

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université Kasdi Merbah Ouargla**  
**Faculté des Sciences Appliquées**  
**Département de Génie des Procédés**



**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD 3<sup>ème</sup> cycle

**Spécialité:** Génie des Procédés

**Option:** Génie des Procédés de Matériaux

Par:

**Djaber AOUF**

**Elaboration et caractérisation des couches minces ZnS/PbS :  
Application antibactérienne et photocatalytique**

**Membres du Jury:**

Fethi ACHI	Pr	U. Ouargla	President
Djamel SELLOUM	Pr	U. Setif 1	Rapporteur
Abdellah HENNI	Pr	U. Ouargla	Co-Rapporteur
Hakim BELKHALFA	MRA	CRAPC, Ouargla	Examineur
Djamel MENOUCHE	Pr	U. Ouargla	Examineur
Zineb GHIABA	Pr	U. Ouargla	Examinatrice

Soutenue publiquement le 11/06/2023

عن أبي أمامة الباهلي رضي الله عنه أن النبي صلى الله عليه وسلم قال:

«فُضِّلَ الْعَالِمُ عَلَى الْعَابِدِ كَفُضِّلِي عَلَى أَدْنَانِكُمْ، إِنَّ اللَّهَ وَمَلَائِكَتَهُ وَأَهْلَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِينَ حَتَّى النَّمْلَةَ فِي جُحْرِهَا وَحَتَّى الْحُوتَ لَيُصَلُّونَ عَلَى مُعَلِّمِ النَّاسِ الْخَيْرِ».

رواه الترمذي- حديث صحيح -

Abu Umamah reported: The Messenger of Allah, peace and blessings be upon him, said,

**“The virtue of the scholar over the worshiper is like my virtue over the least of you. Verily, Allah, His angels, the inhabitants of the heavens and earth, even the ant in his hole and the fish, send blessings upon the one who teaches people what is good.”**

**Source:** Sunan al-Tirmidhī 2685- Grade: Sahih

## *Dédicace*

*Je souhaite vous dédie ce travail avec une profonde gratitude et une immense fierté.*

*À mes chers parents, je vous suis éternellement reconnaissant pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices et vos encouragements et vos conseils avisés m'ont guidé tout au long de ma vie et vous m'avez inculqué des valeurs solides et m'avez guidé sur le chemin de la réussite.*

*À Ma femme bien-aimée, Tu as été toujours ma source de motivation , mon pilier de force et mon inspiration quotidienne. Ton amour, ta patience et ton soutien indéfectible ont été les moteurs de ma réussite .Sans toi, ce travail n'aurait pas été possible.*

*À mes précieux enfants, qui sont ma plus grande fierté et ma plus grande motivation. Votre présence joyeuse, Votre innocence, et votre amour infini ont illuminé ma vie et m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même.*

*À mes frères et ma sœur, vous êtes mes compagnons de vie, mes confidents et mes plus grands supporters. votre soutien inconditionnel, vos conseils avisés et votre présence réconfortante m'ont donné la force de persévérer et de continuité.*

*À la famille de ma femme, je vous suis reconnaissant pour votre soutien inconditionnel et votre amour sincère. Votre présence dans ma vie a enrichi mon parcours et a renforcé les liens qui nous unissent.*

*Et enfin, à tous mes proches et mes amis, votre amitié précieuse votre soutien constant et vos encouragements ont été des éléments essentiels de réussite à mon parcours.*

***Djaber AOUF***

## *Remerciement*

*Toutes les louanges et la gratitude soient à Allah qui m'aurait donné la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail. Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de recherche :Laboratoire Dynamique, Interaction et Réactivité des Systèmes (DIRS) de l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla.*

*Je commence mes remerciements au mon directeur de thés le **Pr. Djamel SELLOUM** pour ses encouragements et son empressement à accomplir ce travail. Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Co-directeur de ma thèse **Pr. Abdellah HENNI** pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.*

*Je suis honoré que Monsieur **F. ACHI**, Professeur de l'Université de Ouargla préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement. Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Monsieur **D. MENOUCHE**, et Madame **Z. GHIABA** Professeurs à l'Université Ouargla, Monsieur **H. BELKHALFA** Maîtres de recherche A à CRAPC de Ouargla d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Un grand merci à **Dr.Y.Khan** , Co-auteur de mon article, Maître de conférences à l'Université de Ghardaïa pour son soutien et conseils, m'a encouragé, et m'a aidé afin de mener à bien ce travail .Je remercie le **Pr. D. Zerrouki** directeur de laboratoire de recherche DIRS a l'université de Ouargla, comme Je remercie aussi mon Co-auteur d'article **Dr. N. Dizge** de Université de Mersin Turquie, pour sone aide aux caractérisations des nous échantillant*

*Un grand merci à mon ami intime **Dr. F. FENNICHE**, qui m'a soutenu et encouragé avec sincérité et sincérité dans toutes les étapes de préparation de la recherche. Je remercie également tous les autres doctorants de notre promo notamment **Dr. M. AOUF** et **Dr.FZ. NOIASRIA** pour leurs motivations et leur aide dans ce projet. Mes remerciements vont également à l'ensemble de mes collègues de travail à l'université de Ghardaïa et surtout à la faculté des science technologie pour son encouragement.*

*La clôture de ces remerciements se dirige vers ma famille proche et lointaine premièrement mes remerciements éternels à mes chers parents qui sont la lumière de mon chemin dans cette vie. Et Un énorme merci inestimable à ma chère femme pour son amour et son soutien pour moi à tout moment Ainsi que mes chers enfants pour leur patience et leurs encouragements, comme je remercie également à tous mes frères, chacun en son nom et tous les oncles, tantes ainsi qu'à mes beaux-parents et ma belle-famille.*

*Enfin, un grand merci à toute personne ayant contribué à la réussite dece travail.*

## *Liste des abréviations*

---

**ZnS.** Sulfure de Zinc

**PbS.** Sulfure de plomb

**CdS.** Sulfure de cadmium

**CuS.** Sulfure de cuivre

**VM.** Vert Malachite

**BM.** Bleu de méthyle

**RC.** Rouge Congo

**OM.** Orange de méthyle

**XPS.** Spectroscopie photo-électronique à rayons X

**MEB.** Microscopie électronique à balayage

**DRX.** Diffraction des rayons X

**FTIR.** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**UV-Vis.** Spectroscopie d'absorption ultra-violette visible

**VB.** Bande de valence

**CB.** Bande de conduction

**PZC.** Point of Zéro Charge

**UFC.** Unité formant colonie

**Abs.** Absorbance

***E. coli.*** Escherichia coli

***C. albicans.*** Candida albicans

***S. aureus.*** Staphylococcus aureus

**MH.** Mueller Hinton

**MHB.** Mueller Hinton Broth

**MHA.** Mueller Hinton Agar

**ERO.** Espèces réactives de l'oxygène

**ATCC.** American Type Culture Collection

# *Table des matières*

---

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## *Chapitre I État de l'art*

I.1 Matériaux semi-conducteurs .....	06
I.1.1 Définition.....	07
I.1.2 Type des semi-conducteurs .....	08
I.1.3 Les propriétés des semi-conducteurs .....	09
I.2 Les semiconducteurs couches minces .....	10
I.2.1 Contexte théorique des couches minces .....	10
I.2.2 Mécanismes de croissance d'une couche mince .....	11
I.2.3 Techniques de dépôt des couches mince .....	12
I.2.4 Méthodes chimiques .....	12
I.2.4.1 Dépôt de bain chimique (CBD).....	12
I.2.4.2 Technique de pyrolyse par pulvérisation (SPT) .....	12
I.2.4.3 Méthode sol-gel.....	13
I.2.4.4 Adsorption et réaction successives sur couche ionique (SILAR).....	13
I.2.4.5 Hydrothermique .....	14
I.2.4.6 Dépôt de couche atomique (ALD).....	14
I.2.4.7 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	15
I.2.4.8 Electrodeposition .....	15
I.2.5 Méthodes physiques.....	15
I.2.5.1 Pulvérisation.....	15
I.2.5.2 Évaporation .....	16
I.2.5.3 Évaporation sous vide .....	16
I.2.5.4 Évaporation laser (dépôt laser pulser - PLD) .....	16
I.2.5.5 Évaporation par faisceau d'électrons.....	16
I.2.5.6 Évaporation à l'arc.....	16
I.2.6 Les méthodes principales de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	17
I.2.7 Revêtement par centrifugation (Spin-coating) .....	18
I.2.8 Le processus de la technique Spin-coating .....	18

I.2.9	Avantage de la technique Spin-coating .....	19
I.3	Caractérisation des couches minces .....	19
I.4	Application des couches minces .....	20
I.5	Le sulfure de zinc (ZnS).....	21
I.5.1	Propriétés électroniques.....	21
I.5.2	Propriétés cristallographiques.....	22
I.5.3	Propriétés optiques de ZnS.....	22
I.5.4	Propriétés électriques de ZnS .....	23
I.5.5	Les applications de ZnS.....	23
<b>I.6</b>	<b>Le Sulfure de Plomb (PbS).....</b>	<b>24</b>
I.6.1	Utilisation de sulfure de plomb .....	24
I.6.2	Propriétés électroniques de PbS :.....	25
I.6.3	Propriétés structurales :.....	25
I.6.4	Propriétés optiques :.....	26
I.6.5	Propriétés électriques :.....	26
I.7	Le choix de la couche mince ZnS/PbS.....	27
I.8	La photocatalyse .....	27
I.8.1	Le mécanisme de la photocatalyse.....	28
I.8.2	Les types des photocatalyseurs.....	28
I.8.3	Applications d'un procédé photocatalytique .....	29
I.8.4	Paramètres influençant aux dégradation photocatalytique.....	30
I.8.5	Effet de la concentration des polluants : .....	30
I.8.6	Effet de la surface spécifique de catalyseur :.....	31
I.8.7	Effet de PH.....	31
I.8.8	Effet d'intensité lumineuse et temps d'irradiation .....	31
I.8.9	Influence de la température.....	32
I.8.10	Influence de la concentration du polluant (modèle de Langmuir-Hinshelwood).....	32
I.8.11	Avantages de la photocatalyse : .....	34
I.9	Application de la photocatalyse aux traitements des eaux polluées par colorants :.....	34
I.9.1	Les Colorants .....	34
I.9.2	Classification des colorants.....	35
I.9.3	Les colorants azoïques :.....	36
I.9.4	Les colorants anthraquinoniques .....	36
I.9.5	Les colorants xanthènes.....	36

I.9.6 Les colorants Triphénylméthanes : .....	36
I.9.7 Les colorants indigoïdes .....	37
I.9.8 Les colorants nitrés et nitrosés.....	37
I.9.9 Le Vert Malachite.....	37
I.10 Traitement des eaux polluent par photocatalyse.....	38
I.10.1 L’impact des rejets des colorants dans l'environnement .....	38
I.10.2 Traitement des eaux polluent au colorant par la dégradation photocatalyse.....	39
I.11 Application des photocatalyseur de sulfure métallique aux dégradations des colorants ..	41
I.11.1 Application des photocatalyseur ZnS aux dégradations des colorants .....	41
I.11.2 Application des photocatalyseurs PbS aux dégradations des colorants :.....	43
I.12 L’activité antibactérienne .....	45
I.12.1 Introduction.....	45
I.12.2 Les bactéries.....	45
I.12.3 Bactéries à Gram positif : .....	46
I.12.4 Bactéries à Gram négatif :.....	47
I.12.5 Bactéries pathogènes.....	47
I.13 Le choix des souches bactériennes pathogènes .....	47
I.13.1 Désinfection bactérienne par couches minces photocatalytique.....	48
I.14 Objectifs de la thèse : .....	52
I.15 Références.....	53

## ***Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux***

II.1 Les procédés d'élaboration .....	71
II.1.1 Traitement de la surface des substrats.....	71
II.1.2 Préparation des solutions.....	73
II.1.2.1 Produits chimiques .....	73
II.1.2.2 Préparation de la solution de sulfure de zinc (ZnS) .....	73
II.1.2.3 Préparation de la solution de sulfure de Plomb (PbS).....	74
II.1.3 Dépôt des couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS par la méthode sol-gel.....	75
II.1.4 Recuire les substrats synthétisés .....	75
II.2 Caractérisation des couches minces .....	76
II.2.1 Caractérisations structurales des couches minces.....	77
II.2.1.1 Spectroscopie Photo électronique à Rayons X (XPS).....	77
II.2.1.2 Diffraction par rayon X (DRX) .....	80

II.2.2 Analyse de la surface des couches minces .....	83
II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	83
II.2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ( EDS).....	84
II.2.3 Analyse optoélectroniques des couches minces .....	86
II.2.3.1 La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible : .....	86
II.3 Méthodes et procédés de la photodégradation.....	88
II.3.1 Les polluants modèles utilisé .....	88
II.3.2 Procédure de dosage des colorants.....	89
II.3.3 Processus de dégradation photocatalytique des différents colorants .....	91
II.3.4 Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de vert Malachite.....	91
II.3.4.1 La charge de surface.....	92
II.3.4.2 Effet de pH .....	93
II.3.4.3 Effet de nombre des couches minces : .....	93
II.3.4.4 Effet du temps de contact .....	94
II.3.4.5 Influences de la concentration initiale de colorant VM.....	94
II.3.4.6 Effet de la température .....	94
II.3.4.7 Effet du nombre de cycle.....	94
II.3.4.8 Effet de la salinité .....	95
<b>II.3.5</b> Etude cinétique d'adsorption de colorant VM.....	95
II.4 Evaluation de l'activité antibactérienne .....	96
II.4.1 Bactérie et milieu utilisé.....	96
II.4.1.1 Les souches bactériennes pathogènes .....	96
II.4.1.2 Milieu de culture (voire l'annexe).....	96
II.4.2 Préparation des inocula de bactérie pathogène .....	96
II.4.2.1 Conservation des souches étudiées .....	97
II.4.2.2 Ensemencement des souches conservées .....	97
II.4.2.3 Préparation des suspensions microbiennes .....	97
II.4.3 Test d'activité antibactérienne .....	98
II.5 Reference .....	100

### ***Chapitre III. Élaboration et caractérisations***

III.1 Elaboration des couches minces.....	101
III.2 Etude de la composition des couches ZnS, PbS et ZnS/PbS.....	103
III.3 Propriété optique .....	107

III.4 Propriétés structurales .....	109
III.5 Propriétés morphologiques .....	112
III.6 Détermination de point de charge zéro (pH pzc) .....	116
III.7 Références .....	117

### ***Chapitre IV. Applications Photocatalytique et Antibactérien***

IV.1 Dégradation photocatalytique .....	120
IV.1.1 Activité photocatalytique de ZnS/PbS .....	120
IV.1.2 Paramètres de photodégradation .....	121
IV.1.3 Effet du temps de contact .....	121
IV.1.4 Effet de la concentration .....	122
IV.1.5 Effet du pH de la solution .....	123
IV.1.6 Recyclabilité des couches minces ZnS/PbS .....	125
IV.1.7 Effet de la salinité .....	127
IV.1.8 Effet de la température de réaction .....	129
IV.2 Étude cinétique .....	131
IV.3 Le processus de dégradation photocatalytique de différents colorants .....	135
IV.4 Mécanisme de dégradation photocatalytique .....	136
IV.5 Étude antimicrobiennes des films ZnS/PbS .....	139
IV.5.1 Activités antimicrobiennes .....	140
IV.5.2 Mécanisme d'activités antimicrobiennes .....	141
IV.6 Références .....	143
Conclusion générale .....	151

# *Introduction générale*

Le rejet de polluants organiques dans la nature entraîne des graves problèmes de santé et des risques environnementaux pour les humains et la vie aquatique. Les colorants résiduels des eaux usées des textiles, du papier et d'autres secteurs industriels ne sont pas biodégradables [1]. Les colorants déversés dans les océans ou les rivières sans traitement peuvent induire une perturbation des fonctions biologiques [2]. Par conséquent, les fabricants doivent consacrer plus de ressources à la dégradation des colorants organiques. De nombreuses procédures ont été essayées; parmi ceux-ci, le processus d'oxydation s'est avéré être une stratégie particulièrement efficace pour éliminer des nombreux polluants organiques. Le processus photocatalytique a suscité un intérêt considérable car il est facile, peu coûteux et efficace de dégrader les divers polluants organiques [3-5]. Cependant, l'efficacité photocatalytique dépend de plusieurs facteurs tels que la morphologie, l'énergie de la bande interdite, la structure cristalline, le taux de recombinaison de charge, la rugosité de surface, la stabilité et le pouvoir d'oxydation [6–8]. Les films minces (immobilisés) présentent plusieurs avantages par rapport aux poudres (mobilisées), tels qu'ils offrent des performances à long terme comparativement meilleures, évitent le recyclage coûteux des poudres après dégradation et sont faciles à utiliser et à contrôler.

Récemment, divers semi-conducteurs ont été utilisés dans le processus photocatalytique comme ZnO, CuS, NiO et ZnS, etc. [9-11]. La fabrication de structures à hétérojonction en combinant des semi-conducteurs de type n et p présente une efficacité élevée pour la collecte de lumière et la séparation spatiale des paires électron/trou photogénérées [12]. Ensuite, l'utilisation de structures multicouches à hétérojonction comme couches minces a de plus en plus attiré l'attention principalement en raison de leurs propriétés électriques et optiques élevées qui sont différentes de la monocouche conventionnelle [13]. Avec cette idée, de nombreuses structures d'hétérojonction  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [14],  $\text{MoS}_2/\text{SnS}_2$  [15],  $\text{CuO}/\text{MoO}_3$  [16] et  $\text{SnO}_2/\text{BiFeO}_3$  [17] ont été examinées comme photocatalyseurs.

Les nanomatériaux de sulfure métallique ont suscité un intérêt considérable pour la recherche en raison de leurs remarquables propriétés d'absorption optique, de structure électronique et d'optoélectronique, qui leur permettent d'être largement utilisés dans la dégradation des colorants photocatalytiques [18,19]. Les semi-conducteurs à base de ZnS sont des matériaux semi-conducteurs de type n avec une large bande interdite directe  $E_g$  de 3,5 eV [20], et peuvent être appliqués pour la photodégradation de polluants organiques [21]. Des films minces de PbS constitués de nanocristallites avec un  $E_g$  de 1.6 eV peuvent être utilisés comme absorbeur de lumière visible [22]. Sous irradiation lumineuse, le ZnS et le

PbS ont une bonne photostabilité et la capacité de produire rapidement une paire électrons/trous [23]. Le ZnS ou le PbS de taille nanométrique ont montré une meilleure activité photocatalytique en raison de leur grande surface et de leurs sites de contact de surface [24]. Différents procédés ont été rapportés pour l'élaboration d'hétérojonctions à base de ZnS tels que le procédé sol-gel, la co-précipitation, la pyrolyse par pulvérisation, l'évaporation thermique, l'électrochimie et la microémulsion [25,26]. En revanche, le procédé de revêtement sol-gel par trempage / centrifugation présente plusieurs caractéristiques intéressantes, telles que le faible coût, la simplicité, le traitement et la température faibles, ainsi que le potentiel de production à grande échelle [27].

Wang et al. [28] ont élaboré ZnS/CdS en utilisant une combinaison de traitement hydrothermique et de conversion par échange d'ions. Ils ont découvert que le ZnS a un taux photocatalytique approximativement plus élevé en présence de CdS. Dans un autre travail, Feng et al. ont synthétisé ZnS/CuS avec une activité photocatalytique efficace contre la rhodamine B et le méthyl orange [29]. Outre le CdS, le PbS, le FeS, le CuS et l'Ag<sub>2</sub>S ont également été rapportés dans la littérature pour la dégradation des polluants organiques en tant que photocatalyseurs [30–33].

Cette étude porte sur l'élaboration de films minces à hétérojonction ZnS/PbS et leur utilisation dans l'inhibition microbienne et l'élimination des colorants. Le ZnS/PbS hautement stable est produit par la voie facile du spin-coating en tant que méthode peu coûteuse. Cette recherche est unique car dans la littérature les recherches sur la photodégradation des colorants par le ZnS, le PbS ou le ZnS/PbS sont très rares, notamment avec le vert malachite. À notre connaissance, il n'existe aucun travail publié sur les films minces de ZnS/PbS élaborés par une approche de revêtement entièrement centrifuge pour une meilleure inhibition microbienne et une dégradation.

Ce travail est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique, il est divisé en deux parties, la première traite les semi-conducteurs ZnS et PbS et ces propriétés et ces techniques d'élaboration en application des couche mince. Tandis que la deuxième partie s'intéresse sur l'application des couche minces au photodegradation des colorants et leurs applications antibactériennes.

Le deuxième chapitre présente une description sur l'élaboration et la technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces ZnS, PbS et ZnS/PbS ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées (XPS, DRX, UV, MEB et EDS), en plus les protocoles utilisés en application photocatalyse et antibactérien.

Le troisième chapitre décrit les résultats associés à la préparation des films minces ZnS, PbS et ZnS/PbS et leur caractérisation.

Le chapitre quatre discute l'application des couche minces ZnS/PbS élaborés. En premier, la dégradation photocatalytique de certain colorants organiques comme le Bleu méthyle, le Rouge Congo, le Vert Malachite et l'Orange de Méthyle) dans différentes condition : effet de empérature, de pH, de concentration, de salinité...). En suit l'étude de l'activité antibactérienne et antifongique contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Candida albicans*.

Enfin, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel et les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et se termine par des perspectives.

## References

- [1] M. Sharma, T. Jain, S. Singh, O.P. Pandey, Photocatalytic degradation of organic dyes under UV-Visible light using capped ZnS nanoparticles, *Sol. Energy*. 86 (2012) 626–633. doi:10.1016/j.solener.2011.11.006.
- [2] J. Patel, F. Mighri, A. Ajji, D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, Spin-coating deposition of PbS and CdS thin films for solar cell application, *Appl. Phys. A*. 117 (2014) 1791–1799. doi:10.1007/s00339-014-8659-x.
- [3] M.B. Zaman, T. Chandel, K. Dehury, P. Rajaram, Synthesis and characterization of spin-coated ZnS thin films, in: 2018: p. 100066. doi:10.1063/1.5033002.
- [4] R. Ma, S. Zhang, T. Wen, P. Gu, L. Li, G. Zhao, F. Niu, Q. Huang, Z. Tang, X. Wang, A critical review on visible-light-response CeO<sub>2</sub>-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants, *Catal. Today*. 335 (2019) 20–30. doi:10.1016/j.cattod.2018.11.016.
- [5] S. Mahboub, D. Zerrouki, A. Henni, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Juniperus communis* leaf extract: Catalytic activity in real-outdoor conditions and electrochemical properties, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) 1–9. doi:10.1002/aoc.5956.
- [6] J. Ge, Y. Zhang, S.-J. Park, Recent Advances in Carbonaceous Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performances: A Mini Review, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 1916. doi:10.3390/ma12121916.
- [7] R. Shwetharani, H.R. Chandan, M. Sakar, G.R. Balakrishna, K.R. Reddy, A. V. Raghu, Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 18289–18308. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.149.
- [8] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, *Solid State Sci.* 98 (2019) 106039. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.106039.
- [9] N.J. Baygi, A.V. Saghir, S.M. Beidokhti, J.V. Khaki, Modified auto-combustion synthesis of mixed-oxides TiO<sub>2</sub>/NiO nanoparticles: Physical properties and photocatalytic performance, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15417–15437. doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.087.
- [10] W. Hu, Q. Zhang, K. Luo, H. Yuan, J. Li, M. Xu, S. Xu, Enhanced photocatalytic properties of CuO–ZnO nanocomposites by decoration with Ag nanoparticles, *Ceram. Int.* 46 (2020) 24753–24757. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.235.
- [11] Z. Ye, L. Kong, F. Chen, Z. Chen, Y. Lin, C. Liu, A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes, *Optik (Stuttg)*. 164 (2018) 345–354. doi:10.1016/j.ijleo.2018.03.030.
- [12] F. He, A. Meng, B. Cheng, W. Ho, J. Yu, Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> step-scheme heterojunction by graphene modification, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 9–20. doi:10.1016/S1872-2067(19)63382-6.
- [13] F.Z. Nouasria, D. Selloum, A. Henni, S. Tingry, J. Hrbac, Improvement of the photocatalytic performance of ZnO thin films in the UV and sunlight range by Cu doping and additional

- coupling with Cu<sub>2</sub>O, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13283–13294. doi:10.1016/j.ceramint.2022.01.207.
- [14] M. Elavarasan, K. Uma, T.C.-K. Yang, Nanocubes phase adaptation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts for the dye degradation and tracing of adsorbed species during photo-oxidation of ethanol, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 120 (2021) 169–177. doi:10.1016/j.jtice.2021.03.008.
- [15] T. Qiang, L. Chen, Y. Xia, X. Qin, Dual modified MoS<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> photocatalyst with Z-scheme heterojunction and vacancies defects to achieve a superior performance in Cr (VI) reduction and dyes degradation, *J. Clean. Prod.* 291 (2021) 125213. doi:10.1016/j.jclepro.2020.125213.
- [16] M.K. Hussain, N.R. Khalid, M. Tanveer, I. Kebaili, H. Alrobei, Fabrication of CuO/MoO<sub>3</sub> p-n heterojunction for enhanced dyes degradation and hydrogen production from water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2021). doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.090.
- [17] M.A. Marwat, H. Ullah, M. Usman, M.A. Ehsan, H. Zhang, M.F. Khan, S. Ali, M. Yousaf, Significantly improved photocatalytic activity of the SnO<sub>2</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterojunction for pollutant degradation and mechanism, *Ceram. Int.* 48 (2022) 14789–14798. doi:10.1016/j.ceramint.2022.02.016.
- [18] T. Yao, Q. Zhao, Z. Qiao, F. Peng, H. Wang, H. Yu, C. Chi, J. Yang, Chemical Synthesis, Structural Characterization, Optical Properties, and Photocatalytic Activity of Ultrathin ZnSe Nanorods, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 8663–8670. doi:10.1002/chem.201003531.
- [19] J.C. Colmenares, R. Luque, J.M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpinski, A.A. Romero, Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview, *Materials (Basel).* 2 (2009) 2228–2258. doi:10.3390/ma2042228.
- [20] A. Axelevitch, B. Apter, Preparation and study of doped ZnS thin films, *Microelectron. Eng.* 170 (2017) 39–43. doi:10.1016/j.mee.2016.12.027.
- [21] D. Ayodhya, G. Veerabhadram, A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection, *Mater. Today Energy.* 9 (2018) 83–113. doi:10.1016/j.mtener.2018.05.007.
- [22] J. Tang, X. Wang, L. Brzozowski, D.A.R. Barkhouse, R. Debnath, L. Levina, E.H. Sargent, Schottky Quantum Dot Solar Cells Stable in Air under Solar Illumination, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1398–1402. doi:10.1002/adma.200903240.
- [23] J. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, Z. Lin, F. Huang, J. Yu, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activities of Au-Loaded ZnS Flowers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1031–1037. doi:10.1021/am302726y.

# *Chapitre I État de l'art*

---

*Dans ce premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur les éléments constitutifs des couches minces, les méthodes d'élaboration de ces couches et les propriétés les plus importantes des semi-conducteurs qui ont été utilisés dans cette étude, ainsi que leurs domaines d'application (photocatalyse, dégradations des colorants et l'effet antibactérien).*

## I.1 Matériaux semi-conducteurs

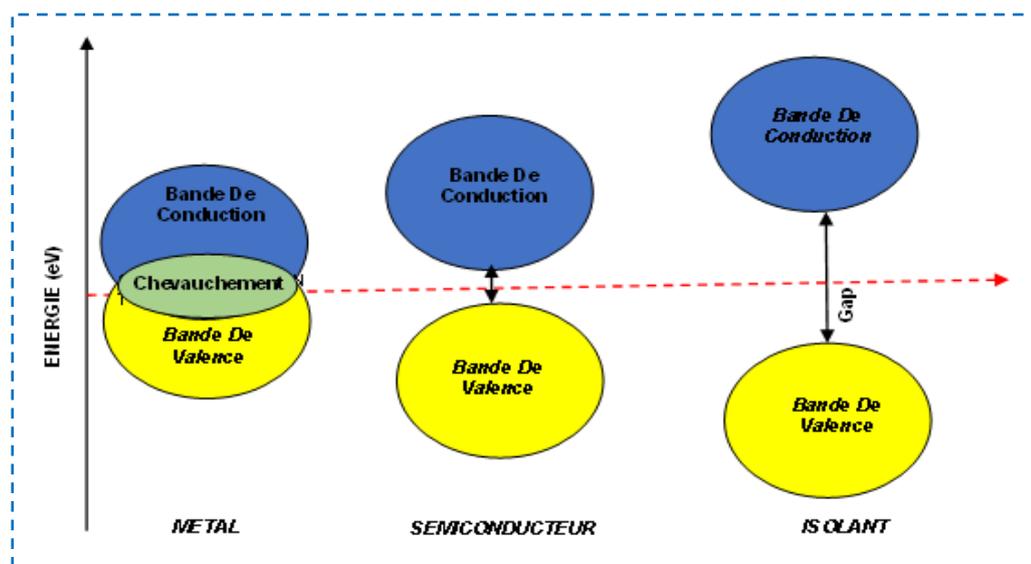
### I.1.1 Définition

Les matériaux à l'état solide sont classés en trois groupes principaux en fonction de leur conductivité électrique : conducteur / semi-conducteur / isolants.

Un moyen avantageux de visualiser la différence entre les trois groupes consiste à utiliser la théorie de la bande interdite [1]. Les semi-conducteurs sont des substances solides qui ne sont ni de bons conducteurs (métaux) ni de bons isolants (verre) mais qui ont une structure cristalline et contiennent très peu d'électrons libres à température ambiante, ils ont des résistivités et des écarts d'énergie qui se situent entre les conducteurs et les isolants, leur conductivité est supérieure à celle des diélectriques mais inférieure que celle des conducteurs [2]. La figure I.1. explique la bande interdite d'énergie d'un : isolant, semi-conducteur et conducteur (métal).

Dans les isolants, la bande la plus basse occupée est appelée la bande de valence, elle est remplie d'électrons, alors que la bande d'énergie la plus élevée est appelée la bande de conduction, elle ne contient pas d'électrons [1].

Il est difficile pour les électrons d'être excités vers la bande de conduction à partir de la bande de valence en raison de la bande interdite relativement importante, la bande interdite énergétique ( $E_g$ ) pour les solides est définie dans la figure I.1.



**Figure I.1:** Diagrammes de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.

Dans les conducteurs, la bande de valence contient des électrons proches du niveau d'énergie de Fermi qui peuvent se déplacer facilement vers la bande de conduction. Les propriétés d'un semi-conducteur se situent entre les propriétés d'un conducteur et un isolant, la bande de valence d'un semi-conducteur est entièrement occupée sans électron à la bande de conduction [3].

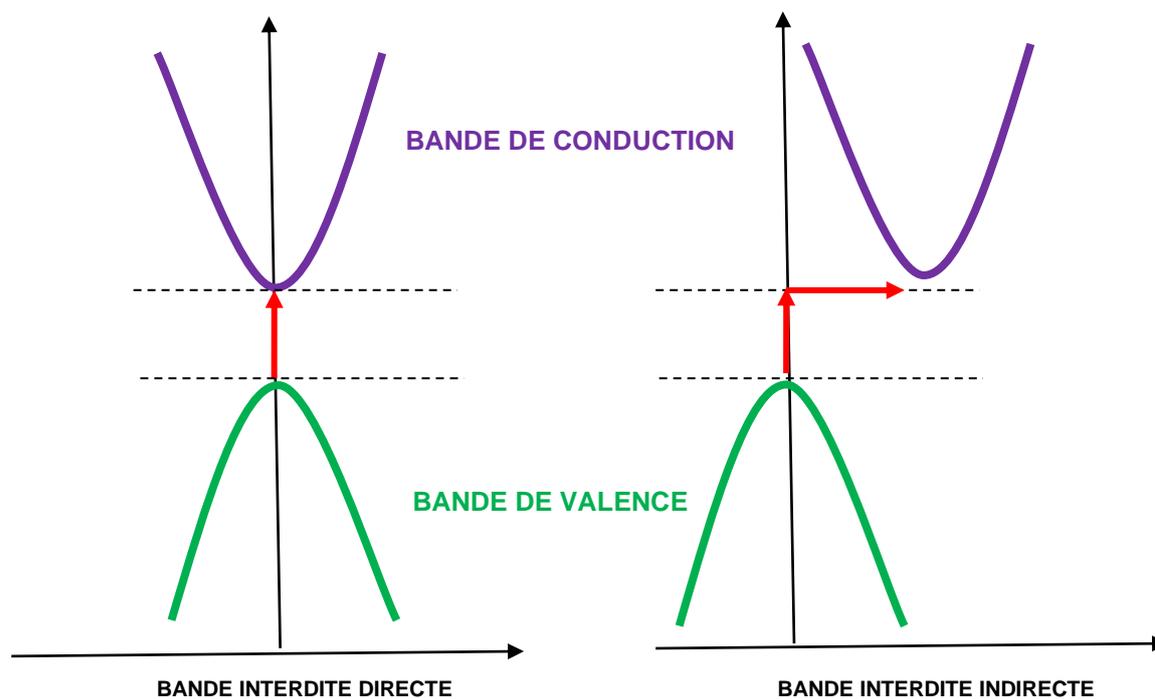
La structure de la bande est similaire à celle des isolants, mais la bande interdite est beaucoup plus étroite pour les semi-conducteurs. Une bande interdite plus étroite signifie que certains des électrons sont capables d'exciter la bande de conduction dans certaines conditions, telle qu'une addition de la température augmente leur conductivité. Le processus d'excitation crée des électrons libres et un trou correspond dans les deux bandes, la bande de conduction et la bande de valence respectivement, entraînant la génération de paires électron-trou. Cependant, au zéro absolu, le semi-conducteur se comporte comme un isolant en raison du manque d'électron dans la bande de conduction [4].

### **I.1.2 Type des semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs peuvent également être classés selon leur transition de bande interdite en deux types différents de bande interdite : directe ou indirecte (figure I.2). Ces types de structure de bande peuvent être définis en fonction de leur vecteur d'onde  $k$  (moment du cristal). Ce vecteur décrit le comportement des électrons dans le réseau cristallin. Dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, tels que ; sulfure de zinc (ZnS), sulfure de cadmium (CdS) et l'arséniure de gallium (GaAs), le plus haut niveau d'énergie dans la bande de valence et le niveau le plus bas dans la bande de conduction ont la même valeur de vecteur  $k$ .

La figure I.2, montre que l'énergie ( $E$ ) est tracée en fonction de vecteur ( $k$ ). Dans ce cas, il n'y a pas de différence entre la quantité de mouvement des électrons dans le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence et le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction. Cela signifie qu'un électron excité peut se détendre sans gaspiller l'énergie. En revanche, dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, tel que Si ou Ge, il y a un changement dans la quantité de mouvement d'un électron entre le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction et le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence. Ainsi, un électron est empêché d'émettre un photon directement et doit passer par un état intermédiaire entre les deux bandes (de conduction et de valence). En conséquence, les

matériaux semi-conducteurs à intervalle indirect sont des émetteurs de lumière relativement faibles [5,6].



*Figure 1.2: Types de bande interdite dans les matériaux semi-conducteurs.*

### I.1.3 Les propriétés des semi-conducteurs

Les propriétés des semi-conducteurs ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines de la fabrication. Parmi ses caractéristiques : facilité de circulation du courant, la variabilité de sa résistance et sa sensibilité à la lumière et à la chaleur. Les propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs peuvent être modifiées par l'ajout contrôlé d'impuretés ou par l'application de champs électrique ou de lumière. Les dispositifs constitués de semi-conducteurs peuvent être utilisés pour l'amplification, la commutation et la conversion de puissance.

La conduction du courant dans les semi-conducteurs se produit par le mouvement des électrons libres dans les "trous", qui sont collectivement appelés porteurs de charge. L'ajout d'atomes d'impuretés à un matériau semi-conducteur, appelé "dopage", qui à son tour augmente considérablement le nombre de porteurs de charge qu'il contient. Lorsque les semi-conducteurs dopés contiennent principalement des trous libres, ils sont appelés "type p", et lorsqu'ils contiennent principalement des électrons libres, ils sont appelés "type n" [7]. Il

existe de nombreux éléments et composés qui ont des propriétés semi-conductrices, des éléments purs du groupe IV. Ce groupe se caractérise par la présence de 4 électrons de valence dans leur enveloppe externe, ce qui leur donne la capacité de gagner ou de perdre des électrons de manière égale en même temps.

D'autres éléments sont des composés binaires, notamment parmi les éléments des groupes III et V (ex. gallium, arséniure), des groupes II et VI, des groupes IV et VI, et entre divers éléments du groupe IV (ex. carbure de silicium), certains composés ternaires, des oxydes et alliages. Il existe également des semi-conducteurs organiques constitués de composés organiques, principalement des matériaux carbonés [8].

## **I.2 Les semiconducteurs couches minces**

### **I.2.1 Contexte théorique des couches minces**

La définition de film mince est une couche d'un matériau sur un substrat, la couche ayant typiquement moins de plusieurs micromètres d'épaisseur. Les couches minces semi-conductrices sont appliquées par dépôt d'atomes individuels sur un substrat par condensation séquentielle d'atomes, de molécules ou d'ions. Pendant cinquante dernières années, les films minces ont été utilisés comme revêtements sur d'autres matériaux, par exemple dans les dispositifs électroniques à semi-conducteurs et les revêtements optiques. Les couches minces se produisant généralement selon deux processus principaux : la première étape est un processus de nucléation aléatoire, suivi d'une phase de croissance et de cristal [9].

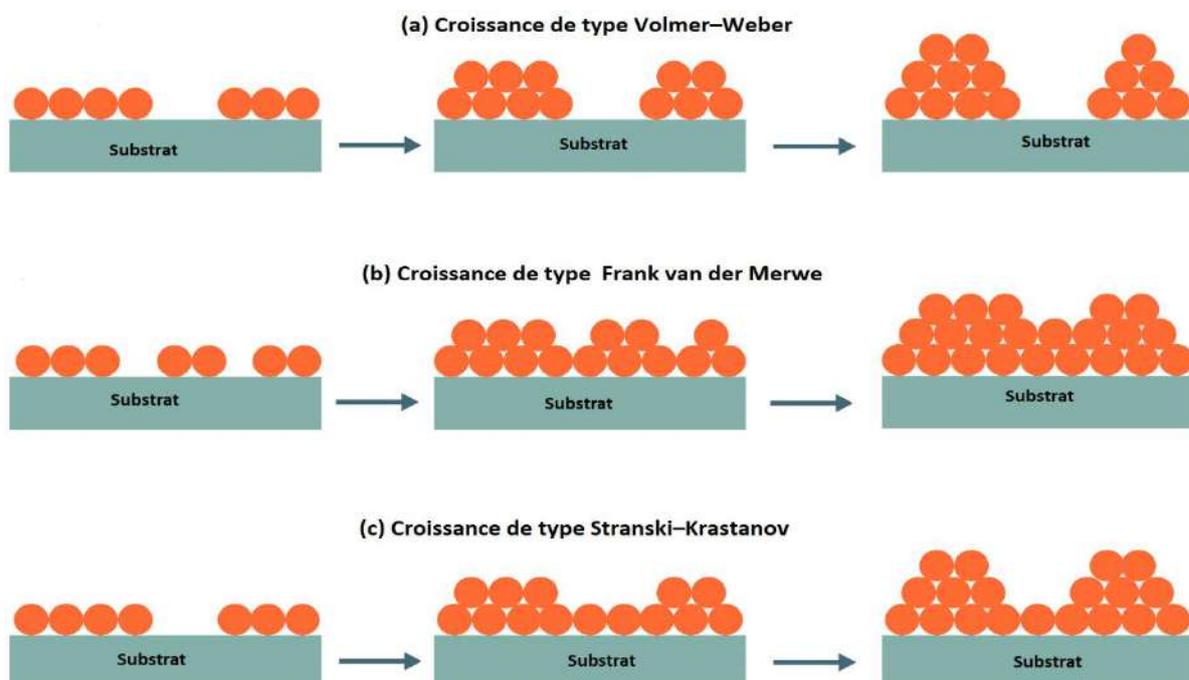
La nucléation implique la formation des noyaux de la nouvelle phase, qui atteignent une taille critique et sont donc suffisamment stables pour croître. La croissance implique une nouvelle augmentation de la taille des noyaux stables dans la nouvelle phase. La nucléation dépend de plusieurs paramètres, tels que la vitesse de dépôt, la température du substrat et la chimie du substrat. Le taux de nucléation peut être modifié par des effets externes, y compris le bombardement par des ions ou des électrons. Les conditions de dépôt influencent la phase cristalline et l'orientation du film. Les conditions de dépôt au stade de la nucléation affectent également les propriétés des films minces, telles que les contraintes, les défauts et la structure [10].

### I.2.2 Mécanismes de croissance d'une couche mince

La cristallinité et la microstructure des films dépendent en grande partie du processus de nucléation. Le premier processus de nucléation est particulièrement important dans le cas du dépôt de films d'épaisseur nanométrique.

Les trois principaux modes de nucléation sont :

- la croissance couche par couche (croissance Frank-van der Merwe).
- la croissance en îlots (croissance Volmer-Weber).
- la croissance en couches insulaires (croissance Stranski-Krastanov [11,12]).



**Figure I.3:** Types de modes de croissance.

Dans le premier type de nucléation, une liaison plus forte existe entre les atomes déposés et le substrat qu'entre les atomes, de sorte qu'une couche continue se développe sur le substrat. Dans le deuxième type de nucléation, une liaison forte existe entre les atomes du matériau déposé, de sorte qu'un îlot se forme sur le substrat. La croissance des couches insulaires est considérée comme un cas intermédiaire entre les deux autres modes, dans lequel la croissance initiale procède à la formation de mono couches complètes sur le substrat et est ensuite suivie d'une croissance en îlots [12]. La figure I.3 illustre les trois modes de croissance.

### **I.2.3 Techniques de dépôt des couches mince**

Les couches minces sont en général développées pour fournir des propriétés particulières, c'est-à-dire électriques, optiques, mécaniques, chimiques, qui répondent aux besoins d'applications spécifiques. Les propriétés souhaitées sont déterminées par la structure du film résultant, qui dépend fortement de la méthode de dépôt, du matériau du film et du substrat sélectionnés. Conformément à la large gamme d'applications des films minces, un certain nombre de méthodes de dépôt ont été développées /améliorées pour optimiser les propriétés du film, dont les plus couramment utilisées sont décrites dans cette section.[21] D'une manière générale, la production de couches minces peut être réalisée sur la base de deux groupes technologiques, à savoir les méthodes de dépôt physiques ou chimiques. Les diverses méthodes de dépôt de couches minces sont présentées dans la Figure I.05

### **I.2.4 Méthodes chimiques**

#### **I.2.4.1 Dépôt de bain chimique (CBD)**

Le CBD est une autre méthode chimique populaire, bien établie et à basse température largement utilisée pour le dépôt de couches minces. Les films minces semi-conducteurs synthétisés par la méthode CBD ont le potentiel de concurrencer les films par d'autres techniques sophistiquées. Le CBD fonctionne sur le principe de la sursaturation. Lorsque le produit ionique dépasse le produit de solubilité, un précipité se produit, ce qui est la principale exigence du processus CBD. Parmi les avantages de cette technique est peut permettre le dépôt simultané de plusieurs films par une modification appropriée dans un bain chimique, Le CBD évite la corrosion et l'oxydation des substrats. Il offre une meilleure orientation des cristallites en raison d'un temps de réaction plus long [28]. Divers facteurs affectant le CBD sont la température du bain, le pH de la solution, l'agent complexant, la concentration de cations et d'anions, le temps de dépôt et le vieillissement de la solution mère.

#### **I.2.4.2 Technique de pyrolyse par pulvérisation (SPT)**

Le SPT est une solution basée sur l'une des techniques populaires pour déposer une grande variété de couches minces. Divers paramètres de préparation en SPT sont le débit, la température, la distance entre la buse et le substrat, la taille des gouttelettes, la concentration du précurseur et le volume de la solution de pulvérisation. La formation de la solution précurseur, le transport des aérosols, l'atomisation et la décomposition thermique sont les

principales étapes du mécanisme de pyrolyse par pulvérisation. Outre la simplicité, SPT présente de nombreux avantages tel il ne nécessite pas de substrat ou de cible de haute qualité, l'épaisseur du film peut être facilement contrôlée en optimisant les paramètres de préparation, le SPT a un faible coût de maintenance et une faible consommation d'énergie [22]. Bien que SPT présente plusieurs avantages, il présente également des inconvénients comme il fournit un rendement inférieur, il a encore du mal à déterminer la température de croissance et il existe une possibilité d'oxydation du sulfure dans des conditions d'atmosphère d'air [23].

#### **I.2.4.3 Méthode sol-gel**

C'est l'une des techniques les plus simples et les plus pures pour fabriquer des couches minces sur un substrat métallique ou en verre. La formation d'un film mince par sol-gel implique trois étapes : (a) préparation d'une solution de précurseur (b) dépôt de sol sur le substrat en utilisant la méthode appropriée (c) traitement thermique du film déposé [24]. La technique sol-gel implique deux méthodes pour déposer le sol sur le substrat :

(1) Revêtement par centrifugation (spin-coating) : dans cette méthode, le sol est placé sur le disque horizontal à rotation uniforme pour produire un revêtement uniforme au moyen de la force adhésive et centrifuge. L'épaisseur du film est contrôlée par angulaire vitesse, concentration et viscosité du sol [26].

(2) Revêtement par trempage (Dip-coating) : il s'agit d'une immersion du substrat à revêtir dans un sol préparé avec un séchage rapide. Le film uniforme et de qualité est obtenu en optimisant le temps de trempage, le temps de séchage et le nombre de cycles.

Cette méthode sol gel possède plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes traditionnelles. Il offre un dépôt plus facile d'un substrat de grande surface avec une épaisseur optimale. Le film déposé par sol-gel présente une qualité et une pureté optiques élevées et cette technique est respectueuse de l'environnement et évite le lavage après réaction. Cette technique comporte peu d'inconvénients comme elle est toujours aux prises avec l'adhérence et le délaminage et la stabilité du film synthétisé doit encore s'améliorer [24].

#### **I.2.4.4 Adsorption et réaction successives sur couche ionique (SILAR)**

La méthode SILAR est impliquée l'immersion alternée du substrat dans une solution séparée d'anion et de cation du matériau à déposer. De plus, un rinçage à l'eau distillée de haute pureté est effectué après chaque immersion successive [30]. Les nombreux avantages

de cette méthode sont que c'est une méthode simple et polyvalente, il permet une croissance directe et un dépôt simultané de composés dopés et multicouches et il peut déposer film sur des matériaux moins robustes [31].

#### **I.2.4.5 Hydrothermique**

Cette méthode a des caractéristiques uniques et le dépôt de film est effectué dans un environnement à haute pression et température. La méthode hydrothermale est largement utilisée pour la synthèse de monocristal, de nanostructures et de couches minces d'oxydes métalliques. Cette technique offre diverses formes morphologiques comme les nanotubes, les nanorods, les nanofeuilles et les nanofils. Dans un environnement hydrothermal, la tension superficielle, la viscosité, la densité et la pression de vapeur sont influencées. Cette technique simple présente plusieurs avantages tel qu'il est respectueuse de l'environnement. Il peut fournir la fabrication de nanostructures autoportantes. (3) Il est plus sûr et permet le dépôt sur des substrats flexibles. La technique hydrothermale permet de gérer la croissance cristalline et la pureté du matériau en optimisant la température de réaction. Cette technique présente peu d'inconvénients, comme il est consommatrice de temps et d'énergie. Il ne permet pas d'observer le mécanisme de croissance du film [34]

#### **I.2.4.6 Dépôt de couche atomique (ALD)**

L'ALD est une technique puissante dans laquelle les précurseurs en phase gazeuse interagissent avec la surface du substrat pour former des films minces d'épaisseur appropriée. Les couches minces par ALD ont une large application en tant que catalyse, énergie et environnement, etc. Cette méthode est contrôlable en surface, parmi ces avantages les paramètres de système sont réglables pour accomplir successivement le dépôt de couches minces. Il est possible de déposer des films ultrafins en utilisant l'ALD. Cependant, cette méthode présente des inconvénients tels que le dépôt plus lent, il nécessite des équipements et des précurseurs coûteux [36].

#### **I.2.4.7 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

En CVD, le dépôt de film sur la surface de la masse est effectué à haute température par craquage de gaz d'hydrocarbure sous atmosphère inerte. Les performances d'un film mince préparé par CVD dépendent de divers facteurs tels que la température de réaction, le débit de gaz, le substrat utilisé, la vitesse de refroidissement et la pression. Cette méthode synthétise avec succès une hétérostructure bidimensionnelle avec une excellente contrôlabilité qui a une grande importance dans l'application pratique. Dans certaines

circonstances, le CVD a utilisé l'utilisation du plasma pour la gestion de la température. Fondamentalement, le plasma est une décharge luminescente à basse pression. Les divers avantages du CVD sont qu'il produit des films de haute densité et pureté, les films synthétisés sont bien adhérents et reproductibles. Il est possible de contrôler la vitesse de dépôt, la structure cristalline et la morphologie de surface. Cependant, le CVD présente certains inconvénients tels que l'utilisation de gaz précurseurs inflammables, toxiques et corrosifs le rend dangereux [41].

#### **I.2.4.8 Electrodeposition**

L'électrodeposition est une technique efficace et plus préférable que les techniques coûteuses à base de vide pour les revêtements de surface afin d'éviter la corrosion. C'est l'une des voies les plus rentables pour la synthèse de nanostructures. L'électrodeposition de cathode se produit dans l'un quelconque des modes parmi les modes de potentiel potentiostatique, galvanostatique et pulsé. La structure et plusieurs autres propriétés du matériau de film mince à déposer sont contrôlées en ajustant les paramètres de dépôt tels que le temps de dépôt et la densité de courant, le potentiel, le pH et la composition de l'électrolyte. Les divers avantages de l'électrodeposition sont (1) qu'il s'agit d'une méthode précise, peu coûteuse et évolutive. (2) Il a un faible coût d'équipement et aucun besoin de vide à aucun stade. (3) Cette méthode permet un taux de dépôt élevé et un bon contrôle des compositions. Le transfert de masse et la cinétique de la réaction contrôlent principalement l'électrodeposition et la qualité du matériau déposé [45].

### **I.2.5 Méthodes physiques**

#### **I.2.5.1 Pulvérisation**

Le procédé de dépôt mince par pulvérisation est l'un des concurrents techniques de dépôt sous vide. Dans le processus de pulvérisation cathodique, le matériau à déposer agit comme une cathode et l'ion chargé positivement hautement énergétique sous l'influence du champ électrique bombardé sur la cible ou le matériau cathodique. Les particules éjectées après bombardement sont déposées sur un substrat maintenu devant la cathode dans la chambre à vide [48]. Les différents types de pulvérisation sont: (a) Pulvérisation magnétron (b) Pulvérisation réactive (c) Pulvérisation par faisceau d'ions. Le principal avantage de la pulvérisation cathodique est qu'elle rend le dépôt de métaux réfractaires relativement simple. Cependant, les films pulvérisés ont une plus grande possibilité de contamination [48].

### **I.2.5.2 Évaporation**

C'est l'une des méthodes les plus anciennes et largement utilisées pour le dépôt de couches minces semi-conductrices à l'échelle industrielle. En cela, l'interconversion entre la phase solide et la phase vapeur a lieu sous vide. Il existe plusieurs méthodes d'évaporation disponibles pour le dépôt de couches minces.

### **I.2.5.3 Évaporation sous vide**

C'est une technique largement utilisée pour le dépôt de couches minces fonctionnelles sur une variété de substrats. Le vide aide à déposer les vapeurs des particules de revêtement sur le substrat où elles se reconvertissent en phase solide. L'évaporation est réalisée par chauffage par faisceau d'électrons ou chauffage électrique. C'est une technique la plus simple pour la synthèse de film amorphe et utilisée pour protéger les textiles du dépôt de nanoparticules métalliques [52].

### **I.2.5.4 Évaporation laser (dépôt laser pulser - PLD)**

Il s'agit d'une méthode de dépôt physique en phase vapeur basée sur le laser et est préférable pour les oxydes complexes. La PLD implique l'ablation du matériau cible après irradiation à partir d'une source laser pulsée sous atmosphère sous vide. La matière éjectée se présente sous forme de plasma porteur d'une énergie cinétique élevée. Enfin, il se dépose progressivement sur le substrat. Cette méthode présente plusieurs avantages tels qu'il est rapide et sophistiquée, l'épaisseur de film peut être contrôlée, une cristallinité élevée des films déposé. [54].

### **I.2.5.5 Évaporation par faisceau d'électrons**

Il s'agit d'une autre technique pratique et basée sur le vide pour le dépôt de couches minces. Il s'agit du chauffage par faisceau d'électrons pour évaporer le matériau à déposer. Il produit un nuage de transport de vapeur à l'intérieur du vide après irradiation de l'évaporant par le faisceau d'électrons du canon à électrons. Il s'agit d'une technique puissante pour déposer des films d'oxyde avec une cristallinité élevée, une stœchiométrie contrôlée et un taux de dépôt élevé en optimisant les paramètres de dépôt. Cette technique peut fonctionner à une pression ambiante inférieure et offre une supériorité pour contrôler le taux de dépôt [56].

### **I.2.5.6 Évaporation à l'arc**

La technique d'évaporation à l'arc a été largement utilisée pour les revêtements résistants à l'usure. Dans le vide, l'arc est une décharge de plasma entre deux électrodes et la

fixation hautement concentrée entre l'arc et la cathode est connue sous le nom de spot cathodique. La qualité du film déposé dépend de la nature du plasma. Le problème de la génération de microparticules par décharge plasma est résolu en induisant des filtres adaptés. Cette technique d'arc filtré s'avère utile pour déposer des films minces de divers oxydes et nitrures. De plus, l'interaction entre le gaz de réaction et le plasma provoque la diffusion des ions qui fournit un bombardement ionique uniforme et améliore l'épaisseur du film [58].

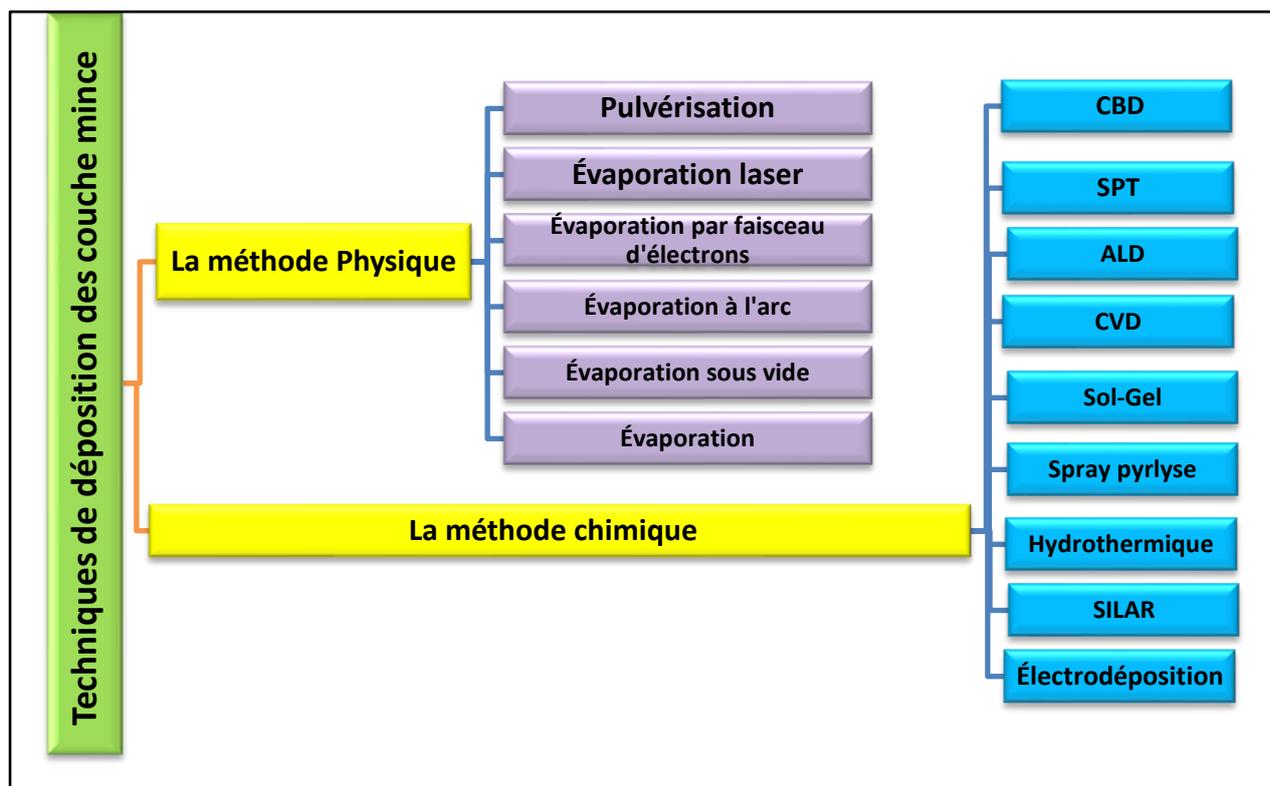


Figure I.4: Les méthodes de dépôt des couches minces.

### I.2.6 Les méthodes principales de dépôt des couches minces par voie sol-gel

La méthode sol gel correspond à l'abréviation \*solution gélification\*; Dans cette méthode la solution à base de précurseur en phase liquide se transforme en solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à une température ambiante adaptée à la fabrication des matériaux homogènes. Les techniques de dépôt ont été développées par vois Sol-Gel est la méthode Spin-coating et la méthode Dip-coating sont les plus souvent utilisées, chacune ayant leurs caractéristiques propres, le choix de la technique il dépend aux caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Dans la suite de ce chapitre on présente en détail ci-dessous le technique sol gel utilisé, c'est la technique de dépôt par centrifugation (spin coating), en raison de leur importance pour notre recherche actuelle.

### I.2.7 Revêtement par centrifugation (Spin-coating)

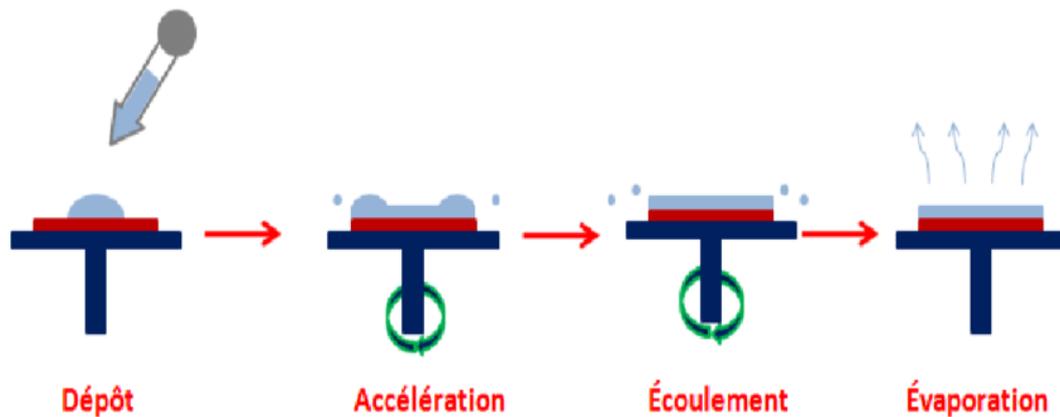
Spin-coating est parmi les techniques sol-gel les plus utilisées pour produire des films minces. Il s'agit la technique de dépôt à base de solution simple et efficace, elle est utilisée en particulier dans l'industrie des semi-conducteurs, pour déposer des films semi-conducteurs minces uniformes et continus sur divers substrats plats [14].

Cette technique est utilisée pour une variété d'applications de couches minces, y compris les revêtements de disques magnétiques, la photolithographie, les capteurs et les cellules solaires. Le matériau à transformer en film est d'abord dissous dans un solvant approprié (une "encre"), et cette solution de revêtement est ensuite appliquée sur la surface du substrat. Le substrat est ensuite mis en rotation à grande vitesse, ce qui entraîne la centrifugation de l'excès de solution pour laisser un film mince uniforme [15,16].

### I.2.8 Le processus de la technique Spin-coating

Dans La figure 1.5 en montrant le processus de revêtement par centrifugation (**spin coating**). Il y a typiquement quatre étapes dans cette technique simple :

- 1- **Centrifugation**, le substrat est accéléré à une vitesse élevée (généralement des milliers de tours par minute).
- 2- **Dépôt**, dans cette étape un excès de solution composée de matériau organique ou inorganique est déposé sur la surface du substrat.
- 3- **L'étape d'essorage**, les forces centrifuges entraînent le liquide radialement vers l'extérieur lors de l'essorage rapide, laissant un film mince sous forme de gouttelettes sur le substrat.
- 4- **L'évaporation** est l'étape de séchage, au cours de laquelle le solvant est évaporé à température bien déterminé pour quelques minutes, entraînant la formation d'un film mince [17].



*Figure I.5: Processus de revêtement par centrifugation [18].*

### I.2.9 Avantage de la technique Spin-coating

La technique de revêtement par centrifugation présente des avantages importants, notamment la possibilité de modifier l'épaisseur du film mince en changeant la vitesse de centrifugation.

C'est un système peu coûteux, rapide et facile à utiliser. Parmi les grands avantages du revêtement par centrifugation ce qu'il donne des films uniformes et continus. Cependant, il nécessite des substrats plats, car le revêtement par centrifugation ne fonctionne pas avec des substrats irréguliers et il est difficile de faire tourner de grands substrats à une vitesse suffisante pour permettre au film d'être suffisamment mince [19].

### I.3 Caractérisation des couches minces

Lorsque en fabricant ou en utilisant des matériaux dans les domaines microélectronique ou optique, l'étude de caractérisation de surfaces et de l'interfaces ont un rôle principal et très important. La morphologie, la rugosité et la forme précise des structures résultent en fait des propriétés physico-chimiques des surfaces ou des interfaces et de la manière dont elles sont fabriquées.

Il est donc d'un intérêt primordial de les analyser pour bien connaître leurs structures et leurs morphologies, parmi ces analyses ; Microscopie à force atomique (AFM), Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Électronique à Balayage (MEB), Photoélectrons par Rayons X (XPS), la microscopie interférométrique, l'ellipso métrie, et optique et électrique comme la Photo-courant, photoluminescence, Raman, etc.

## I.4 Application des couches minces

Les couches minces ont un impact révolutionnaire dans les développements technologiques de divers domaines d'application (Figure I.6) ; Parmi eux, les soins de santé, le domaine d'énergie et les applications environnementales [20,21]. Les films minces sont généralement définis comme des matériaux bidimensionnels avec une épaisseur allant du nanomètre au micromètre [22,23]. Outre les caractéristiques et fonctions induites par la dimension, la flexibilité structurelle des films minces est grandement bénéfique pour les matériaux des dispositifs pour leurs applications [24].

Par exemple, les films minces sont largement utilisés pour développer des écrans électroniques, des fenêtres intelligentes, des capteurs, etc. directement appliqué pour construire l'appareil avec les auxiliaires intégrés nécessaires. Les couches minces sont un moyen fiable et potentiel de structuration les matériaux. Il a acquis une importance technologique car il permet de miniaturiser les appareils [25]. Le confinement des charges électriques du fait de leurs dimensions entravées conduit à sensibiliser les matériaux aux interfaces, où il conditionne davantage les propriétés du matériau. C'est la raison pour laquelle ces derniers temps, l'exploration de la physique de la structure des matériaux a pris de l'importance dans le développement des matériaux [26].

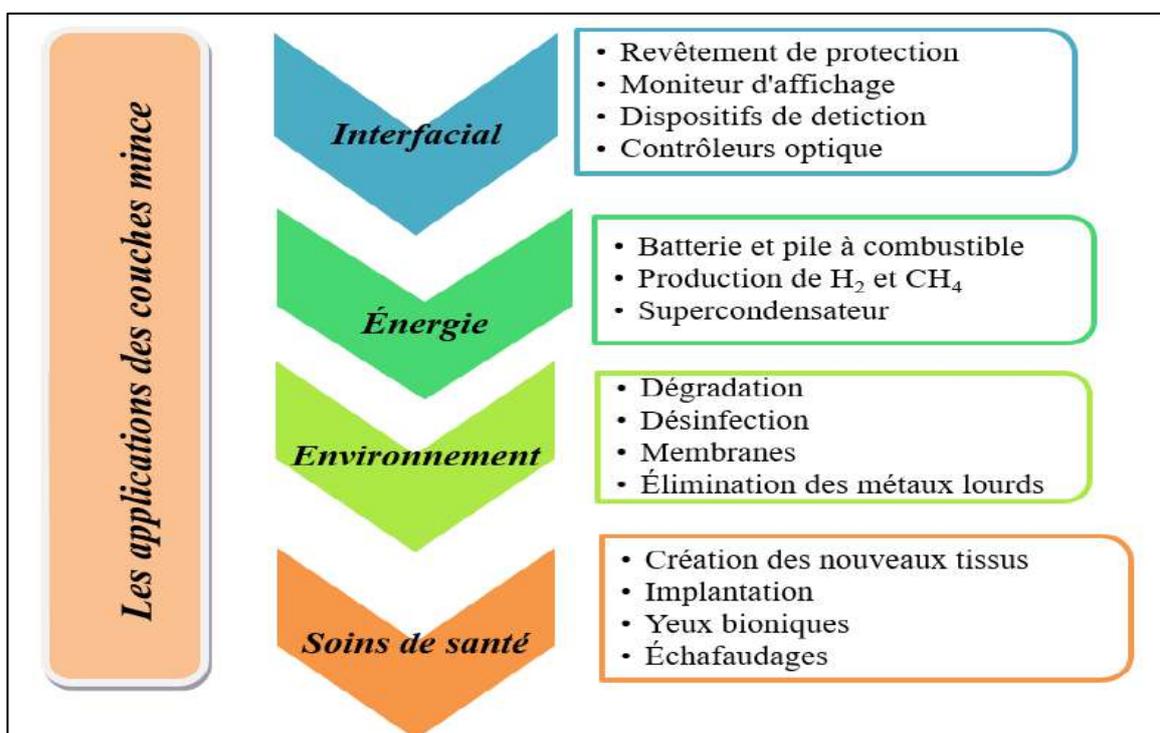


Figure I.6: Diverses applications de de la technologie des couches minces.

En conséquence, ces structures confinées ont ouvert de nouveaux défis vers leur synthèse, caractérisation et modélisation pour diverses applications. Les structures en termes de taille et de morphologie des matériaux jouent un rôle primordial dans la réalisation des matériaux avec les propriétés souhaitées vers les applications désignées.

Actuellement, le besoin de matériaux avec des propriétés ajustables et une construction d'appareil flexible est extrêmement crucial dans le domaine d'énergie et d'environnement, parmi les quelques techniques permettant d'aborder les problèmes énergétiques et environnementaux, la photocatalyse occupe une place unique en raison de leurs propriétés polyvalentes et de leur procédé, qui peuvent être fiables et flexibles pour des applications à l'échelle industrielle [27].

### **I.5 Le sulfure de zinc (ZnS)**

Le ZnS est l'un des semi-conducteurs de type n, appartenant au groupe  $A^{II} B^{VI}$ , a une large band gap [28]. Le sulfure de zinc est un élément moins cher, rentable, abondant, et même que sont non-toxiques au corps humain. Selon la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour fabriquer des films minces ZnS, on cite par exemple :

- La méthode Sol-gel Dip coating [29,30].
- La méthode Spin coating [31,32]
- La méthode de pulvérisation [33,34].
- La technique de vapeur chimique CVD [35,36].
- La technique de dépôt en bien chimique CBD [37,38].
- La technique PLD [39,40].
- Électrodéposition [41,42].
- Évaporation sous vide [43,44].

#### **I.5.1 Propriétés électroniques**

On rappelle que les structures électroniques de soufre et du zinc sont :

Zinc (Zn) : [Ar] 4d

Soufre (S) : [Ne] 3s.

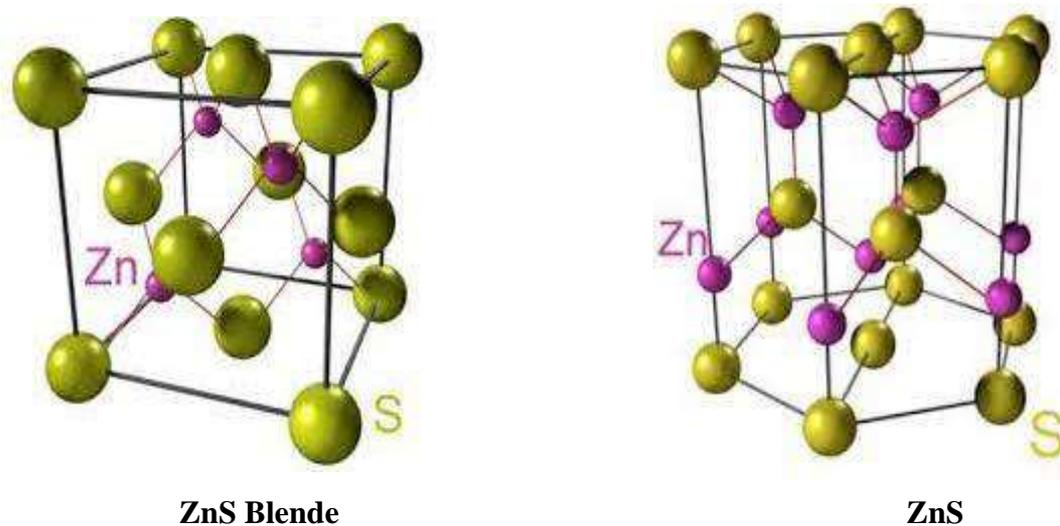
Les états 3p du soufre forment la bande de valence. Les états 5s du zinc constituent la zone de conduction. Le ZnS peut être un semi-conducteur à gap direct. La bande interdite est

de l'ordre de 3,65 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et aussi la bande de conduction, et aussi de posséder des transitions radiatives [45].

### I.5.2 Propriétés cristallographiques

Le soufre de zinc cristallise sous deux formes de base. La figure suivante (Figure I.7) montre la forme hexagonale et cubique du sulfure de zinc [46].

- Le réseau de sphalérite ZnS - structure cubique- pourrait être une variante du réseau de silicium. La raison en est qu'il est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées. L'un en Zn et l'autre en S, qu'il a un décalage d'un quart aux diagonales.
- Le réseau wurtzite ZnS - structure hexagonale - est constitué du plan alterné de Zn et S. Il présente un arrangement hexagonal des atomes correspondants. On voit ça dans la figure précédente Figure I.7.



*Figure I.7: Représentation des deux structures cristallines de ZnS.*

### I.5.3 Propriétés optiques de ZnS

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire pourrait être une conséquence de son large gap ( $E_g = 3,65$  eV). Seuil d'absorption de base du ZnS étant dans l'ultraviolet. Le ZnS est transparent en dessous de la quantité d'absorption à près de 340 nm. Il soit possible de rechercher certaines absorptions qui commencent entre 400 et 440

nm, Il dû à des écarts par rapport à la stœchiométrie. La forme du spectre intrinsèque n'est observée que sur les couches minces grâce à leur grand coefficient d'absorption [47].

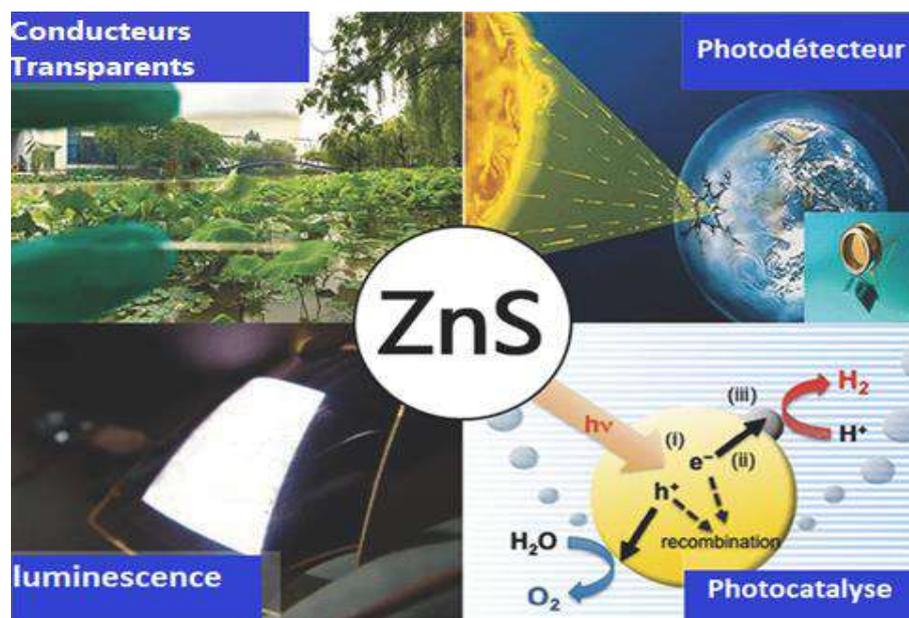
#### I.5.4 Propriétés électriques de ZnS

Généralement le ZnS est un dispositif semi-conducteur de type n. de nombreux chercheurs l'attribuent aux atomes de zinc interstitiels et donc à la non-stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux de ZnS est réalisable avec des atomes tels que : Mn, Al, In...etc. Donne un comportement de type n. La conductivité élevée des couches de soufre pur est due à la forte concentration de porteurs (électrons). Car la mobilité dans ces canapés ne correspond pas à celle en volume du matériau. La concentration élevée d'électrons est attribuée à un écart par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure).

#### I.5.5 Les applications de ZnS

Le sulfure de zinc a diverses propriétés physiques. Ces propriétés peuvent recevoir de nombreuses applications dans plusieurs domaines, dont l'électronique, l'optoélectronique, etc.

Des applications représentatives des matériaux à base de ZnS sont décrits, qui sont principalement constitués de quatre parties, comme le montre la Figure I.8: conducteurs transparents, photodétecteurs UV, dispositifs luminescents et catalyse [28].



**Figure I.8:** Schéma montre quelque application de ZnS [28].

Un grand effort a été fait depuis plusieurs années pour développer des domaines d'application des semi-conducteurs à large bande interdite, parmi lesquels les semi-conducteurs ZnS. Dans le domaine de l'optoélectronique, la fabrication de diodes laser, qui émettent des rayons bleus ou ultraviolets, ainsi que la réalisation de détecteurs ultraviolets, figurent parmi les objectifs les plus importants dans ce domaine. Par conséquent, le grand défi est maintenant de développer des émetteurs bleus, car c'est le dernier composant nécessaire de l'émetteur solide, et c'est pour recréer la lumière blanche. Les films ZnS peuvent être appliqués dans de nombreux domaines infinis, parmi ces domaines on trouve : Les systèmes de détection, les affiches couleurs sur écrans plats, le photovoltaïque, etc. La course au développement et à l'amélioration de nouvelles technologies augmente la valeur et l'importance des semi-conducteurs ZnS, c'est pourquoi il est considéré comme un élément majeur du développement technologique [48].

Les couches minces de ZnS sont utilisées dans de nombreux domaines et applications. En prenant quelques exemples: les photodétecteurs, les capteurs, les photodiodes, les écrans plats, les cellules solaires, les dispositifs émetteurs de lumière et les photocatalyseur.

## **I.6 Le Sulfure de Plomb (PbS)**

Le Sulfure de plomb est un semi-conducteur composé IV-VI, dans lequel les cations sont constitués par les atomes de Pb, et les anions sont constitués par les atomes de S. Il présente habituellement une conductivité de type p. On peut l'obtenir par réaction chimique à partir de différentes sources comme : (l'acétate de plomb ou le nitrate de plomb pour le plomb, la thiourea pour le soufre) qui sont abondants dans la nature. Le sulfure de plomb est toxique, en raison de la présence de plomb (Métal lourd) dans sa composition (le saturnisme) [49].

### **I.6.1 Utilisation de sulfure de plomb**

Le Sulfure de plomb a des propriétés électriques d'intérêts technologiques considérables, surtout en optoélectronique et photovoltaïque, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications prometteuses comme : photoconducteurs [50], Photorésistances, diodes laser et Détecteurs infrarouges [51]. Il est utilisé principalement dans les détecteurs de flammes, et les caméras infrarouges, surtout en application militaire (vision nocturne). Actuellement, les films minces de PbS, sont beaucoup plus destinés pour des applications

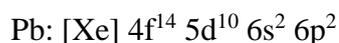
photovoltaïques, comme couche absorbante (conductivité de type p, grand coefficient d'absorption :  $> 10^4 \text{Cm}^{-1}$  dans le domaine visible [52])

Selon la littérature, plusieurs méthodes ont été adoptées pour la préparation des couches minces PbS telles que :

- le dépôt par bain chimique [53].
- la méthode de dépôt par ultrasons [54].
- la méthode à basse température [55].
- la méthode successive d'adsorption et de désorption sur couche ionique [56,57].
- la pulvérisation cathodique par radiofréquence [58].
- la méthode de revêtement par centrifugation [59].

### I.6.2 Propriétés électroniques de PbS :

Les structures électroniques de sulfure de plomb est :

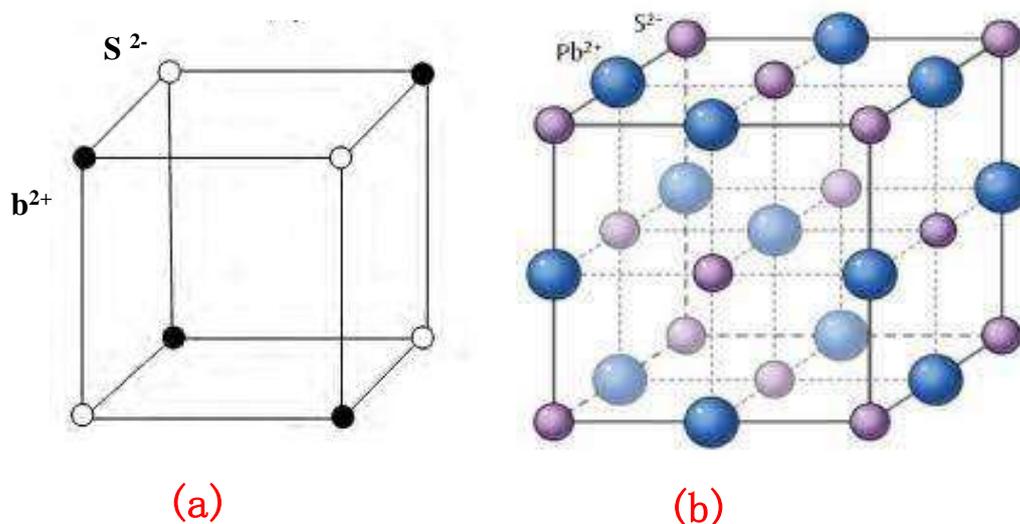


Le plomb (Pb) est l'un des métaux post-transition et avec ses 82 électrons dans la configuration  $[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2 6p^2$ , les électrons les plus reculés ont tendance à rester non partagés (effet de pair inerte). Les effets relativistes sont importants dans le PbS, et agissent pour localiser les orbitales 6s de Pb en dessous du plus haut état de la bande de valence occupée, à 8.6 eV au-dessous de la plus haute orbitale moléculaire occupée [60].

### I.6.3 Propriétés structurales :

Sulfure de plomb est un matériau peut se présenter sous la forme de plusieurs phases cristallines ; Dans les conditions de température et de pression normales, le Sulfure de plomb possédant une structure cristalline cubique à faces centrées au type de chlorure de sodium. Les anions  $\text{S}^{2-}$  forment un réseau (cfc) de paramètre de maille  $a = 5.936 \text{ \AA}$ , dans lequel les cations  $\text{Pb}^{2+}$  occupent les sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube [61].

Les mailles élémentaire et conventionnelle de la structure cubique face centrée de PbS, sont présentées sur la figure I.9 [62].



**Figure I.9:** Les mailles élémentaire et conventionnelle de PbS (a)- cubique (b)-cubique faces centrées.

#### I.6.4 Propriétés optiques :

Les nombreuses raisons que nous avons citées plus haut, ont fait que le sulfure de Plomb PbS, est devenu un matériau semi-conducteur attrayant. Comme nous l'avons déjà indiqué, le composé PbS est caractérisé par un gap direct de largeur faible qui peut avoisiner 0.286 eV à très basse température, et passe à 0.41 eV à température ambiante.

Il possède aussi un coefficient d'absorption très élevé ( $>10^4 \text{ Cm}^{-1}$ ), permettant une absorption maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques [63].

#### I.6.5 Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du matériau PbS (de type P généralement) sont résumées dans le tableau **I.1** suivant :

**Tableau I.1:** Propriétés électriques, photoélectriques, et thermoélectriques des couches minces de PbS [64].

Propriété	A l'obscurité	Sous éclairement
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	0.0025	<b>0.0175</b>
Photoconductivité ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	-	<b>0.015</b>
Energie thermoélectrique ( $\mu\text{V/K}$ )	+403	<b>+147</b>
Concentration des trous ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.2 \cdot 10^{17}$	<b><math>1.4 \cdot 10^{18}</math></b>
Mobilité des trous ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	<b>0.068</b>	<b>0.078</b>

### I.7 Le choix de la couche mince ZnS/PbS

Ces dernières années, afin de satisfaire davantage de besoins, de grands efforts ont été consacrés à l'étude des nano composites constitués de deux types de semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes. Pendant ce temps, un grand nombre de rapports sur les nano composites basés sur des points quantiques PbS peuvent être trouvés. Par exemple, PbS/CdS, PbS/TiO<sub>2</sub>, PbS/ZnO, PbS/SiO<sub>2</sub>, PbS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbS/Ag<sub>2</sub>S [65–70], et ainsi de suite, ont été synthétisés et étudiés avec succès.

L'ingénierie des bandes dans les chalcogènes de plomb de type p peut être réalisée en augmentant la dégénérescence de la vallée des bandes de valence [71] ou en introduisant des états d'impuretés au bord des bandes de valence. PbS est un semi-conducteur à bande interdite étroite et ZnS est un semi-conducteur à large bande interdite, ce qui signifie qu'une hétérojonction intéressante peut être formée [72]. Il existe peu de rapports sur les nano composite ZnS/PbS. Pour cela on a incité dans ce travail à créer des nano-composites ZnS/PbS par une technique simple et facile.

### I.8 La photocatalyse

La photocatalyse est une technique qui utilise la lumière et les semi-conducteurs. Il présente une stabilité élevée, une non-toxicité, une résistance à la corrosion et aucune cause de pollution secondaire. En 1972, Fujishima et Honda ont signalé pour la première fois la

production d'hydrogène par division de l'eau à l'aide d'un photocatalyseur semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  de type n [73]. La figure I.10 indique des diverses applications des photo-catalyseurs semi-conducteurs. L'activité photocatalytique du photocatalyseur domine les performances du processus photo-catalytique.

Le photocatalyseur idéal doit avoir une énergie à bande interdite étroite, un faible coût, un taux de recombinaison inférieur, une sécurité, une séparation de charge améliorée, une efficacité de lumière visible plus élevée et une bonne stabilité [74,75]. En outre, il est possible d'utiliser un photo-catalyseur à semi-conducteur pour l'anti-buée, la conservation et le stockage d'énergie, la désodorisation, la stérilisation, l'autonettoyage, la purification de l'air, le traitement des eaux usées, etc [76].

### **I.8.1 Le mécanisme de la photocatalyse**

Dans ce processus photocatalyse, la lumière incidente interagit avec le photocatalyseur, provoquant (dans une échelle de temps femtoseconde) la génération de paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ) si l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite ( $E_g$ ) du matériau semi-conducteur. La bande interdite est une barrière énergétique entre la bande de valence ("VB", bande d'énergie la plus élevée occupée par des électrons) et la bande de conduction ("CB", bande d'énergie la plus basse vide d'électrons) [77]. Le mécanisme de photocatalyse implique la génération de radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) et d'anion superoxyde ( $\bullet\text{O}_2^-$ ). Parmi ces deux  $\bullet\text{OH}$  présente un potentiel d'oxydation élevé qui agit comme une espèce oxydante majeure. Les deux  $\bullet\text{OH}$  et  $\bullet\text{O}_2^-$  agissent comme un oxydant pour dégrader les composés organiques. Après minéralisation, le polluant organique donne du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2\text{O}$  moins nocifs comme produits de réaction [78,79].

### **I.8.2 Les types des photocatalyseur**

Sur la base de la mobilité, il existe deux types de photocatalyseur : le photocatalyseur mobilisé (sous forme de poudre) et photocatalyseur immobilisé (films minces). Le photocatalyseur immobilisé est rentable et facilement recyclée après lavage par rapport aux photocatalyseur en poudre en raison des difficultés de recyclage et d'agrégation dues au chargement de photocatalyseur en poudre plus élevés. Le photocatalyseur à couche mince présente plusieurs avantages par rapport au photocatalyseur en poudre, tels qu'un prix relativement avantageux en raison de la réduction de l'utilisation du matériau, évite le recyclage et la récupération coûteux après la dégradation, transporte moins déficience

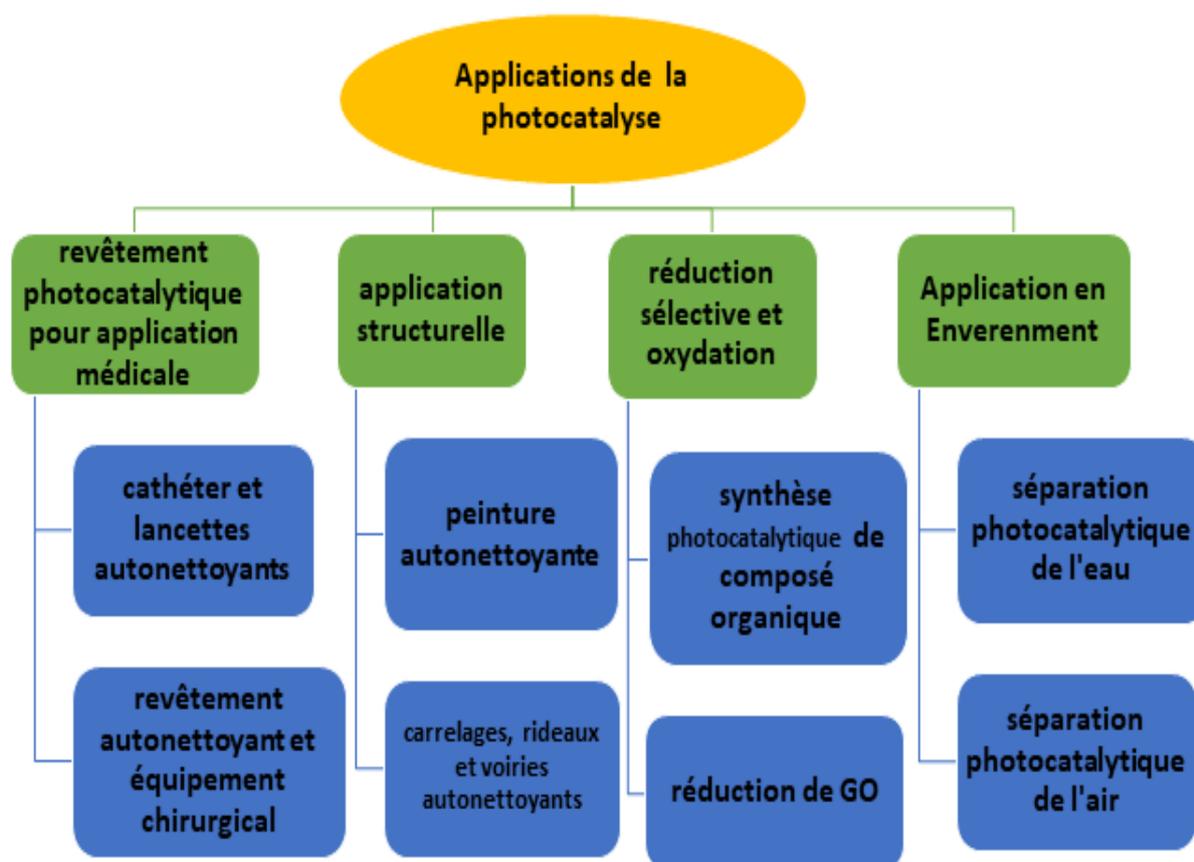
physique, offre des performances à long terme comparativement meilleures, facilement incorporées dans divers, en ajustant simplement ses propriétés matérielles et permet la miniaturisation des appareils. De nombreux chercheurs ont soumis plusieurs rapports sur la synthèse de photo électrodes immobilisées [23][80].

Un photocatalyseur idéal doit posséder [81]:

- une énergie de bande interdite étroite.
- un potentiel de bord de bande approprié.
- une recombinaison réduite.
- une séparation de charge améliorée et des transports de charge améliorés.

### **I.8.3 Applications d'un procédé photocatalytique**

La photocatalyse est le processus de ré-oxydoréduction induite par la lumière. Les actions sur les molécules environnantes pour produire des espèces radicalaires pour l'utilisation ultérieure dans la séparation de l'eau pour la production de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, diverses dégradations de polluants, conversion du CO<sub>2</sub> en carburants hydrocarbonés, désinfection des micro-organismes, etc. [82] comme le montre la figure I.10. Un procédé tel que la photocatalyse, qui peut se manifester pour diverses applications, est idéal pour les applications à grande échelle en temps réel. Avec de tels avantages, la sélection ou l'ingénierie soigneuse des matériaux et des structures pour la photocatalyse, c'est-à-dire des photo catalyseurs, est importante pour effectuer efficacement les réactions photo-catalytiques.



*Figure I.10: Applications du procédé photocatalytique*

#### **I.8.4 Paramètres influençant aux dégradation photocatalytique**

les paramètres opérationnels qui régissent la photodégradation de la molécule organique proportionnel au taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique [84]. Plusieurs études [84.85.86] ont été rapportées sur l'importance du paramètre opérationnel.

#### **I.8.5 Effet de la concentration des polluants :**

La photocatalyse dépend de l'adsorption des polluants sur la surface du photocatalyseur. Dans le procédé de photocatalyse, seule la quantité de colorant adsorbée à la surface du photocatalyseur contribue et non celle dans la masse de la solution. L'adsorption de polluant dépend de sa concentration initiale. La concentration initiale de colorant dans une réaction photocatalytique donnée est un facteur important qui doit être pris en compte. De manière générale, le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de polluant, tout en conservant une quantité fixe de catalyseur [85].

Cela peut être rationalisé sur la base que lorsque la concentration de polluant augmente, plus de substances organiques sont adsorbées à la surface de photocatalyseur, alors que moins de photons sont disponibles pour atteindre la surface du catalyseur et donc moins de  $\bullet\text{OH}$  sont formés, entraînant ainsi un pourcentage de dégradation moindre [86].

### **I.8.6 Effet de la surface spécifique de catalyseur :**

La dégradation du colorant est affectée par la taille et la quantité des particules qu'ils sont inversant proportionnelle à sa surface spécifique de photocatalyseur.

La photodégradation des colorants augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur, ce qui est la caractéristique de la photocatalyse hétérogène. L'augmentation de la quantité de catalyseur entraîne une augmentation du nombre de sites actifs à la surface du photocatalyseur, provoquant ainsi une augmentation on formation des nombreux radicaux  $\bullet\text{OH}$ , qui ils peuvent participer à la décoloration réelle de la solution de colorant. Au-delà d'une certaine limite de quantité de catalyseur, la solution devient trouble et bloque ainsi le rayonnement UV pour que la réaction se déroule et donc le pourcentage de dégradation commence à diminuer [87].

### **I.8.7 Effet de PH**

La photodégradation des colorants est affectée par le PH du Solution. La variation de pH solution modifier la charge de surface des particules de photocatalyseur et ainsi que déplacer les potentiels de réaction catalytique. En conséquence, l'adsorption du colorant sur la surface est altérée, provoquant ainsi une modification de la vitesse de réaction.

Selon le PH solution, la surface du catalyseur une charge positive ou charge négative ou bien neutre. Le cas d'une charge de surface de catalyseur nulle en s'appelle le Point de Charge Zéro ( $\text{PH}_{\text{PZC}}$ ) ou bien le Point Isoélectrique (PIE) [86]. Plusieurs auteurs étudiant l'influence du PH sur la dégradation photocatalytique par divers composés ; les composé azotés [88], les acides aminés [89] et aussi les bactéries (E. coli K12) [90].

### **I.8.8 Effet d'intensité lumineuse et temps d'irradiation**

L'intensité lumineuse et le temps d'irradiation affectent la dégradation du colorant. Il a été démontré a une étude de [91] qu'à faible intensité lumineuse le taux de dégradation augmenterait de manière linéaire avec l'accroissement de l'intensité (premier ordre), alors

qu'à des intensités intermédiaires le taux de dégradation sera dépend de la racine carrée de l'intensité de luminosité.

En cas d'une haute intensité lumineuse, le débit sera indépendant de l'intensité, parce qu'à une faible intensité de luminosité la réaction de formation d'électron-trou est prédominante et la recombinaison est négligeable. D'autre part, lorsque l'intensité lumineuse est augmentée, la séparation des paires électron-trou entre en compétition avec la recombinaison, entraînant ainsi un effet moindre sur la vitesse de réaction. Dans de nombreuses études de la littérature, il a été démontré que la décoloration du colorant augmente initialement à mesure que l'intensité lumineuse augmente [92].

Avec le temps d'irradiation on constate que la vitesse de réaction diminue, parce que la cinétique de cette réaction est pseudo-premier ordre, et peut se produire une concurrence entre le réactif et l'intermédiaire pour la décomposition. La cinétique de dégradation de colorant deviens lente, et sa attribuée principalement à la difficulté de réaction des aliphatiques à chaîne courte avec les radicaux ( $\bullet\text{OH}$ ) et même à la courte durée de vie du photocatalyseur à cause de la désactivation des sites actifs par le fort dépôt [93].

### **I.8.9 Influence de la température**

Souvent, le changement de chaleur dans le système photocatalytique ce n'est pas nécessaire, presque il s'agit d'un processus de photo activation et la plupart des réactions photoniques sont Insensible aux légers changements de température. Une augmentation de température de réaction est proportionnelle à l'augmentation d'activité photocatalytique, mais une température de réaction  $> 80\text{ }^\circ\text{C}$  préfère la recombinaison des porteurs de charge et défavorise l'adsorption. Au contraire, Une température de réaction inférieure à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  favorise l'adsorption alors qu'une réduction supplémentaire de la température de réaction à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , entraîne l'augmentation d'énergie d'activation apparente. Par conséquent, une température dans la plage de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a été considérée comme la température souhaitée pour une photo-minéralisation efficace du contenu organique [86].

### **I.8.10 Influence de la concentration du polluant (modèle de Langmuir-Hinshelwood) :**

La cinétique de Langmuir-Hinshelwood (LH) est l'expression cinétique la plus couramment utilisée pour expliquer la cinétique du processus catalytiques hétérogènes,

comme Il nous permet également d'évaluer le taux de décomposition des polluants organiques à différentes concentrations.

Il existe une relation proportionnelle entre la vitesse de dégradation photocatalytique  $r$  et le taux de récupération de la surface du catalyseur par le polluant  $\theta$ , Ou ce que l'on entend par la quantité de substrat  $Q_e$  adsorbé à la surface du catalyseur [94].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq.I.1}$$

A l'équilibre, la quantité de substrat absorbé  $Q_e$  est relativement liée à la valeur de la concentration en solution  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{K Q_{\max} C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Eq.I.2}$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq.I.3}$$

Donc l'expression de la vitesse  $r$  s'écrit :

$$r = \frac{k K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Eq.I.4}$$

$r$  : La vitesse de réaction ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

$\theta$  : Rapport de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat.

$k$  : Le constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

$K$  : Constante d'adsorption du substrat ( $\text{L/mmol}$ )

$C_e$  : Concentration de polluant à l'équilibre ( $\text{mmol/L}$ )

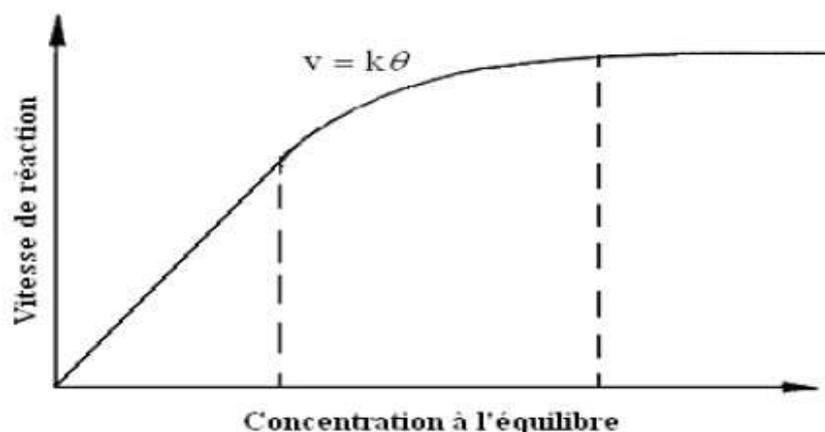
$C$  : Concentration de polluant ( $\text{mmol/L}$ )

$Q_e$  : Taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat à l'équilibre

à l'état des concentrations en polluants faibles,  $K_{Ce}$  devient négligeable par rapport à 1 ( $K_{Ce} \ll 1$ ), ce qui signifie que la vitesse de réaction devient directement relative à la concentration en polluant, l'équation devient de premier ordre et elle s'écrit comme :

$$r = k' C_e = k K C_e \quad \text{Eq.1.5}$$

Pour le cas des concentrations en polluants élevées  $K_{Ce} \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$ , ce qui signifie au maximum et l'équation devient d'ordre zéro [95].



**Figure I.11:** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [94].

### I.8.11 Avantages de la photocatalyse :

Parmi les nombreux avantages de la photocatalyse en citant:

- ✓ La photocatalyse est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Un Potentiel de minéralisation totale par la formation de  $H_2O$ ,  $CO_2$ .
- ✓ Peut fonctionner à la température et à la pression ambiante
- ✓ Non toxique, peu requis et actif sous diverses formes physiques
- ✓ Efficace avec les faibles concentrations de polluants
- ✓ Ne nécessite pas une grande consommation d'énergie.

### I.9 Application de la photocatalyse aux traitements des eaux polluées par colorants :

Dans ce travail on est intéressé aux dégradations des colorants dans l'eau Pollieu par la méthode photocatalyse. Au vu de leurs utilisations massives dans l'industrie (textile,

cosmétique...), nous avons choisi de travailler sur la dégradation de colorants dans un milieu aqueux.

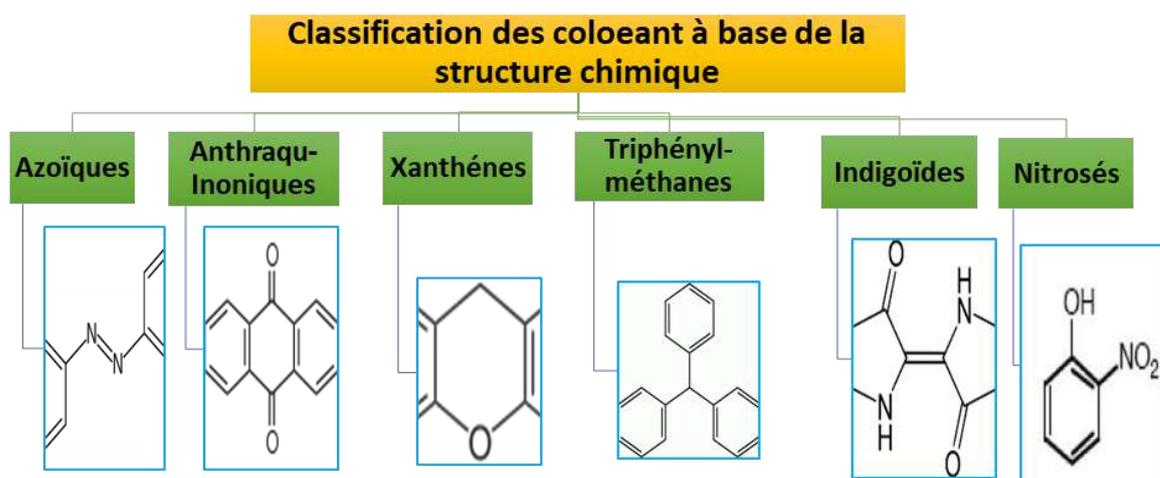
### I.9.1 Les Colorants

Les colorants sont généralement des composés organiques complexes et résistent à différents processus, par exemple l'action des détergents ou l'exposition à la lumière. Jusqu'au XIXe siècle, la majorité des colorants provenaient d'origines naturelles comme les plantes et les insectes, et étaient généralement produits à petite échelle. La découverte du premier colorant synthétique est la mauvéine, en 1856, marque le début de l'ère de la fabrication synthétique et à grande échelle des colorants. Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans différentes industries telles que le textile, les pâtes et papiers, le tannage du cuir, la transformation des aliments, les plastiques, les cosmétiques, le caoutchouc et l'impression [96].

### I.9.2 Classification des colorants

Pour classer les colorants il existe plusieurs façons, parmi eux, en fonction de la structure chimique, de la charge ionique et des applications.

Dans la Figure I.11 en classe également les colorants en fonction de la charge ionique et fournit chimiques. La classification chimique des colorants s'articule autour de la structure chimique et plus particulièrement selon la nature du chromophore des molécules de colorants [97].



**Figure I.12:** Classification des colorants à base de la structure chimique.

### **I.9.3 Les colorants azoïques :**

Les colorants azoïques appartiennent au groupe (-N=N-) formée d'un chromophore azoïque, qu'il fait une liaison entre deux groupements alkylés et/ou aryles. En fonction des nombre des chromophores existent dans la molécule, On peut distinguer si le colorant est mono-azoïque ou bis azoïques ou bien polys azoïques. Elle est très connue pour ses propriétés de liaisons avec la fibre de cellulose et donc très utilisée en teinture [97].

### **I.9.4 Les colorants anthraquinoniques**

Ce type de colorant est parmi les colorants les plus utilisé dans l'industrie après les colorants azoïques. La molécule d'anthraquinone est composée d'un chromophore avec un noyau et des liaisons carbonyles sur lesquelles s'ajoutent une partie et d'autre des groupes hydroxyles ou amines. Malgré leur synthèse est complexes les colorantes anthraquinones sont trouvés une grande variété d'applications. Elle sons possède des vertus thérapeutiques pour les troubles intestinaux [97].

### **I.9.5 Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont peu utilisés en teinture, parce qu'ils sont possédés une forte fluorescence excitée sous ultraviolet. La molécule de ces colorants est composée d'un cycle pyrane au centre entouré de deux cycles benzéniques. Sa fluorescence permet à utiliser par exemple pour d'émettre des signaux pour les secours aériens ou pour détecter des fuites dans l'industrie [97].

### **I.9.6 Les colorants Triphénylméthanes :**

Ce type des colorants sont généralement obtenus à partir de diphénylméthane ou triphénylméthane, ce sont des dérivés du méthane où les atomes d'hydrogène sons remplaces par des groupes phényles substitués, et chaque group porte au moins un atome d'oxygène ou d'azote en position para vis-à vis le carbone méthanique.

Ainsi, le diphényle-méthane conduit à l'auramine, et ils sont utilisés pour la coloration des papiers, les jutes, la soie, le cuir et... Le triphénylméthane permet de synthétiser des nombreux dérivés principalement les colorants acides et les colorants basiques (violet cristallisé, vert malachite, etc.) [98].

### **I.9.7 Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigo tirent son nom de l'indigo de la molécule de base de cette famille l'indigo. Le chromophore de la molécule est composé de deux molécules d'indoxyles reliés et d'une liaison carbonyles ( $>C=O$ ). Ces colorant sont caractérisés par une résistance remarquable aux traitements de lavage , Ils sont très utilisée dans l'industrie du jean qui donnant sa couleur bleue célèbre [98].

### **I.9.8 Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants nitrés et nitrosés ont des structures caractérisées par l'existence d'un groupement nitro ( $-NO_2$ ), qu'il est en position Ortho par rapport au groupe donneur d'électrons (groupes hydroxyle ou amin). Ces composés nitrés conduisent à des colorants anioniques ou pigments dispersés dans des nuances limitées au jaune et marron [97].

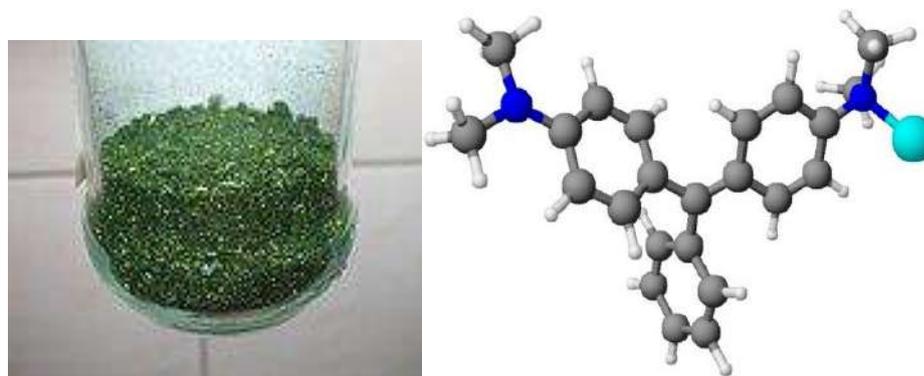
### **I.9.9 Le Vert Malachite**

Vert de malachite ou bien (Malachite Green) en anglais, c'est parmi les produits chimiques qui connut principalement par sa qualité de colorant bleu-vert. Il est un des colorants de la famille des triphénylméthanes. La nomenclature de « Vert de Malachite » provient d'un carbonate minéral qui s'appelle malachite, il existe d'autres noms scientifiques comme le vert d'aniline ou le vert de diamant B.

La verte malachite est un colorant basique de la famille des triphénylméthanes, facilement soluble dans l'eau qui possède des propriétés antimicrobiennes. Il a été utilisé comme composé efficace pour contrôler les infections fongiques, bactériennes et protozoaires externes des poissons, et utilisé avec succès comme traitement pour contrôler la saprolégniose des poissons et comme traitement prophylactique pour protéger les œufs de poisson des infections [99].

Parfois, Le verte malachite fonctionner comme un poison respiratoire, ce qui entraîne de endommager la capacité de la cellule pathogène à produire l'énergie nécessaire pour conduire les processus métaboliques vitaux [100]. Les produits à base de vert de malachite sont traditionnellement utilisés chez les poissons à des fins ornementales, cependant, il faut tenir compte de ses différentes propriétés toxicologiques et thérapeutiques. Le traitement au bain de vert malachite sans test préalable de tolérance des poissons pourrait entraîner la mort de tout le cheptel traité [101]. En raison du faible coût du MG et de sa facilité d'utilisation pour

teindre de nombreux produits tels que le papier, le coton, la laine, etc., il est encore largement utilisé dans de nombreux pays moins stricts en matière de protection de l'aquaculture [102].



*Figure I.13: a) Vert de malachite. - b) Structure chimique de vert malachite*

## **I.10 Traitement des eaux polluées par photocatalyse**

### **I.10.1 L'impact des rejets des colorants dans l'environnement**

Les rejets industriels entraînent généralement de nombreux risques pour la santé et l'environnement. Ces risques sont liés entre eux puisque les impacts environnementaux sur le long terme induisent souvent des conséquences sur la santé des êtres vivants autour de la source de pollution. La figure I.14 illustre l'impact des rejets de colorants sur notre environnement à travers les rejets d'indigoïde (colorant trouvé dans les jeans) et d'autres colorants dans une rivière.

L'industrie de textiles et de teinture a créé un énorme problème de pollution, car est l'un des industries les plus intensives en chimie et parmi les plus consommatrices d'eau sur terre elle est donc le pollueur numéro 1 de l'eau propre. Plus de 3600 colorants textiles individuels sont fabriqués par l'industrie aujourd'hui. L'industrie utilise plus de 8000 produits chimiques dans divers processus de fabrication textile, notamment la teinture et l'impression.

Des grosses quantités d'eau sont nécessaires pour le traitement, la teinture et l'impression des textiles. La consommation quotidienne d'eau d'une usine textile de taille moyenne ayant une production d'environ 8000 kg de tissu par jour est d'environ 1,6 million de litres. 16% de celui-ci est consommé en teinturerie et 8% en impression. La consommation spécifique d'eau pour la teinture varie de 30 à 50 litres par kg de tissu selon le type de teinture utilisé.



**Figure I.14:** *Rivières polluées par l'industrie* [113]

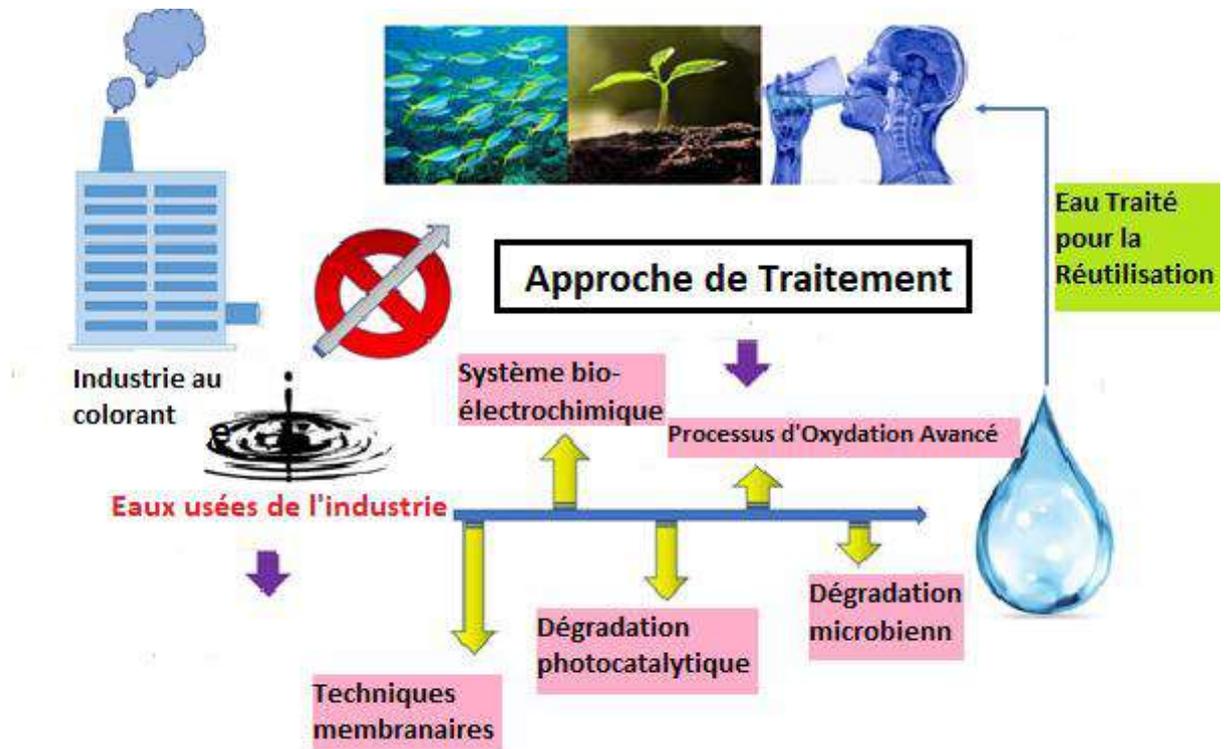
La Banque mondiale estime que 17 à 20 % de l'eau polluée industriellement est causée par la teinture et les finitions appliquées aux tissus. Quelque 72 produits chimiques toxiques ont été identifiés dans l'eau provenant uniquement de la teinture des textiles, dont 30 ne peuvent pas être éliminés [103].

Il est essentiel pour l'homme et l'environnement de développer différentes méthodes de traitement des eaux polluées. Par la suite, nous allons présenter ces différentes méthodes associées au type de polluants utilisés dans le monde industriel que nous venons de vous décrire.

### **I.10.2 Traitement des eaux polluent au colorant par la dégradation photocatalyse**

Différentes méthodes sont employées pour faire les traitements des eaux contenant des colorants, Les approches récentes de traitement des eaux usées industrielles de teinture comprennent la séparation par membrane, l'adsorption, les procédures d'oxydation avancées (AOP), les traitements bio-électrochimiques et la dégradation photocatalytique pour la

réduction des polluants organiques des effluents industriels. La figure I.15 décrit les approches de traitement des eaux usées industrielles de teinture.



**Figure I.15:** Les approches de traitement des eaux usées industrielles de teinture

La dégradation photocatalytique est l'une des solutions les plus efficaces pour traiter les eaux usées contenant des colorants. L'oxydation photocatalytique hétérogène est l'une des techniques les plus importantes ; parmi les procédures d'oxydation avancées (AOP), elle est largement utilisée en raison du moindre coût, de la flexibilité et de la simplicité de conception et de fonctionnement, de l'insensibilité aux polluants toxiques et de la haute qualité des effluents traités, en particulier pour les procédés bien conçus. pour la dégradation photocatalytique des contaminants organiques en utilisant des semi-conductrices nanoparticules et couche mince [104].

Dans ce travail on a choisi la dégradation des colorants dans un milieu aqueux. Par l'utilisation d'un photocatalyseur couche mince avec la détermination de déférant paramètres.

## **I.11 Application des photocatalyseur de sulfure métallique aux dégradations des colorants**

Les nanostructures semi-conductrices de sulfure métallique remplissent les exigences de bons photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique hétérogène des colorants, Les propriétés uniques des matériaux semi-conducteurs les rendent particulièrement intéressants pour les réactions photocatalytique pour des applications environnementales [105].

Le photocatalyseur à sulfure métallique a attirer l'attention a cause de sa large plage d'absorption de la lumière et de sa position de bande de conduction plus élevée par rapport aux oxydes métalliques [106] divers sulfures métalliques, sont largement étudiés pour les applications photocatalytiques et en plus est portée sur la génération de combustible solaire et la dégradation des polluants environnementaux [107].

### **I.11.1 Application des photocatalyseur ZnS aux dégradations des colorants**

Une application de semi-conducteur ZnS non toxique en tant que photocatalyseur est une tragédie efficace pour l'élimination des polluants environnementaux, en particulier pour la dégradation des colorants organiques de l'eau. Le ZnS génère rapidement des paires électron-trou sous photo excitation et présente une grande stabilité physique sous lumière UV [108].

Bien que les sulfures métalliques à base de semi-conducteurs soient connus pour leur bon comportement photocatalytique, parmi eux, le ZnS n'est pas un photocatalyseur compétent, en raison de sa bande interdite à haute énergie (3,66 eV), qui correspond à moins de 340 nm, c'est-à-dire qu'il n'est actif que dans 4 % de la lumière solaire entrante. Des tentatives ont été faites par différents groupes de recherche pour améliorer l'activité photocatalytique du ZnS avec différentes morphologies. les nano composites ZnS préparés ont été soigneusement caractérisés et utilisés comme photocatalyseur pour dégrader EB, MB, RhB, MO et MG sous irradiation solaire simulée [105].

Les photocatalyseur à base de ZnS dopés et hétérojonction préparés impliqués jusqu'à présent dans la dégradation photocatalytique de divers colorants sous différentes sources de lumière sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau I.2:** la dégradation photocatalytique de divers colorants sous différentes sources de lumière par un photocatalyseur à base de ZnS [105].

<b>Couche mince au ZnS</b>	<b>Source de lumière</b>	<b>Colorant</b>	<b>Ref.</b>
ZnS/CuS	Visible	MB	[109]
ZnS/CuS	Xe-lampe	EB	[110]
ZnS/GQD	Xe-lampe	RhB	[111]
ZnS/CuS	Xe-lampe	RhB	[112]
ZnS NSs	Hg-lampe	EB	[113]
ZnS/ZnO	Visible	MB	[114]
ZnS NCs	UV	MO	[115]
ZnS/rGO	Hg-lampe	MB	[116]
ZnS/TGA	Hg-lampe	MO	[117]
ZnS/Ni	lampe Xe-	MB	[118]
ZnS NPs	Hg-lampe	RhB	[119]
ZnS/rGO	W-lampe	RhB	[120]
ZnS/Se	UV	MO	[121]
ZnS NPs	UV	RB5	[122]
ZnS/PANI	UV	Rh6G	[123]
ZnS/Cu	UV	MB	[124]
ZnS/GO	UV	BB	[125]
ZnS QDs	solaire	BG	[126]
ZnS NPs	Visible	MO	[127]
ZnS/CdS	Visible	MO	[127]
ZnS/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Xe-lampe	MO	[128]

<b>ZnS NPs</b>	UV	RhB	[129]
<b>ZnS/CNTs</b>	Visible	MO	[130]
<b>ZnS/SnO<sub>2</sub></b>	Solar	RhB	[131]
<b>ZnS NSs</b>	UV	MB	[132]
<b>ZnS/Pr</b>	Visible	RB19	[133]
<b>ZnS NPs</b>	Visible	CR	[134]
<b>ZnS/Cd</b>	Solar	MB	[135]
<b>ZnS NPs</b>	Visible	VM	[136]

### I.11.2 Application des photocatalyseur PbS aux dégradations des colorants :

Le sulfure de plomb est un candidat de choix pour être utilisés comme absorbeurs de lumière solaire dans les cellules solaires sensibilisées, est un semi-conducteur binaire important de group IV-VI avec une bande interdite plutôt petite (0,41 eV) et un grand rayon de Bohr d'exciton (18 nm) [137].

Le PbS a été largement utilisé en photocatalyse, qui présente une activité photocatalytique élevée sous irradiation à la lumière visible. À cause de sa singularité propriétés photoconductrices, le PbS est appliqué comme détecteur infrarouge pour les lasers à infrarouge moyen, matériau photosensible prometteur et est un bon photocatalyseur [138]. Il a été largement utilisé en photocatalyse, qui présente une activité photocatalytique élevée sous irradiation de lumière visible. En raison de ses propriétés photoconductrices uniques.

L'inconvénient du PbS est qu'il est insuffisamment stable pour la catalyse, du moins en milieu aqueux car il subit facilement la photocorrosion. Cependant, le PbS est sujet à la photocorrosion dans les réactions photocatalytique, et la recombinaison des paires d'électroné-holes rapide fait l'excitées limite en partie son activité photocatalytique. Parmi diverses méthodes, le couplage de PbS avec un autre semi-conducteur à large bande interdite est un bon choix [139]. Les efficacités de dégradation photocatalytique de PbS dopés et à base d'hétérojonction en tant que photocatalyseurs hétérogènes pour la dégradation de l'amélioration de divers colorants sous différentes irradiations lumineuses sont répertoriées dans le tableau I.3 [105].

**Tableau I.3:** la dégradation photocatalytique de divers colorants sous différentes sources de lumière par un photocatalyseurs à base de PbS [105].

<b>Couche mince au PbS</b>	<b>Source de lumière</b>	<b>Colorant</b>	<b>Ref.</b>
<b>PbS/TiO<sub>2</sub></b>	UV	MO	[140]
<b>PbS/CdS</b>	Hg-lamp	MO	[141]
<b>PbS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	UV	A Black	[142]
<b>PbS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	UV	A Brown	[142]
<b>PbS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	UV	A Violet	[142]
<b>PbS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	UV	A Blue	[142]
<b>PbS/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub></b>	UV	RhB	[143]
<b>PbS</b>	Visible	RhB	[144]
<b>PbS/BiOBr</b>	Visible	RhB	[144]
<b>PbS/TiO<sub>2</sub>/ITO</b>	Hg-lamp	MO	[145]
<b>PbS/ZnO/CdS</b>	Visible	MO	[146]
<b>PbS-STN</b>	Solar	MO	[147]
<b>PbS/TNT</b>	Hg-Lampe	VM	[148]
<b>PbS/SnO<sub>2</sub></b>	Xe-Lampe	RhB	[149]
<b>PbS/TiO<sub>2</sub></b>	Xe-Lampe	MO	[150]
<b>PbS/TNT</b>	Hg-Lampe	MB	[148]
<b>PbS/GR/ TiO<sub>2</sub></b>	Visible	MB	[151]
<b>PbS/CdS/Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub></b>	Solaire	RB5	[152]
<b>PbS NDs</b>	Xe-Lampe	RhB	[153]

## I.12 L'activité antibactérienne

### I.12.1 Introduction

La contamination et la croissance des micro-organismes pathogènes sur les surfaces sont présents des risques pour la santé humaine et Les maladies infectieuses causées par les bactéries et les champignons affectent des millions de personnes dans le monde entier; donc, il est nécessaire ou souhaitable d'éliminer ou de tuer les micro-organismes présents sur les surfaces. De nombreux programmes ont été conduits pour découvrir et développer de nombreux agents antibactériens [154], L'utilisation de produits chimiques agressifs tels que les détergents, l'alcool et les composants chlorés pour la désinfection manuelle n'est pas respectueuse de l'environnement et est inefficace pour une désinfection à long terme [155].

Divers matériaux sont utilisés pour contrôler la contamination bactérienne nocive, mais dans certains cas, il est difficile d'utiliser ces matériaux en raison de leurs effets nocifs sur le corps humain. Il est donc important d'identifier un matériau qui a une meilleure activité antibactérienne et antifongique, il ne devrait pas non plus avoir d'effet négatif sur la santé humain [156,157]. Comparé à d'autres métaux et sulfure métalliques, le ZnS et le PbS est l'un des matériaux prometteurs qui n'a aucun effet nocif sur le corps humain. Ils ont également largement utilisé dans divers domaines. Des nombreux chercheurs ont étudié les activités antibactériennes [158,159] et antifongiques [160,161] des couches minces.

Les couches mince ZnS/PbS sont également incorporées dans des verres transparents et leurs propriétés antibactériennes et antifongiques ont été évaluées. Ces couche mince se sont révélés être des biocides fonctionnels contre *E. coli*, la levure et *S. aureus*. Ces couches minces peuvent être utilisées dans plusieurs applications dans les protections hospitaliers, les instruments chirurgicaux, les implants médicaux, les systèmes de purification d'eau, les emballages alimentaires et le stockage.

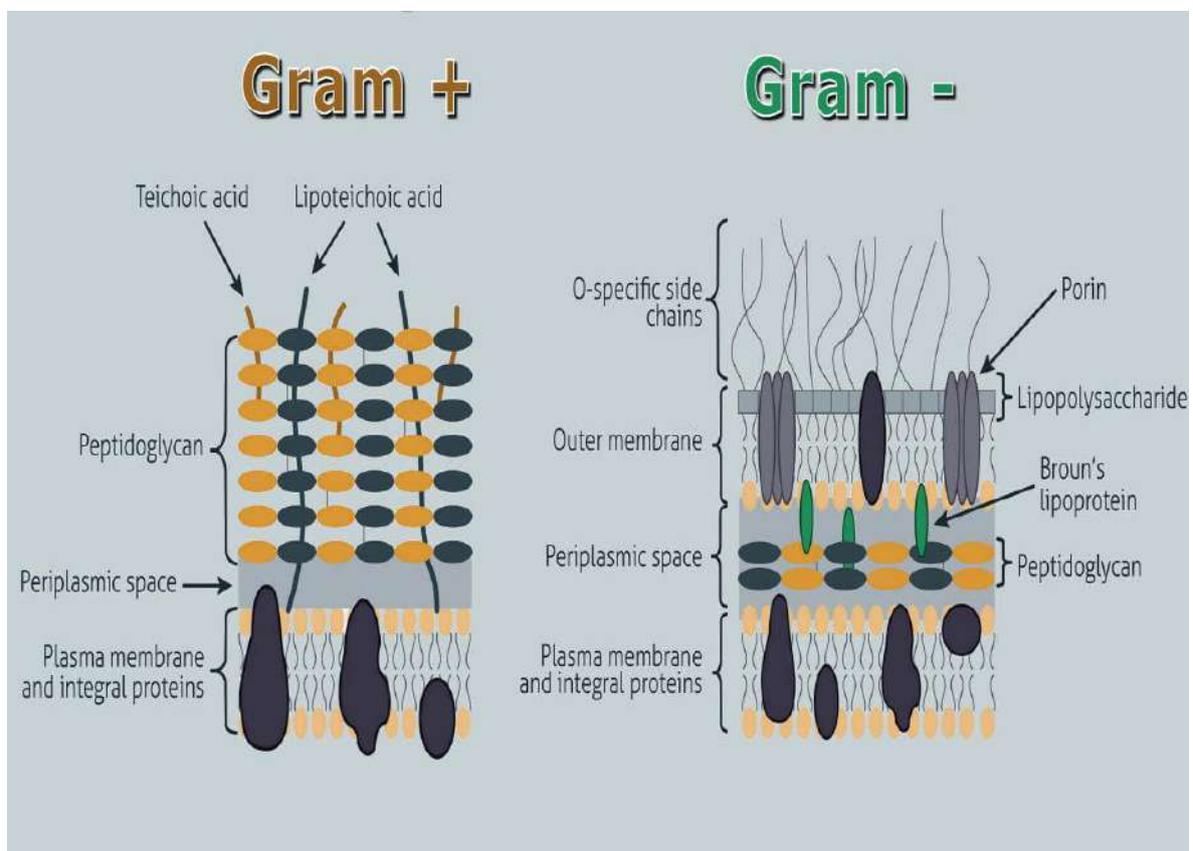
### I.12.2 Les bactéries

Les bactéries, également appelées germes, sont des organismes microscopiques invisibles à l'œil nu, leur dimension est de l'ordre du micromètre (0,5-5 $\mu$ m). Les bactéries peuvent vivre dans une variété d'environnements. Les bactéries sont classées en fonction de leur aspect au microscope et d'autres caractéristiques.

### I.12.3 Bactéries à Gram positif :

Une bactérie à Gram positif est une bactérie qui conserve la couleur violette de cristal lorsqu'elle est décolorée à l'alcool; elle se colore en violet foncé. Distinguer les différences de structure des bactéries Gram positives et Gram négatives est fait par une coloration de Gram. Voir les bactéries à Gram négatif en comparaison. Les bactéries à Gram-positif conservent la couleur de la coloration de cristal violet dans une technique de coloration, quand les bactéries Gram-négatif virent au rouge.

Les bactéries (Bacilles, Cocci) qui gardent une couleur violette au cours d'une coloration de Gram sont caractéristique des bactéries qui ont une paroi cellulaire composée d'une couche épaisse d'une substance particulière (appelée peptidoglycane).



**Figure I.16:** Principe types de bactéries ; bactéries à Gram positif et bactéries à Gram négatif [154].

#### **I.12.4 Bactéries à Gram négatif :**

Une bactérie à Gram négatif est une bactérie avec des parois cellulaires épaisses et avec membrane externe. Dans un test de coloration de Gram, ces micro-organismes donnent un résultat positif. Le test, qui implique un colorant chimique, colore en violet la paroi cellulaire de la bactérie. Les bactéries à Gram négatif, en revanche, ne retiennent pas le colorant. Ils tachent de rose à la place. Les bactéries Gram négatives peuvent provoquer de nombreuses infections graves, telles que pneumonie, péritonite (inflammation de la membrane tapissant la cavité abdominale), infections des voies urinaires, infections du sang, infections des plaies et des sites chirurgicaux et méningite.

Bien que les deux groupes de bactéries puissent causer des maladies, ils nécessitent des traitements différents. Les différences entre les bactéries Gram positif et bactéries Gram négatif sont l'épaisseur de la couche de peptidoglycane et la présence ou l'absence de la membrane lipidique externe. Si vous avez une infection bactérienne, la coloration de Gram déterminera le type de médicament dont vous avez besoin.

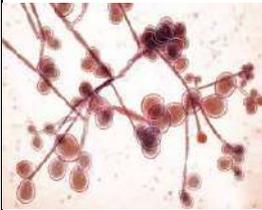
#### **I.12.5 Bactéries pathogènes**

Bien que la grande majorité des bactéries soient inoffensives ou bénéfiques, quelques bactéries pathogènes causent de graves maladies infectieuses chez les humains et les animaux. La maladie bactérienne la plus commune est la tuberculose, provoquée par la bactérie *Mycobacterium tuberculosis*, qui tue environ deux millions de personnes par année [172]. La pneumonie est une maladie provoquée par des bactéries telles que le streptocoque et les pseudomonas. Certaines infections bactériennes (ex : intoxication alimentaire) se contractent par ingestion de nourriture ou d'eau contaminée avec des bactéries cutanées, nasales ou fécales telles que le *Shigella*, la *Campylobacter* et les salmonelles. D'autres bactéries pathogènes causent également des infections telles que le tétanos, la fièvre typhoïde, la diphtérie, la syphilis et la lèpre [162].

#### **I.13 Le choix des souches bactériennes pathogènes**

Pour bien connaître les souches qu'ils ont utilisés dans cette étude, le tableau suivant détaillent les spécificités de ces souches.

**Tableau I.4:** Généralités sur les souches bactériennes utilisées.

Les Souches Testées	Caractères Bactériologiques	Photo	Habitats	Pouvoir pathogène
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	Bactérie Gram Négatif		Le tube digestif	-Septicémie méningite du nourrisson, de plaies opératoires et gastro-entérites. -Douleurs abdominales et des diarrhées sanglantes.
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	Bactérie Gram Négatif		-Eau et sols humides -Surface des Végétaux	-Infections nosocomiales (personnes fragilisées ou immunodéprimées) -Infections urinaires, oculaires et pulmonaires
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923.	Bactérie Gram Positif		- Les fosses nasales - La gorge - Le tube digestif	-Infection hospitalière. -Responsable des abcès, des plaies, des septicémies, de pneumonie et de l'intoxication alimentaire. -Infections mortelles chez l'homme.
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	Levure		- le tube digestif de l'homme, des mammifères et des oiseaux.	Les lésions cutanées et unguéales proviennent d'une contamination digestive. Celles du tube digestif, en particulier celles de l'oropharynx, sont consécutives à des causes générales (SIDA ...).

### I.13.1 Désinfection bactérienne par couches minces photocatalytique

L'irradiation du photocatalyseur génère une paire électron/trou qui réagit avec l'eau de surface pour produire des radicaux hydroxyles qui sont de puissants oxydants provoquant une perturbation de la membrane bactérienne suivie de la mort des bactéries, comme représenté sur la Fig. 16. Plusieurs films minces de photocatalyseur ont été évalués pour la désinfection bactérienne tels que TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, C70-TiO<sub>2</sub> [163] etc. et quelques-uns sont répertoriés ici (tableau...).

Les films minces de TiO<sub>2</sub> déposés sur la fibre de verre par une technique de revêtement par trempage sol-gel à température ambiante montrent une inhibition de 95% de Gram-négatifs (*E. coli*) sous l'irradiation de la lumière UV, et réduite à moins de 60 % en

l'absence de lumière UV [164]. Le TiO<sub>2</sub> dopé avec l'azote est un agent antimicrobien efficace contre un certain nombre d'agents pathogènes humains, notamment *S. aureus*, *E. coli* et *Streptococcus pyogenes* [165]. Les systèmes dopés tel que Soufre, cobalt, et azote S ainsi que d'autres systèmes de dopage ont été améliorés l'activité antibactérienne des films minces de TiO<sub>2</sub> [166]. Oskal *et al*, ont rapporté l'inactivation d'agents pathogènes comme *E. coli* et *Enterococcus faecalis*. Ils ont revendiqué l'utilisation d'une configuration de réacteur à plaques avec des films minces à base d'isopropoxyde de titane immobilisé. Ils ont également étudié le profil antibiotique des bactéries cibles, avec 99 % de désinfection en 180 min et 99,9 % à 240 min de temps [167].

Un film mince de TiO<sub>2</sub> dopé à l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un substrat en verre Corning a été utilisé pour l'élimination photocatalytique d'*E. Coli*, ce qui montre que le dopage à l'alumine augmente encore l'inactivation d'*E. Coli*. Les films de TiO<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub> poreux (TiO<sub>2</sub>-PEG) et de TiO<sub>2</sub>-Ag enduits sur de la fibre de verre synthétisée par la méthode sol-gel ont montré un effet antibactérien de 57 %, 93 % et 100 % en 15 min sous irradiation UV contre la bactérie *P. aeruginosa*, qui est attribuée à la recombinaison réduite des paires électron-trou et au polyéthylène glycol (PEG) augmente le site d'activation de surface [168]. L'hybride TiO<sub>2</sub> modifié 98C70 (C70-TiO<sub>2</sub>) a montré une désinfection photocatalytique efficace d'*Escherichia coli* O157: H7 en présence d'une irradiation à la lumière visible ( $\lambda > 420$  nm). Le test de désinfection montre que 73 % de la destruction d'*E. Coli* O157:H7 s'est produite en 2 h avec une constante de vitesse de désinfection de  $k \approx 0,01$  min, ce qui est trois fois mieux que celle mesurée pour TiO<sub>2</sub> 99 et le motif de l'amélioration de l'inactivation dans C<sub>70</sub>-TiO<sub>2</sub> l'hybride est une capacité d'adsorption plus élevée dans la région de la lumière visible des points de carbone, tels que les fullerènes (C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>) et les nanotubes de carbone, qui augmentent l'efficacité d'adsorption de la lumière visible de l'hybride C<sub>70</sub>-TiO<sub>2</sub>

Rtimi *et al*, ont rapporté une activité antibactérienne des films Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>N-Ag acquis par une combinaison appropriée de pulvérisation à basse énergie et à haute énergie contre *E. coli*, de plus l'incorporation d'Ag améliore encore le processus d'inactivation. L'inactivation est due à une absorption plus élevée de la lumière visible et au transfert de charge des interfaces entre les photocatalyseur [169].

**Tableau I.5:** Activité antibactérienne de différentes couches minces.

<b>Couche mince</b>	<b>Effets antibactérienne</b>	<b>Ref</b>
Ag/TiO <sub>2</sub> , C <sub>70</sub> -TiO <sub>2</sub>	Désinfection bactérienne	[163]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -dopé TiO <sub>2</sub>	Escherichia coli (E. coli) et Staphylococcus aureus (S. aureus) désinfection	[170]
N-dopé TiO <sub>2</sub>	Escherichia coli (E. coli) et Staphylococcus aureus (S. aureus) désinfection	[165]
S- dopé et N,S-co- dopé	E. coli, S. aureus et Streptococcus pyogenes	[166]
films minces à base d'isopropoxyde de titane	E. coli et Enterococcus faecalis	[167]
TiO <sub>2</sub> -Ag	Désinfection à P. aeruginosa	[168]
Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> N-Ag	Désinfection E. coli	[169]
Sn-dopé TiO <sub>2</sub>	E. coli, Staphylococcus aureus	[171]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ag	E. coli, Staphylococcus aureus	[172]
ZnO dip-coting	E. coli	[173]
TiO <sub>2</sub> dip-coting	E. coli	[174]

**Tableau I.6:** Performance antibactérienne de divers films de TiO<sub>2</sub> préparés par la méthode sol-gel. 100

Couche mince	Bactérie	Concentration de bactéries	Temps d'incubation	Source lumineuse	Inhibition %	Réf
Couche mince Fe-TiO <sub>2</sub>	E. coli	-	1 h	Lumière visible	100	[175]
Multi-couches mince TiO <sub>2</sub>	E. coli	2.59 × 10 <sup>7</sup> CFU/ml	8 h	Lumière du soleil	91.9	[176]
Couches minces à base de nano-TiO <sub>2</sub> (anatase)	E. coli	10 <sup>8</sup> CFU/mL	20 min	UV	100	[177]
fil SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	E. coli	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup> per ml	1 h	Lumière du soleil	50	[178]
Couche mince TiO <sub>2</sub> dopé Cu	E. coli	10 <sup>3</sup> CFU/ml	4 h	UV	100	[179]
Couche mince TiO <sub>2</sub>	S. aureus, S. epidermidis, E. coli	200 CFU	15 min	UV	50	[180]
Couche mince TiO <sub>2</sub>	E. coli	2 × 10 <sup>5</sup> CFU/ml	90 min	UV	100	[163]
Couches minces de TiO <sub>2</sub> implantées d'ions Ag	E. coli	4.46 × 10 <sup>8</sup> CFU/mL	24 h	Lampe fluorescente	100	[181]
Couche mince TiO <sub>2</sub> dopé Ag	P. aeruginosa	1 × 10 <sup>3</sup> CFU/ml	10 min	UV	100	[168]
Couche mince TiO <sub>2</sub> mésoporeux	E. coli	10 <sup>6</sup> CFU/mL	60 min	UV	99.99	[182]
GO nanosheets sur film TO <sub>2</sub>	E. coli-	10 <sup>6</sup> CFU/mL	24 h	Lumière du soleil	-	[183]

### **I.14 Objectifs de la thèse :**

En réponse à la nécessité de produire des matériaux moins coûteux, efficaces et respectueux de l'environnement pour leur utilisation potentielle dans de nombreuses applications, telles que l'application de la dégradation des polluants et l'application antibactérienne, à cet effet, nous avons fabriqué dans notre projet de recherche des matériaux à échelle nanométrique qui n'ont pas été utilisés auparavant par des techniques de dépôt simples et peu coûteuses. Enfin, nous avons appliqué ces couches minces à la photodégradation et à l'effet antibactérien.

Les étapes les plus importantes suivies pour atteindre l'objectif de notre recherche sont :

1. Synthétiser des couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS par la méthode sol gel (spin coating).
2. Etude et caractérisation des ces couches minces à l'aide de différentes techniques de caractérisations, telles que UV, DRX, MEB/EDS et XPS.
3. Application de la couche ZnS/PbS sur la photodégradation des colorant organique (BM, RC, MO, VM)
4. Etude des paramètres influencent sur la photodégradation de verre malachite.
5. L'effet antibactérien de *E. coli*, *S. aureus* et *C. albicans* sur les couches ZnS/PbS.

## I.15 Références

- [1] D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, C.S. Sunandana, *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*, 2014.
- [2] B.G. Yacobi, *Semiconductor materials: an introduction to basic principles*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [3] S.L. Kakani, *Electronics theory and applications*, New Age International, 2005.
- [4] D.L. Wise, *Electrical and optical polymer systems: fundamentals: Methods, and applications*, CRC Press, 1998.
- [5] D. Jiles, *Introduction to the electronic properties of materials*, CRC Press, 2017.
- [6] M. Fukuda, *Optical semiconductor devices*, John Wiley & Sons, 1998.
- [7] G.-J. Lee, J.J. Wu, Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications—A review, *Powder Technol.* 318 (2017) 8–22.
- [8] J. Doherty, S. Biswas, E. Galluccio, C.A. Broderick, A. Garcia-Gil, R. Duffy, E.P. O'Reilly, J.D. Holmes, Progress on germanium–tin nanoscale alloys, *Chem. Mater.* 32 (2020) 4383–4408.
- [9] A.K. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, (2013).
- [10] G. Cao, Y. Wang, *World scientific series in nanoscience and nanotechnology*, Nanostructures Nanomater. Synth. Prop. Appl. (2011) 3551–3585.
- [11] M. Wuttig, X. Liu, *Ultrathin metal films: magnetic and structural properties*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [12] J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes*, Cambridge university press, 2000.
- [13] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *J. Electroceramics.* 14 (2005) 103–111.
- [14] B. Fu, C. Deng, L. Yang, Efficiency enhancement of solid-state CuInS<sub>2</sub> quantum dot-

- sensitized solar cells by improving the charge recombination, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019) 1–8.
- [15] Y. Pauleau, *Materials and processes for surface and interface engineering*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [16] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, Springer, 2013.
- [17] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, *Adv. Mater. Res.* 2 (2013) 195.
- [18] S. Abou Dargham, *Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS*, (2016).
- [19] A.K. Dutta, S.K. Maji, D.N. Srivastava, A. Mondal, P. Biswas, P. Paul, B. Adhikary, Synthesis of FeS and FeSe nanoparticles from a single source precursor: a study of their photocatalytic activity, peroxidase-like behavior, and electrochemical sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 1919–1927.
- [20] Y. Liu, C. Li, B. Li, H. Song, Z. Cheng, M. Chen, P. He, H. Zhou, Germanium thin film protected lithium aluminum germanium phosphate for solid-state Li batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702374.
- [21] K.R. Reddy, M. Hassan, V.G. Gomes, Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 489 (2015) 1–16.
- [22] D. Yan, X. Fu, Z. Shang, J. Liu, H. Luo, A BiVO<sub>4</sub> film photoanode with re-annealing treatment and 2D thin Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX flakes decoration for enhanced photoelectrochemical water oxidation, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 853–861.
- [23] C.H. Ravikumar, G.V. Nair, S. Muralikrishna, D.H. Nagaraju, R.G. Balakrishna, Nanoflower like structures of MoSe<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> as efficient catalysts for hydrogen evolution, *Mater. Lett.* 220 (2018) 133–135.
- [24] B. Wei, H. Liang, Z. Qi, D. Zhang, H. Shen, W. Hu, Z. Wang, Construction of 3D Si@Ti@TiN thin film arrays for aqueous symmetric supercapacitors, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1402–1405.

- [25] D. Pla, C. Jimenez, M. Burriel, Engineering of functional manganites grown by MOCVD for miniaturized devices, *Adv. Mater. Interfaces*. 4 (2017) 1600974.
- [26] X. Chen, G. Zhang, J. Wan, T. Guo, L. Li, Y. Yang, H. Wu, C. Liu, Transparent and flexible thin-film transistors with high performance prepared at ultralow temperatures by atomic layer deposition, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2019) 1800583.
- [27] G. Li, Q. Shen, Z. Yang, S. Kou, F. Zhang, W. Zhang, H. Guo, Y. Du, Photocatalytic behaviors of epitaxial BiVO<sub>4</sub> (010) thin films, *Appl. Catal. B Environ.* 248 (2019) 115–119.
- [28] X. Xu, S. Li, J. Chen, S. Cai, Z. Long, X. Fang, Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802029.
- [29] A. Goktas, A. Tumbul, F. Aslan, A new approach to growth of chemically depositable different ZnS nanostructures, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 90 (2019) 487–497.
- [30] Ş.U. Çam, T. Serin, A.N. Yazıcı, Effect of Sn doping concentration on structural, optical and electrical properties of ZnS/p-Si (111) diodes fabricated by sol-gel dip-coating method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 127 (2021) 105693.
- [31] D. Dissanayake, P. Samarasekara, Effect of number of layers on structural and optical properties of spin coated CdS films, *J Sci.* 10 (2018) 13–20.
- [32] O. Osanyinlusi, Preparation and Characterization of ZnS Thin Films Grown by Spin Coating Technique, *Tanzania J. Sci.* 46 (2020) 534–547.
- [33] U. Thupakula, J.K. Bal, A. Dalui, A. Debangshi, D.D. Sarma, S. Acharya, Current rectification by a single ZnS nanorod probed using a scanning tunneling microscopic technique, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 1158–1164.
- [34] V.L. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M.E. Constantino, E.R. Andrés, T. Díaz, R.D. Macuil, M.R. López, Structural studies of ZnS thin films grown on GaAs by RF magnetron sputtering, *Vacuum.* 84 (2010) 1191–1194.
- [35] M.A. Hernandez-Fenollosa, M.C. Lopez, V. Donderis, M. Gonzalez, B. Mari, J.R. Ramos-Barrado, Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 1622–1625.

- [36] X. Xu, L. Hu, N. Gao, S. Liu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, A. Alshahrie, X. Fang, Semiconductors: Controlled Growth from ZnS Nanoparticles to ZnS–CdS Nanoparticle Hybrids with Enhanced Photoactivity (*Adv. Funct. Mater.* 3/2015), *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 495.
- [37] Y. Wang, K.S. Leck, V.D. Ta, R. Chen, V. Nalla, Y. Gao, T. He, H.V. Demir, H. Sun, Blue liquid lasers from solution of CdZnS/ZnS ternary alloy quantum dots with quasi-continuous pumping, *Adv. Mater.* 27 (2015) 169–175.
- [38] I.O. Oladeji, L. Chow, A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films, *Thin Solid Films.* 339 (1999) 148–153.
- [39] K.S. Ranjith, P. Saravanan, V.T.P. Vinod, J. Filip, M. Černík, R.T.R. Kumar, Ce2S3 decorated ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays: Efficient solar-driven photocatalytic properties, *Catal. Today.* 278 (2016) 271–279.
- [40] H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Heteroepitaxial growth of single-phase zinc blende ZnS films on transparent substrates by pulsed laser deposition under H<sub>2</sub>S atmosphere, *Solid State Commun.* 124 (2002) 411–415.
- [41] A. Kassim, S. Nagalingam, H.S. Min, N. Karrim, XRD and AFM studies of ZnS thin films produced by electrodeposition method, *Arab. J. Chem.* 3 (2010) 243–249.
- [42] Y.-C. Chang, Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 538–546.
- [43] X. Wu, F. Lai, L. Lin, J. Lv, B. Zhuang, Q. Yan, Z. Huang, Optical inhomogeneity of ZnS films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6455–6460.
- [44] S. Tarish, Z. Wang, A. Al-Haddad, C. Wang, A. Ispas, H. Romanus, P. Schaaf, Y. Lei, Synchronous formation of ZnO/ZnS core/shell nanotube arrays with removal of template for meliorating photoelectronic performance, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 1575–1582.
- [45] X.D. Gao, X.M. Li, 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.* 468 (2004) 43–47.
- [46] F. Zakerian, H. Kafashan, Investigation the effect of annealing parameters on the

- physical properties of electrodeposited ZnS thin films, *Superlattices Microstruct.* 124 (2018) 92–106.
- [47] X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen, ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 38 (2013) 57–90.
- [48] J. Borah, K. Sarma, Optical and optoelectronic properties of ZnS nanostructured thin film, *Acta Phys. Pol. A.* 114 (2008) 713–719.
- [49] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, 2004.
- [50] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E.H. Sargent, Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors, *Nature.* 442 (2006) 180–183.
- [51] X. Liu, M. Zhang, Studies on PbS and PbSe detectors for IR system, *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* 21 (2000) 1697–1701.
- [52] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, H.W. Schock, Electrical characterization of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cells and the role of defects for the device performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 67 (2001) 137–143.
- [53] G. Gao, Q. Xi, H. Zhou, Y. Zhao, C. Wu, L. Wang, P. Guo, J. Xu, Selectivity of quantum dot sensitized ZnO nanotube arrays for improved photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 11366–11372.
- [54] X.-F. Shi, X.-Y. Xia, G.-W. Cui, N. Deng, Y.-Q. Zhao, L.-H. Zhuo, B. Tang, Multiple exciton generation application of PbS quantum dots in ZnO@ PbS/graphene oxide for enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 123–128.
- [55] Y.F. Zhu, G.H. Zhou, H.Y. Ding, A.H. Liu, Y.B. Lin, Y.W. Dong, Synthesis and characterization of highly-ordered ZnO/PbS core/shell heterostructures, *Superlattices Microstruct.* 50 (2011) 549–556.
- [56] H. Li, S. Jiao, H. Li, S. Gao, J. Wang, D. Wang, Q. Yu, Y. Zhang, L. Li, H. Zhou, An interfacial defect-controlled ZnO/PbS QDs/ZnS heterostructure based broadband photodetector, *RSC Adv.* 6 (2016) 74575–74581.

- [57] M. Misra, S. Singh, A.K. Paul, M.L. Singla, Influence of a PbS layer on the optical and electronic properties of ZnO@ PbS core-shell nanorod thin films, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 6086–6093.
- [58] O.A. Carrasco-Jaim, O. Ceballos-Sanchez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, C. Gómez-Solís, Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic hydrogen production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 347 (2017) 98–104.
- [59] Y. Ren, B. Duan, Y. Xu, Y. Huang, Z. Li, L. Hu, T. Hayat, H. Wang, J. Zhu, S. Dai, New insight into solvent engineering technology from evolution of intermediates via one-step spin-coating approach, *Sci. China Mater.* 60 (2017) 392–398.
- [60] J.T. Cullen, J. McAlister, Biogeochemistry of lead. Its release to the environment and chemical speciation, *Met. Ions. Life Sci.* 17 (2017) 21–48.
- [61] R.S. Silva, E. V Guimarães, R.E.S. Melo, A.S. Silva, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, S.A. Lourenço, Investigation of structural and optical properties of Pb<sub>1-x</sub>CoxS nanocrystals embedded in chalcogenide glass, *Mater. Chem. Phys.* 269 (2021) 124766.
- [62] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, The structure and optical properties of nanocrystalline lead sulfide films, *Semiconductors.* 44 (2010) 1349–1356.
- [63] M. Dey, M.T. Omar, A.K. Das, M. Dey, N.K. Das, Optimization of Lead Sulfide (PbS) Solar Cell, in: 2019 Int. Conf. Electr. Comput. Commun. Eng., IEEE, 2019: pp. 1–6.
- [64] E. Yücel, Y. Yücel, Fabrication and characterization of Sr-doped PbS thin films grown by CBD, *Ceram. Int.* 43 (2017) 407–413.
- [65] K.P. Acharya, N.N. Hewa-Kasakarage, T.R. Alabi, I. Nemitz, E. Khon, B. Ullrich, P. Anzenbacher, M. Zamkov, Synthesis of PbS/TiO<sub>2</sub> colloidal heterostructures for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 12496–12504.
- [66] O.M. Ntwaeaborwa, R.E. Kroon, V. Kumar, T. Dubroca, J.-P. Ahn, J.-K. Park, H.C. Swart, Ex situ synthesis and optical properties of ZnO–PbS nanocomposites, *J. Phys. Chem. Solids.* 70 (2009) 1438–1442.
- [67] T.K. Chaudhuri, A.J. Kothari, D. Tiwari, A. Ray, Photoconducting nanocomposite films of PbS nanocrystals in insulating polystyrene, *Phys. Status Solidi.* 210 (2013) 356–360.

- [68] X. Liu, Q. Hu, X. Zhang, Z. Fang, Q. Wang, Generalized and Facile Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MS (M= Zn, Cd, Hg, Pb, Co, and Ni) Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 12728–12735.
- [69] H.-J. Wang, X.-H. Yu, Y. Cao, B. Zhou, C.-F. Wang, Controllable synthesis and adjustable antineoplastic activity of bovine serum albumin-conjugated PbS/Ag<sub>2</sub>S core/shell nano-composites, *J. Inorg. Biochem.* 113 (2012) 40–46.
- [70] S.K. Yadav, P. Jeevanandam, Synthesis of PbS–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites by sol–gel process and studies on their optical properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 46 (2015) 209–215.
- [71] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G.J. Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, *Nature*. 473 (2011) 66–69.
- [72] M. Liu, W. Li, Growth and optical property of PbS/ZnS nanocrystals, *Superlattices Microstruct.* 120 (2018) 727–731.
- [73] Y. Xing, X. Wang, S. Hao, X. Zhang, X. Wang, W. Ma, G. Zhao, X. Xu, Recent advances in the improvement of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based photocatalytic materials, *Chinese Chem. Lett.* 32 (2021) 13–20.
- [74] J. Ge, Y. Zhang, S.-J. Park, Recent advances in carbonaceous photocatalysts with enhanced photocatalytic performances: a mini review, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 1916.
- [75] R. Shwetharani, M. Sakar, C.A.N. Fernando, V. Binas, R.G. Balakrishna, Recent advances and strategies to tailor the energy levels, active sites and electron mobility in titania and its doped/composite analogues for hydrogen evolution in sunlight, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 12–46.
- [76] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, in: *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Elsevier, 2018: pp. 135–175.
- [77] E. Boelee, G. Geerling, B. van der Zaan, A. Blauw, A.D. Vethaak, Water and health: From environmental pressures to integrated responses, *Acta Trop.* 193 (2019) 217–226.
- [78] S. V Mohite, R. Xing, B. Li, S.S. Latthe, Y. Zhao, X. Li, L. Mao, S. Liu, Spatial compartmentalization of cobalt phosphide in P-doped dual carbon shells for efficient

- alkaline overall water splitting, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 1996–2004.
- [79] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12 (2019) 100255.
- [80] S. Zhu, D. Wang, Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700841.
- [81] N.L. Reddy, V.N. Rao, M. Vijayakumar, R. Santhosh, S. Anandan, M. Karthik, M. V Shankar, K.R. Reddy, N.P. Shetti, M.N. Nadagouda, A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 10453–10472.
- [82] F. Opoku, K.K. Govender, C.G.C.E. van Sittert, P.P. Govender, Recent progress in the development of semiconductor-based photocatalyst materials for applications in photocatalytic water splitting and degradation of pollutants, *Adv. Sustain. Syst.* 1 (2017) 1700006.
- [83] F. Khodadadian, F.G. de la Garza, J.R. van Ommen, A.I. Stankiewicz, R. Lakerveld, The application of automated feedback and feedforward control to a LED-based photocatalytic reactor, *Chem. Eng. J.* 362 (2019) 375–382.
- [84] C.M. Ng, P.-C. Chen, S. Manickam, Hydrothermal crystallization of titania on silver nucleation sites for the synthesis of visible light nano-photocatalysts—Enhanced photoactivity using Rhodamine 6G, *Appl. Catal. A Gen.* 433 (2012) 75–80.
- [85] K.M. Reza, A.S.W. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 1569–1578.
- [86] K. Azad, P. Gajanan, Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co: La: TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Chem. Sci. J.* 8 (2017) 1000164–1000174.
- [87] H.M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal, Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 496–501.
- [88] X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and catalyst

- concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3784–3791.
- [89] L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Païsse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Appl. Catal. A Gen.* 380 (2010) 142–148.
- [90] A.-G. Rincon, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 283–302.
- [91] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* (80-. ). 293 (2001) 269–271.
- [92] S. Kundu, A. Pal, A.K. Dikshit, UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 121–129.
- [93] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 7 (2006) 127–144.
- [94] K.V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [95] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 26 (2000) 193–206.
- [96] A.K.R. Choudhury, Eco-friendly dyes and dyeing, *Adv. Mater. Technol. Environ.* 2 (2018) 145–176.
- [97] B. Chaudhary, T.E. Violet, Chemistry of synthetic dyes: a review, *J. Interdiscipl. Cycle Res.* 12 (2020) 390–396.
- [98] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon.* 6 (2020) e03271.

- [99] J. Ali, G. Muthuraman, Effective extraction and recovery of malachite green from wastewater using orthochloro benzoic acid, *Int J ChemTech Res.* 7 (2015) 3126–3133.
- [100] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66 (2004) 319–329.
- [101] E. Sudova, J. Machova, Z. Svobodova, T. Vesely, Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: a review, *Vet. Med. (Praha).* 52 (2007) 527.
- [102] T.R. Sundararaman, A. Saravanan, P.S. Kumar, M. Mabel, R. V Hemavathy, S. Karishma, S. Jeevanantham, R. Hemavathi, A. Ishwariya, S. Kowsalya, Adsorptive removal of malachite green dye onto coal-associated soil and conditions optimization, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2021 (2021).
- [103] R. Kant, *Textile dyeing industry an environmental hazard*, (2011).
- [104] T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H.H. Ngo, W. Guo, H.Y. Ng, M.J. Taherzadeh, A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, *Bioengineered.* 12 (2021) 70–87.
- [105] D. Ayodhya, G. Veerabhadram, A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection, *Mater. Today Energy.* 9 (2018) 83–113.
- [106] T. Di, Q. Xu, W. Ho, H. Tang, Q. Xiang, J. Yu, Review on metal sulphide-based Z-scheme photocatalysts, *ChemCatChem.* 11 (2019) 1394–1411.
- [107] H. Hao, X. Lang, Metal sulfide photocatalysis: visible-light-induced organic transformations, *ChemCatChem.* 11 (2019) 1378–1393.
- [108] R.S. Pedanekar, S.K. Shaikh, K.Y. Rajpure, Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review, *Curr. Appl. Phys.* 20 (2020) 931–952.
- [109] C. Mondal, A. Singh, R. Sahoo, A.K. Sasmal, Y. Negishi, T. Pal, Preformed ZnS nanoflower prompted evolution of CuS/ZnS p–n heterojunctions for exceptional visible-light driven photocatalytic activity, *New J. Chem.* 39 (2015) 5628–5635.
- [110] L. Yang, X. Guan, G.-S. Wang, X.-H. Guan, B. Jia, Synthesis of ZnS/CuS nanospheres

- loaded on reduced graphene oxide as high-performance photocatalysts under simulated sunlight irradiation, *New J. Chem.* 41 (2017) 5732–5744.
- [111] S. Ham, Y. Kim, M.J. Park, B.H. Hong, D.-J. Jang, Graphene quantum dots-decorated ZnS nanobelts with highly efficient photocatalytic performances, *RSC Adv.* 6 (2016) 24115–24120.
- [112] X. Wang, Y. Li, M. Wang, W. Li, M. Chen, Y. Zhao, Synthesis of tunable ZnS–CuS microspheres and visible-light photoactivity for rhodamine B, *New J. Chem.* 38 (2014) 4182–4189.
- [113] W. Yang, X. Liu, D. Li, L. Fan, Y. Li, Aggregation-induced preparation of ultrastable zinc sulfide colloidal nanospheres and their photocatalytic degradation of multiple organic dyes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 14532–14541.
- [114] A.K. Kole, C.S. Tiwary, P. Kumbhakar, Ethylenediamine assisted synthesis of wurtzite zinc sulphide nanosheets and porous zinc oxide nanostructures: near white light photoluminescence emission and photocatalytic activity under visible light irradiation, *CrystEngComm.* 15 (2013) 5515–5525.
- [115] M. Kaur, N.K. Gupta, C.M. Nagaraja, One-pot, template-free syntheses of spherical ZnS nanocrystals using a new S<sup>2-</sup> source and their photocatalytic study, *CrystEngComm.* 17 (2015) 2359–2367.
- [116] Y. Feng, N. Feng, G. Zhang, G. Du, One-pot hydrothermal synthesis of ZnS–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm.* 16 (2014) 214–222.
- [117] F. Chen, Y. Cao, D. Jia, A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 223–231.
- [118] M. El-Kemary, H. El-Shamy, Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 205 (2009) 151–155.
- [119] E. Shah, J. V Vaghasiya, S.S. Soni, C.J. Panchal, P.S. Suryavanshi, M. Chavda, H.P. Soni, Ni doped ZnS nanoparticles as photocatalyst: Can mixed phase be optimized for better performance?, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4708–4718.

- [120] L. Shao, D. Jiang, P. Xiao, L. Zhu, S. Meng, M. Chen, Enhancement of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets photocatalysis by synergistic interaction of ZnS microsphere and RGO inducing multistep charge transfer, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016) 200–210.
- [121] S. Ahluwalia, N.T. Prakash, R. Prakash, B. Pal, Improved degradation of methyl orange dye using bio-co-catalyst Se nanoparticles impregnated ZnS photocatalyst under UV irradiation, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 1041–1048.
- [122] T. Mahvelati-Shamsabadi, E.K. Goharshadi, Photostability and visible-light-driven photoactivity enhancement of hierarchical ZnS nanoparticles: The role of embedment of stable defect sites on the catalyst surface with the assistant of ultrasonic waves, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 78–89.
- [123] S. Allahveran, A. Mehrizad, Polyaniline/ZnS nanocomposite as a novel photocatalyst for removal of Rhodamine 6G from aqueous media: Optimization of influential parameters by response surface methodology and kinetic modeling, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 339–346.
- [124] M. Mehrabian, Z. Esteki, Degradation of methylene blue by photocatalysis of copper assisted ZnS nanoparticle thin films, *Optik (Stuttg.)* 130 (2017) 1168–1172.
- [125] L. Kashinath, K. Namratha, K. Byrappa, Sol-gel assisted hydrothermal synthesis and characterization of hybrid ZnS-RGO nanocomposite for efficient photodegradation of dyes, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 799–809.
- [126] S. Kaur, S. Sharma, A. Umar, S. Singh, S.K. Mehta, S.K. Kansal, Solar light driven enhanced photocatalytic degradation of brilliant green dye based on ZnS quantum dots, *Superlattices Microstruct.* 103 (2017) 365–375.
- [127] C.V. Reddy, J. Shim, M. Cho, Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.* 103 (2017) 209–217.
- [128] P.S. Yoo, D.A. Reddy, Y. Jia, S.E. Bae, S. Huh, C. Liu, Magnetic core-shell ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnS nanocomposites for photocatalytic application under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 486 (2017) 136–143.
- [129] F. de A. La Porta, A.E. Nogueira, L. Gracia, W.S. Pereira, G. Botelho, T.A. Mulinari,

- J. Andrés, E. Longo, An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*. 103 (2017) 179–189.
- [130] Y. Tang, J. Tian, T. Malkoske, W. Le, B. Chen, Facile ultrasonic synthesis of novel zinc sulfide/carbon nanotube coaxial nanocables for enhanced photodegradation of methyl orange, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1581–1589.
- [131] L. Hu, F. Chen, P. Hu, L. Zou, X. Hu, Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub>/ZnS nanocomposite as a photocatalyst for degradation of Rhodamine B under simulated and natural sunlight, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 203–213.
- [132] Q. Ma, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, Tunable synthesis, characterization and photocatalytic properties of various ZnS nanostructures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2854–2860.
- [133] Y. Hanifehpour, B. Soltani, A.R. Amani-Ghadim, B. Hedayati, B. Khomami, S.W. Joo, Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: Hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 41–50.
- [134] A. Dumbrava, D. Berger, C. Matei, G. Prodan, F. Aonofriesei, M.D. Radu, F. Moscalu, New Composite nanomaterials with antimicrobial and photocatalytic properties based on silver and zinc oxide, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29 (2019) 2072–2082.
- [135] U. Jabeen, S.M. Shah, S.U. Khan, Photo catalytic degradation of Alizarin red S using ZnS and cadmium doped ZnS nanoparticles under unfiltered sunlight, *Surfaces and Interfaces*. 6 (2017) 40–49.
- [136] R. Khaparde, S. Acharya, Effect of isovalent dopants on photodegradation ability of ZnS nanoparticles, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 163 (2016) 49–57.
- [137] E. Sarica, V. Bilgin, Study of some physical properties of ultrasonically spray deposited silver doped lead sulphide thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 288–294.
- [138] A. Santra, G. Mondal, M. Acharjya, P. Bera, A. Jana, S. Il Seok, P. Bera, New

- pyrazole based single precursor for the surfactantless synthesis of visible light responsive PbS nanocrystals: Synthesis, X-ray crystallography of ligand and photocatalytic activity, *Nano-Structures & Nano-Objects*. 10 (2017) 91–99.
- [139] D. Kumar, R. Bai, S. Chaudhary, D.K. Pandya, Enhanced photoelectrochemical response for hydrogen generation in self-assembled aligned ZnO/PbS core/shell nanorod arrays grown by chemical bath deposition, *Mater. Today Energy*. 6 (2017) 105–114.
- [140] X. Qu, Y. Hou, C. Wang, F. Du, L. Cao, Fabrication of TiO<sub>2</sub>/MS (M= Pb, Zn) core–shell coaxial nanotube arrays and their photocatalytic properties, *RSC Adv*. 5 (2014) 5307–5311.
- [141] M. Aliabadi, Prepare an effective nano size core shell photocatalyst for degradation of methyl orange, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 26 (2015) 8892–8898.
- [142] K. Hedayati, M. Kord, M. Goodarzi, D. Ghanbari, S. Gharigh, Photo-catalyst and magnetic nanocomposites: hydrothermal preparation of core–shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ PbS for photo-degradation of toxic dyes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 28 (2017) 1577–1589.
- [143] W. Cui, M. Shao, L. Liu, Y. Liang, D. Rana, Enhanced visible-light-responsive photocatalytic property of PbS-sensitized K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nanocomposite photocatalysts, *Appl. Surf. Sci*. 276 (2013) 823–831.
- [144] W. Cui, W. An, L. Liu, J. Hu, Y. Liang, Novel PbS quantum dots sensitized flower-like BiOBr with enhanced photocatalytic properties under visible light, *Mater. Lett*. 132 (2014) 251–254.
- [145] M. Zhang, Y. Xu, Z. Gong, J. Tao, Z. Sun, J. Lv, X. Chen, X. Jiang, G. He, P. Wang, Enhanced charge collection and photocatalysis performance of CdS and PbS nanoclusters co-sensitized TiO<sub>2</sub> porous film, *J. Alloys Compd*. 649 (2015) 190–195.
- [146] C. Liu, Z. Liu, Y. Li, Z. Liu, Y. Wang, E. Lei, J. Ya, N. Gargiulo, D. Caputo, Enhanced visible-light-responsive photocatalytic property of CdS and PbS sensitized ZnO nanocomposite photocatalysts, *Mater. Sci. Eng. B*. 177 (2012) 570–574.
- [147] Q. Li, T. Kako, J. Ye, PbS/CdS nanocrystal-sensitized titanate network films: enhanced photocatalytic activities and super-amphiphilicity, *J. Mater. Chem*. 20 (2010)

- 10187–10192.
- [148] C. Ratanatawanate, Y. Tao, K.J. Balkus Jr, Photocatalytic activity of PbS quantum dot/TiO<sub>2</sub> nanotube composites, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 10755–10760.
- [149] A. Kar, S. Sain, D. Rossouw, B.R. Knappett, S.K. Pradhan, A.E.H. Wheatley, Facile synthesis of SnO<sub>2</sub>-PbS nanocomposites with controlled structure for applications in photocatalysis, *Nanoscale.* 8 (2016) 2727–2739.
- [150] Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, C.A. Grimes, Fabrication of PbS nanoparticle-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their photoelectrochemical properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 746–749.
- [151] K. Ullah, Z.-D. Meng, S. Ye, L. Zhu, W.-C. Oh, Synthesis and characterization of novel PbS-graphene/TiO<sub>2</sub> composite with enhanced photocatalytic activity, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1035–1042.
- [152] S. Sehati, M.H. Entezari, High visible light intercalated nanophotocatalyst (PbS-CdS/TiO<sub>2</sub>) synthesized by ultrasound: photocatalytic activity, photocorrosion resistance and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 174 (2017) 482–492.
- [153] W. Wu, Y. He, Y. Wu, T. Wu, Self-template synthesis of PbS nanodendrites and its photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9356–9362.
- [154] P.N. Wenger, J.I. Tokars, P. Brennan, C. Samel, L. Bland, M. Miller, L. Carson, M. Arduino, P. Edelstein, S. Aguero, An outbreak of *Enterobacter hormaechei* infection and colonization in an intensive care nursery, *Clin. Infect. Dis.* 24 (1997) 1243–1244.
- [155] C. Manoharan, G. Pavithra, M. Bououdina, S. Dhanapandian, P. Dhamodharan, Characterization and study of antibacterial activity of spray pyrolysed ZnO: Al thin films, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 815–825.
- [156] J.P. Quinn, *Pseudomonas aeruginosa* infections in the intensive care unit, in: *Semin. Respir. Crit. Care Med.*, Copyright© 2002 by Thieme Medical Publishers, Inc., 333 Seventh Avenue, New York, 2003: pp. 61–68.
- [157] T. Elangovan, R.P. George, P. Kuppusami, D. Mangalaraj, S. Bera, E. Mohandas, D.-E. Kim, Development of a CrN/Cu nanocomposite coating on titanium-modified stainless steel for antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*, *Biofouling.*

28 (2012) 779–787.

- [158] G. Poongodi, R.M. Kumar, R. Jayavel, Enhanced antibacterial activity of transition metal doped ZnO nanorods on thin films, *Int. J. ChemTech Res.* 6 (2014) 2026–2028.
- [159] D. Thomas, J. Abraham, C.V. Sunil, S. Augustine, T. Dennis Thomas, Antibacterial activity of pure and cadmium doped ZnO thin film, *J. Home. Page.* 1612 (2014).
- [160] N. Srinivasan, JC kannan and S. Satheeskumar, Antifungal activity of pure and aluminium doped zinc oxidenanoparticles against aspergillus nigar and aspergillus flavus, *Int. J. PharmTech Res.* 7 (2015) 287–290.
- [161] K. Chitra, G. Annadurai, Antimicrobial activity of wet chemically engineered spherical shaped ZnO nanoparticles on food borne pathogen., *Int. Food Res. J.* 20 (2013).
- [162] D. Mohanty, The antibacterial activities of thiazoles, substituted thiazoles and their metal complexes-a review, *J. Curr. Pharma Res.* 3 (2012) 750.
- [163] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156 (2003) 227–233.
- [164] E. Barajas-Ledesma, M.L. García-Benjume, I. Espitia-Cabrera, A. Bravo-Patino, F.J. Espinoza-Beltrán, J. Mostaghimi, M.E. Contreras-García, Photocatalytic activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin films activated with visible light on the bacteria *Escherichia coli*, *Mater. Sci. Eng. B.* 174 (2010) 74–79.
- [165] M.-S. Wong, W.-C. Chu, D.-S. Sun, H.-S. Huang, J.-H. Chen, P.-J. Tsai, N.-T. Lin, M.-S. Yu, S.-F. Hsu, S.-L. Wang, Visible-light-induced bactericidal activity of a nitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens, *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 6111–6116.
- [166] C.W. Dunnill, I.P. Parkin, Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films: Photocatalytic applications for healthcare environments, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 1635–1640.
- [167] C.B. Özkal, D. Venieri, I. Gounaki, S. Meric, Assessment of thin-film photocatalysis inactivation of different bacterial indicators and effect on their antibiotic resistance profile, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 612–619.
- [168] K. Ubonchonlakate, L. Sikong, F. Saito, Photocatalytic disinfection of *P. aeruginosa*

- bacterial Ag-doped TiO<sub>2</sub> film, *Procedia Eng.* 32 (2012) 656–662.
- [169] S. Rtimi, J. Kiwi, A. Karimi, R. Sanjinés, Innovative Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>N-Ag Films Inducing Bacterial Disinfection by Visible Light/Thermal Treatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 12021–12030.
- [170] V. Decraene, J. Pratten, M. Wilson, Cellulose acetate containing toluidine blue and rose bengal is an effective antimicrobial coating when exposed to white light, *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 4436–4439.
- [171] B. KH, J. Sundaram, D. Raj, A. George, D. Venugopal, Synthesis and characterization of Sn-doped TiO<sub>2</sub> film for antibacterial applications, (2021).
- [172] M. Calovi, B. Furlan, V. Coroneo, O. Massidda, S. Rossi, Facile route to effective antimicrobial aluminum oxide layer realized by co-deposition with silver nitrate, *Coatings.* 12 (2021) 28.
- [173] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 275–280.
- [174] Y. Miyama, Development of environmentally friendly soilless cultivation system by photocatalytic treatment, Kanagawa Agricultural Technology Center,. (2014).
- [175] U. Arellano, M. Asomoza, F. Ramirez, Antimicrobial activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 222 (2011) 159–165.
- [176] S. Yoriya, A. Chumphu, P. Pookmanee, W. Laithong, S. Thepa, R. Songprakorp, Multi-layered TiO<sub>2</sub> films towards enhancement of Escherichia coli inactivation, *Materials (Basel).* 9 (2016) 808.
- [177] U. Joost, K. Juganson, M. Visnapuu, M. Mortimer, A. Kahru, E. Nõmmiste, U. Joost, V. Kisand, A. Ivask, Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO<sub>2</sub> (anatase)-based thin films: effects on Escherichia coli cells and fatty acids, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 142 (2015) 178–185.
- [178] B. Erdural, U. Bolukbasi, G. Karakas, Photocatalytic antibacterial activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films: the effect of composition on cell adhesion and antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 283 (2014) 29–37.

- [179] W. SANGCHAY, L. SIKONG, K. KOOPTARNOND, The photocatalytic and antibacterial activity of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Walailak J. Sci. Technol.* 10 (2013) 19–27.
- [180] S.N. Pleskova, I.S. Golubeva, Y.K. Verevkin, E.A. Pershin, V.N. Burenina, V. V Korolichin, Photoinduced bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> films, *Appl. Biochem. Microbiol.* 47 (2011) 23–26.
- [181] X. Hou, H. Ma, F. Liu, J. Deng, Y. Ai, X. Zhao, D. Mao, D. Li, B. Liao, Synthesis of Ag ion-implanted TiO<sub>2</sub> thin films for antibacterial application and photocatalytic performance, *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 59–66.
- [182] D.S. Kim, S.-Y. Kwak, Photocatalytic inactivation of *E. coli* with a mesoporous TiO<sub>2</sub> coated film using the film adhesion method, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 148–151.
- [183] O. Akhavan, E. Ghaderi, Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO<sub>2</sub> thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20214–20220.

## ***Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux***

---

*La première partie de ce chapitre s'articulera autour du procédé sol-gel utilisé dans l'élaboration des couches minces à base de sulfure de zinc et de sulfure de plomb et les différentes techniques de caractérisation utilisées. Dans la seconde partie nous allons présenter les propriétés de la méthode d'application de photodégradation et celle antibactérienne.*



## II.1 Les procédés d'élaboration

Pour déposer la solution préparée sur des substrats en verre pour former des couches minces en utilisant la technique spin coating. La figure II.1 présente les étapes de préparation d'une couche mince de sulfure de zinc et de sulfure de plomb (ZnS, PbS, ZnS/PbS) par le procédé sol gel- spin coating, tel que développé pour réaliser ce travail.



**Figure II.1:** Etapes de dépôt des couches minces par la technique spin coating.

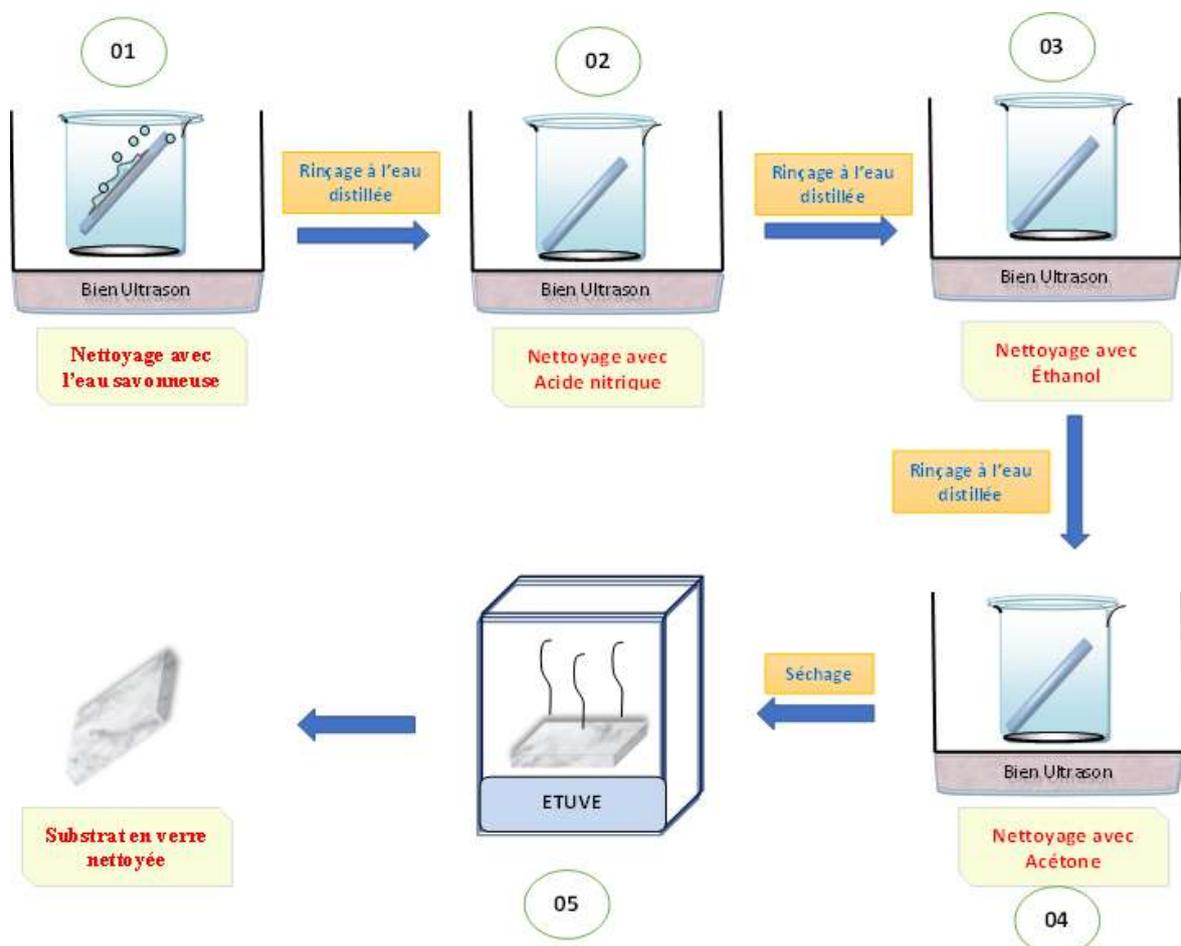
### II.1.1 Traitement de la surface des substrats

Pour déposer les couches minces, on a utilisé des supports en verre Pyrex de taille  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Ces substrats doivent être nettoyés dans un bac à ultrason selon la procédure présentée dans le schéma de la Figure II.2, pour éliminer tous les contaminants qui pourraient affecter la qualité des couches.

- Nettoyer les substrats avec l'eau savonneuse, puis un rincer à l'eau distillée pendant 10 min.
- Immerger les substrats de verre dans une solution d'acide nitrique diluée à 30% (Biochem Chemopharma) pendant 5 minutes suivi d'un rinçage à l'eau distillée pendant 5min, pour éliminer toutes les traces susceptibles d'affecter le substrat.

- Immerger les substrats dans l'éthanol (Sigma-Aldrich) pendant 15 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat, puis rincer à l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage des substrats avec l'acétone (Sigma-Aldrich) pendant 15 min, suivi d'un rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Enfin, un séchage à l'étuve pendant 15 min.

Ne pas toucher les substrats nettoyés à la main, pour ne pas les contaminer.



**Figure II.2:** Schéma représente les procédés de nettoyage des substrats en verre.

## II.1.2 Préparation des solutions

### II.1.2.1 Produits chimiques

Le tableau suivant (Tableau II.1) présente les produits chimiques utilisés pour réaliser ce travail.

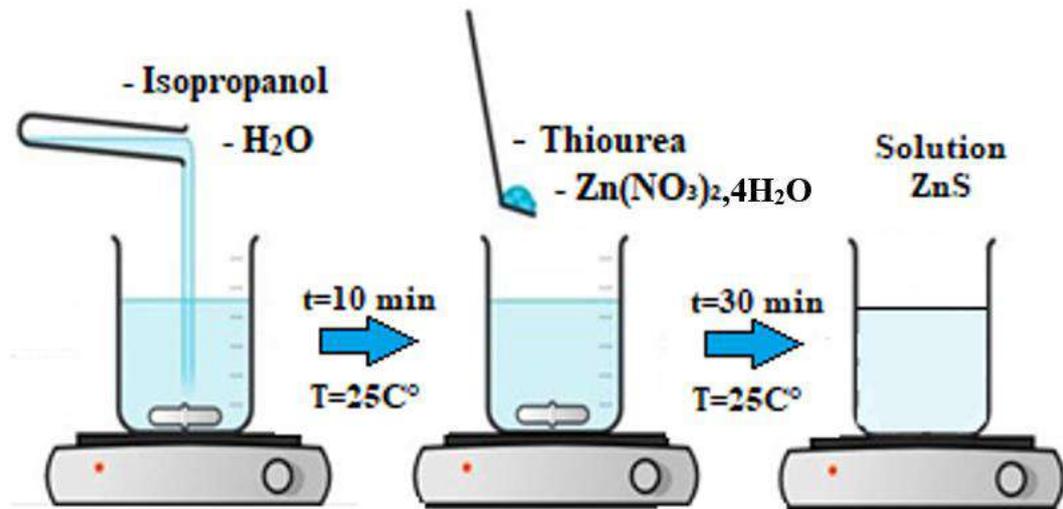
**Tableau II.1:** Produits chimiques utilisés pour préparer les couches minces ZnS et PbS.

Nom de produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Société de Fabrication
Acétate de Zinc d'hydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$	219,49	Sigma-Aldrich
Isopropanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	60,1	Sigma-Aldrich
Thiourea (Thiocarbamide)	$CH_4N_2S$	76,12	Biochem Chemopharma
Nitrate de Zinc, Tétrahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	261,5	Sigma-Aldrich
Acétate de Plomb	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	325,29	Sigma-Aldrich
Méthanol	$CH_3OH$	32,04	Biochem Chemopharma
Eau Bidistillé	$H_2O$	18,15	Université de Ouargla

### II.1.2.2 Préparation de la solution de sulfure de zinc (ZnS)

Nous avons préparé les solutions à l'aide d'appareils, d'équipements et de verrerie du laboratoire universitaire (bêcher, pipette, agitateur, eau distille...). Comme la montre la figure II.3, la solution de ZnS a été synthétisée en trois étapes :

- 1- Préparé un mélange d'Isopropanol et d'eau bidistillé, à un pourcentage de 80 % et 20 %, respectivement.
- 2- Dissolve le Nitrate de Zinc, tétra hydraté (0,3 mol/L) et Thiourea (0,6 mol/L) dans le mélange préparé Isopropanol/eau.
- 3- Ce mélange a été agité pendant 30 min à la température ambiante. A la fin on obtient une solution de ZnS transparent et homogène.

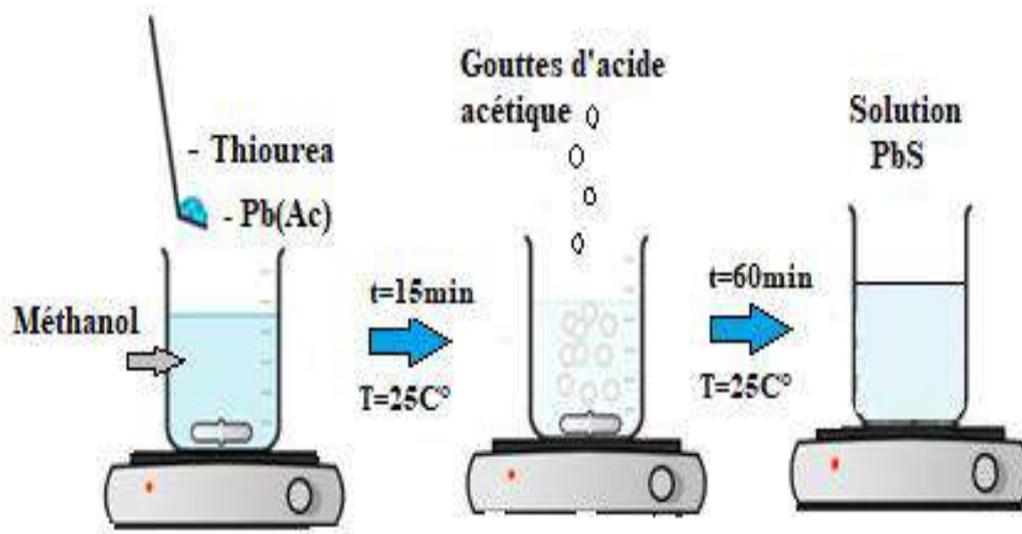


**Figure II.3:** Schéma de préparation de la solution de ZnS

### II.1.2.3 Préparation de la solution de sulfure de Plomb (PbS)

Pour préparer la solution de PbS et l'aide d'équipements et verrerie de laboratoire en proposer les étapes suivantes :

- 1- Dissolvant l'acétate de plomb Pb(Ac) (0,1 mol/L) et Thiourea (0,1mol/L) dans le méthanol pur.
- 2- Après 15 min d'agitation en ajoute quelques gouttes d'acide acétique 30 %, qu'il été ajoutées en solution au cours d'agitation pour empêcher la décomposition.
- 3- Après 60 min d'agitations au température ambient on obtient une solution de PbS d'une couleur marron clair. La figure II.4 résume la procédure de préparation de cette solution.



**Figure II.4:** Schéma de préparation de la solution PbS

### II.1.3 Dépôt des couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS par la méthode sol-gel

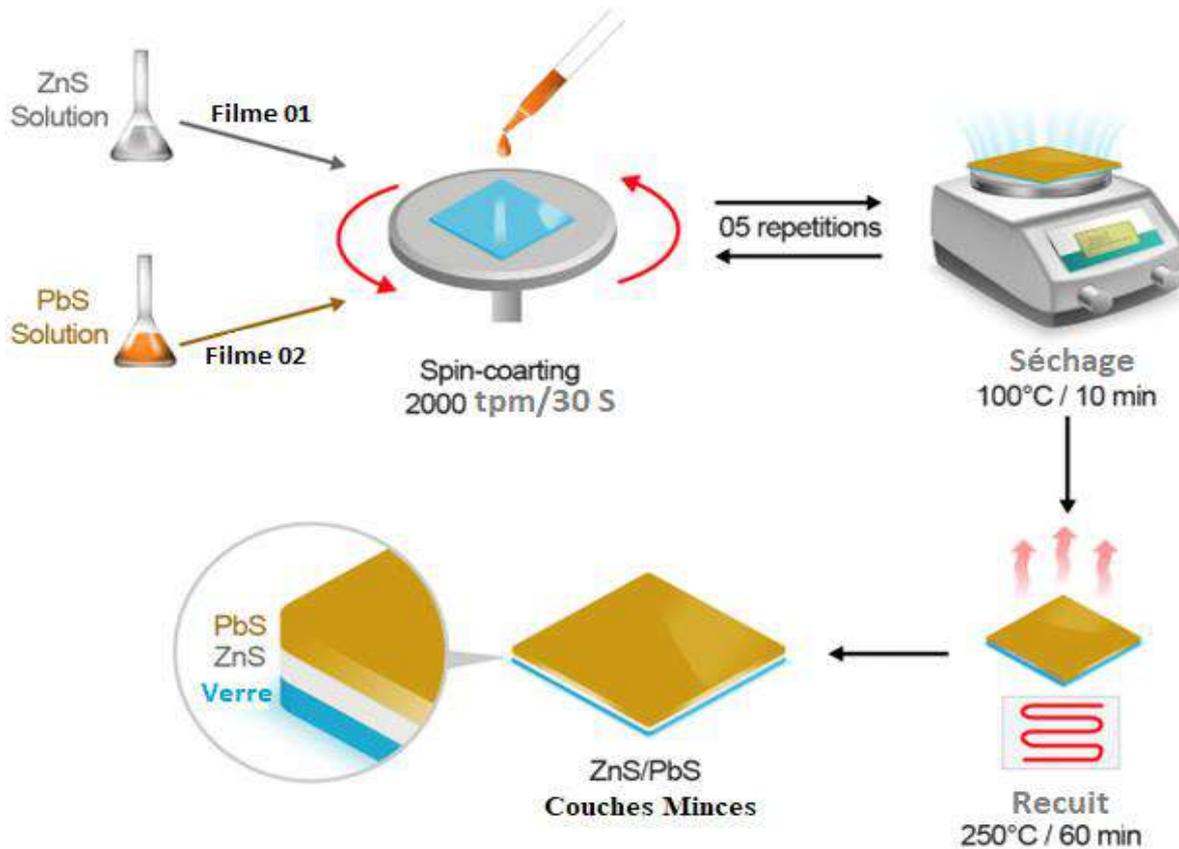
La déposition des films a été effectuée par la technique spin-coating sur des substrats en verre bien nettoyé qui ont été fixés sur un support rotatif de l'appareil de spin coating à une vitesse bien précise. Après le séchage qui a été fait pour éliminer les solvants, ces procédures sont répétées cinq fois. (figure II.5).

Le dépôt des couches ZnS, PbS et ZnS/PbS a été fait dans les conditions suivantes :

- Vitesse de rotation de 2000 tr/min pendant 30 s.
- La couche obtenue est séchée à 100°C pendant 10 min,
- Répéter les deux premières étapes (dépôt-séchage). Cinq fois.
- Préparer le dépôt ZnS/PbS, (la couche ZnS et au-dessus de la couche PbS) en suivant la même procédure précédente.

### II.1.4 Recuire les substrats synthétisés

On finit la préparation des films minces ZnS, PbS et ZnS/PbS par un recuit dans un four à 250 °C pendant 60 min (figure II.5). Le but du recuit est pour éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et même pour la densification et l'amélioration des propriétés physiques du matériau.



**Figure II.5:** Schéma descriptif des étapes de dépôt des couches minces ZnS/PbS

## II.2 Caractérisation des couches minces

Il existe plusieurs techniques de caractérisation des couches minces. L'étude de ces techniques nous a permis de remonter aux propriétés structurales, thermiques, chimiques, électriques, optiques et magnétiques, et d'observer et d'optimiser les couches minces élaborées.

Les méthodes utilisées pour caractériser les échantillons dans ce travail sont les suivantes :

- Caractérisations structurales des films minces.
- Analyse de la surface des couches minces.
- Caractéristiques optoélectroniques des films minces.

## II.2.1 Caractérisations structurales des couches minces

### II.2.1.1 Spectroscopie Photo électronique à Rayons X (XPS)

La spectroscopie photo-électronique à rayon X (XPS) est une technique d'analyse des surfaces qui mesure la composition élémentaire, la formule empirique, l'état chimique, l'état électronique des éléments qui existent dans un matériau et même les énergies des liaisons présentes dans un échantillon (sur une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres).

La source de rayons X est anodisée au magnésium. Cette anode est irradiée par un faisceau d'électrons hautement énergétiques pour générer des rayons X. L'émission X se compose d'une ligne principale avec des lignes satellites qui peuvent être supprimées par un monochromateur. Le monochromateur minimise en outre la largeur de la ligne principale et améliore donc la résolution spectrale [1].

L'analyseur le plus répandu est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante pour filtrer l'énergie en appliquant un potentiel de retard à son entrée (sélection de l'énergie des électrons entrant dans la partie analyseur) et à l'analyseur (séparation des électrons en fonction de leur énergie cinétique par un passage entre deux plateaux hémisphériques cylindriques chargés.) [2].

L'énergie cinétique de l'électron émis est liée à l'énergie de liaison de chaque électron, et puisque les atomes dans différents états d'énergie ont plusieurs orbitales, la sortie sera une gamme d'électrons émis avec différentes énergies de liaison, produisant ainsi un spectre XPS.

Ces relations sont représentées par l'équation suivante :

$$E_{\text{cinétique}} = E_{\text{photon}} (h\nu) - E_{\text{liaison}} - \varphi \quad \text{Eq.II.1}$$

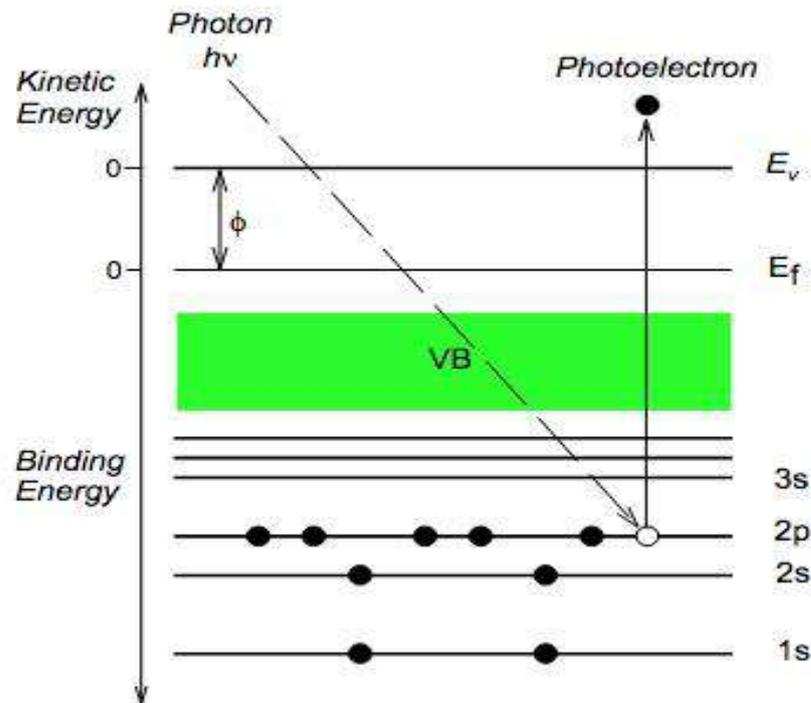
Où :

$E_{\text{cinétique}}$  : l'énergie cinétique du photoélectron mesurée par l'instrument.

$E_{\text{photon}}$  : l'énergie du photon incident (rayons X dans ce cas, qui est une valeur connue et fixe),

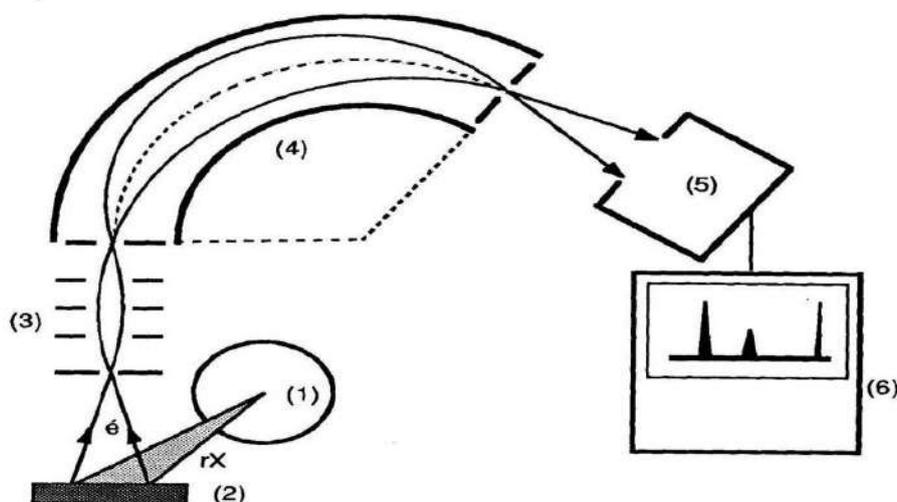
$E_{\text{liaison}}$  : l'énergie de liaison d'un photon donné électron.

$\varphi$  : la fonction de travail, la différence d'énergie entre le niveau d'énergie du vide ( $E_v$ ) et le niveau de Fermi ( $E_f$ ) d'un solide.



**Figure II.6:** Diagramme d'énergie démontrant l'énergétique de l'effet photoélectronique [2]

Le détecteur des électrons est assuré par un multiplicateur d'électrons situé après la fente de sortie de l'analyseur. Le schéma de l'appareil de spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) est présente dans la figure II.7.



**Figure II.7:** Schéma d'appareil de spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

- [1] Tube à rayons X
- [2] Echantillon
- [3] Système de focalisation électronique;
- [4] Analyseur
- [5] Détecteur à électrons.
- [6] Système d'acquisition et de traitement des données.

Pour traiter les données de spectre XPS d'un échantillon obtenu, chaque pic du graphique correspond à la valeur d'une liaison électronique propre à une structure atomique. Ainsi, un seul atome sera représenté sur le spectre par différents sommets correspondant aux orbitales d'électrons de ses couches principales (1,2,3...) et secondaires (s, p, d...). À partir de ce spectre, il est également possible d'analyser les liaisons chimiques de la surface de l'échantillon.

Les pics vus sur la figure doivent alors être scannés plus précisément afin de dissocier les différentes contributions les constituant. Quand deux atomes sont mis l'un à côté de l'autre, ils interagissent. Cette interaction modifie le milieu électronique et par conséquent l'énergie de liaison des électrons. Cette variation est appelée «déplacement chimique» et dépend tant du type d'hybridation (liaisons uniques, liaisons doubles...) que de la nature chimique des atomes voisins. L'identification des pics avec des formes chimiques spécifiques

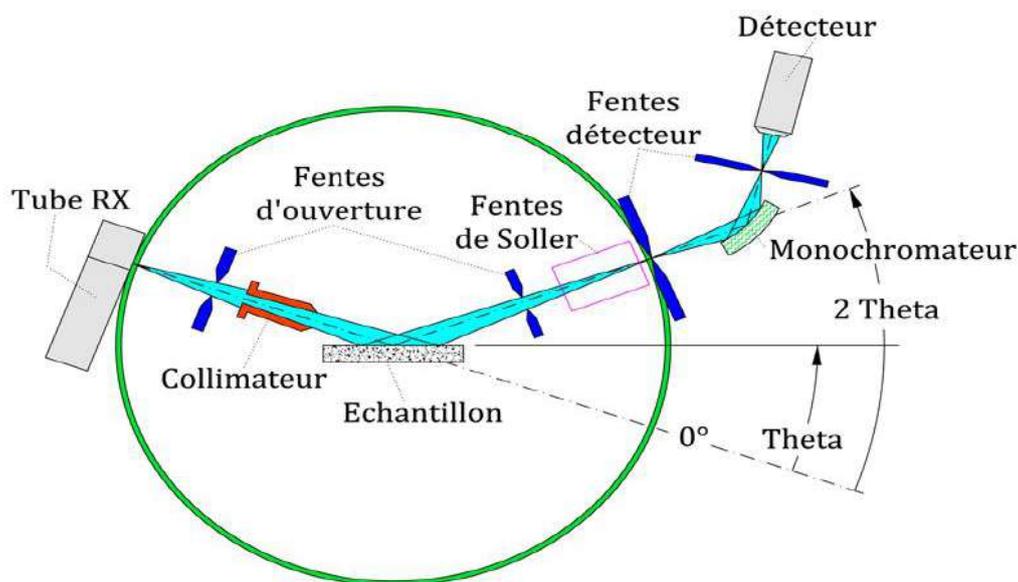
où des cristallographies sont obtenues par comparaison de la position des pics spectraux avec des données tabulées [3].

Les mesures de spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific Kratos Axis Ultra avec un rayonnement Al  $K\alpha$  monochromatique ( $h\nu = 1486,6$  eV) (laboratoire FILAB, France).

### II.2.1.2 Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X (x-ray diffraction) est une méthode utilisée dans la science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau donné (cristallin ou amorphe). Il est parmi les techniques expérimentales largement utilisées pour déterminer les paramètres de réseau, l'orientation préférée du cristal, la composition de phase (qualitativement et quantitativement), la taille des grains, la déformation du réseau et la contrainte résiduelle. [4].

DRX fonctionne en irradiant un matériau avec des rayons X incidents et en mesurant par la suite les intensités et les angles de dispersion des rayons X quittant le matériau. Cette technique consiste à enregistrer l'intensité diffractée par l'échantillon au fur et à mesure qu'il se déplace et que le détecteur se déplace. Par conséquent, son utilisation dans différentes géométries est un outil important pour la caractérisation structurale de films minces [11].



**Figure II.8:** Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X

Le diffractomètre utilisé est une anticathode en cuivre ( $\text{Cu}=1,5418 \text{ \AA}$ ). La production de rayons X est créée pendant l'impact des électrons, émis par une cathode chauffée et accéléré par un champ électrique, sur une anode métallique connue comme anticathode. Le faisceau de rayonnement incident émis par l'anticathode irradie un échantillon placé dans le centre d'un goniomètre et qui sont alors diffractés par l'échantillon ( Figure II.8)

Les cristaux sont des réseaux réguliers d'atomes, tandis que les rayons X peuvent être considérés comme des ondes de rayonnement électromagnétique. Les atomes de cristal diffusent les rayons X incidents, principalement par interaction avec les électrons des atomes. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique ; l'électron est appelé diffuseur. Un réseau régulier de diffuseurs produit un réseau régulier d'ondes sphériques. Dans la majorité des directions, ces ondes s'annulent par des interférences destructives (figure II.9), cependant, elles s'additionnent de manière constructive dans quelques directions spécifiques, comme déterminé par la loi de Bragg [5] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq.II.2}$$

Où :  $d_{hkl}$  est l'espacement entre les plans de diffraction,  $\theta$  : est l'angle d'incidence,  $n$  : est ordre de la réflexion et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau.

Les directions spécifiques apparaissent sous forme de taches sur le diagramme de diffraction appelées réflexions. Par conséquent, les diagrammes de diffraction des rayons X résultent d'ondes électromagnétiques frappant un réseau régulier de diffuseurs. Les rayons X sont utilisés pour produire le diagramme de diffraction parce que leur longueur d'onde,  $\lambda$ , est souvent du même ordre de grandeur que l'espacement,  $d$ , entre les plans cristallins (1-100 angströms) [6].

La diffraction des rayons X est une technique non destructive utilisée pour :

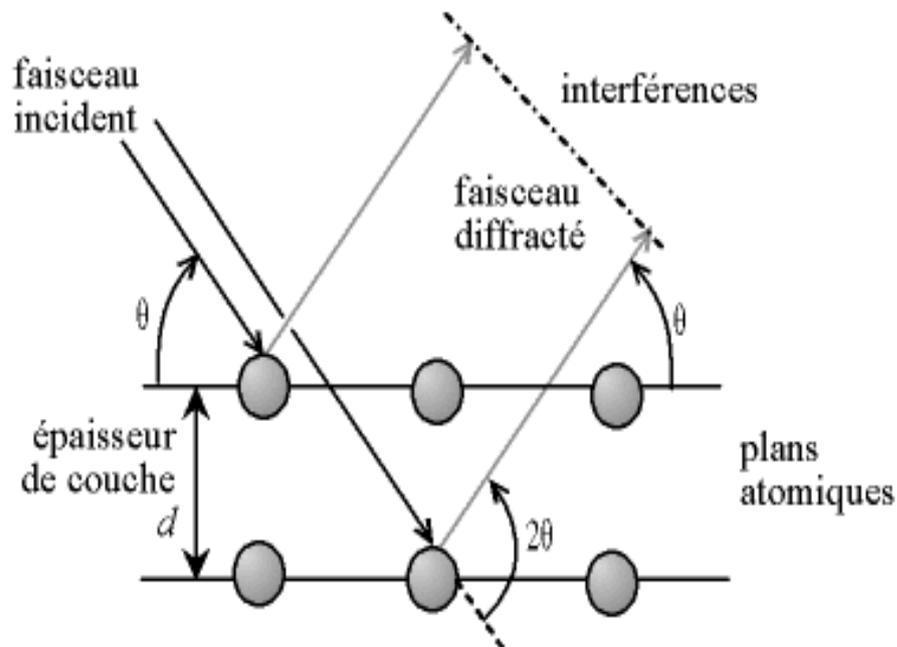
- Identifier les phases cristallines et l'orientation
- Mesurer l'épaisseur des films minces et multicouches
- Déterminer l'arrangement atomique
- Déterminer les propriétés structurales :
  - Paramètres de réseau (Lattice)
  - Composition des phases
  - Strain
  - Epitaxie
  - Orientation préférée
  - Taille des grains

La granulométrie des cristallites a été calculée à l'aide d'une formule bien connue de Scherrer (Eq II.2). Cette équation a été établie généralement pour les cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubique. Même que permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent [7].

$$D = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Eq II.3

Où : **D** est la taille des grains de cristallite,  $\lambda$  ( $=1,5405\text{Å}$ ) la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $\beta$  est la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction et  $\theta$  est l'angle de diffraction.



**Figure II.9:** Illustration de la loi de Bragg pour les interférences constructives

Les analyses par Diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 avec une source de radiation Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$ ) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 KV et un courant d'intensité 30 mA.

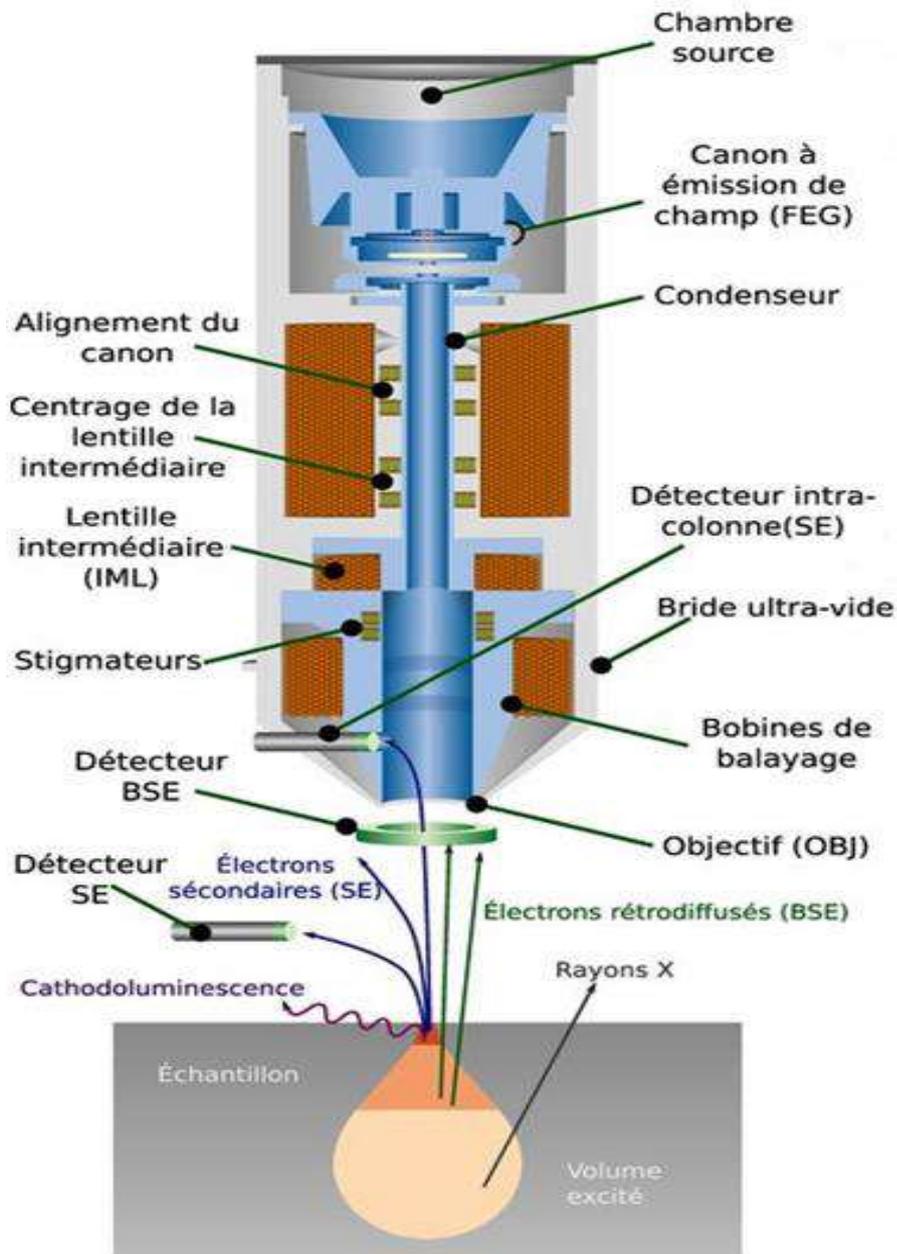
## II.2.2 Analyse de la surface des couches minces

### II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de caractérisation par (MEB) à permettre de réaliser des observations topographiques des surfaces des couches minces avec une précision à l'échelle nanométrique.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope qui utilise un faisceau focalisé d'électrons pour balayer une surface d'un échantillon afin de créer une image haute résolution. Le MEB produit des images qui peuvent montrer des informations sur la composition de surface et la topographie d'un matériau. Les images produites par le MEB sont détaillées et agrandies d'un objet en balayant un faisceau focalisé d'électrons. Cela fonctionne différemment des microscopes électroniques à transmission car le faisceau d'électrons traverse directement l'objet (Figure .II.10) [8].

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles avec un balayage d'une partie de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres et qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (De 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. L'échantillon est positionné sur une platine dans la chambre du microscope avant qu'un vide ne soit créé dans la chambre via une série de pompes. Il est ensuite irradié par un faisceau d'électrons focalisé d'énergie entre 5 à 20 keV. L'interaction entre l'échantillon et l'électron crée un certain nombre de signaux sous forme d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X caractéristiques qui sont ensuite recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique et crée des images qui sont affichées sur un écran d'ordinateur.



**Figure II.10:** Schématisation du principe de fonctionnement de MEB [8]

### II.2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ( EDS)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou Energy-dispersive X-ray spectroscopy ( EDS ou EDXS) sont attachés aux instruments de microscopie électronique (microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie électronique à transmission (MET)) utilisée pour analyser les éléments afin de connaître leurs propriétés chimiques. EDS

est une est une technique analytique spectroscopie des rayons X où la capacité d'imagerie du microscope identifie le spécimen d'intérêt dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur et utilisée pour construire un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie qui montrant des pics correspondant aux éléments constituant la composition réelle de l'échantillon analysé.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon dans un microscope électronique à balayage (MEB) ou un microscope électronique à transmission (MET). Les électrons du faisceau primaire pénètrent dans l'échantillon et interagissent avec les atomes dont il est constitué. Deux types de rayons X résultent de ces interactions : Les rayons X de Bremsstrahlung, qui signifient "rayonnement de freinage" et sont également appelés rayons X du continuum ou du fond, et les rayons X caractéristiques.

Les microscopes sont équipés d'un spectromètre à rayons X à énergie dispersive (EDS), pour identifier la composition chimique présentes au sein de l'échantillon que les rayons X, qui résultent de l'influence mutuelle entre des particules chargées telles qu'un faisceau d'électrons avec le matériau de l'échantillon, sont caractéristiques des éléments correspondants dans l'échantillon, de sorte que la composition peut être connue. En d'autres termes, puisque chaque élément a sa propre structure atomique distincte, il a un ensemble distinct de pics dans le spectre des rayons X. Lorsque le matériau de l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons du MEB, un électron est émis par les orbitales atomiques internes, et un processus d'agitation et d'instabilité se produit à la suite d'une vacance d'électrons, qui est remplie par des orbitales atomiques supérieures. Lorsque les électrons se déplacent des orbitales atomiques supérieures vers les orbitales inférieures, ils émettent des rayons X pour équilibrer la différence d'énergie entre les deux états des électrons. Cette différence d'énergie est caractéristique de chaque élément chimique à partir duquel il a été émis. (C'est transitions quantiques, sont symbolisées par  $k\alpha$ ,  $k\beta$ ,  $L\alpha$ ...)

Lorsqu'un rayon X incident frappe le détecteur, il crée une impulsion de charge proportionnelle à l'énergie du rayon X. Le détecteur de rayons X EDS mesure l'abondance relative des rayons X émis par rapport à leur énergie. Cette impulsion est convertie en tension et convertir en une impulsion de tension. L'énergie est déterminée à partir de la mesure de la tension, pour chaque rayon X incident est envoyée à un ordinateur qui affiche le signal sous la forme d'un spectre ou d'un histogramme de l'intensité (nombre de rayons X ou taux de comptage des rayons X) en fonction de l'énergie des rayons X. Le spectre de l'énergie des

rayons X en fonction du nombre de coups est évalué pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon, tandis que les intensités des pics des rayons X caractéristiques permettent de quantifier les concentrations des éléments.

La morphologie des films minces en vue plane présentées dans cette thèse ont été menées par un microscope électronique à balayage (MEB), à émission de champ réalisé sur un appareil JEOL JSM 7600F (laboratoire FILAB, France). La tension d'accélération a été de 15 kV.

### II.2.3 Analyse optoélectroniques des couches minces

Nous allons présenter dans cette partie les techniques expérimentales utilisées pour faire les caractérisations optiques et électriques des couches minces. Les mesures optiques reposent sur l'utilisation d'un spectrophotomètre Ultraviolet, Visible et proche Infrarouge (UV-Vis-NIR).

#### II.2.3.1 La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est une technique quantitative et qualitative, elle est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm)

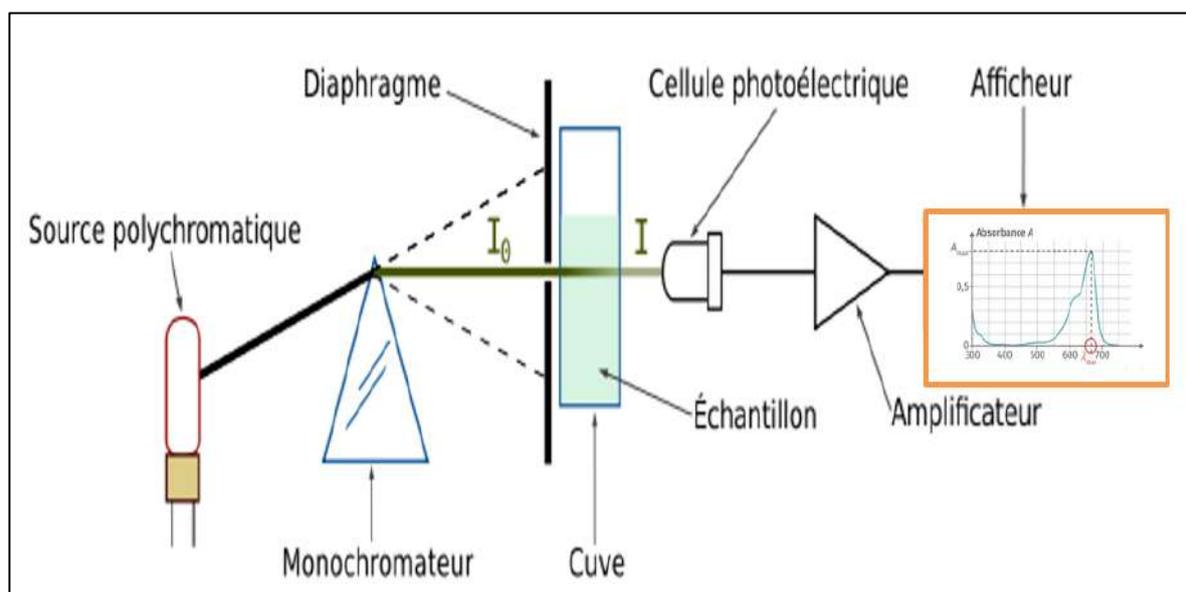


Figure II.11: Schéma de spectrophotomètre

La spectroscopie UV repose sur le passage d'un faisceau lumineux monochromatique, dont la longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1400 nm en mode réflexion et transmission. Une sphère intégrante récolte le faisceau lumineux après interaction avec l'échantillon, puis envoyé par une fibre optique jusqu'au détecteur qui reçoit le signal d'un faisceau transmis. Comme le montre dans la figure II.11, Le principe de mesure est basé sur le calcul de différence entre la lumière transmise  $I$  et la lumière incidente  $I_0$ . Et la logarithme décimal du rapport entre l'intensité  $I$  et  $I_0$  déduit l'absorbance  $A$  qui mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse [9].

L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \text{Log } I/I_0 = -\text{Log } T \quad \text{Eq. II.4}$$

$T$  est la transmittance définie par la relation :

$$T = I_0/I \quad \text{Eq. II.5}$$

Dans la loi de Beer-Lambert, pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance  $A$  est proportionnelle à sa concentration  $c$  et l'épaisseur traversée par la lumière  $\xi$

$$A = \xi \ell c \quad \text{Eq. II.6}$$

Appareille de UV et le Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale émise par un échantillon d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont décrits par la relation suivante [8]:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad \text{Eq. II.7}$$

$$h\nu = h c / \lambda \quad \text{Eq. II.8}$$

$\Delta E$  : l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

$h$  : constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s).

$\nu$  : fréquence en Hertz.

$C$  : la vitesse de la lumière ( $3.108 \text{ m.s}^{-1}$ ).

$\lambda$  : la longueur d'onde en nm.

grâce au Taek et al. qui montrent que l'énergie des photons et le coefficient d'absorption sont liés par l'équation suivante [5] :

$$(\alpha h\nu) = K (h\nu - E_g)^m \quad \text{Eq. II.9}$$

Avec :

$h\nu$  [eV] : l'énergie des photons,  $E_g$  [eV] : gap optique ,  $K$  : constante ,  $m$  : caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement 1/2 et 3/2 dans les cas des transitions directes permises et directes non permises respectivement [10,11].

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$  [12], au point où l'absorption est nulle ( $\alpha h\nu=0$ ), nous permet de déterminer directement la valeur du gap optique ( $E_g$ ).

Les spectres d'absorption optique de nos mesures ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre F (UV-VIS-LINE 9400 C -AQUALABO), dans des cuvettes en quartz avec un chemin optique de 10 mm. Et dans le domaine de l'ultraviolet-visible entre 200 et 1200 nm.

## II.3 Méthodes et procédés de la photodégradation

### II.3.1 Les polluants modèles utilisés

Pour la détoxification des polluants organiques, les nanomatériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme un photocatalyseur qui agit comme une source d'énergie propre. L'activité de photocatalyse a attiré plus d'attention en raison de sa simplicité, son efficacité élevée, sa rentabilité, sa non-toxicité, bonne perméabilité et moins de pollution secondaire. Dans cette étude, nous avons sélectionné certains colorants comme polluants en raison de leurs caractéristiques importantes et de leurs multiples utilisations, et dans le tableau II.2 nous montrons ses données les plus importantes. Les colorants choisis sont:

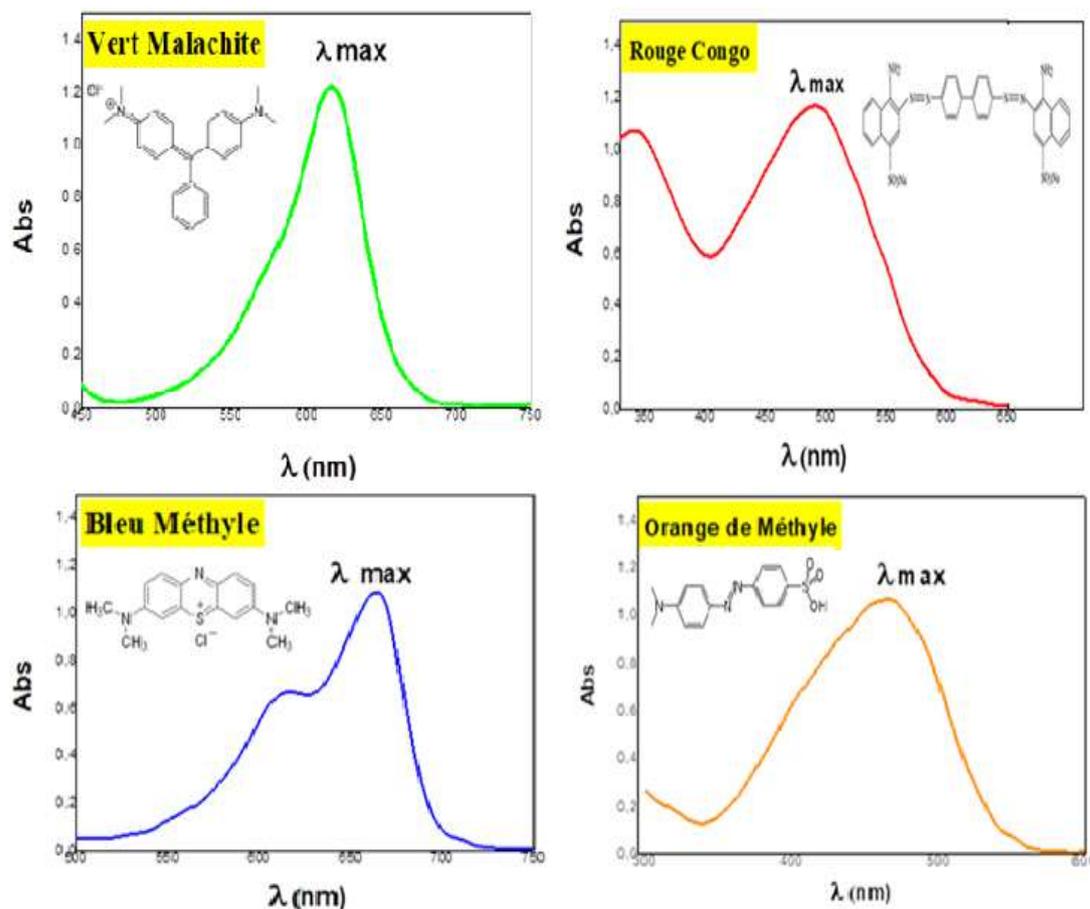
Le Bleu de méthylène (MB), l'Orange de méthyle (MO), le Vert malachite (VM), et le Rouge Congo (RC).

Tableau II.2: Caractéristiques des colorants utilisés

Colorant	Nom IUPAC	Formule chimique		Masse molaire (g/mol)	Solubilité à 20°C (g/l)	Provenance
<b>Vert Malachite</b>	4-[(4- dimethyl-aminophenyl) -phenyl-methyl]-N, N-dimethyl-aniline	$C_{23}H_{25}ClN_2$	364,91	25		Sigma Aldrich
<b>Rouge Congo</b>	acidebenzidinediazo-bis-;1-naphtylamine -4-sulfonique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696,66	25		Sigma Aldrich
<b>Bleu de Méthyle</b>	[ [4-[bis[4-[(sulfonatophényl) amino] phényl] méthylène] cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène] amino]benzène-sulfonate de disodium	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$	319,85	70		Sigma Aldrich
<b>Orange de Méthyle</b>	acide 4-, benzène-sulfonique (forme acide); 4-, benzènesulfonate de sodium	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,33	5,20		Sigma Aldrich

### II.3.2 Procédure de dosage des colorants

Au début, nous avons déterminé la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) des colorants pour une concentration de  $4 \cdot 10^{-4}$  M. La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) a été obtenue par un balayage des longueurs d'onde entre 400-800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Figure II.12).



**Figure II.12:** Longueur d'onde maximum des colorants Bleu de méthylène (MB), Orange de méthyle (MO), Vert malachite (VM), Rouge Congo (RC)

Les valeurs de longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) pour chaque colorant sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau II.3:** Longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) des colorants utilisés.

Colorant	Bleu de méthyle	Orange de méthyle	Vert malachite	Rouge Congo
$\lambda_{\max}$ (nm)	465	660	610	500

La longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) pour les colorants Bleu de méthylène (MB), Orange de méthyle (MO), Vert malachite (VM) et Rouge Congo (RC) est différente en raison de la structure moléculaire unique de chaque colorant. La structure moléculaire détermine la façon dont la molécule absorbe la lumière, en termes de longueur d'onde et d'intensité. Les couches électroniques et les orbitales de chaque molécule sont uniques et déterminent les

énergies spécifiques à laquelle les électrons peuvent être excités. Lorsque la lumière se propage à travers la solution contenant le colorant, certaines longueurs d'onde sont mieux absorbées que d'autres, ce qui donne une absorption maximale à une longueur d'onde spécifique, appelée  $\lambda_{\max}$ . Chaque colorant a une structure moléculaire unique, donc sa  $\lambda_{\max}$  est également unique.

### II.3.3 Processus de dégradation photocatalytique des différents colorants

La dégradation photocatalytique du film mince de ZnS/PbS a été également évaluée pour différents colorants (bleu de méthylène (MB) et orange de méthyle (MO), vert malachite (VM) et rouge Congo (RC)) sous irradiation UV comme des polluants modèles. L'étude de dégradation de ces colorants est faite avec une concentration de  $2,1 \cdot 10^{-5}$  mol/L et une durée de 120 min de temps .

Pour la préparation des solutions aqueuses, les colorants ont été utilisés tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées à partir des solutions mère de 1M déjà préparée, nous avons pris les volumes suivants (40, 60 et 80 mL). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml) pour obtenir les concentrations des solutions préparées ( $4 \cdot 10^{-5}$  ;  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l), nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{Eq II.10}$$

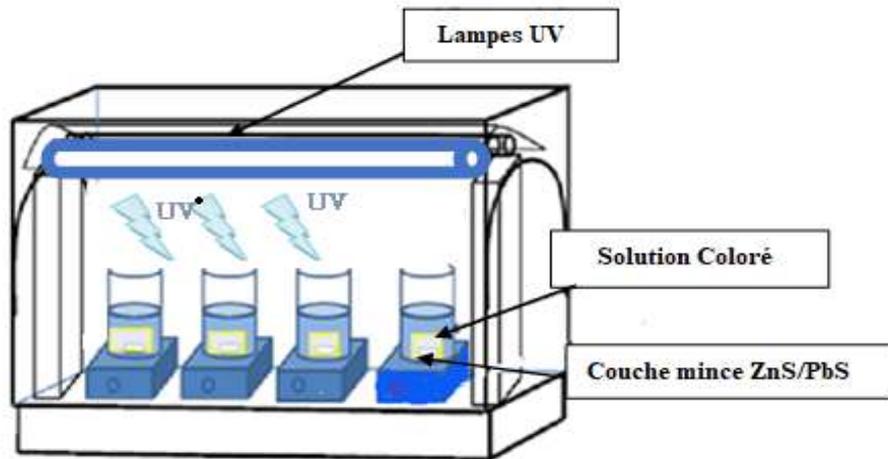
$C_1$  : concentration de la solution mère (mol/l).

$C_2$  : concentration de la solution fille.

$V_1$  : volume de la solution mère à prélever.

$V_2$  : volume de la solution fille.

Ensuite, les béchers est mis dans une chambre noire contient deux lampes UV (vilber company, Germany 2012) avec longueurs d'ondes égale 360 nm et l'intensité de radiation  $1\text{mW}/\text{Cm}^2$ , en utilisant des substrats de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et dans des conditions optimales de : pH = 6,8, concentration initiale de VM=  $2,10 \cdot 10^{-5}$  mol / L comme il est présenté dans la figure II.13



**Figure II.13:** Processus de photodégradation utilisé

#### II.3.4 Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de vert Malachite

Plusieurs études ont rapporté l'importance du paramètre opérationnel, alors que le taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres opérationnels qui régissent la photodégradation des molécules organiques.

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- La surface de contact.
- Le débit

### II.3.4.1 La charge de surface

La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (PCN) ou (PZC) Point of Zero Charge. Le point isoélectrique de l'adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  dans la solution peut changer le potentiel de la charge de la surface des adsorbants [13].

La valeur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est le point auquel les surfaces du film mince de ZnS/PbS ne contribuent pas au pH de la solution [14]. A  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , le film mince de ZnS/PbS est chargé positivement et donc favorise l'adsorption du composé anionique qui se charge négativement quand  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , ce qui sera efficace pour l'adsorption des espèces cationiques (Rodriguez-Reinoso 1998). La détermination du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  a été déterminée en utilisant la méthode de (Crini et Badot) [15].

Le film mince de ZnS/PbS a été ajouté à 20 ml de solution de NaCl (0,01 M) et le pH initial des solutions a été ajusté dans la gamme de 3,2 à 11,2 en ajoutant 0,1 M de HCl ou NaOH. Après 48 h le pH final des solutions a été mesuré. Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) est le point d'intersection entre le graphe de  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction  $\text{pH}_{\text{initial}}$  et le graphe de  $\text{pH}_{\text{initial}}$  en fonction  $\text{pH}_{\text{final}}$ .

### II.3.4.2 Effet de pH

Le pH d'une solution a une influence remarquable sur la dégradation photocatalytique de Vert Malachite à partir de solutions aqueuses par adsorption, en raison de l'influence des protons sur le degré de dispersion protonée des adsorbants en solution aqueuse et cela influence directement la charge de surface en affectant les sites de liaison de surface du film mince de ZnS/PbS (solution de colorant anionique) ainsi que la nature des espèces ioniques du film mince de ZnS/PbS. L'influence du pH a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 3,2 à 11,2 en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M) ou une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1M) et en fixant les autres paramètres à  $10^{-5}$  mol/L de concentration de VM à 120 min sous irradiation UV.

### II.3.4.3 Effet de nombre des couches minces :

La quantité de semi-conducteur est également affectée par le processus photocatalytique du colorant. Pour déterminer l'effet de la quantité de semi-conducteur des substrats ZnS/PbS sur la vitesse de réaction, l'expérience de photodégradation de VM a été réalisée en utilisant 1 à 4 substrats de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et dans des conditions optimales de  $\text{pH} = 6,8$  et concentration initiale de  $\text{VM} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  et temps de réaction 60 min.

### II.3.4.4 Effet du temps de contact

Pour stabiliser le temps de contact et déterminer le temps d'équilibre. La photodégradation de VM qui a été étudiée en utilisant des substrats de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et dans des conditions optimales de  $\text{pH} = 6,8$  et concentration initiale de  $\text{VM} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  et aux différents intervalles de temps (0 – 150 min).

### II.3.4.5 Influences de la concentration initiale de colorant VM

Pour observer l'effet de la concentration en VM sur la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique, nous avons contrôlé la photodégradation en augmentant la concentration initiale en colorant de  $0,8 \cdot 10^{-5}$  à  $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  et traité avec un seul film mince ZnS / PbS pendant 150 min sous irradiation UV et on trace la courbe  $R\% = f(C_0)$ .

Le rendement d'élimination (R%) est déterminé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq II.11}$$

R : Le taux élimination (%).

$C_0$  : Concentration initial de soluté (mg/l).

$C_r$ : Concentration du soluté à l'instant t (mg/l).

### II.3.4.6 Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température dans la photodégradation de VM en solution, l'expérience a été réalisée en utilisant une couche mince de ZnS/PbS et 10 ml de la solution de VM ( $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) à différentes températures 20, 40 et  $60^\circ\text{C}$  pendant 60 min, et on trace la courbe  $R\% = f(T)$ .

### II.3.4.7 Effet du nombre de cycle

Pour déterminer l'effet du nombre de cycle à partir de couches minces de ZnS/PbS, l'expérience de photodégradation de VM dans les conditions optimales de pH = 6,8 et concentration initiale de VM est  $2,1 \cdot 10^{-5}$  mol/L et à la température ambiante. Nous avons évalué la réutilisabilité du couche mince de ZnS /PbS, et nous avons effectué plusieurs tests de photocatalyse répétés.

### II.3.4.8 Effet de la salinité :

La salinité peut influencer la vitesse de la photodégradation en modifiant la stabilité et les propriétés physiques des molécules organiques. Une concentration élevée en sel peut perturber les réactions chimiques impliquées dans la photodégradation, ralentissant le processus et altérant les produits finaux.

L'effet de salinité a été étudié à différentes concentrations de NaCl de 0 à 1 mol/L, en garde les mêmes conditions de concentration  $[VM] = 2,1 \cdot 10^{-5}$  mol/L, pH = 6,8 et à la température ambiante.

## II.3.5 Etude cinétique d'adsorption de colorant VM

Il est reconnu que la cinétique d'adsorption décrit le taux d'absorption de soluté qui régit le temps de contact de l'absorption, et est l'une des caractéristiques importantes qui étudient le mécanisme de contrôle et expliquent la cinétique d'adsorption de VM sur un film mince de ZnS/PbS. La cinétique d'adsorption du film mince a été examinée pour la VM en traçant les valeurs  $C_t/C_0$  en fonction du temps d'irradiation où  $C_0$  est la concentration initiale de VM et  $C_t$  est la concentration de VM à l'instant  $t$ .

L'étude cinétique a été menée sur trois concentrations différentes de colorants VM ( $3,40 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,10 \cdot 10^{-6}$ , et  $0,86 \cdot 10^{-6}$  mol/L). Une quantité de 20 ml de solution de VM avec un substrat de ZnS/PbS à température ambiante a été réalisé pour cette étude. Le mélange a été mis sous irradiation de la lampe UV, suivi des prélèvements des échantillons à différents intervalles de temps (toutes les demi-heures) jusqu'à l'atteint de l'équilibre.

Les données cinétiques ont été utilisées pour ajuster l'équation de pseudo-premier ordre [16] qui s'est exprimée comme suit :

$$r = -\frac{d[VM]}{dt} = k_{app}[k_{photocatalyse} + k_{photocatalyse}] = k_{app}[VM] \quad Eq.II.12$$

à  $t = 0$  min le  $[VM] = C_0$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad \text{Eq.II.13}$$

Où  $[VM]$  est la concentration de colorant,  $(t)$  est le temps exprimé en minutes et  $k_{app}$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Il est évident que le  $k_{app}$  dépend de la concentration de Vert Malachite et de la forme d'intégration de suivre l'équation *Eq.II.1*

## II.4 Evaluation de l'activité antibactérienne

### II.4.1 Bactérie et milieu utilisé

#### II.4.1.1 Les souches bactériennes pathogènes

Les souches choisies pour tester l'activité antimicrobienne de nos produits, ont été fournies par l'American Type Culture Collection (ATCC), et ont été obtenues de laboratoire de microbiologie du Centre Universitaire d'Ain Témouchent et Le Laboratoire de Biologie des Systèmes Microbiens (LBSM) à l'Ecole Normale Supérieure de Kouba, Alger. Et les souches de champignons (*Candida albicans*) ont obtenu de laboratoire d'analyse microbiologique IBN ROCHD Ghardaia, Alger.

Les germes qui ont été choisies sont les suivants :

- Des Bactéries à gram positif : *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.
- Des Bactéries à gram négatif : *Escherichia coli* ATCC 25922.
- Une levure : *Candida albicans* .

#### II.4.1.2 Milieu de culture (voire l'annexe)

- Milieu de culture liquide
- Bouillon Muller-Hinton (Sigma- Aldrich)
- Bouillon Sabouraud (BS) (Sigma- Aldrich)
- Milieu de culture solide
- Gélose Mueller Hinton (MH) (Sigma- Aldrich)
- Gélose Sabouraud (GS) (Sigma- Aldrich)

## II.4.2 Préparation des inocula de bactérie pathogène

Le test antibactérien doit être réalisé sur des souches bactériennes jeunes en phase de croissance exponentielle. Avant chaque ensemencement, les inocula bactériens sont préparés de la manière suivante :

### II.4.2.1 Conservation des souches étudiées

Les souches référentielles sont conservées à 4 °C dans des tubes stériles contenant 10 ml Mueller Hinton (MH) inclinées pour les bactéries et 10 ml Gélose sabouraud pour la souche fongique.

### II.4.2.2 Ensemencement des souches conservées

#### a) Pour les bactéries :

Dans un endroit stérile et à partir des souches bactériennes conservées, Les souches sont revivifiées dans du bouillon nutritif (MH) à 37°C pendant 24 h. Après, un ensemencement a été faite dans des boîtes pétries contenant de la gélose de M-H puis remettre en incubation à 37 °C pendant 24 h pour vérifier leur pureté.

#### b) Pour la levure :

La levure sont revivifiées dans du bouillon nutritif Sabouraud à 30 °C pendant 48 h, puis cultivée dans une boîte contenant de la gélose PDA pendant 24 à 48 h pour vérifier leur pureté.

### II.4.2.3 Préparation des suspensions microbiennes

#### a) Préparation des suspensions bactériennes

Une ansée de colonies bien isolées (deux à trois colonies) est mise dans un tube stérile à vis contenant 10 mL de Bouillon Muller-Hinton puis laissé incubé à 37 °C pendant 18 h, pour favoriser leur croissance bactérienne.

#### b) Préparation des suspensions fongiques

La levure a été cultivée dans le Bouillon Sabouraud à 30 °C pendant 24 à 48 h, pour favoriser leur croissance.

#### c) Ajustements de la charge microbienne

Après l'incubation des suspensions, un certain volume de cette culture est dilué dans le Bouillon sélectif, La suspension bactérienne est bien homogénéisée, et la densité optique pour

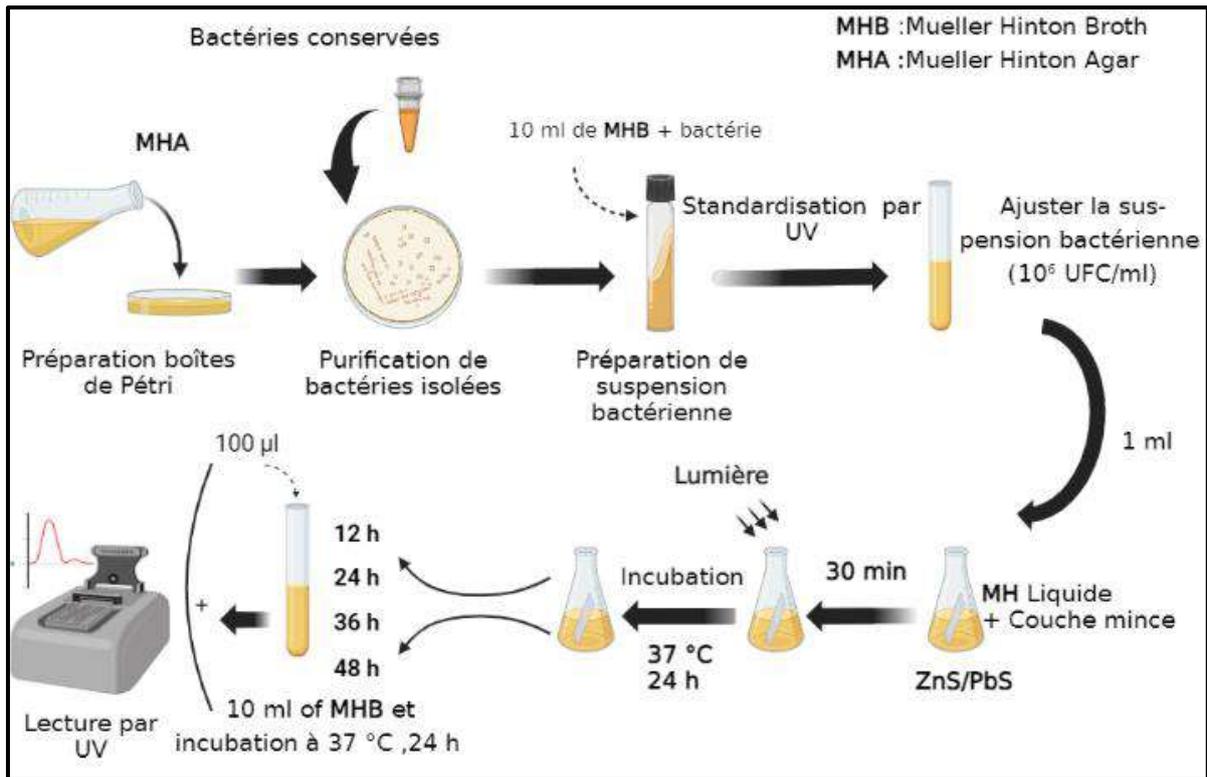
chaque souche est ajustée à l'aide d'un spectrophotomètre (JENWAY 6715 UV/ Vis. Spectrophotomètre) dans une longueur d'onde de 625 nm avec un intervalle compris entre [0,08 – 0,10] l'équivalent de  $10^8$  UFC/ml pour les bactéries [17], et dans une longueur d'onde de 530 nm avec un intervalle compris entre [0.12 - 0.15] l'équivalent de 1 à  $5 \times 10^6$  UFC/ml pour *Candida albicans*. [18].

#### II.4.3 Test d'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne et antifongiques des films minces ZnS/PbS a été évaluée invitro contre les bactéries pathogènes, une souche bactérienne gram-positives (*S. aureus* ATCC 25923), souche gram-négatives (*E. coli* ATCC 25922) et une levure (*Candida albicans*) par la méthode Time-Kill en milieu liquide tel que décrite par Viljoen et al. [19][20] avec quelques modifications. Cette activité est déterminée par le suivie concentration bactérienne dans chaque tube après différent temps.

1 ml de suspension bactérienne de densité équivalente au standard 0,5 de Mac Ferland ( $10^6$  UFC/ml) est ajouté à 9 ml de bouillon Mueller Hinton stérile dans un erlenmeyer stériles en absence (témoin de croissance) ou en présence de couche mince et incubées en anaérobiose à 37°C pendant 24 h après 30 min de pré-diffusion à température ambiante sous l'exposition de la lumière. Par la suite, 100 µl de suspension sont prélevés à différents temps (12, 24, 36 et 48 heures) etensemencé dans un tube comportant 10 ml de bouillon nutritif. Après incubation les tubesensemencés à 37°C pendant 24 heures. On lit la densité optique de chaque tube et on détermine le nombre de colonies bactériennes (CFU) à l'aide d'un spectrophotomètre à 625 nm pour étudier l'effet des couches minces sur les bactéries en fonction de temps. La figure II.14 explique toutes les étapes du protocole depuis la préparation du milieu bactérien jusqu'à l'activité antibactérienne des films minces.

Pour le *c. albicans* on a utilisé les mêmes conditions mais dans un milieu différent (milieu Saboureau) avec une incubation à 30°C. On lit la densité optique de chaque tube et on détermine le nombre de colonies fongique (CFU) à l'aide d'un spectrophotomètre à 530 nm pour étudier l'effet des couches minces sur la croissance de levure en fonction de temps.



**Figure II.14:** Les étapes du protocole depuis la préparation du milieu bactérien jusqu'à l'activité antibactérienne des films minces

## II.5 Reference

- [1] S. Hofmann, Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, X-ray photoelectron spectroscopy, (2013).
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis, Cengage learning, 2017.
- [4] C. Jin, Growth and Characterization of ZnO and ZnO-Based Alloys  $MgxZn_{1-x}O$  and  $MnxZn_{1-x}O$ , (2004).
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi*. 15 (1966) 627–637.
- [6] T. Tapalad, A. Neramittagapong, S. Neramittagapong, M. Boonmee, Degradation of Congo red dye by ozonation, *Chiang Mai J Sci*. 35 (2008) 63–68.
- [7] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [8] A. HENNI, Elaboration de films minces à base d'oxydes métalliques (ZnO) sur supports transparents et leurs applications en photovoltaïque, (2015).
- [9] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), (2012).
- [10] P. Tyagi, A.G. Vedeshwar, Grain size dependent optical band gap of CdI<sub>2</sub> films, *Bull. Mater. Sci*. 24 (2001) 297–300.
- [11] S. Varghese, M. Iype, E.J. Mathew, C.S. Menon, Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies, *Mater. Lett*. 56 (2002) 1078–1083.
- [12] C.M. Joseph, P.R. Binu, K. Shreekrishnakumar, C.S. Menon, Preparation and physical properties of CuPc substituted sodium borate glass matrix, *Mater. Lett*. 53 (2002) 326–328.
- [13] K.V. Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Modeling the mechanism involved during

- the sorption of methylene blue onto fly ash, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 14–21.
- [14] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues, *Brazilian J. Chem. Eng.* 25 (2008) 143–151.
- [15] G. Crini, E. Lichtfouse, Wastewater treatment: an overview, *Green Adsorbents Pollut. Remov.* (2018) 1–21.
- [16] C. Lalhriatpuia, Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions using nanopillars-TiO<sub>2</sub> thin films: Batch reactor studies, *Sci Vis.* 18 (2018) 81–91.
- [17] G.L. Pessini, B.P. Dias Filho, C.V. Nakamura, D.A.G. Cortez, Antibacterial activity of extracts and neolignans from *Piper regnellii* (Miq.) C. DC. var. *pallescens* (C. DC.) Yunck, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz.* 98 (2003) 1115–1120.
- [18] M.A. Pfaller, L.A. Herwaldt, Laboratory, clinical, and epidemiological aspects of coagulase-negative staphylococci, *Clin. Microbiol. Rev.* 1 (1988) 281–299.
- [19] A. Viljoen, S. Van Vuuren, E. Ernst, M. Klepser, B. Demirci, H. Başer, B.-E. Van Wyk, *Osmitopsis asteriscoides* (Asteraceae)-the antimicrobial activity and essential oil composition of a Cape-Dutch remedy, *J. Ethnopharmacol.* 88 (2003) 137–143.
- [20] F. Fenniche, A. Henni, Y. Khane, D. Aouf, N. Harfouche, S. Bensalem, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Wrapped Polyaniline Nanorods for Improved Photocatalytic and Antibacterial Activities, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022) 1–15.

## ***Chapitre III. Élaboration et caractérisations***

---

*Ce chapitre décrira les caractéristiques structurales et morphologiques de la surface des couches minces : ZnS, PbS et ZnS/PbS déposées par la méthode du spin-coating sur des substrats en verre, à l'aide d'une solution aqueuse.*



### III.1 Elaboration des couches minces

Les couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS, sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du substrat a été fait au vu des propriétés optiques et électriques du verre, et même pour des raisons économiques, afin d'améliorer les propriétés des couches en utilisant des substrats monocristallins (une bonne adhérence, une bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) [1].

Tous les matériaux utilisés dans cette étude ont une bonne qualité analytique (99 % de pureté). Les films de ZnS et PbS ont été déposés sur des substrats en verre par spin-coating à partir des différentes solutions préparées. La solution de ZnS a été préparée en mélangeant 0,3 M de nitrate de zinc et 0,6 M de thiourée dans une solution de l'isopropanol/eau déminéralisée (80/20 %, v/v). La solution de PbS a été préparée en dissolvant 0,1 M d'acétate de plomb et 0,1 M de la thiourée dans le méthanol. Pour éviter la précipitation à température ambiante, quelques gouttes d'acide acétique ont été ajoutées à la solution.

Les substrats en verres utilisés de taille 20 mm×20 mm x2 mm ont été soigneusement nettoyés. Pour le revêtement, un substrat a été monté sur le mandrin du spin-coater. Environ 50 µL de chaque solution a été déposé avec une micropipette au centre du substrat et le mandrin a été tourné à 2000 tr/min pendant 30 s. Les films ensuite ont été séchés pendant 10 minutes à 100°C pour éliminer le solvant. L'ensemble du processus, du revêtement au séchage, a été effectué cinq fois (Figure III.1). Des films ZnS d'une couleur blanche et des films PbS d'une couleur brun brillant ont été obtenus. Par la suite, nous avons entamé un recuit dans un four à moufle sous une température de 250 C°.

Le traitement thermique est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [2].

Pour les matériaux PbS, ZnS et PbS/ZnS nous avons suivi la même procédure pour la préparation des substrats.

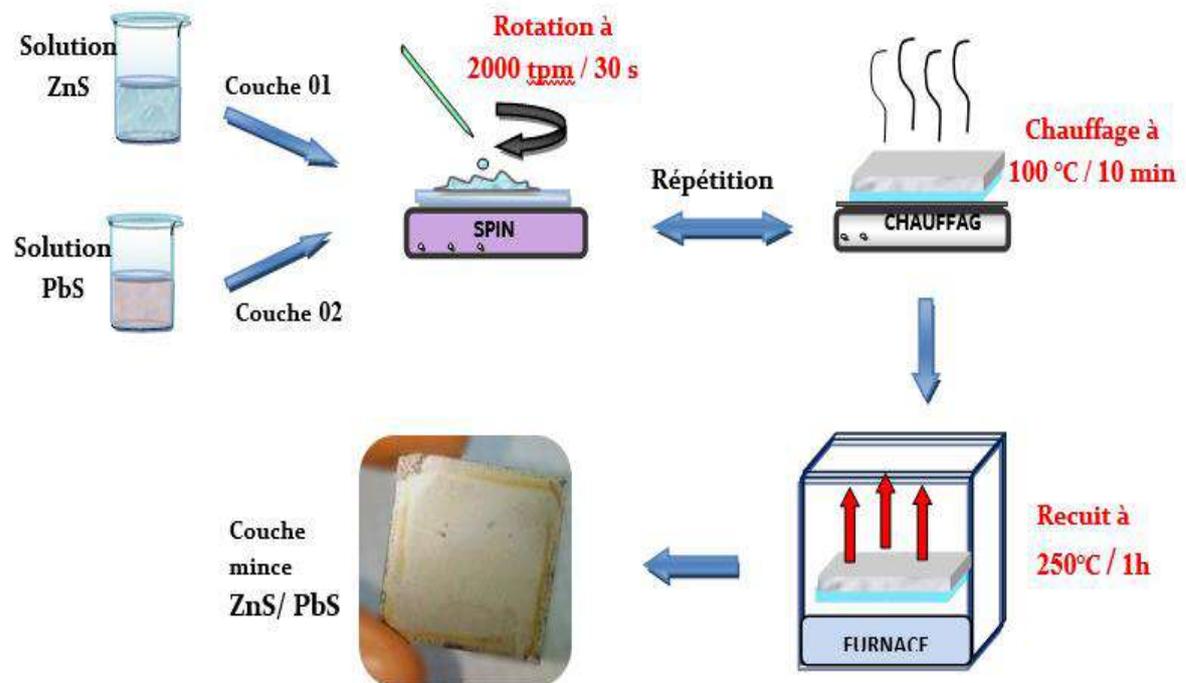
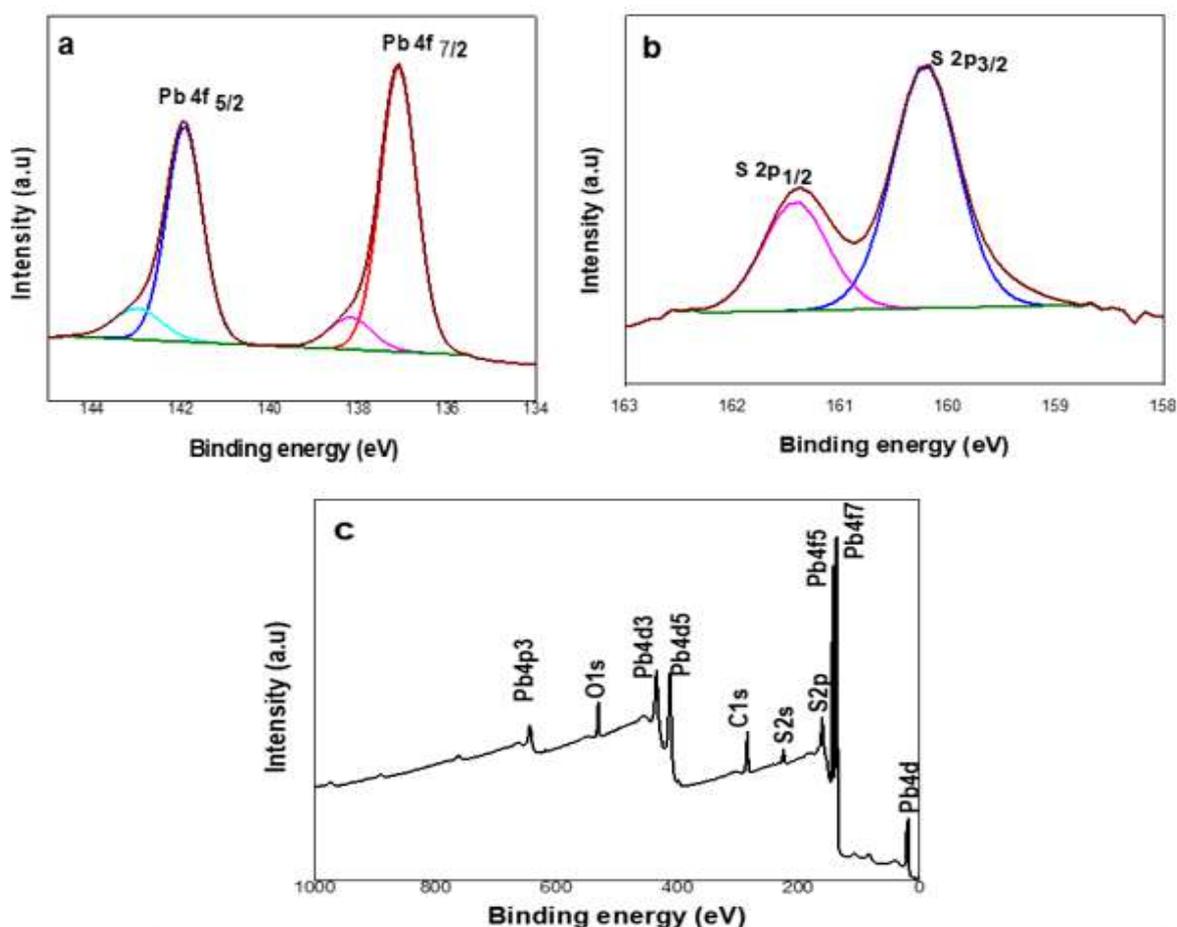


Figure III.1: *Déposition des couches mince par spin coating.*

### III.2 Etude de la composition des couches ZnS, PbS et ZnS/PbS

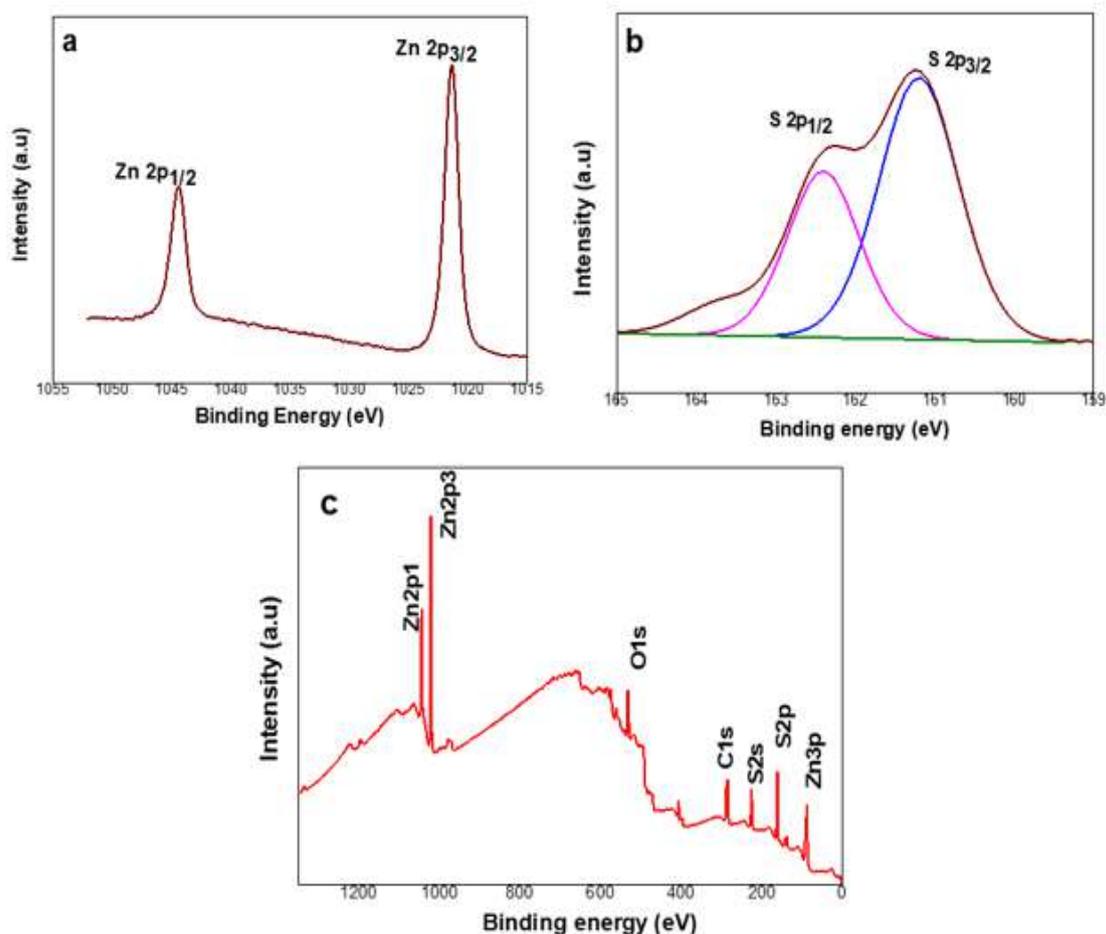
Pour mieux comprendre la composition de surface des photocatalyseurs ZnS/PbS, des études de spectroscopie photo électronique à rayons X ont été réalisées sur les couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS élaborées. Les spectres de photoélectrons étroits du film de PbS présenté dans la figure III.2 (a) montre des pics à 137,6 et 142,4 eV attribués aux énergies de liaison de Pb 4f  $_{7/2}$  et Pb 4f  $_{5/2}$ , ce qu'il est en bon accord avec les données mentionnées dans la littérature [3]. Les spectres s 2p illustré dans la figure III.2 (b) décomposés comprennent quatre pics centrés à 160,7 et 161,8 , 167 et 170 eV. Le pic à 160,7 eV correspond à S<sup>2-</sup> dans PbS, celui à 161,8 est attribué à S-O et/ou S-C et/ou C-H [4,5]. Les spectres s2p présentent de grands déplacements chimiques et les pics observés entre 167 et 170 eV peuvent être attribués à des espèces oxydées telles que le sulfate et le sulfite [3,4].



**Figure III.2:** . Analyse des spectres XPS des couches minces de PbS, (a) Pb 4f, (b) S 2p et (c) spectre d'étude globale d'une couche mince de PbS

D'après la figure III.2 (b), on observe la présence d'un pic C 1s a 284,98 eV et un autre pic O 1s a 531,52 eV, qu'il sont d'après la littérature [6,7] due au certains résidus adsorbés à la surface du film est confirmée par la détection.

La figure III.3 (a) révèle les spectres XPS du noyau Zn 2p et du noyau S 2p. Les énergies de liaison de Zn 2p<sub>1/2</sub> et Zn 2p<sub>3/2</sub> pour le produit ont été observées à environ 1045,0 et 1022,1 eV, ce qui montre un bon accord avec la littérature [6]. Pour les figures III.3 (b), les énergies de liaison de s 2p<sub>3/2</sub> et s 2p<sub>1/2</sub> sont respectivement 161,6 et 162,7 eV. Ces valeurs sont également cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour le ZnS [8]. Les autres petits pics observés entre 167 et 170 eV, d'après la littérature, sont probablement dus au sulfite ou au sulfate [6].

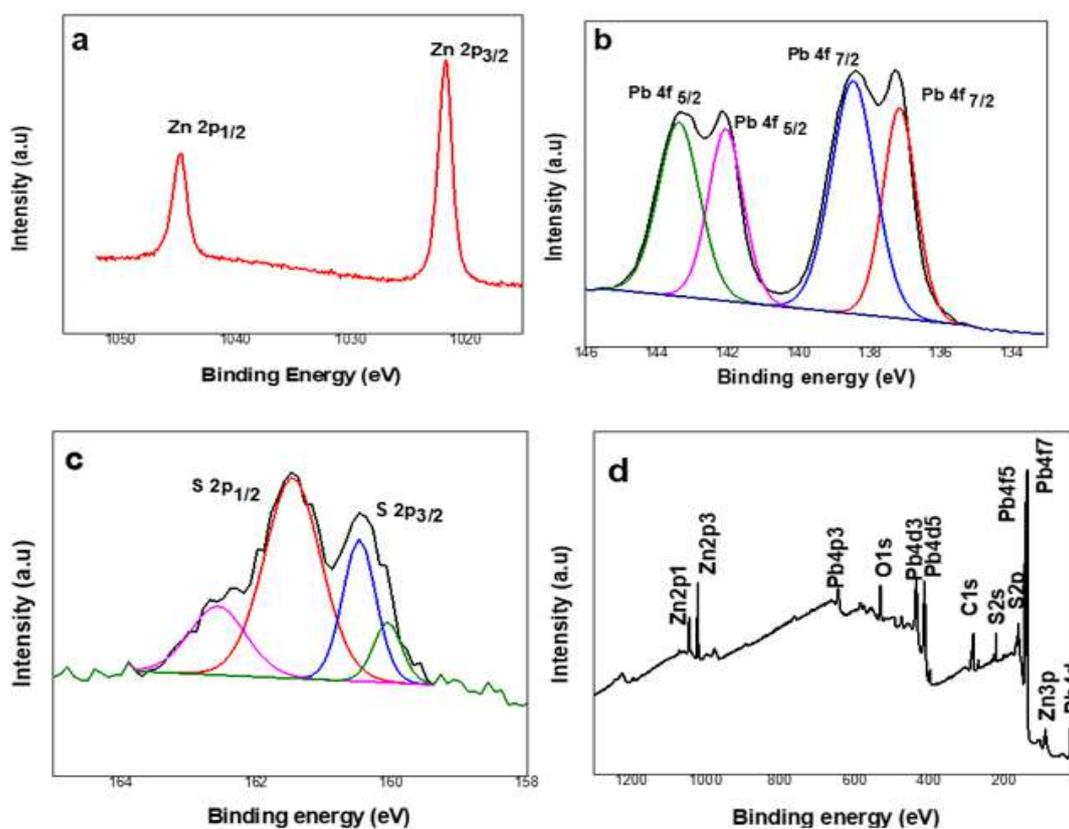


**Figure III.3:** Analyse des spectres XPS d'une couche mince de ZnS, (a) Zn 2p, (b) S 2 p et (c) spectre global de ZnS.

Sur la figure III.3 (c), une présence de certains résidus adsorbés à la surface du film est confirmée par la détection de C 1s (284,98 eV) et O 1s (531,52 eV) [7,9].

Les résultats XPS de la figure III.4 (d) indiquent la formation de l'hétérojonction n-ZnS/p-PbS. Les spectres Zn 2p des couches minces de ZnS sont illustrés à la figure III.4 (a). Les spectres Zn 2p des films de ZnS sont assez similaires à ceux précédemment décrits dans la littérature [10], et les pics de ZnS centrés à 1044 et 1023 eV sont attribués respectivement à Zn 2p<sub>1/2</sub> et Zn 2p<sub>3/2</sub>.

Le spectre Pb 4f de la couche mince de p-PbS illustré à la figure III.4 (b) a été déconvolué en deux pics attribués aux énergies de liaison de Pb 4f<sub>7/2</sub> et Pb 4f<sub>5/2</sub>. Les spectres s 2p de l'hétérojonction n-ZnS/p-PbS sont présentés sur la figure III.4 (c); les deux composantes de s 2p à 161,6 et 162,8 eV sont respectivement attribuées à s 2p<sub>3/2</sub> et s 2p<sub>1/2</sub>. Ces résultats sont également cohérents avec ceux publiés dans la littérature [6].

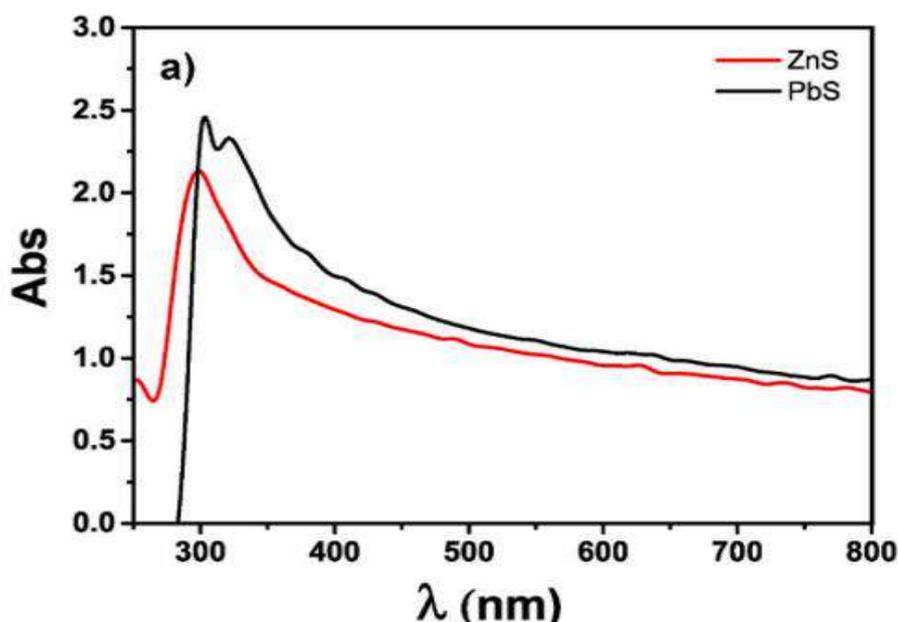


**Figure III.4:** Analyse des spectres XPS du film mince ZnS/PbS, (a) Zn 2p, (b) Pb 4f, (c) S 2p et (d) spectre global d'hétérojonction ZnS/PbS.

Les pics C 1s et O 1s de la figure III.4 (d) à 283,88 eV et 528,35 eV respectivement, sont probablement due à la contamination de surface [7,9].

### III.3 Propriété optique

Dans cette section nous étudions par spectroscopie optique les propriétés optiques des réseaux des couches minces de ZnS, PbS obtenues. Les spectres d'absorptions des échantillons sont présentés dans la figure III.5a, dans la plage de longueurs d'onde de 250 à 800 nm. De toute évidence, on peut voir que le ZnS présente une bande d'absorption dans la région UV entre 250 et 350 nm en raison de l'excitation de bande interdite intrinsèque et cela a été conclu dans plusieurs recherches avancées [11,12].



**Figure III.5:** Les spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnS, PbS.

Cependant, pour les films PbS, l'absorption se déplace vers la région UV entre 300 et 400 nm. La capacité d'adsorption améliorée est responsable de l'amélioration de l'efficacité d'utilisation de la lumière visible et entraîne par conséquent une amélioration de l'efficacité de la photodégradation induite par la lumière visible [13].

Les spectres d'absorption optique de ces films ont été exploités pour évaluer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et l'énergie de gap ( $E_g$ ). L'absorption fondamentale, qui

correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction [14], a été utilisée pour déterminer la nature et l'énergie de la bande interdite.

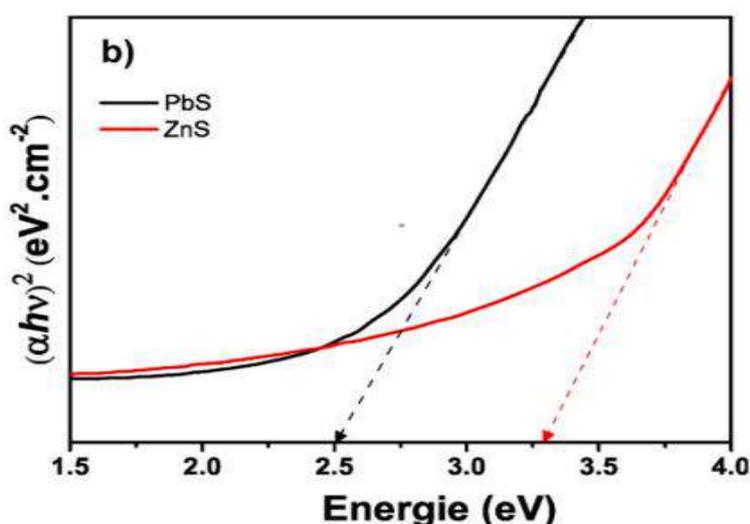
La bande interdite des couches minces déposées a été obtenue à partir de la relation de Tauc [15]. Cette équation (Eq. III.1) donne la relation entre le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et la bande interdite optique du semi-conducteur :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad \text{Eq.III.1}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $E_g$  est la bande interdite optique et  $A$  est la constante qui est liée aux masses efficaces associées à la bande de valence et à la bande de conduction.

Pour déterminer les transitions possibles, des courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  ont été tracées. Les énergies de bande interdite correspondantes ont été obtenues en extrapolant la partie droite du graphique sur l'axe  $h\nu$  à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Comme il est montré dans la figure III.6(b), la valeur de  $E_g$  obtenue pour les couches minces de ZnS et de PbS est 3,4 eV et 2,5 eV, respectivement. Les  $E_g$  estimés sont en bon accord avec les rapports antérieurs de Ghezali et al. [16], Paulraj et al. [17] et D. Vankhade et al. [18].

La bande interdite des films nanocristallins dépend de l'épaisseur des couches minces, car elles augmentent progressivement à mesure que l'épaisseur diminue progressivement [19].



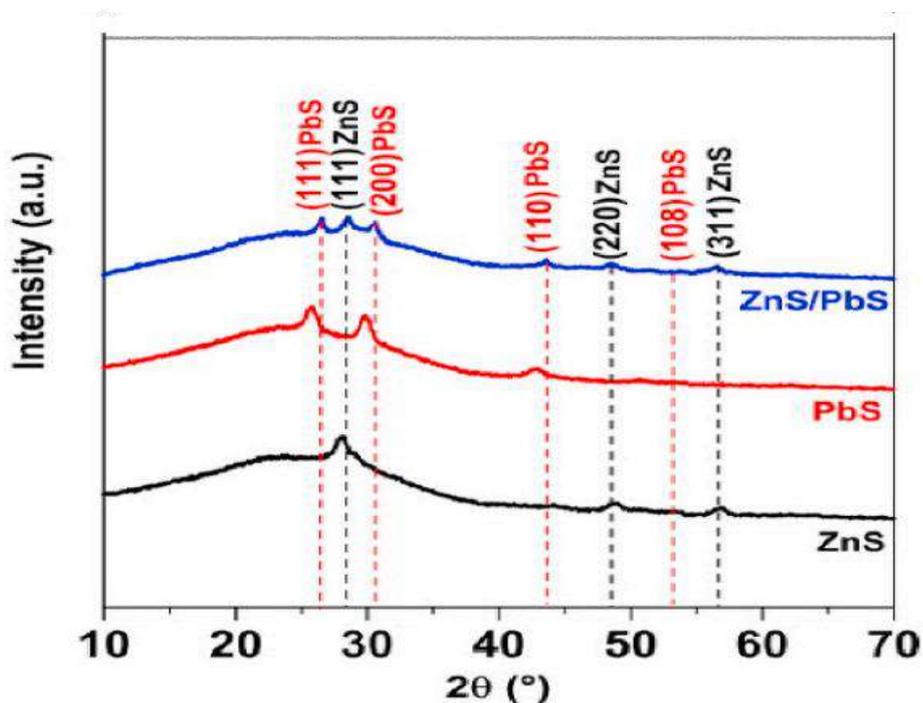
**Figure III.6:** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des couches minces de ZnS et PbS.

### III.4 Propriétés structurales

La figure III.7 illustre les diagrammes DRX des films minces ZnS, PbS et ZnS/PbS. Les pics de diffraction aux valeurs  $2\theta$  de  $28,05^\circ$ ,  $48,85^\circ$  et  $56,76^\circ$  correspondent bien aux plans cristallins (111), (220) et (311) du ZnS cubique, respectivement.

L'élargissement substantiel des pics de diffraction pourrait être dû à la taille minuscule des cristallites de ZnS [20]. Pour les films minces de PbS, les pics avec des valeurs  $2\theta$  de  $25,74^\circ$ ,  $29,89^\circ$  et  $42,97^\circ$  correspondent aux plans cristallins (111), (200) et (220) de la structure cubique à faces centrées de PbS et des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [9,21,22]

Le spectre DRX de ZnS/PbS montre à la fois des pics de ZnS et de PbS. Ainsi, on observe que les pics de PbS ont une intensité légèrement supérieure à celle de ZnS, et aucun autre pic intense supplémentaire n'a été observé.



**Figure III.7:** Les diagrammes (DRX) des couches minces de ZnS, PbS et ZnS/PbS.

Afin de mieux exploiter des spectres de diffraction des rayons X (DRX) des films obtenus, nous avons sélectionné les pics les plus intenses dans les spectres pour déterminer les différents paramètres de cristallinité : orientation préférentielle (hkl), la taille des grains

"D", le nombre de cristallites "N" par unité de surface, la densité des dislocations "δ" et les contraintes "ε" dans les films de PbS, ZnS, ZnS/PbS.

Ces paramètres ont été calculées à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic indexé en utilisant les formules suivantes [23,24]:

la formule de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq.III.2}$$

la formule de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq.III.3}$$

la formule de contrainte:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{Eq.III.4}$$

Où :

**D** : la taille des cristallites.

**K** : le facteur de corrélation (0,94).

**λ** : la longueur d'onde des rayons X du rayonnement CuKα (1,5418 Å).

**β** : l'élargissement de la raie à FWHM,

**θ** : l'angle de diffraction de Bragg.

**d** : la diffraction de la lumière de particules.

**ξ** : les contraintes des couches mince (Strain en Anglais).

**hkl** : plans cristallins.

Sur le tableau III.1 les valeurs obtenues des diffractions des plans sont regroupées, à savoir : les tailles moyennes des cristallites et les valeurs des contraintes des films ZnS, PbS et ZnS/PbS

**Tableau III.1:** Taille et contrainte des cristallites de ZnS, PbS et PbS/ZnS.

Echantillons	hkl	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	D (nm)	$\xi \times 10^{-3}$
ZnS	111	27,8	0,43	18,80	1,82
PbS	111	25,87	1,29	6,51	5,52
ZnS/PbS	111	26,39	1,32	6,48	5,59

La taille des cristallites du film de ZnS pur est supérieure à la taille des cristallites du PbS, calculée à partir de l'élargissement des pics XRD les plus intenses (111) et rapportée dans le tableau III.1. Ce tableau montre que les tailles moyennes des cristallites se sont avérées être d'environ 18,80 nm pour ZnS qu'ils sont similaires à ceux obtenues par Abdallah, B. *et al* [25]. Pour PbS, la valeur de D est d'environ 6,51 nm, qu'est similaire à résultats obtenues par D.Vankhade, *et al.* [26] et O.A. Carrasco-Jaim *et al.* [27].

Des études antérieures ont démontré l'effet du degré de cristallinité, des diamètres et des formes sur les performances du photocatalyseur [15,28]. Nandiyanto *et al.* [8] et O.A. Carrasco-Jaim *et al.* [27] ont confirmé que l'activité photocatalytique change avec le changement de taille cristalline, et a démontré que la plus grande taille de cristallite a une forte corrélation avec l'amélioration du processus catalytique.

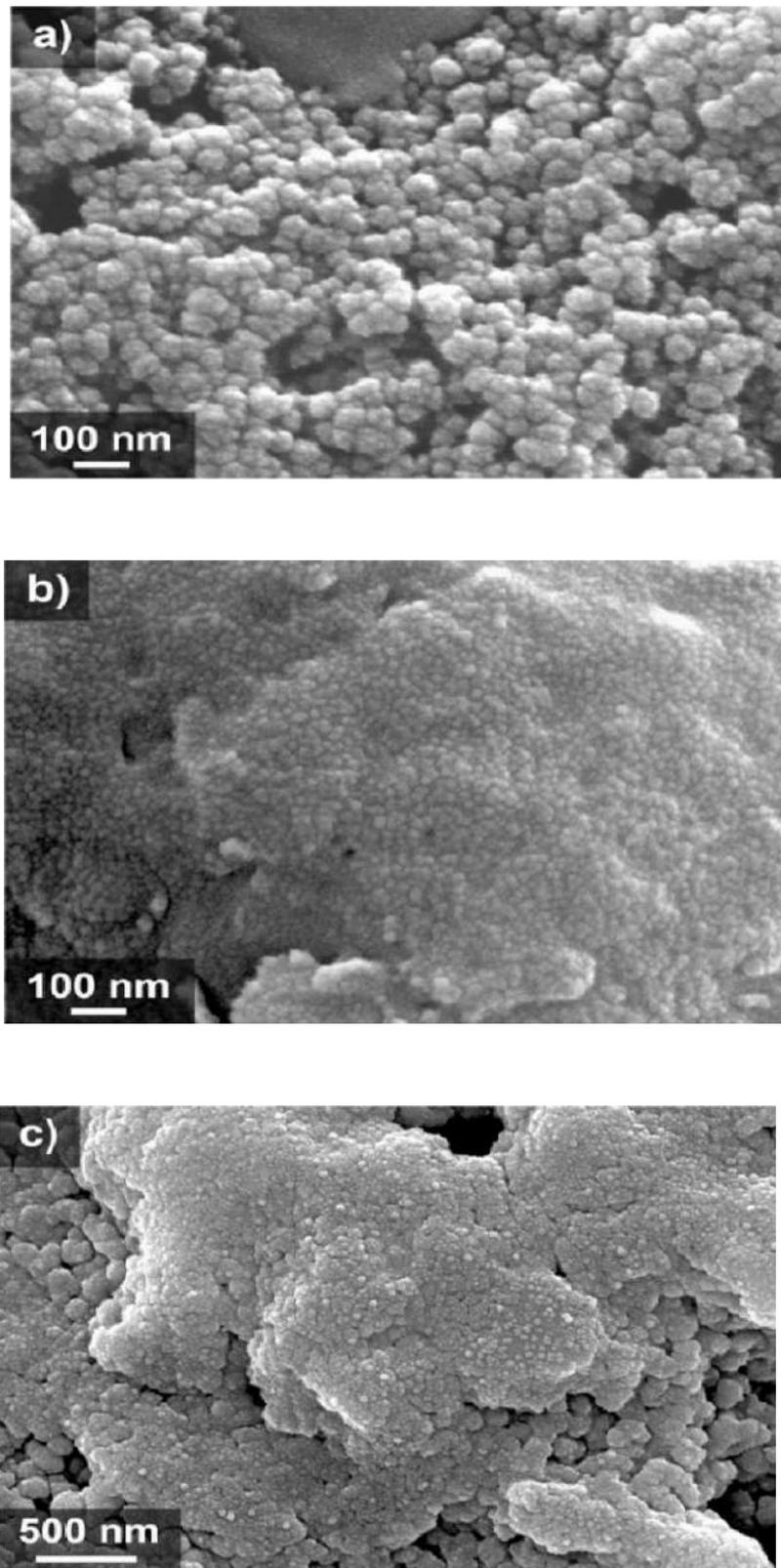
D'après les résultats obtenus, une faible contrainte est observée entre la couche de ZnS et le substrat ( $5,52 \times 10^{-3}$ ). Ainsi, une faible variation de la valeur de contrainte ( $5,59 \times 10^{-3}$ ) après le dépôt de PbS sur ZnS est obtenue dans un film multicouche.

### III.5 Propriétés morphologiques

Les surfaces de nos couches minces ZnS, PbS et ZnS/PbS sont caractérisées par microscopie électronique à balayage. L'observation de nos couches minces avec le MEB nous a permis à la fois de vérifier l'homogénéité des couches élaborées, ainsi, la forme et la taille des grains.

La figure III.8 (a-c) présente les images de la surface des couches minces du ZnS, PbS, et ZnS/PbS, respectivement, obtenues par la microscopie électronique à balayage à l'effet de champ. D'après les résultats obtenus, on remarque une différence dans la morphologie de la surface entre ZnS et PbS. Comme on peut le voir sur l'image MEB (a) et (b) qui sont présentes dans la figure III.8, la surface du film mince de PbS est homogène mais la taille des grains est plus petite que celle du ZnS, ce qui indique que toutes les particules sont agglomérées avec une morphologie plus ou moins sphérique et une taille moyenne plus petite que celle du ZnS. Pour tous les échantillons, cela suggère une distribution plutôt cohérente des composants sur le substrat de verre. La taille moyenne des grains de ZnS est d'environ 30 nm, comme la montre la figure III(a).

Lorsqu'un film de PbS est déposé sur un film de ZnS comme la montre la Figure III(c), la rugosité superficielle peut être plus importante. Certains rapports ont montré que la rugosité superficielle favorise l'activité photocatalytique en raison de la formation de sites plus actifs [29,30]. Il est bien connu que la croissance d'un film mince dépend fortement des caractéristiques de surface du substrat [31]. Ainsi, il est probable que lors de la croissance du film mince, une interface amorphe se forme entre les films minces de PbS et de ZnS en raison de la différence entre les structures cristallines [32]



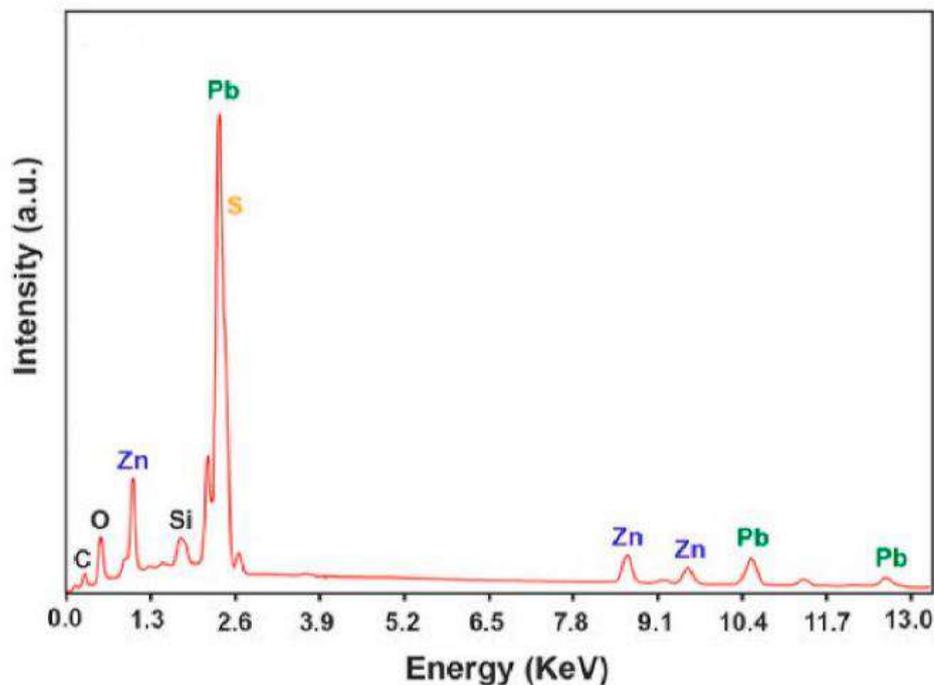
**Figure III.8:** Images MEB de (a) ZnS, (b) PbS, et (c) films minces ZnS/PbS.

Afin de confirmer la composition de notre film ZnS/PbS nous avons eu recours à l'analyse par la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé a telle analyse.

Cependant, nous avons rapporté sur la Figure III.9, des spectres EDX typiques obtenus pour nos films. Comme on peut le voir, dans les spectres EDX on retrouve les différents constituants du film ZnS/PbS en l'occurrence le Pb, le Zn et de S. Les autres éléments (O, C et Si) devraient être le résultat d'une contamination de surface provenant de l'atmosphère et du substrat en verre, qui sont difficiles à éviter pendant la préparation de l'échantillon [33].

Les pics relatifs au S sont faibles par rapport au Pb et Zn ce qui explique selon littérature[34–36] que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat.

De plus, l'intensité du pic du Pb est supérieure à celle du Zn. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le Pb est déposé sur le Zn, ce qui rend le signal du Zn difficile à détecter [37].



**Figure III.9:** Analyse EDX du film mince ZnS/PbS.

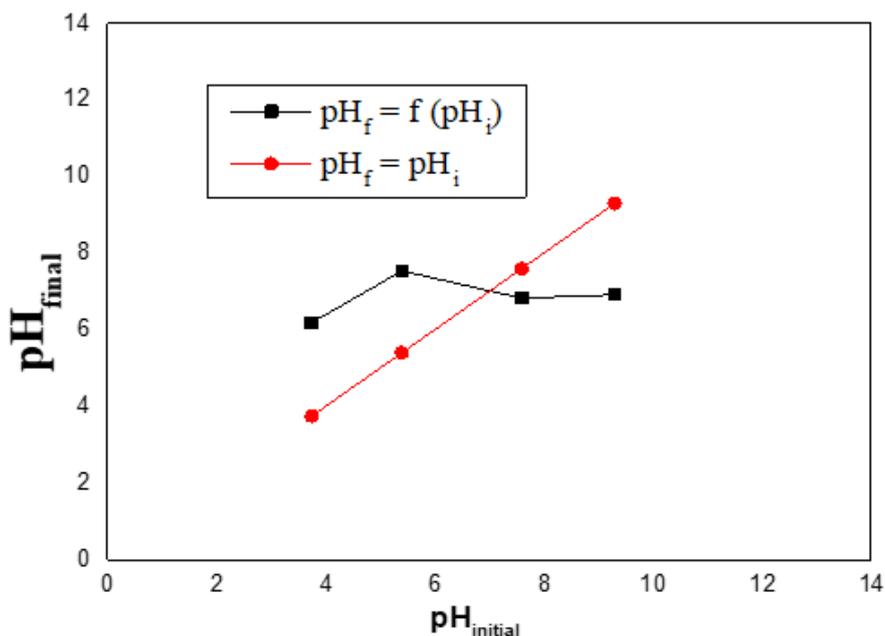
### III.6 Détermination de point de charge zéro (pH pzc)

La valeur  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point auquel la surfaces de couche mince ZnS/PbS ne contribuent pas au pH de la solution [38].

- a  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la couche ZnS/PbS est chargé positivement et donc favorisant l'adsorption de composé anionique.
- a  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la couche mince ZnS/PbS est chargé négativement, ce qui sera efficace pour l'adsorption d'espèces cationiques [39].

Le point de charge zéro  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est important pour déterminer l'effet du pH sur les catalyseurs.

Lorsque le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface du catalyseur est chargée négativement et les cations sont attirés vers elle, alors qu'elle est chargée positivement et les cations sont repoussés lorsque le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ . Comme la montre la Figure III.10 le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  du film mince ZnS/PbS est d'environ 6,8. Cette valeur indique le caractère acide du substrat. Ainsi, le film mince favorisera la dégradation photocatalytique des colorants choisis dans la suite de notre travail à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ . D'après les résultats, la surface était chargée positivement, et la performance photocatalytique de n-ZnS/p-PbS était plus élevée à des valeurs de pH inférieures au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .



**Figure III.10:** Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du film mince ZnS/PbS.

### III.7 Références

- [1] E. Acosta, Thin Films/Properties and Applications, in: Thin Film., IntechOpen, 2021.
- [2] M. Maache, Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel, (2014).
- [3] Z.K. Heiba, M.B. Mohamed, A.M. El-naggar, A. Badawi, H. Elshimy, Structural and the optical characteristics of PbS<sub>x</sub> thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 23270–23281.
- [4] S.J.O. Hardman, D.M. Graham, S.K. Stubbs, B.F. Spencer, E.A. Seddon, H.-T. Fung, S. Gardonio, F. Sirotti, M.G. Silly, J. Akhtar, Electronic and surface properties of PbS nanoparticles exhibiting efficient multiple exciton generation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20275–20283.
- [5] L. V Yashina, A.S. Zyubin, R. Püttner, T.S. Zyubina, V.S. Neudachina, P. Stojanov, J. Riley, S.N. Dedyulin, M.M. Brzhezinskaya, V.I. Shtanov, The oxidation of the PbS (001) surface with O<sub>2</sub> and air studied with photoelectron spectroscopy and ab initio modeling, *Surf. Sci.* 605 (2011) 473–482.
- [6] Y.-C. Liang, C.-C. Wang, Surface crystal feature-dependent photoactivity of ZnO–ZnS composite rods via hydrothermal sulfidation, *RSC Adv.* 8 (2018) 5063–5070.
- [7] J. Yan, J. Hu, R. Yang, Z. Zhang, W. Zhao, Innovative nanofibrillated cellulose from rice straw as dietary fiber for enhanced health benefits prepared by a green and scale production method, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 3481–3492.
- [8] A. Jrad, M. Naouai, S. Ammar, N. Turki-Kamoun, Investigation of molybdenum dopant effect on ZnS thin films: Chemical composition, structural, morphological, optical and luminescence surveys, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 130 (2021) 105825.
- [9] J. Patel, F. Mighri, A. Ajji, D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, Spin-coating deposition of PbS and CdS thin films for solar cell application, *Appl. Phys. A.* 117 (2014) 1791–1799.
- [10] D. Aouf, A. Henni, D. Selloum, Y. Khane, F. Fenniche, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, N. Dizge, Facile preparation and characterization of nanostructured ZnS/PbS heterojunction thin films for enhanced microbial inhibition and photocatalytic degradation, *Mater. Chem. Phys.* 295 (2023) 127059.

- [11] G. Selvan, R. Thiagarajan, Structural, Optical, Luminescent and Magnetic Properties of Spray Deposited ZnS, ZnS: Mn and ZnS: Cu Thin Films, *Indian J. Sci. Technol.* 12 (2019) 40.
- [12] M. Balachander, M. Saroja, M. Venkatalachalam, V. Kumar, S. Shankar, Structural and Optical Properties of Zinc Sulfide Thin film prepared by sol-gel Spin Coating method, *Int. J. Chem Concepts.* 2 (2016) 65–69.
- [13] N. Rahimzadeh, F.E. Ghodsi, J. Mazloom, Effects of starting precursor ratio on optoelectrical properties and blue emission of nanostructured C-ZnS thin films prepared by spin coating, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 1107–1116.
- [14] Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C–H bonds under ambient conditions, *Chem. Sci.* 3 (2012) 2812–2822.
- [15] D. Li, H. Song, X. Meng, T. Shen, J. Sun, W. Han, X. Wang, Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO<sub>2</sub>, *Nanomaterials.* 10 (2020) 546.
- [16] K. Ghezali, L. Mentar, B. Boudine, A. Azizi, Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties, *J. Electroanal. Chem.* 794 (2017) 212–220.
- [17] K. Paulraj, S. Ramaswamy, I.S. Yahia, A.M. Alshehri, H.H. Somoily, H.-S. Kim, A. Kathalingam, Praseodymium doped PbS thin films for optoelectronic applications prepared by nebulizer spray pyrolysis, *Appl. Phys. A.* 126 (2020) 1–10.
- [18] D. Vankhade, T.K. Chaudhuri, Electrical and photo-electrical properties of spin-coated nanocrystalline PbS thin films evaluated using thermoelectric effect, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 175107.
- [19] S.K. Pahari, P. Pal, D.N. Srivastava, S.C. Ghosh, A.B. Panda, Efficient photocatalytic selective nitro-reduction and C–H bond oxidation over ultrathin sheet mediated CdS flowers, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10322–10325.
- [20] S.-T. Tai, Y.-S. Tsai, Y.S. Wu, J.-J. Wang, H. Chen, Material characterizations of ZnO/ZnS core-shell structures on glass substrate, *Results Phys.* 15 (2019) 102703.

- [21] H. Moreno-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS solar cells, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 2287–2295.
- [22] A.H. Souici, N. Kechouche, J.A. Delaire, H. Remita, A. Etcheberry, M. Mostafavi, Structural and optical properties of PbS nanoparticles synthesized by the radiolytic method, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8050–8057.
- [23] Y. Khane, K. Benouis, S. Albukhaty, G.M. Sulaiman, M.M. Abomughaid, A. Al Ali, D. Aouf, F. Fenniche, S. Khane, W. Chaibi, Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous Citrus limon zest extract: Characterization and evaluation of their antioxidant and antimicrobial properties, *Nanomaterials*. 12 (2022) 2013.
- [24] P. Samarasekara, P. Karunarathna, B. Bandaranayake, J.S.T. Wickramasinghe, C.A.N. Fernando, Spin coated multilayered CuO/ZnO films with high output power under irradiation, *Mater. Res. Express*. 6 (2018) 36415.
- [25] Z.K. Heiba, A.A. Albassam, M.B. Mohamed, Effect of Zn/S non-stoichiometric ratio on the structural, optical and electronic properties of nano-ZnS, *Appl. Phys. A*. 126 (2020) 1–13.
- [26] G. Mano, S. Harinee, S. Sridhar, M. Ashok, A. Viswanathan, Microwave assisted synthesis of ZnO-PbS heterojunction for degradation of organic pollutants under visible light, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–14.
- [27] O.A. Carrasco-Jaim, O. Ceballos-Sanchez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, C. Gómez-Solís, Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic hydrogen production, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 347 (2017) 98–104.
- [28] S.J. Armaković, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, S. Armaković, A. Golubović, B. Babić, B.F. Abramović, Efficiency of La-doped TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of  $\beta$ -blockers, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 5355–5369.
- [29] C.M. Firdaus, M.S.B.S. Rizam, M. Rusop, S.R. Hidayah, Characterization of ZnO and ZnO: TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique, *Procedia Eng.* 41 (2012) 1367–1373.

- [30] C.M. Malengreaux, G.M.-L. Léonard, S.L. Pirard, I. Cimieri, S.D. Lambert, J.R. Bartlett, B. Heinrichs, How to modify the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 537–548.
- [31] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, Nucleation and growth of thin films, in: *Surf. Mobilities Solid Mater.*, Springer, 1983: pp. 341–404.
- [32] A. V Emeline, X. Zhang, M. Jin, T. Murakami, A. Fujishima, Spectral dependences of the activity and selectivity of N-doped TiO<sub>2</sub> in photodegradation of phenols, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 207 (2009) 13–19.
- [33] F. Fenniche, A. Henni, Y. Khane, D. Aouf, N. Harfouche, S. Bensalem, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Wrapped Polyaniline Nanorods for Improved Photocatalytic and Antibacterial Activities, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022) 1–15.
- [34] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernede, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 175–179.
- [35] Z. Limei, X.U.E. Yuzhi, L.I. Jianfeng, Study on ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) S76–S79.
- [36] F. Göde, C. Gümüş, M. Zor, Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, *J. Cryst. Growth.* 299 (2007) 136–141.
- [37] B. Assfour, B. Abadllah, M. Kakhia, Synthesis and Characterization of ZnS/PbS Quantum Dots Nanorods Array Heterostructure, *Aerosol Sci. Eng.* (2022) 1–8.
- [38] L. Giraldo-Gutiérrez, J.C. Moreno-Piraján, Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 81 (2008) 278–284.
- [39] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 159–175.

## ***Chapitre IV. Applications Photocatalytique et Antibactérien***

---

*Dans ce chapitre, nous avons choisis deux applications pour valoriser nos films minces  
ZnS/PbS : photodégradation des colorants organiques et effets antibactériens et antifongiques*

## IV.1 Dégradation photocatalytique

La croissance de l'industrie et de la population en développement devrait aggraver les ressources en eau municipales et naturelles. En particulier, les colorants textiles sont l'un des principaux polluants des eaux souterraines et de surface, et ils sont l'une des substances qui menacent la vie aquatiques [1]. Le colorant triphénylméthane (vert malachite, VM), qui est une molécule organique cancérigène, est encore utilisé illégalement à diverses fins, notamment en aquaculture comme fongicide sur les larves et les poissons juvéniles, comme parasiticide dans l'alimentation, le textile et d'autres industries [2].

Le traitement de l'eau par photocatalyseur est l'une des techniques les plus utilisées dans la littérature. Divers semi-conducteurs ont été utilisés comme photocatalyseur et parmi les différents photocatalyseur semi-conducteurs on trouve que les semi-conducteurs à base de sulfures (PbS, ZnS, CdS, CuS, ...) ont attiré une attention considérable en raison de leurs large plage d'absorption de la lumière et de leurs position de bande de conduction plus élevée par rapport aux oxydes métalliques [3].

### IV.1.1 Activité photocatalytique de ZnS/PbS

Les activités photocatalytique ont été étudiées en examinant la photodégradation des colorants vert malachite (VM), bleu de méthylène (MB), rouge Congo (RG) et méthyl orange (MO). Le film mince de ZnS/PbS a été plongé dans les solutions de colorant. Une solution mère de  $10^{-5}$  M de colorant vert malachite a été préparée, et une plage de concentration de  $8,6 \times 10^{-3}$  à  $50,1 \times 10^{-3}$  mM a été préparée à partir de la solution mère.

Le photocatalyseur/colorant a été placé dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption avant l'illumination. Le processus de dégradation photocatalytique a été réalisé sous irradiation solaire naturelle (flux solaire  $\sim 500$  Watt/m<sup>2</sup>). La concentration de colorants a été estimée après un intervalle de temps et l'efficacité a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq VI.1}$$

Pour les études de stabilité, après chaque cycle, les photocatalyseur ont été lavés à l'éthanol et séchés [4].

### IV.1.2 Paramètres de photodégradation

Plusieurs études ont rapporté l'importance du paramètre opérationnel, alors que le taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres opérationnels qui régissent la photodégradation des molécules organiques [5].

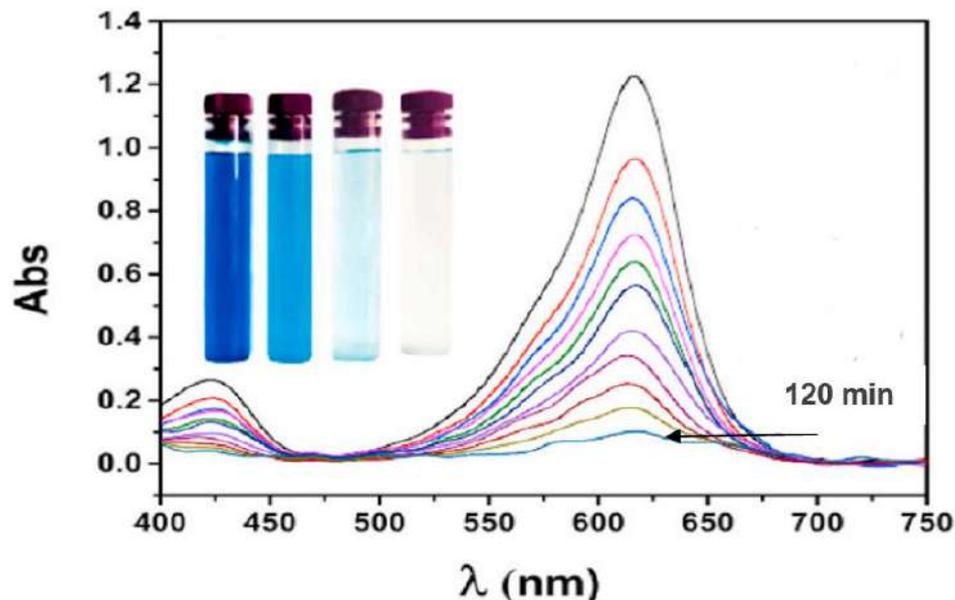
Des modestes progrès techniques ont été réalisés dans le développement d'une technologie photocatalytique pour une application industrielle pour le traitement des polluants. L'un des obstacles techniques à l'extension de la technologie photocatalytique est la présence d'un certain nombre de facteurs de système nécessitant des tests rapides. Au cours de la photocatalyse, certains facteurs peuvent affecter le milieu réactionnel et donc il faut contrôler l'efficacité de l'activité photocatalytique. Cela inclut le pH [6,7], la concentration initiale [8], la vitesse d'agitation, la réaction, le rendement lumineux et la distance entre les sources lumineuses et le milieu [9].

### IV.1.3 Effet du temps de contact

Tout d'abord, pour étudier l'activité photocatalytique de la dégradation du vert malachite (VM) et déterminer le temps d'équilibre, on mit en contact 10 ml de VM avec des substrats ZnS/PbS, la photodégradation a été étudiée à différents intervalles de temps (0-150 min) puis la concentration de VM est évalué à l'aide d'un spectromètre UV-vis. Avant d'exposer la suspension de colorant à l'irradiation, le processus d'adsorption a été effectué dans l'obscurité pendant 10 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption.

La Figure IV.1 montre l'activité photocatalytique de la dégradation du vert malachite (VM) avec un film mince de structure p-n hétérogène (ZnS/PbS). L'absorption UV-visible a été utilisée pour mesurer la fluctuation de la teneur en VM, une expérience en absence de photocatalyseur a été réalisée comme contrôle. Le colorant VM montre un processus rapide avant 60 min, ce qui peut être dû aux sites de liaison disponibles sur la surface du film mince. Le taux de dégradation diminue progressivement après 60 min et la photodégradation devient lente jusqu'à atteindre l'équilibre après 120 min.

D'après la littérature, nous avons constaté que le temps d'équilibre de la dégradation du vert malachite (VM) varie selon les conditions utilisées (concentration initiale, volume pH, surface de contact ...). Cependant, nous concluons que la valeur que nous avons trouvée est vérifiée par rapport à certaines recherches [10–12].



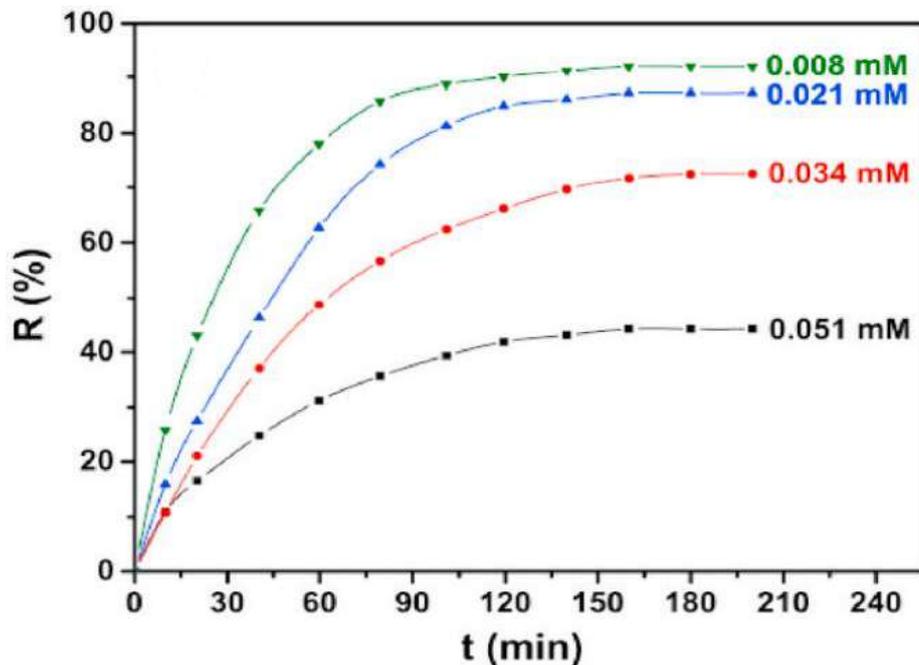
**Figure IV.1:** Spectres d'absorption en fonction du temps du colorant VM sous lumière simulée avec des films minces de ZnS/PbS pendant 150 min.

#### IV.1.4 Effet de la concentration

La concentration des colorants affecte les performances de dégradation photocatalytique des colorants. L'abondance et la nature des groupes fonctionnels présents dans un colorant affectent l'interaction entre le colorant et le substrat photocatalyseur [13]. Pour étudier l'effet de la concentration en VM sur la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique, la photodégradation a été contrôlée en augmentant la concentration initiale de colorant (Figure IV.2). Le taux de photodégradation des colorants organiques (R) en présence du photocatalyseur est de 92,01, 87,14, 69,01 et 44,19 % pour des concentrations de colorant de 0,008, 0,021, 0,034 et 0,051 mM, respectivement, après 120 min d'exposition à la lumière.

Nous pouvons voir sur les résultats de la figure IV.2 que R diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. L'augmentation de la concentration en colorant affecte l'efficacité de la dégradation, donc une grande quantité de colorant induit une atténuation des photons et réduit la quantité de photons atteignant la surface du catalyseur.

Les résultats de photodégradation du vert malachite sont similaires par rapport à la littérature. [13] [14] [15]



**Figure IV.2:** Taux de photodégradation (%) du VM à différentes concentrations.

On peut dire qu'avec une concentration croissante de VM, plus de molécules de VM seront adsorbées sur la surface de ZnS/PbS, donc la surface de contact entre les molécules d'oxygènes et l'accepteur d'électrons du photocatalyse est moins importante [7,8]. De plus, plus le VM s'absorbera, plus la lumière est nécessaire à la photocatalyse [8]. Par conséquent, l'efficacité de la photolyse est devenue plus faible [13].

#### IV.1.5 Effet du pH de la solution

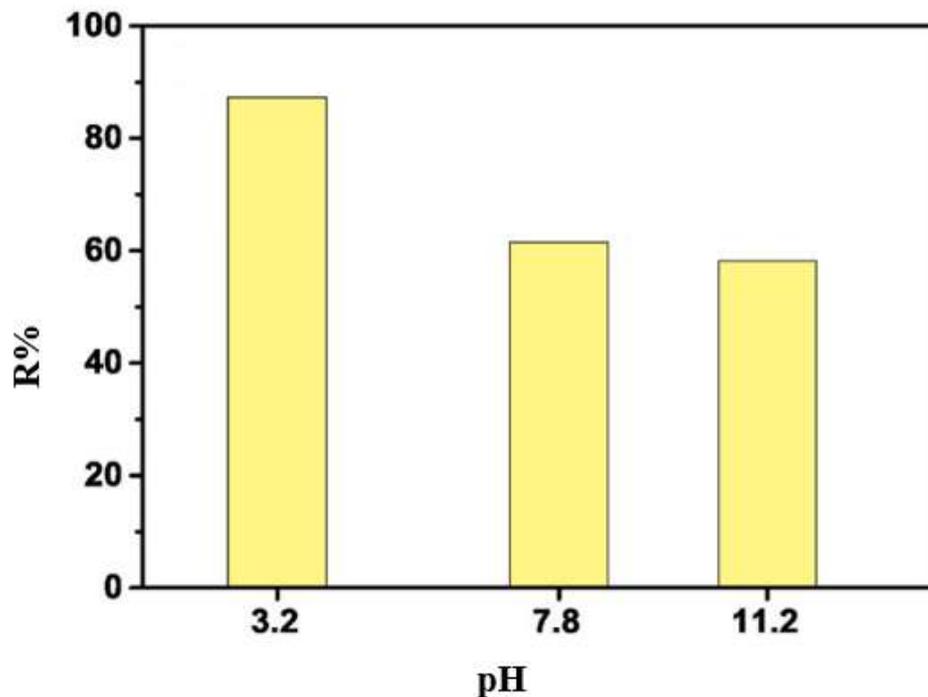
Le pH de la solution de colorant est également un facteur important qui affecte les performances de la photodégradation. Le pH de la solution de colorant affecte de manière significative les interactions électrostatiques entre le catalyseur, les molécules de colorant et les espèces oxygénées actives dans le processus de dégradation [16].

Le pH de la solution est ajusté entre 3,2 et 11,2 en ajoutant une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou de NaOH. Les résultats de la photodégradation du vert malachite par les films minces ZnS/PbS sont illustrés dans la figure IV.5.

Nous observons que le pH exerce une influence majeure sur la dégradation du vert malachite. L'efficacité de dégradation diminue de 87 à 59 % lorsque le pH augmente de 3,2 à 11,2, respectivement. La dégradation photocatalytique du VM avec une configuration anionique augmente dans une solution acide en raison de l'augmentation de l'interaction entre les particules chargées positivement ZnS/PbS et le colorant chargé négativement. Mais à un pH basique ( $> 6,8$ ), il a été découvert que la dégradation photocatalytique diminuait car la surface de l'adsorbant est chargée négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Le même phénomène a été rapporté par d'autres chercheurs [17,18]

En effet, dans ce cas, l'absorption de colorant était élevée et il y avait une couverture complète de la surface du catalyseur par des molécules de colorant, ce qui rendait la surface du catalyseur légèrement anionique chargée négativement. Une adsorption aussi forte des molécules de colorant a entraîné une diminution importante des sites actifs et par conséquent une diminution de la lumière absorbée à la surface du catalyseur, ce qui a entraîné une diminution du taux de dégradation [19]. Ceci interdit l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$  sur la surface et inhibe le processus initial de formation des radicaux hydroxyles réactifs responsables de la dégradation. Ainsi, la charge de surface sur le photocatalyseur a affecté la réaction de dégradation lorsqu'elle était positive [20].

Une tendance similaire d'adsorption de colorant en milieu acide a été observée par Mittal *et al.* [21] à  $\text{pH} = 5$ . Après un pH particulier, la charge nette sur la surface du semi-conducteur est devenue nulle et a été appelée point de décharge zéro (pzc). Gandhi *et al.* [22] a également observé une dégradation maximale du colorant VM à pH acide en utilisant ZnS-CdS comme photocatalyseur. Parmi la plage de pH étudiée, l'interaction électrostatique entre la surface du catalyseur et la molécule de colorant était maximale à  $\text{pH} = 3,2$ , et par conséquent, toutes les autres expériences ont été réalisées à cette valeur de pH.



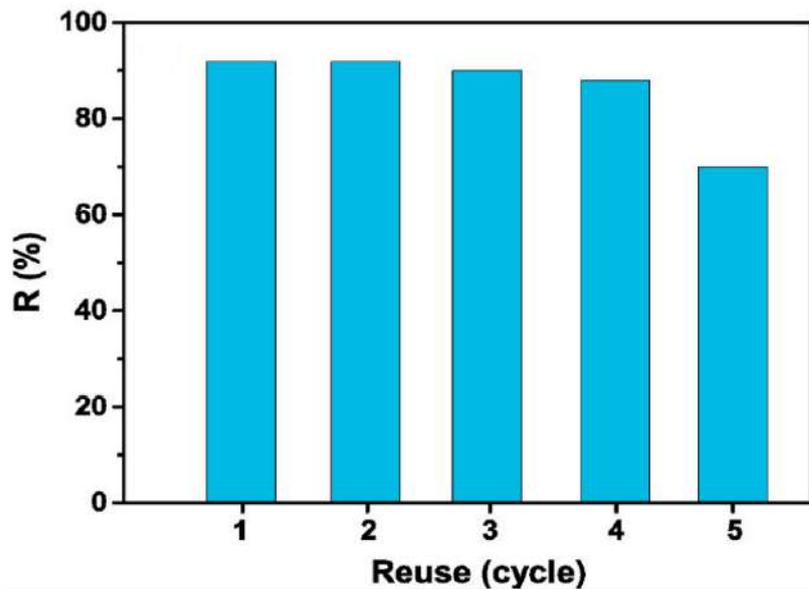
**Figure IV.3:** *Effet du pH sur la photodégradation du VM avec des couches minces ZnS/PbS*

#### IV.1.6 Recyclabilité des couches minces ZnS/PbS

L'expérience de recyclabilité a été réalisée pour tester la stabilité de ZnS/PbS. La figure IV.4 illustre la performance des catalyseurs dans une série de tests. Nous avons évalué la réutilisabilité des films ZnS/PbS, et nous avons effectué plusieurs tests de photocatalyse répétés. Selon la figure IV.4, l'efficacité de dégradation des films ZnS/PbS est restée autour de 87% après la quatrième expérience de réutilisation.

L'efficacité du photocatalyseur a été conservée même après quatre cycles consécutifs de réutilisation avec une faible réduction des performances photocatalytique. Les résultats suggèrent une bonne répétabilité et stabilité de l'hétérosystème élaboré pour la dégradation photocatalytique du VM. Cependant, après la cinquième étape, le rendement diminue de 85% à 75%.

La légère variation observée dans la dégradation photocatalytique est dû au blocage des sites des couches minces ce qui peut les rendre moins efficaces [23,24]. Les résultats obtenus suggèrent que le nano composite ZnS/PbS a un fort potentiel d'utilisation comme photocatalyseur efficace et réutilisable.



**Figure IV.4:** *Comportement de reproductibilité des couches minces ZnS/PbS à la photodégradation de VM.*

#### IV.1.7 Effet de la salinité

En générale, les effluents des industries textile sont caractérisés par une forte concentration en sels, principalement le chlorure de sodium environ de ( $5500 \text{ mg.L}^{-1}$ ), il est couramment utilisé comme agent de fixation de la teinture. Il aide à fixer les colorants sur les fibres textiles afin d'obtenir des teintures durables et résistantes aux lavages ultérieurs. [31].

En plus du chlorure de sodium, les effluents textiles peuvent contenir d'autres sels inorganiques tels que les sulfates, les nitrates, les carbonates et les phosphates, qui sont généralement affecte l'efficacité des procédés de traitement [32]. C'est pourquoi, La salinité est également un facteur très important qui peut interférer avec l'efficacité de la photo dégradation et on trouve nécessaire de connaitre leurs effets sur les réactions de photodégradation. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de concentration de sel NaCl sur la cinétique de photodégradation du colorant VM.

Pour étudier l'effet de la salinité sur photodégradation de VM par les films ZnS/PbS, la concentration de VM a été suivie en présence de diverses concentrations de NaCl choisies comme sel. L'effet de la salinité a été étudié à différentes concentrations de NaCl de 0 à 100 mmol/L en fixant l'ensemble des paramètres expérimentaux. La figure IV.6 montre que la

dégradation (R) de VM diminue lors de l'augmentation de la concentration de NaCl jusqu'à 0,8 M. A une concentration en NaCl supérieure à 0,8 M, la dégradation de VM atteint des valeurs constantes de l'ordre de 15,88 %. L'ajout de sel est susceptible de réduire l'interaction électrostatique entre la molécule de colorant et le poly électrolyte, par conséquent, les molécules de colorants non liées entraînant une mauvaise rétention [33].

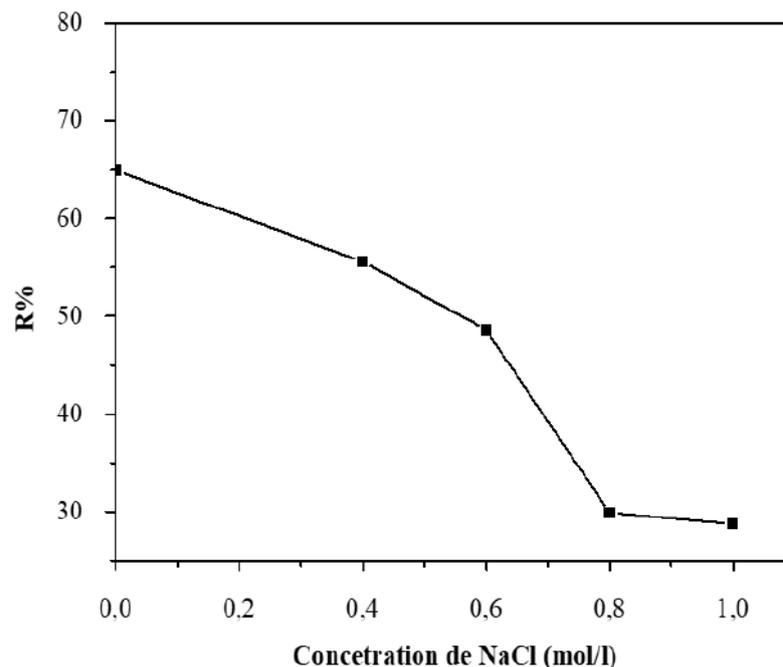
Les résultats montrent que le chlorure de sodium (NaCl) a un effet inhibiteur sur la décoloration de VM. Des résultats similaires ont été observés dans d'autres travaux [34,35]. Ceci peut être expliqué par deux interprétations probables : la première, citée par Wang *et al.*, 2004 [36] correspond à une adsorption compétitive à la surface du photocatalyseur entre les molécules des colorants et les anions favorable pour des valeurs du pH de la solution à traiter inférieur au pH piézoélectrique du couche mince. Guettaï et Ait Amar [37] ont montré que les meilleurs résultats de photodégradation de VM sont obtenus en milieu acide. La deuxième interprétation du ralentissement de la décoloration du VM en présence de Cl<sup>-</sup>, qui a été décrite par Zainal *et al* [38] s'intéresse aux réactions des anions avec les trous positifs h<sup>+</sup> et/ou les radicaux hydroxyles •OH [31].

L'effet inhibiteur du NaCl s'explique souvent par une adsorption compétitive [39]. Les ions chlorure agissent comme piègeurs de radicaux libres hydroxyles par la réaction suivante :



Le radical Cl<sup>•</sup> étant moins réactif que le radical OH<sup>•</sup>, l'excès de chlorure entre en compétition avec le photocatalyseur ZnS/PbS pour occuper les sites actifs à sa surface. Il est clair qu'avec l'augmentation des ions Cl<sup>-</sup>, l'efficacité d'élimination du VM a fortement diminué dans le processus photocatalytique [40].

Selon H. Trabelsi *et al.*[31], l'inhibition de la photodégradation de VM peut être interprétée uniquement avec des concentrations plus élevées de NaCl, les ions  $\text{Cl}^-$  sont entrés en compétition avec les radicaux oxydants des sites actifs du catalyseur, ce qui a entraîné certains effets de piégeage. Avec l'augmentation de la concentration de NaCl, l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  a atteint l'équilibre, ainsi les ions  $\text{Cl}^-$  libres excédentaires amélioreraient le transfert de charge dans le réacteur photocatalytique, entraînant une augmentation des effets de capture des électrons photo-générés sous irradiation UV.



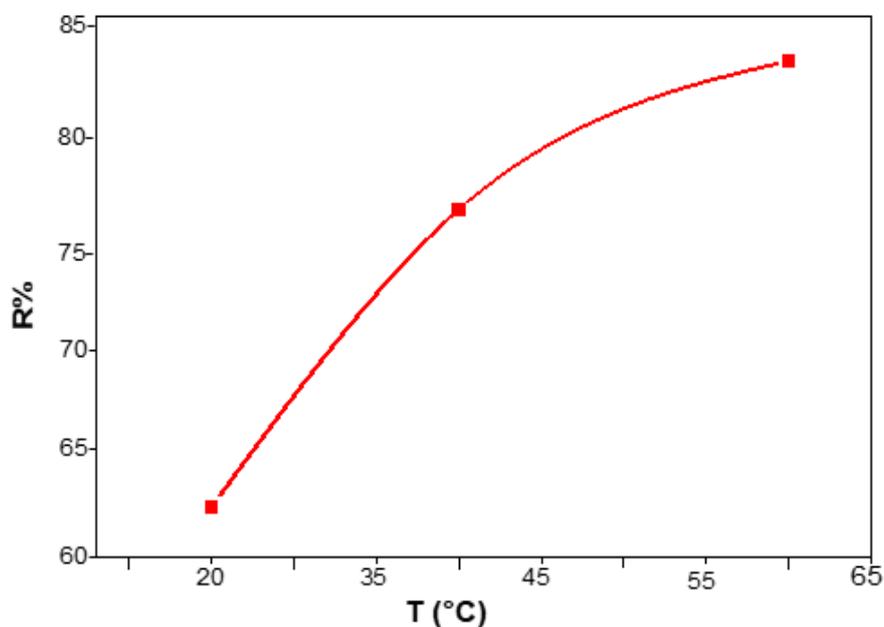
**Figure IV.5:** Effet de la salinité sur la photodégradation de VM par les couche mince de ZnS/PbS

#### IV.1.8 Effet de la température

L'effet de la température (de 20 à 60 °C) sur la dégradation du colorant vert malachite à l'aide des films ZnS/PbS dans les conditions de l'expérience est présenté sur la figure IV.7. L'intervalle de température est choisi afin de simuler les conditions climatiques d'une région semi-aride (Ouargla). Il a été observé que l'augmentation de la température de réaction jusqu'à 60 °C a entraîné une augmentation de l'efficacité de la photodégradation du colorant VM jusqu'à 81,54 %. Ces résultats est en accord avec les résultats rapportés en littératures [41–43]

diminuer [41,44]. Ceci peut être renvoyé à la nature exothermique du processus d'adsorption du réactif. Aux températures élevées, l'adsorption du réactif colorant VM, qui est un phénomène exothermique spontané, est défavorisée. Par conséquent, le processus peut être utilisé dans cette plage de température ; entre 35 et 50 °C.

Rafq, A *et al.* [45] et Naz, F *et al.* [43] montre que l'augmentation de la température entraîne la formation de bulles dans la solution, par conséquent, des radicaux libres sont produits. De plus, l'augmentation de la température facilite également la réaction de dégradation pour surmonter la recombinaison électron-trou. En augmentant la température, le taux d'oxydation des molécules organiques est amélioré à l'interface.

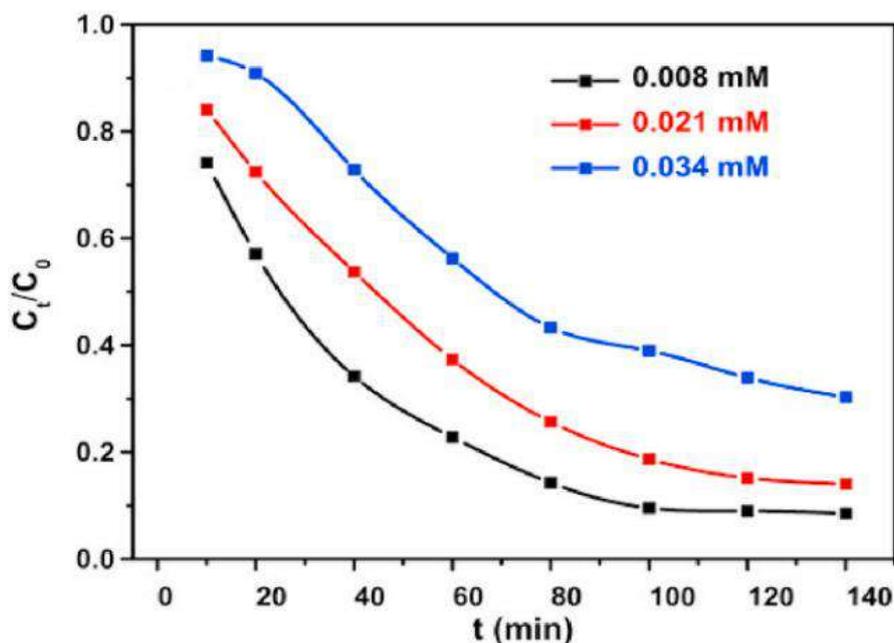


**Figure IV.6:** Effet de la température sur la dégradation de VM en présence de couche mince à base de ZnS/PbS ( $t = 60$  min).

## IV.2 Étude cinétique

La cinétique de la photodégradation décrit la vitesse de photodégradation du soluté pendant le temps de contact, c'est l'une des caractéristiques importantes qui décrit le mécanisme de contrôle et explique la cinétique d'adsorption du VM sur le film mince ZnS/PbS.

La cinétique de la photodégradation a été examinée pour le VM en traçant les valeurs  $C_t/C_0$  en fonction du temps. L'activité photocatalytique a rapidement augmenté en présence des couches minces après 120 minutes de temps de contact sous irradiation lumineuse, comme le montre la figura IV.8. Au moment de l'équilibre, les valeurs de  $C_t/C_0$  sont 0,303, 0,14, et 0,091 pour les concentrations initiales de 0,034, 0,021 et 0,008 mM, respectivement. Une valeur significativement plus faible de  $C_t/C_0$  a été obtenue en utilisant une faible concentration initiale de VM [46].



**Figure IV.7:** Taux de photodégradation (%) à différentes concentrations du VM.

La cinétique de la réaction de photodégradation a été analysée en utilisant le modèle de premier ordre, qui est donné par les équations ci-dessous [47] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}[k_{photolysis} + k_{photocatalysis}] = k_{app}C \quad \text{Eq. IV.03}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t \quad \text{Eq. IV.04}$$

Avec :

- C : la concentration de colorant
- t : le temps exprimé en minutes
- $k_{app}$  : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Il est évident que le  $k_{app}$  dépend de la concentration de VM.

On a pu constater que  $k_{app}$  diminuait avec l'augmentation de la concentration de VM. La relation linéaire obtenue entre t et les valeurs  $\ln(C_0/C_t)$  avec  $R^2 > 0,98$  (coefficient de corrélation) est montrée dans la figure IV.09, confirmant que la cinétique est une réaction de premier ordre [48]. Le  $k_{app}$  calculé à partir de la pente de la ligne linéaire ajustée est présenté dans le tableau 1.

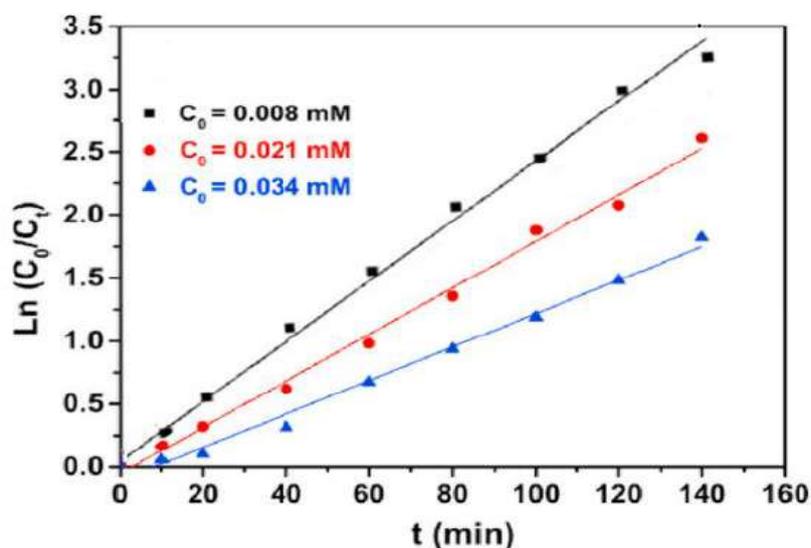


Figure IV.8: Tracé de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction de t.

La cinétique de dégradation du colorant VM a été modélisée à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H), qui est présenté ci-dessous [49] :

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \quad \text{Eq IV.05}$$

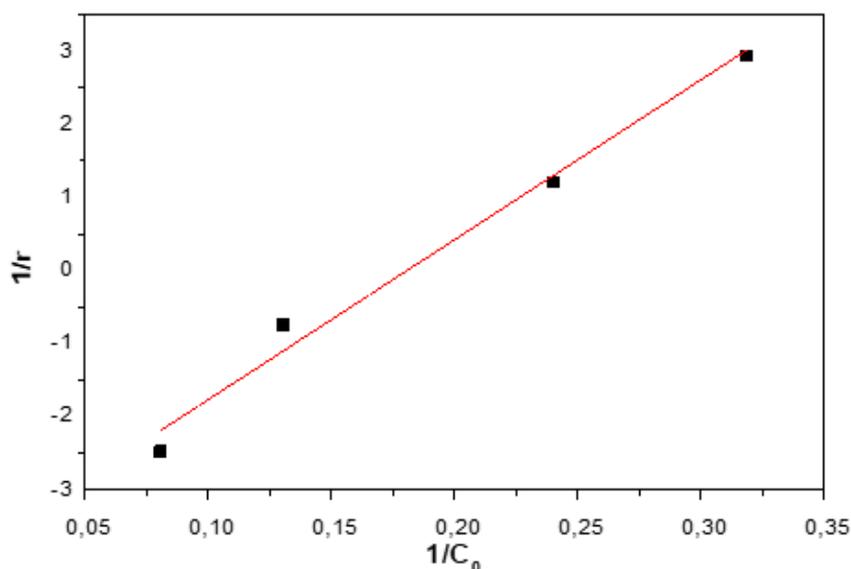
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K \cdot k_r} + \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \quad \text{Eq IV.06}$$

Où :

- $1/r_0$  et  $1/C_0$  sont des variables dépendantes,  $1/k_r$  est le coefficient linéaire et  $1/(k_r \cdot K)$  est le coefficient angulaire de la droite.

En traçant  $1/r_0$  vs  $1/C_0$ , les constantes de vitesse et les constantes Langmuir-Hinshelwood ont été déterminées à partir des lignes droites (figure IV.10).

D'après les résultats résumer dans le Tableau IV.1, la valeur de  $k_r$  et  $K$  est  $0,253 \text{ mg.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  et  $1,52 \text{ L.mg}^{-1}$ , respectivement, avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,97$ ). Les données de la dégradation photocatalytique du VM en utilisant un film mince de ZnS/PbS s'adaptent logiquement bien à la cinétique de vitesse Langmuir-Hinshelwood.



**Figure IV.9:** Modèle de Langmuir–Hinshelwood de cinétique d'adsorption de VM en présence de films ZnS/PbS

Le tableau suivant (Tableau IV.1) résume les résultats précédents obtenus à partir de l'étude cinétique et isotherme

**Tableau IV.1:** Etude cinétique du vert malachite avec un film mince de ZnS/PbS.

Modèles cinétiques et leurs paramètres	Concentrations initiales (mM)		
	0,008	0,021	0,034
Cinétique pseudo-premier ordre			
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0,11627	0,1086	0,05281
$R^2$	0,99273	0,99357	0,98928
Modèle L-H			
$K$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,52		
$K_r$ (mg. L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,253		
$R^2$	0,97227		

#### Etude comparatif :

Pour comparer nos résultats avec d'autres études, le tableau suivant (Tableau 02) résume la technique de la photo dégradation de verre de malachite sous irradiation avec d'autres systèmes

**Tableau IV.2:** Comparaison de la photodégradation du colorant vert malachite sous irradiation avec d'autres systèmes comme celui étudié.

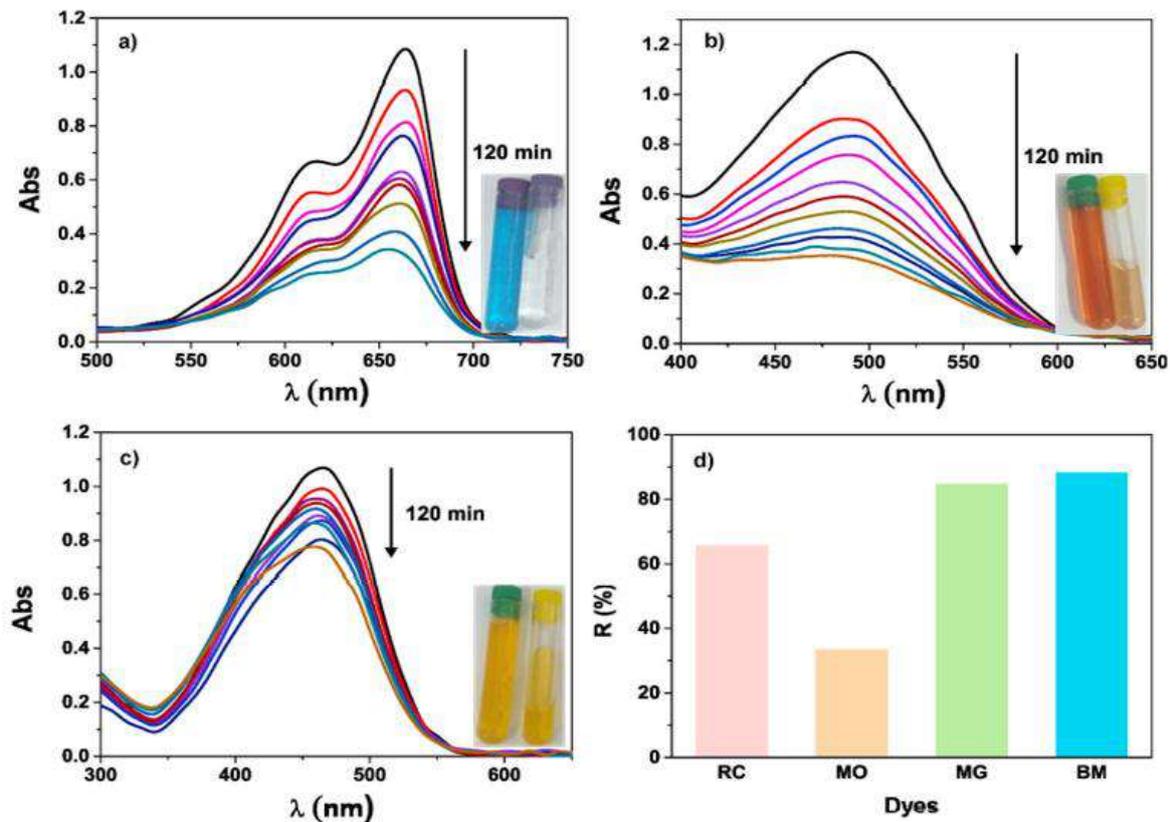
systèmes de dégradation photocatalytique	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	Temps de dégradation (min)	Référence
Film mince TiO <sub>2</sub> dopée Sn	0,0107	160	[50]
Cu/ZnO nanocomposites ZnO pure	0,01012 0,00128	140	[51]
Couche mince FeTiO <sub>2</sub>	0,0202	110	[52]
Films mince ZnO		210	[53]

ZnO pure	0,009 77		
ZnO dopée Co (1%)	0,011 63		
ZnO dopée In (1%)	0,008 87		
Films mince ZnO par:			
2-propanol	0,0061	180	[54]
1-propanol	0,0053		
1-butanol	0,0042		
ZnS/PbS	0,05281	140	Ce travail

### IV.3 Le processus de dégradation photocatalytique de différents colorants

Dans la poursuite de notre étude et pour mieux étudier et comprendre l'activité photocatalytique des films ZnS/PbS synthétisés par la méthode spin coating. La dégradation photocatalytique du film mince de ZnS/PbS a également été évaluée pour différents colorants : bleu de méthylène (BM), orange de méthyle (MO), et rouge de Congo (RC), sous irradiation lumineuse pour simuler les eaux usées réelles de l'industrie. Cette étude de dégradation de ces colorants est faite par les mêmes concentrations et le même temps d'illumination. (Figure IV.11).

D'après la figure IV.11 (a-d), les colorants montrent des différents taux de dégradation après 120 minutes d'irradiation. Les taux de dégradation de 91,2%, 68,6%, et 34,4% ont été atteints pour MB, RC, et MO respectivement. Ceci est dû à la propriété des différents colorants (colorants anioniques et cationiques) et à la charge de surface des films minces. En raison des groupes fonctionnels N=N et de l'énergie de liaison élevée, les colorants RC et MO sont les plus difficiles à décomposer par rapport à VM et BM [55].

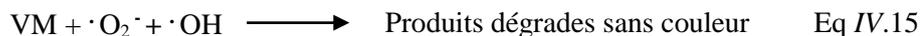
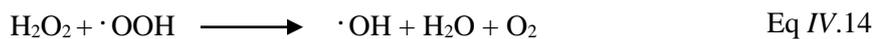
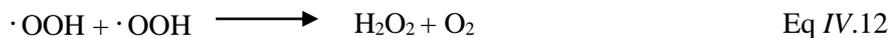


**Figure IV.10:** Efficacité de dégradation photocatalytique de différents colorants MB (bleu de méthylène), MO (orange de méthyle), RC (rouge Congo), VM (vert malachite), avec un film mince de ZnS/PbS sous irradiation.

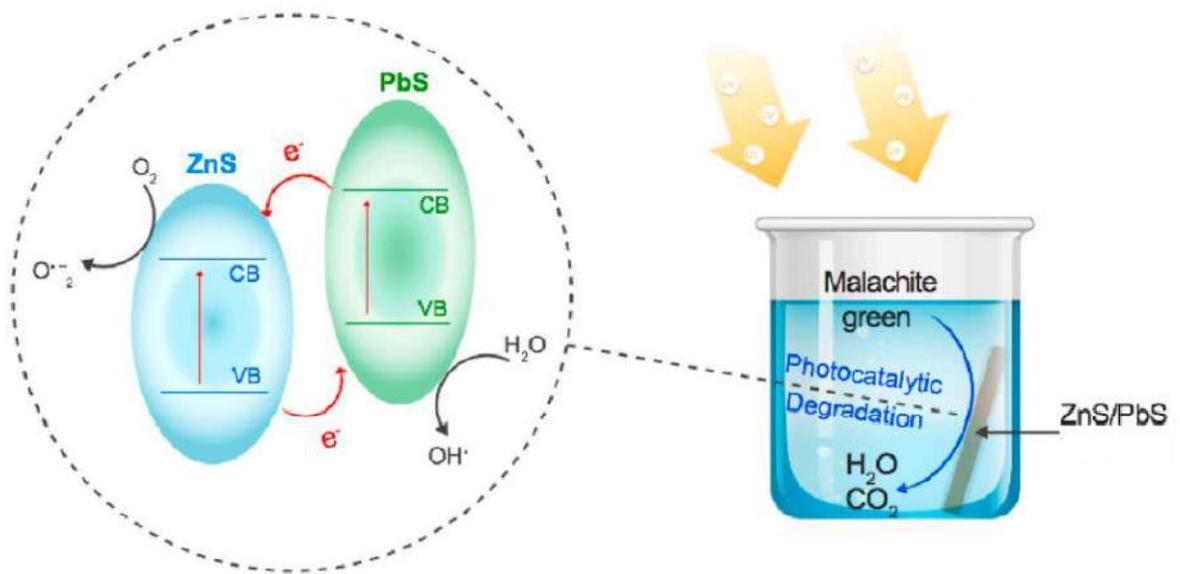
#### IV.4 Mécanisme de dégradation photocatalytique

Le processus photocatalytique commence par l'excitation d'un semi-conducteur servant de photocatalyseur avec un photon de lumière de haute énergie. Comme il est montré dans la figure IV.12, l'énergie de ces photons est supérieure à l' $E_g$  du photocatalyseur. Cela entraîne la production de  $e^-$  et de  $h^+$  à partir des bandes de conduction et de valence. Lorsque le n-ZnS et le p-PbS sont réunis, une hétérojonction se forme, ce qui entraîne un gradient de concentration des porteurs de charge à l'interface. Les électrons se déplacent de ZnS vers PbS pour atteindre l'équilibre, tandis que les trous se déplacent dans le sens inverse. Par conséquent, un champ électrique interne est créé à l'hétérojonction, ce qui peut avoir un impact sur le transit des porteurs de charge. Lorsqu'un photocatalyseur est irradié par la

lumière visible, l'état d'équilibre précédent est perturbé, et des paires électron/trou peuvent être photoexcitées dans PbS et séparées à l'interface ZnS/PbS.



Les électrons photogénésés de PbS sont transportés vers ZnS où ils peuvent réagir directement avec les espèces d'oxygène adsorbées sur la surface de l'électrode pour produire  $\text{O}_2^-$ . En outre, le  $h^+$  restant dans la bande de valence du ZnS peut se combiner avec  $\text{OH}^-$  pour créer  $\cdot\text{OH}$ . En raison de leurs fortes caractéristiques oxydantes, ces radicaux sont très réactifs et peuvent provoquer une dégradation partielle ou totale des molécules organiques de VM en produisant du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{H}_2\text{O}$  ou du  $\text{N}_2$ . Des quantités accrues de  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2^-$  améliorent les activités photocatalytique, tandis que la structure p-n favorise la séparation des électrons et des trous, et supprime efficacement la recombinaison via le champ électrique interne [56,57].



**Figure IV.11:** Diagramme de bande schématique des nanostructures ZnS/PbS montrant le mécanisme de dégradation photocatalytique.

## IV.5 Etude antimicrobiennes des films ZnS/PbS

### IV.5.1 Activités antimicrobiennes

Dans ce travail, nous utilisons la méthode time-kill pour évaluer les activités antimicrobiennes du film mince ZnS/PbS contre deux types différents de bactéries pathogènes qui sont les principales responsables des infections nosocomiales: une bactérie Gram-positif (*S. aureus* ATCC 25923), une bactérie Gram-négative (*E. coli* ATCC 25922) et une levure (*Candida albicans* ATCC 10231) et en mesurant le nombre de microorganismes survivants au cours de temps après incubation avec un film mince à 30°C pour le champignon et à 37 °C pour le bactérie. Un autre tube de micro-organisme a été incubé sans films minces et utilisé comme standard. La surveillance de la croissance bactérienne dans le bouillon nutritif a été effectuée par mesure de la densité optique. Etant donné que la densité optique est proportionnelle à la concentration de bactéries, il est facile de distinguer une partie de la phase de croissance exponentielle de la cinétique du processus en traçant les données expérimentales sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps.

Les activités antimicrobiennes sont présentées dans la figure IV.13. Comme le montre cette figure, les résultats de l'expérience antimicrobienne sont présentés sous forme d'UFC de cellules survivantes au cours de temps, et ils sont comparés aux résultats obtenus pour le test négatif (sans le film ZnS/PbS).

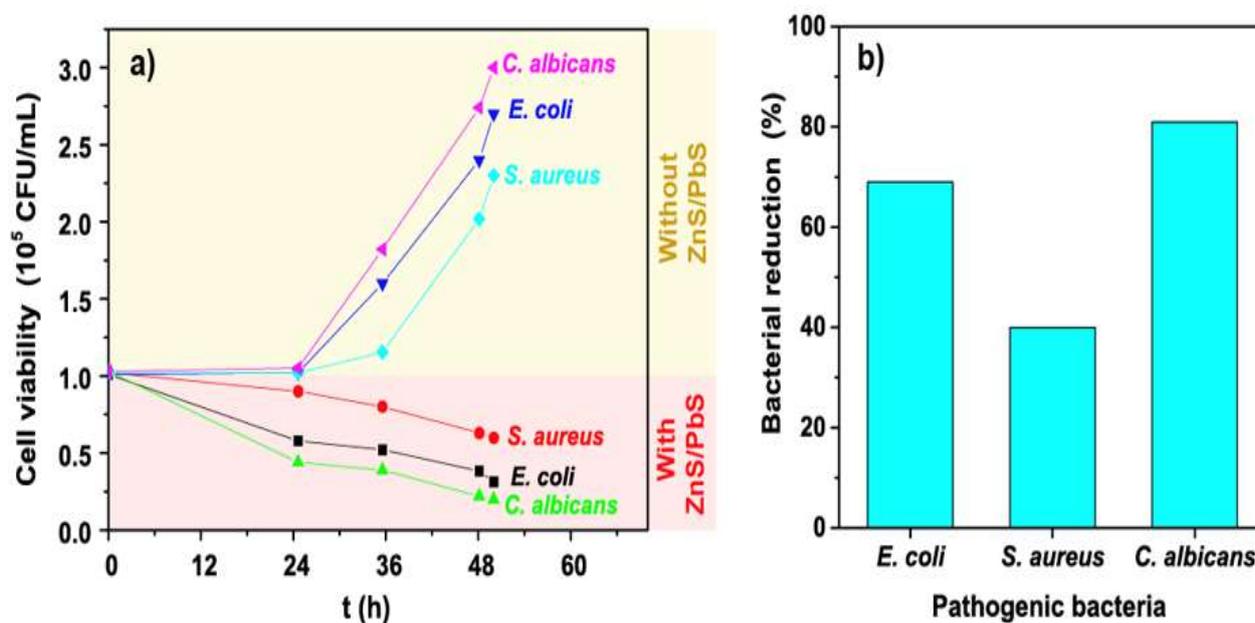
Après l'inoculation des cellules en laboratoire dans des conditions favorables, la densité reste temporairement inchangée dans le premier jour, aucune division cellulaire apparente ne se produise, on peut dire que la bactérie est dans la phase de latence. Après 24 h, les résultats montrent une croissance bactérienne dans le tube de test négative (sans couche mince). Les cellules se divisent régulièrement à une vitesse constante en fonction de la composition du milieu de croissance et des conditions d'incubation qui indique que les bactéries sont dans la phase de croissance exponentielle. Mais après 36 h, La croissance des colonies est limitée et le nombre de cellules viables diminue.

Par contre, le film mince ZnS/PbS présente des taux de croissance plus bas, tandis que le tube sans film montre un taux de multiplication bactérien le plus rapide, il y a une diminution de la croissance bactérienne au fil du temps. Nous constatons un abattement significatif de la croissance bactérienne selon plusieurs phases en fonction de la nature des souches bactériennes : Gram + et Gram -, la plus significative de 0 à 36 h et la moins prononcée de 36 à 60 h. En effet, les résultats montrent une croissance d'inhibition contre tous les micro-

organismes testés et le taux de croissance diffère pour les deux souches. Les résultats montrent que la couche ZnS/PbS se comporte comme des agents antibactériens avec la diminution de la croissance bactérienne pendant la phase de croissance exponentielle. L'effet antibactérien le plus fort se produit à la phase de croissance exponentielle pendant la multiplication des bactéries actives, ce qui nécessite un apport accru d'un milieu nutritif contenant des espèces biocides. En revanche, les échanges bactériens avec l'environnement s'affaiblissent fortement dans les phases latence et stationnaire, ce qui peut être expliqué en partie par le renforcement de la résistance aux agents biocides [58].

La sensibilité microbienne de la couche mince varie selon les espèces microbiennes. Cependant, parmi celles-ci, *E. coli* s'est avérée être plus sensible par rapport *S. aureus*. Cette activité antimicrobienne est attribuée principalement à l'interaction électrostatique entre la charge positive du film mince ZnS/PbS et la charge négative de la cellule. Les films minces démontrent une plus grande activité contre les bactéries gram-négatives que contre les bactéries positives. Cette différence s'explique par le fait que la paroi cellulaire des bactéries gram-négatives est constituée d'un seul peptidoglycane alors que les bactéries gram-positives ont deux couches de peptidoglycane [59].

Le film mince ZnS/PbS montre une forte activité antifongique envers *C. albicans* comparé à *E. coli* et *S. aureus* comme le montre la figure IV.13 (b), d'après la figure IV.13 (a), les champignons ont montré une sensibilité maximale avec une réduction cellulaire. Les raisons de la plus grande efficacité de destruction des champignons *C. albicans* ne sont pas entièrement comprises, mais elles peuvent être dues à la paroi cellulaire hautement perméable. Ainsi, ces résultats confirment que le film mince ZnS/PbS a une meilleure activité antibactérienne et peut être utilisé pour tuer les microbes.



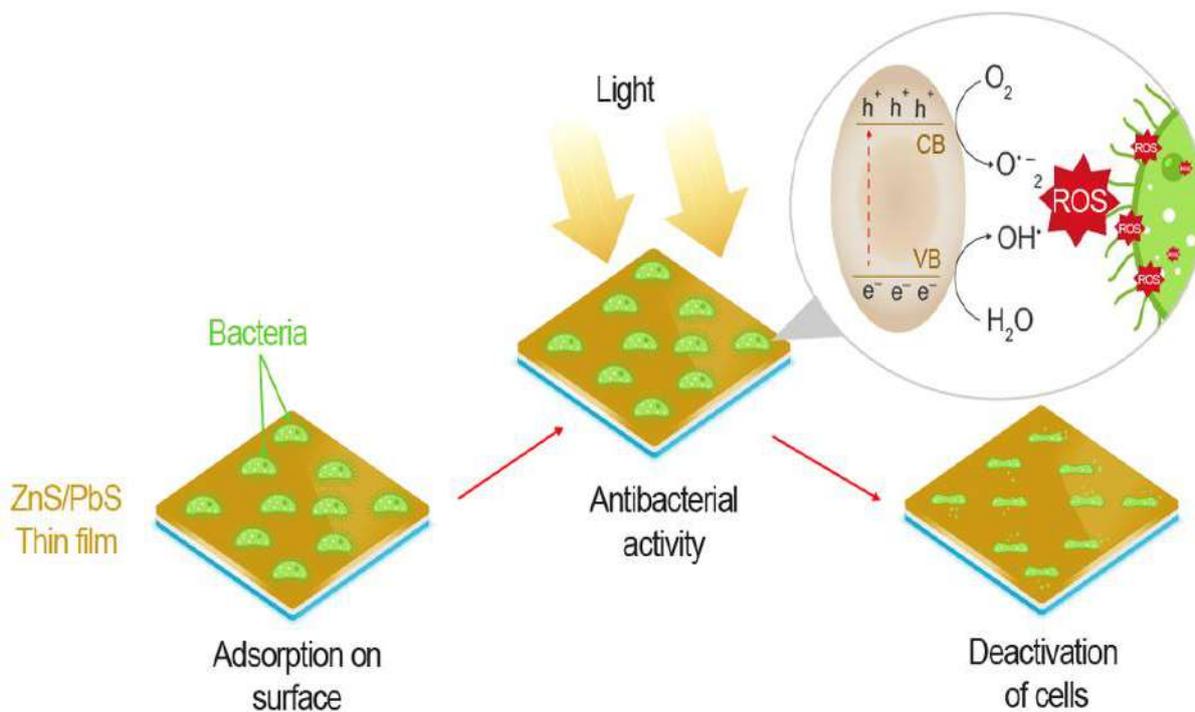
**Figure IV.12:** (a) Les activités antimicrobiennes, et (b) la réduction bactérienne contre *S. aureus*, *E.coli* et *C. albicans*.

#### IV.5.2 Mécanisme d'activités antimicrobiennes

Les nanomatériaux antibactériens les plus connus interagissent électro statiquement avec la membrane bactérienne, provoquant ainsi une rupture de la membrane [60,61]. Souvent, les espèces réactives d'oxygène (ROS) sont produites en raison d'interactions entre les nanomatériaux et la membrane bactérienne, qui peuvent endommager les membranes secondaires, nuire à la fonction des protéines et détruire l'ADN [62]. D'autres NPs antibactériennes, telles que le ZnO sont photoactivées et deviennent un oxydant puissant qui détruit diverses souches bactériennes et composés organiques par le biais du mécanisme photocatalytique. Des études récentes ont montré que les espèces d'oxygène actif détruisent les membranes externes des bactéries et provoquent leur mort [63,64].

Le modèle proposé pour le mécanisme d'action des activités antimicrobiennes du film mince ZnS/PbS est illustré dans la figure IV.14. Lors de l'irradiation, la couche mince dans laquelle l'énergie des photons est supérieure à la bande interdite, les électrons les plus énergétiques dans le VB sont excités vers le CB, et le trou positif ( $h^+$ ) part dans le VB et entraîne la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) comme le super anion ( $O_2^-$ ) via

le processus de réduction et les radicaux hydroxyles élevés. Ces ROS endommagent les biomolécules en attaquant les phospholipides polyinsaturés [59] et en brisant la membrane cellulaire bactérienne, comme le montre la figure IV.14



**Figure IV.13:** Mécanisme des activités antimicrobiennes du film mince ZnS/PbS.



## IV.6 Références

- [1] A. sadek Kadari, Y. Khane, A.N. Ech-Chergui, A. Popa, D. Silipas, F. Bennabi, A. Zoukel, E. Akyildiz, K. Driss-Khodja, B. Amrani, Growth, properties and photocatalytic degradation of congo red using Gd: ZnO thin films under visible light, *Inorg. Chem. Commun.* (2022) 109626.
- [2] M.M. Abutalib, H.M. Alghamdi, A. Rajeh, O. Nur, A.M. Hezmad, M.A. Mannaa, Preparation of rGO/FeMoO<sub>4</sub> as high-performance photocatalyst for degradation of malachite green, phenol and H<sub>2</sub> evolution under natural sunlight, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 32955–32968.
- [3] Y. Khane, K. Benouis, S. Albukhaty, G.M. Sulaiman, M.M. Abomughaid, A. Al Ali, D. Aouf, F. Fenniche, S. Khane, W. Chaibi, Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous Citrus limon zest extract: Characterization and evaluation of their antioxidant and antimicrobial properties, *Nanomaterials.* 12 (2022) 2013.
- [4] F. Fenniche, A. Henni, Y. Khane, D. Aouf, N. Harfouche, S. Bensalem, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Wrapped Polyaniline Nanorods for Improved Photocatalytic and Antibacterial Activities, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022) 1–15.
- [5] F.Z. Nouasria, D. Selloum, A. Henni, S. Tingry, J. Hrbac, Improvement of the photocatalytic performance of ZnO thin films in the UV and sunlight range by Cu doping and additional coupling with Cu<sub>2</sub>O, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13283–13294.
- [6] A. Fakhri, M. Naji, Degradation photocatalysis of tetrodotoxin as a poison by gold doped PdO nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanocomposites and evaluation of its antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 167 (2017) 58–63.

- [7] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 274–282.
- [8] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, M. Fathinia, A. Fazli, A.S. Hojaghan, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: kinetics, intermediate identification and phyto-toxicological studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 134–146.
- [9] G.R.S. Andrade, C.C. Nascimento, Z.M. Lima, E. Teixeira-Neto, L.P. Costa, I.F. Gimenez, Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 573–582.
- [10] A.K. Choudhary, A. Gupta, S. Kumar, P. Kumar, R.P. Singh, P. Singh, V. Kumar, Synthesis, antimicrobial activity, and photocatalytic performance of Ce doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Front. Nanotechnol.* 2 (2020) 595352.
- [11] A. Kumar, L. Rout, L.S.K. Achary, A. Mohanty, J. Marpally, P.K. Chand, P. Dash, Design of binary SnO<sub>2</sub>-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 2016: p. 20027.
- [12] C. Regmi, T.-H. Kim, S.K. Ray, T. Yamaguchi, S.W. Lee, Cobalt-doped BiVO<sub>4</sub> (Co-BiVO<sub>4</sub>) as a visible-light-driven photocatalyst for the degradation of malachite green and inactivation of harmful microorganisms in wastewater, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 5203–5216.
- [13] Y. Liu, Y. Ohko, R. Zhang, Y. Yang, Z. Zhang, Degradation of malachite green on Pd/WO<sub>3</sub> photocatalysts under simulated solar light, *J. Hazard.*

- Mater. 184 (2010) 386–391.
- [14] J. Tolia, M. Chakraborty, Z.V.P. Murthy, Study of dye interaction with Mn doped ZnS using photoluminescence characteristics in degradation of malachite green, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 3 (2012) 136.
- [15] F. Sayılkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, Ş. Şener, E. Arpaç, H. Sayılkan, Photocatalytic performance of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 127–134.
- [16] M. Saeed, M. Muneer, N. Akram, Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 293–311.
- [17] A.B.D. Nandiyanto, R. Zaen, R. Oktiani, Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO<sub>3</sub> particles, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 1283–1296.
- [18] A. Ait hssi, E. Amaterz, N. labchir, L. Atourki, I.Y. Bouderbala, A. Elfanaoui, A. Benlhachemi, A. Ihlal, K. Bouabid, Electrodeposited ZnO nanorods as efficient photoanodes for the degradation of rhodamine B, *Phys. Status Solidi.* 217 (2020) 2000349.
- [19] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1152–1158.
- [20] J. Tolia, M. Chakraborty, Z. Murthy, Photocatalytic degradation of malachite green dye using doped and undoped ZnS nanoparticles, *Polish J. Chem. Technol.* 14 (2012) 16–21.
- [21] A. Mittal, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 196–

202.

- [22] J. Gandhi, R. Dangi, J.C. Sharma, N. Verma, S. Bhardwaj, Photocatalytic bleaching of malachite green and brilliant green dyes using zns-cds as semiconductor: a comparative study, *Der Chem. Sin.* 1 (2010) 77–83.
- [23] F. Wu, W. Liu, J. Qiu, J. Li, W. Zhou, Y. Fang, S. Zhang, X. Li, Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 425–435.
- [24] V.-E. Podasca, M.-D. Damaceanu, Photopolymerized films with ZnO and doped ZnO particles used as efficient photocatalysts in malachite green dye decomposition, *Appl. Sci.* 10 (2020) 1954.
- [25] R. Tan, Y. Shen, S.K. Roberts, M.Y. Gee, D.A. Blom, A.B. Greytak, Reducing competition by coordinating solvent promotes morphological control in alternating layer growth of CdSe/CdS core/shell quantum dots, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7468–7480.
- [26] Z. Xie, X. Liu, W. Wang, C. Liu, Z. Li, Z. Zhang, Enhanced photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014) 55006.
- [27] L. Nadjia, E. Abdelkader, B. Ahmed, Photodegradation study of Congo Red in aqueous solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and band gap of other semiconductor groups, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 2 (2011) 1–9.
- [28] B. Stefanov, L. Österlund, Tuning the photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films by modifying the preferred< 001> grain orientation with reactive DC magnetron sputtering, *Coatings.* 4 (2014) 587–601.

- [29] S. Kothari, A. Kumar, R. Vyas, R. Ameta, P.B. Punjabi, Cadmium sulfide photocatalysed reduction of malachite green by ascorbic acid and EDTA as reductants, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1821–1826.
- [30] A.M. El-Shamy, H.A. El-Boraey, H.F. El-Awdan, Chemical treatment of petroleum wastewater and its effect on the corrosion behavior of steel pipelines in sewage networks, *J Chem Eng Process Technol.* 8 (2017) 2.
- [31] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, (2014).
- [32] A. Ben Fradj, S. Ben Hamouda, H. Ouni, R. Lafi, L. Gzara, A. Hafiane, Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly (acrylic acid) and poly (ammonium acrylate) assisted ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 76–81.
- [33] A. Tabatabai, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, Water softening using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 211–224.
- [34] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 157 (2003) 111–116.
- [35] G.A. Epling, C. Lin, Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO<sub>2</sub> and visible light, *Chemosphere.* 46 (2002) 561–570.
- [36] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 165 (2004) 201–207.
- [37] N. Guettai, H.A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric

- study, *Desalination*. 185 (2005) 427–437.
- [38] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 113–120.
- [39] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J.-V. Weber, Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO<sub>2</sub>: Effect of pH, sulfate and chloride anions, *Int. J. Photoenergy*. 5 (2003) 69–74.
- [40] H. Trabelsi, P. Atheba, G.K. Gbassi, M. Ksibi, P. Drogui, Sunlight-activated photocatalysis of malachite green using a TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber, *Int. J. Hazard. Mater.* 1 (2012) 6–10.
- [41] M.F. Elkady, H.S. Hassan, Photocatalytic degradation of malachite green dye from aqueous solution using environmentally compatible Ag/ZnO polymeric nanofibers, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 2033.
- [42] S. Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov, F. Zerrouq, Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: potato peel, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 73–84.
- [43] A. Ar, A. Mi, B. Sa, C. Fn, D. Mk, E. Qk, F. Mm, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution-ScienceDirect, *J. Ind. Eng. Chem.* (2021).
- [44] H.S. Hassan, Role of preparation technique in the morphological structures of innovative nano-cation exchange, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 2854–2864.
- [45] F. Naz, K. Saeed, Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye, *Appl. Water Sci.* 12 (2022) 1–11.

- [46] H. Jiang, H. Peng, H. Guo, Y. Zeng, L. Li, Y. Zhang, Y. Chen, X. Chen, J. Zhang, R. Chu, Interfacial mechanical strength enhancement for high-performance ZnS thin-film anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 51344–51356.
- [47] Y.-C. Liang, C.-C. Wang, Surface crystal feature-dependent photoactivity of ZnO–ZnS composite rods via hydrothermal sulfidation, *RSC Adv.* 8 (2018) 5063–5070.
- [48] K. Ghezali, L. Mentar, B. Boudine, A. Azizi, Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties, *J. Electroanal. Chem.* 794 (2017) 212–220.
- [49] K. Paulraj, S. Ramaswamy, I.S. Yahia, A.M. Alshehri, H.H. Somaily, H.-S. Kim, A. Kathalingam, Praseodymium doped PbS thin films for optoelectronic applications prepared by nebulizer spray pyrolysis, *Appl. Phys. A*. 126 (2020) 1–10.
- [50] H. Haybar, A.Z. Javid, M.H. Haghizadeh, E. Valizadeh, S.M. Mohaghegh, A. Mohammadzadeh, The effects of *Melissa officinalis* supplementation on depression, anxiety, stress, and sleep disorder in patients with chronic stable angina, *Clin. Nutr. ESPEN*. 26 (2018) 47–52.
- [51] A. Modwi, M.A. Abbo, E.A. Hassan, O.K. Al-Duaij, A. Houas, Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of malachite green (MG) via Cu/ZnO nanocomposites, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5954–5960.
- [52] M. Asiltürk, F. Sayılkan, E. Arpaç, Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 203 (2009) 64–71.
- [53] C. Kulsi, A. Ghosh, A. Mondal, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee,

- Remarkable photo-catalytic degradation of malachite green by nickel doped bismuth selenide under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 540–548.
- [54] N. Kaneva, A. Ponomareva, L. Krasteva, D. Dimitrov, A. Bojinova, K. Papazova, G. Suchanek, V. Moshnikov, Surface and photocatalytic properties of nanostructured ZnO thin films doped with iron, *Bulg. Chem. Commun.* 45 (2013) 635–643.
- [55] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, Y. Leprince-Wang, Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification, *Phys. Status Solidi.* 253 (2016) 1480–1484.
- [56] L. Yang, X. Guan, G.-S. Wang, X.-H. Guan, B. Jia, Synthesis of ZnS/CuS nanospheres loaded on reduced graphene oxide as high-performance photocatalysts under simulated sunlight irradiation, *New J. Chem.* 41 (2017) 5732–5744.
- [57] X. Wang, Y. Zhang, Q. Wang, B. Dong, Y. Wang, W. Feng, Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/ZnO nanocomposite for the decomposition of methyl orange under visible light irradiation, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 26 (2019) 104–113.
- [58] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne, (2019).
- [59] T.M. Jasim, I.S.A. Aljebouri, A.A. Latif, A. Ahmod, Synthesis of herb silver nanoparticle and study the effect against some bacterial infection, *J. Pharm. Sci. Res.* 10 (2018) 1649–1651.
- [60] D. Nath, P. Banerjee, Green nanotechnology—a new hope for medical biology, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36 (2013) 997–1014.

- [61] Y.-W. Huang, C. Wu, R.S. Aronstam, Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4842–4859.
- [62] G. Applerot, J. Lellouche, N. Perkas, Y. Nitzan, A. Gedanken, E. Banin, ZnO nanoparticle-coated surfaces inhibit bacterial biofilm formation and increase antibiotic susceptibility, *Rsc Adv.* 2 (2012) 2314–2321.
- [63] S. Chakraborti, A.K. Mandal, S. Sarwar, P. Singh, R. Chakraborty, P. Chakrabarti, Bactericidal effect of polyethyleneimine capped ZnO nanoparticles on multiple antibiotic resistant bacteria harboring genes of high-pathogenicity island, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 121 (2014) 44–53.
- [64] E.E. Hafez, H.S. Hassan, M. Elkady, E. Salama, Assessment of antibacterial activity for synthesized zinc oxide nanorods against plant pathogenic strains, *Int. J. Sci. Tech. Res.(IJSTR)*. 3 (2014) 318–324.

## *Conclusion générale*

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la préparation des dépôts des couches minces de ZnS, PbS et ZnS/PbS sur des substrats en verre par une méthode chimique et à l'étude de l'efficacité des couches minces de ZnS/PbS, qu'ont été utilisées pour des applications de dégradation photocatalytique et d'activité antibactérienne.

Nous avons utilisé pour la préparation des couches minces de ZnS, PbS et ZnS/PbS une méthode chimique facile et simple qui s'appelle le revêtement spin-coating. Le film a ensuite été séché pour éliminer les solvants et l'ensemble du processus, du revêtement au séchage, a été effectué cinq fois. Ces films minces préparés ont subi par la suite un traitement thermique par recuits à 250 °C.

Les films résultants ont été caractérisés par XRD, XPS, FESEM et EDS. Les résultats du FESEM ont révélé des films de nanostructures uniformes avec de petites formes sphériques et une légère variation de diamètre. L'analyse XRD et XPS a confirmé la croissance de couches minces cristallines de ZnS et de PbS. Les spectres d'absorbance des couches minces de ZnS et de PbS ont montrés que la capacité d'adsorption améliorée est responsable de l'amélioration de l'efficacité d'utilisation de la lumière visible et entraîne par conséquent l'amélioration de l'efficacité de la photodégradation induite par la lumière visible.

Tout d'abord, la photodégradation a été étudiée à différents intervalles de temps de (0-150 min). Les couches minces de n-ZnS/p-PbS ont été utilisées, pour des applications de dégradation photocatalytique sous irradiation, leur activité photocatalytique a été évaluée avec quatre colorants. Les taux de dégradation obtenus étaient de 91 %, 87 %, 68 % et 34 % pour le bleu de méthylène (BM), le vert malachite (VM), le rouge Congo (RC) et le méthyl orange (OM), respectivement.

La dégradation photocatalytique du Vert Malachite (VM), un colorant modèle largement utiliser dans l'industrie textile, en présence d'un film mince à structure p-n hétérogène (ZnS / PbS), révèle un processus initial rapide avant 60 minutes, ce qui peut être attribué à la présence de sites de liaison disponibles à la surface du film mince. Par la suite, le taux de dégradation ralentit progressivement jusqu'à atteindre un état d'équilibre après 120 minutes.

La combinaison des deux types de semi-conducteurs, n-ZnS et p-PbS, a amélioré la vitesse photocatalytique. La photodégradation des colorants a été influencée par divers paramètres tels que le temps de réaction, la concentration initiale des colorants et le pH.

Afin d'apprendre le mécanisme général de la photocatalyse et notamment de savoir si le processus se déroule à la surface du matériau ou non, des investigations cinétiques ont été menées sur l'adsorption qui suit globalement une loi de pseudo-ordre accompagné d'un mécanisme de diffusion intra-articulaire également observé aux fortes concentrations en colorant, mettant en avant les mésoporeuse du matériau.

Enfin, Les activités antibactériennes et antifongiques des films minces ZnS/PbS revêtus, présente une meilleure inhibition de la croissance contre tous les micro-organismes testés. Cependant, parmi ceux-ci, *E. coli* s'est révélé plus sensible que *S. aureus*. Cette activité antimicrobienne est attribuée principalement à l'interaction électrostatique entre la charge positive du film mince ZnS/PbS et la charge négative de la cellule. Les films minces démontrent plus d'activité contre les bactéries gram-négatives par rapport aux bactéries positives.

Les résultats obtenus à l'issue du présent travail se sont avérés intéressants tant sur le plan investigation que sur le plan perspectif. Cela dit, les résultats en main confirment de toute certitude les possibilités réelles qu'offrent les films nano composites dans le domaine des applications techniques en générales et pour les applications photodégradation et antibactériennes.

De nombreuses perspectives que ce travail se poursuit dans plusieurs directions, par exemple en peut appliquant les films ZnS/PbS déposés sur la photodégradation de plusieurs autres colorants avec la possibilité d'additionnée d'autres constituants chimiques tel que l' $H_2O_2$  pour accélérer la réaction de dégradation. Il est également possible d'étudier l'application de chaque film mince séparément ZnS et PbS en application photo catalyse et antibactérien puis de les comparer.

Comme le montre cette thèse, ces films étudiés ont donné un bon effet antibactérien, et ils peuvent être testés sur les surfaces des lieux médicaux pour réduire la propagation des virus et des épidémies.

## Abstract.

In the present study, we report for the first time the elaboration of n-ZnS/p- PbS heterojunction thin film by spin-coating method and its antimicrobial and photocatalytic activities. The resulting films were characterized using XRD, XPS, FESEM, and EDS. The FESEM results revealed uniform nanostructures films with small spherical shapes and slight variation in diameter. XRD and XPS analysis confirmed the growth of crystalline ZnS and PbS thin films. Photocatalytic degradation of organic dyes was investigated with the elaborated nanocomposite ZnS/PbS under sunlight. The degradation rates of 91.2, 87.1 68.6, and 34.4% were achieved for methylene blue, malachite green, red Congo, and methyl orange, respectively. The utilization of heterojunction thin layers assembly enhances the photocatalytic degradation process. The antibacterial and antifungal activities of the coated ZnS/PbS films exhibited considerable behaviour against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans*. The present work has not only offered a simple method for the degradation of organic pollutants, but it presents an answer to reduce the rate of microbial contamination.

**Keywords:** ZnS/PbS thin film; Spin coating; Solar photocatalytic; Antimicrobial activity

## Résumé.

Dans la présente étude, nous rapportons pour la première fois l'élaboration d'un film mince à hétérojonction n-ZnS/p-PbS par la méthode de spin-coating et ses activités antimicrobiennes et photocatalytique. Les films résultants ont été caractérisés par XRD, XPS, FESEM et EDS. Les résultats du FESEM ont révélé des films de nanostructures uniformes avec de petites formes sphériques et une légère variation de diamètre. L'analyse XRD et XPS a confirmé la croissance de couches minces cristallines de ZnS et de PbS. La dégradation photocatalytique des colorants organiques a été étudiée avec le nanocomposite élaboré ZnS/PbS sous la lumière du soleil. Les taux de dégradation de 91,2, 87,1 68,6 et 34,4 % ont été atteints pour le bleu de méthylène, le vert malachite, le rouge Congo et le méthyl orange, respectivement. L'utilisation d'un assemblage de couches minces à hétérojonction améliore le processus de dégradation photocatalytique. Les activités antibactériennes et antifongiques des films ZnS/PbS revêtus ont montré un comportement considérable contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Candida albicans*. Le présent travail a non seulement proposé une méthode simple pour la dégradation des polluants organiques, mais il présente une réponse pour réduire le taux de contamination microbienne.

**Mots-clés :** Couche mince ZnS/PbS ; Spin coating; photocatalytique solaire; Activité antimicrobienne.

## ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا ولأول مرة بتحضير طبقات رقيقة غير متجانس من كبريتيد الزنك وكبريتيد الرصاص (n-ZnS/p-PbS) بواسطة طريقة الطلاء الدوراني. كما قمنا بتحليل هذه الأغشية الناتجة بجهاز دراسة البلورات بالأشعة السينية ومطياف الإلكترون والمجهر الإلكتروني الماسح والمجهر الإلكتروني. ولقد كشفت نتائج التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح عن وجود أغشية ذات بنية نانوية موحدة ذات أشكال كروية صغيرة ووجود تباين طفيف في القطر. كما أكد التحليل عن نمو الأغشية الرقيقة البلورية لكبريتيد الزنك وكبريتيد الرصاص. بعدها قمنا بدراسة تطبيق هذه الأغشية الرقيقة الناتجة على التحلل الضوئي لعدة أصباغ عضوية باستخدام أشعة الشمس والتي حققت معدلات تحلل بلغت 91.2% و 87.1% و 68.6% و 34.4% لأزرق الميثيلين و أخضر الملكيت وأحمر الكونغولي والبرتقالي الميثيلي على التوالي، حيث نستنتج أن استخدام هذه الطبقات الرقيقة يؤدي إلى تحسين عملية التحلل الضوئي. كما أظهرت الأنشطة المضادة للبكتيريا والفطريات للأغشية الرقيقة المتجانسة لكبريتيد الزنك وكبريتيد الرصاص سلوكًا ملحوظًا ضد كل من فطر المبيضة البيضاء والبكتيريا الكروية العنقودية الذهبية وكذا الإشريكية القولونية. في الأخير إن هذا العمل لم يقترح لنا طريقة بسيطة لتدهور الملوثات العضوية فحسب، بل قدم لنا كذلك حلا لتقليل معدل التلوث الجرثومي.

**كلمات مفتاحية:** الأغشية الرقيقة، كبريتيد الزنك، كبريتيد الرصاص، الطلاء التدويري، التحفيز الضوئي الشمسي، نشاط مضادات الميكروبات..