

Électrochimie des poudres de diséléniure de molybdène (MoSe₂) et de diséléniure de tungstène (WSe₂) non dopées

SAWADOGO Jacques^{1*}, LEGMA Jean Boukari², BAMBARA Dasmane¹, KABORÉ Aminata¹, SOMA Fousseni³, COULIBALY Pane Jeanne d'Arc¹

Résumé

Le travail a pour objectif d'optimiser les techniques de détermination de la stœchiométrie des poudres de diséléniures de molybdène et de tungstène non dopées, en vue de leur utilisation en photo courant. Pour cela, une étude qualitative de ces poudres polycristallines a été réalisée et a permis d'évaluer la qualité de ces poudres grâce à un dosage des ions tungstate et molybdate obtenus par dissolution des oxydes WO₃ et MoO₃. Les ions MoO₄²⁻ et WO₄²⁻ ont été dosés par méthodes potentiométrique et conductimétrique par les ions Pb²⁺ afin de déterminer leur concentration dans le milieu considéré. Les dosages conductimétriques d'une part, ont permis d'obtenir un rapport moyen Se/M (M = Mo, W) de 1,984 pour le molybdène et 1,944 pour le tungstène ; et d'autre part, les dosages potentiométriques ont permis d'obtenir un rapport moyen de 2,014 pour le molybdène et 1,973 pour le tungstène. En plus, ces poudres polycristallines ont été caractérisées sur le plan morphologique par la technique de la microscopie électronique à balayage. En conclusion, il ressort que les poudres polycristallines non dopées sont d'une stœchiométrie parfaite et proche de celle de la littérature qui est de 2, donc pouvant être utilisées pour la confection des plaques solaires et en photo courant.

Mots-clés : poudre polycristalline, WO₃, MoO₃, potentiométrique, conductimétrique, MEB.

Electrochemistry of undoped powders MoSe₂ and WSe₂

Abstract

The work had as objective to optimize the techniques of determination of the stoichiometry undoped molybdenum and tungsten diselenides powders, for their use in current photo. Through this, a qualitative study of these polycrystallines powder has been realized. It allowed to evaluate the quality of transition metals obtained by synthesis thanks to a dosage of tungstate and molybdate ions obtained by compound oxide dissolution by oxidation to the MSe₂ (M = Mo or W) free air powder. The samples were oxidized in air at 1123 K and 1023 K for 8 h giving MoO₃ and WO₃ respectively. MoO₄²⁻ and WO₄²⁻ have been dosed through potentiometric and conductimetric methods by plumb ions in order to determine their concentration in the considered middle. Conductimetric dosages in a part allowed to get a ratio Se/M of 1.984 for the molybdenum and 1.944 for the tungsten; then potentiometric dosages allowed in other part to get a ratio Se/M of 2.014 for the molybdenum and 1.973 for the tungsten. They were characterized regarding their morphology and by means of scanning electron microscopy. In conclusion, it appears that undoped polycrystallines synthesized to the laboratory are perfect stoichiometry and close to literature, so can be used for solar panels confection and in a current photo.

Keywords: polycrystalline powder, WO₃, MoO₃, potentiometric, conductimetric, SEM.

¹ Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique/ Institut de l'Environnement et de Recherches Agricoles (CNRST/INERA), 01 BP 476 Ouagadougou 01, Burkina Faso.

² Faculté des Sciences et Technologies, Université Saint-Thomas d'Aquin (USTA), 06 BP 10212 Ouagadougou 06, Burkina Faso.

³ Faculté de Sciences et Techniques, Université Norbert ZONGO, BP 376 Koudougou, Burkina Faso.

* Auteur correspondant : E-mail : jacques.sawadogog@ulb.ac.be; Tel : (+226) 76 51 84 11

Introduction

Les diséléniures de molybdène (MoSe_2) et de tungstène (WSe_2) non dopés sont des composés semi-conducteurs appartenant à la grande famille des dichalcogénures de métaux de transition. Leur caractéristique lamellaire très marquée provient d'une superposition de feuillets comprenant une couche de cations prise en sandwich entre deux couches d'anions. Ce qui offre à ces divers composés une très grande anisotropie dans leurs propriétés physiques (HUG *et al.*, 2014 ; SAWADOGO *et al.*, 2015). En outre, ces dichalcogénures de métaux de transition sont aussi utilisés dans l'étude des jonctions semi-conducteur/électrolyte pour la récupération de l'énergie lumineuse sous forme d'énergie électrique. De bon résultats (BRALLIER *et al.*, 1996 ; JONAS *et al.*, 2010) obtenus dans l'élaboration des cellules photo-électrochimiques (PEC) à base de monocristaux de ces matériaux donnent un rendement de 14 à 17%, mais peuvent être améliorés. En effet, selon Bougouma *et al.* (2013) et O'regan *et al.* (1991) la stœchiométrie des poudres polycristallines de dichalcogénures lamellaires de transition utilisées dans le transport en phase vapeur pour l'obtention des monocristaux a une influence notable sur la qualité de ces cristaux. Hu *et al.* et Bavec *et al.*, confirment que les composés MoSe_2 et WSe_2 ont fait l'objet de nombreux travaux depuis la mise en évidence de leur aptitude à la photoconversion de l'énergie solaire en électricité. La largeur de la bande interdite de ces matériaux étant comprise entre 1 et 2 eV (GUEL *et al.*, 2008 ; ÁRVAY *et al.*, 2017), une grande part de l'énergie solaire peut être utilisée pour les transitions optiques du type d-d. Lorsque ces matériaux sont utilisés comme électrodes dans une cellule photo-galvanique, les transitions de type d-d n'entraînent pas une rupture de liaisons comme c'est le cas pour l'Arséniure de gallium (GaAs) et pour le Séléniure de cadmium (CdSe). En plus, les travaux de Naruke *et al.* (1996) ont pu mettre en évidence l'influence de la composition en Mo et Se sur la structure observée pour MoSe_2 . En effet, d'après ces travaux, un rapport Se/Mo tel que $1,85 \leq \text{Se/Mo} \leq 1,9$ serait caractérisé par une coexistence de deux types de défauts structuraux en proportion identique, à savoir : Mo en position interstitielle et lacune de Se. L'objectif de cette étude qui est une approche dans l'amélioration de la synthèse des poudres polycristallines de ces matériaux, est de proposer une meilleure méthode de dosage électrochimique des ions molybdates et des ions tungstates obtenus par dissolution des oxydes MoO_3 et WO_3 respectivement provenant des poudres MoSe_2 et WSe_2 . En effet, ces oxydes ont été obtenus par oxydation à haute température des diséléniures lamellaires MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Se}$) de métaux de transition synthétisés au laboratoire.

I. Matériels et méthodes

1.1. Matériel chimique

Les produits chimiques utilisés sont constitués de produits Aldrich de : molybdène (Mo), tungstène (W) et sélénium (Se). Ces différents produits sont de pureté connue (99,99%) et se présentent sous forme de poudres ou de granulés.

1.2. Matériel réactionnel

L'enceinte réactionnelle est un tube en quartz, de diamètre $d = 8$ mm et de longueur $l = 120$ mm, préalablement dégraissé à l'Ajax commercial, puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée.

1.3. Appareillage

La synthèse des poudres polycristallines de dichalcogénures lamellaires de transition MSe_2 a été faite à l'aide d'une pompe à vide de marque ILMVAC type DHV200M dont le circuit de fonctionnement est représenté sur la figure 1 ci-dessous. Elle comprend un système de pompage primaire et secondaire. Les ampoules, après scellage ont été introduites dans un four de synthèse de marque CARBOLITE (figure 2) type 201. Il comporte des enroulements robustes pouvant supporter des échauffements de longue durée et une zone de chauffe sur laquelle la température se maintient constante, afin de permettre une meilleure homogénéité de la poudre polycristalline.

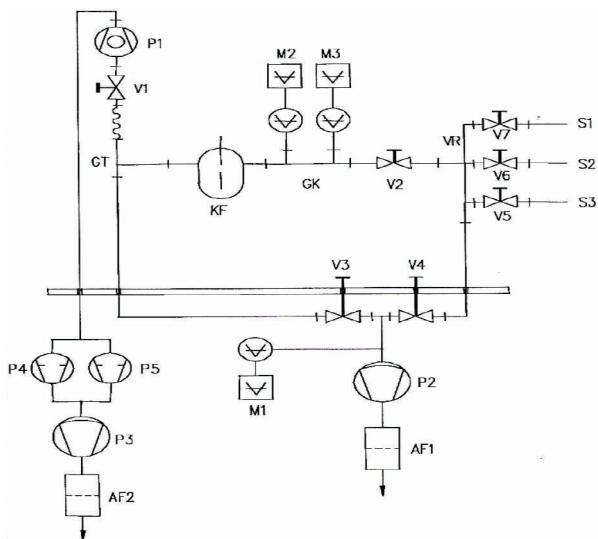
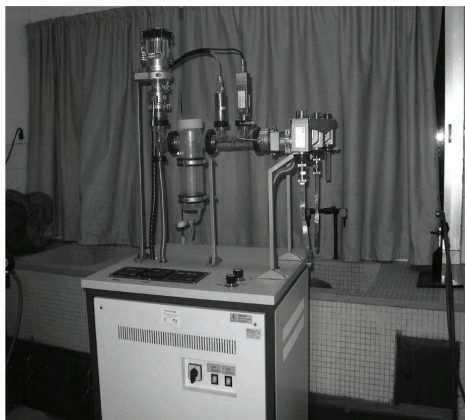


Figure 1. Pompe à vide et le circuit de fonctionnement de la pompe

Légende du circuit de fonctionnement

- P2 : pompe primaire
- P1, P3, P4, P5 : pompes secondaires
- M1, M2, M3 : jauges de lecture des pressions
- S1, S2, S3 : orifices où sont montés les tubes à vider
- V1 : vanne de mise en marche des pompes secondaires
- V2 : vanne de mise en communication des tubes avec les pompes secondaires.

- V3 : vanne de mise en marche de la pompe primaire
- V4 : vanne des prés évacuations
- V5, V6, V7 : vannes permettant d'éviter la pollution des parois de la pompe par les produits contenus dans les tubes.
- K.F : chicane (piège) d'azote liquide
- (AF1, AF2) : moteurs

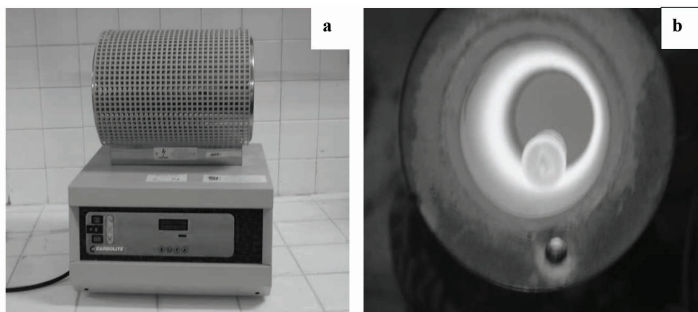


Figure 2. Four de synthèse (Sawadogo *et al.*, 2016) :

a) Four de synthèse et b) four de synthèse en fonctionnement avec un tube à l'intérieur

1.4. Technique expérimentale de synthèse des poudres polycristallines MoSe₂ et WSe₂

1.4.1. Principe

Les synthèses des poudres polycristallines de composition MoSe₂ et WSe₂ reposent sur une équation simple :



Les produits ont été introduits dans l'enceinte réactionnelle en quantités quasi stœchiométriques obtenues par pesée à 10⁻⁴ grammes près. Ensuite, un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶ Mbar a été ensuite réalisé dans le tube grâce au système de pompage à deux étages (figure 1). Une fois le vide secondaire atteints, les tubes seront scellés au chalumeau et seront alors introduits dans le four de synthèse caractérisé par une zone sans gradient thermique. La température a été portée, au bout de 48 heures, à une température de synthèse (Ts) comprise entre 600 et 750 °C, par paliers successifs. Ces paliers permettent d'éviter une surpression très importante au sein de l'ampoule par vaporisation totale du chalcogène au-delà de sa température d'ébullition (Téb = 685 °C pour le sélénium). La synthèse interviendra en maintenant cette température pendant six (6) jours. Après refroidissement par la technique de trempe à l'air, il en résulte une poudre polycristalline noire, qui après broyage et récupération de la poudre broyée, est une nouvelle fois introduite dans une ampoule du même type, dégazée et scellée de nouveau sous vide. L'ampoule a subi ensuite un recuit prolongé pendant cinq sept (7) jours à une température de recuit Tr comprise entre 1000 et 1050°C. Les ampoules ont été retirées au bout de 12 heures après arrêt et refroidissement complets du four. En effet, le recuit assure une meilleure recristallisation de la poudre polycristalline qui devient alors très brillante.

1.4.2. Synthèse des oxydes MO₃ avec M = Mo et W

Les poudres MSe₂ obtenues par synthèse ont été mis au préalable dans un creuset en céramique et l'ensemble est soigneusement pesé à l'aide d'une balance de marque METTLER AE 200 dont la précision est de l'ordre de 10⁻⁴ grammes près. Le creuset a été ensuite introduit dans un four de synthèse (figure 2) pour une oxydation à l'air libre pendant 8 heures à une température (T). Cette méthode est basée sur la libération du sélénium (Se) par MSe₂ sous l'action de l'oxygène de l'air. Les oxydes formés MoO₃ pour MoSe₂ et WO₃ pour WSe₂ respectivement sont obtenus selon l'équation de la réaction chimique ci-dessous :



1.5. Dissolution des oxydes et dosage électrochimique des ions molybdate et tungstène

L'oxyde MO₃ obtenu est dissout dans de l'eau distillée selon l'équation de la dissolution suivante :



La solution obtenue est titrée par une solution de plomb (Pb²⁺) dont la réaction de titrage est la suivante :



La réaction entre l'ion Pb^{2+} et l'ion MO_4^{2-} étant une réaction équimolaire, l'équivalence acido-basique est atteinte. Par conséquent, la quantité de matière en ions molybdate ou en ions tungstate est égale à celle des ions plomb.

$$n_{\text{MO}_4^{2-}} = n_{\text{Pb}^{2+}} \Rightarrow M_{\text{MO}_4^{2-}} \times V_{\text{MO}_4^{2-}} = M_{\text{Pb}^{2+}} \times V_{\text{Pb}^{2+}}$$

Cette relation a permis de calculer la molarité (concentration) des ions ($M = \text{Mo}, \text{W}$) présents dans le milieu réactionnel (équation 5).

$$C_{\text{MO}_4^{2-}} = M_{\text{MO}_4^{2-}} = \frac{M_{\text{Pb}^{2+}} \times V_{\text{Pb}^{2+}}}{V_{\text{MO}_4^{2-}}} \quad (5)$$

La détermination du rapport de la masse de MSe_2 de départ à la masse de l'oxyde métallique obtenu permet d'atteindre la quantité de métal Mo ou W contenu dans le composé MSe_2 étudié. La quantité en sélénium est estimée par soustraction entre la masse initiale de l'échantillon et la masse du métal obtenu par calcul à l'issue de la réaction d'oxydation.

1.6. Technique de dosage

Deux méthodes ont été utilisées pour le dosage des ions molybdates et tungstates, il s'agit d'une part de la technique de potentiométrie qui consiste à déterminer le potentiel pris par une électrode spécifique plongée dans une solution dont la concentration en substances électroactives varie. Le potentiomètre utilisé est de marque pHenomenal de type PH1000L. La technique conductimétrique, d'autre part, qui consiste en la mesure de conductance permettant d'atteindre la concentration des espèces en solution. Le conductimètre utilisé est de marque HANNA type HI817. En effet, ces méthodes électrochimiques ont nécessité l'utilisation d'une électrode de travail qui est une électrode spécifique au plomb de type Radiometer Analytical ISE25PB-9 et d'une électrode de référence dont le potentiel est rigoureusement constant et connu. Les différents dosages ont consisté à un ajout d'ions plomb dans une solution de MO_4^{2-} de titre inconnu, ces ions vont réagir avec les ions MO_4^{2-} pour former le précipité PbMO_4 (CHEN *et al.*, 1992 ; BOUGOUMA, 2009). Les points équivalents ont été déterminés par potentiométrie à intensité nulle en traçant la courbe $E \text{ (mV)} = f \text{ (volume)}$ et par conductimétrie par tracé de la courbe $\gamma \text{ (conductance)} = f \text{ (volume)}$ respectivement.

1.7. Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) des poudres polycristallines

Les poudres obtenues ont été caractérisées au microscope électronique à balayage (MEB). Pour caractériser la morphologie des poudres polycristallines, le microscope électronique à balayage, de marque Philips et du type JEOL JSM-6100 a été utilisé. Ce microscope électronique à balayage est équipé d'un système de microanalyse par mesure de l'énergie des rayons X émis (BOWEN, 1979 ; KHOLTEI, 2002). Cet appareil possède une gamme de grossissement qui s'étend de 10 à 100 000 avec une résolution entre 4 et 10 nm. La technique employée permet d'identifier les éléments de la région superficielle et d'avoir une idée de la stœchiométrie des matériaux élaborés.

2.3. Dosage des solutions de molybdates et de tungstates obtenues par dissolution des oxydes MO_3 ($M = Mo, W$)

Les courbes de dosages conductimétriques (figure 4a) des solutions de tungstates et de molybdates montrent que la grandeur mesurée (conductance) est une fonction linéaire de la concentration des ions en solution. Tandis que celle des courbes de dosages potentiométriques (figure 4b), est constituée de trois parties.

Les courbes de dosage conductimétriques sont formées de deux branches de droites qui se coupent au point équivalent. Par contre, les différents graphes obtenus après dosage potentiométrique sont constitués de trois parties, dont une partie linéaire, une seconde partie correspondant au saut brusque du potentiel et la dernière partie au-delà du point équivalent.

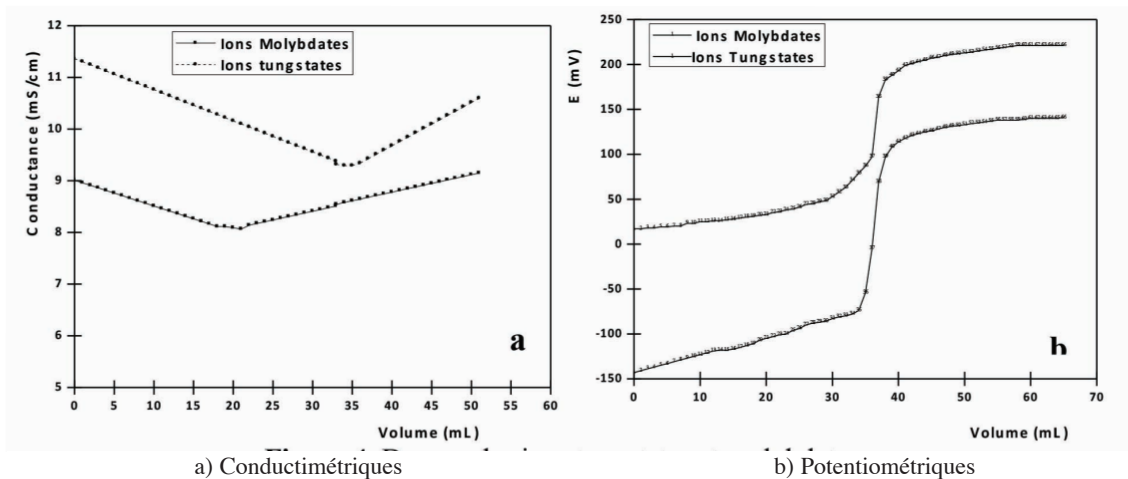


Figure 4. Dosage des ions tungstates et molybdates

L'exploitation des courbes de dosages conductimétriques et potentiométriques respectivement a conduit aux résultats consignés dans le tableau I.

Les résultats des caractérisations électrochimiques montrent bien que les poudres synthétisées présentent un léger écart par rapport à la stœchiométrie de la littérature qui est de 2. Ce phénomène serait lié en partie aux conditions de synthèse notamment la température. En effet, l'augmentation de la température de recuit en vue de l'obtention d'une poudre homogène et parfaitement cristallisée se traduit par une légère perte du mélange stœchiométrique de départ en sélénium. Cette perte est attribuée à une vaporisation des atomes de sélénium (température de vaporisation = $685^{\circ}C$), favorisée par la haute température. Il existe donc au niveau de la synthèse des poudres polycristallines un compromis entre bonne cristallisation et composition proche de la stœchiométrie qui rend apparemment délicate la préparation des poudres polycristallines de MSe_2 à la fois stœchiométriques ($Se/M = 2$) et bien cristallisées. Ces résultats sont en accord avec ceux de la méthode gravimétrique étudiée par Sawadogo *et al.* (2015) qui ont montré que les poudres polycristallines sont parfaitement cristallisées. Les résultats obtenus par potentiométrie et par conductimétrie montrent aussi que les poudres polycristallines étudiées ont une stœchiométrie très proche de la stœchiométrie réelle.

Tableau I. Résultats des dosages conductimétriques et conductimétriques

Poudres polycristallines	Quantité moyenne de poudre (g)	Dosages	Oxydes formés	Rapport
MoSe ₂	3,3590 ±0,0015	conductimétrique		1,984 ±0,003
		potentiométrique	MoO ₃	2,014 ±0,003
WSe ₂	3,9001 ±0,0015	conductimétrique		1,944 ±0,003
		potentiométrique	WO ₃	1,973 ±0,003

III. Discussion

MoSe₂ et WSe₂ sont des matériaux appartenant à la famille des dichalcogénures des métaux de transition et dont la structure cristalline est à rapprocher de celle de MoS₂ (ANDERSSON, 1976 ; GUETTARI *et al.*, 1998 ; SAWADOGO *et al.*, 2015). Cette structure a un caractère lamellaire avec pour équilibre de cristallins MoSe₂, ce qui explique son utilisation dans beaucoup de travaux (HUG *et al.*, 2014 ; AYALEW *et al.*, 2016). Les travaux de Naruke *et al.* (1996) ont pu mettre en évidence l'influence de la composition en Mo et Se sur la structure de MoSe₂ observée. En effet, d'après ces travaux, un rapport de Se/M tel que $1,85 \leq \text{Se/M} \leq 1,9$ serait caractérisé par une existence de deux types de défauts structuraux en proportion identique, à savoir : Mo en position interstitielle et lacune Se. En plus, les courbes de dosages électrochimiques des ions tungstates et de molybdates obtenues montrent bien qu'au début des dosages conductimétriques, les ions MO₄²⁻ (M = W ou Mo) majoritaires en solution sont neutralisés par la réaction de précipitation avec les ions plomb (figure 4a) pour former le complexe PbMO₄ (M = W ; Mo). Cette neutralisation explique la décroissance de la conductivité dès le début du dosage. Après l'équivalence (i.e. au-delà du point équivalent), cette conductivité augmente suite à une neutralisation totale des ions tungstates et molybdates par les ions plomb. Comme dans la figure 4a, pour le dosage potentiométrique, avant le point équivalent, une quantité importante des ions tungstates et molybdates ont été observés. Ces ions ont été neutralisés par réaction de précipitation avec les ions plomb (Pb²⁺). Aussi l'électrode spécifique au dosage prend rapidement un potentiel stable. Au voisinage du point équivalent, la concentration des ions molybdates et tungstates (MO₄²⁻, M = Mo ou W) est faible. Une seconde partie correspond au saut brusque du potentiel et enfin au-delà du point équivalent, on est en présence d'une quantité importante d'ions plomb (figure 4b). C'est ce qui explique la partie linéaire après le point équivalent du dosage. Les courbes de dosage potentiométriques se superposant les unes aux autres expliquent une stœchiométrie parfaite des poudres polycristallines (MoSe₂ et WSe₂) utilisées pour l'oxydation. En effet, l'obtention des potentiels négatifs dans le cas du dosage potentiométrique des ions tungstates est due au fait que dans le cas des couches de WO₃, il existe une certaine similitude entre leur structure et celle de la variété hexagonale de WO₃. L'existence de canaux dans cette variété dans lesquels peuvent s'insérer très aisément des ions alcalins ou des protons pour former des bronzes colorés expliquerait ainsi pourquoi les couches amorphes de WO₃ ont une réponse excellente et réversible lors de leur utilisation dans des cellules d'affichage (BARS *et al.*, 1977 ; MERCIER *et al.*, 1983). De même les résultats du tableau 1 des dosages électrochimiques montrent que les poudres

polycristallines ont une stœchiométrie très proche de la littérature avec un rapport moyen de 1,999 pour MoSe₂ et 1,959 pour WSe₂ respectivement. Ces résultats ne semblent pas contredire ceux de certains auteurs (ANDERSSON, 1976 ; THEISSEN, 1995 ; HU *et al.*, 2005). Ainsi, les résultats des dosages permettent l'obtention d'une conductivité électrique plus importante, d'une bonne composition stœchiométrique des différentes poudres polycristallines et de confirmer leur utilisation en photo courant (BRALLIER *et al.*, 1996 ; HU *et al.*, 2005 ; BENDRA *et al.*, 2012). Par conséquent, les dosages électrochimiques (conductimétrique et potentiométrique) sont appropriés pour le dosage des ions tungstates et molybdates obtenus par dissolution des oxydes MoO₃ et WO₃.

Conclusion

Cette étude sur les caractérisations électrochimiques des poudres polycristallines de dichalcogénures laminaires de métaux de transitions MoSe₂ et WSe₂ non dopées permis de faire les constats suivants : (i) les analyses électrochimiques ont permis de déterminer de façon précise la concentration des éléments majeurs de nos matériaux semi-conducteurs synthétisés ; (ii) la technique potentiométrique est la meilleure pour le dosage des ions tungstates et molybdates obtenus par dissolution des différents oxydes MO₃ ; (iii) les poudres polycristallines synthétisées au laboratoire de Chimie Moléculaires et des Matériaux (LCMM) sont de bonnes qualités suite à leur stœchiométrie très proche de celle de la littérature (≈ 2). Par conséquent, elles pourraient être utilisées dans la confection des plaques solaires et photovoltaïques. Cependant, l'influence de la méthode de synthèse des poudres polycristallines sur la stœchiométrie réelle des monocristaux, leurs textures et leurs états de surface s'avère nécessaire.

Remerciements

L'auteur correspondant exprime sa gratitude au Professeur émérite en chimie analytique Jean Boukari LEGMA de l'Université Saint Thomas d'Aquin (USTA) pour son appui technique.

Références bibliographiques

- ANDERSSON A., 1976. Determination of ecologically significant fractions of some heavy metals in soils. *Swedish Journal of Agricultural Research*; (Sweden), 6 (1) 19-25.
- ÁRVAY J., DEMKOVÁ L., HAUPTVOGL M., MICHALCO M., BAJČAN D., STANOVIČ R., TOMÁŠ J., HRSTKOVÁ M., TREBICHALSKÝ P., 2017. Assessment of environmental and health risks in former polymetallic ore mining and smelting area, Slovakia: Spatial distribution and accumulation of mercury in four different ecosystems. *Ecotoxicology and environmental safety*, 144 (1): 236 -244.
- AYALEW W.A. et AYELE D.W., 2016. Dye-sensitized solar cells using natural dye as light-harvesting materials extracted from *Acanthus sennii* chiovenda flower and *Euphorbia cotinifolia* leaf. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1 (4): 488-494.
- BARS O., LE MAROUILLE J. Y., GRANDJEAN D., 1977. Etude de chromates, molybdates et tungstates hydratés. I. Etude structurale de MgMoO₄. 5H₂O. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33 (4): 1155-1157.
- BAVEC Š., BIESTER H., GOSAR M., 2018. A risk assessment of human exposure to mercury-contaminated soil and household dust in the town of Idrija (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 187 (1): 131-140.
- BENDRA B., FETOUANI S., LAFFRAY X., VANCLOOSTER M., SBAA M., ALEYA L., 2012. Effects of irrigation on soil physico-chemistry: a case study of the Triffa Plain (Morocco). *Irrigation and Drainage*, 61 (4): 507-519.

- BOUGOUMA M., 2009.** Synthèse et caractérisation de diséleniures lamellaires de métaux de transition MSe_2 (M = Mo, W) pour applications photo-électrochimiques. Thèse de Doctorat Unique, option chimie physique, UFR-SEA, Université de Ouagadougou, Burkina Faso, 167 p.
- BOUGOUMA M., BATAN A., GUEL B., SEGATO T., LEGMA J.B., RENIERS F., DELPLANCKE-OGLETREE M. P., BUSS-HERMAN C., DONEUX T., 2013.** Growth and characterization of large, high quality $MoSe_2$ single crystals. *Journal of crystal growth*, 363(1): 122-127.
- BOWEN H.J.M., 1979.** *Environmental chemistry of the elements.* : Academic Press.
- BRALLIER S., HARRISON R.B., HENRY C.L., DONGSEN X., 1996.** Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air, and Soil Pollution*, 86 (1-4): 195-206.
- CHEN C.J., CHEN C., WU M., KUO T., 1992.** Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. *British journal of cancer*, 66 (5): 888-892.
- GUEL B., SEGATO T., LEGMA J.B. et OGLETREE M. P. D., 2008.** Caractérisation Structurale de Diséleniures de Molybdène et de Tungstène dopés au Rhénium. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 25 (1) 71-85.
- GUETTARI N., ABDERREZAK K., OUFELLI J., HAMDADOU N., BERNEDE J., GONAN A., 1998.** Couches minces photoconductrice de WSe_2 obtenues par réaction entre constituants en présence d'une fine couche de nickel. *Revue des Energies Renouvelables*, 1 (01): 43 -51.
- HU S., CHENG M., TIONG K., HUANG Y., 2005.** The electrical and optical anisotropy of rhenium-doped WSe_2 single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (23): 35-75.
- HUG H., BADER M., MAIR P., GLATZEL T., 2014.** Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115 (1) 216-225.
- JONAS P. et MILLWARD G., 2010.** Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: contemporary inputs and distributions. *Marine Pollution Bulletin*, 61 (1-3): 52-67.
- KHOLTEI S., 2002.** Plaine de Berrechid: caractérisation des eaux usées de Settat; évaluation de leur impact sur la qualité des eaux souterraines et risque toxicologique, Thèse de Doctorat Unique, Université de Casablanca, Maroc, 162 p.
- MERCIER R., BOHNKE O., BOHNKE C., ROBERT G., CARQUILLE B., MERCIER M.-F., 1983.** Etude in situ par spectrométrie vibrationnelle de couches minces électrochromes d'oxyde de tungstène WO_3 et d'oxyde de molybdène MoO_3 . *Materials research bulletin*, 18 (1): 1-7.
- MUTLU Z., WICKRAMARATNE D., BAY H.H., FAVORS Z.J., OZKAN M., LAKE R., OZKAN C.S., 2014.** Synthesis, characterization, and electronic structure of few layer $MoSe_2$ granular films. *physica status solidi (a)*, 211 (12): 2671-2676.
- NARUKE H., WAKATSUKI N., HOSHI Y., SASAKI Y., 1996.** Non-stoichiometry and structure of molybdenum diselenide. *Materials research bulletin*, 31 (6): 647-655.
- O'REGAN B. et GRÄTZEL M., 1991.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *nature*, 353 (6346): 737-740.
- SAWADOGO J., BOUGOUMA M., LEGMA J.B., DELPLANCKE O.M.P., 2015.** Determination of stoichiometry from polycrystalline powders of transition metals lamellar dichalcogenides: $MoSe_2$, WSe_2 , obtained by synthesis in laboratory. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 9 (1): 454 - 471.
- THEISSEN G., 1995.** Eaux usées et maraîchage. Attention aux métaux lourds et aux exigences sanitaires. *Nouvelles économiques, Afrique Agriculture*, 232 (1): 12.