

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université -Ain-Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de génie mécanique



Projet de Fin de Cycle  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
Filière : Génie mécanique  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

**Propriétés photo-catalytique des films minces de sulfure  
d'étain dopé au praséodyme (Pr : SnS<sub>2</sub>) synthèse et  
caractérisation**

Présenté Par :

- 1) Mr. MOHAMMEDI Mohammed
- 2) Melle OUASLA Bochra

Devant le jury composé de :

Pr. NEHARI Driss	UAT.B.B(Ain Temouchent)	Président
Dr. MOHAMMEDI Walid	UAT.B.B(Ain Temouchent)	Examineur
Dr. NEBATTI Ech-cherogui Abdelkader	UAT.B.B(Ain Temouchent)	Encadrant

*Année universitaire 2022/2023*

## *Remerciement*

Tout d'abord, louanges à Allah Tout-Puissant, le Très Miséricordieux, le Très Miséricordieux, qui nous a donné la santé, la force, le courage et la possibilité d'accomplir ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, **Dr NEBATTI**, qui nous a dirigés pour mener à bien ce travail. Ces quelques lignes ne suffisent pas à exprimer notre gratitude pour la confiance qu'il nous a témoignée, pour l'attention jamais relâchée qu'il a portée à notre travail. Aussi le travail qu'il a dû affronter et son aide précieuse à notre égard où l'on mentionne aussi la justesse du travail scientifique de sa part. Et nos conversations avec lui Il a généralement contribué à notre développement.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Dr MOHAMMEDI Walid** pour son aide et ses efforts lors de notre sérieux travail expérimental et sa grande sympathie envers nous,

Nous devons également remercier **BENSEGHIER Sid Ahmed** pour ses efforts dans le travail de laboratoire et pour ses précieux conseils.

Nous remercions particulièrement nos collègues **SETTOUT Nihed**, **REFSA Malika Chaima**, **BELKHEIR Fatima** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin par leurs conseils, suggestions et encouragements pour accomplir ce travail.

Enfin, à toutes nos familles, et particulièrement à nos parents, nous exprimons notre profonde gratitude pour le soutien qu'ils nous ont apporté en toutes circonstances. Puissent-ils trouver dans cette œuvre un témoignage de notre amour.

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère et mon père qui ont sacrifié toute leur vie pour soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude. Que dieu les garde et les protège.*

*A mes sœurs : Imane, Hanane et Meriem.*

*À toute la famille.*

*A tous les amis et collègues qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Mohammed*

## *Dédicace*

*A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu  
et encouragé,*

*A ma sœur Karima,*

*A mes amis avec qui j'ai partagé tant de  
moments de Vie, heureux ou difficiles,*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

*Bohra*

## **Table des matières :**

Introduction générale : .....1

Les références : .....3

### **Chapitre I : étude bibliographique.**

1 Introduction : .....4

2 Les semi-conducteurs : .....4

2.1 Définition des semi-conducteurs : .....4

2.2 Les types des semi-conducteurs : .....5

2.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques : .....6

2.2.2 Semi-conducteurs extrinsèques : .....7

2.2.2.1 Semi-conducteur de type P (à accepteurs) : .....7

2.2.2.2 Semi-conducteur de type N (à donneurs) : .....7

3 Le sulfure d'étain : .....8

3.1 Mono sulfure d'étain SnS : .....9

3.1.1 Les Propriétés cristallographique : .....9

3.1.2 Les propriétés optiques : .....10

3.2 Disulfure d'étain SnS<sub>2</sub> : .....12

3.2.1 Les Propriétés cristallographique : .....12

3.2.2 Les propriétés optiques : .....13

3.2.3 Les propriétés électriques : .....13

4 La photocatalyse : .....14

4.1 Photocatalyse homogène : .....15

4.2 Photocatalyse hétérogène : .....15

4.2.1 Principe : .....15

4.2.2 Les applications de photocatalyse hétérogène : .....16

4.2.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène : .....17

4.2.4 Les avantages de la photocatalyse hétérogène : .....18

Conclusion :	18
--------------	----

## **Chapitre II : élaboration et caractérisation.**

1	Introduction :	22
2	Définition d'un film mince :	22
3	Procédure de dépôt des films minces :	23
4	Méthodes d'élaboration des films minces :	23
5	Méthode sol-gel :	24
5.1	Terminologie :	25
5.1.1	Sol :	25
5.1.2	Un gel :	25
5.2	Principe :	25
5.3	Les précurseurs et voies de synthèse sol gel :	26
5.3.1	Voies de synthèse sol-gel :	26
5.3.1.1	Voie inorganique ou colloïdale	26
5.3.1.2	Voie métallo-organique ou polymérique	26
5.4	Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :	27
5.4.1	L'hydrolyse :	27
5.4.2	La condensation :	27
5.5	Etapas de la réaction Sol-Gel :	28
5.5.1	La synthèse du « sol » :	28
5.5.2	Formation du « gel » :	28
5.6	Traitement thermique :	29
5.6.1	Le séchage :	29
5.6.2	Recuit :	30
5.7	Paramètres influençant la cinétique des réactions :	31
5.8	Les principales techniques de dépôt de films minces par voie sol-gel :	32
5.8.1	Le dépôt par dip-coating :	32

5.8.2	Le dépôt par Spin-coating :.....	33
5.8.2.1	Étapes de fabrication des couches minces par spin-coating : .....	33
5.9	Les avantages de sol gel : .....	34
6	Techniques de caractérisation : .....	34
6.1	La diffraction des rayons X (DRX) :.....	34
6.1.1	LOI DE BRAGG :.....	35
6.1.2	Tailles des grains (cristallites) : .....	36
6.1.3	Les contraintes : .....	37
6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) et La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :.....	38
6.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	38
6.2.1.1	Principe : .....	38
6.2.2	La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :.....	38
6.3	Spectroscopie UV-Visible : .....	39
6.3.1	Le principe :.....	40
6.3.2	Les spectres de transmittance : .....	41
6.3.3	Coefficient d'absorption optique : .....	42
6.3.4	Détermination du gap optique :.....	43
	Conclusion : .....	44
	Les références :.....	45

### **Chapitre III : résultats et discussions.**

1	Introduction :.....	48
2	Fabrication des films minces de SnS <sub>2</sub> : .....	48
2.1	Calcul des masses :.....	48
2.2	Matériels et produits utilisées : .....	51
2.2.1	Les matériels :.....	51
2.2.2	Les produits :.....	52

3	Mode opératoire : .....	53
3.1	Préparation des substrats : .....	53
3.1.1	Choix des substrats : .....	53
3.1.2	Nettoyage des substrats : .....	54
3.2	Dépôt des films : .....	55
3.2.1	Transformation sol-gel : .....	55
3.3	Fabrication des films minces de SnS <sub>2</sub> par la méthode spin coating : .....	56
3.3.1	Spin coating : .....	56
3.3.2	Évaporation du solvant : .....	57
3.3.3	Traitement thermique (facultatif) : .....	57
4	Photodégradation : .....	59
4.1	Généralités sur Red Congo : .....	59
4.2	Matériels et produits utilisés : .....	59
4.2.1	Les matériels : .....	59
4.2.2	Les produits : .....	60
4.3	Préparation des solutions : .....	60
4.4	Etude de la photo dégradation : .....	61
<b>Résultats :</b>		
5	Résultats : .....	63
5.1	Diffraction des rayons X du SnS <sub>2</sub> et du SnS <sub>2</sub> dopé au Pr : .....	63
5.2	Analyse Raman du SnS <sub>2</sub> et du SnS <sub>2</sub> dopé au Pr : .....	65
5.3	Cartographie MEB et EDX des films SnS <sub>2</sub> dopés au Pr : .....	65
5.4	Dégradation photocatalytique du Red Congo : .....	68
Conclusion : .....		69
Les références : .....		70
Conclusion générale : .....		70



## Liste de tableaux :

<b>Tableau 1:</b> La valeur d'écart des matériaux SnS est augmentée par diverses techniques. [8].	12
<b>Tableau 2:</b> Conductivité électrique de composés SnS <sub>2</sub> préparés par diverses techniques. [14]	14
<b>Tableau 3:</b> Matériels utilisées	51
<b>Tableau 4:</b> produits utilisés	52
<b>Tableau 5:</b> informations sur Red congo	59
<b>Tableau 6:</b> les matériels utilisés pour préparer la solution de Red congo	59
<b>Tableau 7:</b> les produits	60
<b>Tableau 8:</b> les volumes mesurés	60
<b>Tableau 9:</b> Constantes de réseau calculées, taille des cristallites, déformation du réseau et densité de dislocation de SnS <sub>2</sub> , et de SnS <sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %	64

## Liste figures :

<b>Figure 1:</b> les bandes d'énergie pour les matériaux solides (les métaux, les semi-conducteurs et les isolants). [3].....	5
<b>Figure 2:</b> l'état des électrons et des trous dans Les semi-conducteurs intrinsèques. [7] .....	6
<b>Figure 3:</b> l'état des électrons et des trous dans Les semi-conducteurs extrinsèques (type N et type P) [12].....	8
<b>Figure 4:</b> structure de type orthorhombique de SnS. [17] .....	9
<b>Figure 5:</b> deux autres types de structure cristalline de SnS. ....	10
<b>Figure 6:</b> spectres de transmission de couches minces SnS fabriquées à différentes températures de substrat [18].....	11
<b>Figure 7:</b> structure cristalline de SnS <sub>2</sub> . ....	13
<b>Figure 8:</b> mécanisme de la photocatalyse. [32] .....	16
<b>Figure 9:</b> diagramme des étapes du procédé de fabrication des films minces. [5].....	23
<b>Figure 10:</b> les méthodes de fabrications des films mince. [9] .....	24
<b>Figure 11:</b> principe de « Sol Gel ». ....	27
<b>Figure 12:</b> principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel. [24] .....	30
<b>Figure 13:</b> Four de recuit. [26] .....	31
<b>Figure 14:</b> procédé de sol gel dip-coating. [30].....	32
<b>Figure 15:</b> procédé sol gel spin coating. [34] .....	33
<b>Figure 16:</b> Schéma de principe du diffractomètre. [37]. ....	35
<b>Figure 17:</b> Famille des plans cristallins en conditions de Bragg. [38] .....	35
<b>Figure 18:</b> illustration montrant la définition de $\beta$ (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayon x) .....	37
<b>Figure 19:</b> Microscopie Electronique à Balayage (MEB). [44].....	39
<b>Figure 20:</b> rôles des courbes de UV-visibles. ....	40
<b>Figure 21:</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .....	41
<b>Figure 22:</b> Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	42
<b>Figure 23:</b> Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ . ....	43
<b>Figure 24:</b> les masses de thiourée et chlorure d'étain dihydraté. ....	49
<b>Figure 25:</b> Les substrats et stylo à pointe en diamant. ....	54
<b>Figure 26:</b> Nettoyeur à ultrasons.....	55
<b>Figure 27:</b> spin coater université d'Oran (université Ahmed ben Bella 1).....	57
<b>Figure 28:</b> méthode de spin coating. ....	58
<b>Figure 29:</b> protocole de la photodegradation. ....	62
<b>Figure 30:</b> Diagrammes DRX des films minces de SnS <sub>2</sub> , et de SnS <sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %.....	63
<b>Figure 31:</b> Spectres Raman de (a) SnS <sub>2</sub> non dopé et (c) SnS <sub>2</sub> dopé au Pr à 4 % .....	65
<b>Figure 32:</b> les résultats de MEB et EDX. ....	66

**Figure 33:** (a) Transmittance optique, (b) Extrapolation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  pour le  $\text{SnS}_2$  d'origine et le  $\text{SnS}_2$  avec 4 % de Pr.....67

**Figure 34:**Dégradation de Red Congo par  $\text{SnS}_2$  pur et  $\text{SnS}_2$  dopé au 4% de Pr avec le temps.....68

## **1 Introduction générale :**

La pollution de l'eau par des substances chimiques représente un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale[1]. Parmi ces substances, les colorants synthétiques utilisés dans diverses industries, tels que l'industrie textile, l'imprimerie et la teinture, sont d'une préoccupation particulière en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur impact sur les écosystèmes aquatiques. La dégradation efficace de ces colorants constitue donc un enjeu important pour la préservation de la qualité de l'eau et de l'environnement[2].

Le Red Congo est un colorant synthétique couramment utilisé dans diverses industries, y compris l'industrie textile. Cependant, il est considéré comme un polluant environnemental en raison de sa persistance et de ses effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques. Par conséquent, le développement de méthodes efficaces et durables pour dégrader ce colorant est d'une grande importance[3]. Face à cette problématique, des recherches ont été menées afin de développer des approches novatrices pour la dégradation efficace des colorants synthétiques, notamment le Red Congo. Parmi ces approches, la photocatalyse basée sur des matériaux semi-conducteurs activés par la lumière a suscité un intérêt croissant. La photocatalyse permet de générer des espèces réactives, telles que les radicaux hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), capables de décomposer les polluants organiques en présence de lumière[4].

Dans ce contexte, le disulfure d'étain ( $\text{SnS}_2$ ) dopé au praséodyme (Pr) a été étudié comme un photocatalyseur prometteur pour la dégradation du Red Congo. Le dopage au Pr améliore les propriétés photocatalytiques du  $\text{SnS}_2$  de plusieurs manières. Dans le cadre de cette mémoire, notre objectif est de développer une méthode innovante pour la dégradation du Red Congo en utilisant des films minces de  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr. Plus précisément, nous chercherons à synthétiser ces films minces par la technique de sol-Gel et à évaluer leur performance photocatalytique pour la dégradation du Red Congo.

La méthode sol-gel spin coating est une technique couramment utilisée pour déposer des films minces sur des substrats. Elle est largement utilisée dans divers domaines tels que l'électronique, l'optique et la nanotechnologie. Le processus de sol-gel implique la conversion d'un sol (une suspension colloïdale de particules nanométriques, également appelées précurseurs) en un gel et finalement en un matériau solide. La méthode spin coating est utilisée pour appliquer

uniformément le sol sur un substrat en utilisant la force centrifuge générée par la rotation rapide du substrat[4, 5]

L'objectif de ce travail est de fabriquer des films minces de SnS<sub>2</sub> dopé au praséodyme (0% et 4%) en utilisant la technique sol-gel, plus précisément spin coating. Une fois les couches minces obtenues, nous les utiliserons pour évaluer leur capacité de dégradation des polluants présents dans l'eau, en utilisant le Red Congo comme polluant modèle. Pour cela, nous étudierons l'efficacité photocatalytique des films minces.

Nous effectuerons différentes techniques de caractérisation afin de mieux comprendre les propriétés structurales et optiques des films. Ces techniques comprendront la diffraction des rayons X pour analyser la structure cristalline, la spectroscopie Raman pour identifier la phase de SnS<sub>2</sub>, la microscopie électronique à balayage pour examiner la morphologie de surface, et la spectroscopie UV pour étudier les propriétés d'absorption de la lumière.

Enfin, à partir des résultats obtenus grâce à ces techniques de caractérisation, nous discuterons des performances photocatalytiques des films minces de bisulfure d'étain dopé au praséodyme la possibilité s de dégrader les composés organiques, tels que le Red Congo. Nous évaluerons également l'influence du dopage au praséodyme sur ces performances. Ces résultats permettront de mieux comprendre les propriétés photocatalytiques de ces films minces et d'explorer leur potentiel dans le traitement des polluants présents dans l'eau.

Nous avons donc divisé ce travail en trois chapitres :

Nous avons commencé par cette introduction générale

- Chapitre 01 : généralités sur : les semi-conducteurs, sulfure d'étain et la photocatalyse.
- Chapitre 02 : les films minces, méthode sol-gel « spin coating », les techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV.
- Chapitre 03 : présentation de la procédure expérimentale, et discussions sur les résultats obtenus.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale contenant les résultats les plus importants obtenus.

### **Les références :**

- [1] J. Chippaux, S. Houssier, P. Gross, C. Bouvier, F. Brissaud, Bull Soc Pathol Exot, 94 (2002) 119-123.
- [2] S. Hadid, H. Hamraoui, R. Youse, (2021).
- [3] L. Naidja, A. Malouki, (2017).
- [4] A. Nada, B. Hocine, Etude photocatalytique et photoélectrochimique de quelques semi-conducteurs, in, université de jijel, 2020.
- [5] S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing, Springer Science & Business Media, 2005.

# **Chapitre I :**

# **Etude bibliographique**

## 1 Introduction :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois catégories : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants, en fonction de la localisation des électrons dans le matériau. [1]

Ce chapitre est divisé en trois parties. Tout d'abord, nous aborderons les matériaux semi-conducteurs et leurs différents types. Ensuite, nous nous concentrerons sur un composé chimique à base de SnS, explorant ses propriétés les plus importantes en mettant en avant sa structure cristalline. Enfin, la troisième partie fournira des informations générales sur la photocatalyse ses types et concentrons sur la photocatalyse hétérogène. Nous concluons ce chapitre en résumant les points essentiels.

## 2 Les semi-conducteurs :

### 2.1 Définition des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont une classe de matériaux qui occupent une position intermédiaire entre les conducteurs (tels que les métaux) et les isolants en termes de conductivité électrique. Ils sont caractérisés par leur capacité à modifier leur conductivité en réponse à certains facteurs, tels que la température et le dopage.

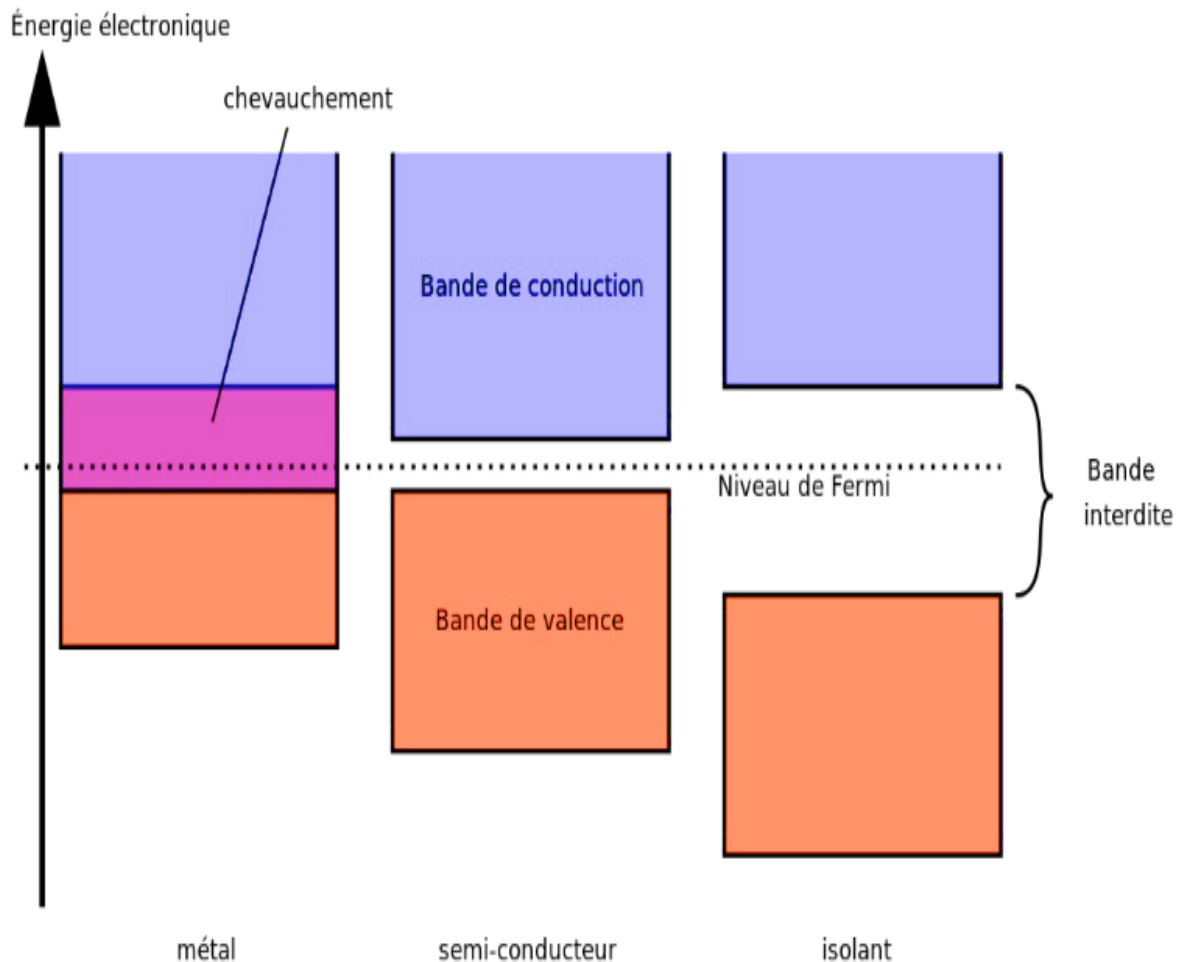
Plus spécifiquement, les semi-conducteurs sont des matériaux solides dont les propriétés électriques sont principalement déterminées par la structure de leur bande d'énergie électronique. Cette bande d'énergie est divisée en deux parties : la bande de valence et la bande de conduction. La bande de valence est la plus basse en énergie et contient les électrons impliqués dans les liaisons chimiques du matériau. La bande de conduction, quant à elle, est située à une énergie plus élevée et contient des électrons capables de se déplacer librement dans le matériau lorsqu'ils sont excités par une source d'énergie externe, telle que la chaleur ou la lumière. Entre la bande de valence et la bande de conduction se trouve une région appelée gap ou bande interdite. Ce gap représente l'énergie minimale requise pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction [2].

Dans les isolants, le gap est relativement large, ce qui rend difficile le passage des électrons. En revanche, dans les semi-conducteurs, le gap est plus étroit, permettant aux électrons de franchir cette barrière énergétique sous certaines conditions.

Les semi-conducteurs sont des isolants à 0 K. Cependant, en raison des perturbations thermiques ( $T=300\text{K}$ ), les matériaux ayant une bande interdite plus petite que celle des isolants



(~1 eV) auront une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement réduite. Par conséquent, la conduction dans les semi-conducteurs peut être qualifiée de "faible" ou "mauvaise" en fonction du nombre de trous dans la bande de valence [3].



**Figure 1:** les bandes d'énergie pour les matériaux solides (les métaux, les semi-conducteurs et les isolants). [3]

Les semi-conducteurs revêtent une importance considérable dans le domaine de l'électronique et de la technologie moderne. Leur capacité à moduler la conductivité électrique en fonction de divers paramètres en fait des matériaux essentiels pour la fabrication de dispositifs tels que les transistors, les diodes, les circuits intégrés et les capteurs. Les semi-conducteurs sont également utilisés dans des applications telles que l'énergie solaire, l'éclairage à LED, les dispositifs optoélectroniques et bien d'autres. [4]

### 2.2 Les types des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux types principaux :

Les semi-conducteurs intrinsèques. [5]

## Chapitre I : étude bibliographique

Les semi-conducteurs extrinsèques. [6]

### 2.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques :

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des matériaux purs qui ne contiennent aucun dopant intentionnellement ajouté. Leurs propriétés électriques de base sont déterminées par leur structure cristalline et la largeur de leur bande interdite (gap). Dans les semi-conducteurs intrinsèques, la bande de valence est occupée par des électrons liés, tandis que la bande de conduction est vide. Le gap entre ces deux bandes empêche les électrons de se déplacer librement dans le matériau à température ambiante. Cependant, à des températures plus élevées, certains électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie thermique pour surmonter le gap et passer dans la bande de conduction. De même, des trous (défauts d'électrons) peuvent se former dans la bande de valence lorsque des électrons se déplacent de cette bande vers la bande de conduction. Les semi-conducteurs intrinsèques peuvent donc conduire l'électricité à des températures élevées. [5]

Les semi-conducteurs intrinsèques sont souvent utilisés comme matériau de base pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes, les transistors et les cellules solaires. Dans ces matériaux purs, le nombre d'électrons qui quittent la bande de valence est toujours égal au nombre de trous créés. Cela satisfait l'équation de neutralité : [5]

$$N - P = 0$$

Où :

N : est le nombre d'électrons.

P : est le nombre de trous.

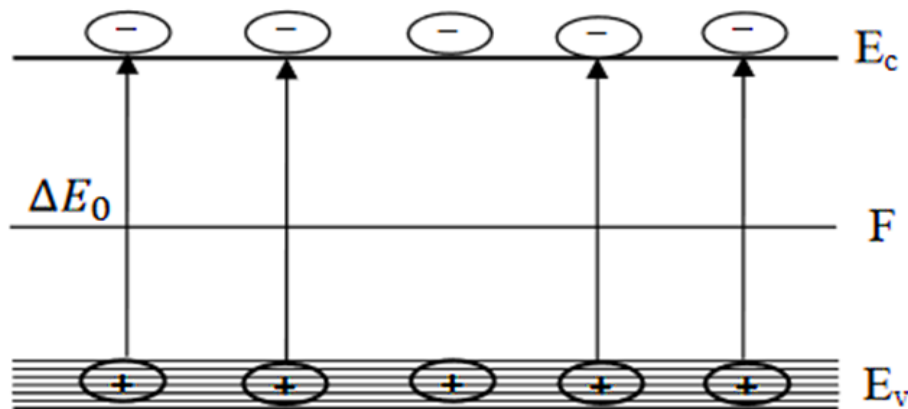


Figure 2: l'état des électrons et des trous dans Les semi-conducteurs intrinsèques. [7]

### 2.2.2 Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques qui ont été intentionnellement dopés avec des impuretés spécifiques pour modifier leurs propriétés de conduction. Le niveau de pureté initial du matériau est maintenu nettement plus élevé que le niveau de dopage [6].

Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

Semi-conducteur de type P (à accepteurs). [8]

Semi-conducteur de type N (à donneurs). [9]

#### 2.2.2.1 Semi-conducteur de type P (à accepteurs) :

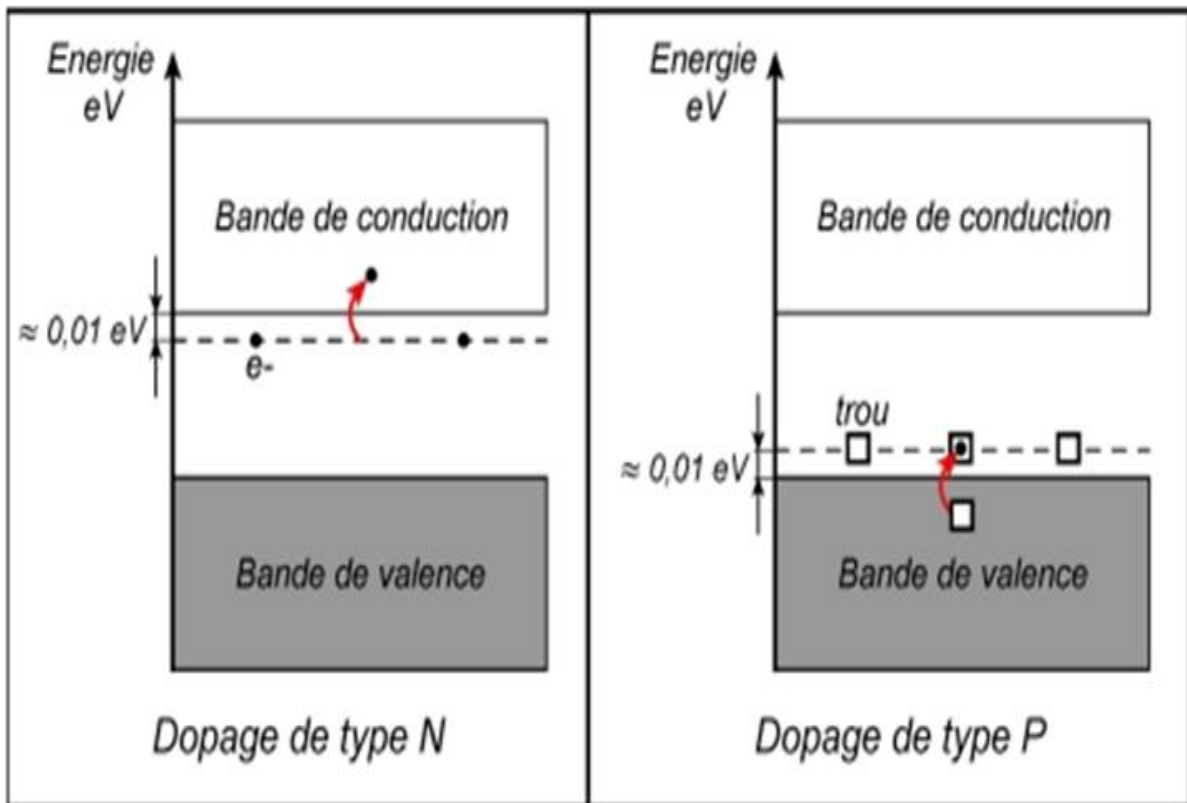
Les semi-conducteurs dopés de type P sont des semi-conducteurs dans lesquels des impuretés acceptuses ont été intentionnellement introduites. Ces impuretés ont la capacité de piéger facilement les électrons et de saturer la couche externe du matériau. Ce processus de dopage est effectué pour modifier les propriétés de conduction du semi-conducteur. [8]

L'introduction d'un atome accepteur d'électrons crée un niveau d'énergie juste au-dessus de la bande de valence du matériau. Ce niveau accepteur a une énergie relativement basse, ce qui signifie qu'il est plus facile pour un électron de la bande de valence de gagner suffisamment d'énergie pour passer à ce niveau accepteur. Lorsqu'un électron se déplace vers ce niveau accepteur, un trou (défaut d'électron) se forme dans la bande de valence. [10]

#### 2.2.2.2 Semi-conducteur de type N (à donneurs) :

Les semi-conducteurs dopés de type N sont des semi-conducteurs intrinsèques dans lesquels une impureté de type donneur a été intentionnellement introduite. Ce processus de dopage permet de modifier les propriétés de conduction du semi-conducteur. Lorsque des impuretés donneuses sont ajoutées à un semi-conducteur intrinsèque, des électrons supplémentaires sont libérés dans la bande de conduction. Par conséquent, les semi-conducteurs dopés de type N ont un excès d'électrons par rapport aux semi-conducteurs intrinsèques [9].

L'ajout de l'impureté donneuse crée un pseudo-niveau d'énergie juste en dessous de la bande de conduction. La quantité d'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse entrer dans la bande de conduction est considérablement réduite par rapport aux semi-conducteurs intrinsèques. Cela signifie qu'il est plus facile pour les électrons de la bande de valence d'acquérir l'énergie nécessaire pour passer dans la bande de conduction dans les semi-conducteurs dopés de type N. [11]



**Figure 3 :** l'état des électrons et des trous dans Les semi-conducteurs extrinsèques (type N et type P) [12].

### 3 Le sulfure d'étain :

Le sulfure d'étain (SnS) est un composé binaire qui présente des applications prometteuses dans les composants optoélectroniques. Le système Sn-S forme diverses phases, notamment SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, en raison des différentes propriétés de coordination de l'étain et du soufre. Parmi ces phases, le sulfure de mono-étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS<sub>2</sub>) et le Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont particulièrement intéressants du point de vue technique. [13]

Le SnS<sub>2</sub> et le SnS sont deux formes de sulfure d'étain qui revêtent une importance particulière. Ces matériaux présentent des propriétés remarquables et sont largement étudiés pour leurs applications potentielles. Le SnS<sub>2</sub>, également connu sous le nom de sulfure de di-étain, est un matériau bidimensionnel qui présente des propriétés intéressantes pour les dispositifs électroniques et les cellules solaires. Le SnS, quant à lui, est un matériau tridimensionnel qui présente des propriétés favorables pour les applications optoélectroniques. [14]

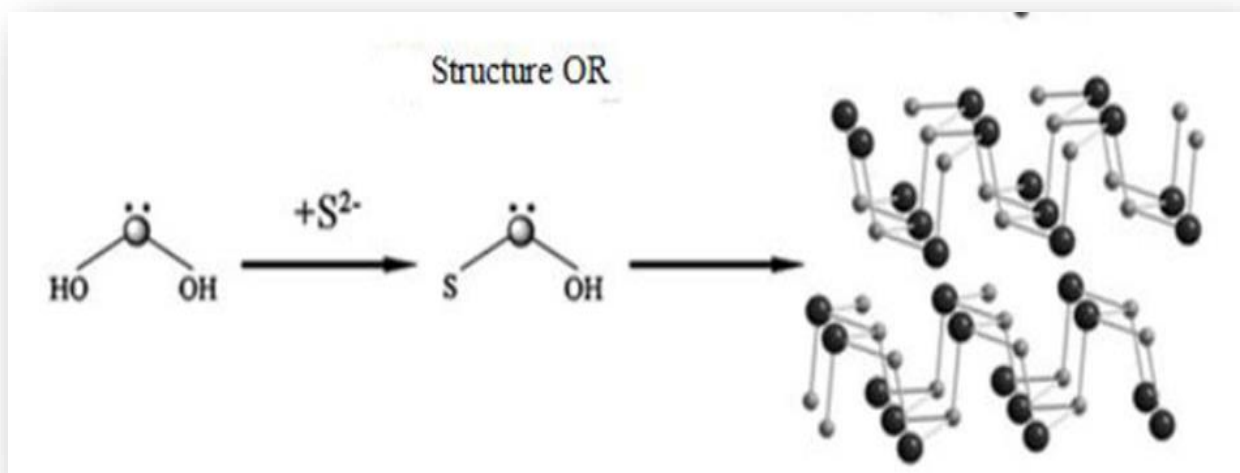
Ces différentes phases du sulfure d'étain offrent des possibilités de conception et de développement de nouveaux dispositifs et composants optoélectroniques, en exploitant les propriétés uniques de ces matériaux. Le sulfure d'étain est donc un domaine de recherche important dans le domaine de la science des matériaux et de l'électronique.

### 3.1 Mono sulfure d'étain SnS :

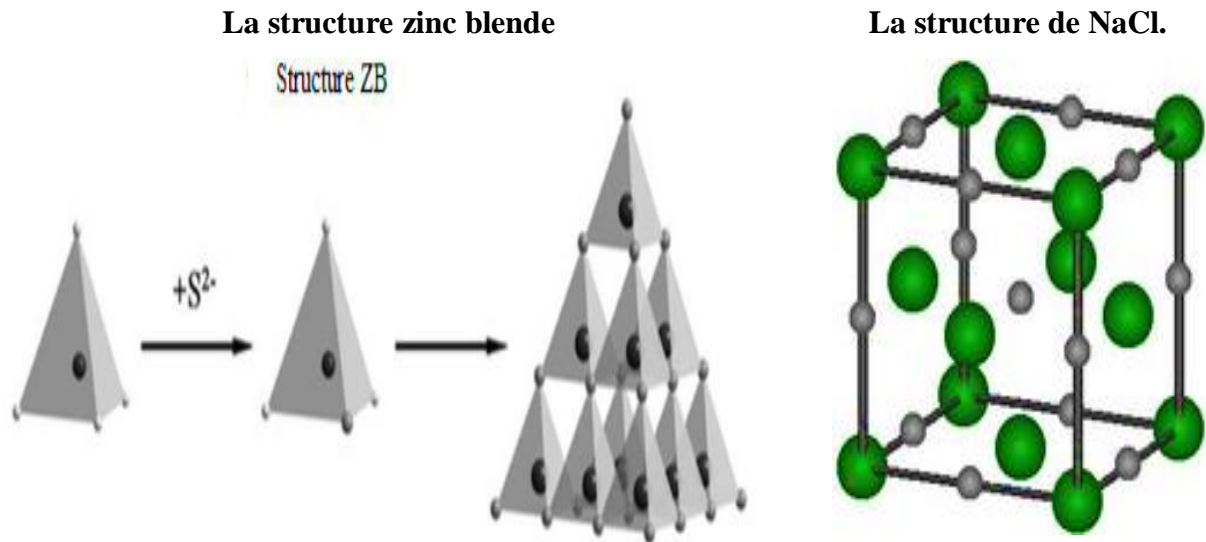
Le mono-sulfure d'étain (SnS) est un composé binaire formé par l'étain (Sn) et le soufre (S). Il présente une structure cristalline spécifique et des propriétés optiques et électroniques intéressantes. Le SnS est étudié pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires en raison de sa capacité à absorber efficacement la lumière visible. Il est également considéré comme un matériau respectueux de l'environnement, ce qui en fait un candidat attrayant pour les technologies durables. [15]

#### 3.1.1 Les Propriétés cristallographique :

Le mono-sulfure d'étain cristallise dans une structure de type orthorhombique, où chaque atome d'étain est entouré de quatre atomes de soufre dans un arrangement tétraédrique, et chaque atome de soufre est lié à deux atomes d'étain voisins. La structure cristalline de SnS peut être décrite comme un empilement de couches de polyèdres tétraédriques d'étain et de soufre. Les atomes de soufre occupent les coins des tétraèdres, tandis que les atomes d'étain occupent les centres. Le SnS est un semi-conducteur intrinsèque de type N avec une bande interdite d'environ 1,1 eV. Il a également montré des propriétés intéressantes pour les applications photovoltaïques en raison de ses propriétés optiques et électroniques favorables. [16]



**Figure 4:** structure de type orthorhombique de SnS. [17]



**Figure 5:** deux autres types de structure cristalline de SnS.

La plupart des films de SnS présente généralement la structure orthorhombique qui a théoriquement les paramètres de maille suivant :

$$a=0.398 \text{ nm}$$

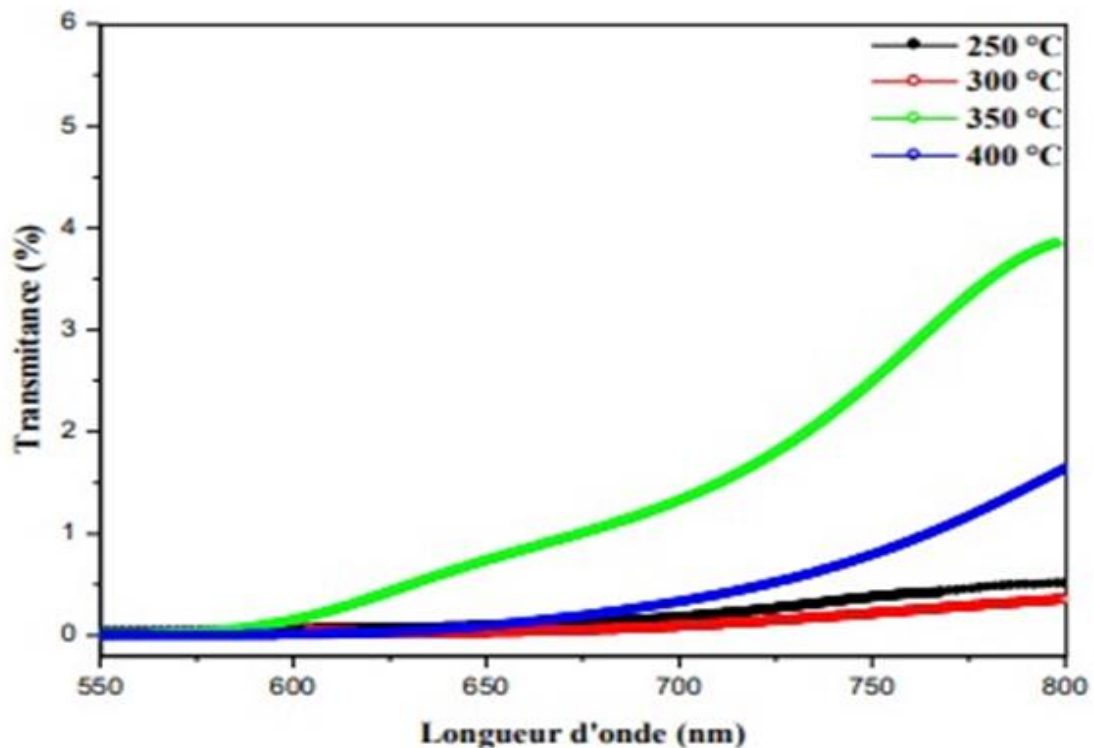
$$b=0.433 \text{ nm}$$

$$c=1.118 \text{ nm. [14]}$$

### 3.1.2 Les propriétés optiques :

#### La transmittance et le gap optique :

Les films de sulfure d'étain ont une faible transmission optique dans la région visible du spectre solaire entre 400 et 800 nm, ce qui leur permet d'être utilisés comme couches absorbantes dans les cellules solaires. Comme indiqué dans la figure 06.



**Figure 6:** spectres de transmission de couches minces SnS fabriquées à différentes températures de substrat [18]

Cette figure montre les spectres de transmission de films minces de mono-sulfure d'étain SnS obtenus à différentes températures de substrat en fonction de la longueur d'onde.

L'efficacité de conversion photovoltaïque théorique des cellules solaires SnS au sulfure d'étain peut atteindre 25 %, ce qui fait du sulfure d'étain SnS un candidat solide pour les cellules solaires à couches minces. Cela lui permet d'être utilisé comme absorbeur dans les cellules solaires et assure également une transition directe avec un coefficient d'absorption élevé supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le visible et le proche infrarouge. [18]

Divers chercheurs ont fourni les valeurs du gap optique de SnS dans le tableau ci-dessous, en fonction des différentes techniques de dépôt utilisées pour les films de SnS : [8]

Technique de Dépôt	Température de dépôt (T°)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Gap optique $E_g$ (eV)	Références
CBD	30	0.270	1.5	[19]
Spray	375	0.95	1.3	[20]
Evaporation Thermique	200-400	0.650	1.33-1.53	[21]
Electro Déposition	55	1.325	1.1	[22]

**Tableau 1:** la valeur d'écart des matériaux SnS est augmentée par diverses techniques. [8]

Ces résultats indiquent que la valeur d'écart moyenne rapportée dans la plupart des études sur le SnS fabriqué par diverses méthodes est d'environ 1,3 eV. [8]

### 3.2 Disulfure d'étain $\text{SnS}_2$ :

Le disulfure d'étain, également connu sous le nom de  $\text{SnS}_2$ , est un composé binaire composé d'étain (Sn) et de soufre (S).

#### 3.2.1 Les Propriétés cristallographique :

Il cristallise dans une structure de type cristallographique dite "couches de type  $\text{CdI}_2$ ", dans laquelle chaque atome d'étain est entouré de six atomes de soufre dans un arrangement octaédrique, et chaque atome de soufre est lié à deux atomes d'étain voisins. La structure



cristalline de  $\text{SnS}_2$  peut être décrite comme un empilement de couches hexagonales de soufre et de tétraèdres d'étain au-dessus et en dessous de chaque couche de soufre. [23]

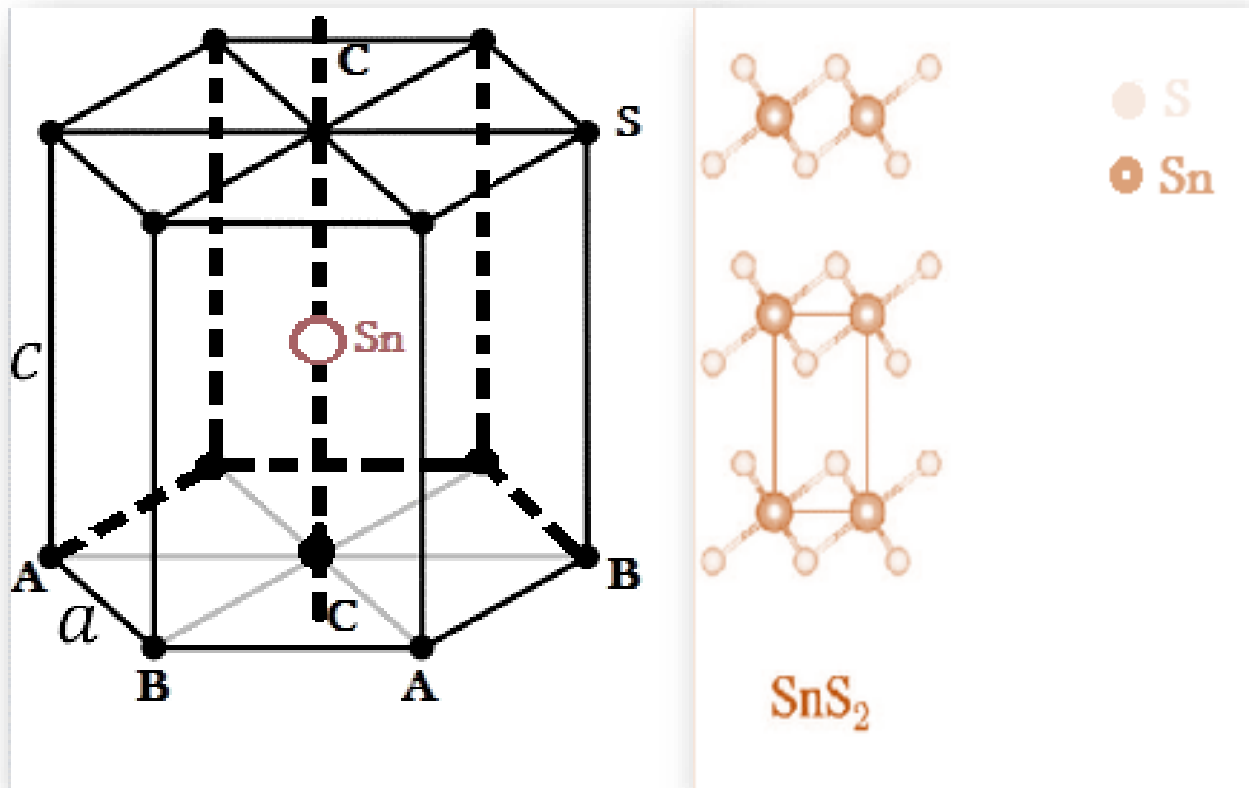


Figure 7: structure cristalline de  $\text{SnS}_2$ .

### 3.2.2 Les propriétés optiques :

Le  $\text{SnS}_2$  présente des propriétés optiques remarquables, notamment un gap optique variable entre 0,80 et 2,88 eV. Il possède également un coefficient d'absorption élevé dans la région visible, dépassant  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour diverses applications optoélectroniques et photovoltaïques. [8]

### 3.2.3 Les propriétés électriques :

Des études ont été menées sur la conductivité électrique du  $\text{SnS}_2$ , et il a été démontré que tous les films de  $\text{SnS}_2$  obtenus présentent une conductivité de type n. Les valeurs de conductivité électrique varient selon les conditions spécifiques de fabrication, comme le souligne le tableau présent dans la littérature. Ces propriétés électriques font du  $\text{SnS}_2$  un matériau intéressant pour les applications liées à la conductivité et à la manipulation des charges électriques. [24]

Méthode D'élaboration	Composé	Conductivité électrique ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	Références
Spray pyrolysis	SnS <sub>2</sub>	2.5x10 <sup>-4</sup>	[25]
	SnS <sub>2</sub> élaboré par le méthanol.	1.7 x 10 <sup>-2</sup>	[26]
	SnS <sub>2</sub> amorphe.	10 <sup>-11</sup> ~10 <sup>-2</sup>	[25]
Sous vide	SnS <sub>2</sub> amorphe d'épaisseur 2 $\mu$ m.	10 <sup>-9</sup> ~ 10 <sup>-11</sup>	[27]
Méthode chimique (CBD)	SnS <sub>2</sub> amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 $\mu$ m.	10 <sup>-7</sup> ~ 10 <sup>-8</sup>	[28]

**Tableau 2:** conductivité électrique de composés SnS<sub>2</sub> préparés par diverses techniques. [14]

Le tableau présente les évaluations de la conductivité électrique de ce matériau à partir de diverses études. Les recherches ont démontré que l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de ce matériau varie de 0,25 à 1,52 eV. [25]

#### 4 La photocatalyse :

Ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a fait de grands progrès. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications partout dans le monde. Elle offre un avantage significatif par rapport aux autres technologies utilisées pour permettre une minéralisation complète des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

La photocatalyse est le processus d'accélération de la vitesse d'une réaction photocatalytique à l'aide d'un catalyseur approprié. Pour qu'une réaction photocatalytique se produise, un catalyseur est affecté par des photons de lumière pour atteindre un état excité par lequel il réagit avec un réactif présent dans le milieu.

Il existe deux types de photocatalyse :

- Photocatalyse homogène. [29]
- Photocatalyse hétérogène. [30]

### 4.1 Photocatalyse homogène :

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption ( $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{Fe}^{2+}$ / UV) ou des faibles solubilités de leurs réactifs ( $\text{O}_3$ / UV,  $\text{O}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV,  $\text{O}_3$ / UV,  $\text{O}_3$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés [29].

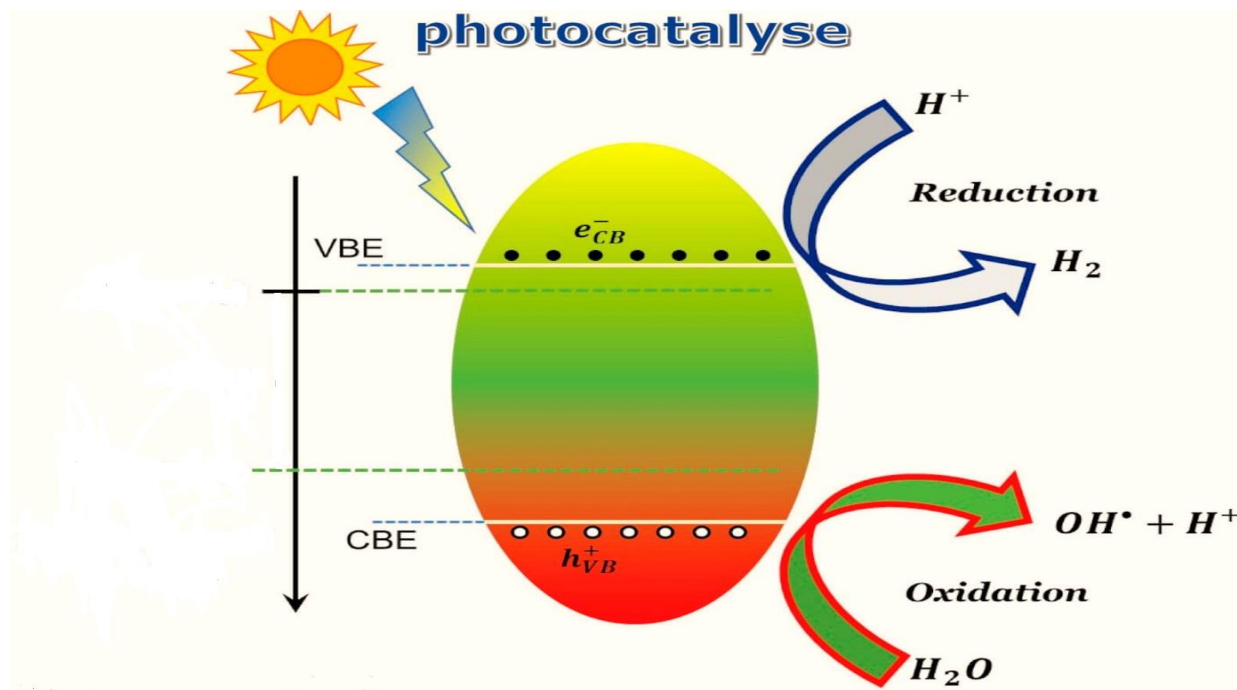
### 4.2 Photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV) etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence d'un catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou par réaction photo activée [30].

#### 4.2.1 Principe :

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap  $E_g$  ( $E_g h \nu \geq$ ). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ( $- h \nu / e$ ) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ( $h \nu / t$ ) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron : les ( $- h \nu / e$ ) vers les molécules accepteuses et les ( $h \nu / t$ ) vers les molécules donneuses, et ce, en fonction le potentiel rédox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux), tel que montre la figure 3. De nombreuses recherches sur la photo catalyse

hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [31].



**Figure 8 :** mécanisme de la photocatalyse. [32]

### 4.2.2 Les applications de photocatalyse hétérogène :

**Dégradation de polluants :** La photocatalyse hétérogène est utilisée pour dégrader les polluants organiques présents dans l'air, l'eau et les sols. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent décomposer les composés toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques, en produits moins nocifs. [33]

**Purification de l'eau :** La photocatalyse hétérogène est utilisée pour décontaminer l'eau en éliminant les polluants organiques et inorganiques. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent détruire les bactéries, les virus et les agents pathogènes, ainsi que réduire la concentration de métaux lourds et de produits chimiques toxiques. [34]

**Production d'hydrogène :** La photocatalyse hétérogène peut être utilisée pour la production d'hydrogène à partir de l'eau en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie. Les catalyseurs photocatalytiques activés par la lumière peuvent séparer l'eau en oxygène et en hydrogène, offrant ainsi une voie propre et durable pour la production d'hydrogène. [35]

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Conversion de l'énergie solaire : La photocatalyse hétérogène peut être utilisée pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique stockable, telle que la production de carburants solaires. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent capturer l'énergie solaire et l'utiliser pour catalyser des réactions chimiques, telles que la réduction du dioxyde de carbone en carburants utilisables, tels que le méthanol ou l'éthanol. [36]

Revêtements autonettoyants : La photocatalyse hétérogène est utilisée pour créer des revêtements autonettoyants, notamment pour les surfaces extérieures de bâtiments, les vitres, les textiles et les carrosseries de voiture. Les catalyseurs photocatalytiques permettent de décomposer les polluants organiques et d'éliminer les taches et la saleté lorsque la surface est exposée à la lumière. [37]

Dépollution de l'air intérieur : La photocatalyse hétérogène peut être utilisée pour purifier l'air intérieur en éliminant les composés organiques volatils (COV), les odeurs et les agents pathogènes. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent être intégrés dans des systèmes de purification d'air pour améliorer la qualité de l'air intérieur. [38]

### 4.2.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur. [39]
- La concentration initiale du polluant. [40]
- Le Ph. [34]
- Le flux lumineux. [41]
- La structure cristalline. [42]
- La taille des particules. [34]
- La composition aqueuse. [43]
- L'oxygène dissous. [44]
- La température. [45]
- Le débit. [42]

### 4.2.4 Les avantages de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse décompose et détruit la pollution automobile et industrielle, les mousses, les lichens, champignons, les taches de graisses et d'huiles.

Elle empêche toutes dégradations dues au gel, notamment la décoloration causée par les rayons du soleil.

Elle laisse respirer les supports (microporeux). La durabilité et l'efficacité de la photocatalyse est de 5 à 10 ans, voire plus (si pas d'abrasion sur le revêtement).

Ce processus est rapide à appliquer, une seule couche suffit.

Cela permet de réaliser des économies sur les frais de nettoyage et de ravalement.

La photocatalyse est un avantage environnemental non négligeable. Chaque m<sup>2</sup> traité contribue à dépolluer 15 à 20 m<sup>3</sup> d'air par heure. À titre informatif, un être humain consomme environ 13 m<sup>3</sup> d'air par jour.

C'est une technologie destructive et non sélective.

Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces minéraux.

Elle fonctionne à température et pression ambiante [46].

### Conclusion :

En conclusion de ce chapitre, nous avons exploré les propriétés des semi-conducteurs et étudié en particulier le sulfure d'étain comme un matériau prometteur dans le domaine scientifique et pratique. Après, nous avons abordé le processus photocatalytique et nous nous sommes concentrés plus particulièrement sur la photocatalyse hétérogène sur laquelle nous allons travailler dans notre étude. Dans le chapitre suivant, nous aborderons les films minces en utilisant la méthode sol-gel et le spin coating, qui sont des techniques essentielles pour la fabrication de couches minces avec des propriétés contrôlées, et qui peuvent être appliquées avec succès aux semi-conducteurs tels que le sulfure d'étain.

### Référence :

- [1] A. Chovet, P. Masson, Physique des semi-conducteurs, Ecole Polytechnique–université de Marseille, DOI (2004).
- [2] R. Amari, Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs à base d'oxyde synthétisées par la technique sol-gel spin coating, Université de M'sila, 2020.
- [3] N. SERVAGENT, Capteurs à semi-conducteurs et applications, 2007.
- [4] M. Benaïcha, Contribution à l'étude des propriétés physiques et électriques des composés semi-conducteurs III-V, UB1, 2018.
- [5] A. Souici, G. de Cristallographie, Physique des Semi-conducteurs, Univ Bejaia,(2013-2014), DOI.
- [6] K. Sabah, Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX (X= S, Se, Te), 2016.
- [7] S.I. LAMRAOUI, H. LAMRAOUI, Piézoélectricité et constantes de couplage électromécaniques des semi-conducteurs de type II-VI, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2020.
- [8] L. Boudebaba, F. Bouhouche, Elaboration et caractérisation d'un sulfure métallique (SnS<sub>2</sub>), University of Jijel, 2020.
- [9] H. Meddas, Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating), DOI (2020).
- [10] L. Bottiglieri, CuCrO<sub>2</sub> hors stoechiométrie comme semi-conducteur transparent de type p pour le photovoltaïque et l'électronique transparente, Université Grenoble Alpes, 2022.
- [11] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, 2012.
- [12] A. Besson, Détecteurs à semi-conducteurs Détecteurs à semi-conducteurs une introduction, université de Strasbourg, Juin 2018.
- [13] M. Dekhili, M.E. Messaoudi, Effet du substrat sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches minces de sulfure d'étain (SnS), université de jijel, 2022.
- [14] K. Kamli, Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, 2013.
- [15] L.A. Burton, A. Walsh, Phase stability of the earth-abundant tin sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 24262-24267.
- [16] N. BERRAMDAN, Etude des propriétés électriques de l'hétérojonction CdS/SnS, Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba, 2019.
- [17] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755.
- [18] M. Messaoudi, M.S. Aida, Elaboration et caractérisation de couches minces SnS, DOI (2016).
- [19] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P.U. Bhaskar, Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films, Applied surface science, 258 (2012) 2732-2740.
- [20] T. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K. Vijayakumar, Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS, Thin Solid Films, 518 (2010) 4370-4374.
- [21] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, S. Das, Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient, Applied Surface Science, 257 (2011) 3670-3676.
- [22] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films, Optik, 122 (2011) 2216-2219.



- [23] B. SANA, ETUDE MICROSTRUCTURALE ET OPTIQUE DES COUCHES MINCES DU DISULFURE D'ETAIN ( $\text{SnS}_2$ ) DEPOSEES PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE, université ibn khaldoun-tiaret, 2016.
- [24] N. BOUHANNA, R.E. LALLOUCHE, Elaboration et caractérisation des couches minces sulfure d'étain ( $\text{Sn-S}$ ), Université de jijel, 2021.
- [25] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation, *Journal of Crystal Growth*, 234 (2002) 683-689.
- [26] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida,  $\text{SnS}_2$  Thin film deposition by spray pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 065801.
- [27] J. George, K. Joseph, Effect of heating on the electrical and optical properties of tin disulphide thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 16 (1983) 33.
- [28] C. Lokhande, V. Bhad, S. Dhumure, Conversion of tin disulphide into silver sulphide by a simple chemical method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25 (1992) 315.
- [29] G. Radhia, N. Ahlem, A. Soulef, Dégradation photocatalytique d'un polluant organique par le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , sous les conditions naturelles et artificielle simulée, DOI (2021).
- [30] S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, C.A. Basha, Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents—A comparative approach, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 748-754.
- [31] S. Chergui-Bouafia, R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, DOI (2007) 163-170.
- [32] S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti, L. Santamaria Amato, P. Maddalena, Charge carrier processes and optical properties in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -based heterojunction photocatalysts: A review, *Materials*, 14 (2021) 1645.
- [33] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 535-564.
- [34] 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), Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [35] K. DAHHANE, Z. KHDIM, H. LAKSACI, Etude des propriétés photocatalytiques d'un oxyde métallique. Application dans la production d'hydrogène, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR, 2022.
- [36] E. Puzenat, Principes et applications de la photocatalyse hétérogène: de la dépollution aux carburants solaires, *GECat2015*, 2015.
- [37] D. Gregori, Revêtements photocatalytiques pour substrats organiques souples, Université Claude Bernard-Lyon I, 2014.
- [38] G. Vincent, Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique: application aux COVs, PhD, INPL-Nancy, France, DOI (2008).
- [39] A. ADDOU, N. DOUARA, M. SAIDJ, S. ATTOUTI, M. GHELAMALLAH, MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE, DOI.
- [40] M. ILLOUL, Dégradation d'un colorant cationique (éthyl violet) par photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2$ ), 2015.
- [41] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [42] R. Blal, H. LAKSACI, étude des propriétés photocatalytiques d'un semiconducteur application à la dégradation d'un polluant organique, université Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [43] N. Bouanimba, R. Zouaghi, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, DOI (2017).



## Chapitre I : étude bibliographique

---

- [44] Y. MOKHBI, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution.
- [45] C.S. Miyashiro, Développement de catalyseurs hétérogènes pour la photodégradation du néonicotinoïde acétamipride dans l'eau, Université Laval, 2021.
- [46] O. Guisset, La photocatalyse : des façades, toitures et terrasses autonettoyantes ?, 22 juin 2010.

# **Chapitre II :**

## **Elaboration et caractérisation**

### 1 Introduction :

Les films minces sont un domaine de recherche important en raison de leurs nombreuses applications dans divers domaines. Les films minces peuvent être produits en utilisant une variété de méthodes, y compris le sol-gel spin-coating est une technique simple et largement utilisée pour le dépôt de films minces, qui implique l'application d'une solution liquide sur un substrat qui tourne à grande vitesse. Le film mince résultant est ensuite caractérisé à l'aide de diverses techniques, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible. Ces techniques permettent aux chercheurs d'étudier la microstructure, la composition chimique et les propriétés optiques du film mince, qui sont essentielles pour comprendre ses propriétés et ses applications potentielles.

### 2 Définition d'un film mince :

En principe, un film mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite, de sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " $\mu\text{m}$ ". [1] Cette très petite distance entre deux surfaces frontières provoque des perturbations de la plupart des propriétés physiques. La différence essentielle entre les matériaux massifs et en films minces tient en effet au fait que dans le volume le rôle du confinement dans les propriétés est généralement négligé, alors que dans les films minces l'effet opposé de surface limite domine. Plus l'épaisseur est fine, plus l'effet bidimensionnel est fort, à l'inverse, lorsque l'épaisseur du film dépasse un certain seuil, l'effet limite devient minimal et le matériau retrouve les propriétés de qualité matériau bien connues. [2]

Le but de film mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple [3] :

Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

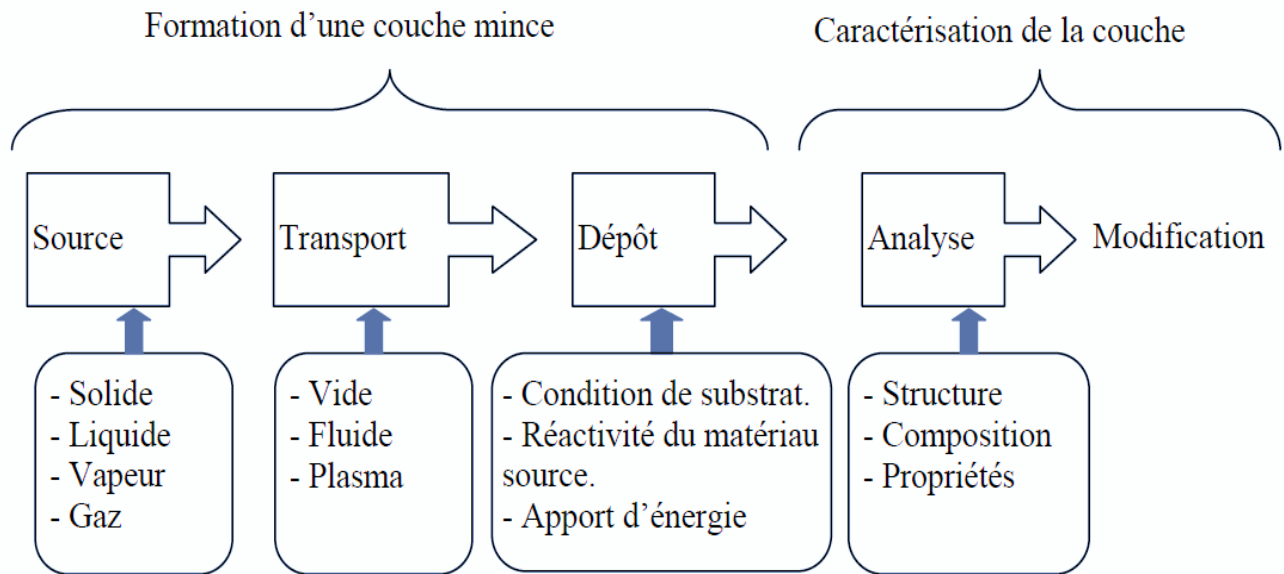
Optique : tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

Economique : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

### 3 Procédure de dépôt des films minces :

Pour déposer un film mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau de revêtement doivent traverser un milieu conducteur pour entrer en contact intime avec le substrat. Tous les processus de dépôt de films minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives [4], comme le montre la figure suivante (**figure 01**).



**Figure 9:** diagramme des étapes du procédé de fabrication des films minces. [5]

La source qui forme le matériau de base du film mince à fabriquer peut-être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent à la surface du substrat est un paramètre important, divers facteurs peuvent influencer sur cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un milieu fluide ou plasmatique.

La troisième étape du procédé de fabrication des couches minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

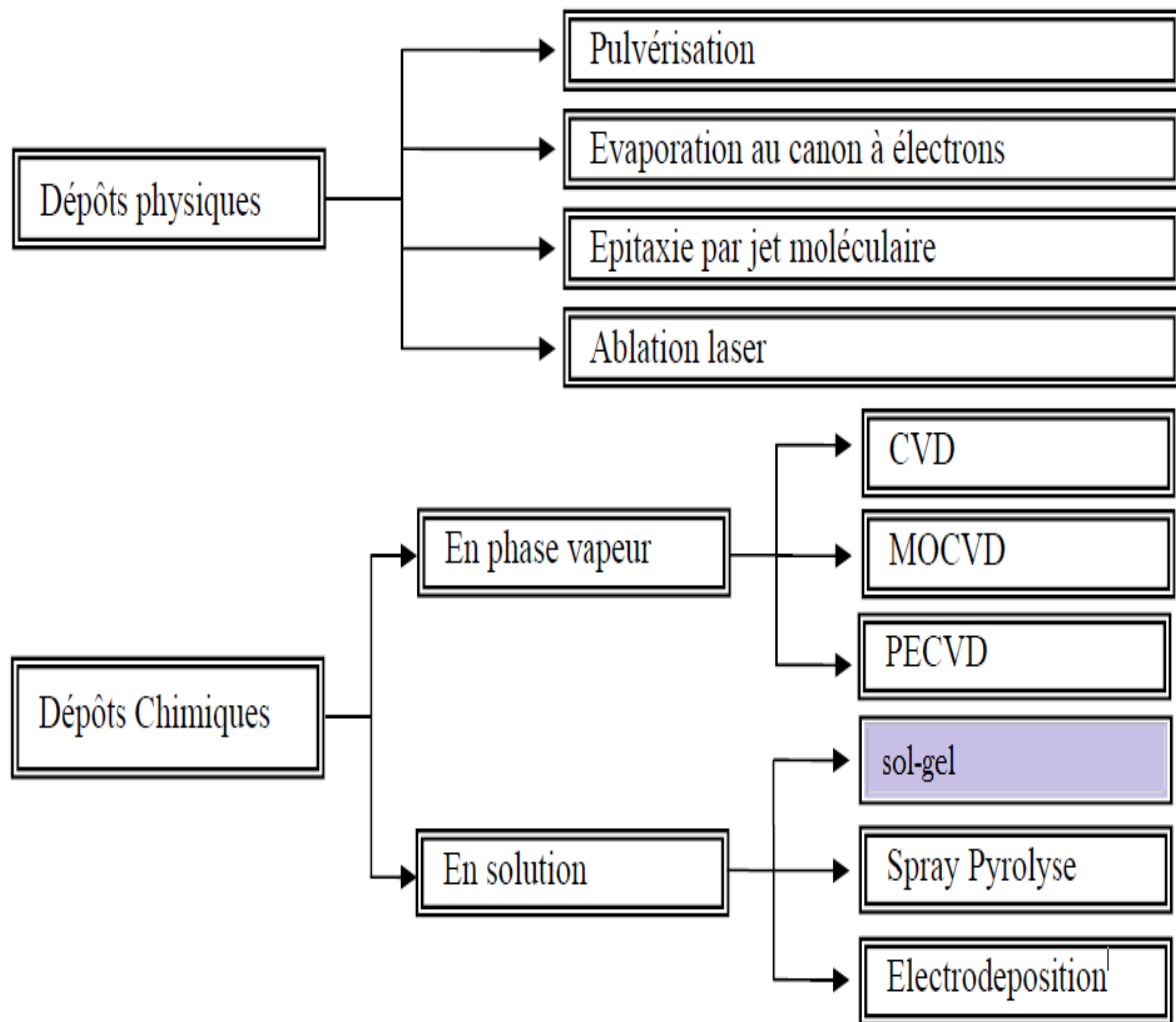
La dernière étape du processus de fabrication est la nécessité d'analyser le film obtenu. [6]

### 4 Méthodes d'élaboration des films minces :

Les techniques de fabrication des films minces sont variées. Ces techniques sont classées en deux familles : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. [7]

Les techniques de dépôt physique sont en général utilisées en recherche, alors que les techniques chimiques sont également employées industriellement, en raison de leur meilleur

rendement et de la qualité des films obtenus. La classification des techniques est présentée sur le schéma de la **Figure 02**. [8]



**Figure 10:** les méthodes de fabrications des films mince. [9]

### 5 Méthode sol-gel :

Le processus sol-gel est l'une des méthodes chimiques de préparation des films minces. Il comprend tout d'abord la formation d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de la gélification sous l'effet des réactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers le milieu liquide. Le système est alors à l'état de gel. Ces gels dits humides sont alors transformés en matière sèche amorphe par évacuation des

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). [10]

### 5.1 Terminologie :

#### 5.1.1 Sol :

L'état "Sol" peut se définir comme une dispersion stable d'espèces dans un solvant. Une dispersion de particules colloïdales ou d'entités moléculaires d'une taille qui doit être suffisamment réduite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas dominées par la gravité (restent supérieures aux forces de gravité). [11]

#### 5.1.2 Un gel :

Le gel est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau : aquagel ou hydrogel, alcool : alkogel) sont piégées dans le réseau solide. [12] La phase "gel" correspond donc à un réseau solide, amorphe, tridimensionnel interconnecté, incluse dans une phase liquide (gonflée par un solvant) de façon stable, et contenant des pores submicrométriques.

Toutefois, en fonction des conditions de préparation, du type de précurseur et de la nature de la cohésion entre les particules constitutives, le matériau varie ; on définit alors deux types de gels [13] :

- Gel physique
- Gel chimique

### 5.2 Principe :

Le principe de base des processus sol-gel repose sur le processus de mise en solution-gélification ; celui-ci consiste à fabriquer une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et à initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure tridimensionnelle dans laquelle réside le solvant initial. [14] Les principales étapes d'une synthèse sol-gel sont :

L'étape physico-chimique où les paramètres chimiques prédominent, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.

L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à ce stade que le gel se forme.

L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. C'est à ce stade que se forment les monolithes d'aérogel.

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influencent grandement les performances du monolithe final. C'est à ce stade que le matériau cristallin se forme et acquiert ses propriétés finales. [15]

### 5.3 Les précurseurs et voies de synthèse sol gel :

Un réactif chimique qui permet d'initier la réaction.

Il existe deux grands types de précurseurs chimiques (produits de départ) qui ont été utilisés : des sels métalliques ou un alcoolate (alcoxydes de métaux de transition de formule  $M(OR)_n$  : où M est un métal et R un groupe alkyle organique  $C_nH_{n-1}$ ). [16] L'un des intérêts de ces précurseurs existe pour un grand nombre de métaux et de non-métaux. En fonction de ces deux types de précurseurs, on peut alors distinguer deux modes distincts de préparation de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques :

#### 5.3.1 Voies de synthèse sol-gel :

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [17] :

**5.3.1.1 Voie inorganique ou colloïdale :** On l'appelle aussi la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC), obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie mène principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

**5.3.1.2 Voie métallo-organique ou polymérique :** Appelée aussi La Polymérisation d'entité Moléculaire (PEM), obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

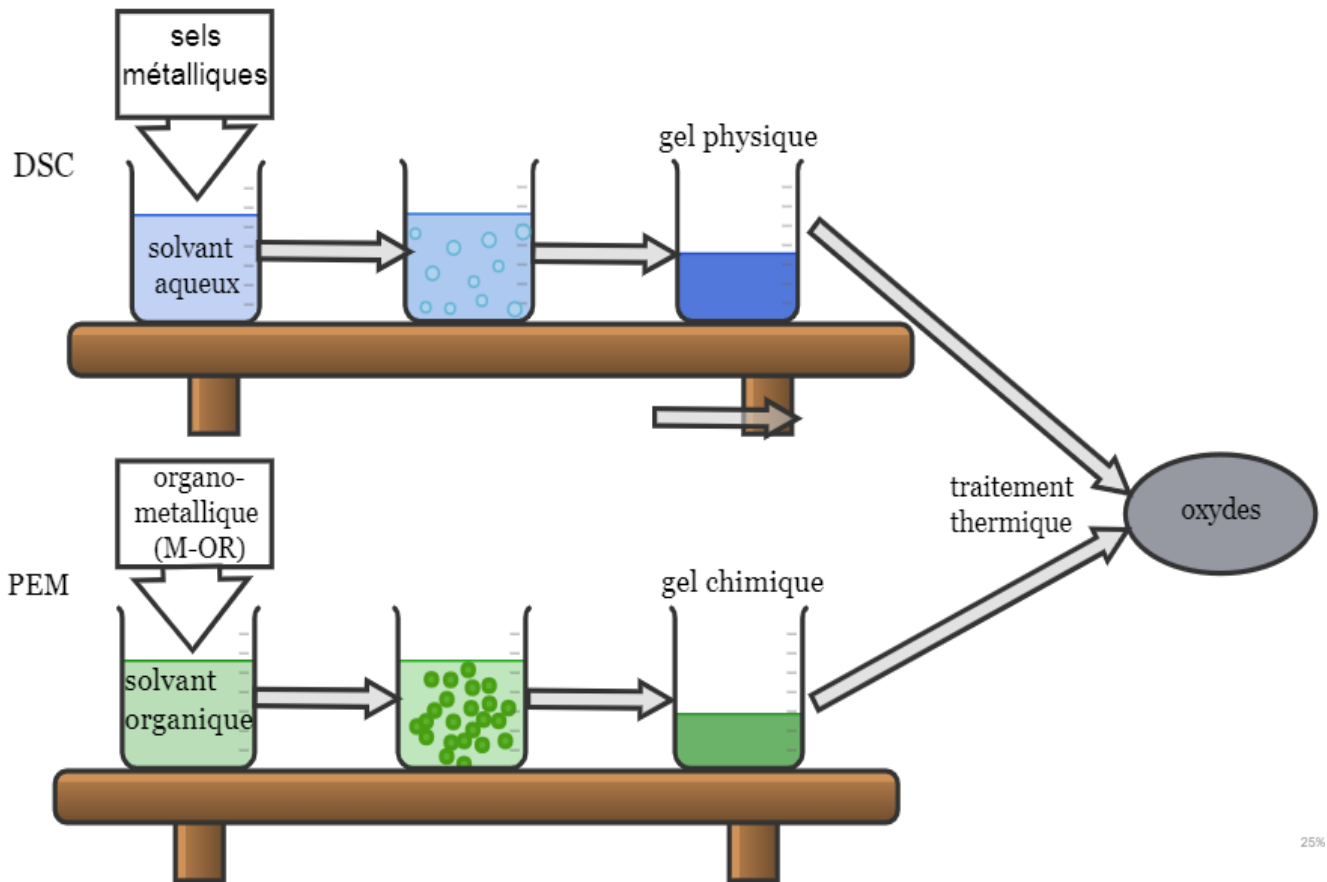


Figure 11: principe de « Sol Gel ».

### 5.4 Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [18]:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

#### 5.4.1 L'hydrolyse :

Hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH.

La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit [18] :



#### 5.4.2 La condensation :

La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation (formation de ponts M-O-M par les deux mécanismes). [19]



### ➤ L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé avec élimination d'alcool :



### L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec élimination d'eau :



## 5.5 Etapes de la réaction Sol-Gel :

### 5.5.1 La synthèse du « sol » :

Un sol se définit comme une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. La synthèse du "sol" se fait à température ordinaire en ajoutant de l'eau dans une solution organique acide ou basique qui contient des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut donc faire évoluer ce " sol " par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé " gel ". [20]

### 5.5.2 Formation du « gel » :

Un gel est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont piégées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est de l'eau, on parle d'aquagel ou d'hydrogel, si c'est de l'alcool, on parle d'alkogel. [21]

### ➤ Gélification :

Est déterminée comme l'instant où le réseau solide formé est devenu suffisamment rigide pour résister à la gravitation alors que le film contient encore une fraction significative de solvants. [22]

Les réactions entraînent la gélification et la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente avec le temps. Ce gel contient encore des solvants et des précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

Avant d'atteindre l'état de gel, le système est à l'état liquide : il consiste en un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de divers monomères partiellement hydrolysés. Le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

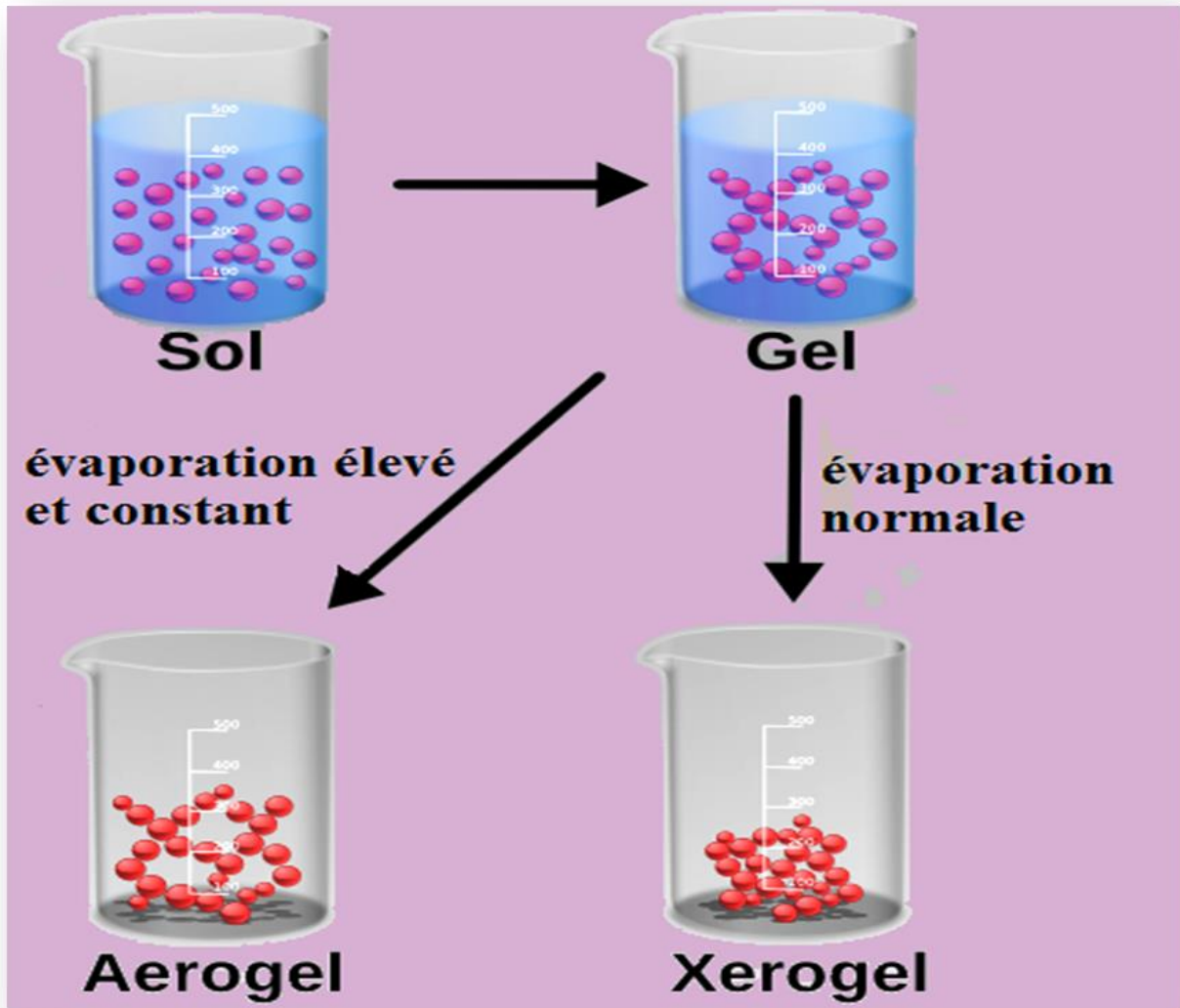
rigide et indéformable (un gel peut avoir un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps de transformation du "sol" en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel).

### 5.6 Traitement thermique :

#### 5.6.1 Le séchage :

Pour obtenir un matériau, à partir du gel, il faut une étape de séchage qui consiste à évaporer le solvant à l'extérieur du réseau polymérique. Ce séchage peut conduire à un retrait de volume. Le processus de séchage pour obtenir le matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper au fur et à mesure que le gel se solidifie. Le processus d'évaporation se produit à travers des trous et des canaux dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de méthodes de séchage qui peuvent être utilisées pour obtenir différents types de matériaux [23] : Le gel peut être séché dans des conditions douces (évaporation normale). Il durcit par compactage : c'est un xérogel (application ultérieure pour former des verres et des céramiques denses).

Le gel peut être séché dans des conditions supercritiques (taux d'évaporation élevé et constant) pour former un gel très peu compacté : c'est un aérogel (structure très ouverte avec une macroporosité élevée).



**Figure 12:** principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel. [24]

### 5.6.2 Recuit :

Cette phase est essentielle dans la fabrication du matériau. Le recuit a deux fonctions principales [25] :

L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupes organiques de type alkyle (-OR-)).

La cristallisation et la densification du matériau. Ce n'est qu'après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.

Le recuit est en général effectué à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.



**Figure 13:** Four de recuit. [26]

### 5.7 Paramètres influençant la cinétique des réactions :

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules certaines caractéristiques peuvent être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui génèrent le réseau, imposeront les caractéristiques du gel obtenu. Les facteurs influençant les réactions sont [27] :

- **La température :** elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :** Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- **Le solvant :** les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun.
- **Le pH du sol :** Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation.

### 5.8 Les principales techniques de dépôt de films minces par voie sol-gel :

#### 5.8.1 Le dépôt par dip-coating :

Le principe est de tremper le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous atmosphère d'air ou d'oxygène, ces deux étapes (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois dans le but d'obtenir des films épais. [28]

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce processus sont : le taux d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion. L'épaisseur du film augmente avec l'augmentation de ces quatre derniers paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts. [29]

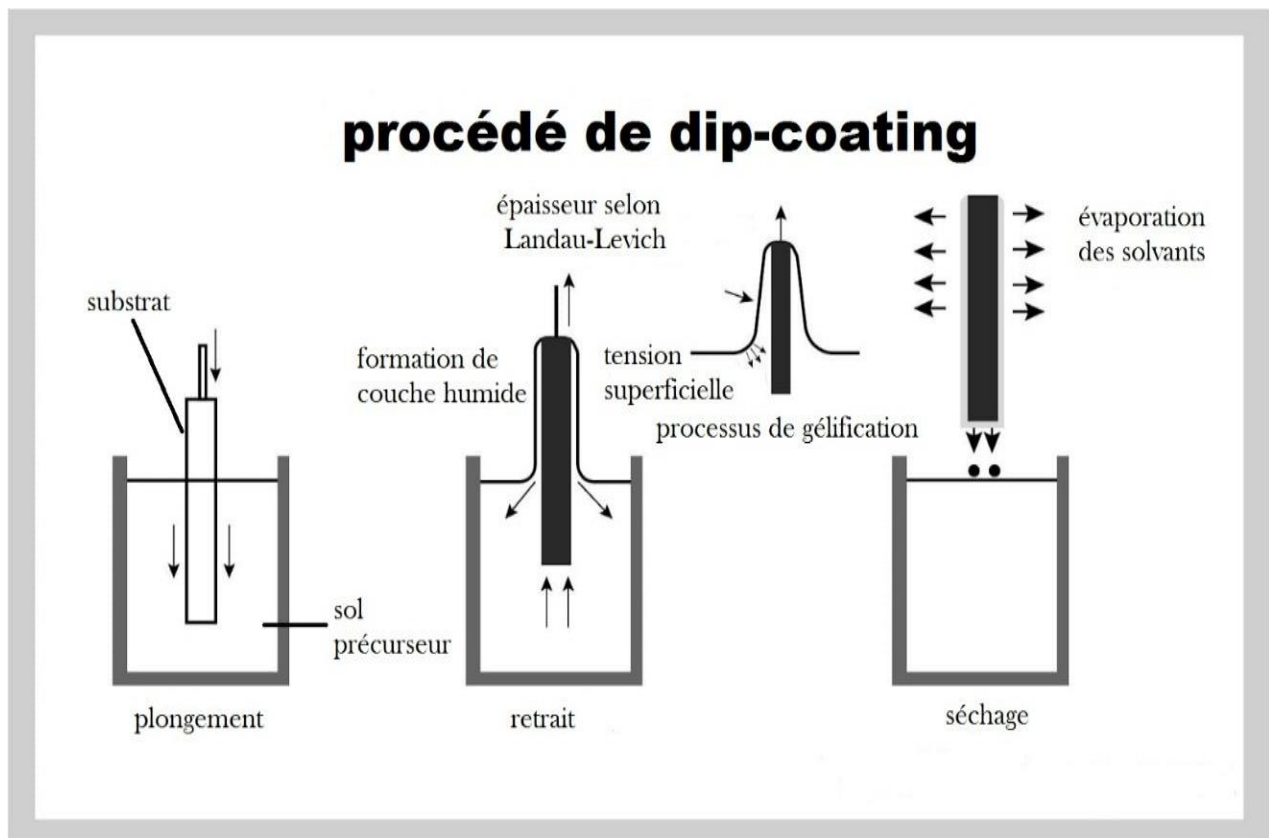


Figure 14: procédé de sol gel dip-coating. [30]

### 5.8.2 Le dépôt par Spin-coating :

Le procédé de centrifugation consiste à étaler une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat en rotation. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette dernière technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité définies par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de films minces inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ . [31]

#### 5.8.2.1 Étapes de fabrication des couches minces par spin-coating :

Cette technique se déroule généralement en quatre étapes principales. [32]

- **Première étape :** dépôt de la solution.

Habituellement, la quantité déposée sur le substrat est de quelques gouttes. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité de sol déposée est suffisante pour couvrir toute la surface du substrat, et ainsi éviter la présence de zones non couvertes de matériau.

- **Deuxième étape :** le début de la rotation.

Cette étape se caractérise par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Par le mouvement de rotation.

- **Troisième étape :** la rotation à vitesse constante permet l'éjection du liquide excédentaire sous forme de gouttelettes et la réduction de l'épaisseur du film de manière uniforme.

- **Quatrième étape :** évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la réduction de l'épaisseur du film déposé. [33]

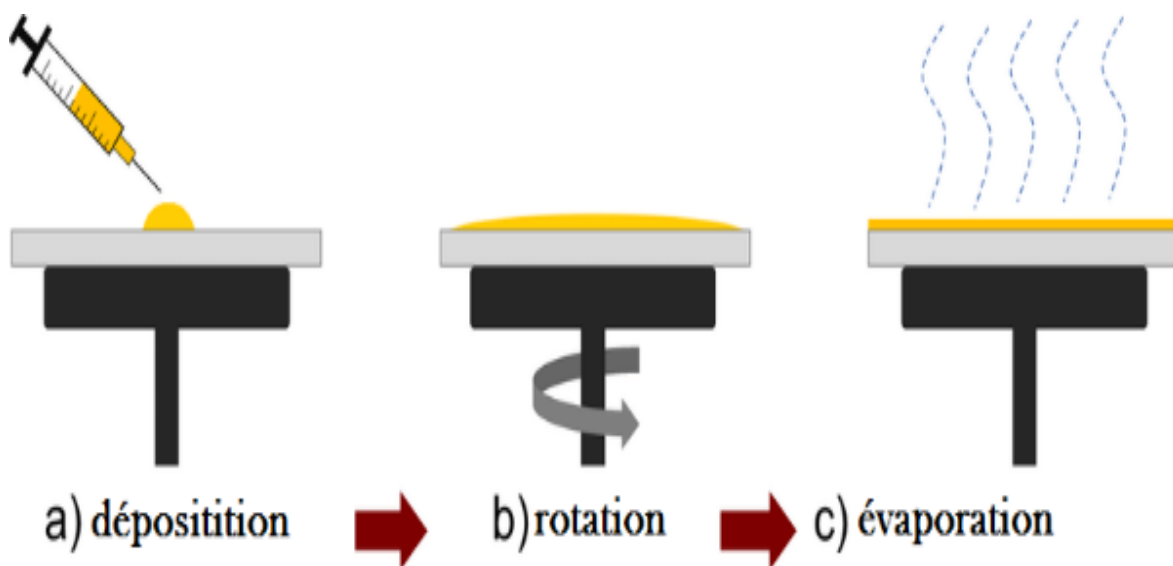


Figure 15: procédé sol gel spin coating. [34]

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

### 5.9 Les avantages de sol gel :

Le processus sol-gel offre les avantages suivants [35] :

La synthèse à basse température par comparaison avec les techniques actuellement utilisées pour fabriquer des verres (processus de fusion ou de phase vapeur, pour la silice : 800- 2000°C). Cela implique un coût relativement faible des matériaux.

La perfection du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.

Les diverses textures pouvant être obtenues (poudres, fibres, monolithes et couches minces).

La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple lors de l'élaboration du sol.

La porosité contrôlée du matériau obtenu qui permet un dopage du gel par imprégnation. Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour élaborer des matériaux à base d'oxydes. Ses applications sont nombreuses (revêtements anti-reflets, guides d'ondes, matériaux conducteurs transparents ...), notamment comme matrice hôte pour l'optique ...

## 6 Techniques de caractérisation :

### 6.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la technique la plus courante pour caractériser la structure de matériau cristallin. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline et amorphe) des matériaux sous forme massive ou en film mince ou en poudre. Aussi elle permet de déterminer la structure du cristal et son degré de cristallinité, de savoir l'orientation des cristallites constituant le matériau, de savoir les positions cristallographiques des atomes, de calculer les paramètres du réseau, de calculer la taille des grains et de calculer la déformation et la contrainte. [36]

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction :  $I = f(2\theta)$  qui sont la base de.

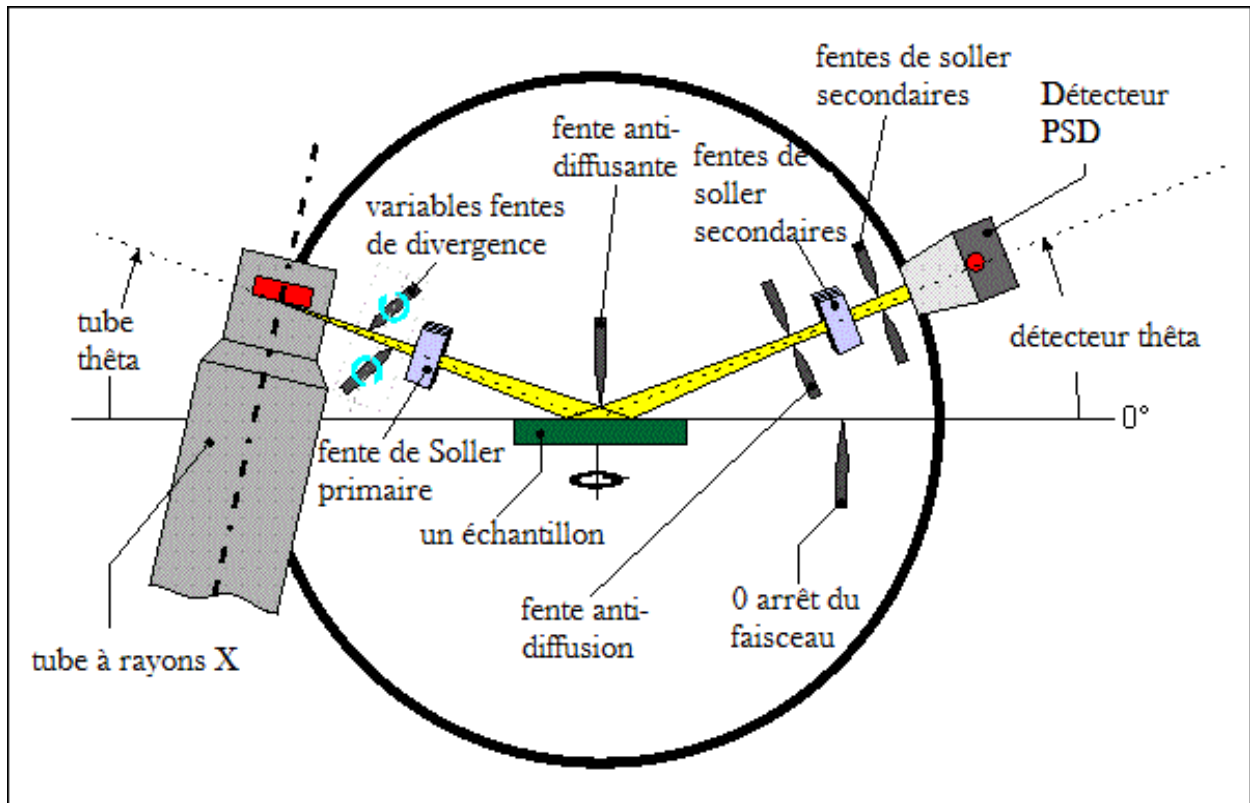


Figure 16: Schéma de principe du diffractomètre. [37].

6.1.1 LOI DE BRAGG :

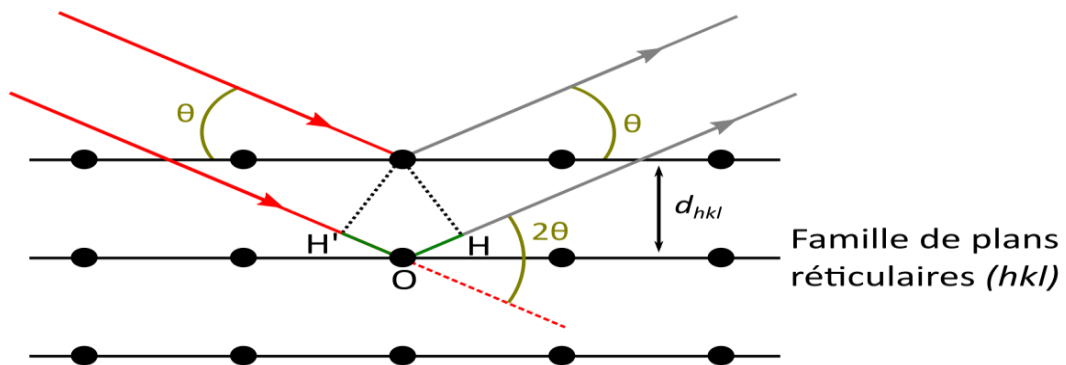


Figure 17: Famille des plans cristallins en conditions de Bragg. [38]



## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2d(hkl) \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

$D(hkl)$  : la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon. [39]

### 6.1.2 Tailles des grains (cristallites) :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, nous avons utilisé la relation de Scherrer : [40]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

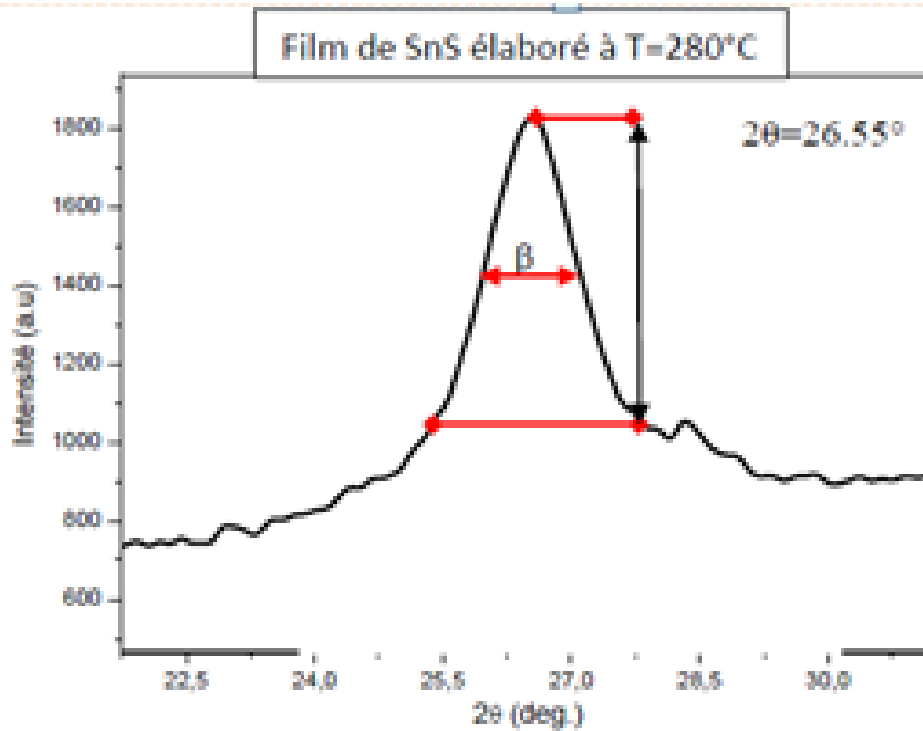
Où :

D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains) (nm).

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM: Full Width Half Maximum) exprimée en radian.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X.



**Figure 18:** illustration montrant la définition de  $\beta$  (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayon x)

### 6.1.3 Les contraintes :

Les contraintes : ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [41]

Les contraintes  $\varepsilon$  ont été calculées par la formule suivante :

$$\varepsilon = \beta \cos \theta^4$$

Où :

$\varepsilon$  : La déformation.

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur en radian.

$\theta$  : L'angle de diffraction.

### 6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :

#### 6.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

##### 6.2.1.1 Principe :

Le MEB est un appareil qui permet d'obtenir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Il est couramment utilisé en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie... [42]

Le microscope à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye la surface de l'échantillon point par point. L'interaction du faisceau avec l'objet crée diverses émissions de particules qui sont analysées à l'aide d'un détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc qui peuvent être mélangées entre elles.

L'électronique de balayage comporte 3 détecteurs :

- Les électrons secondaires.
- Les électrons rétrodiffusés.
- Les rayons X (ou photons X).

#### 6.2.2 La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :

Les détecteurs EDS d'Oxford Instruments sont des détecteurs à dérive de silicium (SDD) utilisés pour détecter les rayons X et les convertir en signaux électroniques. Le processeur mesure les signaux électroniques générés par le détecteur et calcule l'énergie des rayons X détectés. [43]

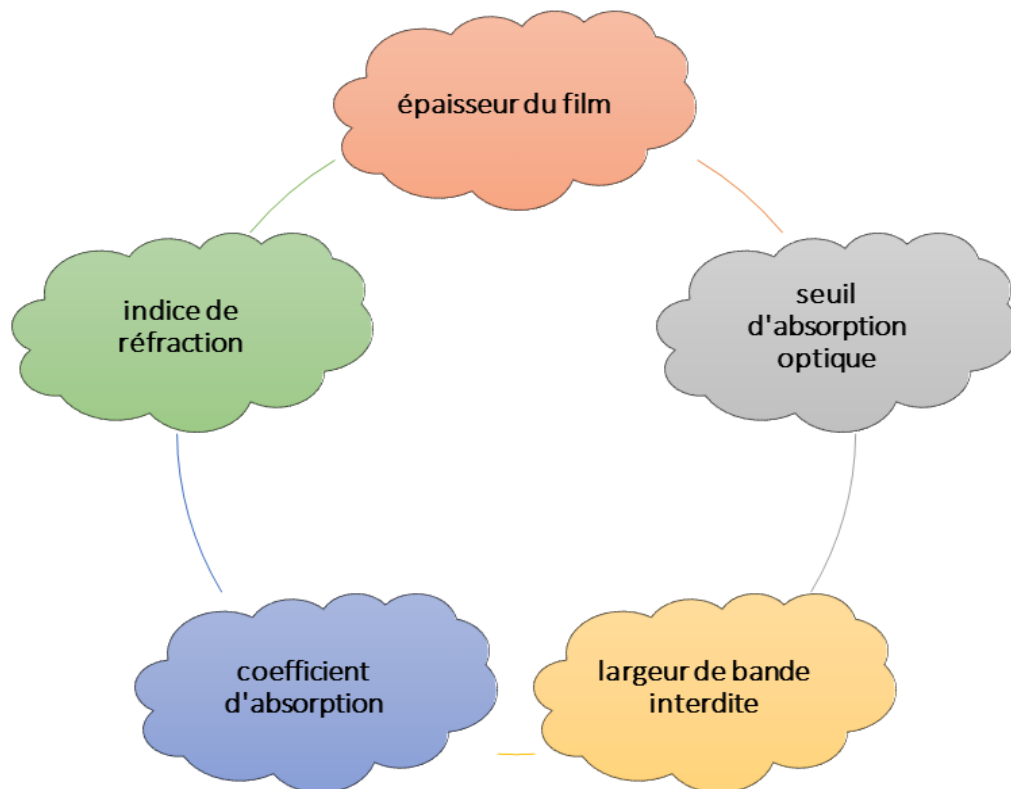


**Figure 19:** Microscopie Electronique à Balayage (MEB). [44]

### 6.3 Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués en fonction de l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines : ultraviolets, infrarouges et micro-ondes visibles. Dans notre cas, nous avons utilisé spectrophotomètre d'enregistrement à double faisceau. Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800 nm). [45]

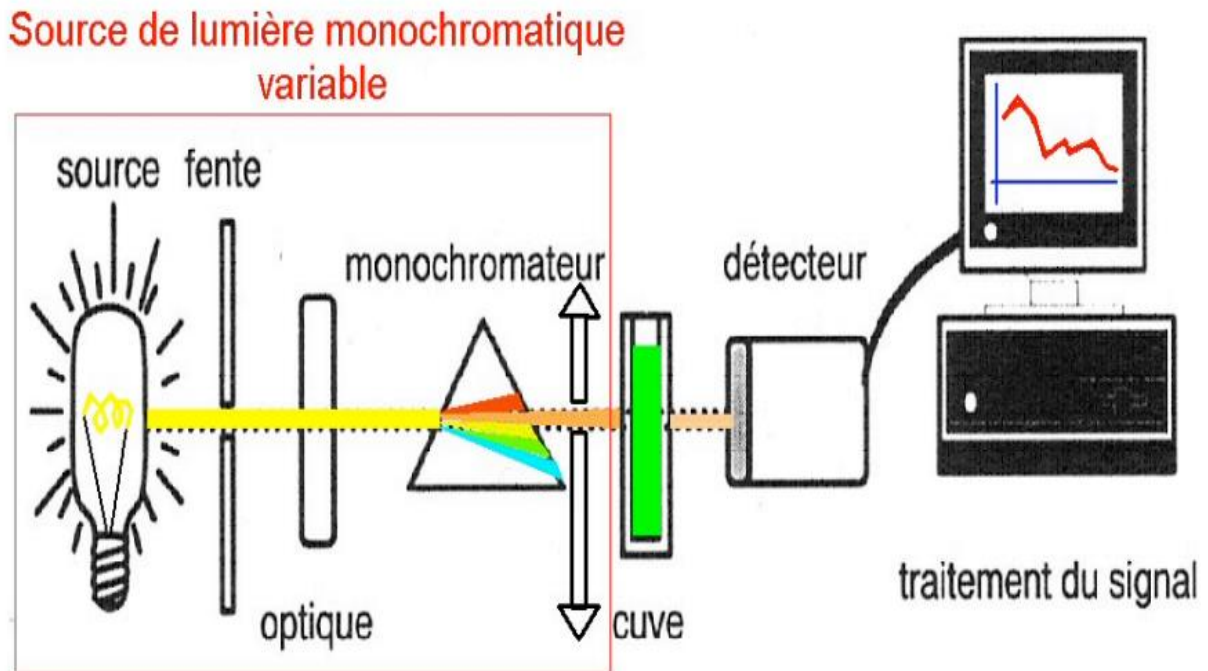
Et à partir des courbes on peut déterminer :



**Figure 20:** rôles des courbes de UV-visibles.

### 6.3.1 Le principe :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV – Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. [46]



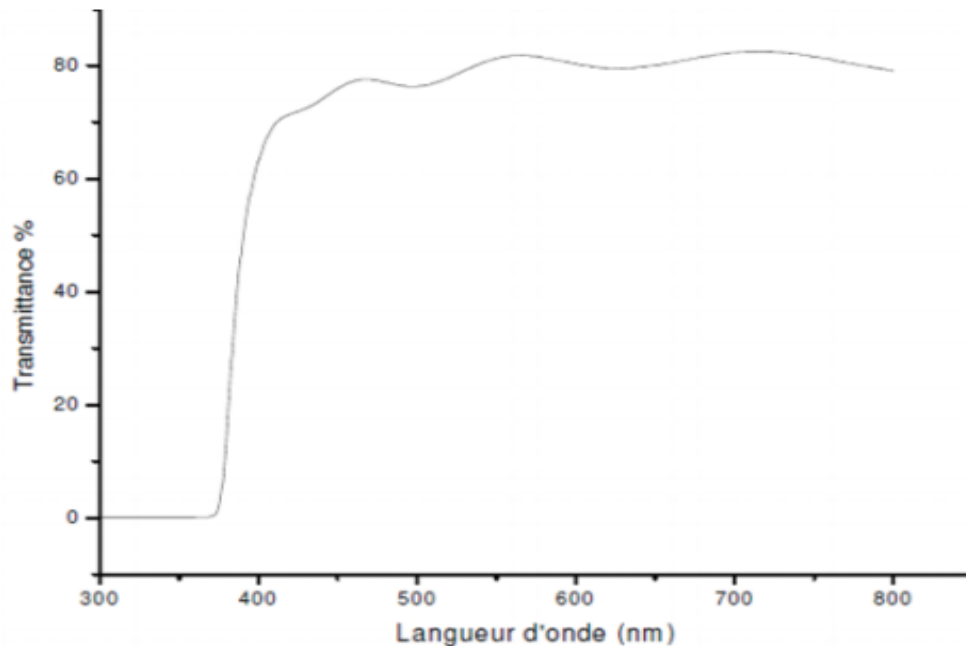
**Figure 21:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

### 6.3.2 Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour avoir les courbes de transmittance, nos films de  $\text{SnO}_2$ , ont été déposés sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Un exemple de ces spectres est représenté sur la Figure 22, où nous distinguons deux domaines : [47]

Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans le film de  $\text{SnO}_2$ . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la film et l'indice de réfraction.

Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



**Figure 22:** Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

### 6.3.3 Coefficient d'absorption optique :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, on peut déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en utilisant la loi de Beer-Lambert [48] :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Où :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{T}$$

$I_0$  : l'intensité de la lumière incidente.

$I$  : l'intensité lumineuse transmise.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption.

$d$  : l'épaisseur de la film.

Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T}$$

Le coefficient d'absorption du film, est lié au coefficient d'extinction  $k$  qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \alpha \lambda 4\pi$$

### 6.3.4 Détermination du gap optique :

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante :

$$\alpha h\nu = A[h\nu - E_g]$$

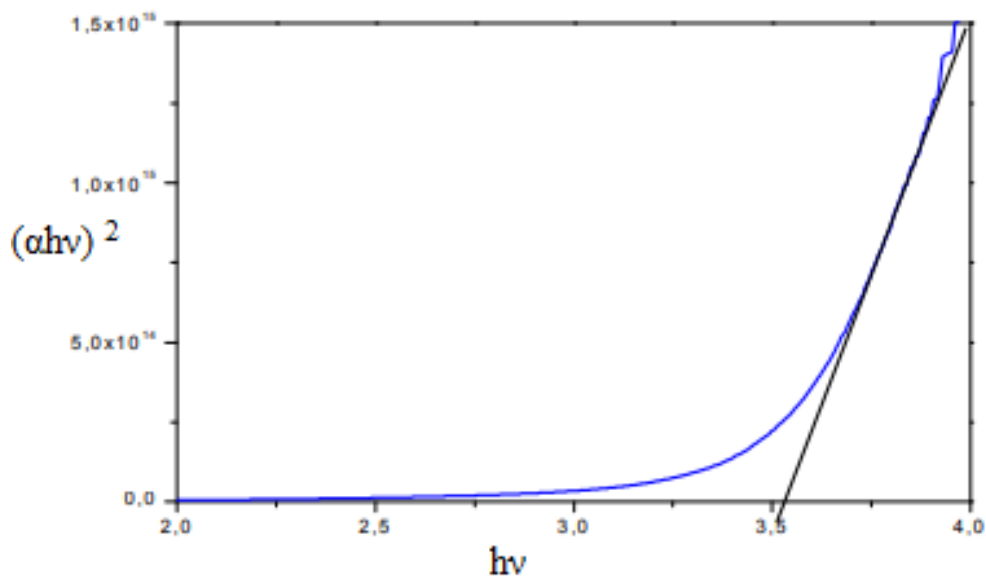
Avec :

A : constante.

$E_g$  (eV) : gap optique

$h\nu$  : l'énergie d'un photon en (eV),  $h\nu = hc/\lambda = 12400(\text{Å}^\circ)$

La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie photonique  $h\nu$  (15), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique. [49]



**Figure 23:** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .



### **Conclusion :**

Dans cette partie, les films minces sont définis et comment les produire en utilisant une variété de techniques en raison de la variété des applications de ce matériau. La technologie Sol Gel, notamment le spin coating, est la méthode la plus utilisée que nous avons évoquée en détail dans ce chapitre, en plus des différentes conditions de clarification et des multiples méthodes de caractérisation. Dans l'étude que nous présenterons dans la suite de cette thèse, des couches minces de SnS<sub>2</sub> pure et dopé à Pr ont été produites par un procédé de revêtement. Ces couches seront caractérisées afin que leurs propriétés structurales, électriques et optiques puissent être étudiées pour une utilisation dans des applications de photo dégradation.

### Les références :

- [1] S. Hariech, M.S. Aida, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), DOI (2017).
- [2] A. Mahdjoub, H. Moualkia, L. Remache, A. Hafid, Analyse des spectres de transmittance des couches minces par une modélisation mathématique appropriée, Revue Algérienne de Physique, 2 (2015) 30-37.
- [3] K.Z. Ali, Université Houari Boumediene Alger, 2003.
- [4] M.Dahnoun, Effect of annealing temperature on the properties of zinc oxide thin films deposited by Sol-Gel (spin-coating) technique, Université de Biskra, 2015.
- [5] A. Hafdallah, N. Attaf, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, DOI (2017).
- [6] ب. عمره, حبيبة, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [7] G. Abdelouahab, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, El Oued, Université Echahid Hamma Lakhdar. Institut des Sciences et de ..., 2010.
- [8] S. DILMI, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2018.
- [9] A. Le Febvrier, Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences, Rennes 1, 2012.
- [10] K. Daoudi, ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [11] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Ed. Septima1992.
- [12] H. Dislich, P. Hinz, History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings, Journal of Non-Crystalline Solids, 48 (1982) 11-16.
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press2013.
- [14] M.G. Bourahla, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel, DOI (2017).
- [15] R. Bensaha, H. Bensouyad, Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopées et non dopées avec le ZrO<sub>2</sub> et le ZnO, obtenues par voie sol-gel, DOI (2017).
- [16] D.B. H. Hallal, Préparation des couches minces de ZnO dopées au Fer par la méthode sol-gel, université de Bejaia, Algérie (2010). 2010.
- [17] G. Schottner, Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials, Chemistry of materials, 13 (2001) 3422-3435.
- [18] E. Elaloui, G. Pajonk, Synthèse sol-gel: application à la silice, J Société Chimique Tunisie, 4 (2000) 607.
- [19] M. Bonnel, Nouvelle génération de capteurs chimiques optiques: étude d'une architecture microstructurée fluorescente guide d'onde canal/réseaux de diffraction élaborée par voie sol-gel, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [20] L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu, Handbook of sol-gel science and technology, Springer2016.
- [21] S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing, Springer Science & Business Media2005.

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

- [22] F. Choueikani, Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2008.
- [23] O. KHERIFI, Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO: Al synthétisées par le procédé Sol-Gel, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.
- [24] E. Blue, différence entre xérogel et aérogel, 2022.
- [25] S. ELHELLI, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> Obtenues avec la méthode sol-gel, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGL, 2014.
- [26] <https://bukowebshop.com/machines/four-de-recuit-buko-30x30x30-kmk-30-avec>.
- [27] S. Arya, P. Mahajan, S. Mahajan, A. Khosla, R. Datt, V. Gupta, S.-J. Young, S.K. Oruganti, influence of processing parameters to control morphology and optical properties of Sol-Gel synthesized ZnO nanoparticles, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 10 (2021) 023002.
- [28] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating, Materials Letters, 57 (2002) 355-360.
- [29] B. Benrabah, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO<sub>2</sub> Préparées par la Technique «dip-coating», Université mohamed boudiaf/des sciences et de la technologie d'oran, 2010.
- [30] <https://www.dipmoldedplastics.com/dip-coating/#read>.
- [31] R. Nistico, D. Scalarone, G. Magnacca, Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings, Microporous and Mesoporous Materials, 248 (2017) 18-29.
- [32] T. BANOUEH, D. AOUN, Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating, Université Akli Mouhand Oulhadj-Bouira, 2018.
- [33] M. Attallah, R. Bensaha, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel, DOI (2017).
- [34] S. Obregón, V. Rodríguez-González, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and coatings prepared by sol-gel processing: A brief review, Journal of Sol-Gel Science and Technology, DOI (2021) 1-17.
- [35] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2008) 035102.
- [36] M. Thiry, N. Carrillo, C. Franke, N. Martineau, Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes, DOI (2013).
- [37] I. Mbarek, Elaboration et caractérisation physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées par pulvérisation cathodique, Mastère en Génie des Systèmes Industriels, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, DOI (2009).
- [38] H. Pasco, Expérimentations en peinture à l'huile: l'exemple des médiums gels au XIXème siècle, DOI.
- [39] M. Siegbahn, La réflexion et la réfraction des rayons X, Journal de Physique et le Radium, 6 (1925) 228-231.
- [40] A. Aouafi, Analyse et modélisation du comportement en chargement inversé d'aciers ferritiques et micro-alliés: prise en compte de la taille de grains et des précipités dans les lois d'érouissage mixte, Paris 13, 2009.
- [41] C. Manole, Analyse des contraintes internes dans les monocristaux cfc: vers une nouvelle loi de plasticité cristalline, Université de Savoie, 2010.
- [42] P. Luporini, P. Tongiorgi, Observation au microscope à balayage de quelques Gastrotriches Chaetonotoides, Cahiers de Biologie Marine, 13 (1972) 299-303.

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation

---

[43] D. Wagner, Microanalyse par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons et par spectroscopie x en dispersion d'énergie: comparaison des sensibilités de détection du calcium dans le matériel biologique en microscopie électronique moyenne tension, Reims, 1993.

[44] <https://www.ipcms.fr/equipe/microscopie-electronique-a-balayage-meb/>.

[45] K. Strong, B. Joseph, R. Dosanjh, I. McDade, C. McLinden, J. McConnell, J. Stegman, D. Murtagh, E. Llewellyn, Retrieval of vertical concentration profiles from OSIRIS UV visible limb spectra, Canadian journal of physics, 80 (2002) 409-434.

[46] É. Brémond, Simulation ab initio de spectres UV-visibles, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

[47] B.D. Berrouis Soumia, Elaboration et caractérisation de couche mince NiO: Co, DOI.

[48] B. Hani, Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photo-conversion, DOI.

[49] K. Bedoud, R. Graine, H. Merabet, Propriétés Optique de TiO<sub>2</sub> et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction, Couches minces, pulvérisation, semi-conducteur, TiO<sub>2</sub>, nano-films, UV-Vis, épaisseur, indice de réfraction, Swanepoel., 2018.

# **Chapitre III**

## **Résultats expérimentaux et discussions**

### 1 Introduction :

Dans le cadre de cette étude expérimentale, notre objectif est de préparer et de caractériser des films minces de SnS<sub>2</sub>, à la fois pure et dopées avec du praséodyme (Pr), en utilisant la méthode sol-gel combinée au dépôt par spin coating. Nous nous intéressons également à l'application de ces films minces dans le traitement de l'eau contenant le polluant Red Congo.

Nous commencerons par préparer des solutions de précurseur de SnS<sub>2</sub> pur, ainsi que de SnS<sub>2</sub> dopé avec du praséodyme à concentration 4%. Parallèlement, nous préparerons des substrats appropriés pour le dépôt des films minces.

Le dépôt des films minces sera réalisé en utilisant la méthode du spin coating. Les solutions de précurseur seront déposées sur les substrats en rotation, permettant ainsi une répartition uniforme de la solution et la formation de films minces de SnS<sub>2</sub> dopés avec du praséodyme.

Ensuite, nous évaluerons l'efficacité des films de SnS<sub>2</sub> dopés dans le traitement de l'eau contenant le polluant Rouge Congo.

### 2 Fabrication des films minces de SnS<sub>2</sub> :

La fabrication des films minces de SnS<sub>2</sub> passe par les étapes suivantes, chaque étape étant divisée en plusieurs sous-étapes :

#### 2.1 Calcul des masses :

##### ➤ Pour solution pure :

Pour calculer les masses nécessaires de thiourée et de chlorure d'étain dihydraté pour préparer SnS<sub>2</sub>, nous devons prendre en compte les concentrations et le volume de méthanol (solvant) donnés.

##### ➤ Pour la thiourée :

Masse molaire de la thiourée (M) = 76,12 g/mol.

Concentration de thiourée (C) = 0,1 mol/L.

Volume de méthanol (V) = 30 ml = 0,03 L.

La formule pour calculer la masse de la thiourée est :

$$\text{Masse (g)} = M \times C \times V$$

## Chapitre III : résultats et discussions

---

Masse de la thiourée =  $76,12 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/L} \times 0,03 \text{ L}$

Donc : Masse de la thiourée = 0,228 g

➤ **Pour le chlorure d'étain dihydraté :**

Masse molaire du chlorure d'étain dihydraté (M) = 225,63 g/mol

Concentration de chlorure d'étain dihydraté (C) = 0,05 mol/L

Volume de méthanol (V) = 30 ml = 0,03 L

La formule pour calculer la masse du chlorure d'étain dihydraté est :

Masse (g) = M x C x V

Masse du chlorure d'étain dihydraté =  $225,63 \text{ g/mol} \times 0,05 \text{ mol/L} \times 0,03 \text{ L}$

Donc : Masse du chlorure d'étain dihydraté = 0,338 g

Donc, pour préparer la solution de  $\text{SnS}_2$  dans 30 ml de méthanol, Nous aurons besoin de 0,228 g de thiourée et 0,338 g de chlorure d'étain dihydraté.



**Figure 24:** les masses de thiourée et chlorure d'étain dihydraté.

## Chapitre III : résultats et discussions

---

➤ **Pour le dopage :**

En utilisant les informations fournies, nous pouvons calculer la masse nécessaire de sel de praséodyme pour effectuer le dopage à une concentration de 4% dans la solution pure de SnS<sub>2</sub>.

La masse molaire du praséodyme (III) (M) = 247,24 g/mol.

La concentration de dopage souhaité est 4%.

Le volume de la solution pure de SnS<sub>2</sub> préparée est de 30 ml = 0,03 L.

La formule pour calculer la masse de praséodyme est :

$$\text{Masse (g)} = M \times C \times V \times \frac{x}{100}$$

$$\text{Masse de praséodyme} = 247,24 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/L} \times 0,03 \text{ L} \times \frac{4}{100}$$

Donc : Masse de praséodyme = 0.029 g

Nous aurons besoin d'environ 0,029 g de sel de praséodyme pour la solution pure de SnS<sub>2</sub> préparée, afin d'effectuer le dopage à une concentration de 4%.



## Chapitre III : résultats et discussions

### 2.2 Matériels et produits utilisés :

#### 2.2.1 Les matériels :

<p>Béchers 50 ml</p> 	<p>Balance analytique</p> 
<p>Spatule</p> 	<p>Verre de montre</p> 
<p>Agitateur magnétique chauffant</p> 	<p>Barreau magnétique</p> 

**Tableau 3:** Matériels utilisées

### 2.2.2 Les produits :

Les produits	Informations générales	Image
La thiourée	<p>Formule linéaire : <math>\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}</math>.</p> <p>Masse molaire : 76.12 g/mol.</p> <p>Etat physique : blancs cristaux ou poudre.</p> <p>Rôle : précurseur</p>	
Chlorure d'étain dihydraté	<p>Formule linéaire : <math>\text{Cl}_2\text{Sn}, 2 \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>Masse molaire : 225.63 g/mol.</p> <p>Etat physique : solide cristallin blanc</p> <p>Rôle : précurseur</p>	
Méthanol	<p>Formule linéaire : <math>\text{CH}_3\text{OH}</math>.</p> <p>Masse molaire : 32,04 g/mol.</p> <p>Etat physique : liquide léger, volatil, incolore, inflammable et toxique.</p> <p>Rôle : solvant.</p>	
Chlorure de praséodyme(III)	<p>Formule linéaire : <math>\text{PrCl}_3</math>.</p> <p>Masse molaire : 247,24 g/mol.</p> <p>Etat physique : solide bleu-vert.</p> <p>Rôle : dopant.</p>	
Acide chlorhydrique	<p>Formule linéaire : <math>\text{HCl}</math>.</p> <p>Masse molaire : 36,458 g/mol.</p> <p>Etat physique : liquide, un acide fort</p> <p>Rôle : stabilisant et catalyseur.</p>	

**Tableau 4:** produits utilisés

### 3 Mode opératoire :

La préparation d'une solution pure de SnS<sub>2</sub> à partir de la thiourée (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) et du chlorure d'étain dihydraté (Cl<sub>2</sub>Sn, 2H<sub>2</sub>O) en utilisant le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) comme solvant est un processus essentiel pour obtenir un matériau de qualité. Tout d'abord, les précurseurs, la thiourée et le chlorure d'étain dihydraté, sont soigneusement mesurés avec une balance analytique et mélangés dans le méthanol. Cette étape permet de dissoudre les précurseurs et de former une solution homogène.



Ensuite, la solution est chauffée et mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant à une température spécifique pour favoriser la réaction chimique entre les précurseurs. Ce processus de chauffage permet la formation de la phase souhaitée, à savoir le sulfure d'étain (SnS<sub>2</sub>). Il est important de contrôler attentivement la température et la durée de chauffage pour obtenir une conversion efficace des précurseurs en SnS<sub>2</sub>. La réaction chimique se produit selon l'équation suivante :



Pour préparer la solution dopée, on prépare autre solution pure de SnS<sub>2</sub> et ajoute une quantité précise de sel de praséodyme (m = 0.029 g) à la solution pure de SnS<sub>2</sub>. Ensuite, la solution est agitée ou mélangée soigneusement pour assurer une distribution homogène du dopant. La concentration de dopage choisie est 4%, détermine la quantité de sel de praséodyme ajoutée.

#### 3.1 Préparation des substrats :

##### 3.1.1 Choix des substrats :

Le choix du verre comme substrat pour le dépôt des films minces de SnS<sub>2</sub> a été motivé par plusieurs raisons dans notre travail :

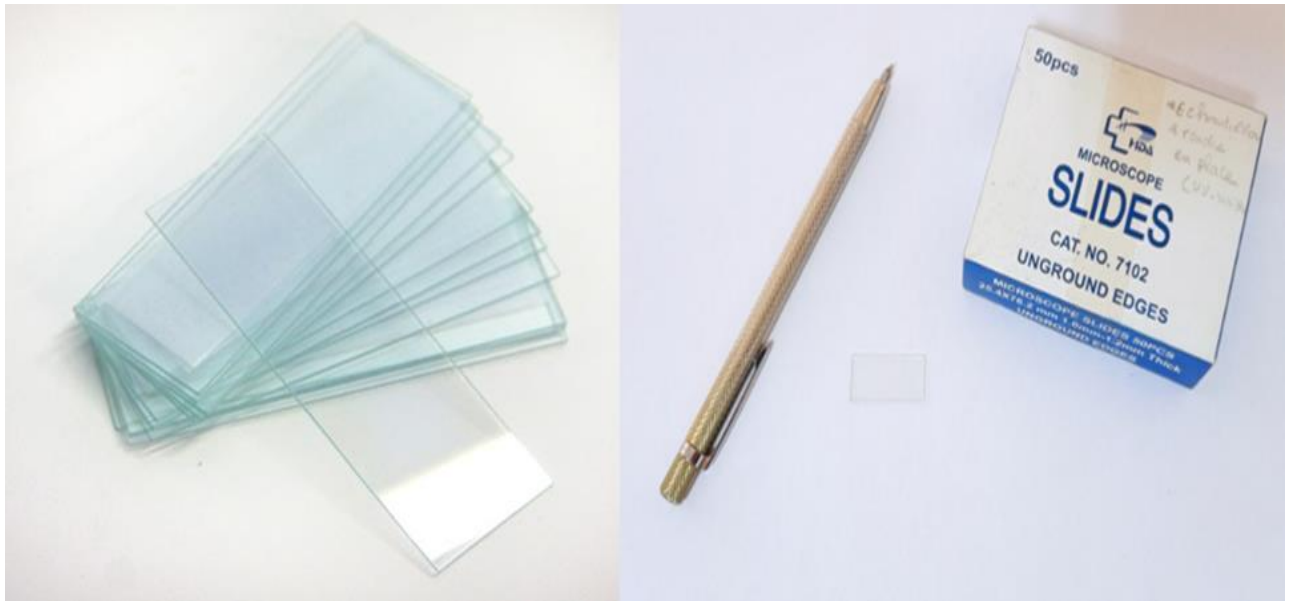
Le coefficient de dilatation thermique du verre est très proche de celui du SnS<sub>2</sub>, ce qui permet de minimiser les contraintes à l'interface entre le film mince et le substrat. Cela réduit les risques de déformation ou de fissuration des films minces pendant les processus de dépôt et de refroidissement.

Le verre présente une transparence optique qui est bien adaptée à la caractérisation optique des films minces. Cela permet de mesurer les propriétés optiques telles que la transmission, l'absorption et la réflexion de la lumière à travers les films minces de SnS<sub>2</sub>.

## Chapitre III : résultats et discussions

Le choix du verre comme substrat est économique et largement disponible, ce qui en fait un choix pratique pour les expériences de dépôt de couches minces à petite échelle.

Les substrats de verre utilisés étaient des plaques de verre industrielles de forme carrée, découpées à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Cela permet d'obtenir des substrats de taille standardisée (2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>) pour assurer la reproductibilité des expériences et faciliter la manipulation des échantillons.



**Figure 25:** Les substrats et stylo à pointe en diamant.

### 3.1.2 Nettoyage des substrats :

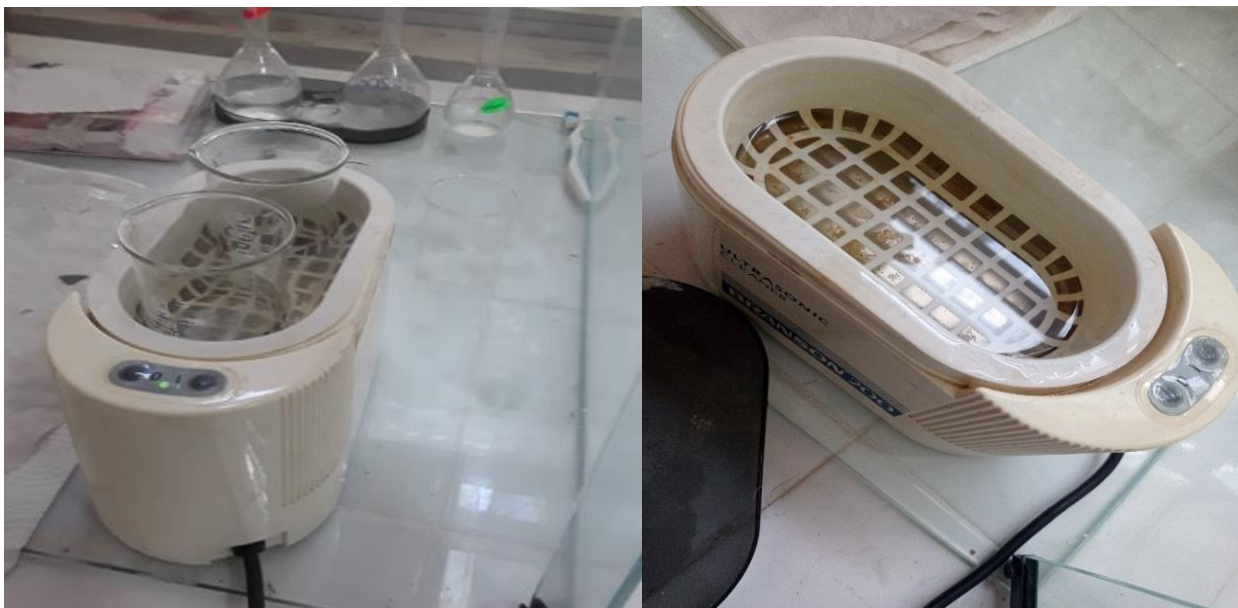
La procédure de nettoyage des substrats pour assurer une bonne adhérence et uniformité des films déposés est essentielle. Voici le protocole utilisé pour le nettoyage de la surface des substrats :

- ✓ **Nettoyage aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 10 minutes :** Les substrats sont placés dans un bain d'acétone et soumis à des vibrations ultrasoniques. Cela permet d'éliminer les impuretés, les poussières et les contaminations de la surface des substrats.
- ✓ **Nettoyage à l'alcool pendant 10 minutes :** Les substrats sont ensuite immergés dans de l'alcool, qui agit comme un solvant puissant pour éliminer les résidus de graisse et d'huile. L'alcool aide à nettoyer en profondeur la surface des substrats.
- ✓ **Rinçage à l'eau distillée :** Après le nettoyage à l'acétone, les substrats sont soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer tout résidu chimique ou solvant.

## Chapitre III : résultats et discussions

- ✓ **Séchage** : Les substrats sont séchés en utilisant de l'air comprimé ou un flux d'azote purifié pour éviter toute contamination par des particules de poussière. Une attention particulière est portée pour éviter les rayures pendant le processus de séchage.
- ✓ **Conservation** : Les substrats nettoyés et séchés sont conservés dans un environnement propre et exempt de toute source d'impuretés ou de poussières jusqu'à leur utilisation ultérieure.

Ce protocole de nettoyage assure la préparation adéquate des substrats en éliminant les contaminants et en fournissant une surface propre et prête pour le dépôt des couches minces.



**Figure 26:** Nettoyeur à ultrasons.

### 3.2 Dépôt des films :

#### 3.2.1 Transformation sol-gel :

Après préparation les deux solutions  $\text{SnS}_2$  (pure et dopé 4%), Nous travaillons sur transformer les solutions différentes de  $\text{SnS}_2$  en gel. Nous suivons les étapes suivantes :

- **Hydrolyse** : Ajoutez un agent d'hydrolyse à la solution  $\text{SnS}_2$ . Cela peut être de l'eau ou un autre agent hydrolysant. L'hydrolyse permet de décomposer les précurseurs et de former des espèces réactives. Interaction entre les précurseurs et l'eau pour provoquer la rupture des liaisons chimiques des précurseurs et la formation de groupes réactifs tels que les groupes hydroxyle (-OH).

- **Condensation** : Après l'hydrolyse, la solution subit une réaction de condensation où les espèces réactives se combinent pour former un réseau tridimensionnel. Cela peut être facilité par le contrôle des conditions telles que le pH, la température et la durée de réaction.
- **Gélification** : Au fur et à mesure de la condensation, le gel se forme, piégeant les particules de SnS<sub>2</sub> dans une structure solide tridimensionnelle. Le gel peut être obtenu en laissant la solution réagir et se refroidir à température ambiante ou en utilisant une méthode de gélification supplémentaire, telle que l'ajout d'un agent de gélification ou le chauffage contrôlé.
- **Vieillessement** : Après la gélification, le gel peut être soumis à une étape de vieillissement, où il est laissé à reposer pendant une période de temps spécifique. Le vieillissement permet une maturation supplémentaire du gel, améliorant sa stabilité et ses propriétés structurales.

### 3.3 Fabrication des films minces de SnS<sub>2</sub> par la méthode spin coating :

#### 3.3.1 Spin coating :

Placez le substrat sur une plaque tournante de spin coater, qui est un dispositif utilisé pour appliquer une couche uniforme de liquide sur une surface plane.

Déposez une petite quantité de la solution de SnS<sub>2</sub> au centre du substrat. La quantité de solution utilisée dépendra de la taille du substrat et de la concentration souhaitée du film mince. Commencez la rotation de la plaque tournante à une vitesse définie 300 rpm. La vitesse de rotation détermine l'épaisseur du film mince obtenu et peut varier en fonction des préférences et des spécifications du procédé. La centrifugation de la solution sur le substrat provoque une répartition uniforme du matériau sur la surface, formant ainsi un film mince de SnS<sub>2</sub>.





**Figure 27:** spin coater université d'Oran (université Ahmed ben Bella 1)

### 3.3.2 Évaporation du solvant :

Après la rotation, le substrat avec la solution de  $\text{SnS}_2$  répartie est exposé à l'air ambiant ou à une atmosphère contrôlée pour permettre l'évaporation du solvant.

L'évaporation progressive du solvant entraîne une diminution de la quantité de liquide dans la solution, ce qui permet aux particules de  $\text{SnS}_2$  de se rapprocher et de former une couche solide sur la surface du substrat.

Il est essentiel de contrôler la vitesse d'évaporation du solvant pour éviter la formation de défauts tels que des fissures ou des trous dans le film mince.

### 3.3.3 Traitement thermique (facultatif) :

Après l'évaporation du solvant, un traitement thermique supplémentaire peut être effectué pour améliorer les propriétés du film mince de  $\text{SnS}_2$ .

Le traitement thermique consiste à soumettre le substrat avec le film mince à des températures élevées dans un four à température contrôlée. Les paramètres de température et de durée du traitement thermique peuvent varier en fonction des besoins spécifiques du matériau et des propriétés souhaitées du film mince.

Le traitement thermique peut aider à favoriser la croissance cristalline, à améliorer l'adhérence du film au substrat et à augmenter la densité et la stabilité du film.

Chapitre III : résultats et discussions

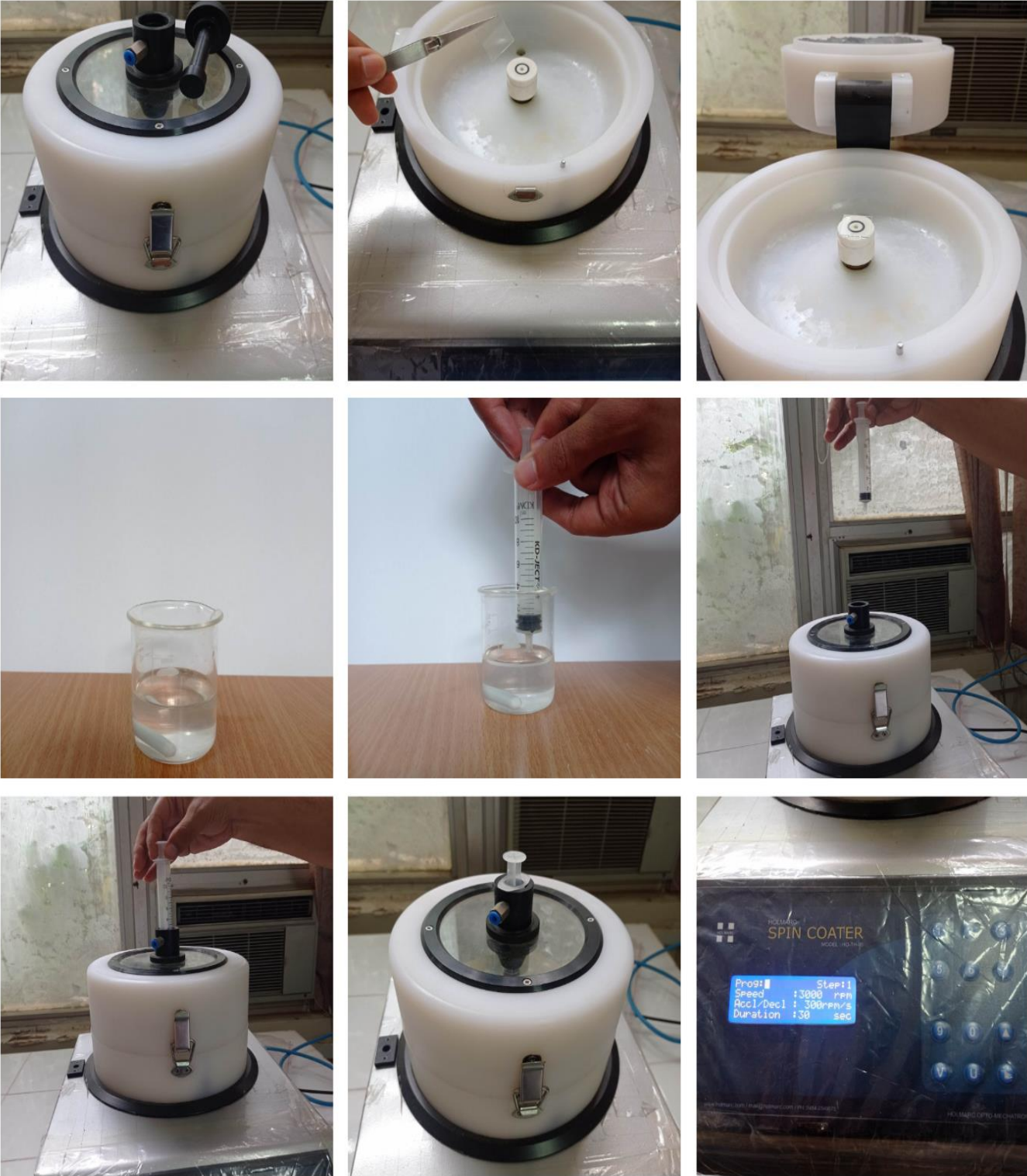


Figure 28: méthode de spin coating.



### 4 Photodégradation :

#### 4.1 Généralités sur Red Congo :

Le Red Congo est un colorant organique utilisé dans diverses applications industrielles, telles que la coloration des textiles, l'impression et la teinture. Il appartient à la famille des colorants azoïques, caractérisés par leur structure chimique contenant des groupes azo (N=N). Le Red Congo présente une teinte rouge intense et est soluble dans l'eau, ce qui le rend particulièrement préoccupant en termes de pollution de l'eau. En raison de sa stabilité chimique, il est difficilement dégradé par les processus naturels. Par conséquent, des approches de traitement innovantes, telles que la photodégradation catalytique, sont recherchées pour éliminer efficacement le Red Congo des milieux aqueux et réduire son impact sur l'environnement.


Produit	Informations générales	Image
Red Congo	Formule linéaire : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ Masse molaire : 696.66 g/mol. Etat physique : poudre rouge. Rôle : polluant.	

Tableau 5: informations sur Red Congo.

#### 4.2 Matériels et produits utilisés :

##### 4.2.1 Les matériels :

Erlenmeyer avec bouchon 250 ml	Balance analytique
Erlenmeyers avec bouchons 50 ml	Pipette volumétrique
Agitateur magnétique chauffant	Barreau magnétique
Spatule	Verre à montre

Tableau 6: les matériels utilisés pour préparer la solution de Red Congo.

## Chapitre III : résultats et discussions

### 4.2.2 Les produits :

L'eau distillée	
Red Congo	

**Tableau 7:** les produits utilisés.

### 4.3 Préparation des solutions :

Pour préparer la solution mère de Red Congo dans l'eau, nous avons utilisé un volume d'eau de 1000 ml et une masse de Red Congo de 9 mg. Le Red Congo a été soigneusement dissous dans l'eau, en agitant doucement pour 30 minutes jusqu'à ce qu'il soit complètement dispersé.

Ensuite, nous avons procédé à l'étape d'extension en ajoutant de l'eau pour obtenir cinq solutions filles distinctes. Conformément à la relation donnée, le volume total de chaque solution fille était de 50 ml.

Pour préparer chaque solution fille, nous avons prélevé un volume égal de la solution mère, puis ajouté de l'eau jusqu'à atteindre un volume total de 50 ml. Cela a été réalisé en utilisant une pipette volumétrique précise pour mesurer les volumes avec précision.

$V_{\text{solution mère}}$ (ml)	10	20	30	40	50
$V_{\text{eau}}$ (ml)	40	30	20	10	0
$V_{\text{solution fille}}$ (ml)	50	50	50	50	50

**Tableau 8:** les volumes mesurés.

## Chapitre III : résultats et discussions

---

Ce processus d'extension nous a permis d'obtenir cinq solutions filles de Red Congo de volumes égaux, à partir de la solution mère préparée initialement. Ces solutions filles étaient ensuite prêtes à être utilisées pour l'expérience de dégradation.

En utilisant la relation :  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

Où :

$C_1$  : la concentration initiale de la solution mère.

$V_1$  : le volume de la solution mère utilisée.

$C_2$  : la concentration de la solution fille.

$V_2$  : le volume de la solution fille obtenue.

Nous pouvons calculer les concentrations des solutions filles.

### 4.4 Etude de la photo dégradation :

La solution aqueuse de Red Congo a été utilisée comme polluant organique pour mesurer la dégradation photocatalytique de  $\text{SnS}_2$  synthétisé à différentes températures et à différents niveaux.

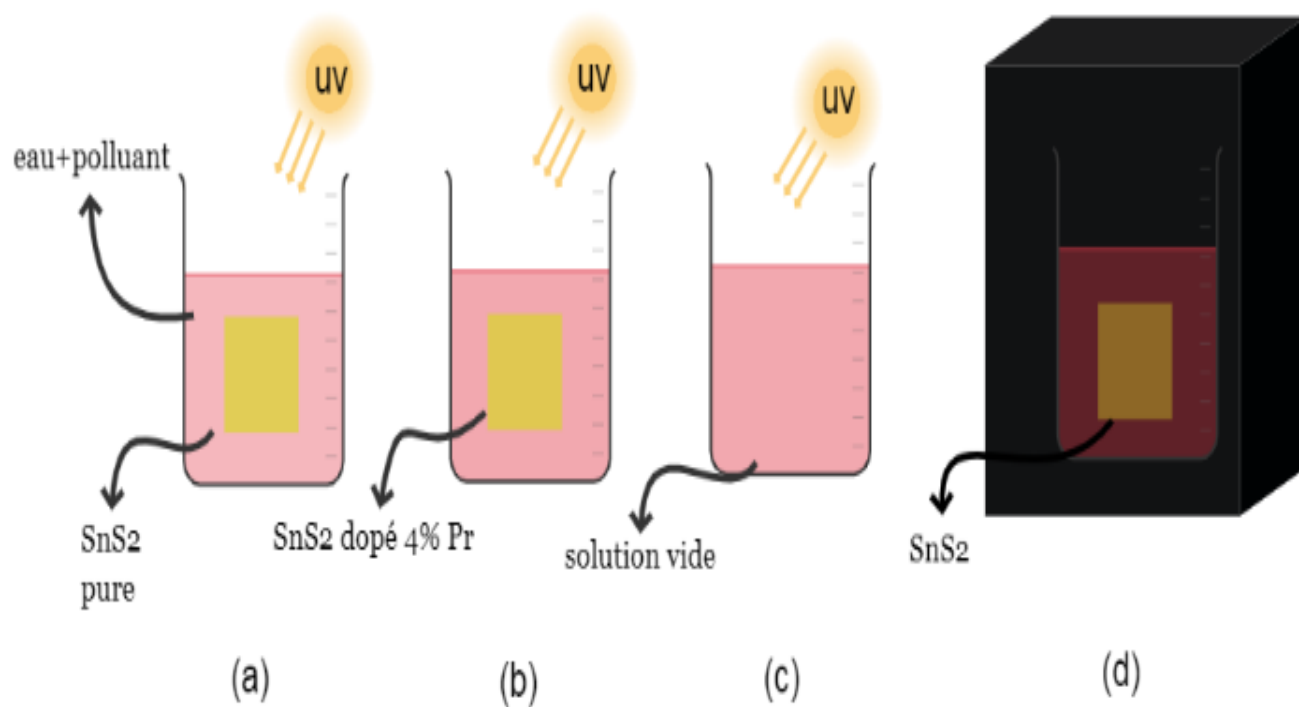
Nous préparons quatre béchers contenant la solution Red Congo, chaque bécher contient les éléments suivants :

Le premier bécher contient un substrat  $\text{SnS}_2$  pur immergé dans une solution Red Congo et exposé à la lumière.

Le deuxième bécher a un substrat  $\text{SnS}_2$  dopé avec 4% de Pr immergé dans une solution Red Congo et exposé à la lumière.

Le troisième bécher n'a que la solution Red Congo exposée à la lumière.

Le quatrième bécher avec un substrat  $\text{SnS}_2$  pur immergé dans une solution Red Congo est placé dans une chambre noire.



**Figure 29:** protocole de la photodegradation.



*Résultats*

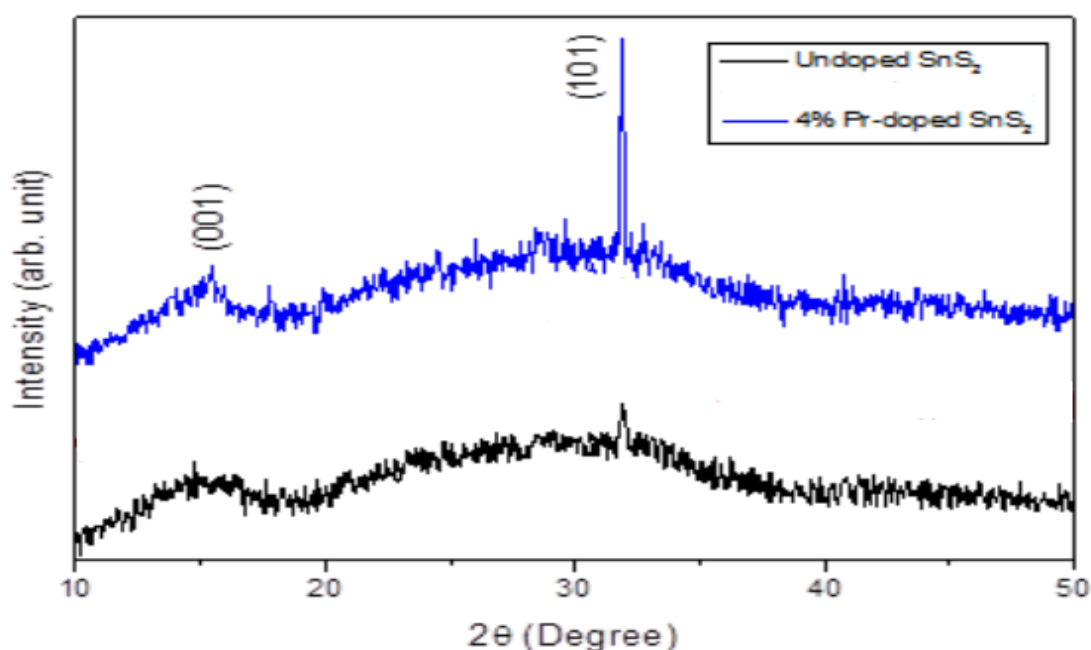


© 2000000000

### 5 Résultats :

#### 5.1 Diffraction des rayons X du SnS<sub>2</sub> et du SnS<sub>2</sub> dopé au Pr :

Les diagrammes RDX du SnS<sub>2</sub> non dopé et de différents pourcentages atomiques de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr sont illustrés à la figure 1. Les pics de diffraction observés à 14,95° et 31,90° pour les matériaux synthétisés sont attribués à (1) et (2). Matériaux synthétisés sont attribués à (001) et (101) de la phase hexagonale de SnS<sub>2</sub> (JPCDS No. 00-023-0677), respectivement.



**Figure 30:** Diagrammes DRX des films minces de SnS<sub>2</sub>, et de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %.

La taille moyenne des cristallites était de 29,08 et 65,03 nm pour le SnS<sub>2</sub> non dopé, le SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %, respectivement. La taille des cristallites du SnS<sub>2</sub> non dopé s'est avérée être la plus petite, tandis que le SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 % présentait la plus grande taille de cristallite Plus grande. La variation de la taille des cristallites pourrait être due à la différence entre les rayons ioniques entre le Sn<sup>4+</sup> hôte (0,69 Å) et le Pr<sup>4+</sup> dopant (0,85 Å). En augmentant la teneur en Pr, une légère augmentation de la taille des cristallites peut être observée. Cependant, il n'y a pas de changement significatif dans les paramètres de réseau du SnS<sub>2</sub> synthétisé et du SnS<sub>2</sub> dopé au Pr (tableau 1).

## Chapitre III : résultats et discussions

La formule de Debye-Scherrer est utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites des films minces de SnS<sub>2</sub> :

$$D_{hkl} = 0,9\lambda/\beta \cos \theta$$

Où :

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement Cu-K $\alpha$ ,

$\theta$  :est l'angle de Bragg

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction.

maxima (FWHM) du pic de diffraction. La relation utilisée pour calculer la déformation du réseau est la suivante [1] :

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})^2_{\text{mesurée}} - (\beta_{hkl})^2_{\text{instrumentale}}]^{1/2}$$

Et la densité de dislocation à l'aide de la relation [2] :

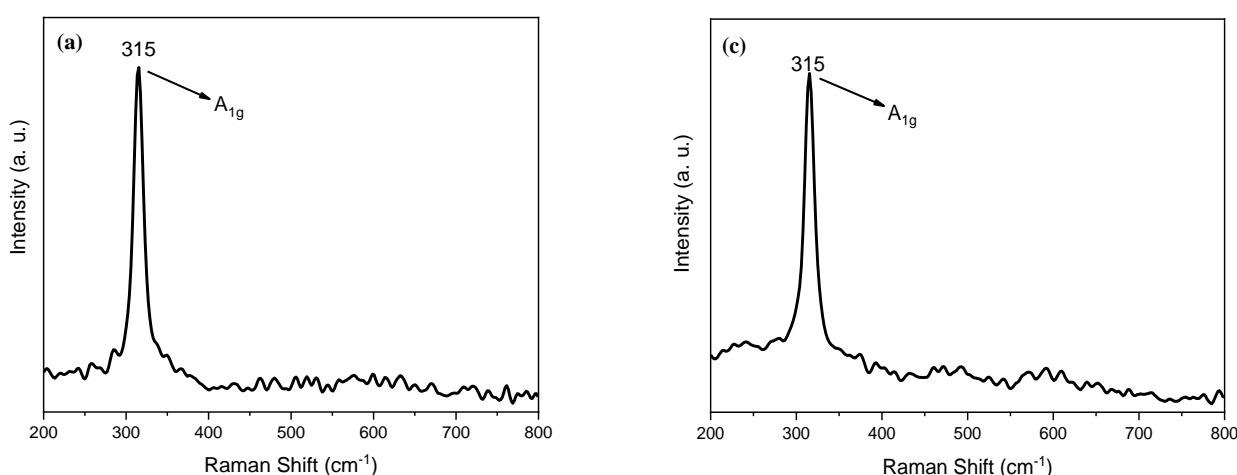
Echantillon	Constantes de réseau			Taille des cristallites (nm)	Déformation ( $\epsilon$ ) $\times 10^{-4}$	Densité de dislocation ( $\delta$ ) ( $\times 10^{-3}$ ligne/m <sup>2</sup> )
	a (Å)	C	c/a			
SnS <sub>2</sub> non dopé	3,610	5,911	1,637	29,08	11,9	1,18
SnS <sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %.	3,639	5,884	1,616	65,03	5,32	0,23

**Tableau 9:** Constantes de réseau calculées, taille des cristallites, déformation du réseau et densité de dislocation de SnS<sub>2</sub>, et de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %.

### 5.2 Analyse Raman du SnS<sub>2</sub> et du SnS<sub>2</sub> dopé au Pr :

Les spectres Raman des films minces de SnS<sub>2</sub> non dopé et de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4% sont présentés dans la figure 31. Tous les matériaux synthétisés présentent un pic caractéristique fort à 315 cm<sup>-1</sup>, qui peut être attribué au mode actif dégénéré de A<sub>1g</sub> où l'atome Sn est statique et où deux atomes S ont un comportement déphasé.

S ont un déplacement hors phase l'un par rapport à l'autre parallèlement à l'axe c.



**Figure 31:** Spectres Raman de (a) SnS<sub>2</sub> non dopé et (c) SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 %.

### 5.3 Cartographie MEB et EDX des films SnS<sub>2</sub> dopés au Pr :

La figure 32 (a) représente l'image MEB de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4% avec une morphologie sphérique en forme de grain et une taille uniforme.

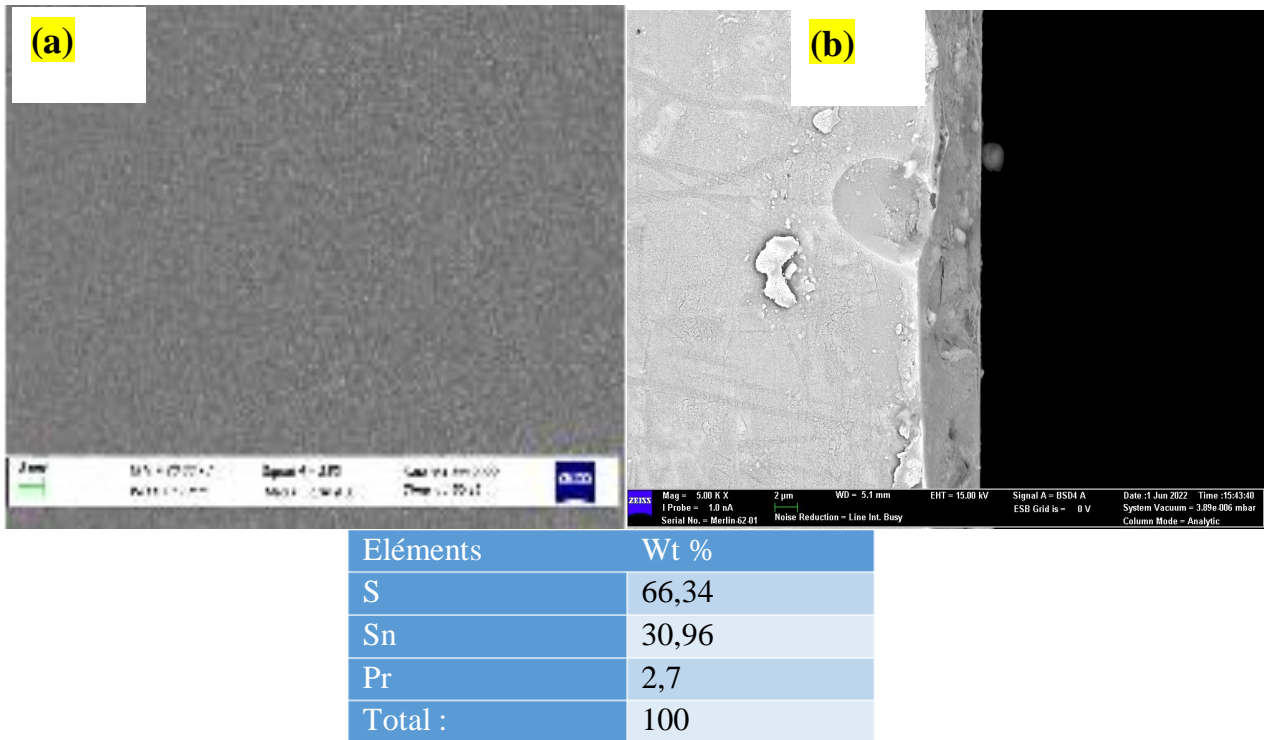
Les données EDX sont présentées dans le tableau de la figure 32 (c), qui révèle que le SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 % présente une morphologie sphérique en forme de grain avec une taille uniforme.

Le SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4 % est composé de Sn et de S avec un rapport atomique d'environ 1:2



## Chapitre III : résultats et discussions

Ce qui correspond au rapport stœchiométrique théorique dans le  $\text{SnS}_2$ . Les résultats de l'EDS ont également confirmé la présence de Sn, S et Pr uniquement dans le  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr synthétisé, car aucune autre impureté n'a été observée.



**Figure 32:** les résultats de MEB et EDX.

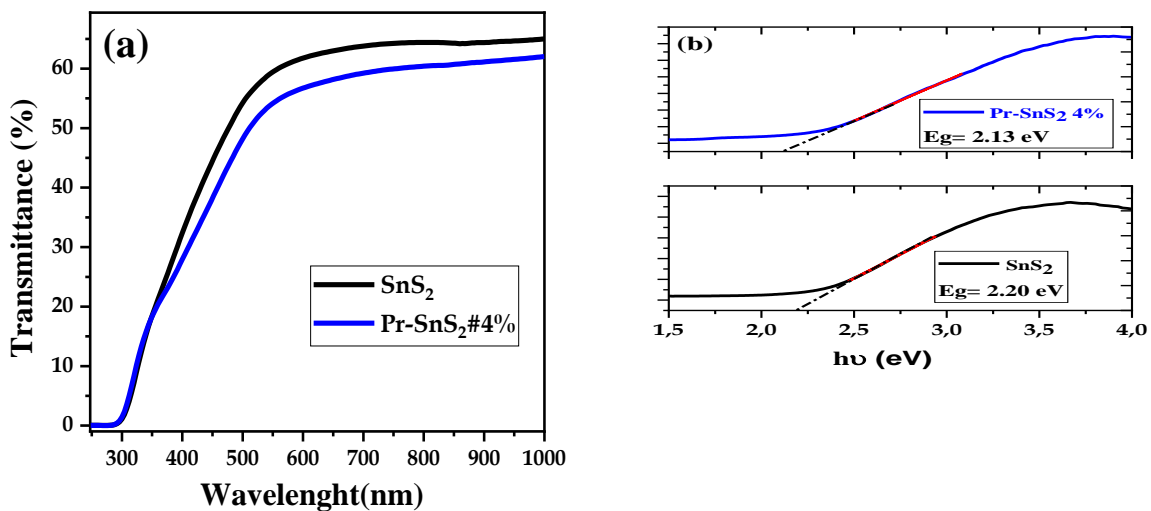
### 5.4 Propriétés optique : Transmittance

La largeur de la bande interdite optique  $E_g$  peut être estimée à partir du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) selon l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^m}{h\nu}$$

Où  $m = 1/2$  pour un semi-conducteur à transition indirecte,  $h$  est la constante de Planck et  $m$  est l'énergie du photon incident. Les valeurs de la bande interdite optique  $E_g$  sont obtenues en extrapolant la partie linéaire des spectres d'absorption et sont représentées dans la Figure 33. On constate que la largeur de la bande interdite optique  $E_g$  de tous les films est d'environ 2,20 eV et 2,13 eV pour le  $\text{SnS}_2$  et le Pr 4 %, respectivement, ce qui indique que l'impact de la concentration en Pr sur la largeur de la bande interdite optique  $E_g$  des films Pr- $\text{SnS}_2$  est significatif.

Par conséquent, l'écart d'énergie optique a diminué en raison de la formation de nouveaux niveaux locaux dans le bas de la bande de conduction, ce qui a facilité le déplacement de l'électron à travers la bande de valence vers un niveau local, puis vers la bande de conduction



**Figure 33:** (a) Transmittance optique, (b) Extrapolation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  pour le  $\text{SnS}_2$  d'origine et le  $\text{SnS}_2$  avec 4 % de Pr.

### 5.5 Dégradation photocatalytique du Red Congo :

La dégradation photocatalytique du Red Congo a été réalisée afin d'étudier l'activité photocatalytique du SnS<sub>2</sub> pur et du SnS<sub>2</sub> dopé à 4% de Pr.

L'activité photocatalytique des matériaux SnS<sub>2</sub> purs et des matériaux SnS<sub>2</sub> dopés au Pr à 4% a été étudiée sous irradiation à la lumière visible. D'après la figure 34, lors de l'irradiation par la lumière visible, les deux matériaux synthétisés ont montré une dégradation du colorant Red Congo, ce qui indique que les SnS<sub>2</sub> non dopés et les SnS<sub>2</sub> dopés au Pr présentent des propriétés photocatalytiques.

Lors de la dégradation, la concentration du colorant Red Congo a diminué progressivement lorsque le SnS<sub>2</sub> non dopé a été utilisé comme photocatalyseur. Cependant, l'efficacité photocatalytique du SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4% est beaucoup plus élevée que celle du SnS<sub>2</sub> pur, avec une dégradation photocatalytique du Red Congo d'environ 64,06% et 40,13% respectivement.

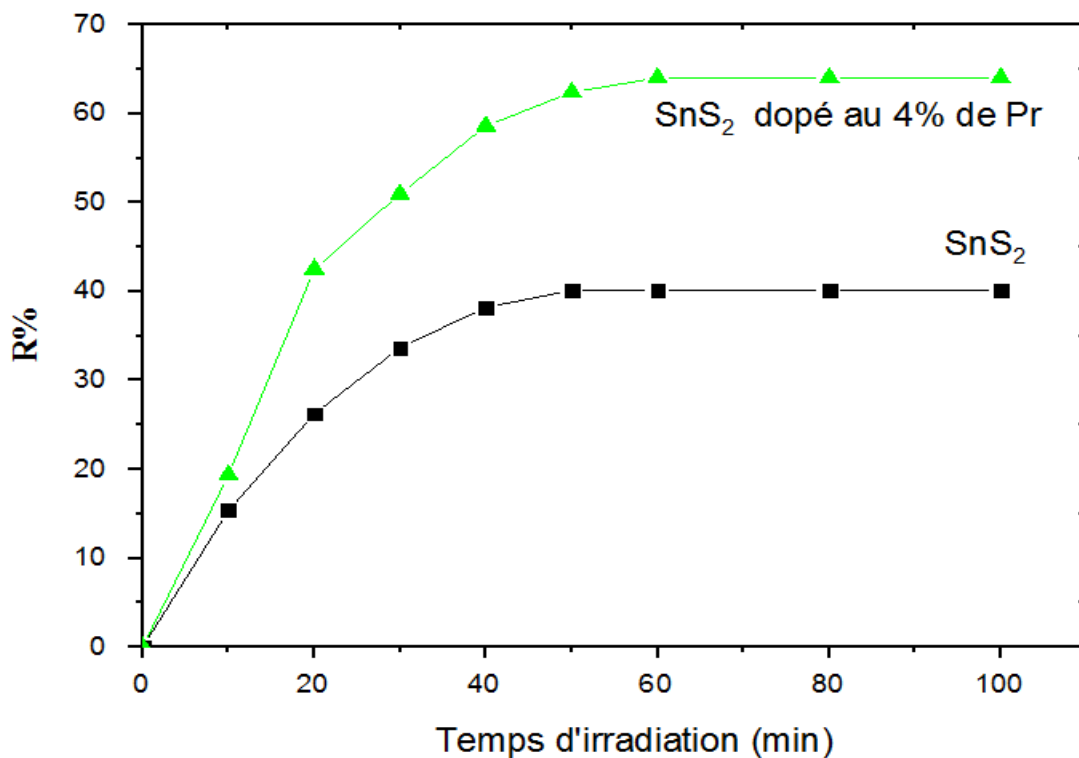


Figure 34: Dégradation de Red Congo par SnS<sub>2</sub> pur et SnS<sub>2</sub> dopé au 4% de Pr avec le temps.

### Conclusion :

Nous avons déposé avec succès des films minces de SnS<sub>2</sub> pure avec différentes molarités et dopé avec différentes concentrations de Pr sur des substrats en verre par la technique sol gel spin coating. Les propriétés structurales, morphologiques, électroniques et optiques des films élaborés, ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation comme DRX, UV-Vis, MEB. La diffraction des rayons X nous a montré la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c.

Les analyses par spectroscopie Raman sont riches en enseignement. Cette technique est suffisamment sensible pour détecter des phases secondaires que nous ne pouvions pas observer par diffraction des rayons X, surtout les films dopés Pr à haute concentration. Ainsi que l'amélioration qui a montré une bonne cristallinité et homogénéité des films.

Les analyses morphologiques par MEB et EDX ont révélé une bonne uniformité pour les surfaces des films fabriqués. Les mesures de transmission optique et UV-visible ont confirmé que nos films présentent des propriétés semi-conductrices transparentes à la lumière visible. De plus, l'incorporation de dopage dans la structure se traduit par une bonne décomposition des composés chimiques. Les films de Pr-SnS<sub>2</sub> présentent une largeur de bande interdite optique E<sub>g</sub> d'environ 2,20 eV pour le SnS<sub>2</sub> et 2,13 eV pour le Pr à 4 %, ce qui met en évidence l'importance de la concentration en Pr sur la largeur de la bande interdite optique E<sub>g</sub> dans ces films.

### Les références:

- [1] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of theoretical and applied physics*, 6 (2012) 1-8.
- [2] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical magazine*, 1 (1956) 34-46.

## Conclusion générale :

Notre étude visait à préparer et caractériser des films minces de sulfure d'étain ( $\text{SnS}_2$ ), à la fois purs et dopés avec du praséodyme (Pr) à 4%, en utilisant la méthode sol-gel combinée au dépôt par spin coating. De plus, nous avons examiné l'application de ces films minces dans le traitement de l'eau contenant le polluant Red Congo.

Les résultats de nos expériences ont révélé que les films minces de  $\text{SnS}_2$ , qu'ils soient dopés ou non, présentaient une phase hexagonale de  $\text{SnS}_2$  confirmée par les pics de diffraction observés à  $14,95^\circ$  et  $31,90^\circ$  dans les diagrammes de diffraction des rayons X. De plus, la taille moyenne des cristallites était de 29,08 nm pour le  $\text{SnS}_2$  non dopé et de 65,03 nm pour le  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr à 4%.

Les résultats de la spectroscopie Raman ont également confirmé la formation de la phase  $\text{SnS}_2$ , avec un pic caractéristique fort à  $315 \text{ cm}^{-1}$  attribué au mode actif dégénéré de  $A1g$ . L'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que le  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr à 4% présentait une morphologie sphérique en forme de grain avec une taille uniforme. De plus, les résultats de l'analyse de dispersion d'énergie (EDX) ont confirmé la présence de Sn, S et Pr uniquement dans le  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr synthétisé, sans aucune autre impureté détectée.

Nos films ont été caractérisés par des mesures de transmission optique et UV-visible, qui ont confirmé leurs propriétés semi-conductrices transparentes dans le domaine de la lumière visible. De plus, l'incorporation de dopage dans la structure a conduit à une décomposition efficace des composés chimiques. Dans le cas spécifique des films de Pr- $\text{SnS}_2$ , la largeur de la bande interdite optique  $E_g$  est d'environ 2,20 eV pour le  $\text{SnS}_2$  et 2,13 eV pour le Pr à 4%. Cette observation souligne l'influence significative de la concentration en Pr sur la largeur de la bande interdite optique  $E_g$  dans ces films.

En ce qui concerne l'activité photocatalytique, nous avons constaté que la dégradation du colorant Red Congo était plus efficace lorsque le  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr à 4% était utilisé comme photocatalyseur par rapport au  $\text{SnS}_2$  pur. En effet, l'efficacité photocatalytique du  $\text{SnS}_2$  dopé au Pr était d'environ 64,06%, tandis que celle du  $\text{SnS}_2$  pur était d'environ 40,13%.

En conclusion, nos résultats démontrent que les films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Pr présentent des propriétés photo-catalytiques améliorées par rapport au SnS<sub>2</sub> pur. Ces films minces peuvent être considérés comme des photocatalyseurs prometteurs pour le traitement de l'eau contenant des polluants tels que le Red Congo. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et optimiser davantage les performances des films minces dopés au Pr pour des applications de dépollution.

## Résumé :

Notre étude a porté sur la préparation et la caractérisation de films minces de sulfure d'étain dopé au praséodyme (Pr : SnS<sub>2</sub>) en utilisant la méthode sol-gel combinée au dépôt par spin coating. Nous avons également examiné l'application de ces films dans le traitement de l'eau contenant le polluant Red Congo. Les résultats ont montré que les films minces de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr présentaient une structure cristalline hexagonale et une taille de cristallites plus importante par rapport aux films non dopés. L'analyse Raman a confirmé la formation de la phase SnS<sub>2</sub> dans les films, tandis que l'analyse en microscopie électronique a révélé une morphologie sphérique en forme de grain avec une taille uniforme. Dans le cas spécifique des films de Pr-SnS<sub>2</sub>, la largeur de la bande interdite optique E<sub>g</sub> est d'environ 2,20 eV pour le SnS<sub>2</sub> et 2,13 eV pour le Pr à 4 %. En ce qui concerne l'activité photocatalytique, les films minces de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr à 4% ont démontré une efficacité nettement supérieure à celle des films de SnS<sub>2</sub> purs dans la dégradation du Red Congo. Ils ont permis une dégradation photocatalytique d'environ 64,06%, tandis que les films de SnS<sub>2</sub> purs ont atteint environ 40,13% de dégradation. Nos résultats indiquent que les films minces de SnS<sub>2</sub> dopé au Pr sont prometteurs en tant que photocatalyseurs pour le traitement de l'eau contenant des polluants organiques tels que le Red Congo. Cependant, davantage de recherches sont nécessaires pour approfondir notre compréhension des mécanismes impliqués et optimiser les performances de ces films minces dopés pour des applications de dépollution plus larges.

## Abstract:

Our study focused on the preparation and characterization of praseodymium-doped tin sulfide (Pr: SnS<sub>2</sub>) thin films using the sol-gel method combined with spin coating. We also investigated the application of these thin films in treating water contaminated with the pollutant Congo Red.

The results demonstrated that the Pr-doped SnS<sub>2</sub> thin films exhibited a hexagonal crystal structure, with larger crystallite sizes compared to the undoped films. Raman analysis confirmed the formation of the SnS<sub>2</sub> phase in the thin films, while scanning electron microscopy revealed a spherical grain morphology with uniform size. In the specific case of Pr-SnS<sub>2</sub> films, the optical band gap width E<sub>g</sub> is approximately 2.20 eV for SnS<sub>2</sub> and 2.13 eV for 4% Pr.

Regarding photocatalytic activity, the 4% Pr-doped SnS<sub>2</sub> thin films showed significantly higher efficiency in degrading Congo Red compared to the pure SnS<sub>2</sub> films. The photocatalytic degradation reached approximately 64.06% for the doped films, whereas the pure SnS<sub>2</sub> films achieved around 40.13% degradation.

In conclusion, our findings suggest that Pr-doped SnS<sub>2</sub> thin films hold promise as photocatalysts for treating water contaminated with organic pollutants like Congo Red. However, further research is needed to deepen our understanding of the underlying mechanisms and optimize the performance of these doped thin films for broader depollution applications.