolaires magnétiques $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ (émission jaune)[33]. La deuxième bande se situe à 20840 cm^{-1} elle est due à la force du dipôle électrique $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ (émission bleue)[34]-[35]. Ensuite nous allons voir les spectres d'émission en fonction de l'évolution du taux du Co^{2+} (figure 3-16).

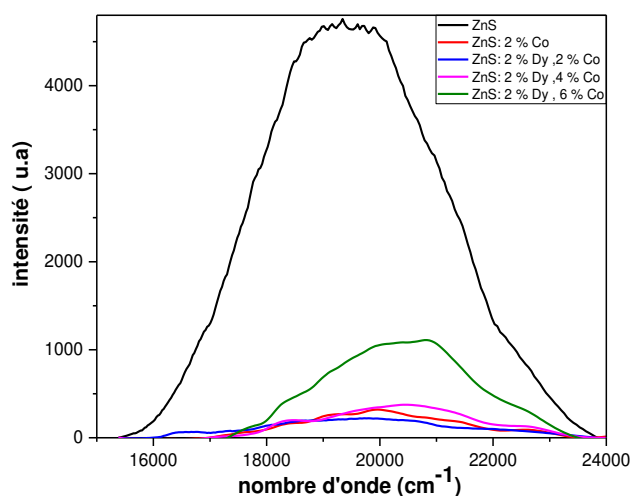


Figure 3-16 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co excité a 400nm.

Avec ce nombre d'ondes d'excitation nous avons la même bande centrée à 19048 cm^{-1} , mais qui shift avec l'évolution du taux de dopage. Tout d'abord nous commençons par le calcul des intensités maximales, surface des spectres et la largeur à mi-hauteur, le *tableau 3-5* présente l'ensemble des résultats.

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM(a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.39	0.89	0.42
ZnS : 2% Co	0.02	0.74	0.03
ZnS : 2% Dy 2% Co	0.02	0.65	0.02
ZnS : 2% Dy 4% Co	0.03	0.82	0.03
ZnS : 2% Dy 6% Co	0.10	0.79	0.10

Tableau 3-5 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co excité a 400nm

Nous rappelons que les valeurs du tableau ont été normalisées par rapport au résultat de l'échantillon ZnS : 2% Dy. Les résultats du *tableau 3-5* nous permettent de constater que l'intensité de la luminescence diminue fortement à l'ajout du Co^{2+} qui va remplacer les ions du Zn^{2+} . L'extinction de l'intensité de la photoluminescence induite par le dopant est un phénomène naturel dans les nanoparticules semi-conductrices. Cet effet du dopant est expliqué par la formation des centres profonds qui peuvent empêcher que les électrons (trous) soient excités et conduire à l'amélioration du processus de recombinaison non radiative et peut être responsable de l'extinction de l'intensité de la luminescence[36]. Des observations du même type ont été signalées dans des nanocristallines de ZnS dopées au Co^{2+} [37] ainsi que sur d'autre nanoparticules[38].

De plus, le diamètre des ions Co^{2+} (0,058 nm)[39] est légèrement différent de celui de Zn^{2+} (0,06 nm)[39]. À une concentration de dopage plus élevée, davantage de Zn^{2+} ont été remplacés par les ions Co^{2+} , ce qui induit un stress dans le matériau et la détérioration de la qualité du cristal. *Antony et al.* ont rapporté qu'une grande quantité de dopant Co peut éteindre complètement l'émission UV due à la dégradation de la qualité du matériau et que les complexes de dopant peuvent agir comme des centres non radiatifs [40], [41]. Le Décalage du pic d'émission peut être attribué à la variation de la position des niveaux d'Energie du dopant à l'intérieur de la bande interdite.

Afin de mieux comprendre nous procédons à la déconvolution du spectre d'émission ZnS : 2% Co (*figure 3-17*).

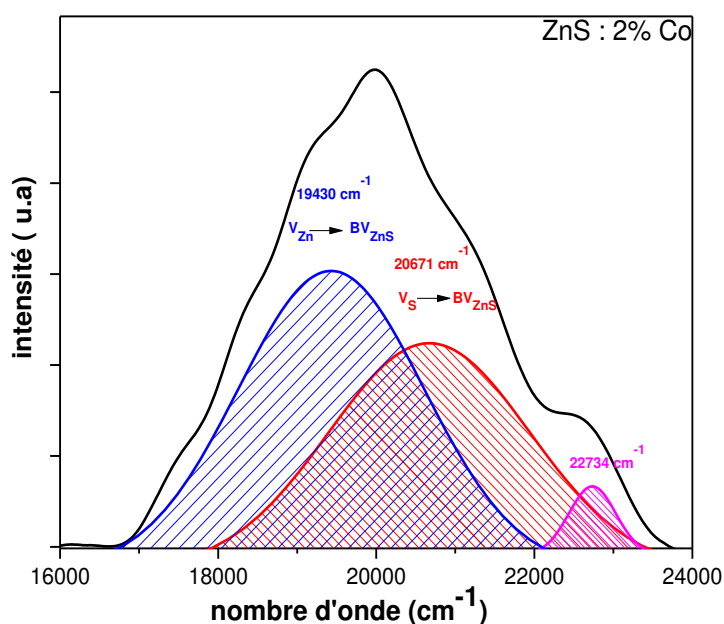


Figure 3-17 : déconvolution gaussienne des spectres d'émission des NPs de ZnS : 2% Co excité a 400nm.

La déconvolution du spectre d'émission de l'échantillons ZnS :2%Co nous a permis d'avoir trois bandes a des nombres d'ondes de : 19430 cm^{-1} , 20671 cm^{-1} et 22734 cm^{-1} . Les deux premières sont celles des transitions des sites vacants de soufre et de zinc respectivement (Comme on l'a déjà vu dans le cas ZnS non dopé) avec un léger shift vers le nombre d'onde supérieur dû a la substitution des Zn^{2+} par le Co^{2+} . et la troisième bande à 22734 cm^{-1} est attribuée a des défauts liés à cette substitution vu qu'il a été prouvé dans les travaux de *M. Lei and all* sur les nanoparticules de CoS [42]et CoS₂ [43]que ces derniers ne sont pas luminescents et que l'émission de photoluminescence est liée à des défauts ponctuels intrinsèques pouvant provenir principalement des sites interstitiels Co (Coi). De ce fait la troisième bande est liée à la substitution engendrant des défauts de structure qui vont créer de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction comme nous l'avons vu dans le cas du Ca^{2+} , et a été prouvé dans la littérature[44].

La *figure 3-18* présente les spectres d'émission des NPs ZnS : Dy Co excité a un nombre d'onde 27780 cm^{-1} en fonction de l'évolutions de Dy.

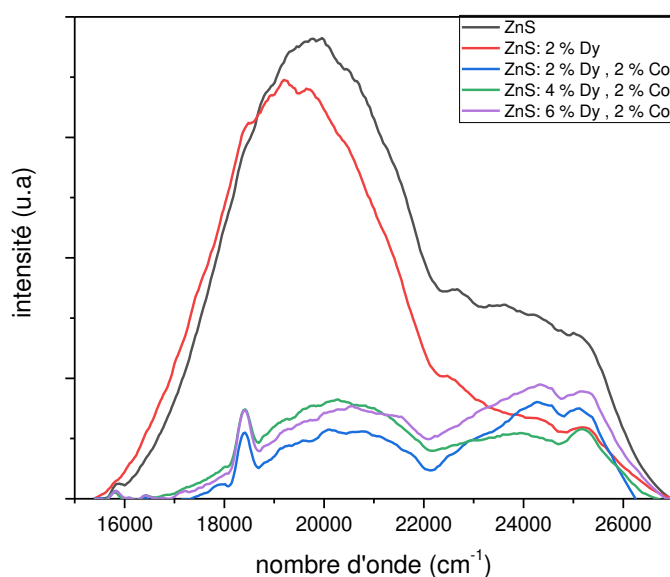


Figure 3-18 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy à une longueur d'excitation de 360 nm.

Comme nous l'avons précisé dans la partie de l'excitation, l'élargissement et le shift de cette dernière vers les nombres d'onde supérieure nous a poussé à faire des spectres d'émission à deux nombres d'onde différents nous avons vu dans la première partie l'interprétation des spectres d'émission excités à 25000 cm^{-1} , maintenant nous passons à l'étude des échantillons à une excitation de : 27780 cm^{-1} .

À cette excitation on remarque deux bandes centrées à 20000 cm^{-1} et 24000 cm^{-1} pour tous les échantillons, contrairement aux cas précédents où nous avons une seule bande. Ces deux bandes présentent une variation des intensités et un shift. Afin de faire une comparaison nous avons calculé la surface des spectres, la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les intensités maximales de chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le [tableau 3-6](#). Les valeurs des résultats ont été normalisées par rapport à celles trouvées pour l'échantillon non dopé.

Echantillons	Surface (a.u)		FWHM (a.u)		Intensité maximale (a.u)	
	20000	24000	20000	24000	20000	24000
ZnS	1	1	1	1	1	1
ZnS : 2% Dy	0.85	0.46	0.96	1.05	0.91	0.42
ZnS : 2%Dy 2% Co	0.12	0.79	0.77	1.54	0.21	0.50
ZnS : 4%Dy 2% Co	0.17	0.62	0.91	1.80	0.21	0.31
ZnS : 6%Dy 2% Co	0.15	1.01	0.89	1.85	0.16	0.59

Tableau 3-6 : valeur des surface, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Dy à une longueur d'excitation de 360 nm.

Le calcul de la surface des spectres, nous montre que les deux bandes du ZnS non dopés sont les plus grandes et les plus intenses à ce nombre d'onde d'excitation, par contre c'est ZnS : 6%Dy 2%Co qui couvre la plus grande gamme spectrale pour les deux bandes. La comparaison entre les surfaces des différents taux de dopage montre que l'élévation du taux de Dy³⁺ au-delà de 2% fait diminuer fortement l'intensité par rapport à ceux qui ont été dopés a 2% et aux non dopés. Ce phénomène d'extinction et le même qu'on a déjà vu est expliqué pour l'excitation précédente ce qui prouve encore une fois que le meilleur taux de dopage de Dy et de 2%.

Comme dans les cas précédents on remarque que les bandes d'émission sont très asymétriques et élargies, en particulier à la longueur d'onde supérieure, avec des maxima multiples indiquant que différents centres de luminescence sont impliqués dans les processus radiatifs. Ce qui nous pousse à faire une déconvolution afin de mieux analyser *figure 3-19/20*.

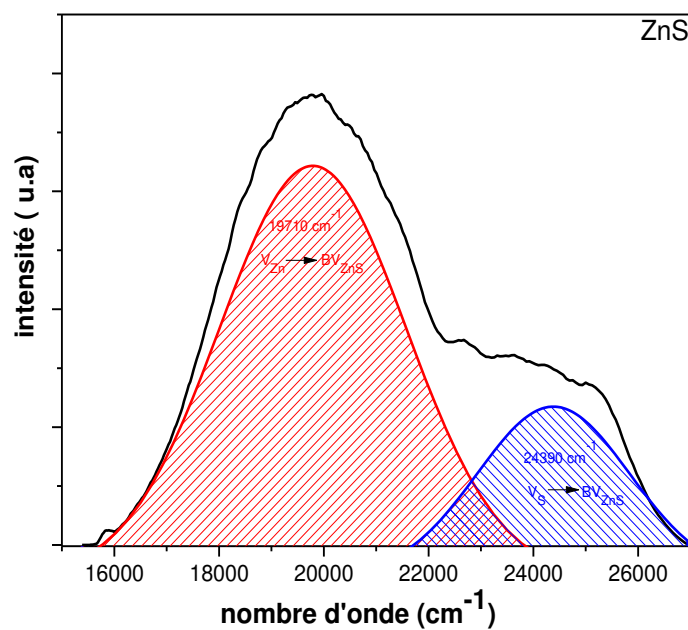


Figure 3-19 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées excités à 360 nm.

La déconvolution du spectre d'émission donne lieu à l'apparition de deux bandes à 18830 cm⁻¹ et 20770cm⁻¹ qui correspondent aux transitions des sites vacants de soufre et du zinc respectivement, comme nous l'avons déjà vu en détail avec le ZnS : Ca. Ce qui est nouveau pour ce nombre d'onde d'excitation est que les deux bandes sont plus distinctives, comme les spectres le montrent, facilement on remarque deux bandes ce qui n'était pas le cas avec l'excitation précédente. Cela peut être expliqué par le fait que dans ce cas nous avons pu exciter un site plus que l'autre d'où la réponse était très différente. A noter aussi que les deux bandes ont shifté vers

des longueurs d'onde supérieure par rapport aux résultats de l'excitation précédente. Ce résultat est totalement logique vu que le nombre d'excitations utilisées est supérieur à celui utilisé précédemment.

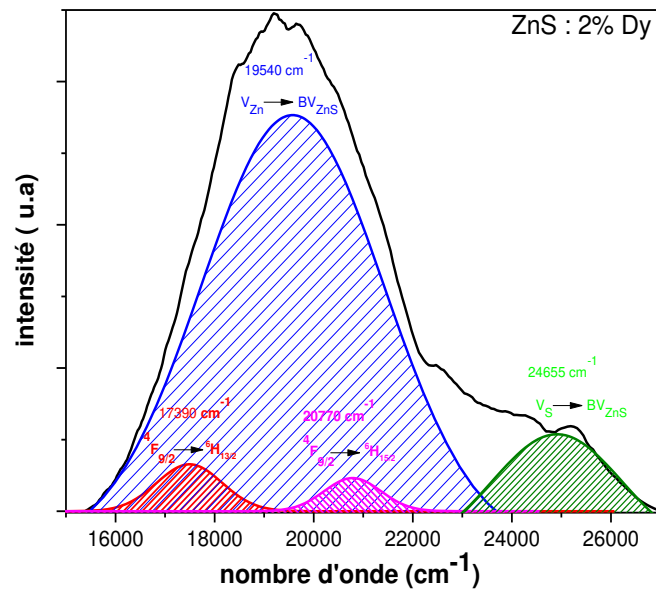


Figure 3-20 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS dopées 2%Dy excité à 360 nm.

La déconvolution du spectre correspondant à l'échantillon ZnS : 2%Dy, nous permet de trouver les deux bandes correspondant aux sites vacants de soufre et de zinc, de plus nous avons deux autres bandes correspondant aux transitions des ions Dy^{3+} . Ces dernières sont les mêmes déjà vues au cours de l'excitation précédente, sauf que pour cette fois leur intensité est très faible et leur influence se limite à un petit shift du spectre global, contrairement à ce que nous avons vu précédemment où ils ont doublé l'intensité. Nous passons aux spectres d'émission en fonction de l'évolution de Co^{2+} (figure 3-21).

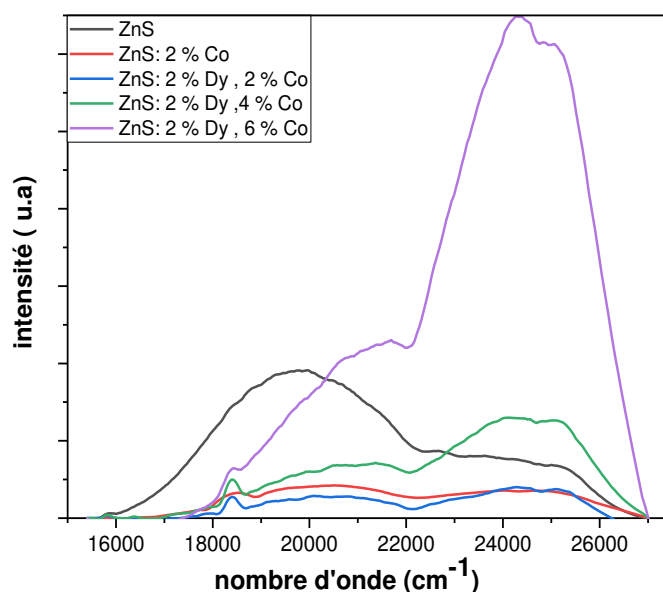


Figure 3-21 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co a une longueur d'excitation de 360 nm.

La substitution du zinc par le cobalt a conduit à l'extinction de l'émission par rapport au spectre du non dopé, c'est presque le même résultat que nous avons déjà vu avec l'excitation précédente. Sauf que pour cette fois à des teneurs élevées du dopage la deuxième bande augmente fortement d'intensité, cela a été déjà vu dans le travail de **B. Poornaprakash et all**[45] où ils ont dopé des NPs de zinc avec du Co et ils ont trouvé que ce dernier va augmenter la bande d'émission centrée à 22000 en utilisant un excitation de 29000cm⁻¹. Ce changement peut être expliqué par l'excitation d'un centre émetteur avec ce nombre d'ondes qui ne répondait pas à l'excitation précédente nous essayerons par la suite de mieux expliquer le phénomène avec les déconvolutions des pics et l'attribution des transitions.

Tout d'abord nous allons commencer par le calcul des surfaces et FWHM des spectres afin de mieux comparer, les résultats sont présentés dans le *tableau 3-7* :

Echantillons	Surface (a.u)		FWHM(a.u)		Intensité maximale (a.u)	
	20000	24000	20000	24000	20000	24000
ZnS	1	1	1	1	1	1
ZnS : 2% Co	0.19	0.87	0.97	1.68	0.22	0.43
ZnS : 2%Dy 2% Co	0.12	0.79	0.77	1.54	0.21	0.49
ZnS : 2%Dy 4% Co	0.50	0.57	0.78	1.71	0.81	8.12
ZnS : 2%Dy 6% Co	0.27	2.82	0.74	1.79	0.36	1.63

Tableau 3-7 : valeur des surface, FWHM et intensité maximale des spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolution de Co a une longueur d'excitation de 360 nm.

La normalisation des résultats a été faite par rapport aux résultats de l'échantillon non dopé, ces résultats nous ont permis de conclure que sur la première bande d'émission (20000cm^{-1}) nous avons un effet d'extinction de la luminescence vu que le spectre du ZnS non dopé présente la plus grande surface mais la plus large gamme spectrale et celle du luminophore avec le plus grand taux de dopage de Co. L'extinction est due à la substitution des ions de Zn^{2+} par Co^{2+} comme il a été déjà expliqué dans les paragraphes précédents.

Tandis que pour la deuxième bande nous remarquons que pour les deux taux les plus élevés, la surface est clairement plus grande que celle des NPs non dopé (presque le triple pour 2%Dy 4%Co et 15 fois plus grande pour 2%Dy 6%Co). Et c'est la même chose en ce qui concerne FWHM ou les spectres des échantillons dopés Co sont plus larges. Afin de mieux comprendre ce changement nous allons faire une déconvolution sur le spectre du ZnS : 2%Co et essayer d'attribuer les transitions (*figure 3-22*).

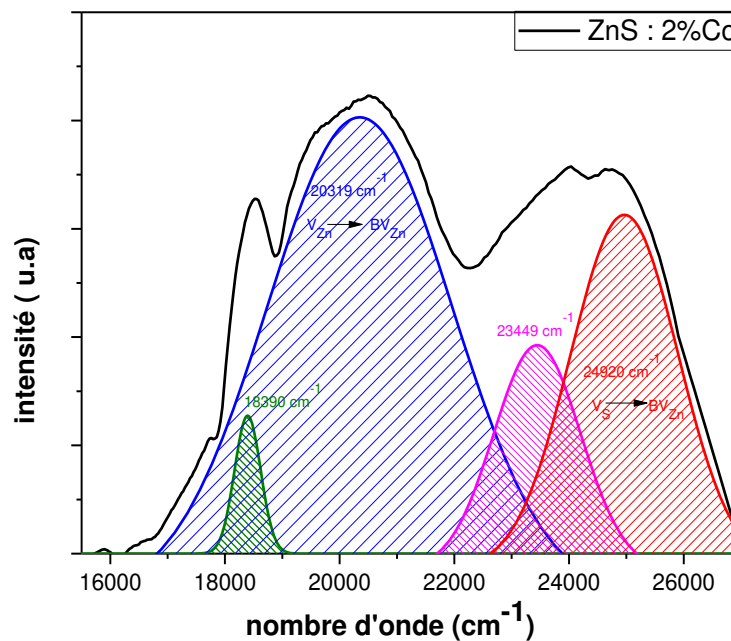


Figure 3-22 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS dopées 2%Co excité à 360 nm.

La déconvolution a montré l'apparition de deux nouveaux pics à 18390cm^{-1} et 23449cm^{-1} respectivement, ces deux bandes ont été observées dans le travail de **M. Lei et al**[43], qui ont synthétisé des NPs de CoS_2 en utilisant la méthode hydrothermale et un mode opératoire similaire au notre, ils ont expliqué la luminescence et l'apparition de ces deux bandes aux défauts intrinsèques de la structure. Du coup nous pensons que nous avons le même phénomène c'est-à-dire notre synthèse a conduit à la formation de CoS_2 à des très faibles teneurs (nous avons

travaillé en excès de soufre), ce qui a conduit à la création de défauts qui sont responsables de ces bandes de luminescence.

3.5.3 Durée de vie

Afin de continuer l'étude des propriétés optiques nous passons aux calculs des durées de vie. Les calculs ont été faits sur la grande bande autour de 19500 cm^{-1} des spectres d'émission excités à 25000 cm^{-1} . Comme dans les cas précédents nous allons faire l'étude en fonction de l'évolution de chaque dopant à part en commençant par l'évolution du Dy. Les résultats sont présentés dans la *figure 3-32* :

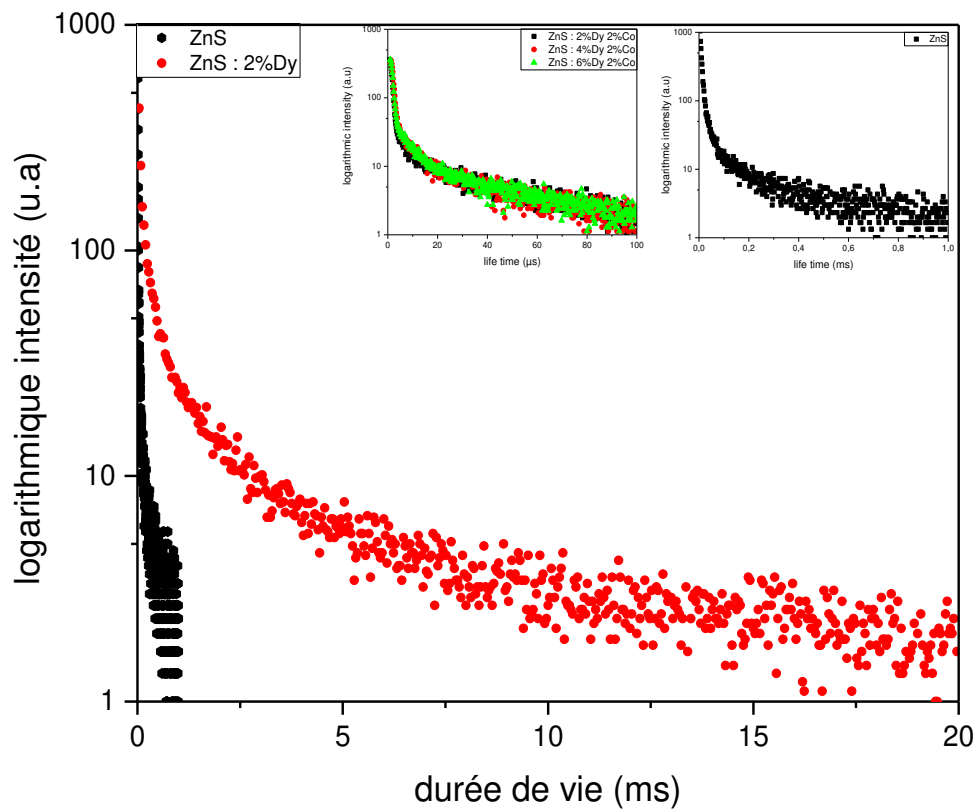


Figure 3-23 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm.

Pour estimer les temps de décroissance PL, les courbes de décroissance de la photoluminescence ont été fîtées en supposant une loi bi-exponentielle donnée par l'équation suivante qu'elle a été déjà exposé et détaillé dans la première partie de ce chapitre dans le cas du ZnS : Ca [32].

$$I(t) = I(0) + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

Les résultats du calcul des temps de croissance sont présentés dans le *tableau 3-8* :

Echantillons	$\tau_1(\mu\text{s})$	A_1 (a.u)	$\tau_2(\mu\text{s})$	A_2 (a.u)	$\tau_{\text{Moyen}} (\mu\text{s})$
ZnS	11.4	387	83.43	43.48	25.53
ZnS : 2%Dy	600	1050	3740	85	2150
ZnS : 2%Dy 2%Co	1.09	4966	27.19	97	9.67
ZnS : 4%Dy 2%Co	1.37	4973	25.18	111	8.30
ZnS : 6%Dy 2%Co	1.24	4968	25.61	102	8.46

Tableau 3-8 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm.

Pour cette série d'échantillons nous avons introduit une nouvelle variable dans le tableau qui est τ_{moyen} qui a été calculé en utilisant la formule suivante[46] :

$$\langle \tau \rangle = \sum_i \frac{A_i \tau_i^2}{A_i \tau_i}$$

La moyenne a été calculée vu que pour cette série il y a plus que deux transitions pour chaque bande, ce qui implique qu'on ne peut pas directement attribuer τ_1 et τ_2 car chacune d'entre elle présente deux ou plusieurs transitions à la fois. Alors la comparaison se fera en fonction de la moyenne entre les différents taux de dopage.

La durée de vie de l'échantillon 2%Dy est beaucoup plus grande que celle des autres, où on passe de 0.025ms pour le non dopé a 2.15ms pour le ZnS : 2%Dy, tandis que pour le reste des échantillons la durée est plus courte que celle du non dopé. Ce résultat correspond parfaitement aux résultats que nous avons déjà exposés à luminescence et le changement est dû au même phénomène, où l'introduction du dysprosium ajoute des états excités a la structure ce qui favorise les transitions radiatives, mais on dépasse les 2% on passe au dopage excessif qui favorise les transitions non radiatives comme il a été déjà expliqué.

Ensuite nous verrons les résultats en fonction de l'augmentation du taux de dopage du Co *figure 3-24*.

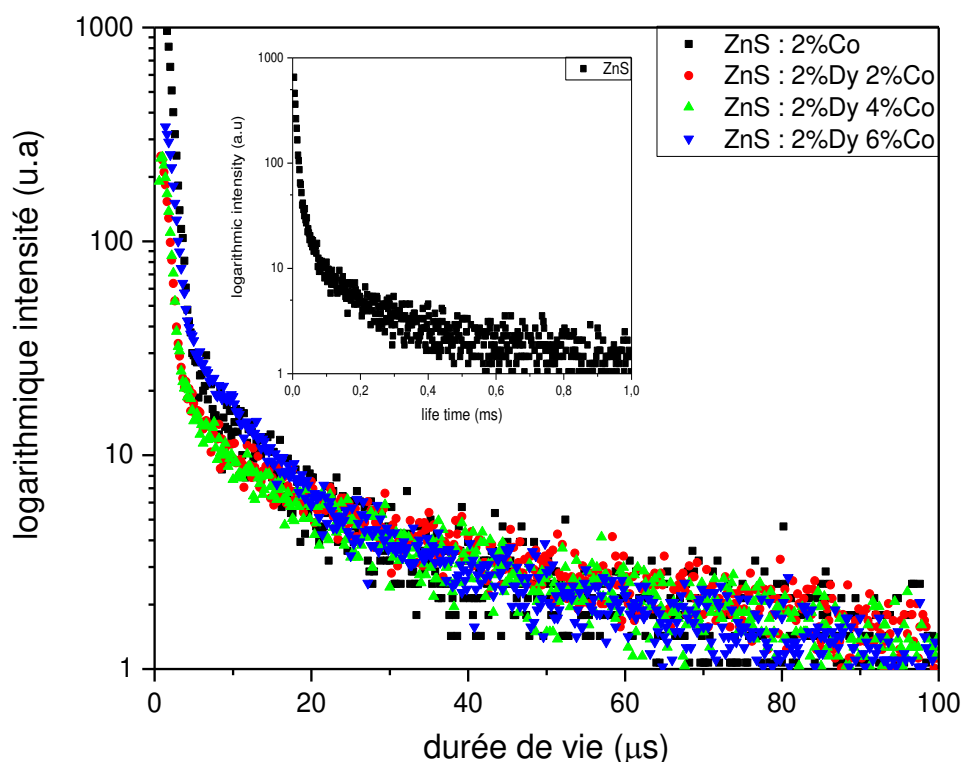


Figure 3-24 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Co a une excitation de 400 nm.

En utilisant les mêmes équations déjà vues auparavant nous avons fait les calculs qui sont présentés dans le *tableau 3-9* :

Echantillons	$\tau_1(\mu\text{s})$	A_1 (a.u)	$\tau_2(\mu\text{s})$	A_2 (a.u)	$\tau_{\text{moyen}} (\mu\text{s})$
ZnS	11.4	387	83.43	44	25.53
ZnS : 2% Co	1.65	3050	15.89	50	3.57
ZnS: 2%Dy 2% Co	1.09	4966	27.19	97	9.67
ZnS: 2%Dy 4% Co	2.25	1207	24.9	86	12.23
ZnS: 2%Dy 6% Co	4.01	1961	29.22	110	11.33

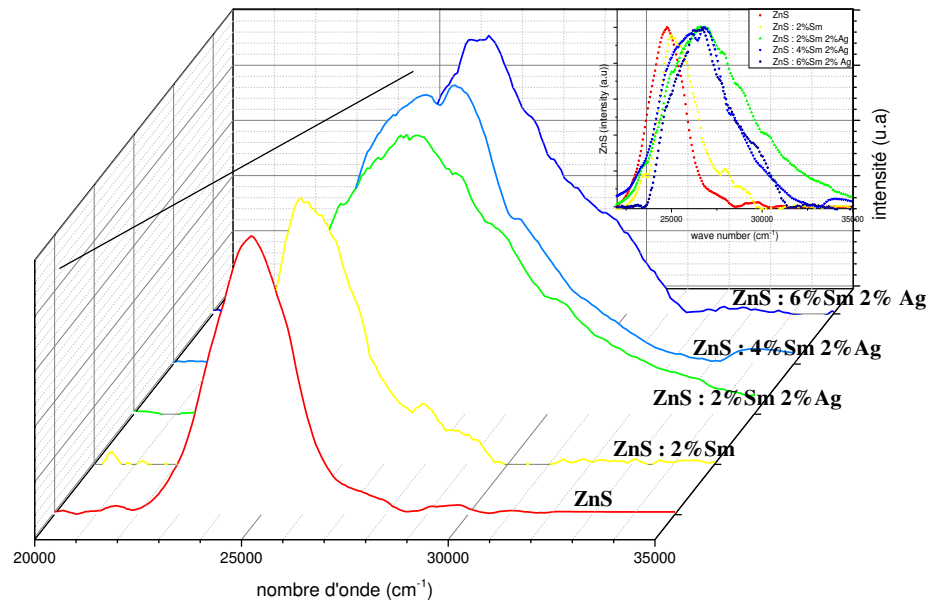
Tableau 3-9 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopé et dopées Dy et Co en fonction de l'évolutions de Dy a une excitation de 400 nm

La *figure 3-24* et le *tableau 3-9* montrent que de la durée de vie diminue clairement avec l'introduction de 2%Co, puis elle augmente de nouveau avec l'augmentation du taux de dopage. Ce résultat correspond parfaitement au résultat de la PL, ou l'introduction des ions des Co^{2+} ont un effet d'extinction de la PL et la durée de vie, mais l'augmentation du dopage va augmenter les défauts qui vont intervenir dans le phénomène de PL (comme dans le cas du Ca^{2+}). Ce qui explique l'augmentation de la durée de vie.

3.6 ZnS NPs co-dopées : samarium et Argent

3.6.1 Spectres d'excitation

Après avoir étudié les propriétés des deux séries précédentes nous passons à la troisième et dernière série qui présente un double dopage $\text{Sm}^{3+} \text{Ag}^+$. Tout d'abord nous commençons par les spectres d'excitation, ils ont été enregistrés à température ambiante dans les mêmes conditions que tous les autres échantillons. Les résultats de la (PLE) sont présentés dans la *figure 3-25*, à noter que les spectres ont été normalisés. Ces derniers ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde d'émission de $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ (16129 cm^{-1}) correspondant au bord de la bande d'émission. Les spectres d'excitation ont été enregistrés de 20000 à 35000 cm^{-1} . Tous les spectres d'excitation sont caractérisés par une bande centrée à 25000 cm^{-1} qui correspond parfaitement à l'énergie de gap du semi-conducteur mais en fonction du dopage, cette bande s'élargit vers des longueurs d'onde supérieures comme nous allons le voir. Afin de mieux analyser les spectres nous avons décidé de tracer l'évolution de chaque dopant à part (*figure 3-25*).



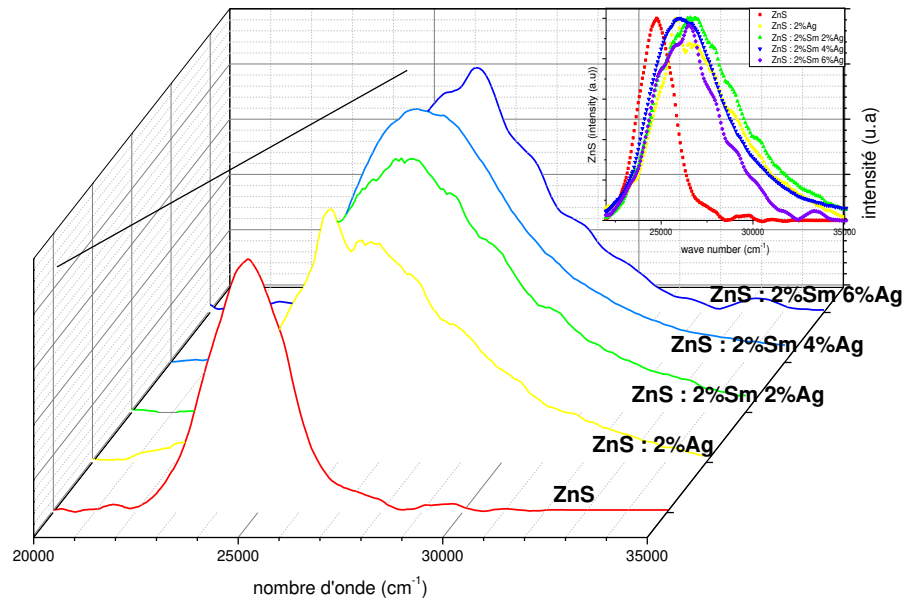


Figure 3-25 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : Sm et Ag.

Comme nous l'avons mentionné précédemment nous remarquons un élargissement de la bande et un shift vers des nombres d'onde supérieure, cet élargissement va varier en fonction du taux et du type de dopage, et peut être expliqué par l'excitation de ces derniers, pour confirmer cela nous allons analyser le changement du spectre d'excitation pour l'ajout de chaque dopant. Et nous commençons par le ZnS : 2%Dy (figure 3-26).

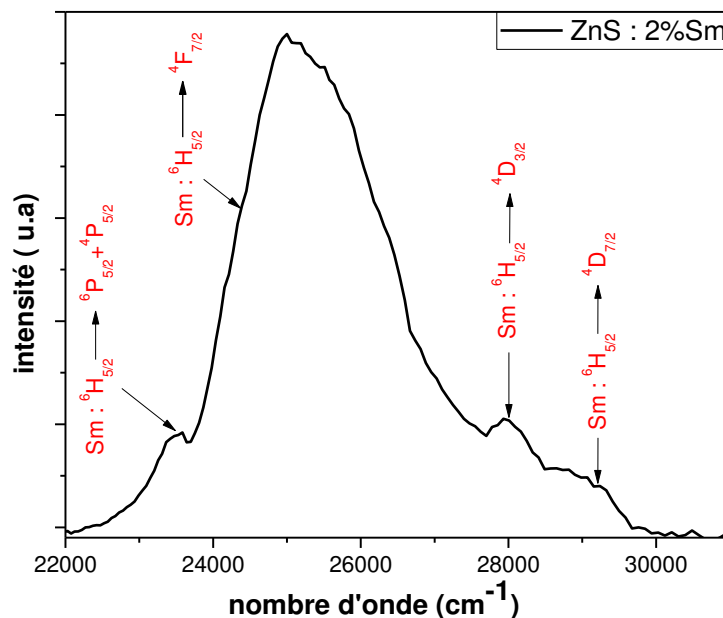


Figure 3-26 : spectres d'excitation des NPs de ZnS : 2%Sm.

Le spectre d'excitation correspondant à l'ajout du Sm^{3+} , montre plusieurs bandes qui ont été attribuées par comparaison à des travaux qui ont été déjà réalisés sur ce dopage. Ces derniers sont dus à un transfert d'énergie entre l'état fondamental

${}^6\text{H}_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} vers ses états excités ${}^6\text{P}_{5/2}+{}^4\text{P}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{D}_{3/2}$ et ${}^4\text{D}_{7/2}$ respectivement[47], [48]. L'augmentation du taux de dopage conduit à l'augmentation de l'intensité de ces bandes ce qui va induire à un grand élargissement du spectre d'excitation comme on peut le voir sur la *figure 3-26*.

Maintenant nous passons aux variations dues à l'ajout du Ag^+ que nous allons voir sur la *figure 3-27*.

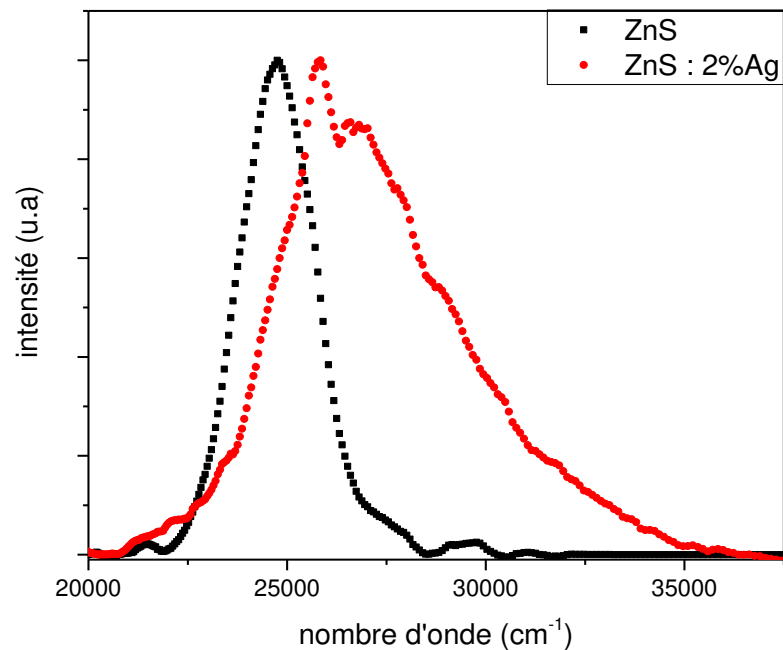


Figure 3-27 : spectres d'excitation des NPs de ZnS non dopées et dopées 2%Ag.

l'ajout du Ag shift le spectre et l'élargit vers des nombres d'onde supérieurs, ce qui prouve l'incorporation de l'Ag dans la matrice du ZnS, ce même résultat a été déjà trouvé par *Q. H. Li and all*, sur le ZnS : Ag[49].

3.6.2 Spectres d'émissions

Comme pour la série précédente les spectres d'excitation très élargis nous ont poussé à utiliser deux longueurs d'excitation différentes pour étudier la PL. Les spectres d'émission de photoluminescence (PL) du co-dopage (Sm et Ag) sont présentés à la *figure 3-28/30*, ils ont été enregistrés de 13000 cm^{-1} à 25000 cm^{-1} sous excitation à 25000 cm^{-1} en utilisant l'affichage OPO pour tous les échantillons non dopés et co-dopé. Nous allons commencer par l'évolution de l'ions Sm^{3+} (*figure 3-28*).

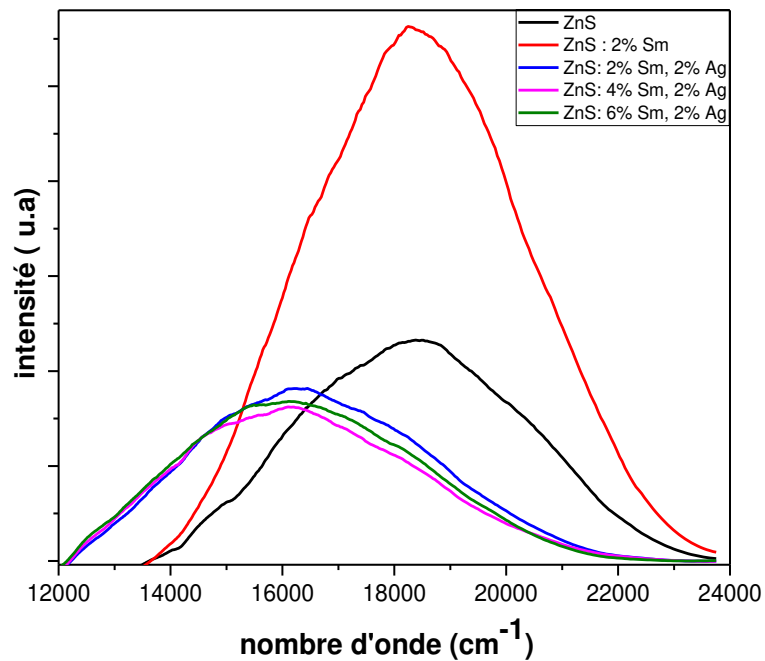


Figure 3-28 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité à 400nm.

Nous remarquons que nous avons toujours une très large bande autour de 20000 cm^{-1} . D'abord l'ajout du dopage augmente l'intensité (l'incorporation du Sm^{3+}), mais au-delà de 2% elle diminue à nouveau plus un shift très voyant dès l'ajout du Ag. Afin de mieux interpréter et de faire une comparaison nous avons calculé la surface des spectres, la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les intensités maximales de chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3-10*.

Les valeurs des résultats ont été normalisées par rapport à celles trouvées pour l'échantillon ZnS : 2%Sm.

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM (a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.48	1.08	0.44
ZnS : 2% Sm	1	1	1
ZnS : 2% Sm 2% Ag	0.61	1.03	0.57
ZnS : 4% Sm 2% Ag	0.56	1.05	0.53
ZnS : 6% Sm 2% Ag	0.36	0.96	0.36

Tableau 3-10 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité 400nm.

Les résultats du tableau nous ont permis de conclure que l'incorporation du Sm^{3+} a 2% a fait doubler la surface et l'intensité de l'émission. Cela est dû à l'excitation des niveaux d'énergies du Samarium, en dépassant les 2% on retombe sur l'effet quanching que nous avons déjà vu avec le Dy et Co, ce qui explique la diminution de l'intensité pour les taux élevés.

Afin de mieux comprendre l'effet du samarium nous prendront le spectre de l'échantillon ZnS: 2%Sm et ferons une déconvolution pour essayer d'attribuer les transitions (*figure 3-29*).

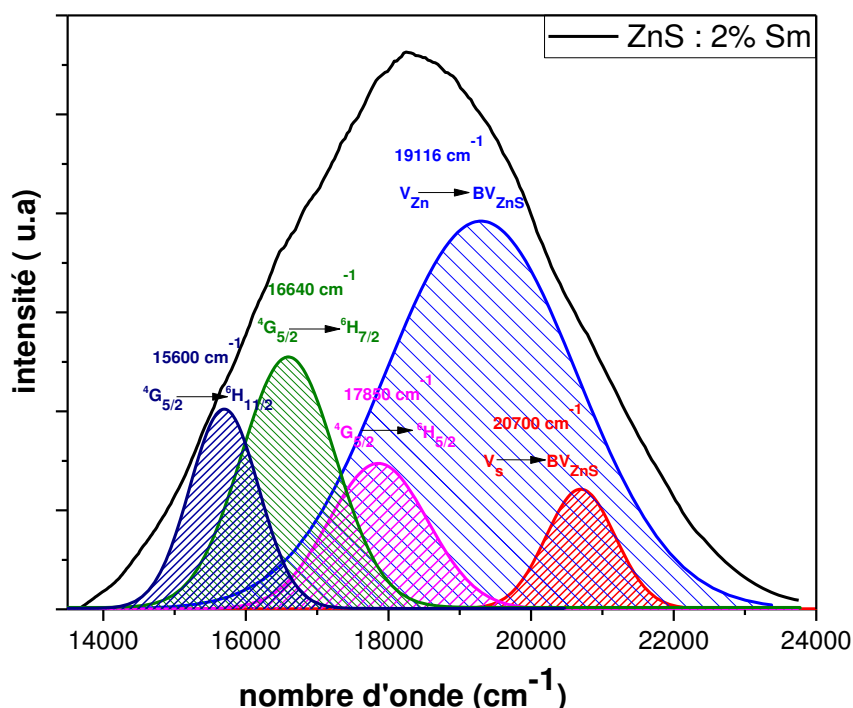


Figure 3-29 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Sm excités à 400nm.

La déconvolution montre l'apparition de trois nouveaux pics à 15600cm^{-1} , 17140cm^{-1} et 18350cm^{-1} qui correspondent à une transition énergétique entre un seul état excité de l'ion Sm^{3+} : $4\text{G}_{5/2}$ et les états $6\text{H}_{11/2}$, $6\text{H}_{7/2}$ et $6\text{H}_{5/2}$ respectivement. L'état

excité $^4G_{5/2}$ est atteint suite à la désexcitation non radiative depuis les niveaux de plus haute énergie. A noter aussi que la bande correspondant au site vacant de zinc augmente vu que l'incorporation de Sm va créer plus des sites vacants comme expliqué dans le cas du Ca^{2+} et Dy^{3+} . Ces transitions du samarium dans le zinc ont été déjà rapportées par **D. Kakoti and all** [27].

Ensuite nous passons aux spectres correspondants à l'évolution de Ag^+ (*figure 3-30*).

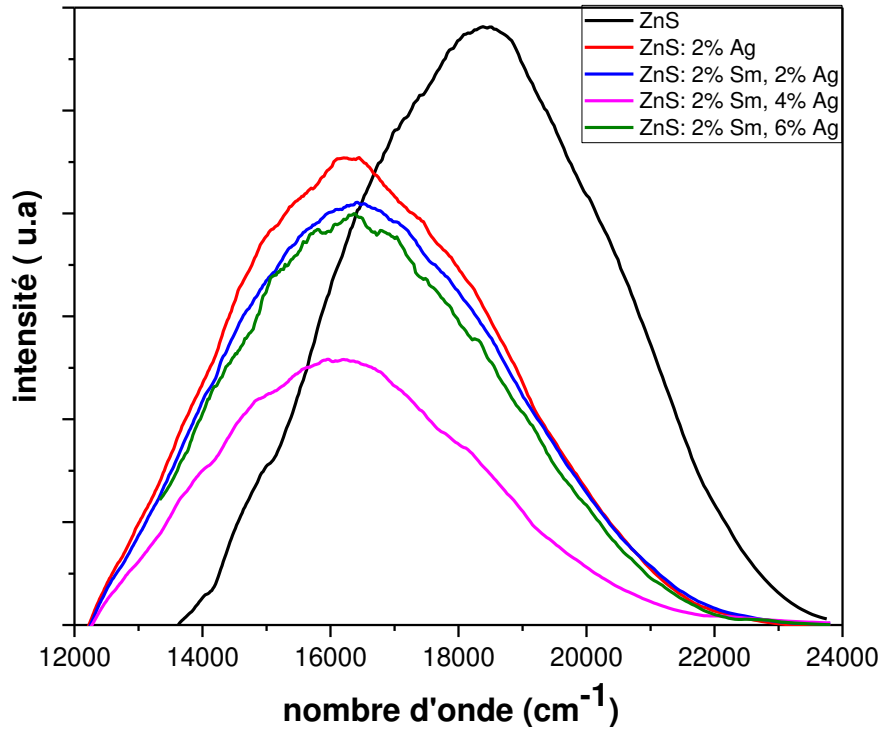


Figure 3-30 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité à 400nm.

Comme nous l'avons déjà cité précédemment l'ajout du Ag^+ va décaler les spectres vers des nombres d'ondes inférieurs, phénomène déjà cité dans littérature pour ce dopage dans le ZnO par **Rahma Anugrahwidya and all** [50], et **Sanjeev K. Sharma and all** [51] pour les NPs de ZnS. Nous remarquons aussi une extinction au-delà de 2% qui est due à l'effet quanching (déjà expliqué), et cette extinction a aussi été rapportée dans la littérature par **Q. H. Li and all**[49], où il montrait qu'un dopage au-delà de 3% de Ag^+ dans les NPs va pousser la luminescence à une extinction. Ensuite nous procédons aux calculs des surfaces et des FWHM pour confirmer ce que nous venons de noter.

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM (a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.48	1.08	0.44
ZnS : 2% Ag	0.83	1.39	0.75
ZnS : 2% Sm 2% Ag	0.61	1.03	0.57
ZnS : 2% Sm 4% Ag	0.16	0.89	0.18
ZnS : 2% Sm 6% Ag	0.58	1.01	0.54

Tableau 3-11 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité 400nm.

Les résultats du *tableau 3-11* ont été normalisés par rapport au résultat de l'échantillon dopé a 2% Sm, ces derniers confirment ce qui a été dit précédemment.

Afin de mieux comprendre l'effet de Ag^+ nous allons prendre le spectre de l'échantillon ZnS: 2%Ag et faire une déconvolution pour essayer d'attribuer les transitions (*figure 3-31*).

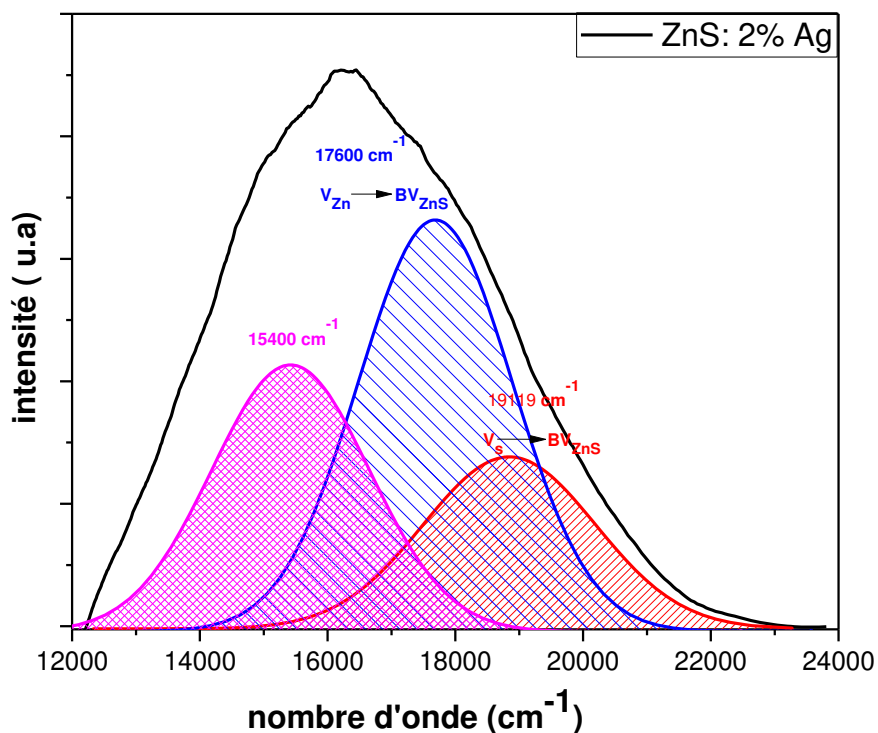


Figure 3-31 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Ag excité a 400nm.

En déconvoluant le spectre nous voyons l'apparition d'une nouvelle bande à 15400cm^{-1} comparée au spectre du ZnS non dopés. La troisième bande apparaissant près de 15400cm^{-1} elle est attribuée à l'impureté Ag^+ incorporée dans les sites 4d, ce qui crée de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction comme cela a bien été expliqué dans le cas du Ca^{2+} . En plus de cette bande nous remarquons que l'ajout de l'Ag shift les spectres vers le rouge et ce phénomène

a déjà été remarqué dans le travail de *Afef Yakoubi and all* sur CdZnS dopé Ag⁺. [52], *Rahma Anugrahwidy aand all* [50], *Q. H. Li, and all* [49], *Nguyen Van Nghia and all* [53].

Les spectres d'excitation très larges nous ont poussés à faire d'autres spectres d'émission à une excitation à des nombres d'onde de 27780cm⁻¹. Comme pour la première partie nous allons étudier l'évolution des spectres en fonction de chaque dopant. Les spectres d'émission en fonction de l'évolution de l'Sm sont présentés dans la *figure 3-32*.

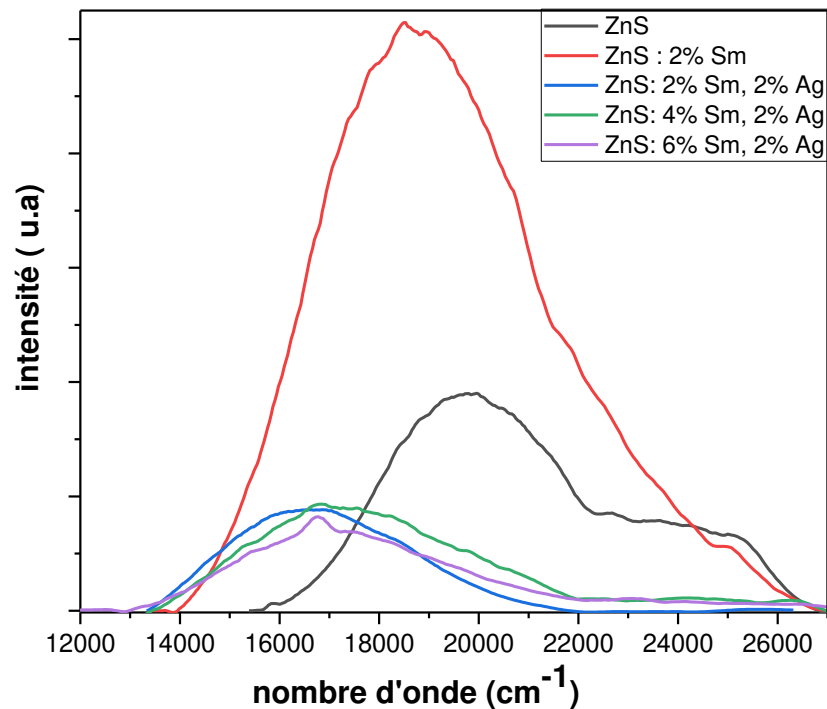


Figure 3-32 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité à 360nm.

Nous avons remarqué qu'il existe une bande de fréquences très large autour de 20000 cm⁻¹. Comme pour le nombre d'onde précédent, le premier taux de dopage Sm augmentera l'intensité, mais au-delà de 2% elle sera réduite, et un shift très évident se produit immédiatement après l'ajout d'Ag. À titre de comparaison, nous avons calculé la surface des spectres, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'intensité maximale de chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3-12* :

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM (a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.53	0.84	0.36
ZnS : 2% Sm	1.21	0.82	0.96
ZnS : 2% Sm 2% Ag	0.20	0.87	0.17
ZnS : 4% Sm 2% Ag	0.26	0.78	0.21
ZnS : 6% Sm 2% Ag	0.15	0.60	0.15

Tableau 3-12 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Sm excité 360nm.

Les résultats de ce tableau ont été normalisés aux résultats des échantillons dopés avec 2% Sm du nombre d'onde précédent, nous remarquons que nous avons les mêmes phénomènes sauf que la bande d'émission correspond à ZnS : 2%Sm couvre une plus grande gamme spectrale de 15000 à 27000 cm^{-1} pour cette excitation tandis qu'elle était de 15000 à 24000 cm^{-1} pour l'excitation précédente. Ce qui veut dire qu'avec ce dopage on excite mieux avec 27780 cm^{-1} . Plutôt que 25000 cm^{-1} contrairement au ZnS non dopé ce qui explique le shift et l'élargissement des pics d'excitation vers des nombres d'ondes supérieures à l'ajout du Sm. Pour mieux comprendre l'effet de Sm^{3+} , nous allons utiliser le spectre de l'échantillon ZnS: 2%Sm et effectuer une déconvolution pour essayer d'attribuer la transition.

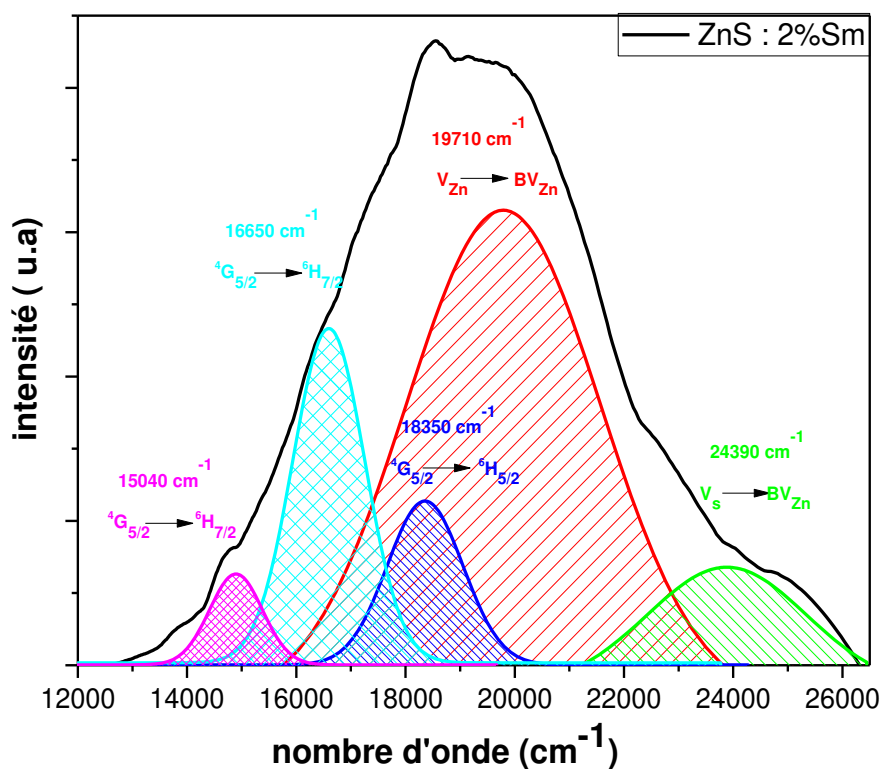


Figure 3-33 : déconvolution des spectres d'émission des NPs ZnS : 2% Sm excités à 360nm.

La déconvolution nous a permis d'abord de trouver les deux bandes correspondant aux sites vacants de zinc et de soufre, que nous avons déjà vus dans le ZnS non dopé. Sauf que pour ces échantillons et comme dans le cas du Ca^{2+} et Dy^{3+} la bande du V_{Zn} augmente (nous l'avons déjà vu dans le chapitre 2 dans la partie DRX du ZnS : Sm et Ag). Les trois nouveaux pics positionnés à 15040cm^{-1} , 16650cm^{-1} et 18350cm^{-1} correspondant à une transition énergétique entre un seul état excité de l'ion Sm^{3+} : ${}^4\text{G}_{5/2}$ et les états ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ et ${}^6\text{H}_{5/2}$ respectivement comme celles qui ont été vues avec l'excitation précédente.

Maintenant nous passons à l'étude des changements en fonction des évolutions des taux de Ag^+ . Les spectres sont présentés dans la *figure 3-34* :

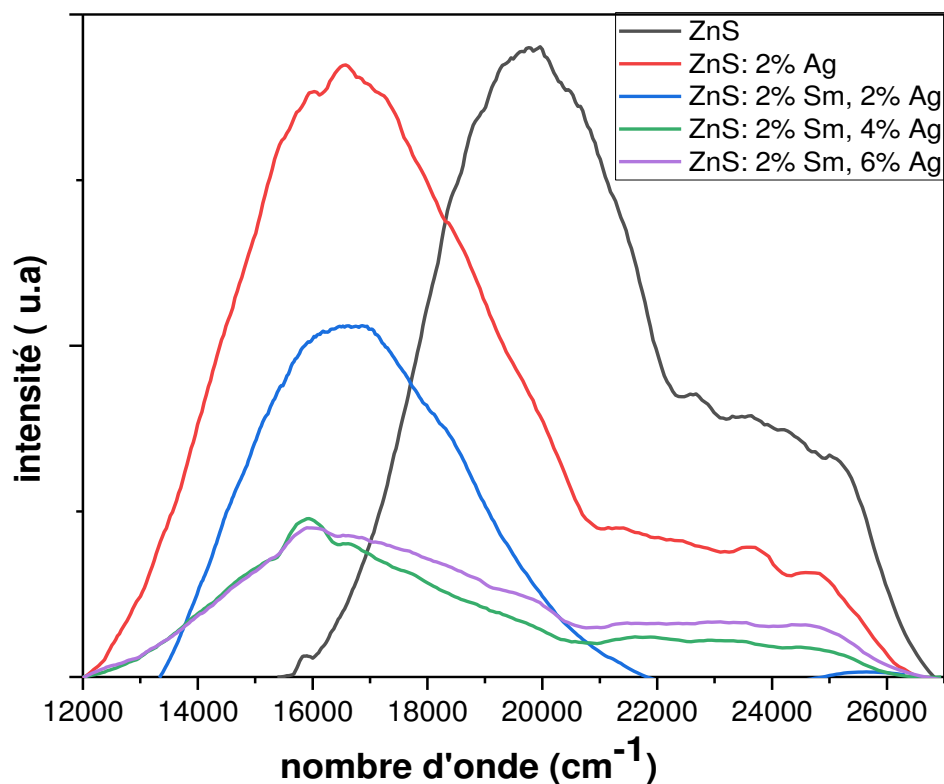


Figure 3-34 : spectres d'émission des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité à 360nm.

Nous voyons clairement que l'ajout du Ag^+ va faire décaler le spectre d'émission vers les nombres d'ondes inférieures. Pour mieux comparer nous allons faire le calcul des surfaces, des intensités et des largeurs à mi-hauteur. Les résultats sont présentés dans le *tableau 3-13* :

Echantillons	Surface (a.u)	FWHM (a.u)	Intensité maximale (a.u)
ZnS	0.53	0.84	0.36
ZnS : 2% Ag	0.44	0.80	0.35
ZnS : 2% Sm 2% Ag	0.20	0.87	0.17
ZnS : 2% Sm 4% Ag	0.10	0.63	0.09
ZnS : 2% Sm 6% Ag	0.12	0.86	0.08

Tableau 3-13 : valeur des surfaces, FWHM et intensité maximale des spectres d'émissions des NPs de ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolution de Ag excité 360nm.

Les résultats du tableau ont été normalisés aux résultats des échantillons dopés avec 2% Sm de l'excitation de 25000cm^{-1} , l'ajout de l'Ag fait décaler le spectre sans un grand changement de l'intensité. Mais en dépassent les 2% les intensités diminuent subitement par effet quanching. Les FWHM sont presque similaires pour tous les échantillons. Pour continuer l'étude nous allons déconvoluer le spectre correspondant à ZnS : 2%Ag⁺.

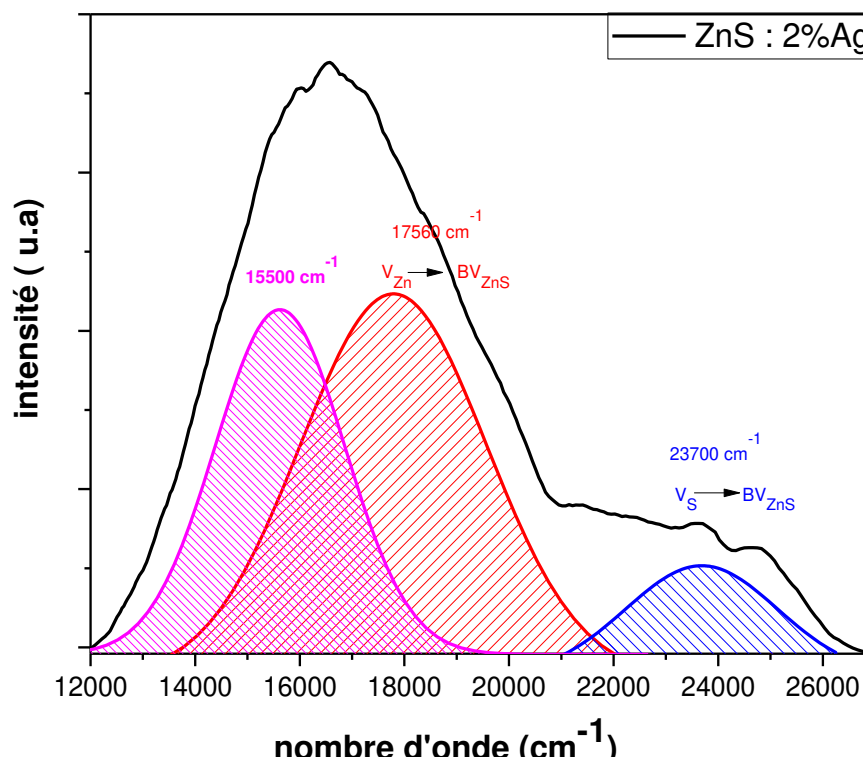


Figure 3-35 : déconvolution gaussienne des spectres d'émissions des NPs de ZnS : 2%Ag.

La déconvolution du spectre montre l'apparition d'une bande à 15500cm^{-1} que nous avons déjà vue avec l'excitation précédente, et qui présente l'impureté Ag⁺ incorporée dans ZnS.

3.6.3 Durée de vie

En suivant notre étude des performances optiques, nous passons au calcul de la durée de vie. Le calcul est effectué sur le centre du maxima de la bande des spectres d'émission excitée à $25\,000\text{ cm}^{-1}$. Nous allons commencer par l'évolution de Sm et mener des études séparées en fonction de l'évolution de chaque dopant. Le résultat est présenté dans la *figure 3-36* :

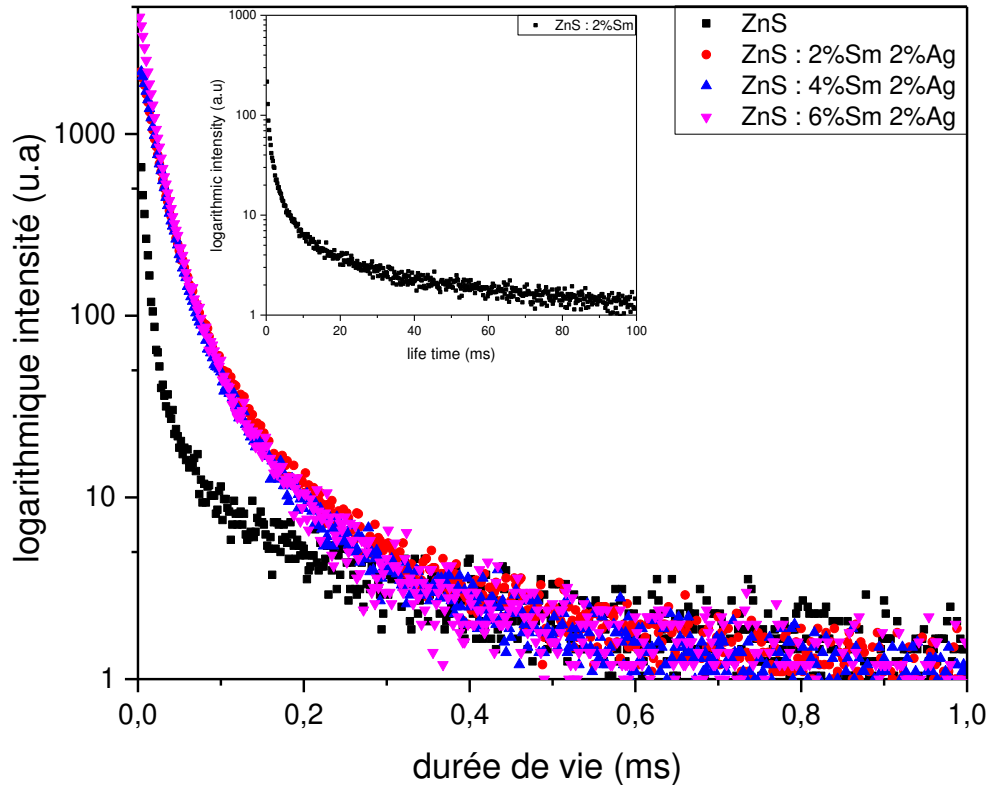


Figure 3-36 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm.

L'analyse des spectres nous montre que d'après la forme nous sommes dans le cas d'une courbe bi-exponentielle, après avoir fait un fit et en utilisant les mêmes équations qu'on a déjà vues, nous avons fait les calculs qui sont présentés dans le *tableau 3-14*.

A noter que d'après la figure nous remarquons que pour la première composante que le ZnS non dopée a la plus courte durée de vie, mais pour les deuxièmes composantes elles convergent presque vers le même point sauf le 2%Sm qui est clairement beaucoup plus long que les autres échantillons et c'est ce que nous allons confirmer par les résultats des calculs présentés dans le tableau.

Echantillons	$\tau_1(\mu\text{s})$	A ₁ (a.u)	$\tau_2(\mu\text{s})$	A ₂ (a.u)	$\tau_{\text{moyen}} (\mu\text{s})$
ZnS	11.05	3395	142.35	73	39.53
ZnS : 2 % Sm	1770	88850	16380	8200	8500
ZnS : 2 % Sm 2 % Ag	25.25	17410	115.33	539	33.01
ZnS : 4 % Sm 2 % Ag	23.8	18495	108.03	500	33.01
ZnS : 6 % Sm 2 % Ag	18.9	16594	83.09	481	26.16

Tableau 3-14 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm

Les résultats du tableau montrent que pour la première composante tous les échantillons sont plus longs que le ZnS non dopé, cela peut être expliqué par la présence des deux transitions énergétiques entre l'état excité de l'ion Sm^{3+} : ${}^4\text{G}_{5/2}$ et les états ${}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$ et ${}^6\text{H}_{5/2}$ respectivement, ce qui va rendre la durée de vie beaucoup plus longue. Plus l'augmentation de la bande correspondant au site vacant de Zinc, les sites V_{Zn} augmentent par effet de l'incorporation (comme nous l'avons déjà vu dans partie DRX chapitre 2), ce qui va augmenter la bande de transition qui lui correspond conduisant à l'augmentation de la durée de vie (ce phénomène a été détaillé dans la première partie ZnS dopé Ca^{2+}).

Pour la deuxième composante nous remarquons d'abord que le 2%Sm est toujours le plus long, mais pour le reste des échantillons leurs composantes sont plus courtes que celles du non dopé et cela peut être expliqué par la diminution de la transition correspondant au site vacant de soufre, vu le nombre de coordinations élevées des deux dopants (coordination 6 pour les deux) qui vont faire des liaisons avec les ions de soufre, cela va diminuer le nombre de sites vacants, et bien sûr la transition qui lui correspond.

Pour la durée de vie moyenne, les résultats sont similaires aux calculs des surfaces et des intensités des émissions que nous avons déjà vues précédemment. Elle nous montre aussi que la durée de vie de l'échantillon 2% Sm est beaucoup plus grande que celle du non dopée. A noter que pour cet échantillon la durée de vie a augmenté de 0.039 ms a 8.5 ms.

Dans les mêmes conditions nous passant à l'étude en fonction de l'évolution du Ag^+ (figure 3-37)

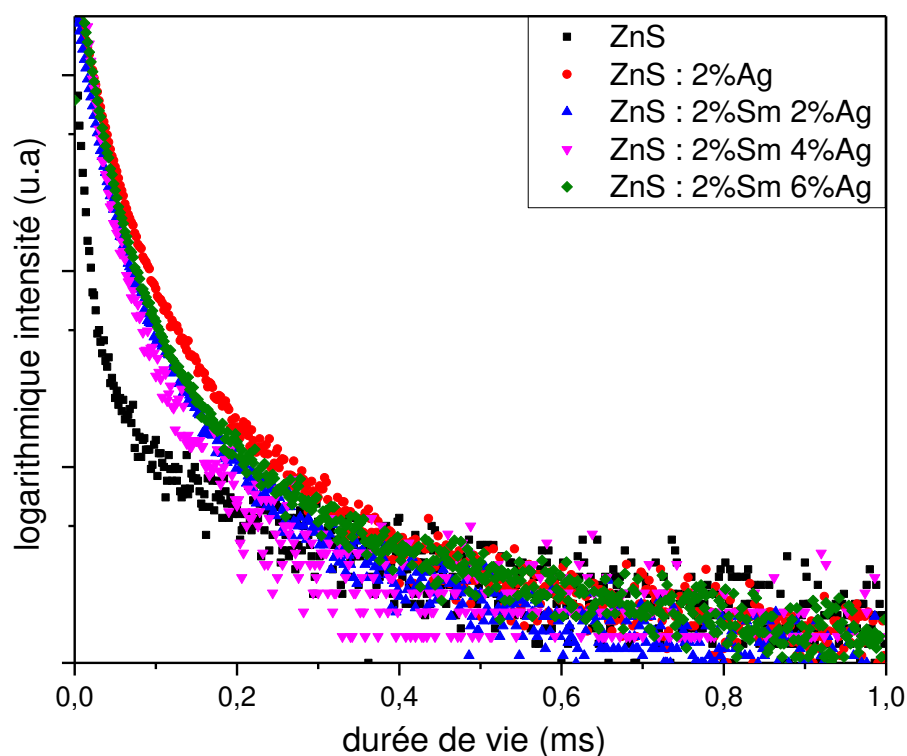


Figure 3-37 : durée de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Ag a une excitation de 400 nm.

Les spectres présentent toujours une fonction bi-exponentielle, de ce fait nous utiliserons les mêmes méthodes expliquées précédemment pour les calculs. Les résultats seront présentés dans le [tableau 3-15](#). Nous remarquons que pour la première composante, le non dopé présente la plus courte durée, tandis qu'en arrivant à la deuxième, la durée devient presque similaire et converge vers le même point. Mais avec le résultat du tableau nous essayerons de mieux analyser le comportement de ces derniers.

Echantillons	$\tau_1(\mu\text{s})$	A1 (a.u)	$\tau_2(\mu\text{s})$	A2 (a.u)	$\tau_{\text{moyen}}(\mu\text{s})$
ZnS	11.05	3395	142.35	73	39.53
ZnS : 2%Ag	28.11	20910	114.97	850	40.49
ZnS : 2%Sm 2%Ag	25.25	17410	115.33	539	33.01
ZnS : 2%Sm 4%Ag	13.1	13133	63.67	294.80	18.07
ZnS : 2%Sm 6%Ag	25.95	31814	138.63	673.17	37.39

Tableau 3-15 : valeur des durées de vie des NPs ZnS non dopées et dopées Sm et Ag en fonction de l'évolutions de Sm a une excitation de 400 nm.

Nous voyons sur le tableau et comme nous l'avons déjà remarqué sur les spectres que pour la première composante : la durée la plus courte et celle du ZnS non dopé, tandis que la plus longue est celle du 2% Ag. Cela est due tout d'abord à la nouvelle transition qui est apparu à l'ajout du Ag^+ et que nous avons attribuée à

l'impureté crée par ce dopage. Plus bien sûr, l'augmentation de la bande des transitions correspondant au site vacant de zinc comme il a été expliqué précédemment. Ensuite comme pour les émissions au-delà de 2% les valeurs diminuent par l'effet quenching mais elle augmente une deuxième fois pour le 6%, et cela est expliqué par l'augmentation du champ cristallin comme nous l'avons vu dans la partie DRX. Pour la deuxième composante : la durée la plus longue et celle du non dopé, et cela est expliqué par la diminution de la transition correspondant au site vacant de soufre, vu que le dopage va diminuer les sites vacants de soufre comme il a été déjà expliqué précédemment. Pour la durée de vie moyenne les résultats sont toujours similaires à ceux des émissions. Où la plus longue durée est celle du dopage 2%Ag, mais contrairement à celle du 2%Sm qui était beaucoup plus grande, celle de l'Ag⁺ reste presque dans la même marge d'erreur que celle du non dopé.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude des propriétés optiques des NPs préalablement élaborées dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord nous avons évalué l'impact du dopant, à savoir le Ca dans notre cas, sur la luminescence, la durée de vie et les rendements quantiques. Il est à noter que même si le Ca en lui-même n'est pas luminescent, son incorporation au sein de la structure à engendrer un dédoublement de l'émission, et aussi a permis d'augmenter la durée de vie et le rendement quantique. Ceci est principalement la conséquence des changements structuraux résultants du dopage, comme par exemples :

- L'augmentation des sites vacants de Zinc
- La création de nouveau niveau d'énergie dans le gap du semi-conducteur.

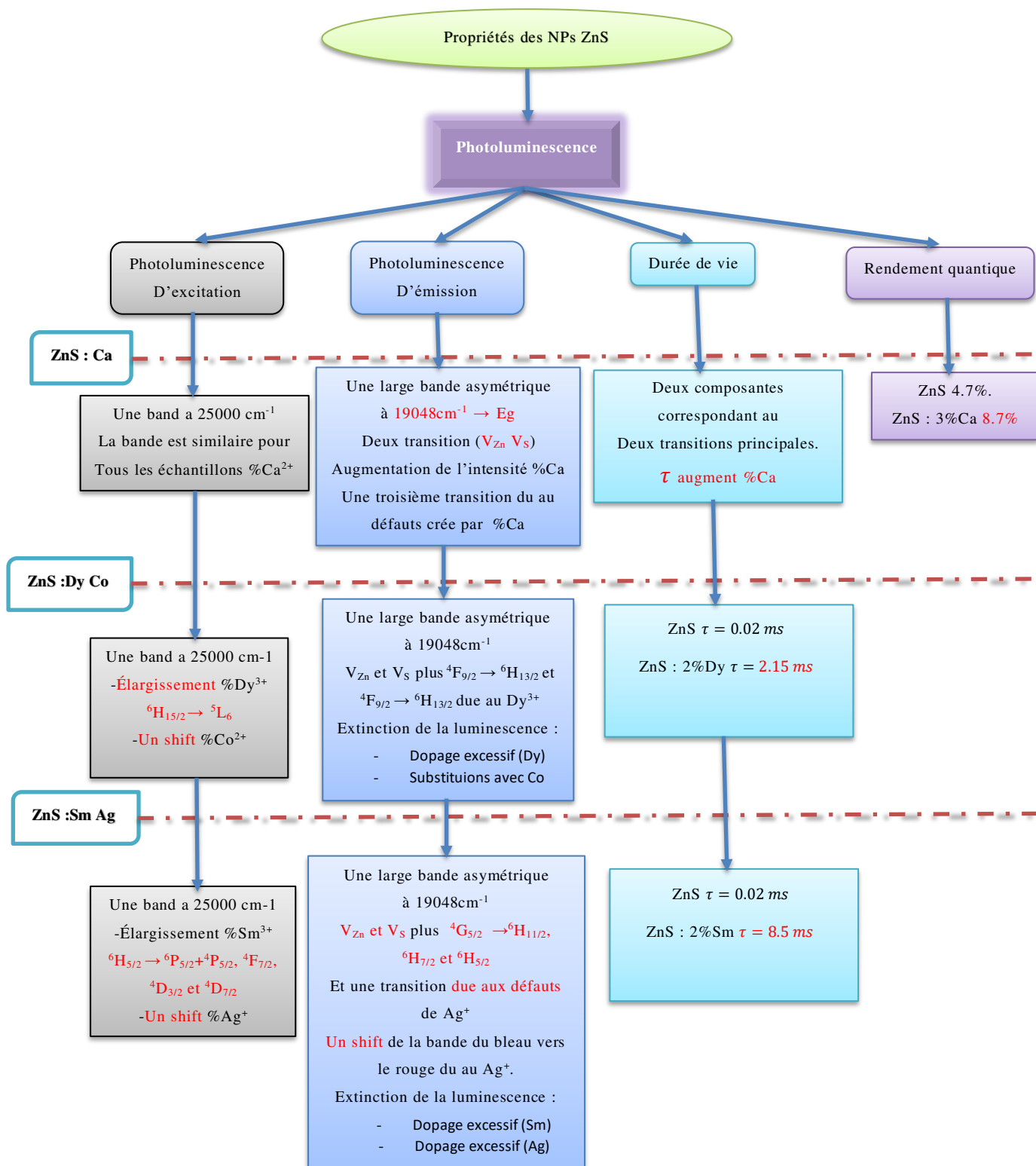
Ces paramètres s'avèrent jouer donc un rôle cruciale vis à vis de la propriété de luminescence du matériau objet de notre étude.

Aussi nous avons étudié l'effet d'une incorporation et d'une substitution effectuées simultanément sur le matériau. Ainsi l'introduction du Dy à faible taux a engendre une forte augmentation de la luminescence du luminophore ainsi que sa durée de vie, mais le taux excessif de dopage a fait en sorte d'affaiblir le champ cristallin et de provoquer ainsi une extinction de PL. Cependant, la substitution du Zn par le Co a provoqué quant à elle une diminution de la PL et la DV. Il est à noter qu'il a été prouvé que le Co n'est pas luminescent mais à taux élevé il engendre des défauts que nous avons pu mettre en évidence en excitant le matériau dans l'UV.

Pour étendre notre étude nous avons réalisé en plus une double incorporation de deux dopants luminescents, à savoir :

- Le Sm qui avait presque le même effet que le Dy avec une augmentation de la durée de vie et la luminescence à faible taux de dopage et un effet de quenching à dopage élevé.
- Le Ag qui a décalé la bande de luminescence du bleu vers le rouge.

Résumé



Reference

- [1] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, and K. N. Raymond, "From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 542–552, Apr. 2009, doi: 10.1021/ar800211j.
- [2] Valérie BUISSETTE, Thierry LE MERCIER, "terre rare," *Tech. Ing.*, vol. J6630 V2, May 2019.
- [3] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, Eds., *Rare earths: science, technology, production and use*. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [4] J. Ballato, J. S. Lewis, and P. Holloway, "Display Applications of Rare-Earth-Doped Materials," *MRS Bull.*, vol. 24, no. 9, pp. 51–56, Sep. 1999, doi: 10.1557/S0883769400053070.
- [5] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, Eds., *Fundamentals of phosphors*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- [6] R. C. Ropp, *Luminescence and the solid state*. 1991.
- [7] X. Li, F. Zhang, and D. Zhao, "Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges," *Nano Today*, vol. 8, no. 6, pp. 643–676, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.nantod.2013.11.003.
- [8] H. Lamb, "On the Vibrations of an Elastic Sphere," *Proc. Lond. Math. Soc.*, vol. s1-13, no. 1, pp. 189–212, Nov. 1881, doi: 10.1112/plms/s1-13.1.189.
- [9] A. Tamura, "SMOOTHED DENSITY OF STATES OF ELECTRONS FOR A MESOSCOPIC SYSTEM," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 03, no. 01, pp. 31–35, Feb. 1996, doi: 10.1142/S0218625X96000085.
- [10] X. Y. Chen, H. Z. Zhuang, G. K. Liu, S. Li, and R. S. Niedbala, "Confinement on energy transfer between luminescent centers in nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 9, pp. 5559–5565, Nov. 2003, doi: 10.1063/1.1614865.
- [11] A. Dey *et al.*, "The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 1010–1014, Dec. 2010, doi: 10.1038/nmat2900.
- [12] S. Ray *et al.*, "Broadband, site selective and time resolved photoluminescence spectroscopic studies of finely size-modulated Y2O3:Eu3+ phosphors synthesized by a complex based precursor solution method," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 1, pp. 72–81, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.cap.2013.07.027.
- [13] S.-Y. Chung, Y.-M. Kim, J.-G. Kim, and Y.-J. Kim, "Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate," *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 68–73, Jan. 2009, doi: 10.1038/nphys1148.
- [14] B. M. Tissue and H. B. Yuan, "Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed Eu 3+ :Y 2 O 3 nanophosphors," *J. Solid State Chem.*, vol. 171, no. 1–2, pp. 12–18, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(02)00140-8.
- [15] F. Wang *et al.*, "Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping," *Nature*, vol. 463, no. 7284, pp. 1061–1065, Feb. 2010, doi: 10.1038/nature08777.
- [16] D. J. Gargas *et al.*, "Engineering bright sub-10-nm upconverting nanocrystals for single-molecule imaging," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 300–305, Apr. 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.29.
- [17] L. J. Tian, Y. J. Sun, Y. Yu, X. G. Kong, and H. Zhang, "Surface effect of nano-phosphors studied by time-resolved spectroscopy of Ce3+," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 452, no. 1–3, pp. 188–192, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2007.12.058.
- [18] G. Ledoux, B. Mercier, C. Louis, C. Dujardin, O. Tillement, and P. Perriat, "Synthesis and optical characterization of Gd2O3:Eu3+ nanocrystals: surface states and VUV excitation," *Radiat. Meas.*, vol. 38, no. 4–6, pp. 763–766, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.radmeas.2004.03.011.

- [19] Philippe ZORZAN, "Affichage. Visualisation - Écrans à plasma. Signaux de commande," *Tech. Ing.*, no. R612 v1, Jun. 2005.
- [20] M. Kaczkan, Z. Boruc, S. Turczyński, and M. Malinowski, "Effect of temperature on the luminescence of Sm³⁺ ions in YAM crystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 612, pp. 149–153, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.186.
- [21] Q. Li *et al.*, "Improving photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by downshift luminescence and p-doping effect of Gd₂O₃:Sm³⁺," *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 59–62, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.09.014.
- [22] N. van Husen, G. Eberhardt, and U. Gerlach, "[Differential diagnostic significance of the so-called cholestasis-indicative serum enzymes]," *Med. Welt*, vol. 27, no. 24, pp. 1191–1192, Jun. 1976.
- [23] sihem sebai, "Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln=Eu³⁺, Sm³⁺). Etude des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV," doctorat, CLERMONT AUVERGNE, 2018.
- [24] R. Sarkar, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, S. Basu, and A. K. Mitra, "Yellow-orange light emission from Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 10, pp. 3115–3120, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.physe.2008.04.013.
- [25] S. Sapra, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, and D. D. Sarma, "Emission Properties of Manganese-Doped ZnS Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 5, pp. 1663–1668, Feb. 2005, doi: 10.1021/jp049976e.
- [26] F. Amirian, M. Molaei, M. Karimipour, and A. R. Bahador, "A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties," *J. Lumin.*, vol. 196, pp. 174–180, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.12.005.
- [27] D. Kakoti *et al.*, "Effect of ZnS nanoparticles on the Judd-Ofelt and radiative parameters of Sm³⁺ ions in sol-gel silica matrix," *J. Lumin.*, vol. 211, pp. 401–412, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.03.063.
- [28] M. Pal, N. R. Mathews, E. R. Morales, J. M. Gracia y Jiménez, and X. Mathew, "Synthesis of Eu³⁺ doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization," *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 12, pp. 2664–2669, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2013.08.003.
- [29] Z. Wei *et al.*, "Synthesis and Luminescent Modulation of ZnS Crystallite by a Hydrothermal Method," *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 137–143, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01574.
- [30] L. El Mir, "Luminescence properties of calcium doped zinc oxide nanoparticles," *J. Lumin.*, vol. 186, pp. 98–102, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.02.029.
- [31] Y. Hu, B. Hu, D. Yang, and Z. Wei, "Suppression of blue photoluminescence and enhancement of green photoluminescence by Mn and Cu Co-doped ZnS quantum dots," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 3, pp. 2617–2624, Feb. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02800-0.
- [32] U. Woggon, "Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots." .
- [33] S. Jindal and P. Sharma, "Optical and magnetic properties of Dy³⁺ doped CdS dilute magnetic semiconductor nanoparticles," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 108, p. 104884, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104884.
- [34] B. Grobelna *et al.*, "Synthesis and luminescence characteristics of Dy³⁺ ions in silica xerogels doped with Ln_{2-x}Dyx(WO₄)₃," *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 3, pp. 456–461, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2012.09.040.
- [35] E. I. Anila and M. K. Jayaraj, "Effect of dysprosium doping on the optical properties of SrS:Dy,Cl phosphor," *J. Alloys Compd.*, vol. 504, no. 1, pp. 257–260, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.05.104.
- [36] B. Choudhury and A. Choudhury, "Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles," *J. Lumin.*, vol. 132, no. 1, pp. 178–184, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.08.020.

- [37] P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, C. Song, and G. Zhou, "The effect of Co²⁺ and Co³⁺ on photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystallines," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no. 6, pp. 1181–1184, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00287-0.
- [38] G. Giribabu, G. Murali, D. Amaranatha Reddy, C. Liu, and R. P. Vijayalakshmi, "Structural, optical and magnetic properties of Co doped CdS nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 363–368, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.082.
- [39] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, May 1969, doi: 10.1107/S0567740869003220.
- [40] J. Antony *et al.*, "ZnO nanoclusters: Synthesis and photoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, p. 241917, Dec. 2005, doi: 10.1063/1.2147715.
- [41] T. L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N. X. Nghia, and V. V. Ursaki, "Raman scattering in Me-doped ZnO nanorods (Me = Mn, Co, Cu and Ni) prepared by thermal diffusion," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 47, p. 475702, Nov. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/47/475702.
- [42] M. Lei *et al.*, "Synthesis of CoS nanoplates and their ferromagnetic properties," *Mater. Lett.*, vol. 71, pp. 11–14, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.11.109.
- [43] M. Lei, R. Zhang, H. J. Yang, and Y. G. Wang, "Synthesis of well dispersed cobalt disulfide and their photoluminescence and magnetic properties," *Mater. Lett.*, vol. 76, pp. 87–89, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.02.009.
- [44] A. T. Ravichandran and R. Karthick, "Enhanced photoluminescence, structural, morphological and antimicrobial efficacy of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation method," *Results Mater.*, vol. 5, p. 100072, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.rinma.2020.100072.
- [45] B. Poornaprakash, D. Amaranatha Reddy, G. Murali, N. Madhusudhana Rao, R. P. Vijayalakshmi, and B. K. Reddy, "Composition dependent room temperature ferromagnetism and PL intensity of cobalt doped ZnS nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 577, pp. 79–85, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.106.
- [46] A. Jaiswal, P. Sanpui, A. Chattopadhyay, and S. S. Ghosh, "Investigating Fluorescence Quenching of ZnS Quantum Dots by Silver Nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 6, no. 1, pp. 125–132, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11468-010-9177-0.
- [47] L. Yuliantini *et al.*, "Optical and X-ray induced luminescence of Sm³⁺-doped borotellurite and fluoroborotellurite glasses: A comparative study," *J. Lumin.*, vol. 213, pp. 19–28, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.016.
- [48] Y. Gao, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, "Visible and near-infrared photoluminescence enhanced by Ag nanoparticles in Sm³⁺-doped aluminoborate glass," *Opt. Mater.*, vol. 86, pp. 611–616, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2018.10.018.
- [49] Q. H. Li, S. P. Lin, D. C. Ma, and B. Wang, "Photoluminescence properties and threshold effect of ZnS:Ag nanoparticles synthesized by a hydrothermal process," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 33, no. 06, p. 1950027, Mar. 2019, doi: 10.1142/S0217979219500279.
- [50] R. Anugrahwidya, N. Yudasari, and D. Tahir, "Optical and structural investigation of synthesis ZnO/Ag Nanoparticles prepared by laser ablation in liquid," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 105, p. 104712, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104712.
- [51] S. K. Sharma, G. S. Ghodake, D. Y. Kim, D.-Y. Kim, and O. P. Thakur, "Synthesis and characterization of hybrid Ag-ZnO nanocomposite for the application of sensor selectivity," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 4, pp. 377–383, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.cap.2018.02.002.
- [52] A. Yakoubi *et al.*, "Aqueous synthesis of highly fluorescent and color-tunable Ag⁺-doped Cd_xZn_{1-x}S quantum dots," *J. Alloys Compd.*, vol. 764, pp. 591–598, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.118.
- [53] N. V. Nghia, T. N. Trung, N. N. K. Truong, and D. M. Thuy, "Preparation and Characterization of Silver Doped ZnO Nanostructures," *Open J. Synth. Theory Appl.*, vol. 01, no. 02, pp. 18–22, 2012, doi: 10.4236/ojsta.2012.12004.

Conclusion générale

Il est envisageable que l'exploitation des Nano-luminophores infinitésimales doive permettre la conception de surfaces éclairantes à basse luminance et non éblouissantes. C'est pourquoi le contrôle de la lumière à l'échelle nanométrique s'avère intéressant pour tirer parti de phénomènes nano-optiques peu exploitables jusqu'à présent. Les nanocristaux de ZnS sont considérés comme étant des nano-luminophores potentiellement applicables dans les dispositifs d'éclairage du fait de leur forte absorption, de leur faible toxicité ainsi que leurs procédés de synthèse accessibles et faciles. Cependant, comme la plupart des NPs semi-conductrices, leur rendement quantique interne et leur PL ainsi que la durée de vie doivent être améliorés pour qu'ils puissent représenter une vraie alternative aux luminophores classiques.

Dans le but d'améliorer les PL, DV et RQ de ce matériau, nous avons opté pour l'étude de l'impact du dopage en utilisant différentes cations (alcalino-terreux, métaux de transition, terre rare). Ainsi des procédés de dopage et des combinaisons de co-dopage originaux ont été réalisés sur ces NPs. Ainsi nous avons pu déterminer l'effet de chaque dopant et de chaque combinaison de dopants utilisés simultanément sur les propriétés de luminescence. Aussi les mécanismes concernant les phénomènes d'incorporation et de substitutions cités précédemment ont été expliqués et schématisés. Il est à noter que nous avons bien étudié et explicité l'effet du taux de dopage. Par conséquent nous avons pu constater qu'un dopage excessif en Dy^{3+} , Sm^{3+} et Ag^+ entraînera directement une extinction de la luminescence et bien sûr celle de la durée de vie, tandis qu'un taux élevé d'une double incorporation engendre une distorsion de la structure induisant un passage de la blend vers le polytype 15-R.

L'émission des nanocristaux de ZnS s'avère lors de l'étude dominée par les transitions des sites vacants de Soufre et de Zinc, et les recombinaisons radiatives qui s'y produisent sont très efficaces. Le dopage des nanocristaux est à la fois à l'origine des défauts émetteurs (Ca^{2+} , Ag^+ , Co^{2+}), création des nouvelles transitions ($Dy^{3+} : ^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ et $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ / $Sm^{3+} : ^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, $^6H_{7/2}$ et $^6H_{5/2}$) et aussi du désordre produisant les pertes (dopage excessif dans le cas Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+).

Nous avons étudié trois types de dopages pour améliorer les performances des nanocristaux ZnS. Le premier consiste à incorporer les ions de calcium dans les sites vacants de la Blend, même si cet ion n'est pas luminescent mais notre but a été tout d'abord de voir son impact sur l'aspect structural. Il a été mis en évidence l'influence d'une modification structurale sur la PL. Ainsi nous avons trouvé que l'intensité de la luminescence des NPs ZnS dopées %Ca est deux fois plus grande comparativement au matériau non dopé et c'est la même chose pour le RQ qui a doublé à son tour et il est à noter que nous avons observé aussi l'augmentation de la durée de vie. Tous ces phénomènes résultent de l'augmentation des sites vacants de Zinc suite à l'opération d'incorporation. Le deuxième type de dopage consiste à une incorporation mais cette fois-ci d'un ion luminescent qui est le dysprosium conjointement avec une substitution des ions de zinc par des cobalts. Donc, non seulement, nous avons augmenté les sites vacants responsables de la propriété de luminescence mais aussi nous avons fait en sorte d'ajouter des nouvelles transitions engendrées par le dopant utilisé. Comme attendu après une déconvolution des spectres d'émission nous avons prouvé l'ajout des transitions correspondant au Dy^{3+} , aussi les défauts engendrés par la substitution du Co^{2+} qui ont conduit à des transitions sous excitation UV (360 nm). Donc ce second dopage nous a permis non seulement d'augmenter la luminescence et la durée de vie (2%Dy et 100fois plus grand que celui du non dopé), mais aussi d'avoir deux bandes de luminescence différentes selon l'excitation.

Le troisième type de dopage que nous avons réalisé consiste aux procédés de la double incorporation en présence de deux matériaux luminescents (Sm^{3+} et Ag^+). Ainsi l'ajout des ions Sm^{3+} a pour effet d'additionner les transitions relatives à ce dernier à celle du matériau, ce qui a permis d'observer une augmentation de la luminescence et la durée de vie (2%Sm et 215 fois plus grande que celle du matériau non dopé) et aussi de couvrir une plus large gamme spectrale. Alors que l'ajout de l'ion Ag^+ n'a pas apporté de modifications significatives sur l'intensité ou bien la DV, son effet a fait en sorte de déplacer la bande du bleu vers le rouge. Ceci est considéré comme très intéressant et ouvre une large gamme d'application.

Au terme de cette étude nous avons prouvé la possibilité de moduler les propriétés de ce luminophore selon le besoin en choisissant le dopant adéquat.

Perspective

Au terme de cette thèse de nombreuses perspectives sont envisageables en fonction des proportions des dopants et du type de dopage, paramètres qui s'avèrent avoir un impact direct sur l'amélioration des propriétés optiques attendues. Ces derniers peuvent donc mener à différentes pistes d'études expérimentales pour poursuivre les travaux de recherche entrepris.

Nous avons donc mis en évidence l'impact qu'un dopant non luminescent peut apporter aux propriétés optiques du matériau étudié. Cependant cet effet reste minime et/ou même négligeable comparativement aux dopants luminescents. Ainsi nous pouvons dire que suite à l'utilisation simultanée de deux dopants nous n'avons pas pu observer l'effet engendré par la présence de ces derniers conjointement. Ceci est certainement aux taux des dopants utilisés sachant que nous avons pris en compte de ce qui a été déjà rapporté par la littérature. Cependant l'utilisation de deux dopants conjointement (dans les deux cas) a engendré un type de dopage excessif. Alors une étude à faible taux de dopage pour cette combinaison est très prometteuse.

Suite à ce qui a été rapporté par notre étude nous avons donc pu détailler le maximum sur les dopants utilisés ainsi que leurs effets. Aussi une étude en fonction du taux de dopage en présence de Ag^+ permettant de passer de la structure Blend au polytype 15-R est une alternative qui permettra peut-être d'incorporer plusieurs dopants (plusieurs sites vacants dans la structure) tout en gardant un champ cristallin fort et sans avoir trop de défauts structuraux pouvant provoquer l'extinction de la luminescence. Ceci va permettre de coupler plusieurs propriétés à la fois. Ce qui est aussi intéressant c'est l'utilisation de deux ions de terres rares comme co-dopants puisque les résultats déjà rapportés par la littérature sont très attractifs et prometteurs.

4 Annexe 1 : techniques expérimentales

4.1 Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation structurale à l'ordre moyen de la matière repose sur le fait que les longueurs d'onde des rayons X sont des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière, et qui sont situées entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est-à-dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques. Ainsi les cartes de densité électronique dans la maille cristalline donnent accès aux données des rayons X

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) est très utile pour définir la structure dans laquelle cristallisent nos matériaux. Dans ce cadre, nous avons analysé tous les échantillons élaborés par DRX. Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert-Pro de chez Philips (*Figure 4-1*) en utilisant une longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre situé à 1,5406 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire 2θ : 10° - 80° . Les diffractogrammes de rayons X enregistrés au cours de notre travail ont été validés par analogie avec la base de données ICSD.



Figure 4-1 : Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS.

4.2 La Cellule Haute Température HTK (in-situ)

Les diffractogrammes HTK présentés dans le chapitre II dans ce travail de thèse ont été enregistrés sous atmosphère contrôlée et à des températures allant de 25°C à 800°C.

Les échantillons sont chauffés à une température définie à l'aide d'un ruban de platine sur lequel ils sont déposés. Les paramètres d'enregistrement et de chauffe du ruban sont contrôlés par ordinateur. On peut par conséquent suivre l'évolution des phases en fonction de la température tout au long du processus de cristallisation, ce qui permet de détecter les phases métastables apparaissant sur des plages de temps ou de température restreintes.

Les analyses se font au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK1200 (*Figure 4-2*) montée dans le diffractomètre de rayons X, équipée de résistances en Kanthal, de fenêtres en Capton, et d'un circuit fermé de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1200°C.

Programme utilisée :

la machine a été programmée à monter la température de 200°C à 800°C, avec un pas de 50°C et un temps de repos dans chaque palier de 20mn avant de faire un spectre de diffraction le tout a été réalisé sous atmosphère inerte.



Figure 4-2 : Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.

4.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR).

Le spectre résultant est caractéristique des états d'énergies vibrationnelles (et rotationnelles) des matériaux analysés. L'effet Raman ne dépend pas de la fréquence de la lumière excitatrice. Ainsi les variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie excitatrice, on parle de déplacement Raman, exprimé en cm^{-1} .

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman sont principalement :

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures *in situ*.

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante sous excitation à 532 nm fournie par un laser à argon Spectra Physics- Stabilite 2017- 80 mW, les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Pour tous les échantillons, le temps d'acquisition a été fixé à 120 s et trois cycles de mesure ont été effectués. La gamme de nombres d'ondes étudiée est comprise entre 200 et 600 cm^{-1} .



Figure 4-3 : Spectromètre RAMAN.

4.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés au moyen d'un JEOL JSM 5910-LV fonctionnant à 15 kV. Les échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité de la poudre à analyser sur la surface d'un film de carbone adhésif.

4.5 Microscopie Electronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques : l'électron joue le même rôle que le photon. Des électrons accélérés par une haute tension possèdent une longueur d'onde et donc une résolution de l'ordre du pico mètre. En pratique, les aberrations des lentilles magnétiques en limitent la résolution au nanomètres. De l'ordre des distances interatomiques, celle-ci est bien adaptée à l'études des nanotubes et des nanoparticules.

Les images de microscopie électronique à transmission ont été enregistrés au moyen d'un Hitachi H-7650 qui permet un fort grossissement et une imagerie haute résolution au niveau subcellulaire. Il peut être utilisé en mode d'imagerie en champ clair, en champ sombre et en mode de diffraction de zone sélectionnée.

Résolution maximale : 0,36 nm point à point

Plage de grossissement :

50x - 1,000x en mode low-mag

200x - 200 000x en mode HC

3,000x - 600,000x en mode HR

Tension d'accélération : 40 kV - 120 kV

Caméra : AMT XR-41 (4 mégapixels), montage par le bas.

4.6 Mesure des spectres d'émission

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés à température ambiante en utilisant comme source d'excitation une lampe au xénon CW 450W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX180 de Jobin-Yvon / Horiba et la fluorescence émise est analysée par un monochromateur Jobin-Yvon / Horiba TRIAX550 équipé soit d'un photomultiplicateur R928 Hamamatsu soit d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (série Jobin-Yvon LN2) comme détecteur. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'ondes 420 - 850 nm.

Les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage durant l'acquisition du spectre et le temps de réponse de l'appareillage ont été ajustés avant d'effectuer les mesures.

Les spectres obtenus et les données, seront stockés sur un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde des monochromateurs d'émission et d'excitation et d'autre part de contrôler l'acquisition des données qui sont ensuite traitées au moyen du logiciel Origin 2016.

La photo du dispositif *Figure 4-4*.



Figure 4-4 : Dispositif expérimental PL de l'équipe ML de l'ICCF.

4.7 Mesure des déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont été enregistrés en utilisant un laser pulsé Nd: YAG OPO Ekspla NT342A Figure 4-5 délivrant des impulsions couvrant le domaine UV-IR avec une durée d'impulsion de 3-5 ns, taux de répétition 10 Hz, largeur de raie 5 cm⁻¹, avec une énergie de 0,3 mJ dans l'UV. Les photons émis sont détectés et analysés par un spectrophotomètre Edinburgh FLS980 (monochromateur Czerny-Turner, distance focale de 300 mm, réseau de 1200 mm⁻¹ et bande passante minimale de 0,1 nm) équipé d'un PM Hamamatsu R928P PMT (S20 de réponse entre 200-870 nm). Les résultats de l'acquisition sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 2016.



Figure 4-5 : dispositif expérimental utilisé pour les mesures de luminescence.

5 Annexe 2 : résultat supplémentaire

5.1 Spectres DRX ZnS : 7.5% Ca.

La *figure 5-1* présente le spectre de DRX de l'échantillon ZnS : 7.5Ca, ce taux n'a pas été cité dans nos travaux et dans ce qui suit nous allons expliquer les raisons pour laquelle il a été supprimé.

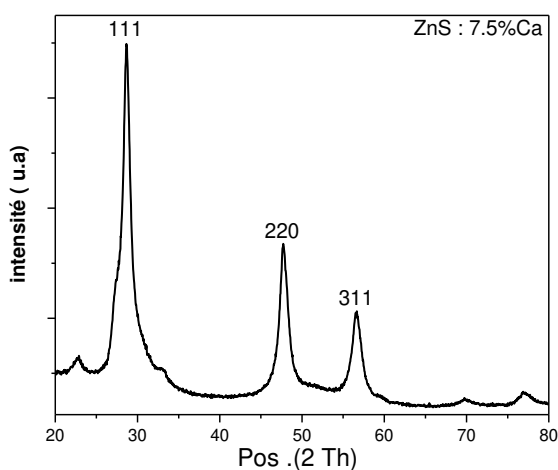


Figure 5-1 : spectre de DRX des NPs ZnS : 7.5%Ca.

Tout d'abord comme nous pouvons voir sur le spectre ce dernier présente des traces d'impureté que nous n'avons pas pu identifier malgré la comparaison à la base de données. De plus l'intensité de ces pics été très inférieure par rapport aux autres échantillons, ce qui implique une forte diminution du champ cristallin conduisant à une très grande extinction de luminescence.

Ces phénomènes peuvent-être expliqués par la limite de la structure à être incorporée par cet ions.

5.2 Spectres d'émission Excité avec une lampe.

Avant de réaliser les mesures de luminescence par le laser, nous avons fait quelques tests en excitant le matériau avec une lampe. De ce qui suit nous allons essayer de présenter l'essentiel de ces tests.

5.2.1 Emission ZnS : Ca, ZnS : Dy Co.

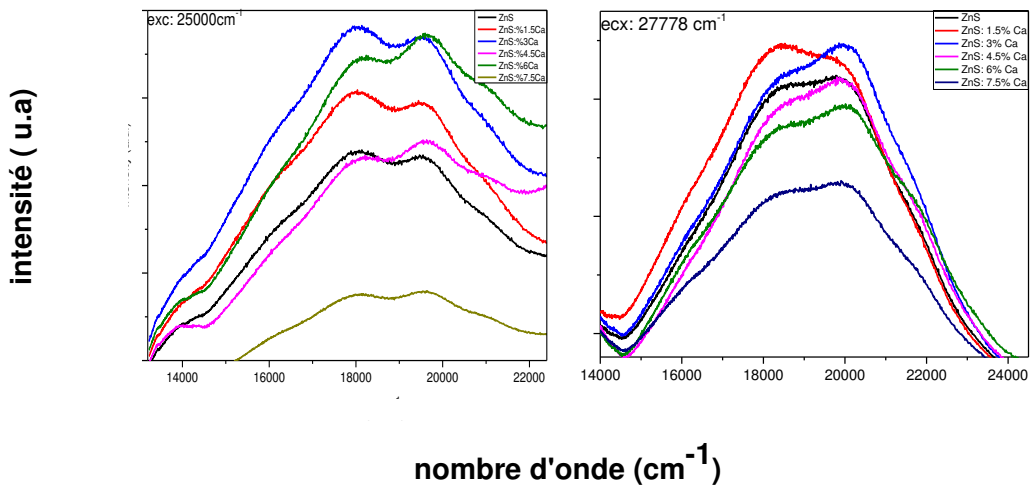


Figure 5-2 : spectres d'émission pour ZnS : X% Ca excité avec une lampe a 25000cm⁻¹ et 27778cm⁻¹.

Les résultats de la lampe nous ont permis d'avoir une idée sur la luminescence de ces échantillons. Et nous avons remarqué qu'avec la lampe les deux bandes des sites vacants que nous avons déjà attribués et expliqués dans le chapitre 3 sont plus distinctifs. Mais l'ensemble des informations reste similaire à celui que nous avons déjà trouvé avec le laser.

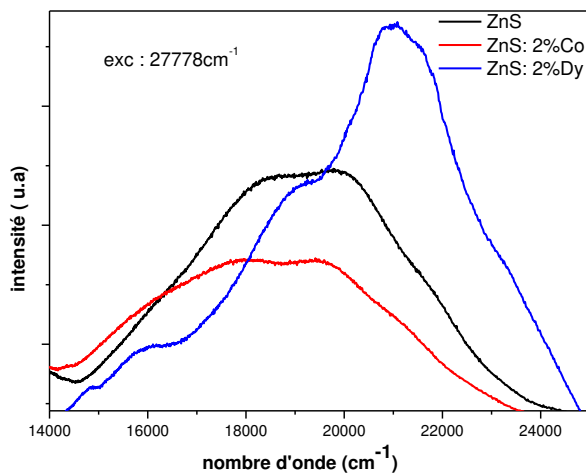


Figure 5-3 : spectres d'émission ZnS, ZnS :2%Dy et ZnS :2%Co.

Même pour le co-dopage l'excitation avec la lampe nous a donné presque les mêmes résultats, où nous voyons clairement que l'ajout du Dy fait augmenter l'intensité comme il a été déjà expliqué précédemment. Et la même chose pour le cobalt qui amène un effet d'extinction. Le choix du laser dans notre étude était du fait que ce dernier donne plus d'informations sur la cinétique de la luminescence, est permet de faire des déclin, paramètre qu'on ne peut pas calculer avec la lampe.

5.3 Différent nombre d'onde d'excitation

5.3.1 Emission ZnS

Bien que les spectres d'excitation nous aient permis de déterminer le meilleur nombre d'onde d'excitation, nous avons fait une brève étude sur les échantillons en fonction de différents nombres d'excitation les plus étudiés dans la littérature.

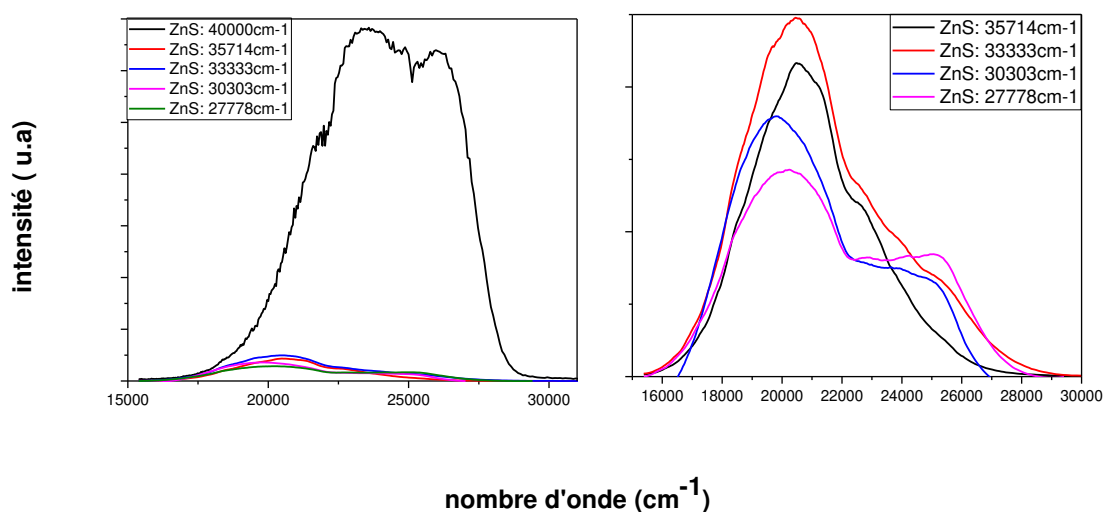


Figure 5-4 : spectres d'émission ZnS non dopés à différentes excitations.

A notre grande surprise le spectre de ZnS non dopé excité à 40000 cm⁻¹, présente une émission 20 fois plus grande que celle des autres nombres d'onde. Cela est dû au fait que le coefficient d'absorption de ce matériau est très grand à ce nombre d'onde.

5.3.2 Emission ZnS : Dy Co et ZnS : Sm Ag a une excitation de 40000cm^{-1}

Comme pour le ZnS non dopé nous avons passé d'autres échantillons à ce nombre d'onde.

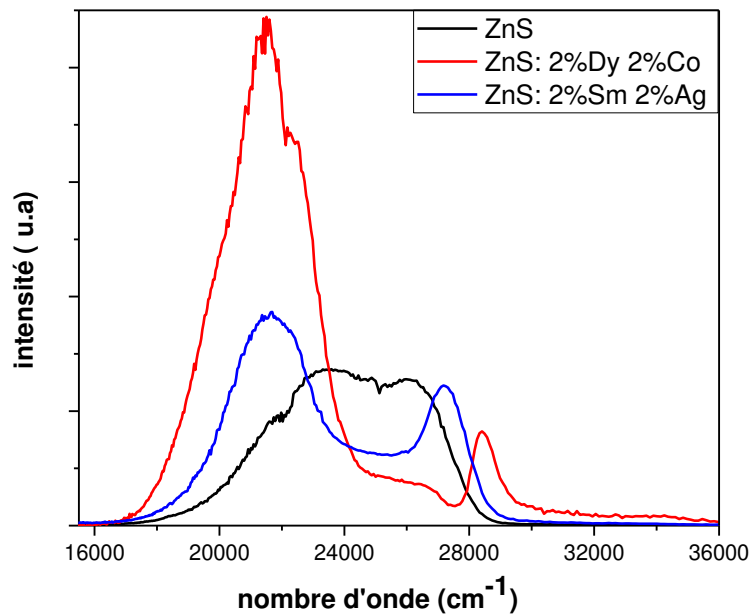


Figure 5-5 : spectres d'émissions ZnS, ZnS : 2%Dy 2%Co et ZnS : 2%Sm 2%Ag excité a 40000cm^{-1} .

On voit clairement sur la [figure5-5](#) les variations de l'émission en fonction du co-dopage, et elle est très significative mais malheureusement nous n'avons pas pu faire une étude détaillée sur ce nombre d'onde vue la limite des appareillages utilisés et qui se trouve au niveau de l'institut de chimie de Clairemont-Ferrand. Du coup nous nous sommes contentés du nombre d'onde correspondant à l'énergie de gap du matériau et qui était très intéressant aussi comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.

5.4 Changement de l'émission des NPs de ZnS non dopées En fonction de la température.

Parmi les paramètres dont nous avons essayé de voir les effets sur la luminescence c'est la température.

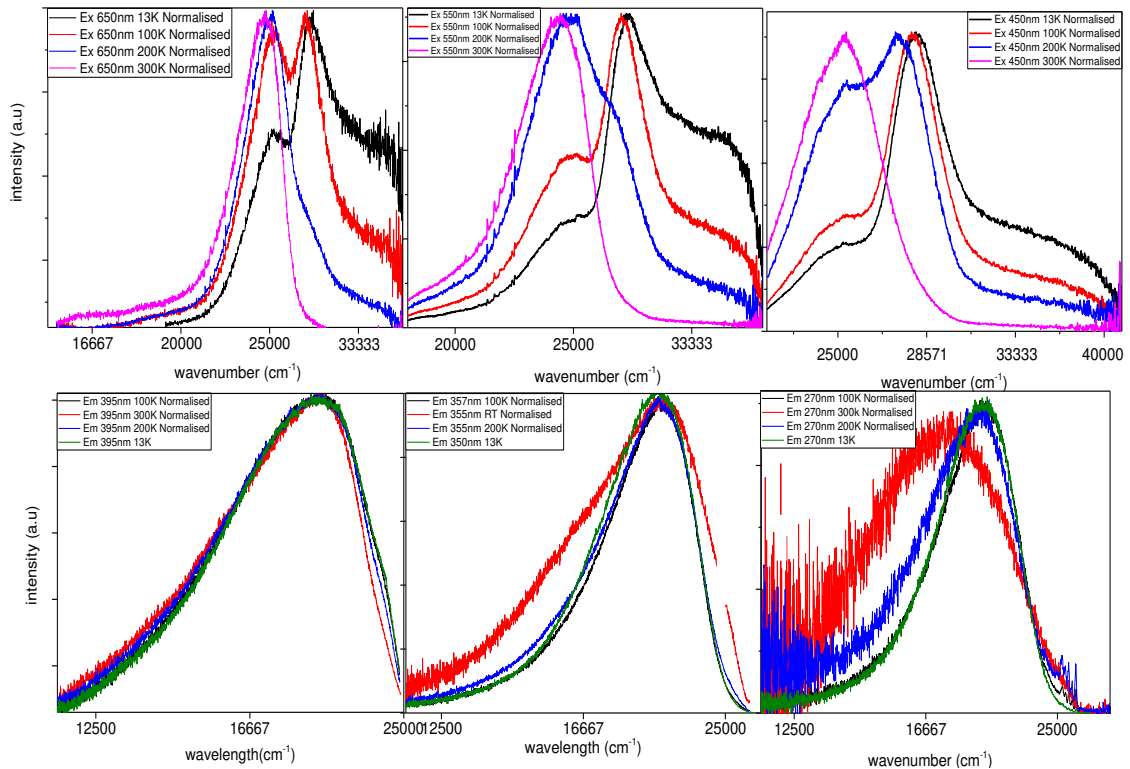


Figure 5-6 : variation des spectres d'émissions ZnS non dopées en fonction de la température.

Là aussi c'était intéressant ; l'effet de la température, où nous avons vu des shifts et des modifications de la forme générale à basse température pour certains nombres d'excitations. Cela peut être expliqué par le changement des états vibratoires, des raies se trouvant au niveau des bandes de valence. Mais pour le confirmer il aurait fallu une étude détaillée en fonction des dopants et en fonction de la taille des grains...etc. Ce que nous n'avons pas pu faire, tout d'abord la machine se trouve dans un autre laboratoire en Pologne. Et il est très délicat de faire ces mesures, un seul échantillon peut prendre une semaine ou plus, en plus les résultats primaires ne sont pas révolutionnaires au point de prendre vraiment du temps pour les passer (l'ensemble de nos échantillons peut prendre 3 ou 4 mois à l'ingénieur de la machine).

6 Publication scientifique



Investigating photoluminescence properties of Ca-doped ZnS nanoparticles prepared via hydrothermal method

Abdelghafour Said Messalti^{a,b,c,**}, Malika El-Ghozzi^c, Daniel Zambon^{c,*}, Rachid Mahiou^c, Zouaoui Setifi^b

^a Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria

^b Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria

^c Université Clermont Auvergne, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6296 CNRS/UBP/Sigma Clermont, TSA 60026 CS 60026, F-63000 Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrothermal synthesis
Ca-doped ZnS nanoparticles
Photoluminescence

ABSTRACT

The structural, morphological and optical properties of pure and Ca-doped zinc sulfide (ZnS:Ca) nanoparticles (NPs) prepared by hydrothermal method at different percentages of Ca are reported herein. The resulting NPs were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The XRD patterns confirmed the crystalline nature of all pure and doped NPs showing a single phase cubic blende structure, whereas the SEM micrographs showed sphere-shaped NPs. The sizes of the as-prepared NPs estimated by TEM were found to be in the range 44–147 nm. The PL emission spectra of ZnS:Ca nanocrystals excited at 400 nm consist of a broad band (420 nm–640 nm) characterized by two main contributions peaking at 484 and 533 nm. The overall maximum emission intensity is found for ZnS:3% Ca with internal quantum yield of 8.4%.

1. Introduction

The investigation on physico-chemical properties of Nanoparticles (NPs) has gained considerable attention since several years thanks to their potential application in the fabrication of nano-devices. Due to their large surface on volume ratio and quantum confinement effects, the electronic, magnetic and optical properties of NPs get appreciably modified compared to their bulk counterparts [1–4] since the number of active sites occupying the surface area increases with decrease in the particle size.

Mostly, NPs have been prepared from II–VI and from III–V semiconductor groups. These inorganic materials show very important advantages due to their chemical stability and long service life. Among these, zinc sulfide (ZnS) is a typical II–VI semiconductor compound with direct bandgap energy of 3.65 eV and a small Bohr radius [5]. Because of its outstanding luminescence and photochemical properties, ZnS is a potential candidate for solar cells [6], nuclear batteries [7], optoelectronic devices [8], light-emitting diodes (LED) [9] and as sample for bio-sensing and bio-imaging [10–12].

A doping protocol is one of the most intensively utilized means to improve targeted optical, electronic, photocatalytic and textural properties of semiconducting nanomaterials by inserting traps and discrete energy states into the stimulated electrons bandgap. Doping will increase structural defects, modify grain size and increase the contact surface area, which is expected to lead to higher quantum yields for semiconductor materials. Series of ZnS nanocrystals doped with different transition metal (TM) or rare-earth metal (RE) ions have been described in literature. Lin et al. synthesized ZnS: Cu, ZnS: Ag and ZnS: Au materials using a chemical method [13]; F. Amirian et al. studied ZnS: TM [14] and D. Kakoti et al. which reported the optical properties of ZnS: Sm³⁺ [15]. However, only one paper was found in the literature indicating the effect of Ca²⁺ as dopant on the luminescence properties of ZnS nanoparticles [16]. Despite that the authors report an enhancement of the luminescence of ZnS:Ca²⁺ measured on nanoparticles dispersed in methanol under UV excitation at 310 nm, no attention has been paid on the effect and the mechanism of Ca²⁺ ion doping in these ZnS phosphors, notably from the crystallographic point of view, and from the analysis of excitation spectra and kinetics of the luminescence. Same considerations

* Corresponding author.

** Corresponding author. Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria.:

E-mail address: daniel.zambon@uca.fr (D. Zambon).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118227>

Received 26 October 2020; Received in revised form 28 April 2021; Accepted 19 May 2021

Available online 29 May 2021

0022-2313/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

concern recent works on ZnO:Ca NPs where it has been shown that such doping by Ca^{2+} can improve the optical properties of ZnO undoped NPs [17,18]. Hence, Ca^{2+} is a motivational candidate for investigating its effect of luminescence properties.

Several techniques such as chemical vapour deposition, wet chemical route, co-precipitation, solvothermal or hydrothermal processes, thermal decomposition method, radio frequency magnetron sputtering technique and solid state reaction method were used by many researchers to prepare ZnS NPs [19]. Among them the hydrothermal process, which is eco-friendly because of the use of water as a solvent and an inorganic salt as a catalyst for the reaction, appears very suitable due to its ease and high efficiency. Moreover the reagents are non-toxic and inexpensive. The hydrothermal protocol is widely used as one of the aqueous-phase processes and collected crystals show a strong purity and reasonable dispersion. Besides its benefit stems from higher reliability and the process itself is fast and needs a small thermal supply only. Collection of studies on hydrothermally synthesized ZnS based materials were recently published concerning for instance photo-catalytic or photo-luminescent properties [20,21]. Thus this method was used in the present work for the production of ZnS and Ca-doped ZnS NPs at different concentrations (1.5; 3; 4.5 and 6 mol %).

The choice of Ca^{2+} doping for ZnS NPs is motivated in order to modify the structural properties connected with the zinc environment and see their influence on optical properties. Ca^{2+} ionic radius is higher than that of Zn^{2+} , 1.00 Å (in a 4-fold coordination) [22] versus 0.60 Å (for a 6-fold coordination) [22] and calcium sulphide CaS has rock salt structure with a bandgap energy of 4.8 eV. These differences in physical properties are expected to provide new insights, notably in the target of the production of very efficient Light Emitting Diodes (LEDs) for industrial use.

We report in this paper the undoped and Ca^{2+} doped ZnS NPs synthesis protocol. The impact of Ca^{2+} ions as a dopant factor on structural, textural and optical properties was investigated. The materials characterization was followed using different techniques such as X-Ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). In addition, photoluminescence measurements allowed us to carry out a complete study of the influence of Ca^{2+} ions doping.

2. Experimental

2.1. Materials

Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) and calcium chloride dihydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Deionized water (DI) was used for the synthesis.

2.2. Synthesis of undoped and Ca^{2+} doped ZnS

Undoped and Ca^{2+} doped ZnS NPs were synthesized by a hydrothermal method. In a typical procedure for undoped ZnS materials, 2.94 g (13 mmol) of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 2.44 g (32 mmol) of $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ powders were dissolved separately in 20 mL of deionized water with continuous stirring. A Zn/S initial molar ratio of 1/2.5, thus corresponding to a sulphur excess compared with the desired formula, was chosen according to the literature [23]. A Zn/S molar ratio of 1/1 corresponding to the desired stoichiometric formula was also tested, but the experimental yield (around 20–25%) was very low compared to that found with the 1/2.5 M ratio (about 60%). Then, the solutions were mixed by adding the $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ solution drop by drop into the $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution with vigorous stirring for 30 mn. The final solution was transferred to a 100 mL Teflon-lined stainless steel autoclave which was kept at 180 °C for 20 h. After that the solution was centrifuged and the residue was recovered. The product was washed several times with deionized water and ethanol followed by centrifuging

at 4000 rpm for 20 min. The resulting final product was kept for drying in an oven for 12 h at 80 °C to yield ZnS NPs.

The same synthesis protocol including excess of sulphur was used for the Ca^{2+} doped ZnS materials with the nominal formula $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ (with $x = 1.5; 3; 4.5; 6$ mol %), later named ZnS: x % Ca. For this purpose, the zinc acetate solution was replaced by a Zn/Ca mixed solution obtained by adding drop by drop a solution of x mmol of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL H_2O in a solution of (1-x) mmol of zinc acetate in 20 mL H_2O with continuous stirring for 10 mn.

2.3. Characterization techniques

2.3.1. Structural and morphological characterizations

The X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded with a Philips X-Pert Pro diffractometer equipped with an X'Celerator detector and using $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ radiation. Data were collected at room temperature in the range from 10.0° to 75.0° (2 θ) with a step width of 0.02° (2 θ). All the data were processed by Xpert High Score Plus software using databases (unit cell parameters, peaks identification). Particle size measurements were carried out using Scherrer formula. The surface morphology of the as-prepared NPs was recorded using scanning electron microscopy with a JEOLJSM-7001f device. SEM micrographs were performed using a high vacuum at 20 kV and a back-scatter electron detector. Transmission Electronic Microscopy (TEM) images were recorded on a Hitachi H-7650 microscope at the Centre Imagerie Cellulaire Santé (CICS) of Clermont-Ferrand University.

Polycrystalline samples Raman spectra were recorded at room temperature with a T 64,000 JOBIN- YVON spectrometer equipped with a CCD detector cooled with liquid nitrogen. Excitation at 532 nm was supplied with a compact doubled YAG:Nd³⁺ Oxixus laser. The samples were placed under the X50 objective of an Olympus microscope allowing probing a surface of 2 μm^2 . A unique measurement cycle was performed for each sample with an acquisition time of 120 s.

2.3.2. Luminescence analysis

The optical properties were investigated by recording the luminescence spectra with a Horiba-Jobin-Yvon set-up consisting of a Xenon lamp operating at 400 W monochromatized through Triax 180 then the emitted light was dispersed through Triax 550 and detected with the means of a cryogenically cold charge coupled device (CCD) camera (Symphony LN2 series) for emission spectra and Hamamatsu R928 PMT for excitation ones. Temporal evolution of the luminescence were carried out with a pulsed Nd:YAG OPO-Ekspla NT342B laser (3–5 ns pulse duration, 10 Hz, 5 cm^{-1} line width, 210–2600 nm). The emitted photons were detected at right angle from the excitation and analyzed through Edinburgh FLS980 spectrometer (1200 groove mm^{-1} grating, blazed at 500 nm, minimum band-pass of 0.1 nm) equipped with Hamamatsu R928P PMT (200–870 nm).

The internal and external quantum yields (QY) were assessed using a C9920-02G PL-QY measurement system from Hamamatsu. The setup comprises a 150W monochromatized Xe lamp, an integrating sphere (Spectralon® Coating, $\varnothing = 3.3$ inch) and a high sensitivity CCD spectrometer for detecting the whole spectral luminescence (the emission spectra were integrated from 400 nm to 650 nm for ZnS and ZnS: Ca compounds). The automatically controlled excitation wavelength range spread from 250 nm to 950 nm (deliberately limited from 300 to 450 nm in this study) with a resolution bandwidth better than 5 nm. Quantum yields excitation spectra were obtained by scanning the excitation and monitoring the overall luminescence. The internal efficiencies correspond to the ratio between the emitted and absorbed photons. All measurements were recorded at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. XRD analysis

The X-ray diffraction patterns of undoped and Ca^{2+} (1.5, 3, 4.5 and 6 mol %) doped ZnS NPs are reported in Fig. 1. Whatever the Ca^{2+} content into the ZnS host, these patterns match very well with the JCPDS card 80–0020 corresponding to the cubic blende ZnS structure. No additional diffraction peaks corresponding to the ZnS wurtzite polymorph or secondary phases are present, confirming the validity of the synthesis protocol and that prepared samples are pure in structural form.

Interestingly there is no significant shifting in the diffraction peaks position. In the ZnS blende structure, the Ca^{2+} ions cannot accommodate the characteristic 4-fold cationic coordination due to their ionic radius significantly higher than that of Zn^{2+} ions [22]. Thus they cannot be incorporated in cubic blende crystallographic sites 4(a). However Ca^{2+} ions can adopt a 6-fold coordination. This feature suggests that Ca^{2+} ions can be incorporated into specific interstitial sites initially vacant in the blende structure (4d sites ($x/a = 1/4$; $y/b = 3/4$; $z/c = 1/4$), see Fig. 2) as demonstrated by D. K. Sen et al. [24]. Besides, from the ZnS–CaS binary system investigation, no secondary phases are observed taking into account the studied Ca/Zn stoichiometric amounts [25].

Due to these statements, vacancies are created in 4a sites (Zn^{2+} sites) due to Ca^{2+} vicinity, which play a very important role in photoluminescence as will be seen later. Taking into account this crystallographic description a Ca^{2+} cation is surrounded by four first-neighbours Zn^{2+} ions with Ca–Zn distances of about 2.35 Å and 6 s-neighbours S^{2-} anions with Ca–S distances of about 2.7 Å in agreement with Ca^{2+}

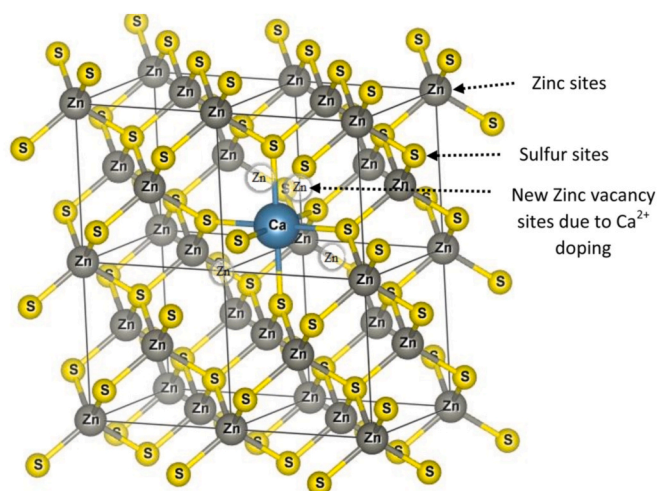


Fig. 2. Crystal structure of ZnS: Ca blende polymorph.

environmental description in CaS rock-salt CaS structure [25]. Due to steric hindrance the exclusion of four Zn^{2+} ions present in the first Ca^{2+} coordination shell, three of them located in faces center and the last one located at the top of the cubic cell, leads actually to the disappearance of 1.625 Zn^{2+} ions for one Ca^{2+} ion, due to the fact that Zn^{2+} ions are shared between adjacent cells. These new zinc vacancies are due to the Ca^{2+} doping and are likely to be added to those already existing in the blende framework.

Particle sizes were calculated for each sample using the Scherrer formula [26]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where D is the average particle size, λ is the X-ray wavelength, β is the full width at half maximum (FWHM) and θ is the diffraction angle value. The average particle size calculated, considering all (111), (220) and (311) diffraction planes, slowly increases according to the increase of Ca^{2+} content until a doping value of 3 mol% (see Table 1). Higher doping contents are characterized by a small decrease of the crystallite size. Grain size of nanometric scale was expected taking into account the operating protocol used.

The average lattice constants values were calculated on the basis of the main three (111), (220) and (311) diffraction peaks using the following formula [26]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

where h , k and l are the Miller indices of the considered Bragg planes. They are gathered in Table 1.

The lattice parameters do not significantly change considering Ca^{2+} doping amounts which provides another proof to the fact that the invited ions are not substituted for Zn^{2+} ones but are located into interstitial sites as shown in Fig. 2.

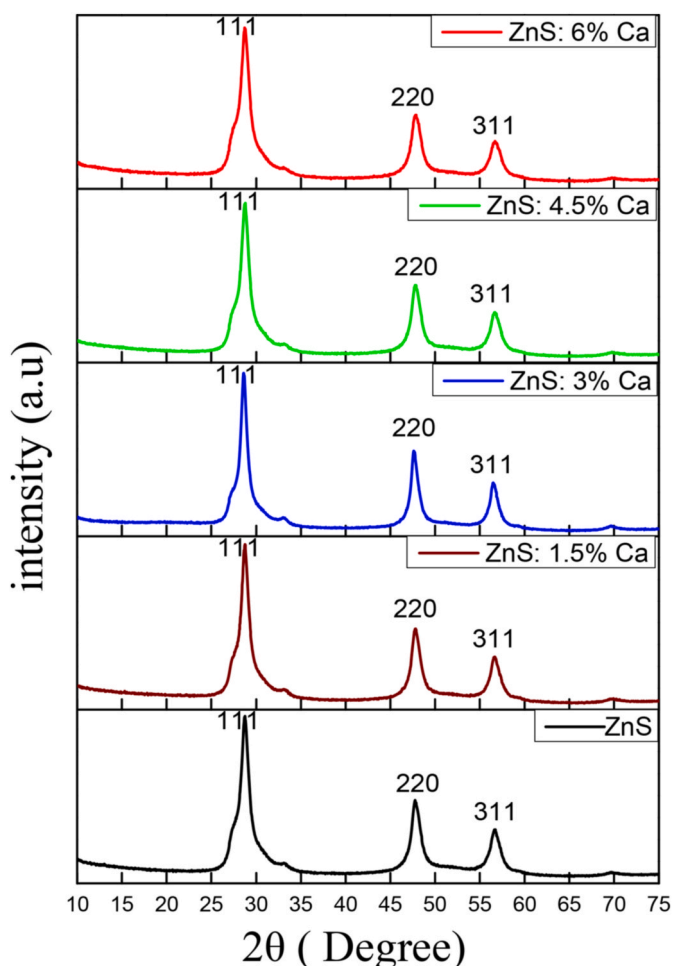


Fig. 1. XRD patterns of ZnS and ZnS: x% Ca NPs.

Table 1
Particle sizes and lattice parameters for ZnS and ZnS: x% Ca NPs.

Sample	Particles size (nm)	Lattice parameter (Å)
ZnS	6.6 (1)	5.379 (2)
ZnS: 1.5% Ca	6.9 (1)	5.380 (2)
ZnS: 3% Ca	8.3 (1)	5.396 (2)
ZnS: 4.5% Ca	6.0 (1)	5.381 (2)
ZnS: 6% Ca	6.2 (1)	5.379 (2)

3.2. SEM and TEM analysis

SEM images of undoped and Ca^{2+} doped ZnS ($x = 6$ mol %) are shown in Fig. 3(A). Nanoparticles of undoped and Ca^{2+} doped ZnS materials show a microsphere structure with diameters comprised from 800 nm to 2 μm , which is constructed by nanoparticles self-assembly. These marbles show a smooth surface without any appreciable roughness. All morphologies are similar whatever the doping ion amount in the range 0–6% Ca.

Fig. 3(B) show the TEM images of undoped and Ca^{2+} doped ZnS NPs ($x = 6$ mol %). These micrographs confirm the spherical shape of nanoparticles with size distribution comprised in the range 40–140 nm. TEM images corroborate thus that nanoparticles are consistent with isotropically assembled crystallites which mean size was determined by Scherrer law.

3.3. Raman scattering

Raman scattering is an inelastic and a non-destructive process to obtain vibrational states information for a solid material. The Raman spectra were recorded at room temperature in order to obtain more detailed structural information of ZnS: Ca $x\%$ NPs. Spectra of undoped and Ca^{2+} doped ZnS samples are reported in Fig. 4. Two characteristic peaks located at 260 and 350 cm^{-1} are well observed. These results are similar to those found by Mou Pal et al. [27].

The small peak at 260 cm^{-1} can be attributed to the first-order transverse optical mode whereas the relatively intense and broad peak appearing at 350 cm^{-1} is attributed to the first-order longitudinal optical mode of cubic ZnS [28]. No extra bands are observed indicating again the validity of the synthesis protocol.

3.4. Optical properties

The PL-QYs plotted versus the excitation wavelength for undoped

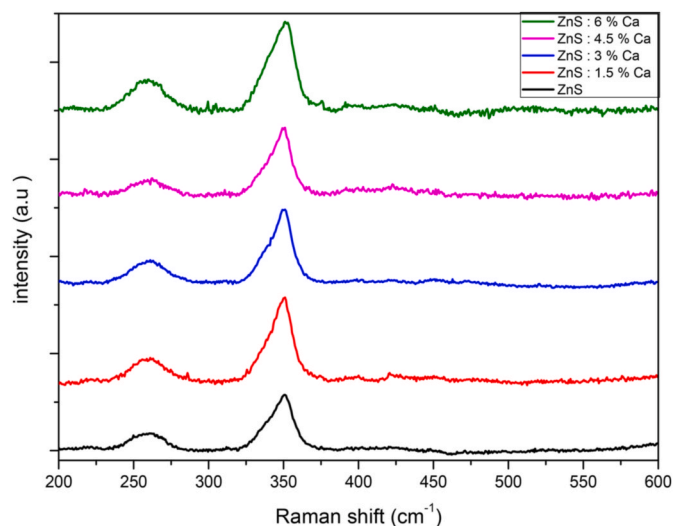


Fig. 4. Raman spectra of ZnS and ZnS: $x\%$ Ca NPs.

and Ca^{2+} doped ZnS are presented in Fig. 5. Overall emission lying between 400 and 650 nm was integrated. The internal quantum yields obtained at room temperature under a 400 nm ($25,000 \text{ cm}^{-1}$) excitation are gathered in Table 2.

The excitation PL-QY spectra of all samples show a unique dissymmetric broad band peaking at $25,000 \text{ cm}^{-1}$ (400 nm) wavelength excitation. The undoped ZnS NPs present an internal QY of 4.7%, the highest value (8.4%) was obtained for ZnS: 3% Ca, which exhibits the largest crystalline size. Therefore, Ca^{2+} ions doping improves the PL-QYs of ZnS NPs.

The excitation and emission spectra were recorded at room temperature in the same conditions for all samples. Fig. 6 shows the normalized photoluminescence excitation (PLE) spectra of ZnS: $x\%$ Ca

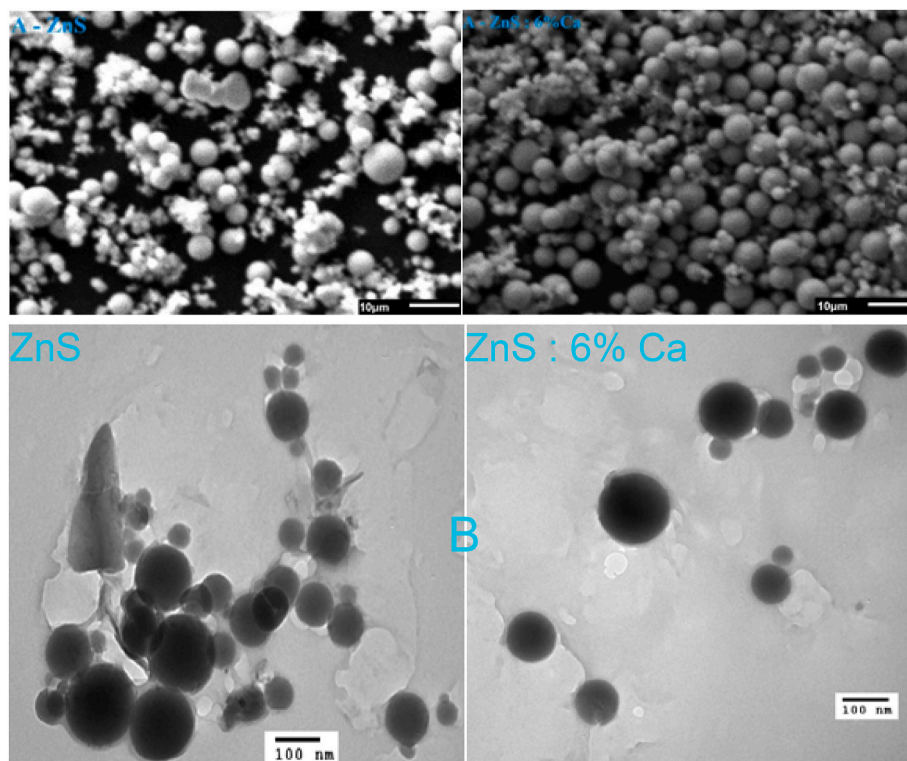


Fig. 3. (A) Scanning electron microscopy (SEM) images of ZnS and ZnS: 6 mol % Ca. (B) Transmission electron microscopy (TEM) images of ZnS and ZnS: 6 mol % Ca.

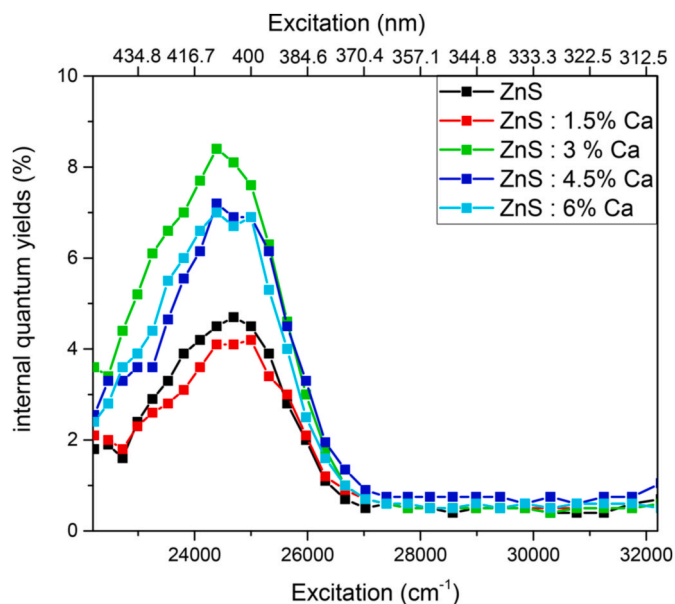


Fig. 5. Internal quantum yield of ZnS and ZnS: x % Ca.

Table 2

Internal quantum efficiencies for ZnS and ZnS: x% Ca NPs under 400 nm excitation.

Sample	Internal Quantum Yield (%)
ZnS	4.7
ZnS: 1.5% Ca	4.2
ZnS: 3% Ca	8.4
ZnS: 4.5% Ca	7.2
ZnS: 6% Ca	7.0

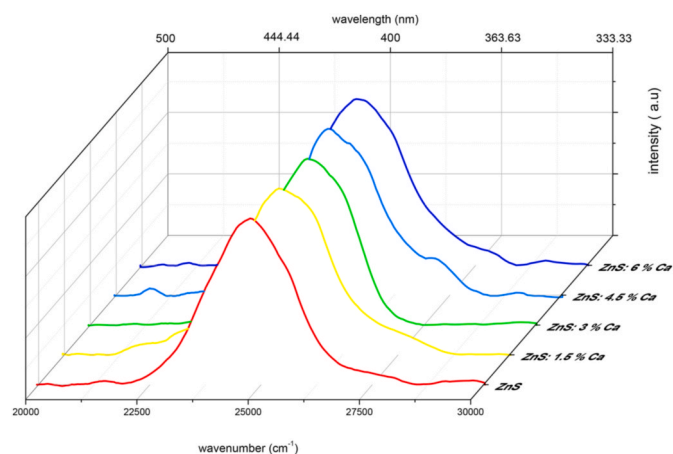


Fig. 6. Photoluminescence excitation spectra ($\lambda_{em} = 16129\text{cm}^{-1} - 620\text{ nm}$) of ZnS and ZnS: x% Ca.

phosphors (with $x = 0-6$ mol %) monitoring an emission wavelength of $\lambda_{em} = 16,129\text{ cm}^{-1}$ (620 nm) corresponding to the red emission band edge for avoiding excitation beam scattering. The excitation spectra were recorded from 20,000 (500 nm) to 30,000 (333 nm) cm^{-1} . All excitation spectra were corrected from the spectral response of the apparatus and are characterized by a unique broad band, centered at $25,000\text{ cm}^{-1}$ (400 nm), which corresponds perfectly to the energy gap of this semiconductor. This result is in agreement with the PL-QY reported in Fig. 5. Moreover, no shift due to the Ca^{2+} ions doping is noticed.

The photoluminescence (PL) emission spectra shown in Fig. 7 were

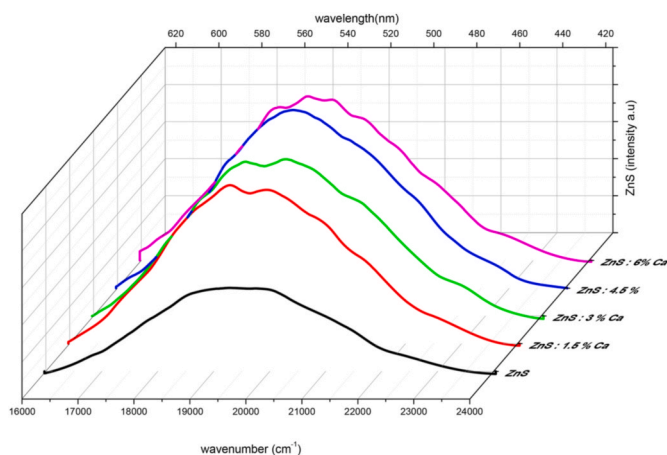


Fig. 7. Photoluminescence emission spectra of ZnS and ZnS: x% Ca NPs ($\lambda_{exc} = 400\text{ nm}$).

recorded from $16,000\text{ cm}^{-1}$ to $24,000\text{ cm}^{-1}$ under excitation at $25,000\text{ cm}^{-1}$ (400 nm) using the OPO laser for all undoped and Ca^{2+} doped samples. A wide emission band centered at $19,048\text{ cm}^{-1}$ (525 nm) is observed whatever the doping ion amounts, the intensity of which varies very little as a function of doping rate.

Nanocrystals have a very high surface-to-volume ratio due to their very small diameter, which makes them vulnerable to various surface defects. The origin of luminescence was studied by different groups for the undoped ZnS and ZnS doped nanocrystals [2,14,15,27,29–36]. They have demonstrated that the photoluminescence effect is attributed to intrinsic defects due to crystal lattice vacancies such as sulphur and zinc vacancies given that Zn^{2+} and S^{2-} ions are not luminescent. Besides part of the fluorescence emission is due to introduced dopant ions such as Eu^{3+} [27], Mn^{2+} [29,31,33] or Cu moieties [32].

In our work ZnS and ZnS: Ca show an emission covering the whole visible region. Ca^{2+} is an alkaline-earth ion and thus does not show luminescence properties but its effect as impurity in semiconductor materials would obviously affect emission intensity according to the presented experimental results. The emission band surface area for each sample was calculated for comparison. The results are gathered in Table 3. Thus, the fluorescence efficiencies of ZnS: Ca samples are higher than that of undoped ZnS samples. Ca^{2+} ions doped samples exhibit PL emission intensity approximately twice as high as that of non-doped sample. Besides the fluorescence intensity observed for the different doped samples is almost similar. The calculation of the full-width at half maximum (FWHM) of fluorescence intensity shows that the ZnS: 3% sample has the widest spectral range compared to other samples.

It is observed from Fig. 7 that the emission bands are highly asymmetric and broadened especially at higher wavelength side, indicating that different luminescence centers are involved in radiative processes. A deconvolution of the luminescence band response using a Gaussian law was conducted in order to better understand the emission phenomena. The Gaussian deconvolution of the broad PL emissions for undoped ZnS and 3% Ca^{2+} doped phosphors are presented in Fig. 8.

The undoped ZnS emission spectra deconvolution (Fig. 8-A) shows the presence of two bands. The band located at $20,660\text{ cm}^{-1}$ (484 nm) is

Table 3

Area of PL emission spectra.

Sample	Area of photoluminescence emission spectra (a.u.)
ZnS	0.49
ZnS: 1.5% Ca	0.90
ZnS: 3% Ca	0.96
ZnS: 4.5% Ca	1
ZnS: 6% Ca	0.90

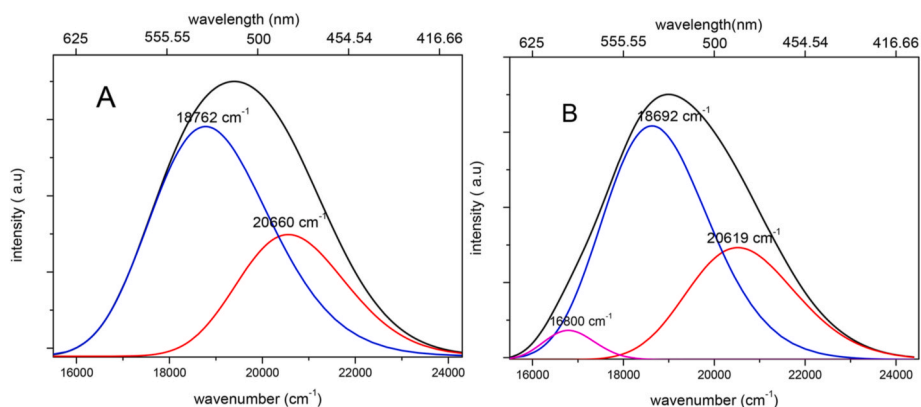


Fig. 8. Gaussian deconvolution of experimental PL emission of (A) undoped ZnS and (B) ZnS: 3% Ca ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

attributed to the emission transition of intrinsic defects due to sulphur vacancies (V_S), whereas the most intense band at around $18,762\text{ cm}^{-1}$ (533 nm) is due to the emission transition of intrinsic defects specific to zinc vacancies (V_{Zn}) [23].

The intensity of the band corresponding to intrinsic defects linked to V_{Zn} vacancies is higher than that due to intrinsic defects specific of V_S vacancies which is probably due to the fact that the samples synthesis was operated taking into account a 1/2 ratio for Zn/S precursors implying an excessive amount of sulphur. This certainly implies the presence of much more Zn vacancies in the undoped zinc sulfide phosphor than S vacancies. Similar results have been reported by Wei et al. [23] who noticed that the difference in intensity between both characteristic transitions varies according to the ratio between the precursor amounts in their hydrothermal protocol.

The deconvolution of ZnS: 3% Ca (Fig. 8-B) emission spectrum exhibits the presence of three bands. The first two bands located near $20,619\text{ cm}^{-1}$ (485 nm) and $18,692\text{ cm}^{-1}$ (535 nm) are similar to that observed for undoped ZnS samples. A slight shift of wavelengths values is however observed for the 3% Ca doped sample compared to the undoped one. The third band appearing near $16,807\text{ cm}^{-1}$ (595 nm) with a very weak intensity is attributed to Ca^{2+} impurity incorporated in 4d sites, which create new energy levels between the valence band and the conduction band as previously reported in the literature [14,17,33]. The Gaussian plot was conducted for all Ca^{2+} doped samples emission bands, the $16,807\text{ cm}^{-1}$ (595 nm) band intensity being similar from one sample to another. However, the Ca^{2+} ion contribution is felt on the overall band intensity as shown in Fig. 7.

Although best quantum yields are obtained under excitation at 400 nm (as shown in Fig. 5), different emission spectra for the undoped ZnS sample and for the highly doped one (ZnS:6% Ca) were recorded under different excitation wavelengths as 280, 300, 330 and 360 nm. These PL emission spectra are shown in Fig. 9. The emission spectrum recorded under a 400 nm excitation wavelength was reported for comparison. The same features are observed in both figures. A slight red shift is observed depending on the excitation wavelength for a given sample. Moreover a very slight red shift (approximately 2 nm) is observed for the 6% Ca doped sample for a given excitation wavelength. This was observed in deconvolutions reported in Fig. 8. Under excitation at 280 and 300 nm, the emission band is centered near 480 nm and shoulders are recorded near 400 and 430 nm. Under excitation at 330 and 360 nm, the band is shifted towards 500 nm ($\lambda_{exc} = 330$ nm) and 505 nm ($\lambda_{exc} = 360$ nm). Moreover relatively intense components are recorded near 395, 415 and 440 nm. With $\lambda_{exc} = 400$ nm, the main band is observed near 523 nm for undoped ZnS and 525 nm for ZnS: 6% Ca without any visible shoulders.

These optical features are certainly linked to the presence of impurities originating from raw materials used for NP syntheses especially zinc acetate dihydrate. As evidenced by Saleh et al. [37] during investigation on undoped commercial ZnS several impurities are detected

which are responsible for their own emission band features. Emission bands corresponding to Ag are observed near 400 and 450 nm. Cu impurities give emission bands in the blue region near 420 nm and in the green domain near 520 nm. Band recorded near 470–480 nm correspond to a donor-acceptor pair emission for which isolated Cl^- or Al^{3+} ions act as donors and Zn vacancies-Cl (or Al^{3+}) pairs act as acceptors. Saleh et al. highlighted the following impurities amount: 0.39 ppm for Cu, about 0.03 ppm for Ag and 1.5 ppm for Al. As evidenced by Sigma-Aldrich data sheet analysis for zinc acetate dihydrate, amounts of chlorine contaminant is about 5 ppm. No evidence of Cu, Ag and Al is given in the analysis sheet probably due to their very low amount. However presence of copper is not excluded due to similar atomic mass. Cu contaminant probably comes from the Zn source. Other elements such as iron and lead are analyzed as contaminants (5 ppm for Fe and 20 ppm for Pb). However it is difficult to detect Pb impurities in our samples since ZnS:Pb phosphors are characterized by a broad band centered near 580 nm under a 363 nm excitation [38]. The role of contaminants in our samples needs more precise investigations. This will be carried out in further works.

The decay curves recorded for each ZnS: x% Ca sample ($x = 0; 1.5; 3; 4.5$ and 6) under excitation at $25,000\text{ cm}^{-1}$ (400 nm), monitoring the emission at its maximum located at $19,048\text{ cm}^{-1}$ (525 nm) are reported in Fig. 10.

As observed in Fig. 10 all the decays diverge from single exponential shape. In order to estimate the PL decay times, the photoluminescence decay curves were fitted assuming a bi-exponential law given by the following equation [39]:

$$I(t) = C + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3)$$

where A_1 and A_2 are the amplitudes of each decay component, τ_1 and τ_2 are the decay times. $I(t)$ is the luminescence intensity at time t and C a constant. The calculated results are gathered in Table 4.

As observed from the Gaussian deconvolution (see Fig. 8), the emission band covers two main components due to zinc and sulphur vacancies, with respective emissions peaking at $18,692\text{ cm}^{-1}$ (535 nm) and $20,619\text{ cm}^{-1}$ (485 nm) wavenumbers (wavelengths). According to Wei et al. [23] a lifetime value increase is correlated to an increase of the intrinsic defects amount. Taking into account the synthesis protocol intrinsic defects due to Zn vacancies are supposed to be prominent, thus τ_2 time constant values corresponding to the band located at $18,692\text{ cm}^{-1}$ (535 nm) are higher than τ_1 lifetime values corresponding to the band located at $20,619\text{ cm}^{-1}$ (485 nm). As discussed in the crystallographic section (3.1) a Ca^{2+} doping results in an increase of intrinsic defects linked to Zn vacancies. Therefore this implies an increase of τ_2 lifetime values for Ca^{2+} doped materials in comparison with undoped one. However τ_1 lifetime values are weakly influenced by the Ca doping due to the synthesis protocol. τ_1 and τ_2 lifetime values are independent of Ca^{2+} doping amounts. Such observation can be connected to a lack of

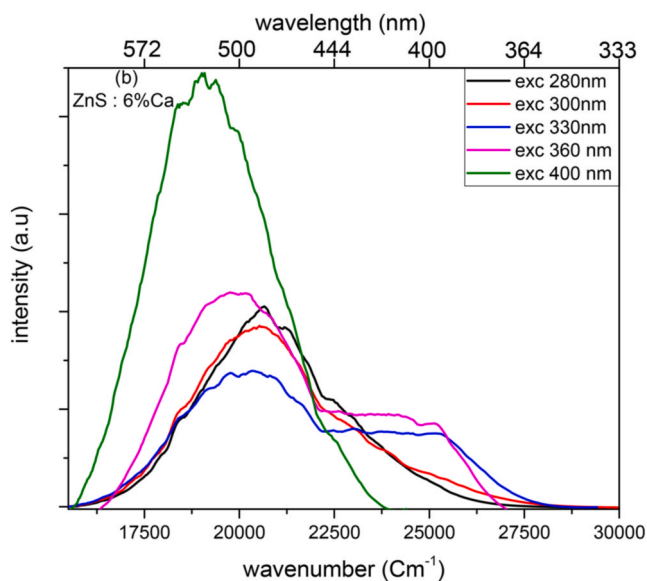
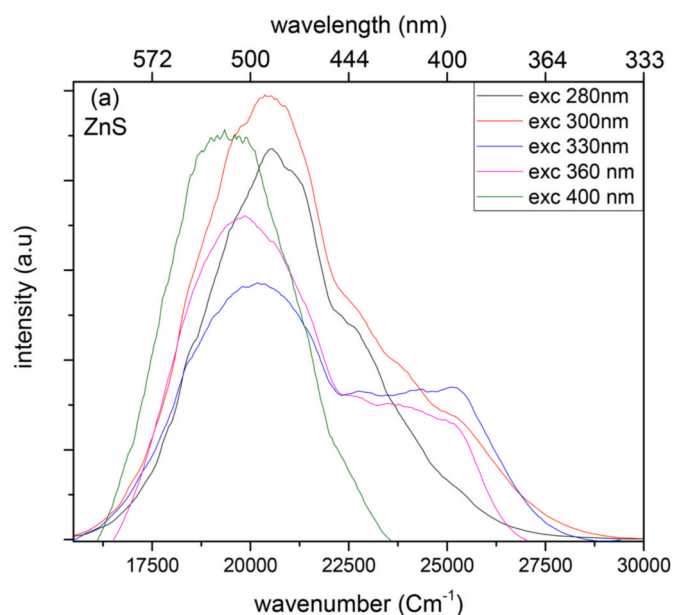


Fig. 9. Photoluminescence emission spectra of undoped ZnS (a) and ZnS: 6% Ca (b) NPs under different excitation wavelengths.

structural defects other than those related to zinc and sulphur vacancies or chemical impurities. Attempts of PL decay curves fitting with a tri-exponential formula taking into account the third emission band due to Ca^{2+} impurities do not lead to operable results which is probably due to the very weak intensity of the corresponding emission band located near $16,807 \text{ cm}^{-1}$ (595 nm).

Moreover decay curves were recorded for each excitation wavelength ($\lambda_{\text{exc}} = 280, 300, 330, 360 \text{ nm}$, see Fig. 9) monitoring the main band emission. These experimental decays are well fitted by a bi-exponential law. A_1 - A_2 amplitude and τ_1 - τ_2 decay time values are gathered in Table 5. Typical values calculated under a 400 nm excitation wavelength are indicated for comparison. For excitation wavelengths lower than 400 nm, τ_1 and τ_2 lifetime values are slightly higher than values calculated for the 400 nm excitation and are not influenced by the excitation wavelength value. The longer τ_1 and τ_2 lifetime values are probably due to the influence of optically active impurities whose

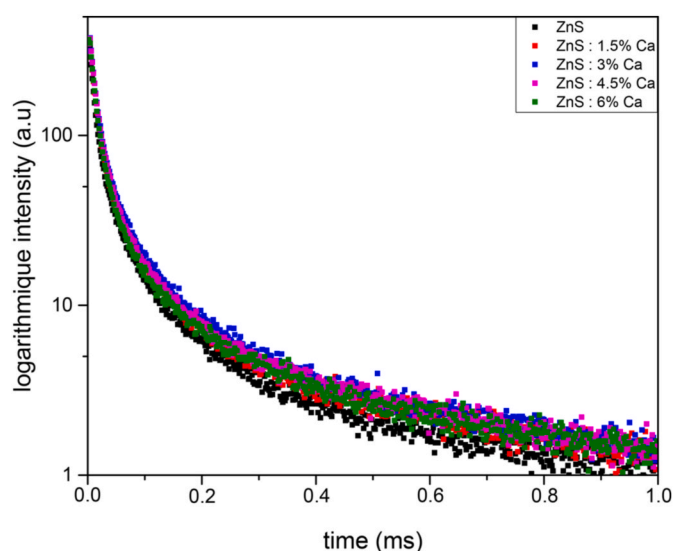


Fig. 10. Photoluminescence decay curves recorded for ZnS and ZnS: x% Ca NPs samples at $19,048 \text{ cm}^{-1}$ under excitation at $25,000 \text{ cm}^{-1}$ (400 nm).

Table 4

Lifetime values for ZnS and ZnS: x% Ca NPs ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$).

Sample	τ_1 (μs)	A_1 (a.u.)	τ_2 (μs)	A_2 (a.u.)
ZnS	11.4	387	83.4	43
ZnS: 1.5% Ca	12.7	576	90.7	43
ZnS: 3% Ca	14.4	374	105.8	45
ZnS: 4.5% Ca	15.3	352	105.4	40
ZnS: 6% Ca	14.6	341	108.1	34

Table 5

Lifetime values for ZnS and ZnS: 6% Ca NPs under different excitation wavelengths.

λ_{exc} (nm)	τ_1 (μs)	A_1 (a.u.)	τ_2 (μs)	A_2 (a.u.)
ZnS				
280	22.7	10,829	110.4	811
300	25.1	8718	113.5	1527
330	20.1	6358	105.8	565
360	23.6	7994	131.9	535
400	11.4	387	83.4	43
ZnS: 6% Ca				
280	23.0	11,247	113.7	977
300	22.6	8730	107.6	1024
330	21.0	6457	110.4	501
360	23.9	9659	130.0	700
400	14.6	341	108.1	34

characteristic emission features are superimposed with that of ZnS undoped and doped samples.

4. Conclusion

A simple hydrothermal method was carried out to synthesize undoped and Ca^{2+} doped ZnS NPs with a maximal doping amount of 6 mol %. The physico-chemical, morphological and optical properties were investigated using XRD, SEM, TEM, Raman spectroscopy and luminescence technique. All samples exhibit a zinc sulfide blende-type structure as confirmed by X-Ray diffraction and Raman scattering, with particle sizes included in the range 6.0–8.3 nm, and demonstrated that Ca^{2+} ions are incorporated into the vacant sites leading to additional zinc deficiencies. Furthermore, the SEM/TEM analyses show that NPs present a micro-spherical structure.

PL excitation spectra show a characteristic band centered at 400 nm

with no meaningful shifting from undoped to doped samples. PL emission spectra show a highly asymmetric and broadened emission band covering the whole visible region, with multiple contributions indicating the involvement of different luminescence centers in the radiative process. A Gaussian deconvolution shows the presence of two main bands for the non-doped sample due to intrinsic defects related to sulphur vacancies (V_S) located at $20,619\text{ cm}^{-1}$ (484 nm) and zinc vacancies (V_{Zn}) at $18,692\text{ cm}^{-1}$ (535 nm). In addition a third small band located at $16,800\text{ cm}^{-1}$ (595 nm) is observed for all doped samples and is attributed to the effect of the Ca^{2+} impurity. The best quantum efficiency for all samples is reached under $25,000\text{ cm}^{-1}$ (400 nm) wave-number (wavelength) excitation. Lifetime measurements have confirmed the presence of two main transitions due to zinc and sulphur vacancies (V_{Zn} , V_S). Variation of the excitation wavelength shows clearly that some contributions in the emission spectra can arise from the existence of impurities lying in the raw materials used in the synthesis process.

Credit author statement

A.S. Messalti: Investigation, Data curation, Writing – original draft, M. El-Ghozzi: Data curation, Formal analysis, Visualization, Validation, D. Zambon: Supervision, Validation, Visualization, Project administration, Writing - review & editing. R. Mahiou: Data curation, Formal analysis, Visualization, Validation. Z. Setifi: Supervision, Validation, Visualization, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

A.S. Messalti gratefully acknowledges the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS), the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) as well as the Ferhat Abbas Sétif 1 University for financial support.

References

- [1] C.X. Liu, Y.Y. Ji, T.W. Tan, One-pot hydrothermal synthesis of water-dispersible ZnS quantum dots modified with mercaptoacetic acid, *J. Alloys Compd.* 570 (2013) 23–27.
- [2] N.S. Nirmala Jothi, A.G. Joshi, R. Jerald Vijay, A. Muthuvinayagam, P. Sagayaraj, Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 186–191.
- [3] B. Poornaprakash, P.T. Poojitha, U. Chalapathi, S.H. Park, Achieving room temperature ferromagnetism in ZnS nanoparticles via Eu^{3+} doping, *Mater. Lett.* 181 (2016) 227–230.
- [4] S.M. El-Bashir, Coumarin-doped PC/CdSSe/ZnS nanocomposite films: a reduced self-absorption effect for luminescent solar concentrators, *J. Lumin.* 206 (2019) 426–431.
- [5] Y.C. Zhang, G.Y. Wang, X.Y. Hu, W.W. Chen, Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1817–1824.
- [6] Y. Wang, J. Li, J.S. Li, C.H. Duan, H.N. Zhang, H.M. Jian, L. He, G.H. Tao, C. Yan, T. G. Jiu, Solution prepared O-doped ZnS nanocrystals: structure characterization, energy level engineering and interfacial applications in polymer solar cells, *Sol. Energy* 160 (2018) 353–359.
- [7] Z.H. Xu, X.B. Tang, L. Hong, Y.P. Liu, D. Chen, Structural effects of ZnS: Cu phosphor layers on beta radio luminescence nuclear battery, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 2313–2320.
- [8] W.S. Ni, Y.J. Lin, Conduction behavior conversion for Cu-doped ZnS/n-type Si devices with different Cu contents, *Appl. Phys. A* 119 (2015) 1127–1132.
- [9] S. Gupta, J.C. McClure, V.P. Singh, Phosphor efficiency and deposition temperature in ZnS: Mn A.C. thin film electroluminescence display devices, *Thin Solid Films* 299 (1997) 33–37.
- [10] M. Geszke, M. Murias, L. Balan, G. Medjahdi, J. Korczynski, M. Moritz, J. Lulek, R. Schneider, Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as

- targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells, *Acta Biomater.* 7 (2011) 1327–1338.
- [11] R. Ban, J.J. Li, J.T. Cao, P.H. Zhang, J.R. Zhang, J.J. Zhu, Highly luminescent glutathione-capped ZnS: Mn/ZnS core/shell doped quantum dots for targeted mannose groups expression on the cell surface, *Anal. Meth.* 5 (2013) 5929–5937.
- [12] M. Sajimol Augustine, A. Anas, A.V. Das, S. Sreekanth, S. Jayalekshmi, Cytotoxicity and cellular uptake of ZnS: Mn nanocrystals biofunctionalized with chitosan and amino acids, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 327–333.
- [13] K.B. Lin, Y.H. Su, Photoluminescence of Cu: ZnS, Ag: ZnS, and Au: ZnS nanoparticles applied in Bio-LED, *Appl. Phys. B* 113 (2013) 351–359.
- [14] F. Amirian, M. Molaei M, M. Karimipour, A.R. Bahador, A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties, *J. Lumin.* 196 (2018) 174–180.
- [15] D. Kakoti, P. Dutta, P. Gogoi, N. Dehingia, N. Rajkonwar, A. Boruah, A.T. T Mostako, P.K. Saikia, P.K. Gogoi, Corrigendum to: “Effect of ZnS nanoparticles on the Judd-Ofelt and radiating parameters of Sm^{3+} ions in sol-gel silica Matrix”, *J. Lumin.* 213 (2019) 451–453.
- [16] C.S. Pathak, M.K. Mandal, Structural and optical properties of Ca^{2+} doped ZnS nanoparticles, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 6 (8) (2014) 681–684.
- [17] L. El Mir, Luminescence properties of calcium doped zinc oxide nanoparticles, *J. Lumin.* 186 (2017) 98–102.
- [18] P. Visali, R. Bhuvanewari, Photoluminescence and enhanced photocatalytic activity of ZnO nanoparticles through incorporation of metal dopants Al and Ca, *Optik* 202 (2020) 163706.
- [19] S. Suganya, M. Jothibas, S.J. Jeyakumar, Solid state synthesis of cadmium doped ZnS with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 7916–7927.
- [20] S. Kakaradee, S. Juabrum, S. Nanan, Low temperature synthesis, characterization and photoluminescence study of plate-like ZnS, *Mater. Lett.* 164 (2016) 198–201.
- [21] Q. Ma, Y.Q. Wang, J.H. Kong, H.X. Jia, Tunable synthesis, characterization and photocatalytic properties of various ZnS nanostructures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2854–2860.
- [22] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925–946.
- [23] Z. Wei, Y. Lu, J. Zhao, S. Zhao, R. Wang, N. Fu, X. Li, L. Guan, F. Teng, Synthesis and luminescent modulation of ZnS crystallite by a hydrothermal method, *ACS Omega* 3 (2018) 137–143.
- [24] D.K. Sen, S. Bhusha, Structural studies of some zinc and calcium sulfide phosphors, *Respir. Technol.* 30 (7) (1995) 943–947.
- [25] J. Gao, Y. Duan, C.M. Zhao, W. Liu, H. Dong, D. Zhang, H. Dong, Prediction of new ZnS–CaS alloys with anomalous electronic properties, *J. Mater. Chem. C7* (2019) 1246–1254.
- [26] L.S. Birks, H. Friedman, Particle size determination from X-ray line broadening, *J. Appl. Phys.* 17 (1946) 687–692.
- [27] M. Pal, N.R. Mathews, E.R. Morales, J.M. Gracia y Jiménez, X. Mathew, Synthesis of Eu^{3+} doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2664–2669.
- [28] S. Dhara, A.K. Arora, S. Bera, J. Ghatak, Multiphonon probe in ZnS quantum dots, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1102–1105.
- [29] R. Sarkar, C.S. Tiwary, P. Kumbhakar, S. Basu, A.K. Mitra, Yellow-orange light emission from Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles, *Physica E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 40 (2008) 3115–3120.
- [30] S. Sapra, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, D.D. Sarma, Emission properties of manganese-doped ZnS nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1663–1668.
- [31] W. Chen, V.F. Aguekian, N. Vassiliev, A.Y. Serov, N.G. Filosofov, New observations on the luminescence decay lifetime of Mn^{2+} in ZnS: Mn^{2+} nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 124707.
- [32] B. Belache, Y. Khelfaoui, M. Bououdina, T. Souier, W. Cai, Photoluminescence of ZnS:Cu quantum dots embedded in silica thin films, *J. Lumin.* 207 (2019) 258–265.
- [33] L. Hu Y, B. Hu, D. Yang, Z. Wei, Suppression of blue photoluminescence and enhancement of green photoluminescence by Mn and Cu Co-doped ZnS quantum dots, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 2617–2624.
- [34] T.P. Nguyen, Q.V. Lam, T.B. Vu, Effects of precursor molar ratio and annealing temperature on structure and photoluminescence characteristics of Mn-doped ZnS quantum dots, *J. Lumin.* 196 (2018) 359–367.
- [35] S.J. Basha, V. Khidhirbrahmendra, J. Madhavi, U.S. Udayachandran Thampy, C. V. Reddy, R.V.S.S.N. Ravikumar, Structural, optical, magnetic and thermal investigations on Cr^{3+} ions doped ZnS nanocrystals by co-precipitation method, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 4 (2019) 260–266.
- [36] K.C. Kumar, N.M. Rao, S. Kaleemulla, G.V. Rao, Structural, optical and magnetic properties of Sn doped ZnS nano powders prepared by solid state reaction, *Phys. B Condens. Matter* 522 (2017) 75–80.
- [37] M. Saleh, K.G. Lynn, L.G. Jacobsohn, J.S. McCloy, Luminescence of undoped commercial ZnS crystals: a critical review and new evidence on the role of impurities using photoluminescence and electrical transient spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 125 (2019), 075702.
- [38] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, G. Zhou, Photoluminescence properties of ZnS nanoparticles co-doped with Pb^{2+} and Cu^{2+} , *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001) 76–80.
- [39] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, vol. 136, Springer, 1996.

المخلص: التحقيق في الخواص الضوئية لجسيمات كبريتيد الزنك المنشطة

تعد البلورات النانوية لكبريتيد الزنك مرشحة واعدة لتطوير حوامل نانوية غير سامة وعالية الأداء. بفضل حجمها وامتصاصها العالي، تسمح هذه الفوسفوريات النانوية باستغلال التأثيرات الضوئية النانوية التي يمكن أن تزيد من كفاءة انبعاثها. أكثر الطرق استخدامًا بتحسين هذه الطريقة هي التنشيط بمواد أخرى. لذلك قررنا دراسة ثلاث سلاسل ذات منشطات مختلفة من عائلات مختلف لفهم الخواص ($Ca^{2+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Ag^+, Co^{2+}$) بشكل أفضل، قمنا أيضًا باستعمال منشطات مزدوجة. يعرض هذا المستند أولاً كبريتيد الزنك بالإضافة إلى معظم خصائصه المهمة والتطبيقات. ثم نتقل إلى وصف الطريقة المستخدمة، وهي استعمال التسخين المائي، مع شرح المعاملات المختلفة التي يجب دراستها لتحسين البلورات النانوية. تم دراسة الجسيمات النانوية المُصنَّعة بانحراف الأشعة السينية، التحليل الطيفي، بالإضافة إلى المسح المجهر الإلكتروني والميكروسكوب الإلكتروني لتحديد الشكل. أجريت الدراسة الضوئية للجسيمات النانوية المختلفة باستخدام التلألؤ الضوئي للإثارة، التلألؤ الضوئي الانبعاث، العمر الافتراضي والكفاءة الكمومية. في النهاية تمكنا اعتمادًا على المنشطات، ليس فقط من تعديل البنية البلورية ولكن أيضًا لتغيير البنية والتحول إلى هيكل من بنيتين. بينما أظهرت دراسة الإنارة تحسنًا في التلألؤ الضوئي وكذلك العمر الافتراضي، اعتمادًا على عامل المنشطات ولكن أيضًا على التأثيرات الأخرى التي تم شرحها وتفصيلها. أجريت الدراسة لاكتساب فهم أفضل للآليات المسؤولة عن مثل هذه الآثار

الكلمات المفتاحية: كبريتيد الزنك، الحرارة المائية، المنشطات، التلألؤ الضوئي للإثارة، التلألؤ الضوئي، العمر الافتراضي، الكفاءة الكمية

Résumé : investigation des propriétés photoluminescentes des NPs dopées de ZnS

Les nanocristaux ZnS sont des candidats prometteurs pour le développement de nano-luminophores non-toxiques et performants. Grâce à leur taille et à leur forte absorption, ces nano-luminophores permettent l'exploitation d'effets nano-optiques pouvant augmenter leur efficacité à l'émission. Et permis les méthodes les plus utilisées pour améliorer ces propriétés et bien c'est le dopage. De ce fait nous avons décidé d'étudier trois séries avec différent dopant ($Ca^{2+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Ag^+, Co^{2+}$) de différent familles de matériaux. Et afin de mieux exploiter cette méthode nous avons aussi fait des doubles dopages. Ce document présente dans un premier temps, le ZnS ainsi que la plupart de ces propriétés intéressent et ces applications. Ensuite nous passent à la description de la méthode utiliser pour la synthèse qui est l'hydrothermale tout en expliquant les différent paramètre étudier pour optimiser le mode opératoire. Les NPs synthétiser été caractériser par la diffraction des rayons (DRX), analyse structurale en fonction de la température sous atmosphère contrôler (HTK), spectroscopie RAMAN, ainsi que la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique a transmission (TEM) afin de déterminer la morphologie. L'étude optique des différent NPs a été faite en utilisant la photoluminescence d'excitation (PLE), photoluminescence d'émission (PL), durée de vie (DV) et rendement quantique (RQ). Aux finales nous avons pu en fonction du dopage non seulement modifier la structure cristalline et ces paramètres mais aussi faire un changement de phase et passer à une structure biphasée. Tandis que l'étude lumineuse a permis de constater l'amélioration de la PL ainsi que la DV on fonction des dopant mais aussi d'autre effet qui ont été expliqué et détailler. L'étude a été menée afin d'approfondir la compréhension des mécanismes responsables de tels effets.

Mots-clés : ZnS, hydrothermale, dopage, PLE, PL, DV, RQ.

Abstract: Investigation of the photoluminescent properties of doped ZnS NPs.

ZnS nanocrystals are promising candidates for the development of non-toxic, high-performance nano-luminophores. Thanks to their size and high absorption, these nano-luminophores allow the exploitation of nano-optical effects that can increase their emission efficiency. And allowed the most used methods to improve these properties and well it is doping. Therefore, we decided to study three series with different dopants ($Ca^{2+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Ag^+, Co^{2+}$) of different families of materials. And in order to better exploit this method we have also made double doping. This paper first presents ZnS and most of these interest properties and applications. Then we describe the method used for the synthesis which is hydrothermal while explaining the different parameters studied to optimize the procedure. The NPs synthesized were characterized by ray diffraction (DRX), structural analysis as a function of temperature under controlled atmosphere (HTK), RAMAN spectroscopy, as well as scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) in order to determine the morphology. The optical study of the different NPs was done using excitation photoluminescence (PLE), emission photoluminescence (PL), lifetime (LT) and quantum yield (QY). At the finals we were able depending on the doping not only to modify the crystalline structure and these parameters but also to make a phase change and move to a two-phase structure. While the luminescent study has allowed us to see the improvement of the PL as well as the LT depending on the dopant but also other effects that have been explained and details. The study was carried out in order to deepen the understanding of the mechanisms responsible for such effects.

Keywords: ZnS, hydrothermal, doped, PLE, PL, LT, QY.