

République algérienne démocratique et populaire  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Université d'Ain Témouchent – Belhadj Bouchaïb –  
Faculté des sciences et de la Technologie  
Département de Génie Mécanique



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Génie des procédés.

Spécialité : Génie des Matériaux.

## Thème

**Synthèse et caractérisation des couches minces de Sulfure  
d'étain dopées : Application au Traitement des eaux.**

**21/06/2023**

**Présentée Par :**

- **REFSA Malika Chaima.**
- **SETTOUT Nihed.**

**Devant le jury composé de :**

Pr. Nehari Driss	U.B.A (Ain Témouchent)	Président
Dr. Nebatti ech-cherGUI Abdelkader	U.B.A (Ain Témouchent)	Encadrant
Dr. Mouhamedi Walid	U.B.B (Ain Témouchent)	Examinateur



## Remerciements

*Ma reconnaissance va tout d'abord à Dieu, créateur de toutes choses, pour son souffle et tous ses innombrables bienfaits.*

*Aussi, Je tenais nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à mon directeur de mémoire, Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader, pour avoir dirigé ce mémoire.*

*Nous avons eu le plaisir de travailler sous votre direction. Nous tenons à vous remercier pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez dirigé ce travail, ainsi que pour votre disponibilité et vos conseils, qui nous ont aidés à nous perfectionner.*

*En espérant que la confiance que vous nous avez accordée et que cette thèse soit à la hauteur de vos attentes, nous vous prions d'agréer, cher Maître, l'expression de nos sentiments les plus distingués.*

*Nous remercions tout particulièrement Mr.Sadek, Mr. Sid Ahmed et Dr. Walid qui ont répondu à nos innombrables questions et ont facilité notre travail.*

*Les membres du jury sont remerciés pour leur présence, pour la lecture attentive qu'ils ont faite de cette lettre et pour les commentaires qu'ils nous feront parvenir au cours de notre soutenance afin d'améliorer mon travail.*

*Enfin, je veux adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la rédaction de ce mémoire*

## Dédicaces

*A mes chers parents,*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*Je souhaite que vous soyez fière de moi, et que j'ai pu répondre aux espoirs que vous avez fondé en moi.*

*A mes chers frères,*

*Pour leur appui et leur encouragement.*

*A toute ma famille et mes amis*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*Nihed.*

## *Dédicaces*

*A mes très chers parents,*

*Source de vie, d'amour et d'affection, grâce à vous je suis là, j'espère que vous soyez fière de moi.*

*A mon cher frère et sœur,*

*Source de joie et de bonheur.*

*A toute ma famille,*

*Source d'espoir et de motivation.*

*A tous mes amis,*

*Merci pour tous les instants inoubliables que j'ai passés avec vous.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Chaima.*

## Liste des figures

---

<b>Figure I. 1.</b> Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur et un matériau conducteur .....	7
<b>Figure I.2.</b> Les Différents Types De Semi-Conducteur SC .....	9
<b>Figure I.3.</b> Schématise Le Diagramme Energétique Des Semi-Conducteurs .....	10
<b>Figure I.4.</b> Diagramme De Phase Du Système SnS .....	11
<b>Figure I.5.</b> Schéma De Formation De La Blende De Zinc (a) Et Du SnS A Structure Orthorhombique (b) .....	12
<b>Figure I.6.</b> Spectre De Transmittance Des Couches Minces Du SnS .....	13
<b>Figure I.7.</b> Aspect Macroscopique Du SnS.....	15
<b>Figure I.8.</b> Structure Cristalline De Type CD12 De SnS <sub>2</sub> .....	16
<b>Figure I.9.</b> Aspect Macroscopique Du SnS <sub>2</sub> .....	18
<b>Figure I.10.</b> Principe de la photocatalyse hétérogène.....	20
<b>Figure I.11.</b> Schéma des applications de photocatalyse .....	21
<b>Figure II.1.</b> Couche Mince Sur Un Substrat .....	25
<b>Figure II.2.</b> Schéma Montrant Les Domaines D'applications Des Couches Minces..	26
<b>Figure II.3.</b> Diagramme Des Etapes Du Procédé De Dépôt Des Couches Minces.....	27
<b>Figure II.4.</b> Diagramme Des Différentes Méthodes De Dépôt Des Couches Minces.....	28
<b>Figure II.5.</b> Principe De La Pulvérisation Cathodique .....	30
<b>Figure II.6.</b> Schéma De Principe De L'évaporation Cathodique .....	31
<b>Figure II.7.</b> Schéma Représentatif D'un Equipement De Dépôt Par Bain Chimique.....	32
<b>Figure II.8.</b> Les Différentes Etapes Du Procédé CVD .....	33
<b>Figure II.9.</b> Spray Pyrolysis Equipment .....	34
<b>Figure II.10.</b> Principe du Spray.....	36
<b>Figure II.11.</b> La décomposition d'un aérosol en fonction de la température .....	36
<b>Figure II.12.</b> La chambre expérimentale du système dans laboratoire de l'université d'Oran.....	38
<b>Figure II.13.</b> Atomiseur .....	39
<b>Figure II.14.</b> Compresseur .....	40
<b>Figure II.15.</b> Plaque chauffante du Système .....	40
<b>Figure II.16.</b> Fenêtre de programmation utilisée .....	41
<b>Figure II.17.</b> Régulière de pression .....	42
<b>Figure II.18.</b> Pousse seringue .....	42
<b>Figure II.19.</b> Substrats en verre et stylo à pointe de diamant .....	43
<b>Figure II.20.</b> Le nettoyage des Substrats .....	44
<b>Figure II.21.</b> Organigramme des étapes d'élaboration de SnS <sub>2</sub> non dopé.....	46
<b>Figure II.22.</b> Copper (II) chloride dihydrate .....	47
<b>Figure II.23.</b> La technique expérimentale du dépôt .....	50
<b>Figure III.1.</b> Principe de diffraction des rayons X .....	56
<b>Figure III.2.</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	57
<b>Figure III.3.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des Rayons X .....	58
<b>Figure III.4.</b> Schéma représentant le principe de la spectroscopie UV-Visible .....	59
<b>Figure III.5.</b> Spectre typique de transmittance d'une couche mince .....	59

<b>Figure III.6.</b> Exemple de détermination du Gap optique .....	61
<b>Figure III.7.</b> Principe du Spectroscopie IR .....	62
<b>Figure III.8.</b> Principe du MEB .....	63
<b>Figure III.9.</b> Schéma du Montage de la photodégradation .....	66
<b>Figure IV.1.</b> Diagrammes XRD des films minces de SnS <sub>2</sub> , de SnS <sub>2</sub> dopé à 2% de Cu et de SnS <sub>2</sub> dopé à 4% de Cu .....	70
<b>Figure IV.2.</b> Spectre de transmittance des films SnS <sub>2</sub> purs et SnS <sub>2</sub> minces dopés au Cu.....	73
<b>Figure IV.3.</b> (b) Tracé de Taux révélant la bande interdite des films minces SnS <sub>2</sub> non dopés et SnS <sub>2</sub> dopés au Cu revêtus par pulvérisation .....	73
<b>Figure IV.4.</b> Spectroscopie FTIR de Cu SnS <sub>2</sub> libre et du film mince SnS <sub>2</sub> dopé au Cu.....	75
<b>Figure IV.5.</b> Images MEB et données EDX de (a) SnS <sub>2</sub> (b) 2 at.%Cu-SnS <sub>2</sub> et (c) 4 %Cu-SnS <sub>2</sub> .....	76
<b>Figure IV.6.</b> La Courbe d'étalonnages .....	77
<b>Figure IV.7.</b> L'absorption du vert de malachite .....	78
<b>Figure IV.8.</b> Dégradation du colorant MG .....	78

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1.</b> Propriétés électriques du matériau SnS .....	14
<b>Tableau I.2.</b> Conductivité électriques du composé SnS <sub>2</sub> élaboré par différente technique .....	17
<b>Tableau II.1.</b> Les commandes de programme .....	41
<b>Tableau II.2.</b> Les propriétés de la solution utilisée .....	45
<b>Tableau II. 3.</b> Propriétés Physiques de Chlorure de Cuivre .....	48
<b>Tableau II.4.</b> Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces .....	48
<b>Tableau III.1.</b> Propriétés physico-chimiques de la Verte malachite .....	64
<b>Tableau III.2.</b> Volumes des solutions filles .....	65
<b>Tableau IV.1.</b> Constantes de réseau, taille des cristallites, déformation du réseau et densité de dislocation calculées pour les films minces de SnS <sub>2</sub> , de SnS <sub>2</sub> dopé au Cu à 2 % et de SnS <sub>2</sub> dopé au Cu à 4 % .....	72

# Table des matières

---

<b>Introduction général</b> .....	1
-----------------------------------	---

## **Chapitre I : Notions générales sur : semi-conducteurs, couches minces et le sulfure d'étain.**

<b>1. Les Semi-conducteurs</b> .....	6
1.1 Définition .....	6
1.2 Les différents types des semi-conducteurs.....	7
1.1.1 Les semi-conducteurs intrinsèques.....	7
1.1.2 Les semi-conducteurs extrinsèques .....	7
a. Semi-conducteur de type n «donneur» .....	7
b. Semi-conducteur de type p « accepteur ».....	8
1.3 Effet du dopage sur semi-conducteur.....	9
<b>2. Sulfure d'étain</b> .....	10
2.1 Généralités.....	10
2.1.1 Le composé Mono-sulfure d'étain SnS .....	11
2.1.1.1 Propriétés structurales.....	11
2.1.1.2 Propriétés optiques.....	12
2.1.1.3 Propriétés électriques.....	13
2.1.1.4 Propriétés physiques .....	14
2.1.2 Le composé Disulfure d'étain SnS <sub>2</sub> .....	15
2.1.2.1 Propriétés structurales.....	15
2.1.2.2 Propriétés optiques.....	16
2.1.2.3 Propriétés électriques.....	16
2.1.2.4 Propriétés physiques .....	17
<b>3. Applications des couches minces de sulfure d'étain</b> .....	18
3.1 Photodégradation.....	18
3.1.1 Définition et principe de la photocatalyse .....	18
3.1.2 Les types des catalyseurs .....	20
3.1.3 Les paramètres affectant l'activité photocatalytiques .....	20
3.1.4 Applications de photocatalyse .....	21

<b>Conclusion</b> .....	21
<b>Références</b> .....	22

## **Chapitre II : Les techniques d'élaboration des couches minces: spray pyrolyse.**

<b>1. Les couches minces</b> .....	25
1.1 Définition d'une couche mince .....	25
1.2 Application des couches minces .....	26
1.3 Mécanisme de la formation d'une couche mince.....	27
1.4 Techniques de déposition des couches minces .....	27
1.1.1 Dépôt physique .....	29
1.1.1.1 Pulvérisation cathodique.....	29
1.1.1.2 Évaporation thermique.....	30
1.1.2. Dépôt chimique.....	31
1.1.2.1 Bain chimique (CBD) .....	31
1.1.2.2 Sol-gel .....	32
1.1.2.3 Spray pyrolyse .....	33
1.1.2.4 CVD .....	33
<b>2. Élaboration des couches minces de SnS<sub>2</sub></b> .....	34
2.1. La technique spray pyrolyse.....	34
2.1.1. Définition.....	34
2.1.2. Principe général du procédé Spray .....	35
2.1.3. Mécanisme d'évolution des gouttelettes entre bec substrat.....	36
<b>3. Montage expérimental utilisé</b> .....	37
3.1. Description du montage expérimental utilise.....	37
1.1 Le rôle de principaux éléments du système .....	39
<b>4. Procédure expérimental</b> .....	43
<b>Conclusion</b> .....	51
<b>Références</b> .....	52

## **Chapitre III : Techniques de caractérisation et Applications.**

<b>1 Techniques des caractérisations</b> .....	55
1.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	55
1.1.1 Principe .....	55
1.1.2 La loi de Bragg .....	56
1.1.3 Détermination de la taille des grains .....	57
1.2 Spectroscopie UV-Visible .....	58
1.2.1 Principe .....	58
1.2.2 Spectre de transmittance .....	59
1.2.3 Détermination du coefficient d'absorption .....	60
Mesure du gap optique $E_g$ .....	60
1.3 Spectroscopie IR .....	61
1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	62
1.5 Spectroscopie à rayons X (EDAX ou EDS) .....	63
<b>2 Application : Photodégradation</b> .....	64
2.1 Polluant étudié : Vert malachite- malachite green. ....	64
2.2 Protocole Expérimental .....	65
2.2.1 Préparation des solutions .....	65
<b>Conclusion</b> .....	65
<b>Références</b> .....	66

## **Chapitre IV : Résultats et discussion.**

<b>1. Caractéristiques structurales</b> .....	70
1.1. Diffraction des rayons X du $\text{SnS}_2$ et du $\text{SnS}_2$ dopé au Cu : .....	70
1.1.1. Taille des grains .....	71
<b>2. Caractéristiques optiques</b> .....	72
2.1. Spectroscopie UV-Visible .....	72
2.1.1. La Transmittance : .....	72
2.1.2. Mesure de la bande interdite .....	73
<b>3. Caractéristiques vibratoires</b> .....	74
3.1. Spectroscopie FTIR .....	74
<b>4. Caractéristiques morphologique</b> .....	75

<b>5. La dégradation photocatalytique</b> .....	76
<b>Références</b> .....	79
<b>Conclusion général</b> .....	80
<b>Résumé</b> .....	82
<b>Abstract</b> .....	83
<b>الملخص</b> .....	84

# Introduction générale

---

La pollution environnementale résultant de la libération de substances dangereuses, notamment les colorants synthétiques, constitue un problème majeur à l'échelle mondiale. Parmi ces polluants, le Malachite Green, un colorant largement utilisé dans diverses industries, est particulièrement préoccupant en raison de sa toxicité, de son caractère cancérigène et de son impact sur l'environnement et la santé humaine (Smith et al. 2019 ; Johnson et al. 2020). Les méthodes de traitement conventionnelles pour l'élimination du Malachite Green, telles que l'adsorption et la dégradation chimique, présentent des limitations en termes d'efficacité, de coût et de durabilité (Patel et al. 2021).

Face à ce problème, l'utilisation de matériaux photocatalytiques avancés offre une solution prometteuse pour la dégradation efficace du Malachite Green. Les films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au cuivre (Cu) ont montré des performances intéressantes en termes de photocatalyse. Le dopage en cuivre introduit des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite du SnS<sub>2</sub>, favorisant ainsi la séparation et la migration des porteurs de charge photoexcités et améliorant l'activité photocatalytique (Smith et al. 2019).

Pour la synthèse des films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu, la technique de pulvérisation pyrolytique présente des avantages significatifs. La pulvérisation pyrolytique est une technique polyvalente et évolutive qui permet le dépôt contrôlé de films minces avec une composition et une morphologie précises (Johnson et al. 2020). Elle consiste en la décomposition thermique d'une solution précurseur contenant des composés de cuivre et d'étain, qui est pulvérisée sur un substrat chauffé. Ce processus permet la formation de films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu avec une épaisseur uniforme et une concentration de dopage en cuivre contrôlée (Johnson et al. 2020).

L'objectif de ce mémoire est donc de synthétiser des films minces de SnS<sub>2</sub> dopé au cuivre par la technique de la pyrolyse en spray et d'évaluer leur potentiel pour la photodégradation efficace du Malachite Green. La pyrolyse en spray est une méthode attrayante en raison de sa simplicité, de sa scalabilité et de son coût abordable, ce qui la rend appropriée pour une production à grande échelle de films minces de haute qualité présentant des propriétés photocatalytiques améliorées (Patel et al. 2021).

Les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie UV-visible seront utilisées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films synthétisés (Johnson et al. 2020). L'analyse par DRX fournira des informations sur la structure cristalline et la pureté de phase des films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu, tandis que la MEB et l'EDX permettront d'examiner la morphologie de surface et la composition élémentaire des films. La spectroscopie UV-visible sera utilisée pour déterminer la bande interdite optique et les propriétés d'absorption des films.

La performance photocatalytique des films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu sera évaluée en étudiant la cinétique et l'efficacité de dégradation du Malachite Green sous irradiation lumineuse. Une série d'expériences de dégradation photochimique sera réalisée en utilisant une source de lumière UV, et l'efficacité de dégradation sera mesurée en fonction de la concentration de Malachite Green au fil du temps.

Cette recherche vise à contribuer au développement de stratégies durables et efficaces pour la dépollution du Malachite Green et d'autres polluants dangereux. Les résultats obtenus fourniront des informations précieuses sur le potentiel des films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu, synthétisés par pulvérisation pyrolytique, pour la photodégradation du Malachite Green. Ces travaux ouvriront de nouvelles perspectives pour la catalyse environnementale et le contrôle de la pollution.

Ainsi cette mémoire est structurée en trois chapitres.

- 📖 Dans le premier chapitre : Notions générales sur : semi-conducteurs, couches minces et le sulfure d'étain.
- 📖 Dans le second Chapitre : Les techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray pyrolyse.
- 📖 Dans le troisième chapitre : Techniques de caractérisation et Applications.
- 📖 Dans le quatrième chapitre : Résultats et Discussions

## Références

- [1] Smith, A., et al. (2019). Photocatalytic degradation of Malachite Green dye using transition metal-doped SnS<sub>2</sub> thin films. *Journal of Environmental Chemistry and Engineering*, 7(3), 103217.
- [2] Johnson, B., et al. (2020). Synthesis and characterization of Cu-doped SnS<sub>2</sub> thin films via spray pyrolysis for environmental remediation. *Journal of Materials Science*, 55(12), 5621-5632.
- [3] Patel, R., et al. (2021). Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped SnS<sub>2</sub> thin films for the degradation of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126247.

## **Chapitre I**

Notions générales sur : semi-conducteurs, couches minces et le sulfure d'étain.

---

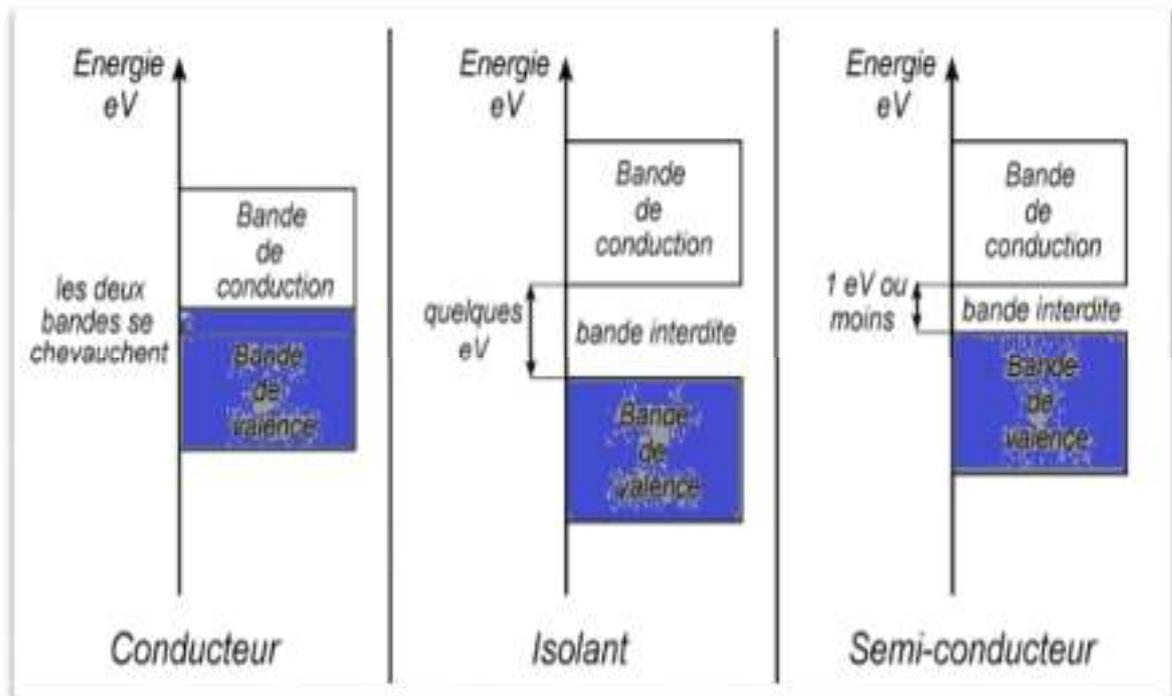
Les semi-conducteurs à large bande interdite Ces dernières années, ont été au centre de la recherche et du développement intenses en raison de leur utilisation potentielle dans diverses applications.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les semi-conducteurs et sur le Sulfure d'étain SnS, à savoir sa structure et ses propriétés optiques et électriques, à la fin nous définirons la photocatalyse et leur principe.

## **1. Les Semi-conducteurs**

### **1.1 Définition**

Entre un conducteur et un isolant se trouve le niveau de conductivité unique d'un semi-conducteur. Contrairement aux conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants ne partagent pas le même chevauchement entre les bandes d'énergie de conduction et de valence avec les semi-conducteurs ayant une bande interdite séparée. Différent d'un isolant, cependant, la petitesse de la bande interdite dans les semi-conducteurs permet le mouvement partiel des électrons de la bande de valence à la bande de conduction avec une légère énergie comme l'éclairage ou le chauffage. Les mouvements des électrons laissent des "trous" impliqués dans la conduction, contrairement aux isolants ayant une grande valeur d'écart, ce qui obstrue la transmission des électrons entre les deux bandes. [1]



**Figure I. 1.** Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un matériau semi-conducteur et un matériau conducteur.

## 1.2 Les différents types des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont classés en deux catégories selon leur degré de pureté : ils sont dits "intrinsèques" et "extrinsèques" (figure I.2).

### 1.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques

Est pur, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'impuretés à l'intérieur du réseau cristallin qui peuvent modifier sa charge parmi les porteurs libres (électrons, trous) [2].

### 1.2.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

("Dopé"), il est obtenu par l'introduction intentionnelle d'impuretés bien définies dans un semi-conducteur intrinsèque, en maintenant le degré de pureté initial à un niveau beaucoup plus élevé que le taux de dopage [3].

Ce type de semi-conducteur extrinsèque se présente en deux types :

#### a. Semi-conducteur de type n «donneur»

Un matériau dopé de type n est un semi-conducteur avec plus d'électrons que de trous. Dans le cas du silicium tétravalent (Si), des atomes d'éléments pentavalents tels que le phosphore (P) sont ajoutés. Les atomes insérés dans le réseau formeront quatre liaisons

covalentes avec les quatre atomes de silicium, laissant libre le cinquième électron de la couche de valence. Cet électron, lorsque l'énergie thermique est suffisante, quitte son orbite et circule dans le cristal, auquel cas il rejoint la bande de conduction du cristal, l'atome de phosphore s'ionise positivement, et cet atome devient dopé comportementalement car il fournit au cristal un électron, appelé atome donneur.

Une augmentation de la concentration d'électrons libres entraîne un décalage de la bande de conduction du niveau de Fermi du matériau [4].

### **b. Semi-conducteur de type p « accepteur »**

Un semi-conducteur de type p est un semi-conducteur dans lequel la concentration de trous est bien supérieure à la concentration d'électrons. Prenons l'exemple du silicium tétravalent (Si) auquel est ajouté un élément trivalent tel que le gallium Ga. Il leur manque un électron pour compléter quatre liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins. Un trou est créé dans la structure. Ce trou crée un nouveau niveau d'énergie près de la bande de valence, et cet atome devient ionisé négativement et a un comportement de dopage en raison du fait qu'il fournit un trou dans le cristal, appelé atome accepteur.

Ils augmentent la quantité de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence [4].

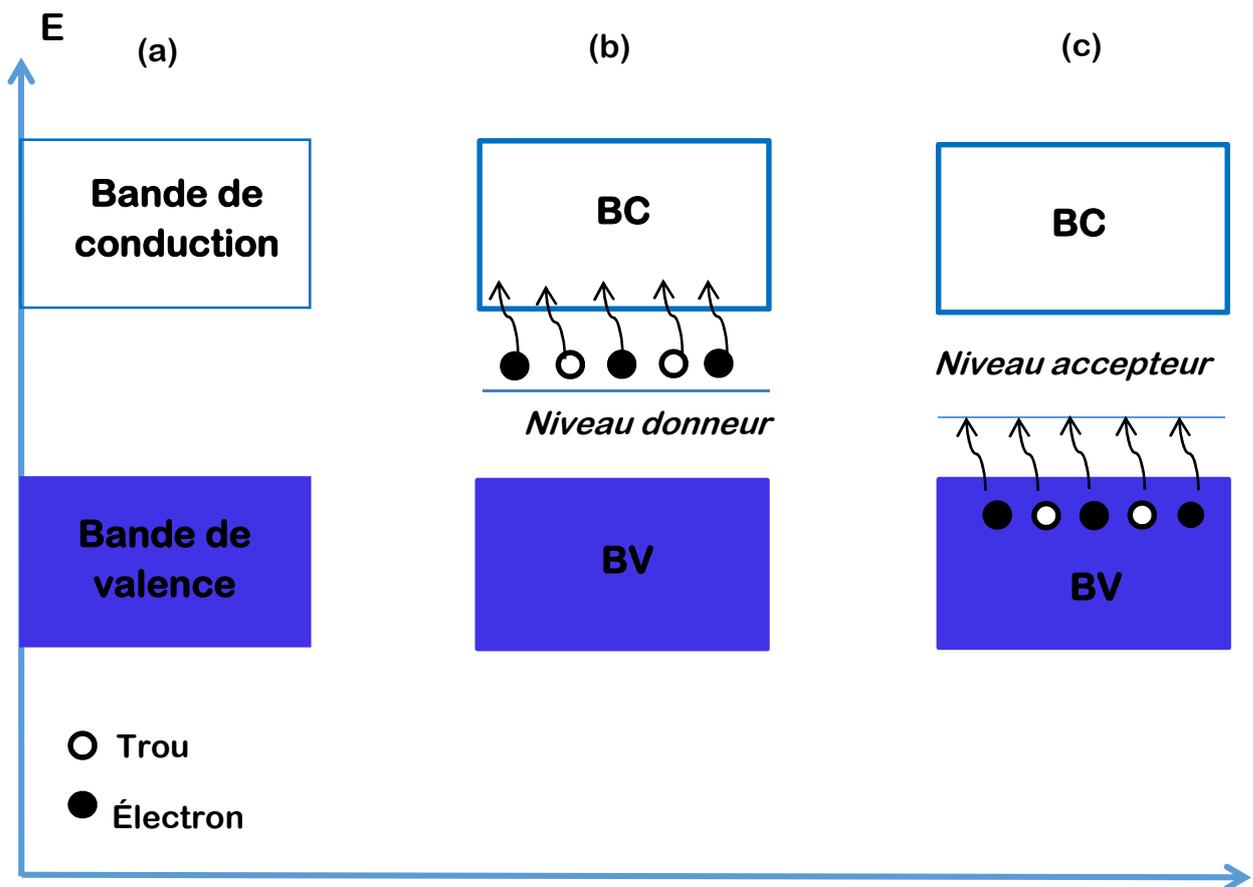


Figure I.2. Les Différents Types De Semi-Conducteur SC.

(a) SC intrinsèque, (b) SC extrinsèque de type n, (c) SC extrinsèque de type p

### 1.3 Effet du dopage sur semi-conducteur

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être fortement augmentée par dopage avec des éléments appartenant à un autre groupe du tableau périodique. Même de faibles concentrations (pourcentages) d'impuretés peuvent modifier la conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Si un atome d'impureté a plus d'électrons de valence que dans la matrice semi-conductrice, il est appelé "donneur" car il "donne" les électrons supplémentaires à la bande de conduction. Si l'atome d'impureté a moins d'électrons de valence que le matériau semi-conducteur de base, il "accepte" un électron de la bande de valence et est donc appelé "accepteur". Les semi-conducteurs dopés avec des impuretés donneuses auront plus d'électrons de conduction (électrons fournis par les impuretés) en plus des électrons générés par la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ils sont donc appelés matériaux de type n. Les semi-conducteurs dopés avec des impuretés acceptrices sont des matériaux de type p.

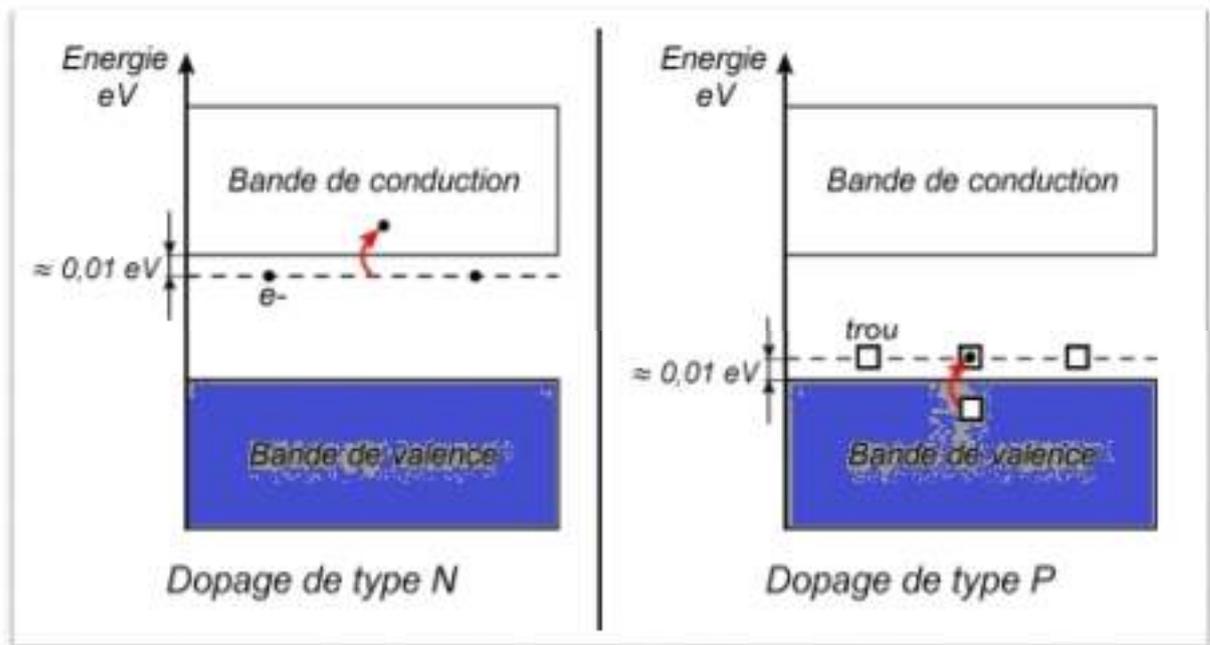


Figure I.3. Schématisation Le Diagramme Energétique Des Semi-Conducteurs.

## 2. Sulfure d'étain

### 2.1 Généralités

Le système SnS est une source de composés binaires très utiles pour les dispositifs optoélectroniques. Les caractéristiques de coordination de l'étain et du soufre font que le sulfure d'étain forme diverses phases, telles que SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Pour la technologie, le mono sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS<sub>2</sub>) et les composés (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) représentent les matériaux les plus stables et les plus intéressants [5,6].

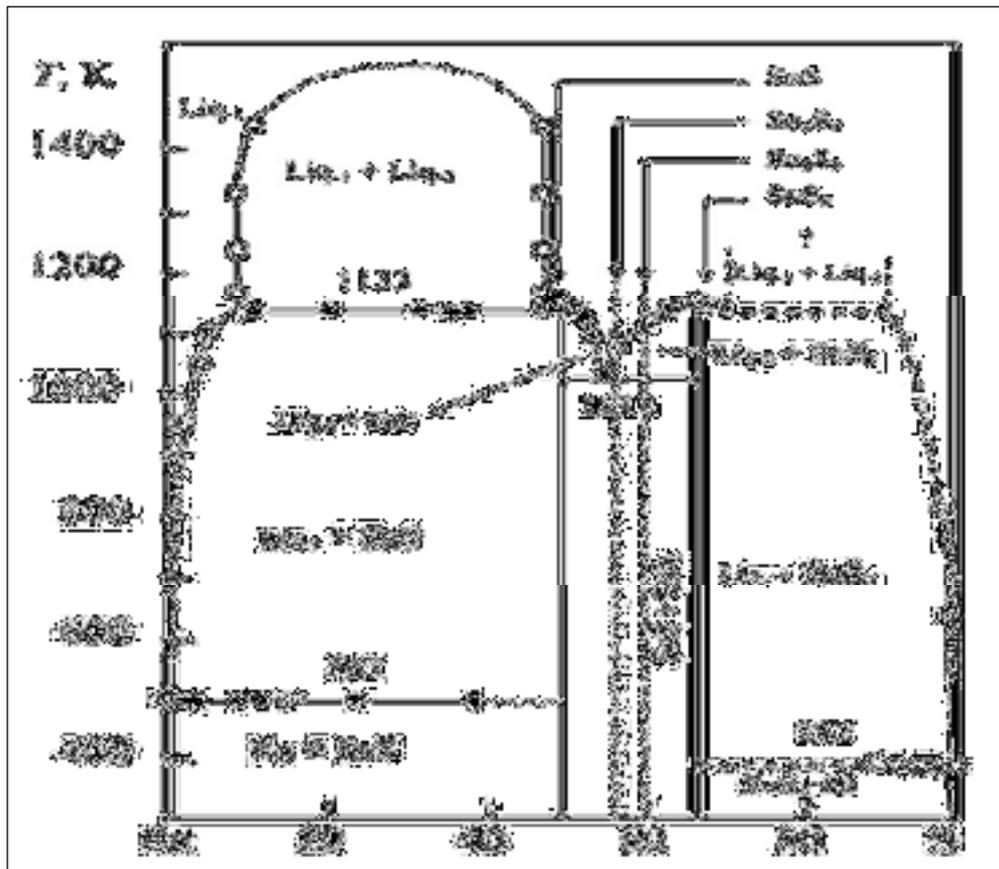


Figure I.4. Diagramme De Phase Du Système SnS [7].

### 2.1.1 Le composé Mono-sulfure d'étain SnS

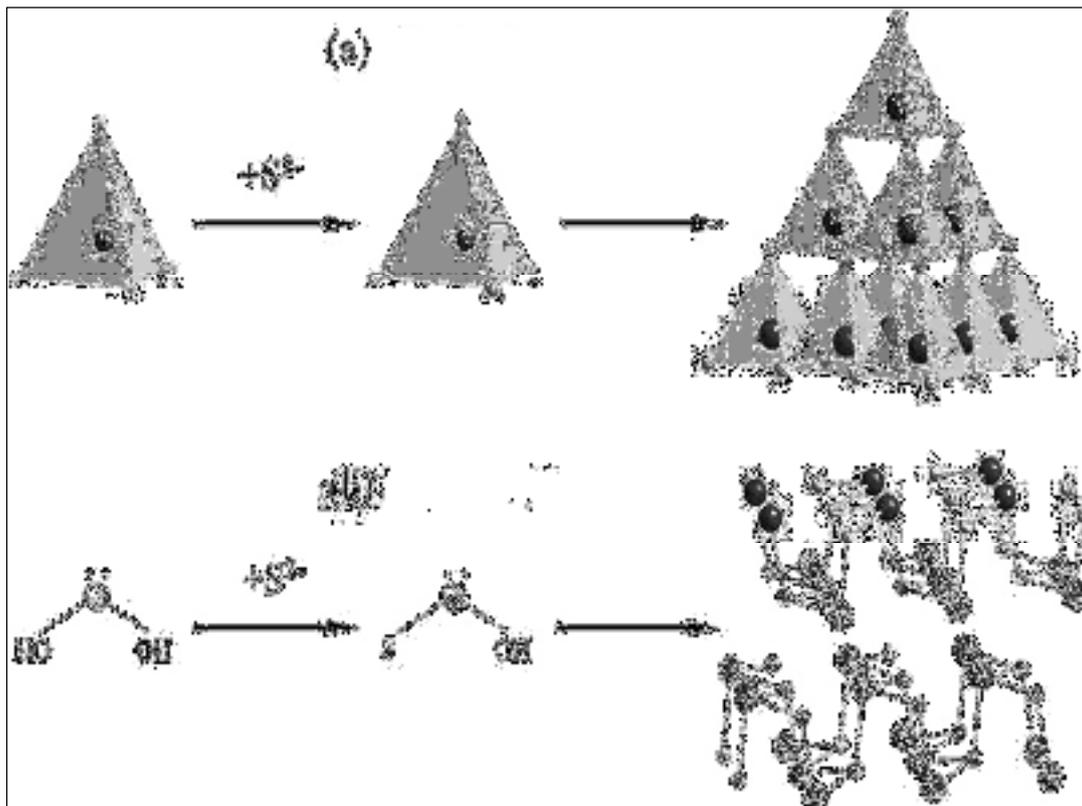
Est un composant des semi-conducteurs du groupe IV-VI. Les matériaux binaires SnS ont connu une évolution considérable dans le domaine photovoltaïque [8]. Ainsi, ces hétérojonctions de SnS présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurelles intéressantes [9].

#### 2.1.1.1 Propriétés structurales

Il y a deux types de structure cristalline pour le SnS :

- La structure orthorhombique
- La blende de zinc.

La figure I.5 ci-dessous montre les réseaux élémentaires des deux structures zinc blende et orthorhombique. On remarque que la structure ZB est plus dure et plus compacte que la structure orthorhombique. Cette dernière est en effet formée de feuillets reliés par des forces de Vander Waals (forces faibles).



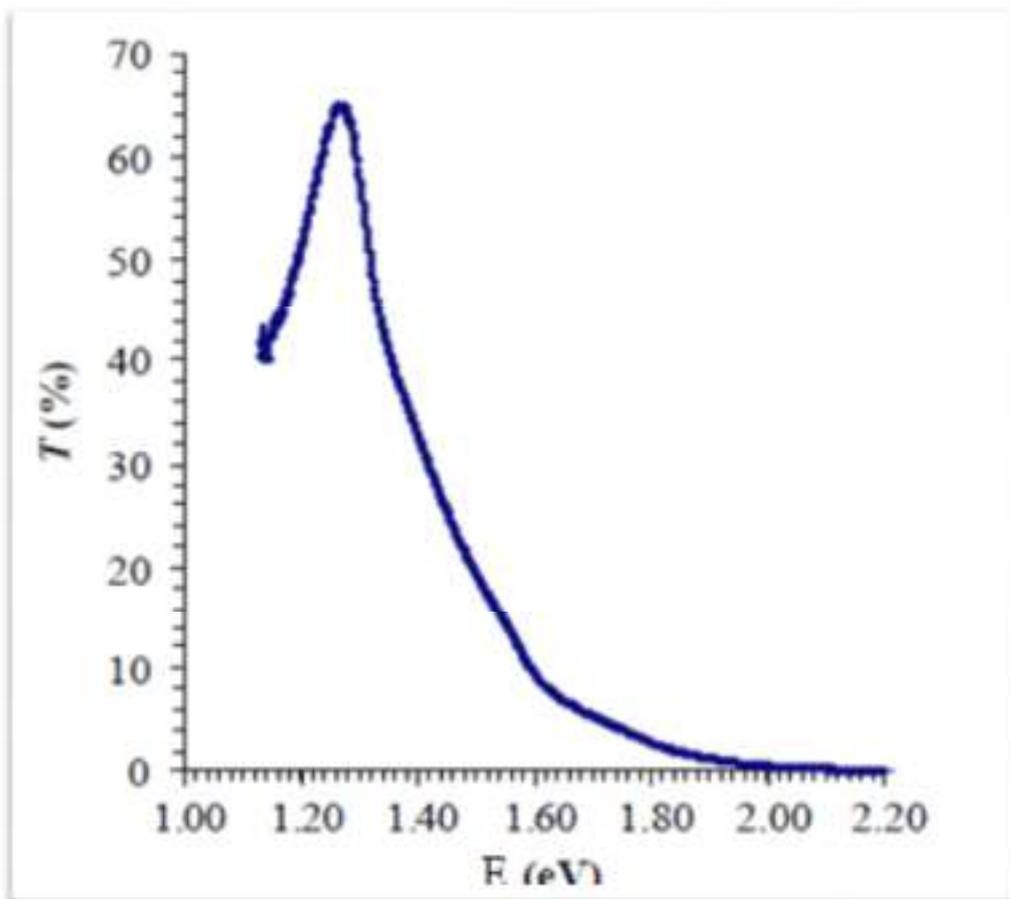
**Figure I.5.** Schéma De Formation De La Blende De Zinc (a) Et Du SnS A Structure Orthorhombique (b) [10].

En général, la majorité des couches de SnS a une structure orthorhombique (dont les paramètres de réseau théoriques sont les suivants :  $a = 0,398$  nm,  $b = 0,433$  nm,  $c = 1,118$  nm. code de la base de données de référence : 01-075-0925). La préparation de films de SnS de structure zinc blende ou NaCl n'a été rapportée que dans la littérature [10].

### 2.1.1.2 Propriétés optiques

Au cours des dernières années, le SnS a suscité beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés optiques. Ces propriétés optiques sont très utiles pour l'application de ce matériau à la conversion photovoltaïque, dont le rendement théorique de conversion photovoltaïque du sulfure d'étain SnS peut atteindre 25 %. En plus, il y a d'autres propriétés intéressantes du sulfure d'étain SnS tel que le gap (1.30 eV), qui est proche de l'optimum du spectre solaire, permettant ainsi une absorption maximale de l'énergie solaire incidente. SnS a un gap direct avec un coefficient d'absorption de  $105 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible et infrarouge proche, ce qui permet de l'utiliser dans des couches

minces et en tant que capteur dans des dispositifs solaires [11].



**Figure I.6.** Spectre De Transmittance Des Couches Minces Du SnS [12].

### 2.1.1.3 Propriétés électriques

De multiples travaux de recherche se sont intéressés à l'étude des propriétés électriques du SnS, avec en particulier l'identification des défauts limitant les performances de ce matériau. [13].

Dans l'obscurité, la résistivité électrique des couches de SnS (pour la structure orthorhombique et sans recuit) est généralement de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6 \Omega \text{cm}$ . Il est normalement accepté qu'une résistivité électrique trop élevée ne soit pas bénéfique pour une application dans les cellules solaires [10].

Il existe cependant des méthodes de traitement des couches minces qui ont démontré qu'elles pouvaient préparer des couches de SnS avec une résistance à l'obscurité aussi faible par rapport à celle étudiée théoriquement, ce qui peut être particulièrement utile pour la préparation de cellules solaires à faible coût utilisant le SnS comme couche

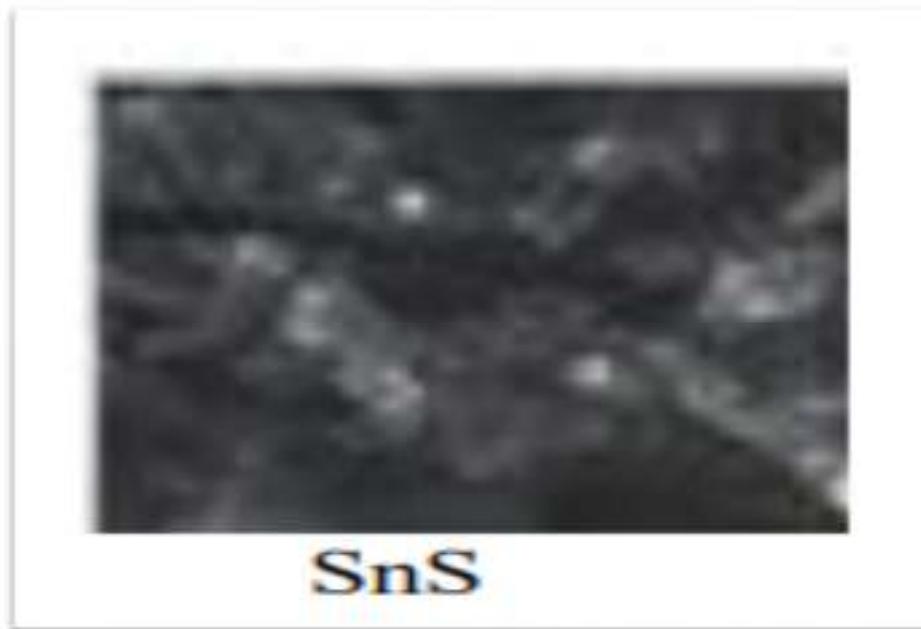
d'absorption de la lumière. En plus, le SnS a une conductivité à la fois de type p et de type n [14]. Le Tableau I.1 suivant comprend les propriétés électriques du sulfure d'étain et la méthode de préparation suivante :

**Tableau I.3.** Propriétés électriques du matériau SnS.

Technique de croissance	Type	Densité de porteur ( $cm^{-3}$ )	Mobilité	Résistivité ( $\Omega cm$ )	Énergie d'activation (eV)	Réf.
<b>CBD</b>	P	-	$8.99 \times 10^5$	$2.53 \times 10^5$	0.527	[15]
<b>Évaporation par faisceau d'électrons</b>	p	$10^{17}$	1.2	51	-	[16]
<b>Spray pyrolyses</b>	p	$1.6 \times 10^{15}$	130	37-25	0.46	[17]

**2.1.1.4 Propriétés physiques** [18,19].

- ↳ Couleur : ➡ Gris
- ↳ Apparence : ➡ Solide
- ↳ Masse molaire : ➡  $150,775 \pm 0,012$  g/mol
- ↳ Densité : ➡ 5.19 g/cm<sup>3</sup>
- ↳ Point de fusion : ➡ 1155 °K



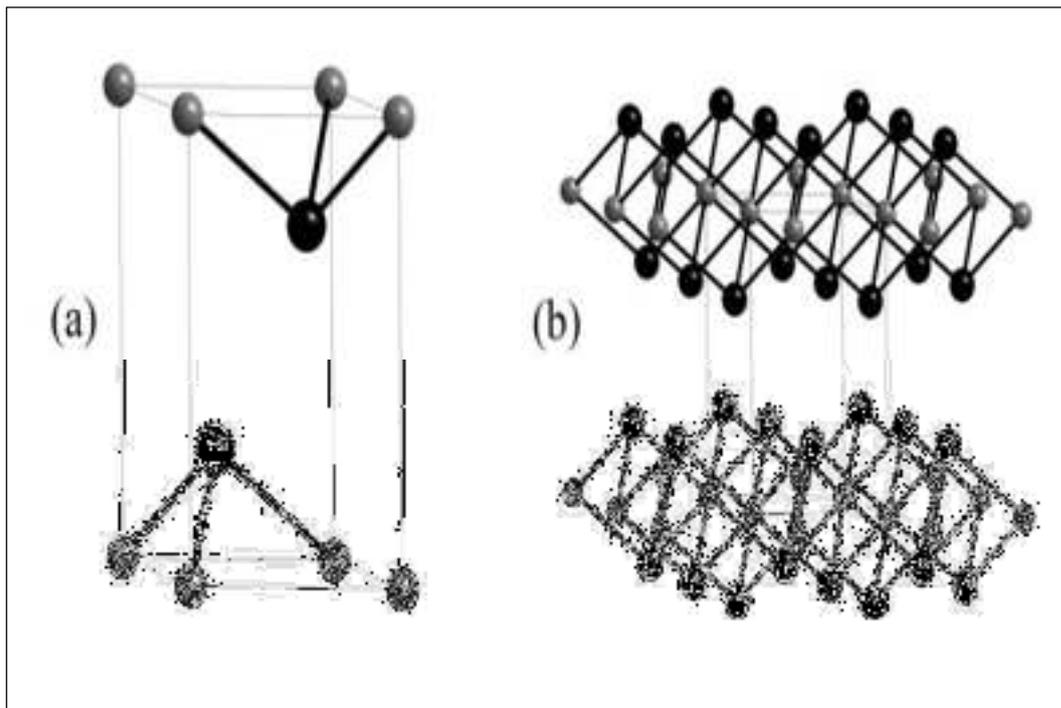
**Figure I.7.** Aspect Macroscopique Du SnS.

### **2.1.2 Le composé Disulfure d'étain SnS<sub>2</sub>**

Il s'agit de l'un des semi-conducteurs de type IV-VI les plus importants, puisqu'il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion électrique et au mécanisme de conduction, au déplacement spectral Raman et à l'absorption optique dans la région visible. Toutes ces propriétés en font un bon matériau pour les applications de cellules solaires et de dispositifs optoélectroniques. Özin et ses collègues ont montré qu'il était possible de fabriquer d'excellents capteurs pour le NH<sub>3</sub>, le H<sub>2</sub>S ou les alcools à l'aide de SnS<sub>2</sub> nano poreux [20].

#### **2.1.2.1 Propriétés structurales**

Le Disulfure d'étain (SnS<sub>2</sub>) est une couche semi-conductrice de structure CdI<sub>2</sub> ou PbI<sub>2</sub> avec une cellule primitive hexagonale ("a" = 0,3648 nm, "c" = 0,5899 nm). Cette structure est composée de feuilles d'atomes d'étain prise entre deux feuilles d'atomes de soufre serrées [21].



**Figure I.8.** Structure Cristalline De Type  $CDI_2$  De  $SnS_2$ , (a) Cellule Unitaire Trigonale, (b) El La Structure En Couches Minces (Les Sphères Sombres Représentent S Et Les Sphères Claires Représentent SN) [22].

### 2.1.2.2 Propriétés optiques

Les propriétés du  $SnS_2$  sont très intéressantes en ce qui concerne les mécanismes de conversion et de conduction électrique, et surtout l'absorption optique dans la région visible [23]. Il dispose d'un coefficient d'absorption important dans le domaine visible ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [24], d'une bande interdite sur la table [25] ainsi que d'un fort comportement en matière de photoconductivité. Ces propriétés en font un bon matériau pour les cellules solaires.

### 2.1.2.3 Propriétés électriques

Par le  $SnS$ , le  $SnS_2$  a la possibilité de représenter à la fois une conduction de type p et de type n [23], mais sous certaines conditions, il représente une conductivité électrique de type n, avec une magnitude en anglais, et en fonction de la technique de préparation. Ces deux caractéristiques rendent ce composé apte à jouer le rôle de matériau de fenêtre dans la structure des hétérojonctions [8]. Mais, dans certaines conditions, il présente une conductivité électrique de type n, avec une magnitude qui dépend de la technique de préparation. Ces deux caractéristiques rendent ce composé approprié pour le rôle de

matériel de fenêtre dans la structure de l'hétérojonction. La valeur de la résistivité électrique a été évaluée comme indiqué dans le tableau I.2 :

**Tableau I.4.** Conductivité électriques du composé  $SnS_2$  élaboré par différente technique.

Méthode D'élaboration	composé	Conductivité électrique ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )	Réf
Spray pyrolyses	$SnS_2$	$2.5 \times 10^{-4}$	[24]
	$SnS_2$ élaboré par le méthanol.	$1.7 \times 10^{-2}$	[26]
	$SnS_2$ amorphe.	$10^{-11} \sim 10^{-2}$	
Sous vide	$SnS_2$ amorphe d'épaisseur 2 $\mu m$ .	$10^{-9} \sim 10^{-11}$	[27]
Méthode chimique (CBD)	$SnS_2$ amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 $\mu m$ .	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	[28]

#### 2.1.2.4 Propriétés physiques [29]

- ↻ Couleur :            ➡ jaune rougeâtre.
- ↻ Apparence :        ➡ Solide.
- ↻ Masse molaire :   ➡ 182.84 g/mol.
- ↻ Densité :            ➡ 3.95 g/cm<sup>3</sup>.
- ↻ Point de fusion : ➡ 1145 °K.

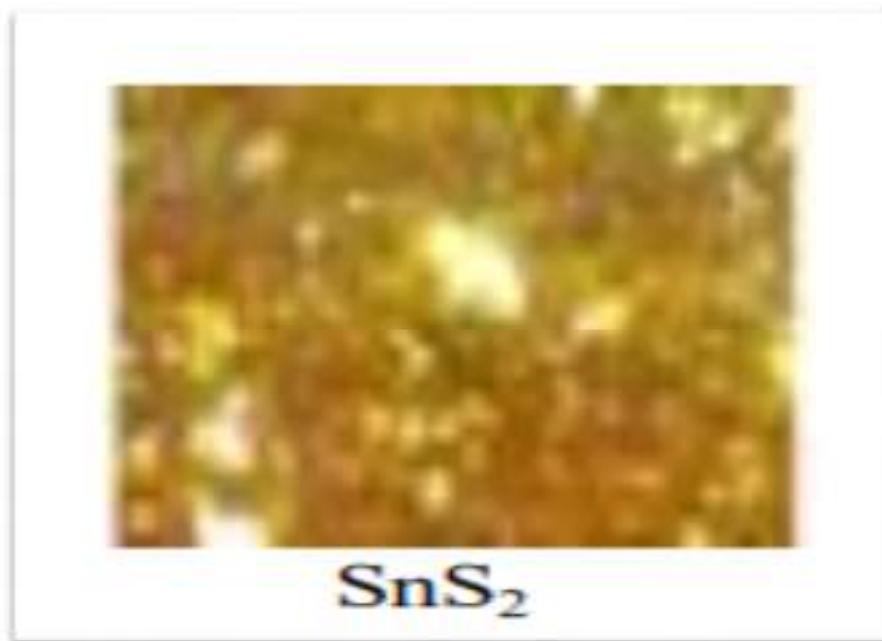


Figure I.9. Aspect Macroscopique Du SnS<sub>2</sub>.

### 3. Applications des couches minces de sulfure d'étain

Le sulfure d'étain (SnS) a été développé ces dernières années en raison de sa composition à faible coût et de ses propriétés multifonctionnelles.

#### 3.1 Photodégradation

La photodégradation d'une substance chimique est une étape essentielle à sa décomposition et sa suppression dans le milieu aquatique. Elle permet de caractériser un phénomène basé sur l'absorption du rayonnement lumineux par le polluant organique conduisant à sa dégradation en substances parfois plus toxiques et plus rémanentes par rapport à la molécule de départ. [30, 31].

##### 3.1.1 Définition et principe de la photocatalyse

Le catalyseur est une substance généralement un semi-conducteur qui modifiant la cinétique de la réaction chimique en augmentant la vitesse de la réaction. Il participe à la réaction sans être ni un produit ni un réactif et sans affecter l'équilibre thermodynamique [32].

La photocatalyse, une partie du procédé d'oxydation avancée, est une méthode très efficace pour éliminer les composés organiques, notamment les phénols et les colorants. Le traitement photocatalytique par le rayonnement solaire se présente comme une

technologie de choix [33] car il est un procédé simple et économique qui utilise des énergies renouvelables. Ces différentes caractéristiques ont éveillé un intérêt considérable des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et les applications industrielles de ce processus.

Le principe de la photodégradation catalytique est basé sur le phénomène naturel de la photolyse qui a lieu dans l'environnement quand les conditions nécessaires sont réunies. L'absorption du rayonnement d'une longueur d'onde adaptée fait passer les molécules à un état d'excitation et cette énergie excédentaire peut être évacuée par des modifications chimiques : la modification directe et la production d'un nouveau composant stable et/ou la formation d'un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable de lancer une réaction en chaîne. L'utilisation d'un catalyseur facilite la formation de radicaux libres et permet une forte accélération de la vitesse de dégradation. En termes techniques, la photocatalyse hétérogène permet de faire circuler les effluents chargés en polluants dans un réacteur qui contient un catalyseur. Le réacteur est soumis à un rayonnement ultraviolet produit naturellement par la lumière du soleil ou artificiellement par une lampe UV dont le niveau d'énergie est suffisant pour irradier le semi-conducteur et ainsi assurer la formation de radicaux libres OH<sup>-</sup> à fort pouvoir oxydant [34].

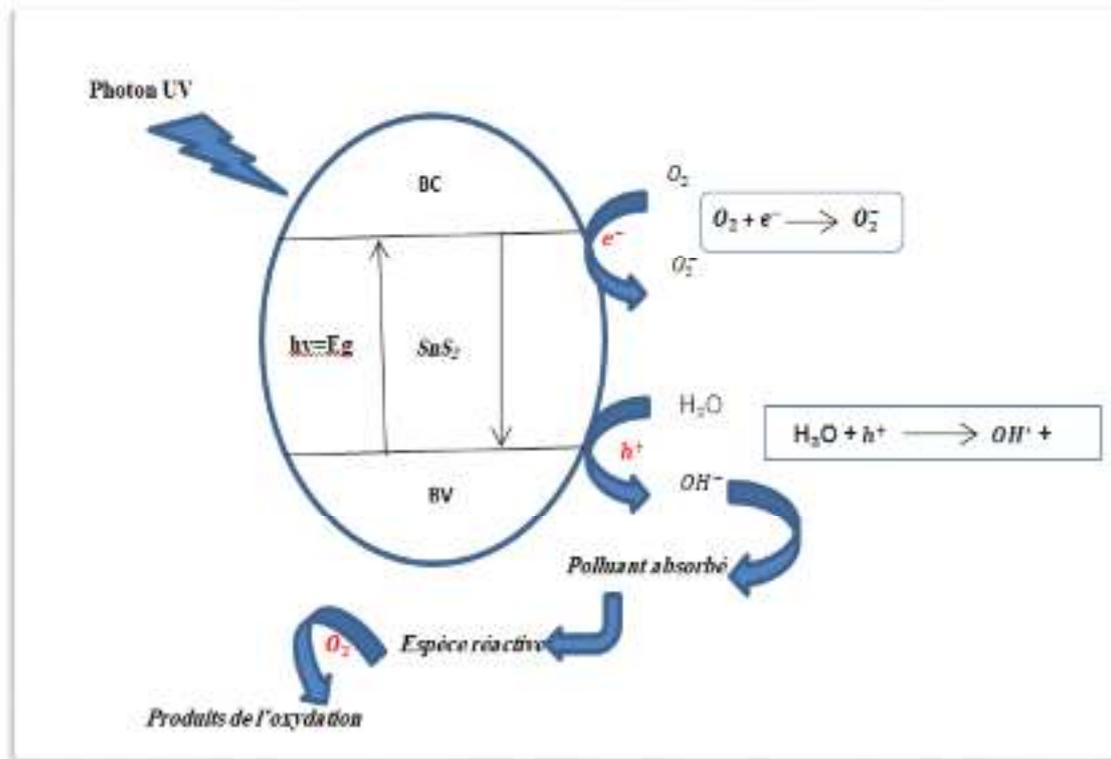


Figure I.10. Principe de la photocatalyse hétérogène.

### 3.1.2 Les types des catalyseurs

Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs :

- **Les catalyseurs homogènes** : Ceux qui constituent une seule phase avec l'eau (ex :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$  ...)
- **Les catalyseurs hétérogènes** : Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ....etc.) [13]

Dans notre travail on a le catalyseur hétérogène.

### 3.1.3 Les paramètres affectant l'activité photocatalytiques

- ✓ Le flux lumineux.
- ✓ La cristallinité du catalyseur.
- ✓ La surface spécifique.
- ✓ Le pH de la solution.
- ✓ La température.
- ✓ La concentration de polluant.

3.1.4 Applications de photocatalyse



Figure I.11. Schéma des applications de photocatalyse.

**Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes propriétés du sulfure d'étain pour élaborer les couches minces SnS<sub>2</sub> dans le chapitre suivant par la technique Spray pyrolyse.

## Références

- [1] <https://tei.archives.fr/tel-00008310>, Submitted on 31 Jan 2005.
- [2] Physique des solides et des semi-conducteurs et dispositifs, prof olivier bonnaud, Université de rennes 1, Juin, (2003).
- [3] Khoualdia Sabah, « Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des semi-Conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te) », mémoire de master, université larbi Tébesi ,2016.
- [4] Souad Laghrib, « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés Physique et chimique et étude de leur caractérisation », mémoire de doctorat, université ferhat Abbas-setif- .
- [5] L.A. Burton, A. Walsh, J. Phys Chem, 116 (2012) 24262.
- [6] T. Chattopadhyay, A. Werner, J.HG von Schnering Review Phys Appl, 19(1984) 807- 813
- [7] D. I. Bletskan, Journal of Ovonic Research 1 (October 2005) 61 – 69.
- [8] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Thin Solid Films 480–481 (2005) 452–456.
- [9] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Thin Solid Films 480–481 (2005) 439 442
- [10] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755
- [11] A. Akkari, « Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [12] A. Tanusevski, D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporate, Solar Energy Materials & Solar Cells 80 (2003) 297–303
- [13] Khoualdia Sabah, « Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des semi-Conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te) », mémoire de master, université larbi Tébesi ,2016.
- [14] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K.Kesavan, A. Amalarani, Journal of American Science 6(3):22-26, (2010) ISSN: 1545-1003.
- [15] E.Guneri, F.Gode, C.Ulutas, F.Kirmizigul, G.Altindemir, C.Gumus, J.Chalcogenide Letters 7 (2010) 685-694.
- [16] H.K. Park, J. Jo, H. K.Hong, G.Y. Song, J.Heo, J. Current Applied Physics 15 (2015) 964-969
- [17] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, J. Solid-State Electronics 49 (2005) 902–906.
- [18] D. I. Bletskan, Journal of Ovonic Research 1 (October 2005) 61 – 69.
- [19] <http://www.weebelements.com/>.
- [20] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, Materials Letters, 67 (2012) 32–34.
- [21] D.L. Greenaway, R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids 26, 1445(1965).
- [22] R. Kaur, «Non-hydrolytic Sol-gel Synthesis of Tin Sulfides», The Master of Science Degree in Chemistry, University of Toledo, (2014).
- [23] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 461–467.
- [24] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 683–689.
- [25] S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, K. Ramesh, K.A. Chandrasekharan, M. Prashantha, International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE), ISSN: 2231-2307, Volume-1, Issue-NCRAMT2011, July 2011
- [26] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, Japanese journal of apply physics, 2012.
- [27] Joy george, K.S. Joseph, J. Phys. D: Appl. Phys. 16 (1983) 33.
- [28] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 315.
- [29] AMROUN, Mohamed Nadhir. «Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque», mémoire de doctorat, université djillali liabes de Sidi-Bel-Abbès 2018.
- [30] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, Appl. Catal. B. Environ , 38 (3), 2002, 215- 225.
- [31] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Appl Catal. B. Environ, 86 (3-4), 2009, 159-165.

- [32] M. Prettre, “Catalysis and catalysts”, Dover Publications, New York, (1963).
- [33] BARKA, N, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté». thèse de doctorat, Ibn Zohr University Agadir, 2008
- [34] AICHE, Z, « Application de la photocatalyse pour la dégradation d'un polluant récalcitrant dans l'eau en utilisant l'énergie solaire», thèse d'ingénieur, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Algérie, 2014

## **Chapitre II**

Les techniques d'élaboration des  
couches minces : spray pyrolyse.

---

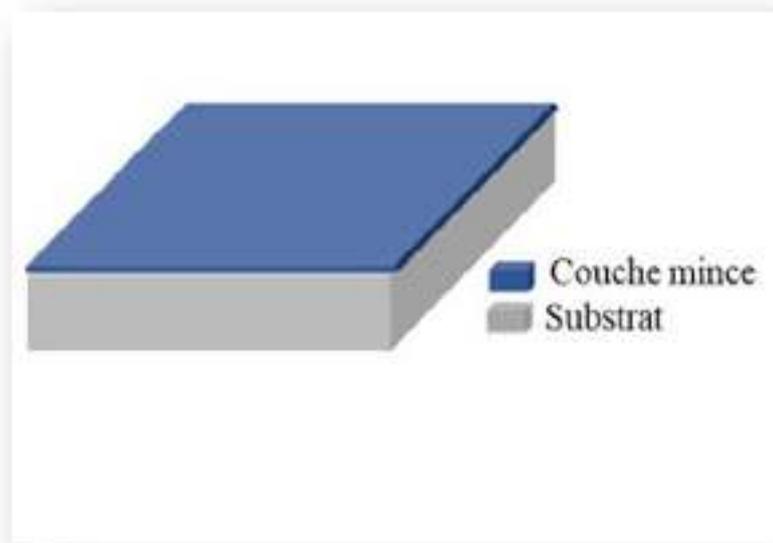
Dans ce chapitre, nous présentons notion sur les couches minces et les différentes techniques de déposition, ainsi nous avons élaborée les couches minces de  $\text{SnS}_2$  par la technique Spray pyrolyse.

### 1. Les couches minces

#### 1.2 Définition d'une couche mince

Les couches minces - une idée dans laquelle le matériau est disposé sous une forme mince - ont été un concept répandu dans diverses industries à travers l'histoire. En utilisant ce principe, les fabricants ont pu créer des produits légers, solides et très efficaces.

Les couches minces désignent des matériaux bidimensionnels obtenus par condensation d'une substance "atomique/moléculaire/ionique", par opposition aux céramiques tridimensionnelles frittées en vrac. Ils se développent par une réaction chimique atomique collisionnelle à la surface d'un substrat [1].



**Figure II.1.** Couche Mince Sur Un Substrat.

La principale différence entre les matériaux à l'état solide et les matériaux en couches minces est que dans l'état solide, le rôle des surfaces limites dans les propriétés est généralement oublié, alors que dans une couche mince, les effets des surfaces limites sont prédominants. Il est tout à fait évident que plus l'épaisseur n'est faible, plus cet

effet bidimensionnel n'est important. Mais, quand cette épaisseur dépasse un certain seuil, son effet devient minime et le matériau retrouve les propriétés bien connues d'un matériau solide [2].

### 1.3 Application des couches minces

Les de nombreuses propriétés des couches minces ouvertes feuilles la porte ouvrent la porte à de nombreux domaines d'application et de fonctions. À de nombreux domaines d'application et fonctions [3].

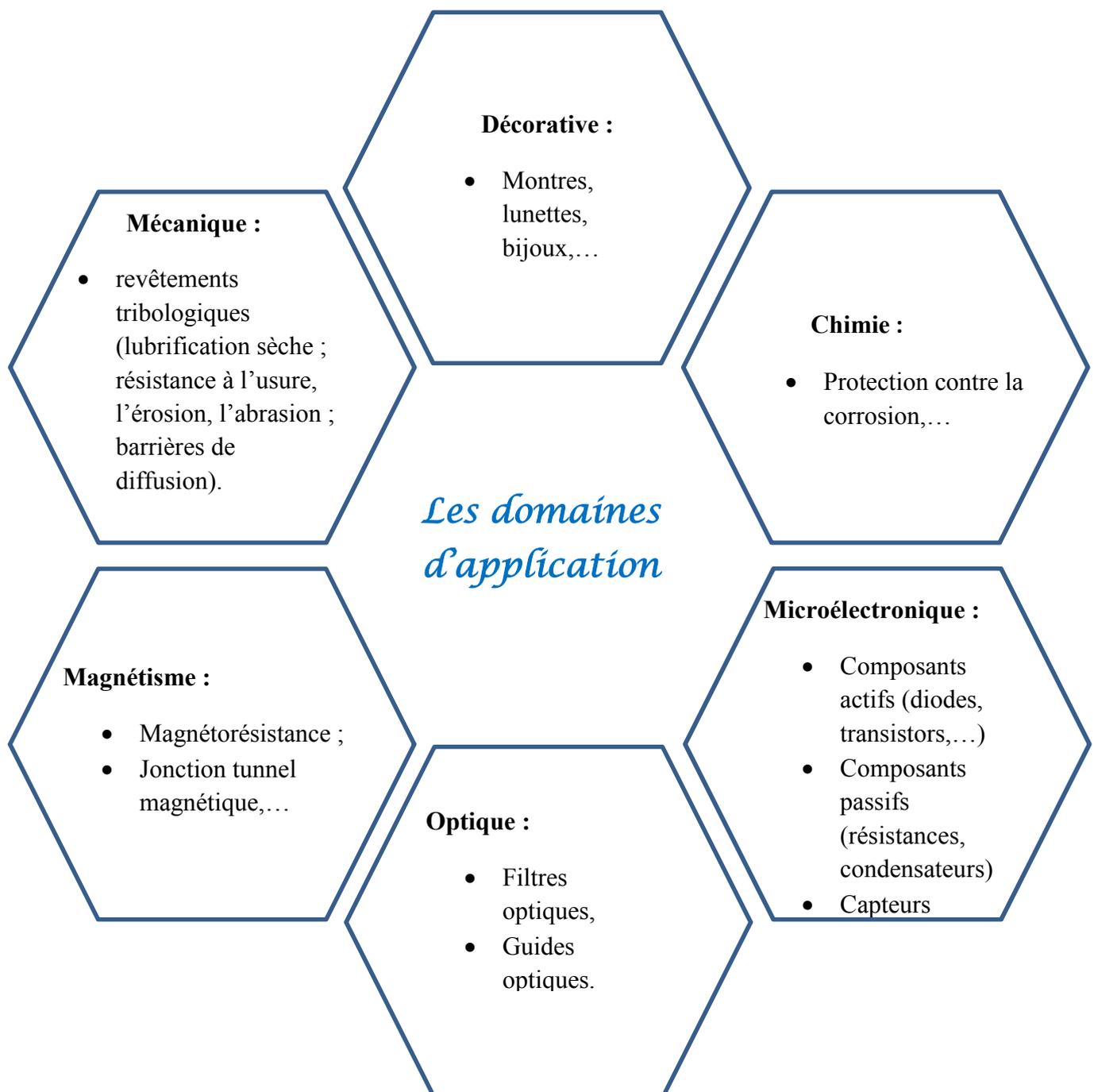


Figure II.2. Schéma Montrant Les Domaines D'applications Des Couches Minces.

### 1.4 Mécanisme de la formation d'une couche mince

Le mécanisme de formation et de croissance des couches minces peut être grossièrement divisé en plusieurs étapes :

- Formation d'une dispersion d'atomes : soit sous forme gazeuse par évaporation, soit sous forme liquide par solution.
- Transport de la dispersion d'atomes sur la surface : par condensation (forme gazeuse) ou par étalement (forme liquide).
- Organisation des atomes à la surface : Adsorption, diffusion à la surface, physisorption ou chimisorption.
- Critère clé pour la formation d'un film mince de haute qualité : la mobilité des atomes à la surface lors de l'organisation.

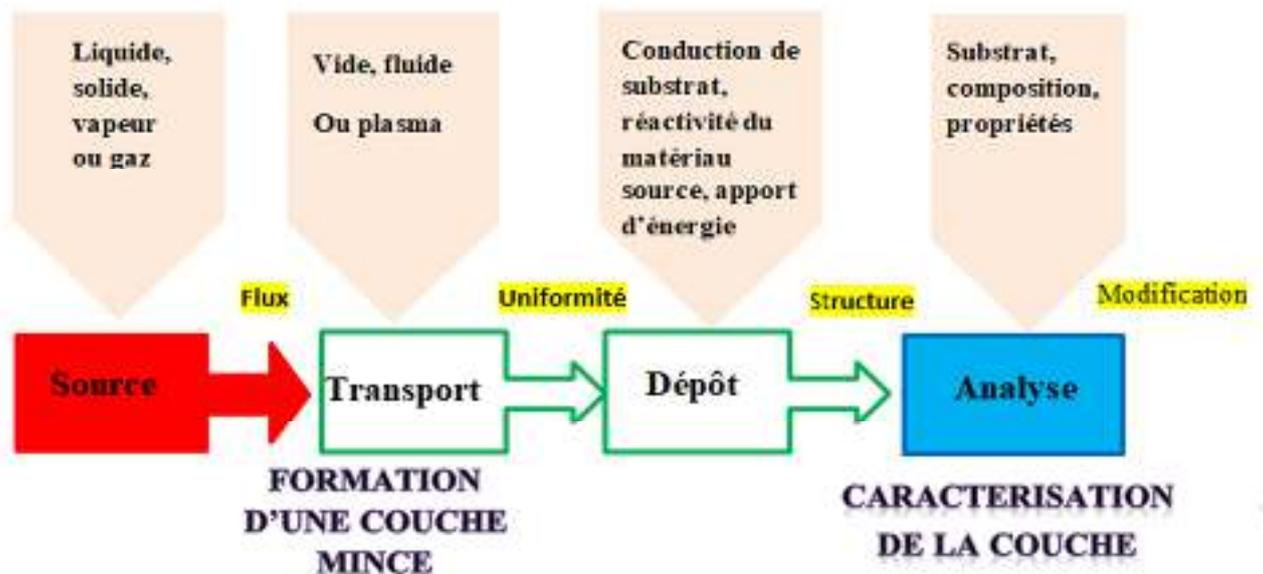


Figure II.3. Diagramme Des Etapes Du Procédé De Dépôt Des Couches Minces.

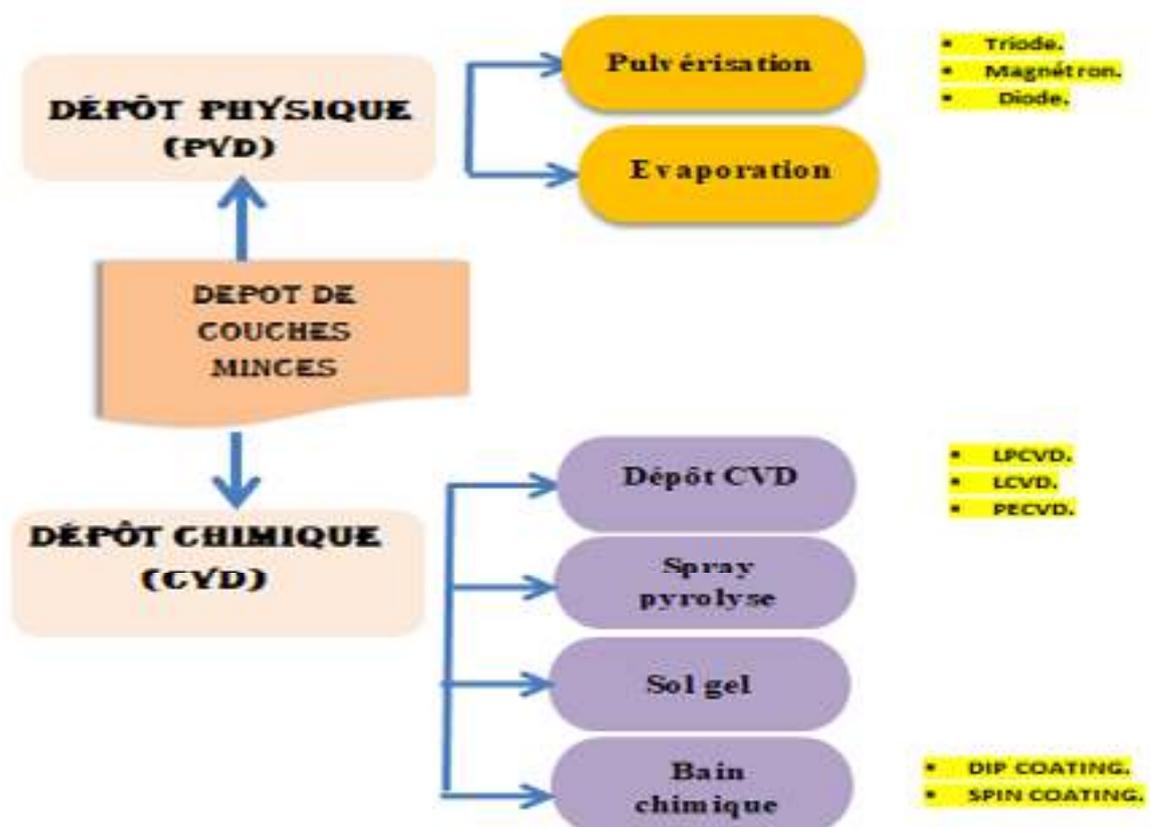
### 1.5 Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes de préparation des couches minces sont très variées. Elles sont choisies en fonction des applications envisagées.

En général, les méthodes de dépôt sont classées en deux catégories : des méthodes physiques et des méthodes chimiques, travaillant en phase liquide ou en phase vapeur.

- **Par méthodes physiques**, les techniques les plus fréquentes sont : les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes l'évaporation, l'ablation laser. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche
- **Par méthodes chimiques**, se scindent en deux : les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Alors que les méthodes chimiques sont utilisées obtenus.

Les films minces SnS ont été préparés en utilisant diverses méthodes chimiques et physiques telles que l'électrodéposition par impulsions, la pyrolyse par pulvérisation, la pulvérisation RF, l'évaporation sous vide, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt chimique en bain (CBD), le dépôt électrochimique par électrodéposition cathodique, l'évaporation thermique, la méthode hygrothermique, solvothermique méthode, la méthode SILAR, les techniques de trempage de la méthode d'électrodéposition et le dépôt physique en phase vapeur.



**Figure II.4.** Diagramme Des Différentes Méthodes De Dépôtion Des Couches Minces.

### 1.5.1 Dépôt physique

#### 1.5.1.1 Pulvérisation cathodique

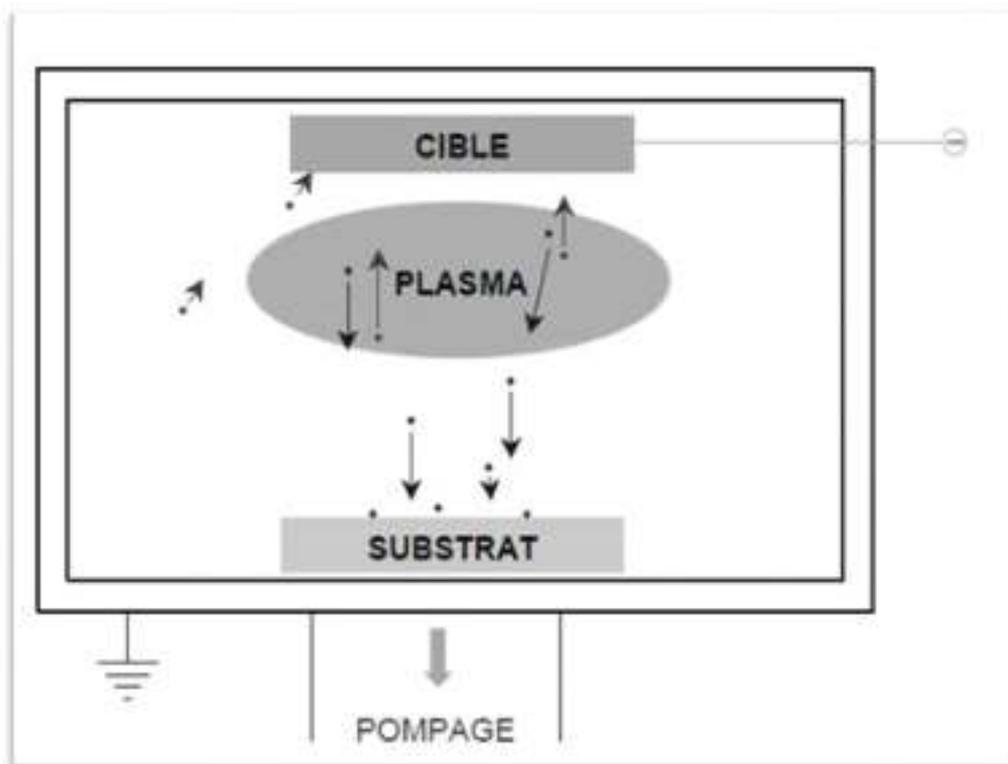
La technique de la pulvérisation cathodique (ou Sputtering) est un procédé de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique d'une cible sur un substrat.

Le fonctionnement de la pulvérisation est très simple (figure II.5) : une diode formée par la charge (cible) à pulvériser (cathode) et le substrat (anode), placée dans une chambre contenant un gaz neutre tel que l'argon. La tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode conduit à une décharge auto-entretenu si la pression du gaz neutre est appropriée (10 à 500 mtorr). En effet, les ions du gaz neutre bombardent violemment la cible polarisée négativement, pulvérisant les atomes de surface qui se déposeront sur le substrat. Il est possible d'ajouter des effets supplémentaires à ce dispositif de base afin d'en augmenter l'efficacité :

Le processus triode : une source auxiliaire d'électrons correctement polarisée (thermo-émission) permet de maintenir le plasma pour une pression de gaz rare plus faible (0,1 mTorr).

Le procédé magnétron : Un confinement magnétique du plasma près de la cible, par exemple avec des aimants permanents correctement disposés, permet d'augmenter significativement l'efficacité d'ionisation des électrons qui effectuent des trajectoires hélicoïdales. Ce système permet également d'abaisser la pression tout en maintenant la décharge (0,5 à 5 mTorr).

Radiofréquence : le procédé de principe ne permet pas la pulvérisation d'une cible constituée d'un matériau électriquement isolant ; celui-ci polarise et repousse les ions qui ne peuvent atteindre sa surface. Afin de pallier cet effet, il faut appliquer une tension de radiofréquence (13 ou 27 MHz) pour la dépolariser. La pulvérisation cathodique présente l'intérêt d'être simple et robuste, mais aussi de permettre de pulvériser des composés sans en modifier la stœchiométrie [4].



**Figure II.5.** Principe De La Pulvérisation Cathodique.

### 1.5.1.2 Évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériel évaporé se dépose par condensation sur le substrat à revêtir et forme ainsi une couche sur le substrat [5].

Le dépôt du matériau source peut être réalisé par effet Joule, par induction thermique, par bombardement d'ions ou d'électrons ou par faisceau laser. La trajectoire des particules vaporisées est d'autant plus rectiligne que la pression est faible. Pour que cette technique puisse être utilisée, il faut une puissance suffisante pour vaporiser les composés les plus réfractaires [6].

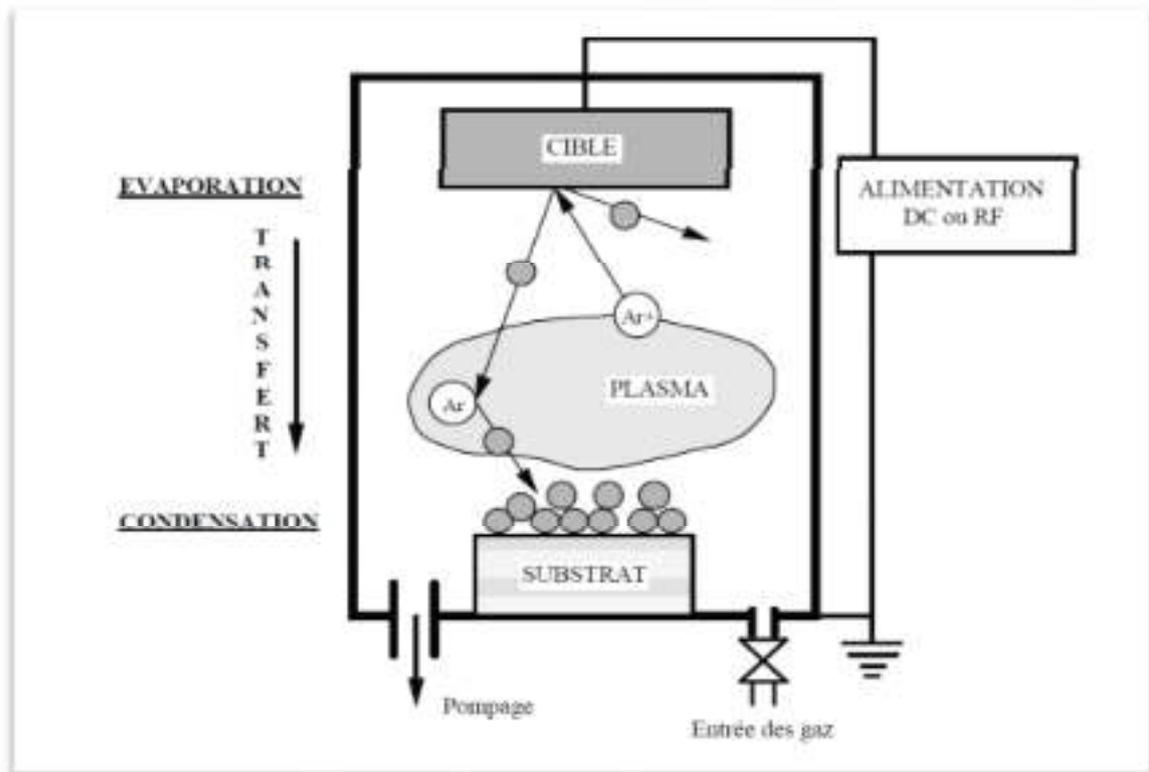
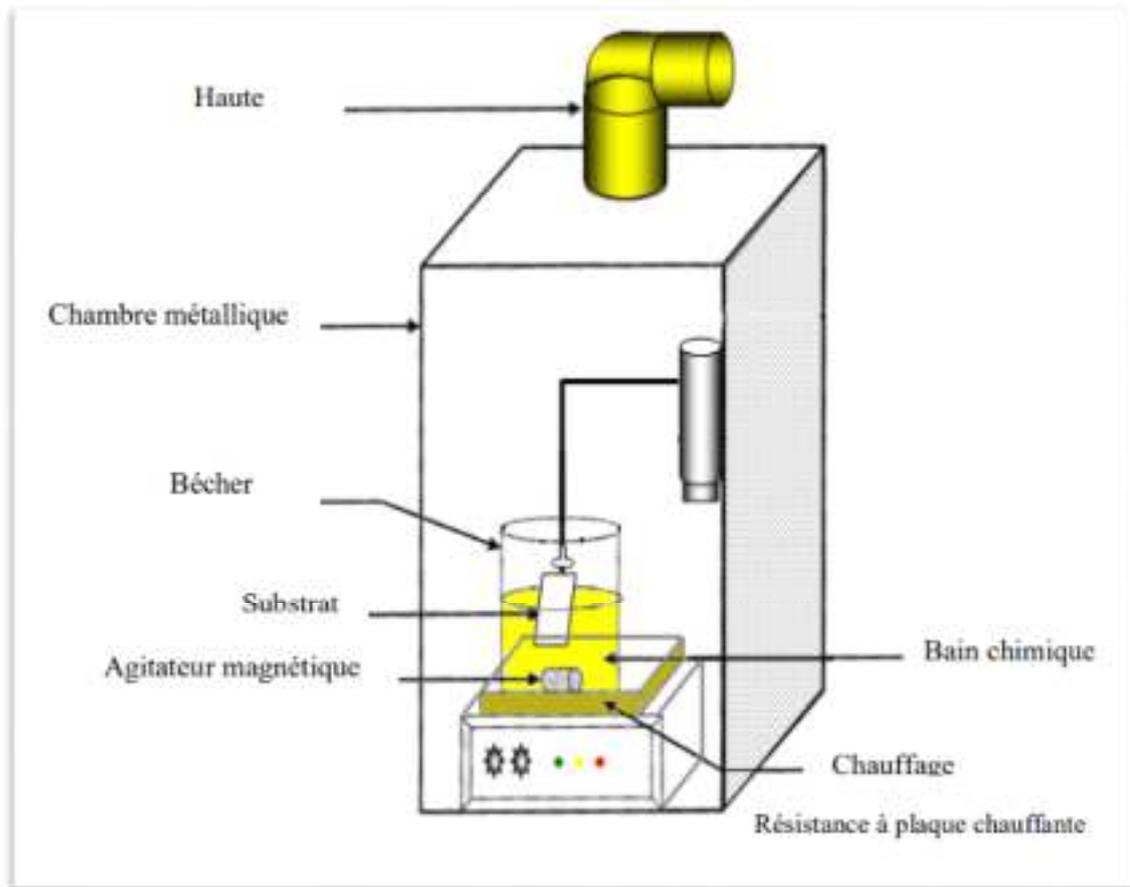


Figure II.6. Schéma De Principe De L'évaporation Cathodique [7].

## 1.5.2 Dépôt chimique

### 1.5.2.1 Bain chimique (CBD)

La déposition en bain chimique (CBD) est le dépôt de couches sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le processus de dépôt par bain chimique peut être réalisé de deux manières, en fonction du mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par nucléation hétérogène sur un substrat. Lors de la nucléation hétérogène, des particules, voire des ions individuels, peuvent s'adsorber sur le substrat. L'énergie nécessaire à la formation d'une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle nécessaire à la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférable à la nucléation homogène [8].



**Figure II.7.** Schéma Représentatif D'un Equipement De Dépôt Par Bain Chimique [9].

### 1.5.2.2 Sol-gel

La toute première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de miroirs en 1939 [10].

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué de nanoparticules d'oxydes métalliques, le principe de base du procédé sol-gel se présente donc comme suit :

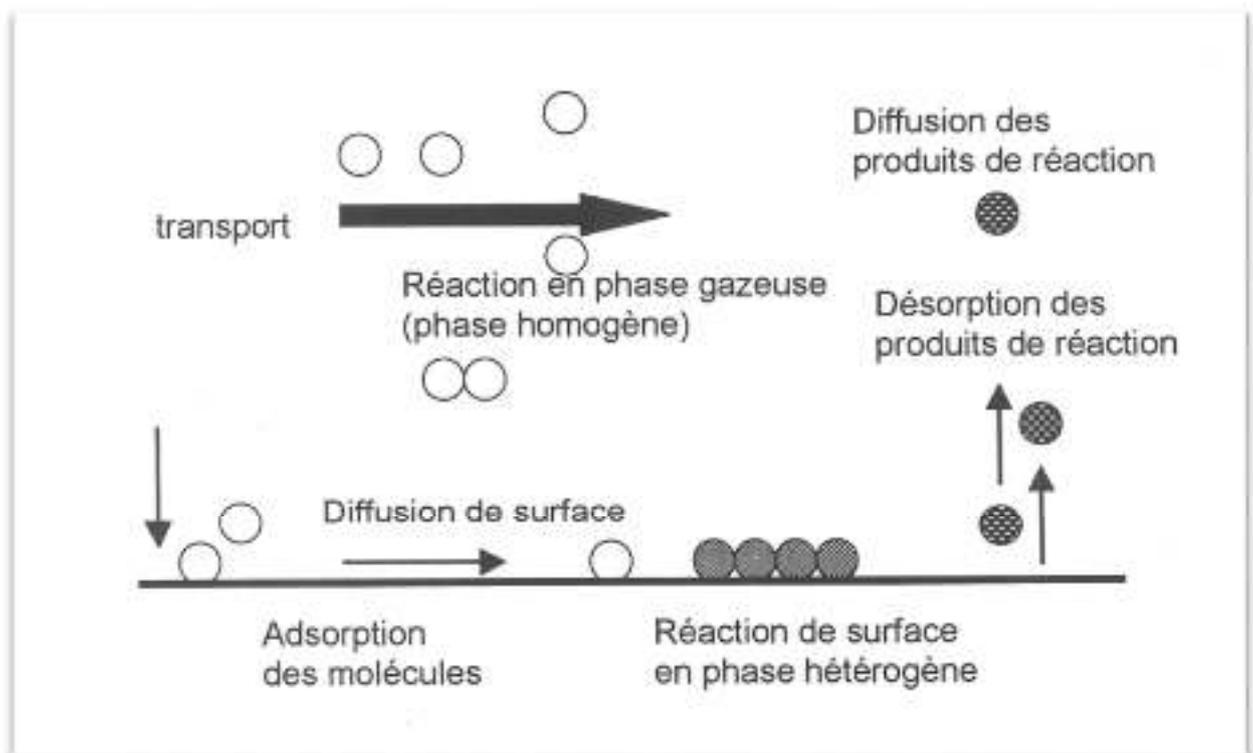
A partir de précurseurs en phase liquide, une solution est transformée en un solide par un ensemble de réactions chimiques, elle s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures inférieures à celles des voies traditionnelles. Cela consiste à fabriquer une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et à initier des réactions d'hydrolyse-condensation pour rigidifier une structure tridimensionnelle (le gel). [11]

### 1.5.2.3 Spray pyrolyse

La technique de spray est utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Même le dépôt a multicouches sont facilement préparer par cette technique. Donc, cette technique est basée sur d'un atomiseur, une solution de précurseur, système de chauffage de substrat et un régulateur de température [12].

### 1.5.2.4 CVD

Le "Chemical Vapor Deposition" (CVD) est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur dans laquelle les composants de la phase gazeuse réagissent pour former un film solide sur un substrat. Les interactions entre les vapeurs des matériaux constituent la principale caractéristique de cette méthode.



**Figure II.8.** Les Différentes Etapes Du Procédé CVD.

## 2 Élaboration des couches minces de SnS<sub>2</sub>

### 2.1 Le technique spray pyrolyse

Le choix de la méthode de préparation de la couche mince est important car il détermine la structure et la chimie de la couche.

#### 2.1.1 Définition

Le processus de " spray pyrolyse " est une technique très adaptée pour la préparation des couches minces.

- « spray » : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- « pyrolyse » vient de pyrolytique est indiqué le chauffage des substrats. Une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé à lieu. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, appelée énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [13].



Figure II.9. Spray Pyrolysis Equipment.

Cette technique a de nombreux avantages :

- ↪ La vitesse et la facilité de mise en œuvre.
- ↪ Il permet un bon contrôle de la composition chimique du matériau à obtenir.
- ↪ Plusieurs produits peuvent être utilisés en même temps, en particulier pour faire le dopage.
- ↪ Les couches minces élaborées par cette technique ont une très bonne qualité.
- ↪ C'est une méthode très bon marché et très économique. Il est possible de l'industrialiser.
- ↪ Cette technique est utilisée pour le dépôt sur de larges surfaces dans le cas de cellules solaires ou d'écrans plats [14].

### 2.1.2 Principe général du procédé Spray

Une solution des composés réactifs différents est vaporisée et ensuite pulvérisée, avec un atomiseur, dans un substrat chauffé. La température du substrat permet d'activer la réaction chimique des composés [15-16-17]. Cette expérience peut être effectuée dans l'air [18], et peut se faire dans une chambre (ou dans une chambre de réaction) dans un vide de 50 Torr environ [19].

Cette technique basée sur le transfert de chaleur et de masse [20] engendre, en conditions non stables, le déplacement des gouttelettes sur le substrat. Ces phénomènes ont pour conséquences des modifications de la taille et de la composition de la goutte, qui composent la réaction des précurseurs [21].

Les transformations que les gouttes subissent, après la formation, sont résumées ci-dessous [22] :

- ✓ changements de température, en raison du différentiel de température entre la tuyère (atomiseur) et la surface des substrats ;
- ✓ les variations de vitesse, en raison de l'effet d'aérodynamisme ;
- ✓ les modifications de la taille et de la structure causées par l'évaporation.

La chronologie de ces transformations (changements) est fonction de la géométrie de la machine, de la qualité du gaz porteur et de son débit de la solution et finalement du profil de température entre la tuyère et le substrat.

La formation des couches par la technique de la pyrolyse par pulvérisation est résumée comme ci-dessous :

- ✓ Formation des gouttes à la sortie de la tuyère et mesure de leur taille moyenne.
- ✓ La décomposition de précurseur sur la surface du substrat [23].

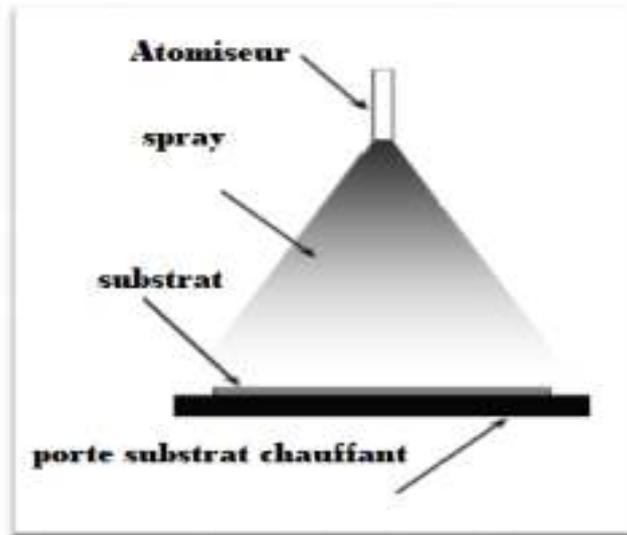


Figure II.10. Principe du spray [24].

### 2.1.3 Mécanisme d'évolution des gouttelettes entre bec substrat

En effet de la température du substrat, Spitz et Vigier [25] ont proposé plusieurs schémas de décomposition des gouttes d'aérosol (figure II.11).

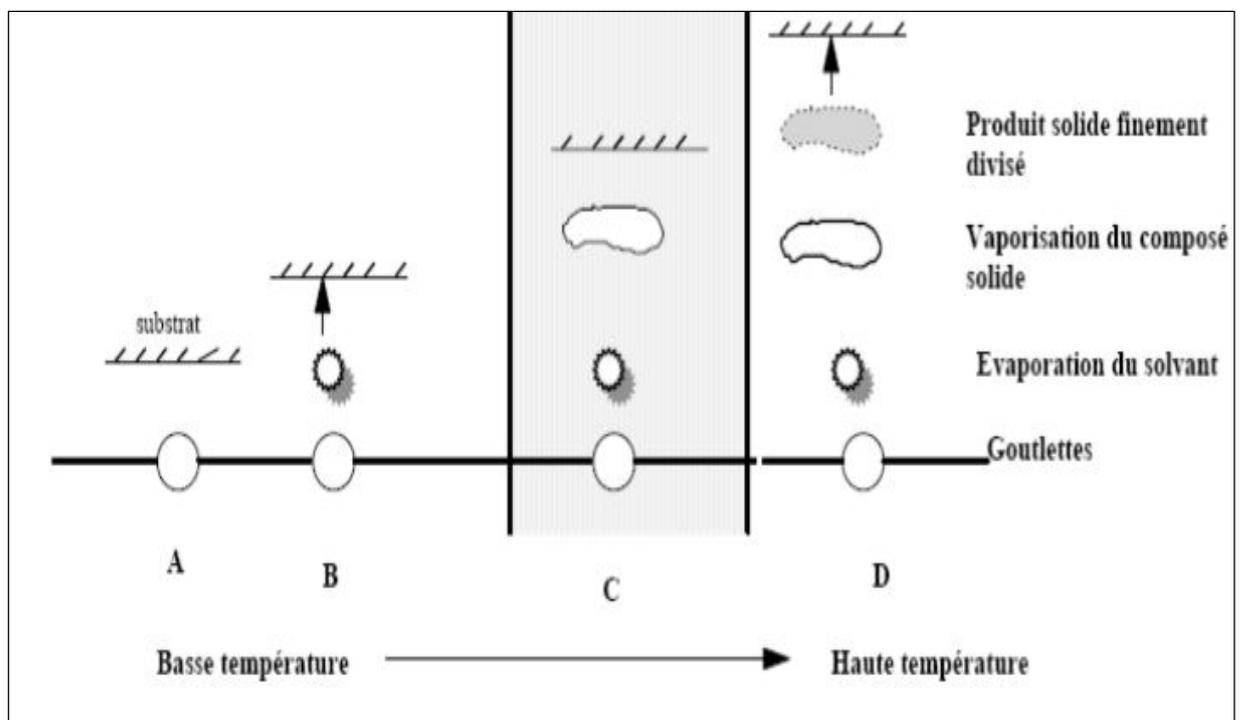


Figure II.11. La décomposition d'un aérosol en fonction de la température [26].

**Schéma A :** la gouttelette touche le substrat ; le solvant est évaporé et forme un précipité qui se transforme ensuite en un solide.

**Schéma B :** le solvant se vaporise avant que la goutte arrive à la surface à couvrir et le précipité touche le substrat et se décompose en une phase solide.

**Schéma C :** le solvant est évaporé, le produit précipité fond et se transforme en vapeur (ou sublimation). Il y a ensuite une diffusion des vapeurs sur le substrat et la formation d'une réaction de phase hétérogène au moment du contact [27]. C'est le procédé classique de déposition chimique en phase vapeur. On note que l'on peut définir, comme dans le CVD, une zone en évaporation et une zone en réaction, la zone en évaporation présente ici un profil plus compliqué, car le solvant doit être évaporé.

**Schéma D** À des températures plus élevées, la réaction chimique ne se produit plus dans la phase hétérogène, mais dans la phase homogène (gazeuse) avec production de minces particules en poudre qui peuvent être déposées sur le substrat.

Les bonnes couches sont produites par le schéma C, ce qui représente les conditions du dépôt chimique en phase vapeur. Une large distribution de la taille des gouttes conduit à un procédé mixte.

La distribution homogène de taille des gouttes obtenues par pulvérisation à ultrasons fait que, en réglant de façon appropriée la température du substrat, on se place seulement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de haute qualité [28].

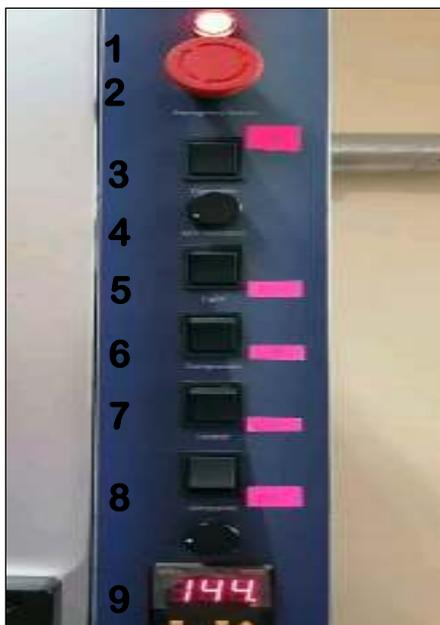
### 3 Montage expérimental utilisé

#### 3.1 Description du montage expérimental utilisé

Un banc expérimental, installé au centre de microscopie de l'Université d'Oran 1 Ahmed ben Bella (machine modèle Holmarc HO-TH0-04BT), permet le dépôt de couches minces par pyrolyse par pulvérisation représentée dans la figure II.12 :



(a)



(b)

- 1-Indicateur.
- 2- Bouton
- 3- Vanne.
- 4- Régulateur de
- 5- Lumière
- 6- Compresseur
- 7- Interrupteur de lampe intérieure.
- 8- Commande du compresseur.
- 9- Régulateur de température.

**Figure II.12.** La chambre expérimentale du système dans laboratoire de l'université d'Oran 1.

- (a) La machine spray pyrolyse utilisé de type HOLMARC,
- (b) Tableau de commande.

Le système de pulvérisation est équipé d'un contrôle de la température pour le chauffage du substrat, et également d'un compresseur à contrôle manuel de la pression.

L'ensemble de cet équipement associé à un logiciel adapté à cette technique de pulvérisation. Les paramètres à régler sont le débit de la solution, la distance par rapport au substrat, le temps de dépôt, la vitesse de la tête de pulvérisation et la température du substrat.

### 3.2 Le rôle de principaux éléments du système [29]

#### a. L'atomiseur :

L'atomiseur (ou pulvérisateur) est constitué d'un matériau résistant aux attaques chimiques résultant de l'utilisation des solutions concentrées, il est composé de deux canaux, le premier pour la solution et le deuxième pour le gaz (air, azote, ...), qui se rejoignent à la partie inférieure de l'atomiseur, ce qui assure la transformation de la solution de base en un jet de gouttes très fines pulvérisées sur les substrats. L'atomiseur travaille dans deux dimensions [x, y].



**Figure II.13.** Atomiseur.

#### b. Compresseur :

Ce qui permet de compresser le gaz porteur (dans notre cas, il s'agit de l'air) à une pression réglable. Cette pression permet de pousser la solution vers la buse.



**Figure II.14.** Compresseur.

### **c. Système de chauffage**

Le matériau de la plaque chauffante (porte-substrat) est résistant aux changements brusques de température et aux produits chimiques abrasifs. Elle est équipée avec un système de contrôle qui permet de limiter ou de minimiser la variation de température causée par la solution pulvérisée et le flux de gaz vecteur. Le système de contrôle de la température est connecté à un thermocouple de type K (chromelle-allume).



**Figure II.15.** Plaque chauffante du système.

### **d. Logiciel de pilotage :**

Un système informatique de contrôle est utilisé pour contrôler le système de dépôt ; la figure montre par exemple la fenêtre d'un programme de contrôle.

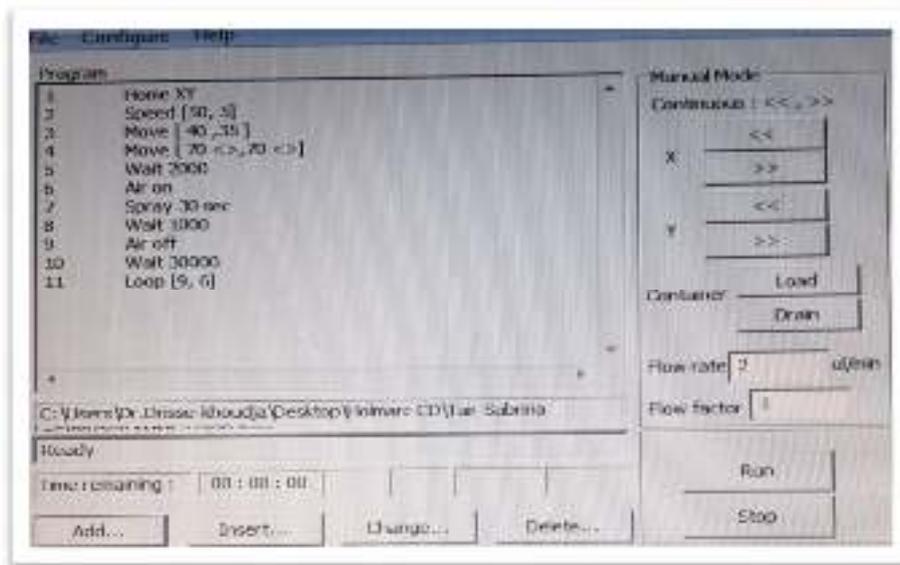


Figure II.16. Fenêtre de programmation utilisée.

- Les commandes utilisées dans ce travail sont :

Tableau II.1. Les commandes de programme.

<b>1-Home [XY]</b>	Déplacer la tête à la position initiale [0, 0].
<b>2-Speed [10,10]</b>	Vitesse de balayage en (mm.s-1).
<b>3-Move [X, Y]</b>	Mouvement de la tête vers la position de coordonnées X et Y.
<b>4-Move [X &lt;&gt;, Y &lt;&gt;]</b>	Définition de la surface a balayé.
<b>5-Air on</b>	Activer l'air issu du compresseur.
<b>6-Spray on</b>	Injecter la solution à déposer.
<b>7-Durations</b>	Durée de dépôt.

**e. La régulière de pression :**

Contrôle la pression d'air provenant de l'unité de compression. Il se fixe sur la face avant de la machine.



Figure II.17. Régulière de pression.

**f. Pousse seringue :**

C'est un appareil qui règle le débit de la solution chimique préparée pour la synthèse des couches minces, par exemple par la poussée de la seringue qui contient la solution des précurseurs vers l'atomiseur.



Figure II.18. Pousse seringue.

## 4 Procédure expérimental

### Parti 1 : Préparation des substrats

Les propriétés structurales des couches déposées sont fortement liées à la nature du substrat. Les substrats utilisés sont des lames de verre d'une surface carrée de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  et de 1 mm d'épaisseur, découpées à l'aide d'un stylo à pointe de diamant. Elles sont utilisées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.



Figure II.19. Substrats en verre et stylo à pointe de diamant.

#### A. Choix de substrat

Le choix des substrats est déterminé par :

- l'adhérence : la solution doit adhérer au substrat.
- Propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats peuvent être en relation avec le type d'étude à réaliser, par exemple :
  - Pour l'étude des propriétés optiques du guide d'onde, il est nécessaire de choisir un substrat avec un indice de réfraction inférieur au matériau à déposer.
  - le coefficient de dilatation thermique que présente le  $\text{SnS}_2$ .

### B. Nettoyage des substrats

Les substrats doivent être dépourvus de graisses et de poussières. Le nettoyage s'est fait de la manière suivante :

1. Couper les substrats à l'aide d'un stylo à pointe de diamant.
2. Rincer les substrats dans du méthanol durant 15 minutes.
3. Laver les substrats au bain d'eau distillée et séchés à l'air.
4. Les substrats sont conservés dans un endroit à l'abri de la poussière.

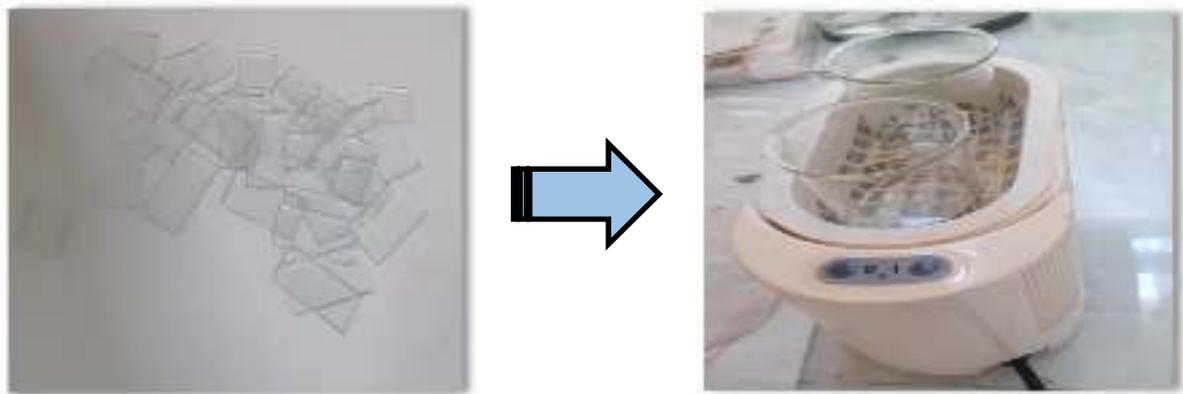


Figure II.20. Le nettoyage des substrats.

### Parti2 : Préparation des solutions

#### A. Pour une solution $\text{SnS}_2$ pure :

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de solution source :

- ↳ **Le Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )** : On l'utilise comme matériau source du l'étain (Sn).
- ↳ **Thiouréa  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$**  : On l'utilise comme matériau source du soufre (S).

Pour fabriquer des couches minces de  $\text{SnS}_2$  dopé et non dopé par le procédé spray pyrolyse au laboratoire de l'université d'Oran.

#### Mode opératoire :

- ↳ **un précurseur** : qui est Le Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et Thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

Première étape :



Deuxième étape : Traitement thermique



↳ **Le solvant :** 50% de méthanol (CH<sub>4</sub>O) et 50% eau ionisé avec une concentration de (0.1 mol. l<sup>-1</sup>).

↳ **Stabilisateur :** acide nitrique pour avoir une solution transparent et homogène.

**Tableau II.2.** Les propriétés de la solution utilisée.

Propriétés physico-chimiques	Chlorure d'étain Solide cristallin	Thiouréa
Apparence	blanc inodore	Solide cristallin Blanc
La formule moléculaire	(SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	225.63	76.12
Concentration (mol/l)	0.05	0.1
Masse utilisée (g)	0.3384	0.2283
Température de Fusion (C°)	232	115

- La préparation de la solution est obtenue à partir du calcul des masses des constituants et les pesées à l'aide d'une balance à grande précision.

On a la loi :  $n = C \cdot V$  et  $n = m/M$   $\Leftrightarrow$   $m = C \cdot V \cdot M$

Le volume de solvant utilisé est :  $V = 30\text{mL} = 0.03\text{L}$

✓ Source de S :  $m = 0.1 \cdot 0.03 \cdot 76.12 \Leftrightarrow m = 0.2283\text{g}$

✓ Source de Sn :  $m = 0.05 \cdot 0.03 \cdot 225.63 \Leftrightarrow m = 0.3384\text{g}$

Ces masses sont introduites dans un bécher qui contient le solvant par les étapes suivantes :

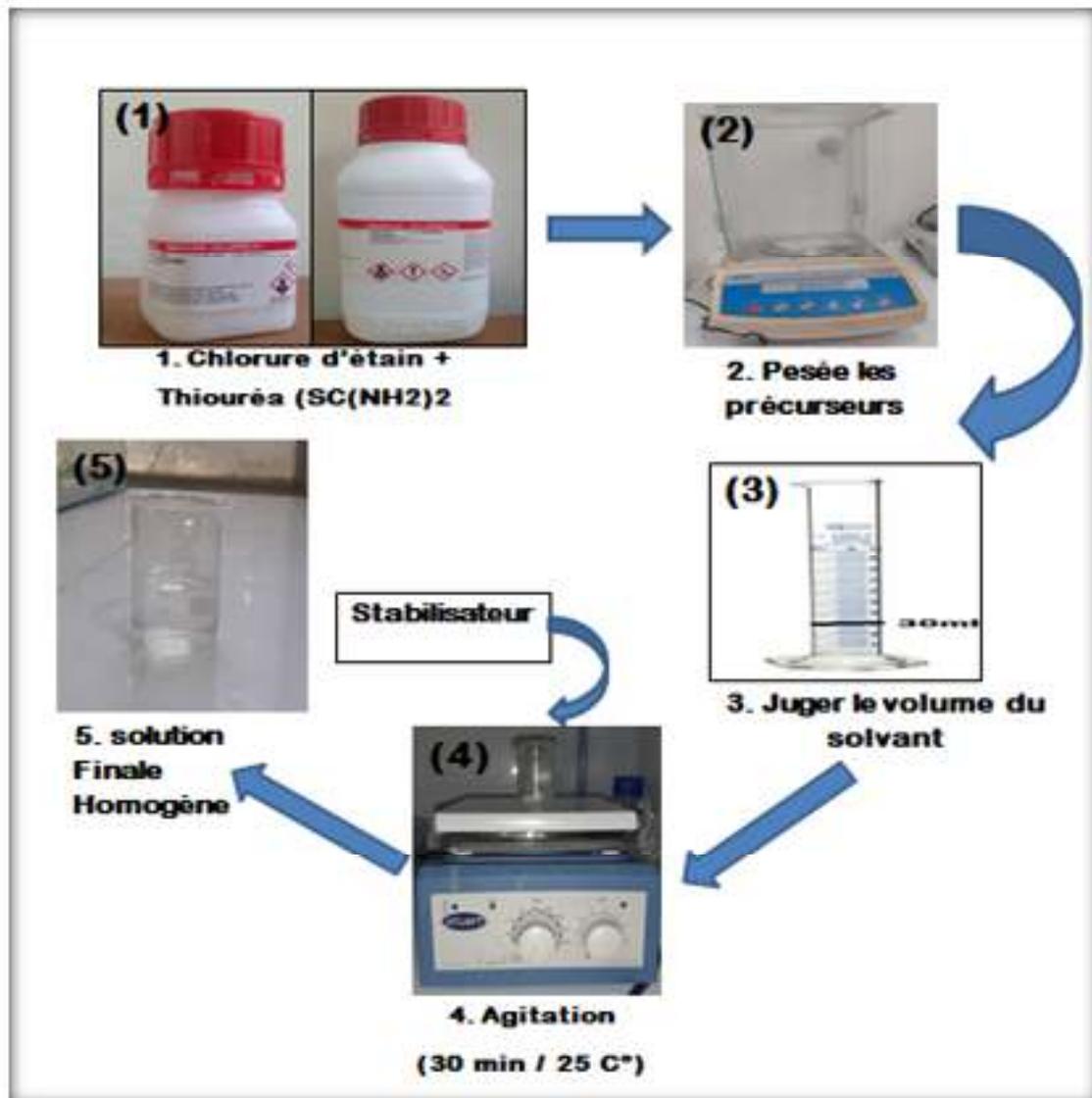


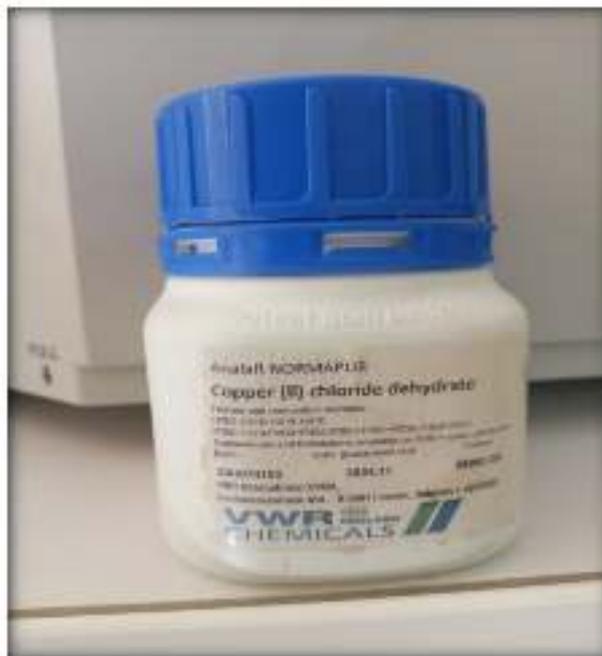
Figure II.21. Organigramme des étapes d'élaboration de SnS<sub>2</sub> non dopé.

### B. Pour une solution SnS<sub>2</sub> dopée par Cu :

Le dopant est choisi afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches minces de SnS<sub>2</sub>.

Même procédé que la solution non dopée, mais cette fois-ci, on ajoute l'élément dopant Cu à la solution principale.

La source d'élément de dopage :



**Figure II.22.** Copper (II) chloride dihydrate.

**Tableau II. 3.** Propriétés physiques de Chlorure de Cuivre.

	Apparence	Formule moléculaire	Masse Molaire (g/mol)	Etat physique	Densité (g/ml) à 20C°	Point de Fusion C°
<b>Copper chloride dihydrate</b>	Solide  Cristallin  vert	<chem>Cu Cl2.2H2O</chem>	170.48	Solide  poudre	2.51	100

✓ Pour X% de dopant C u : 
$$m_{\text{dopant}} = M_{\text{dopant}} * C_{\text{SnS}_2} * V_{\text{SnS}_2} * X/100$$

**Parti3 : Synthèse des couches minces SnS<sub>2</sub>**

Les conditions expérimentales d’élaboration des couches minces SnS<sub>2</sub> sont représentées sur le tableau suivant :

**Tableau II.4.** Les conditions expérimentales d’élaboration des couches minces.

solution	Concentration Des dopants (mol/l)	temps de dépôt (min)	Température Du substrat (C°)	Pression D’air (bar)	Distance Bec- substrat (cm)	Débit de La solution (ml/min)	La masse De dopant (g)
<b>Non dopée</b>	0	3	300	1	13	0.5	0
<b>Dopé Cu</b>	2	3	300	1	13	0.5	0.0102
	4	3	300	1	13	0.5	0.0205

Après la préparation des solutions et des substrats, nous commençons le processus de dépôt, qui est représenté en plusieurs étapes :

On place les substrats dans le plaque chauffante est reliée à un régulateur de température, nous mettons la solution dans la seringue et nous l'installons, le porte substrat est chauffée à partir de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour le dépôt (300 C°) pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, on règle le débit de la solution on utilise le mode syringe et on régule le temps de dépôt et commencer le dépôt, à la fin de dépôt la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté.

Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur les substrats chauffé qui provoque par pyrolyse, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au-dessus du le porte substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupéré nos échantillons.

Le même travail se répété pour les autres échantillons.



Figure II.23. La technique expérimentale du dépôt.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons préparé des couches minces de SnS<sub>2</sub> par la technique Spray pyrolyse, et dans le chapitre suivant, nous présenterons les techniques de caractérisation de nos couches.

## Références

- [1] K. Wasa "Couches minces pour l'ingénierie des matériaux.", *Journal japonais de physique appliquée*, (2015)
- [2] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [3] H. Bubert and H. Jenett, « Surface and Thin Film Analysis » Wiley-VCH (2002).
- [4] <https://hal.science/jpa-00254489/document>.
- [5] Bacha Rabie, « La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol\_ gel, en utilisant le précurseur CuCl<sub>2</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques » mémoire de magister, université mentouri constantine -1, 2015.
- [6] A.Mennad, *Revue des Energies Renouvelables* vol 18 N°4 (2015) 713-719.
- [7] Zairi, Amel. (2013). Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques.
- [8] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [9] D. Abdélkader, élaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaires, thèse de magister de l'université d'Oran, (2011)
- [10] Livage, J. *Revue verre*, vol. 6, (2000).
- [11] S. Hariech. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) mémoire présenter pour obtenir le diplôme de magister en physique 2009.
- [12] A. MOSBAH, " Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'oxyde de Zinc", Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2009).
- [13] Adem. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. Thèse de magistère, université d'Oum El-Bouaghi, (2007).
- [14]. M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys. Lett.* 87, 133103 (2005).
- [15] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, *Jour. Of Europ. Ceram. Societ.* 9 (1992) 447- 452.
- [16] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, *Journal of Material Research*, 15 (3), 733-743 (2000).
- [17] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiyama, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37* (1998) pp. L 288–L 290.
- [18] David Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; le 09/07/2003.
- [19] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [20] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, *Thin solid films* 293 (1997) 320-326.
- [21] I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noboru Tohge, *J. Aerosol Sci. Vol. 31, No. 1*, pp. 121} 136, 2000
- [22] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 83-89.
- [23] J.C. Viguie et J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 585.
- [24] [https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSYvEebJaKBma8hDxgK2Tq31m\\_9O4wpmNBIA&usqp=CAU](https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSYvEebJaKBma8hDxgK2Tq31m_9O4wpmNBIA&usqp=CAU)
- [25] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* 35, 10 (2001) 1193-1202.
- [26] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, *Physical Review B*, 37, 17 (1988) 10244-10248.
- [27] E. Burstein, *Physical Review* 93 (1954) 632-633.
- [28] S RAHMANE, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnetron, thèse de Doctorat, université Mohamed kheider, Biskra, 2008.

[29]A Bouzid, «Elaboration et caractérisation des couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  par le technique spray pyrolyse », Annaba, 2020.

# **Chapitre III**

## Techniques de caractérisation et Applications.

---

Ce chapitre est divisé en deux parties la première présente les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des couches minces du SnS<sub>2</sub>. Tandis que la seconde partie présente les applications de nos couches.

### 1. Techniques des caractérisations

Dans cette partie, nous apprendrons plusieurs techniques des caractérisations pour étudier les propriétés structurales, optique et électriques des couches minces que nous avons élaboré par spray pyrolyse, et qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : la température de dépôt, le temps de dépôt...etc.

Parmi ces techniques :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- Spectroscopie UV-visible.
- Spectroscopie IR.
- MEB/EDAX.

#### 1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est généralement utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux [1]. Elle détermine les phases cristallines existant dans l'échantillon et permet d'évaluer la cristallinité de ces phases. Elle donne des informations sur les sens de croissance cristallographique des couches. [2].

##### 1.1.1 Principe

Quand un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé vers un matériau polycristallin, il est réfléchi en partie par les plans atomiques de certains cristaux.

Les interférences des rayons dispersés seront alternativement constructives ou destructives, en fonction de la direction de l'espace, de sorte que nous aurons un important flux de rayons X, ou un autre faible flux ; ces variations sont fonction des directions qui forment le phénomène de diffraction des rayons X. [3]

Un récepteur capte le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre leur intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . La loi de Bragg est vérifiée et un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu dans le diffractogramme. [4]

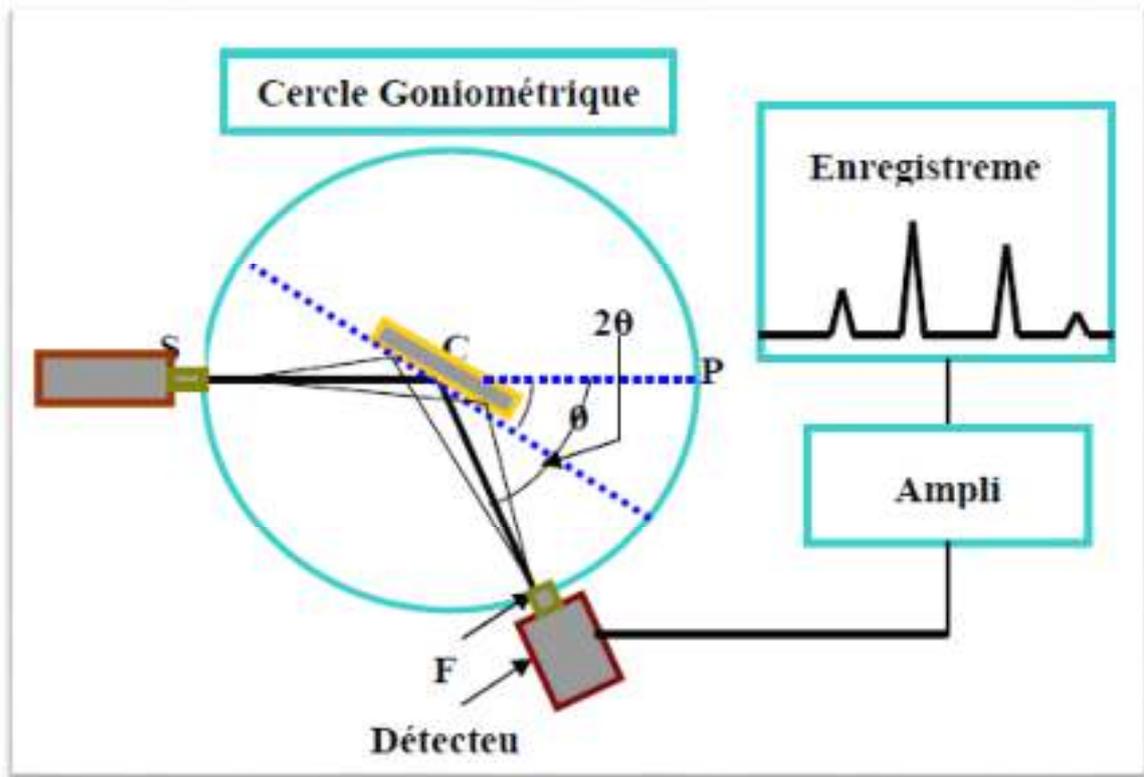


Figure III.1. Principe de diffraction des rayons X [5].

### 1.1.2 La loi de Bragg

Les directions dans lesquelles l'interférence est constructive, appelées "pics de diffraction", sont déterminées par la loi de Bragg représentée dans l'équation suivante :

$$2d_{hkl} \sin (\Theta_{hkl}) = n.\lambda$$

Avec :

$\Theta_{hkl}$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : L'ordre de la diffraction. [6]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2} \cdot a^2/c^2} \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \\ c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \end{array} \right.$$

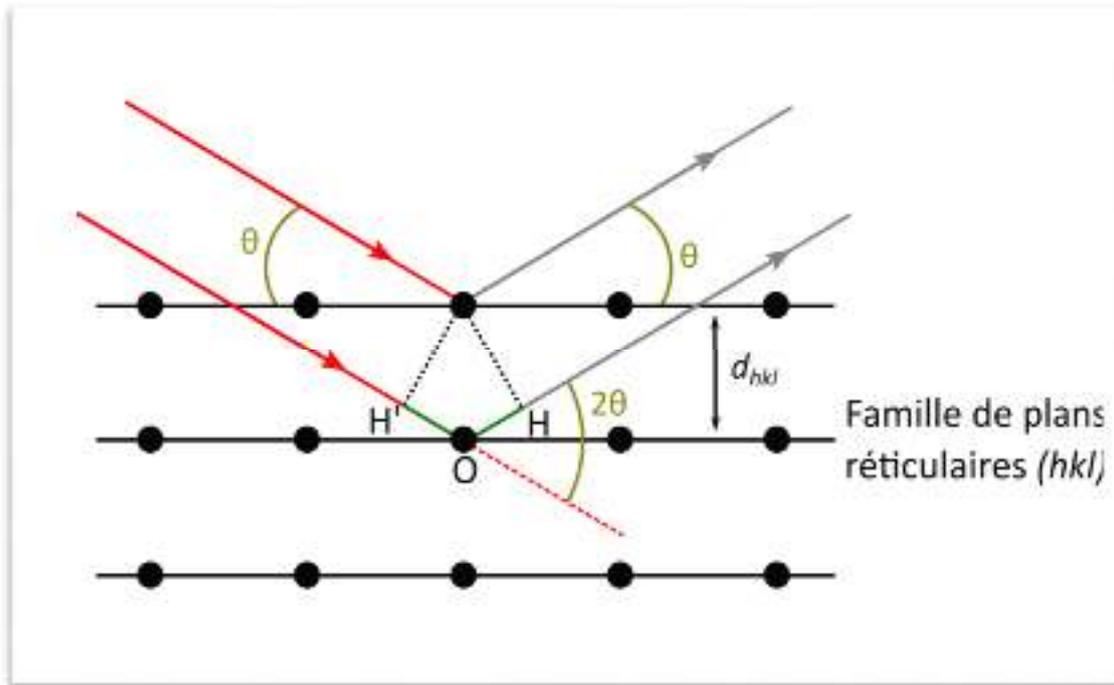


Figure III.2. Famille de plans cristallins en condition de Bragg. [7]

### 1.1.3 Détermination de la taille des grains

À partir des spectres de diffraction, on peut calculer les tailles des cristallites de chaque phase du dépôt par la formule de Scherrer indiquée dans la relation suivante [8] :

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.Cos\theta}$$

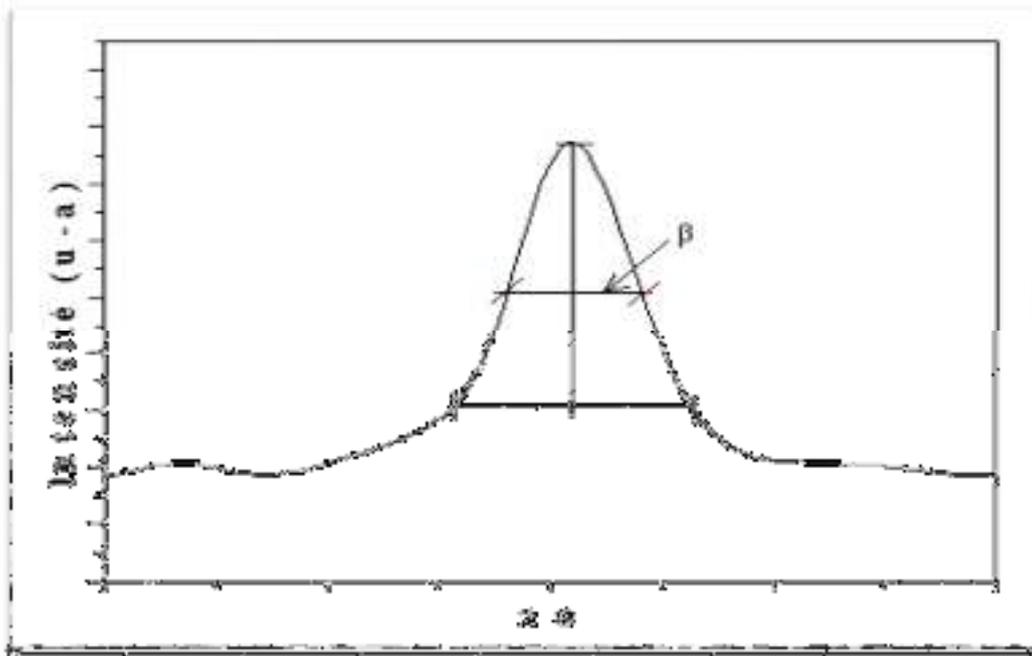
Où :

**D** : est la taille moyenne des cristallites.

**$\beta$**  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$ .

**$\Theta$**  : est l'angle de diffraction en degrés.

**$\lambda$**  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ( $\text{\AA}$ ) [3].



**Figure III.3.** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des Rayons X. [9]

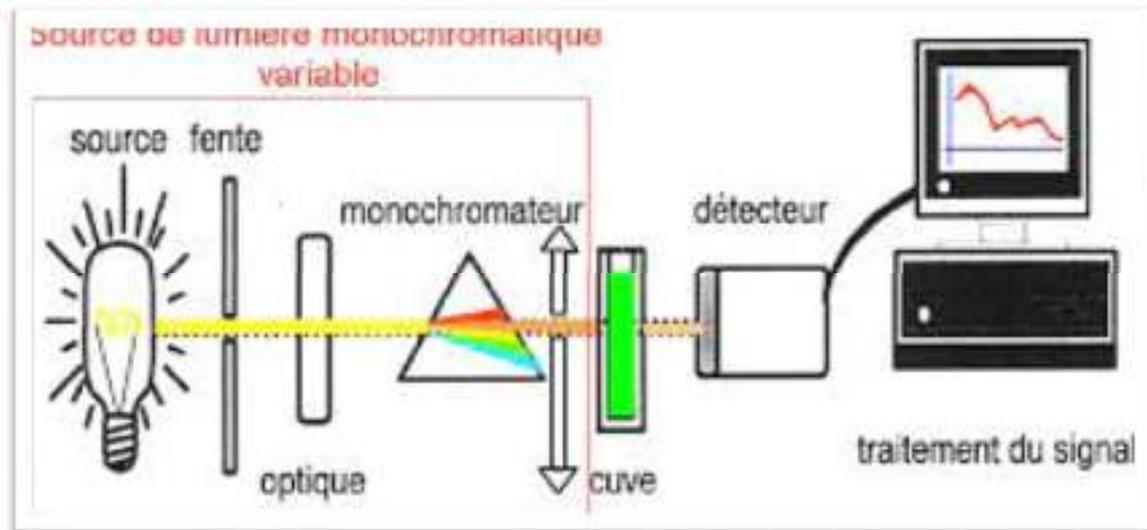
## 1.2 Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont en général distingués en fonction de la longueur d'onde dans lesquelles les mesures ont été effectuées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-ondes. Pour notre cas, nous utilisons un spectrophotomètre à double faisceau d'enregistrement.

### 1.2.1 Principe

Le principe de cette technique est basé sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique avec la matière dans la partie du spectre UV-visible et proche infrarouge (200-1000 nm). Une partie du faisceau incident est absorbée ou transmise par l'échantillon. Quand une substance absorbe la lumière dans les domaines de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque la perturbation de la structure électronique de ses atomes, ses ions ou ses molécules. Un (ou plusieurs) électron(s) absorbe(nt) cette énergie pour sauter un niveau d'énergie faible vers un niveau d'énergie élevé. La spectrophotométrie UV-visible est une technique très facile (pas de préparation d'échantillon nécessaire), rapide et non destructive. [10]

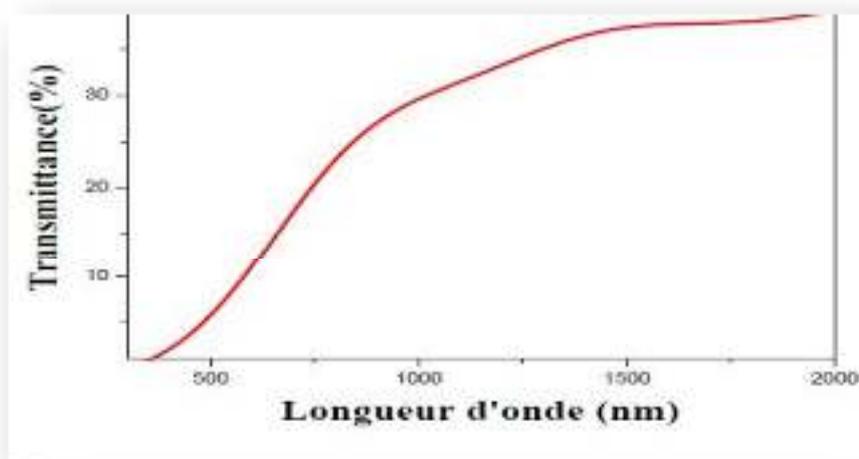
Cette technique permet de déterminer la transmittance et la réflectance (T et R en %) des couches minces et de déterminer les caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction de la couche mince étudiée [11].



**Figure III.4.** Schéma représentant le principe de la spectroscopie UV-Visible [12].

### 1.2.2 Spectre de transmittance

Les spectres obtenus présentent la variation relative de la transmittance  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Nous rapportons le spectre de transmittance typique d'une couche mince déposée par spray pyrolyse.



**Figure III.5.** Spectre typique de transmittance d'une couche mince [13].

### 1.2.3 Détermination du coefficient d'absorption

À partir du spectre de transmission de la couche, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la forme, en appliquant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou simplement appelée :

La loi de Beer : 
$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

Si l'on exprime la transmittance  $T$  en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction se présentent comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{Et} \quad k = \alpha \lambda / 4\pi$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance.

Il faut remarquer que ce calcul implique que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors que dans les faits une partie de la lumière incidente est réfléchiée et non absorbée ni transmise. Cette hypothèse est de moins valable au fur et à mesure que la couche s'épaissit. Il faut donc faire très attention si l'on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [3].

### 1.2.4 Mesure du gap optique $E_g$

Nous rappelons que le SnS est un semi-conducteur à gap direct, de ce fait son coefficient d'absorption  $\alpha$  dans le domaine UV est calculé selon la formule suivante :

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Avec  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence d'irradiation,  $E_g$  est le gap optique et  $A$  est une constante.

Dans le but de déterminer le gap optique, on trace l'évolution du carré du coefficient d'absorption  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $(h\nu)$  et on observe une droite avec une pente correspondant à la valeur du gap optique. [6]

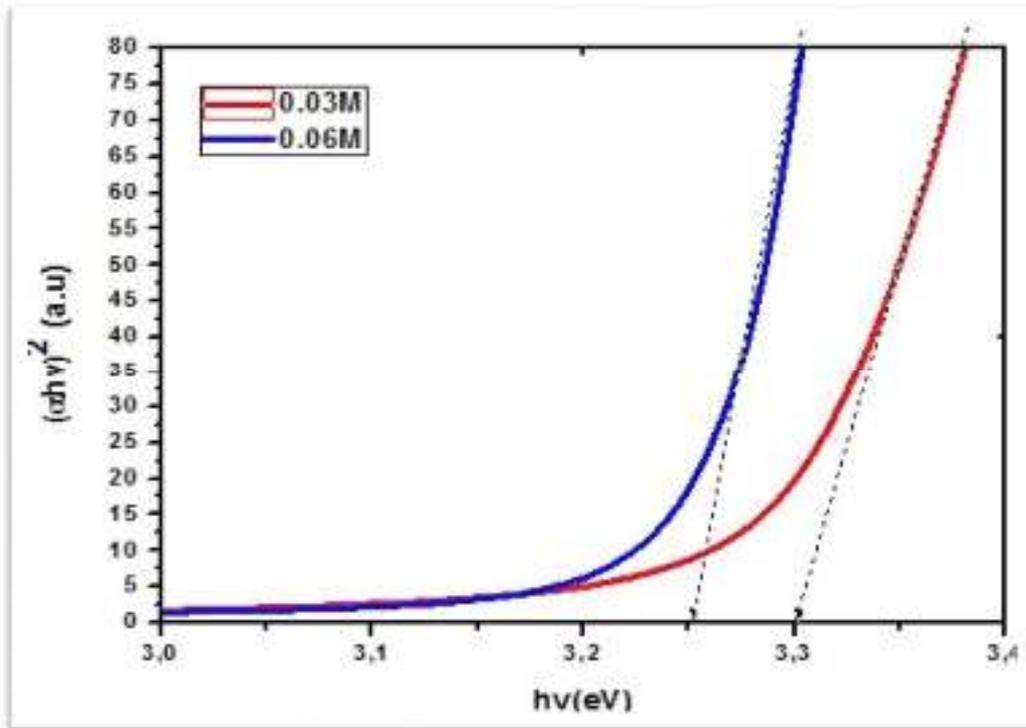


Figure III.6. Exemple de détermination du Gap optique. [14]

### 1.3 Spectroscopie IR

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) est basé sur l'absorption de la lumière par la majorité des molécules dans la région infrarouge du spectre électromagnétique et la conversion de cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'ondes, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques. [15]

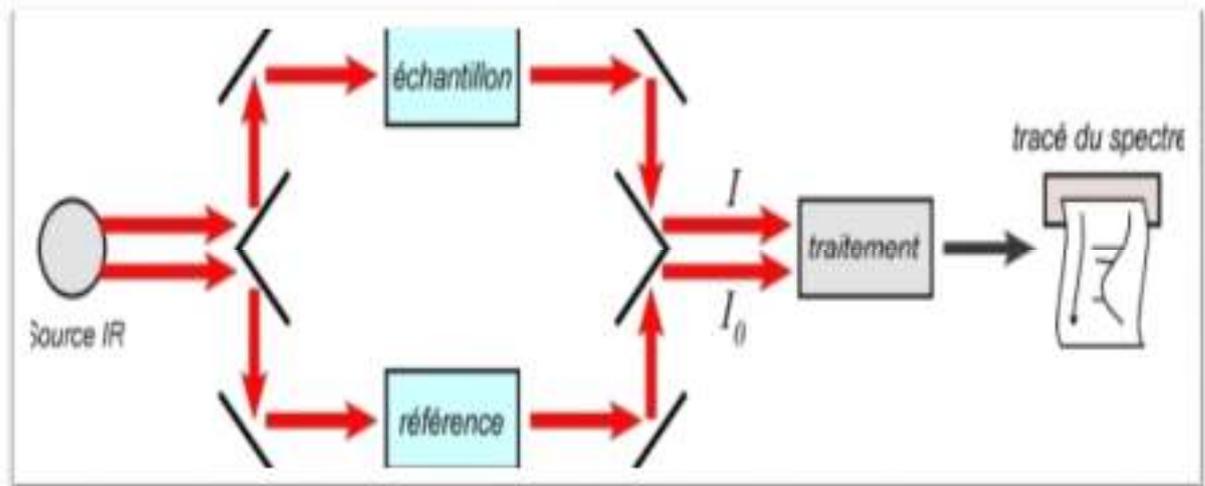


Figure III.7. Principe du Spectroscopie IR [16].

#### 1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons incident monocinétique de quelques keV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est formé au sommet de l'appareil par un canon à électrons. Ce canon se place sur une colonne placée sous vide et les électrons sont obtenus par le chauffage du filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit une trajectoire verticale sur la colonne du microscope. Il est alors focalisé dans l'échantillon par des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. L'interaction entre les électrons et l'échantillon entraîne une éjection d'électrons secondaires (leur détection, combinée à un dispositif de balayage, permet d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface de l'échantillon étudié), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons de lumière et de photons de rayons X. [17]

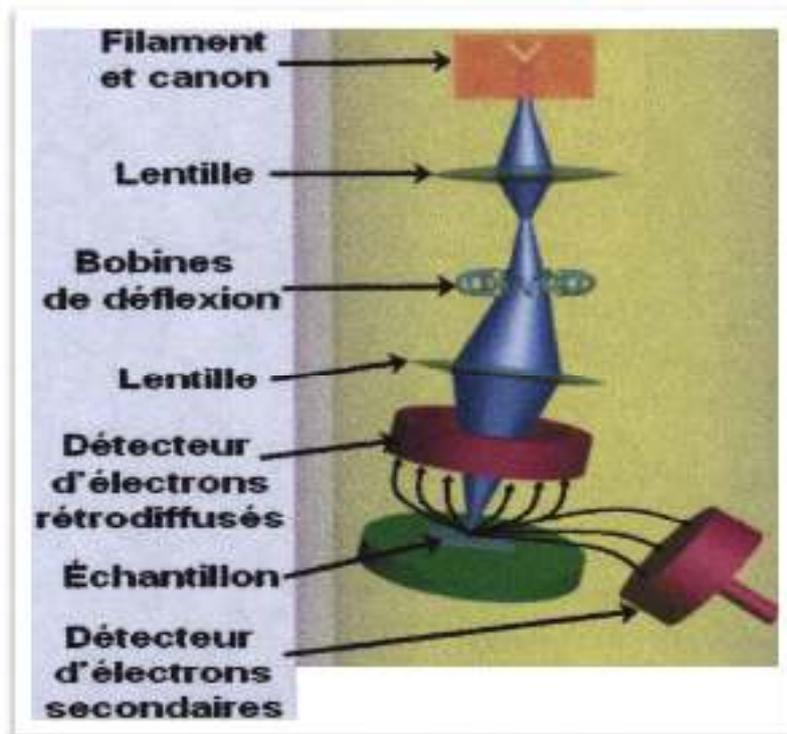


Figure III.8. Principe du MEB. [18]

### 1.5 Spectroscopie à rayons X (EDAX ou EDS)

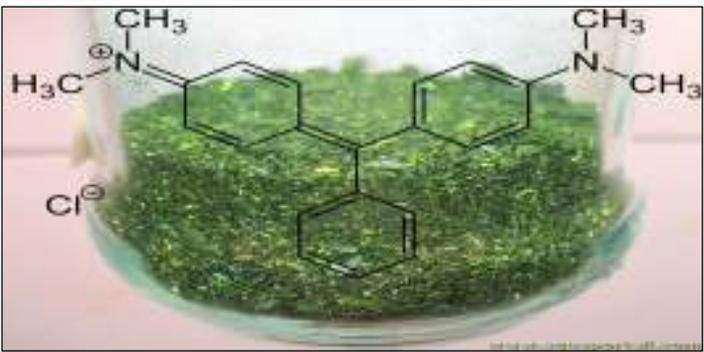
La spectroscopie X à dispersion d'énergie (ou EDS) est la technique utilisant les photons de rayons X issus des transitions K et L des atomes de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage est associé à un microanalyseur de rayons X à dispersion d'énergie où on peut obtenir des analyses quantitatives et qualitatives comme obtenir la concentration des éléments contenus dans le dépôt et définir la composition chimique des échantillons. En bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons, des états vides sont formés dans les couches internes des atomes et sont comblés par des électrons externes, ce qui entraîne une émission de rayons X. Les informations obtenues sont enregistrées par les détecteurs de rayons X, puis transmises vers un ordinateur qui va traiter les résultats par un programme pour identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir de l'intensité des lignes caractéristiques. [19,20]

## 2. Application : Photodégradation.

### 2.1 Polluant étudié : Vert malachite- malachite green.

Le vert (MG), un composé organique de triphénylméthane, a été largement utilisé dans les secteurs de la chimie fine, de l'agriculture et de la pharmacie. Largement répandu, le MG contient des propriétés toxiques qui persistent dans l'eau pendant de longues périodes et sont difficiles à dégrader pour les micro-organismes. Ainsi, afin de réduire les effets nocifs des MG sur l'homme et l'environnement, l'élimination des MG des eaux usées est depuis longtemps un objectif de la recherche environnementale. Ses propriétés chimiques sont présentées dans le (tableau II.1). [22]

**Tableau III .1.** Propriétés physico-chimiques de la Verte malachite.

<b>Identification</b>	Structure	
	apparence	Cristaux vert foncé
	couleur	Bleu-vert
	Classe chimique	Colorant triphénylméthane
	Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
	Masse molaire (g/mol)	927,02
	solubilité	110g/l $H_2O$ (24°C forme oxalate)
	$\lambda$ max (nm)	610

## 2.2 Protocole Expérimental

### 2.2.1 Préparation des solutions

L'étude de la photodégradation du Malachite Green en présence des couches minces de SnS<sub>2</sub> passe par les étapes suivantes :

- **Préparation de la solution mère** : à l'aide d'une balance, on pèse 10 mg de polluant (Malachite Green) et on le met dans une fiole jaugée de 100ml et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait jauge.
- **Préparation des solutions filles** : nous prenons 5 fioles jaugées de 50 ml et les remplissons comme indiqué dans le tableau suivant :

**Tableau III.2.** Volumes des solutions filles.

Solution	1	2	3	4	5
Volume de la solution mère	10	20	30	40	50
Volume de l'eau distillée	40	30	20	10	0

- **Détermination des concentrations** : pour déterminer les concentrations des solutions préparées, nous utilisons l'équation de dilution suivant :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$C_1$  : Concentration de la solution mère (mg/ml) ;

$V_1$  : Volume de la solution mère (ml) ;

$C_2$  : Concentration de la solution fille (mg/ml) ;

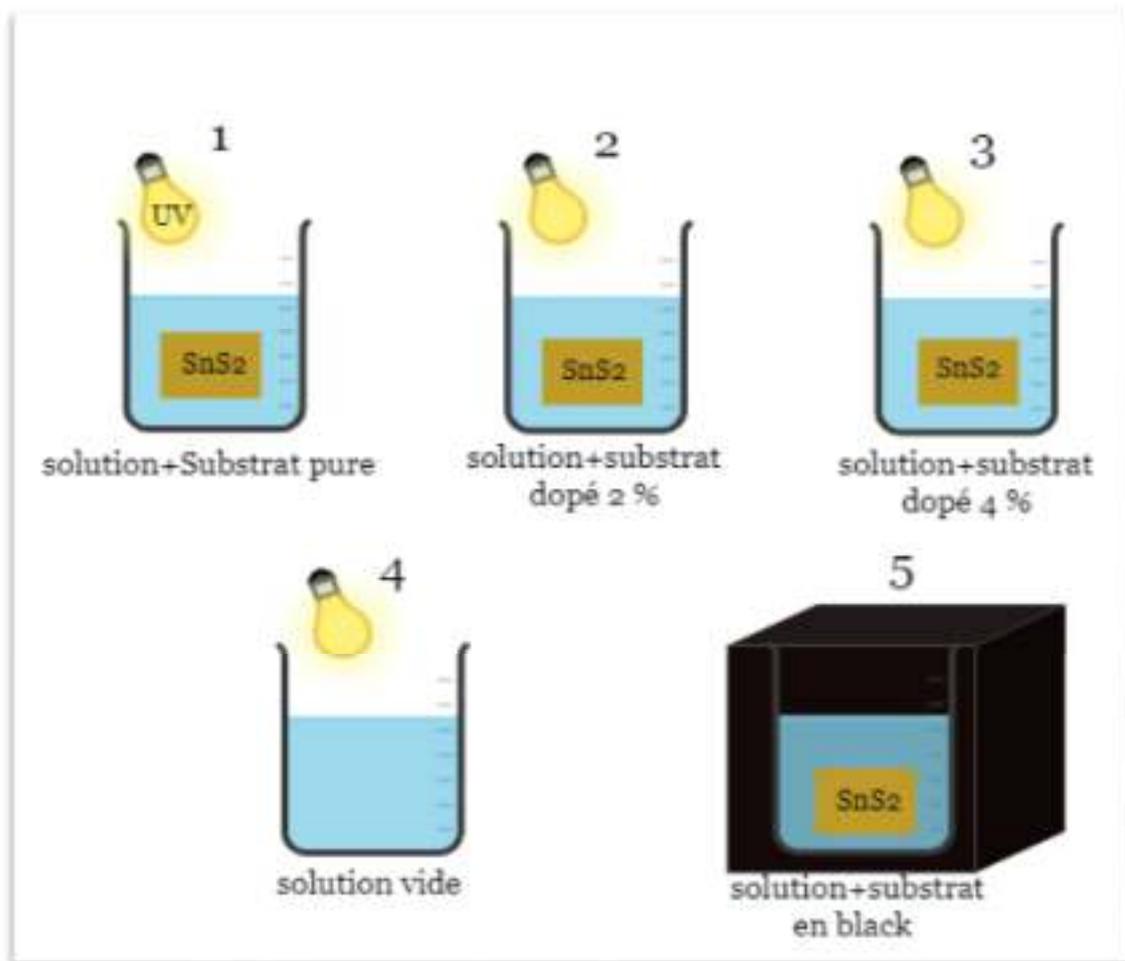
$V_2$  : Volume de la solution fille (ml) ;

- **Déterminer l'adsorption** : nous mettons un échantillon de chaque solution dans l'appareil Spectrophotomètre et noter l'adsorption.

- Après on trace la courbe d'étalonnage :  $A = C(t)$

Implique :  $A = k.C$

- Nous choisissons la solution n°3 et divisons en 5 béchers sont présentés dans la figure, et après chaque 10 minutes nous mesurons la valeur d'adsorption dans chaque cas.



**Figure III.9.** Schéma du Montage de la photodégradation.

### Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, plusieurs techniques de caractérisation pour caractériser nos couches. Dans le chapitre suivant nous avons présenté et étudié les résultats que nous avons obtenus.

## Références

- [1] Younsi Ahmed Memdouh, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition (Effet De Recuit) » mémoire de magistère, université ziane Achour-djelfa, 2015.
- [2] Bouzidi Amel, « Etude de l'Influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel », mémoire de master Académique, université mohamesboudief -M'sila, 2017.
- [3] Faysal Yniheb, « contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [4] Saad Rahmane, « élaboration et caractérisation de couche mince par spray et pulvérisation magnétron », mémoire de Doctorat, Université Mohamed KH eider-Biskra, 2008.
- [5] <https://docplayer.fr/docs-images/49/25069108/images/61-0.png>
- [6] Meriem Mess ouidi, « Elaboration et Caractérisation de couches Minces SnS », thèse de doctorat, université des frères Mentouri Constantine ,2016.
- [7] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/sites/default/files/2021-05/R4-1-new.png>.
- [8] KH, Bouchoureb, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub> » Mémoire de magister, Université d'Orandes sciences et la technologie (Mohamed Boudiaf), 2015.
- [3] Faysal Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ,2010.
- [9]<https://www.researchgate.net/publication/322026410/figure/fig12/AS:574780756762646@1514049819821/Illustration-montrant-la-definition-de-b-a-partir-de-la-courbe-de-diffraction-des.png>.
- [10] L. Kadri. Mise en œuvre d'un réacteur de dépôt pyrosol, 2014.
- [11] K. Kamli, Elaboration et caractérisation physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain. Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 25 / 04 / 2013.
- [12]<data:image/jpeg;base64,/9j/4AAQSkZJRgABAQAAQABAAD/2wCEAAkGBxASEhUTEhMTFhUVFxcXGBYXGB0YHRoXGBUyFfXUXGBgYHiggGxolHhgaLjIJSkrLjAuGB8zODMtNygtLysBCgoKDG0OGhAQGjclICUuLTEtNy03MCstLTIVLzcrNy0tKy83LSsyLS01Lio0tLS0rMy8wMi0vLS0tKy0tLS8vK//>
- [13] Mme.DARANFED Ouarda « Elaboration et Caractérisation de Couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> » Thèse de doctorat, Université des Frères Mentour Constantine, (2013).
- [14]<https://www.researchgate.net/publication/315672238/figure/fig3/AS:476894698184706@1490711964233/Determination-de-lenergie-de-gap-par-la-methode-dextrapolation-a-partir-de-la.png>.
- [15]<https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html#:~:text=Le%20principe%20de,organiques%20et%20inorganiques>.
- [16] <https://e.educlever.com/img/4/1/2/3/412366.jpg>
- [17] Corinne Nouveau, Etude de revêtements durs (CRxNy) Obtenus par méthodes P.V.D. : Réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois. Thèse de doctorat, école nationale supérieure d'arts et métiers centre de Cluny, France, le 21 Novembre 2001.
- [18]<https://www.researchgate.net/publication/328393255/figure/fig7/AS:711131060527104@1546558265100/5-Schema-de-fonctionnement-dun-MEB-Lappareillage-utilise-pour-lobserver-MEB-des.jpg>
- [19] M. Maâche, « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse » Université de Biskra, (2005).
- [20] G. Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

[21] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/14/Analyse\\_edx.svg/220px-Analyse\\_edx.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/14/Analyse_edx.svg/220px-Analyse_edx.svg.png).

[22] QU, Wenyuan, YUAN, Tong, YIN, Guojun, et al. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 2019, vol. 249, p. 45-53.

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussion.**

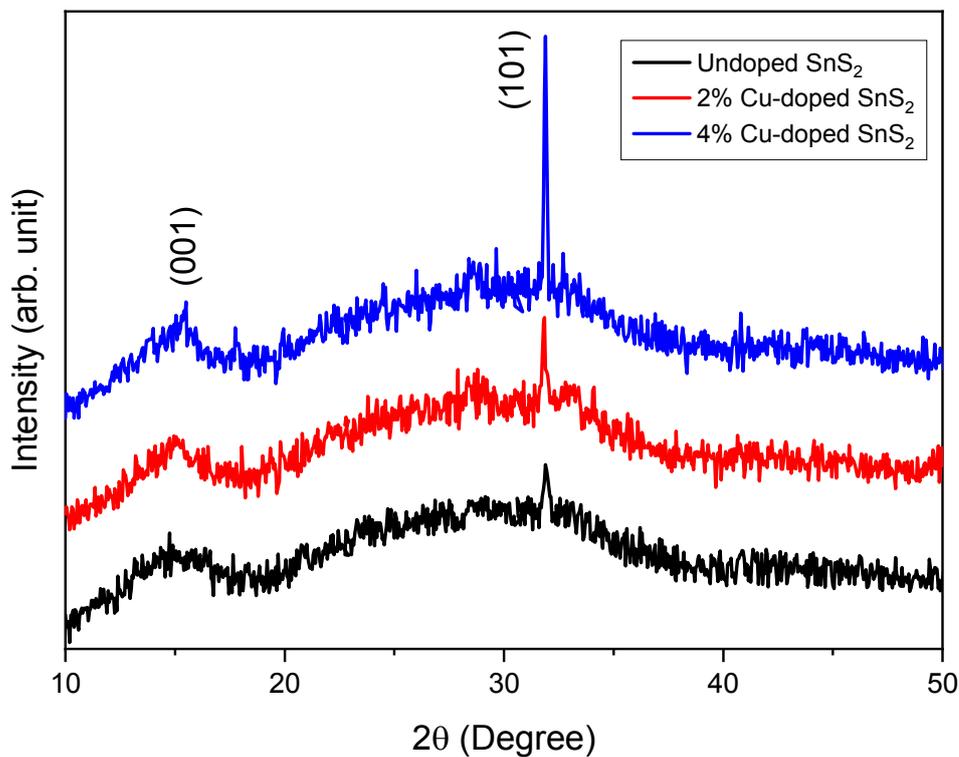
---

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail qui concerne déterminant les différentes propriétés des couches SnS<sub>2</sub> élaborées par la technique Spray pyrolyse, et à la fin nous étudions leurs applications.

## 1. Caractéristiques structurales

### 1.1. Diffraction des rayons X du SnS<sub>2</sub> et du SnS<sub>2</sub> dopé au Cu :

Les diagrammes XRD du SnS<sub>2</sub> non dopé et de différents pourcentages atomiques de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu sont présentés dans la figure 1. Les pics de diffraction observés à 14,95°, 28,65° et 31,90° pour les matériaux synthétisés sont attribués à (001), (100) et (101) de la phase hexagonale de SnS<sub>2</sub> (JPCDS n° 00-023-0677), respectivement.



**Figure IV.1.** Diagrammes XRD des films minces de SnS<sub>2</sub>, de SnS<sub>2</sub> dopé à 2% de Cu et de SnS<sub>2</sub> dopé à 4% de Cu.

### 1.1.1. Taille des grains

La taille moyenne des cristallites était de 29,08, 59,40 et 65,03 nm pour le SnS<sub>2</sub> non dopé, le SnS<sub>2</sub> dopé à 2 % par le Cu et le SnS<sub>2</sub> dopé à 4 % par le Cu, 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 Cu à 4 % présentait la plus grande taille de cristallite. La variation de la taille des cristallites pourrait être due à la différence des rayons ioniques entre l'hôte Sn<sup>+4</sup> (0,69 Å) et le dopant Cu<sup>+4</sup> (0,85 Å). En augmentant la teneur en Cu, 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 Cu (tableau 1).

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

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

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement Cu-K $\alpha$ ,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction. La relation utilisée pour calculer la déformation du réseau est la suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4}$$

Et la densité de dislocation en utilisant la relation :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

**Tableau IV.1.** Constantes de réseau, taille des cristallites, déformation du réseau et densité de dislocation calculées pour les films minces de SnS<sub>2</sub>, de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu à 2 % et de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu à 4 %.

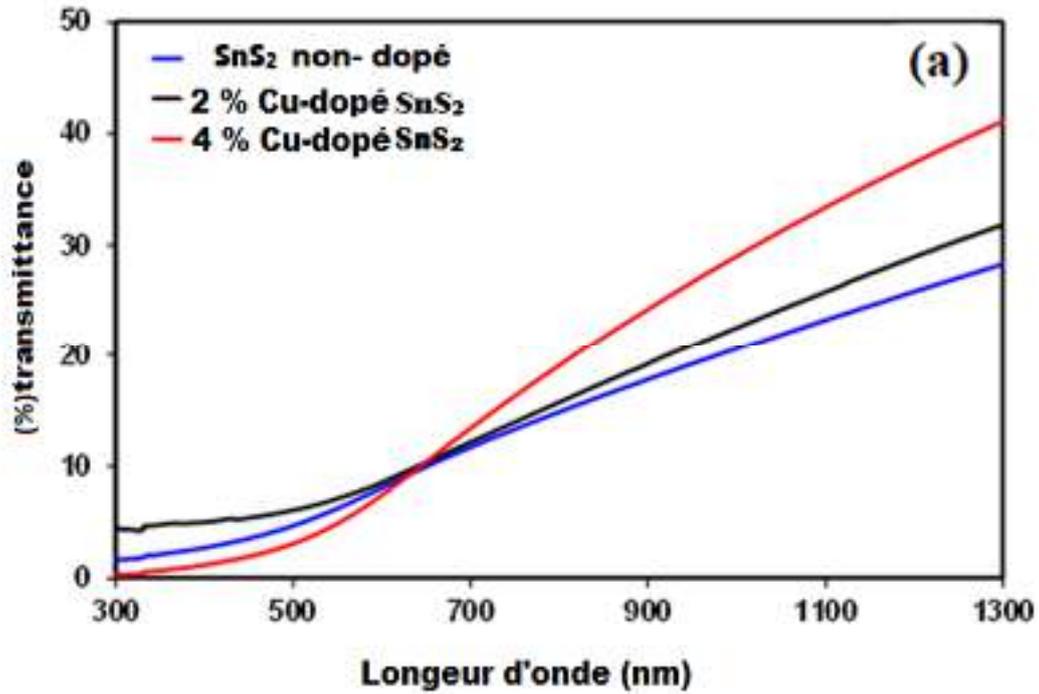
Échantillon	Lattice constants (Å)			Crystallite size (nm)	Souche ( $\epsilon$ ) ( $\times 10^{-4}$ )	Densité de dislocation ( $\delta$ ) ( $\times 10^{-3}$ line/m <sup>2</sup> )
	A	c	c/a			
<b>SnS<sub>2</sub> non dopé</b>	3,610	5,911	1,637	29,08	11,9	1,18
<b>2 % Cu-dopé SnS<sub>2</sub></b>	3,629	5,883	1,621	59,40	5,83	0,28
<b>4 % Cu-dopé SnS<sub>2</sub></b>	3,639	5,884	1,616	65,03	5,32	0,23

## 2. Caractéristiques optiques

### 2.3 2.1. Spectroscopie UV-Visible

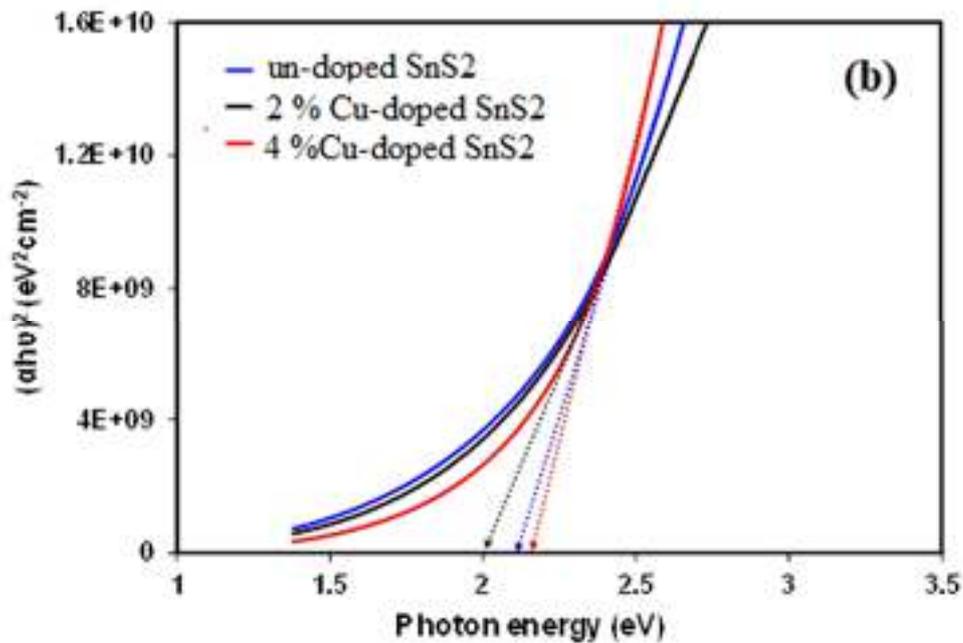
#### 2.1.1. La Transmittance :

Le spectre de transmittance des films minces de SnS<sub>2</sub> pur revêtus par pulvérisation et déposés à différentes concentrations de Cu a été montré dans le figuier IV.2. Il est clair que la transmittance (T) des films diminue avec la longueur d'onde décroissante de 300 à 1300 nm. En outre, lorsque la concentration en Cu augmente, le T des films augmente également. La chute abrupte de T en dessous de 600 nm indique un bord d'absorption causé par le SnS<sub>2</sub> pur. Cependant, les bords de bande se déplacent légèrement vers des longueurs d'onde plus faibles, ce qui entraîne un changement des bandes interdites avec l'augmentation de la concentration en Cu.



Figurier IV.2. Spectre de transmittance des films SnS<sub>2</sub> purs et SnS<sub>2</sub> minces dopés au Cu.

### 2.1.2. Mesure de la bande interdite



Figurier IV.3. (b) Tracé de Taux révélant la bande interdite des films minces SnS<sub>2</sub> non dopés et SnS<sub>2</sub> dopés au Cu revêtus par pulvérisation.

Tous les spectres révèlent également un bord d'absorption net, confirmant la qualité du cristal, car les films amorphes ne présentent pas de bords d'absorption [1]. La chute abrupte de T en dessous de 600 nm indique un bord d'absorption causé par le SnS<sub>2</sub> pur. Le bord de bande du film SnS<sub>2</sub> pur est visible à ~ 700 nm. Cependant, à mesure que la concentration en Cu augmente, les bords de bande se déplacent légèrement vers des longueurs d'onde plus faibles, ce qui entraîne un changement dans les bandes interdites. Ce phénomène est une caractéristique des semi-conducteurs, qui correspond à l'énergie de la bande interdite optique (E<sub>g</sub>).

Les bandes interdites indirectes (E<sub>g</sub>) du matériau synthétisé ont été calculées en utilisant le diagramme de Taux calculé à partir de l'Eq. (1)

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$$

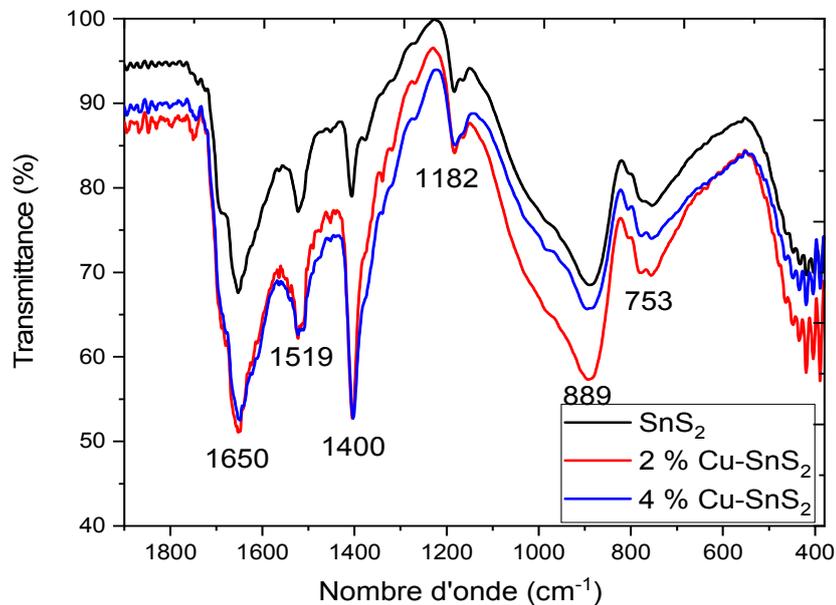
Où,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence vibratoire,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption. L'énergie de la bande interdite (E<sub>g</sub>) est estimée en extrapolant la partie droite du spectre à  $\alpha h\nu = 0$ . La Figure IV.3 montre l'énergie de la bande interdite des films SnS<sub>2</sub> vierges en fonction de la concentration en Cu. On peut observer que l'énergie de la bande interdite change légèrement de 2,2 à 2 eV lorsque la concentration de Cu augmente entre 2 % et 4 %. Ceci est dû à l'effet du dopage, également connu sous le nom de décalage de Burstein-Moss, qui se produit à la suite d'une augmentation de la concentration de porteurs dans la bande de conduction [2]. Les valeurs obtenues de la bande interdite sont assez proches de celles rapportées [3].

### 3. Caractéristiques vibratoires

#### 2.4 3.1.Spectroscopie FTIR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier des films minces SnS<sub>2</sub> à Cu libre et SnS<sub>2</sub> dopé au Cu dans la région 400-2000 cm<sup>-1</sup> sont présentés dans la figure IV.4. Le pic spectral à 1650 cm<sup>-1</sup> correspond à l'étirement C = C qui pourrait provenir de la présence du groupe amino[4]. Cette bande est également attribuée à la vibration d'étirement de la bande O H de OH [5]. Le pic à 1403 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations d'étirement C O du groupe carbonyle. Ce pic est également attribué aux modes de vibration de flexion de la molécule CH<sub>3</sub> [6]. La bande observée à 1182 cm<sup>-1</sup> et 889 cm<sup>-1</sup> est attribuée respectivement au mode d'étirement O H de la molécule H<sub>2</sub>O et à la flexion C=C[7]. Le pic à 753 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration d'étirement

métal-sulfure[8]. Le fait que ce pic soit absent dans l'échantillon Cu SnS<sub>2</sub> libre suggère fortement que l'étirement ici peut être causé par la liaison Cu-S.



**Figurier IV.4.** Spectroscopie FTIR de Cu SnS<sub>2</sub> libre et du film mince SnS<sub>2</sub> dopé au Cu.

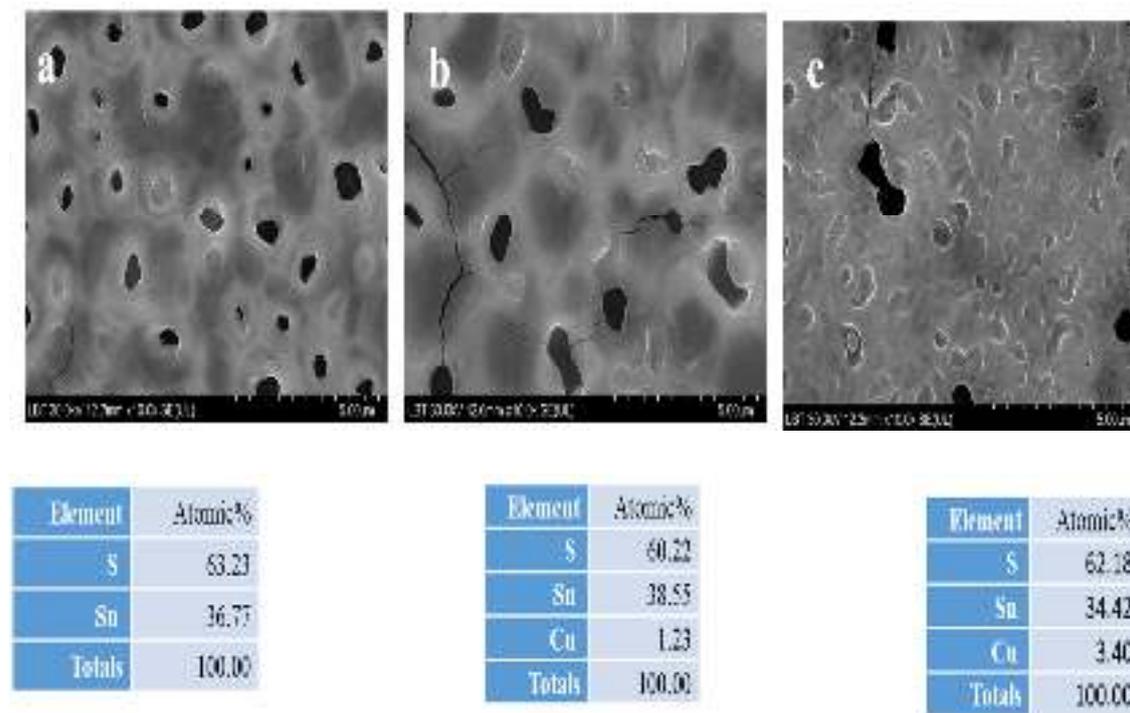
## 4. Caractéristiques morphologique

### 4.1. MEB

La figure IV.5 montre des images MEB et l'analyse EDX de films minces de SnS<sub>2</sub> non dopé et de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu à différentes concentrations de Cu. Les images ont été capturées à un grossissement 5µm. On peut observer que dans le cas d'un film SnS<sub>2</sub>, l'agglomération et la coalescence des grains le long de la surface ont lieu et certains défauts texturaux (vides) sont visibles à la surface. En dopant le Cu, le film mince est devenu plus homogène, mais certains vides sont toujours présents ainsi qu'un autre type de défaut (fissures).

Les films de SnS<sub>2</sub> pur présentaient les vides ou les pores les plus importants. En outre, l'analyse EDX a été réalisée pour révéler avec précision la présence d'éléments Sn, S et Cu dans les films. Les encarts de la figure IV.5 montrent les concentrations atomiques (at.%) des éléments Sn, S et La dans les films (a, b et C). La présence de Sn, S et Cu

dans les résultats EDX confirme la formation de SnS<sub>2</sub> et le dopage. La teneur en Cu en pourcentage atomique (at.%) dans le film, déterminée directement par EDX, est pratiquement identique à la teneur en Cu introduite dans la solution initiale. Un contrôle précis de la teneur en Cu est donc possible.



**Figurier IV.5.** Images MEB et données EDX de (a) SnS<sub>2</sub> (b) 2 at.%Cu-SnS<sub>2</sub> et (c) 4 %Cu-SnS<sub>2</sub>.

## 5. La dégradation photocatalytique

La variation du taux de photodégradation (%) des colorants MG après contact avec des films minces SnS<sub>2</sub> vierges et SnS<sub>2</sub> dopés au Cu sous irradiation de lumière visible pendant des intervalles de temps réguliers est illustrée à la figure IV.6. Après 10 minutes de contact avec tous les films minces photocatalytiques, les concentrations de MG diminuent constamment et rapidement à mesure que le temps d'irradiation de la lumière visible augmente.

En outre, le fait que l'activité de photodégradation d'un film mince de SnS<sub>2</sub> sans irradiation à la lumière visible était beaucoup plus faible a démontré l'importance de ce facteur dans la dégradation photocatalytique de la solution aqueuse de MG [9]. De plus, en contrastant les résultats, nous pouvons voir que les catalyseurs faits de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu sont plus efficaces que ceux faits de SnS<sub>2</sub> vierge. Il est également important de

souligner que le dopage au Cu a eu une influence significative sur la vitesse de dégradation du colorant MG. Lorsque la concentration de Cu augmente, l'activité photocatalytique augmente également progressivement avec le temps d'irradiation et, après avoir atteint un état stable pour des durées supérieures à 50 minutes, elle continue d'augmenter. Le taux de dégradation s'est avéré être de 58,2, 60,27 et 62,92 % par la photocatalyse utilisant SnS<sub>2</sub>, Cu-SnS<sub>2</sub> 2% et Cu-SnS<sub>2</sub> 4%, respectivement. Ainsi, le SnS<sub>2</sub> dopé au Cu à 4 % synthétisé présente le taux de dégradation le plus élevé de la colorante verte malachite sous lumière visible.

Cette efficacité élevée de photodégradation du SnS<sub>2</sub> dopé peut être attribuée au fait que le dopage au Cu réduit la quantité d'énergie nécessaire aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, comme cela a été mentionné précédemment.

Les ions de dopage ont permis de piéger des électrons et/ou des trous à la surface ou pendant le transfert de charge à l'interface, comme le montrent les résultats, qui indiquent que cette possibilité est due aux différents emplacements du dopant dans le réseau de l'hôte [10]. Il est bien connu que le trou d'un semi-conducteur agit comme un accepteur d'électrons et est chargé positivement, et qu'il agit comme un agent oxydant en absorbant des électrons. L'irradiation de la surface du semi-conducteur SnS<sub>2</sub> produit des trous (catalyseur) [11].

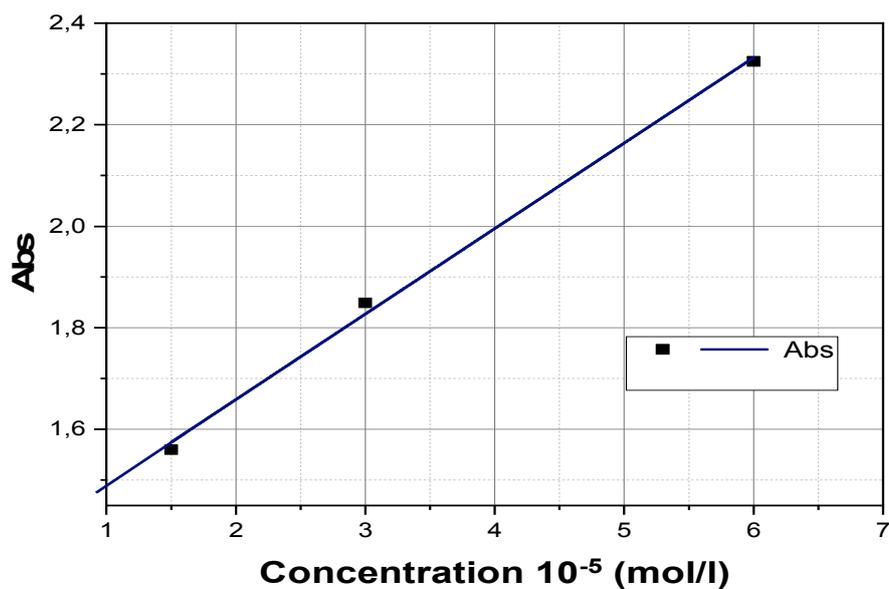


Figure IV.6. La Courbe d'étalonnages.

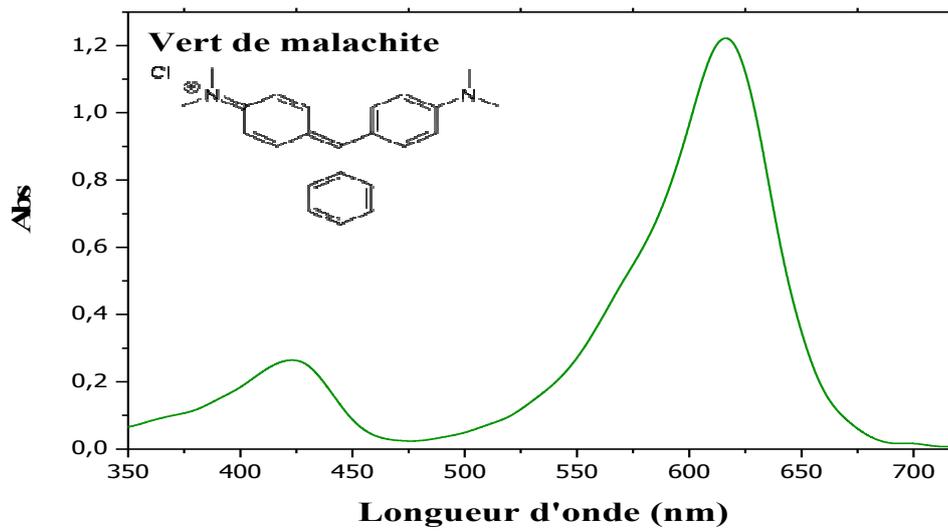
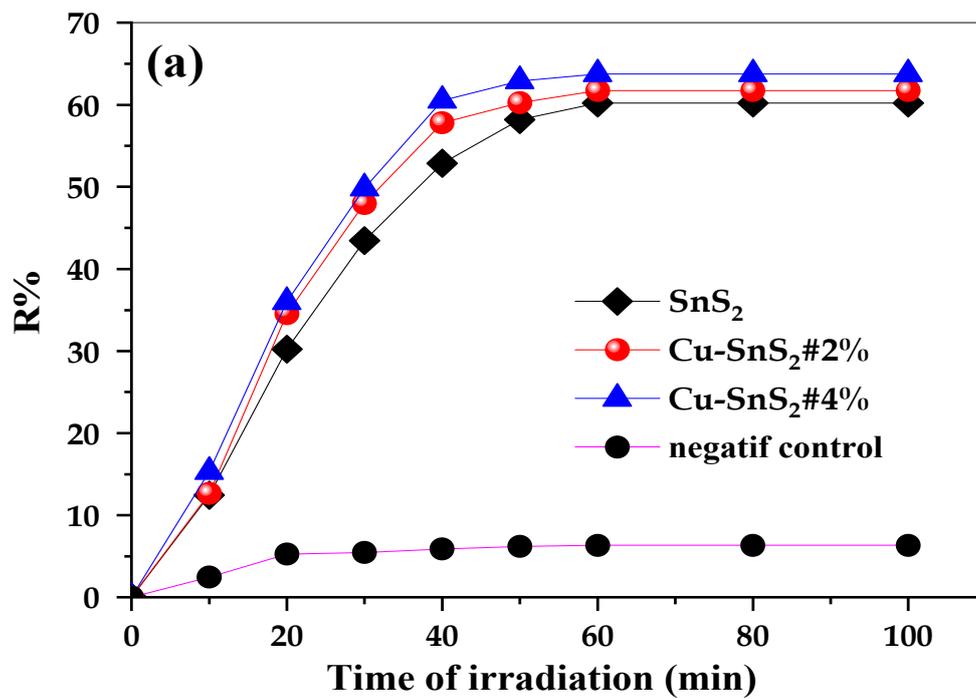


Figure IV.7. L'absorption du vert de malachite.



Figurier IV.8. Dégradation du colorant MG.

## Références

- [1] S.-L. Ou, D.-S. Wu, Y.-C. Fu, S.-P. Liu, R.-H. Horng, L. Liu, Z.-C. Feng, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 700-705.
- [2] A.N.E. Chergui, C. Pflitsch, B. Atakan, *Surfaces and Interfaces* 22 (2021) 100883.
- [3] N. Deshpande, A. Sagade, Y. Gudage, C. Lokhande, R. Sharma, *Journal of alloys and compounds* 436 (2007) 421-426
- [4] D.C. Onwudiwe and C.A. Strydom, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135 (2015) 1080.
- [5] T. Özer, S. Aksay and S. Kose, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 325.
- [6] T. Aswani, B. Babu, V.P. Manjari, R.J. Stella, G.T. Rao, C.R. Krishna and R. Ravikumar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121 (2014) 544.
- [7] K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta and S. Kumar, *Journal of alloys and compounds*, 588 (2014) 681.
- [8] K. Raksha, S. Ananda and N.M. Madegowda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396 (2015) 319.
- [9] J. Tolia, M. Chakraborty, Z. Murthy, *Polish Journal of Chemical Technology* 14 (2012) 16-21.
- [10] D.H. Mohsin, A.M. Juda, M. Mashkour, *Int. J. Eng. Technol* 13 (2013) 34-41.
- [11] A. sadek Kadari, Y. Khane, A.N. Ech-Chergui, A. Popa, D. Silipas, F. Bennabi, A. Zoukel, E. Akyildiz, K. Driss-Khodja, B. Amrani, *Inorganic Chemistry Communications* (2022) 109626.

## Conclusion générale

---

Cette mémoire a exploré l'utilisation de semi-conducteurs à base de chalcopyrite en tant que matériaux photocatalytiques, en se concentrant particulièrement sur les films de SnS<sub>2</sub> non dopés et dopés au Cu, fabriqués à l'aide de la technique de pulvérisation pyrolytique. Les résultats obtenus dans cette étude mettent en lumière les propriétés structurales, compositionnelles et optiques de ces matériaux, ainsi que leur performance photocatalytique.

L'analyse a révélé que les films de SnS<sub>2</sub> non dopés présentaient une croissance dans la phase SnS<sub>2</sub>, avec des plans préférés (101), ce qui indique la formation réussie de films de haute qualité. De plus, les tailles de cristallites des films de SnS<sub>2</sub> non dopés et dopés ont été mesurées entre 29 et 65 nm, ce qui témoigne d'une croissance cristalline maîtrisée lors du processus de synthèse.

La présence des éléments Sn, S et Cu dans les films a été confirmée par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X, validant ainsi la formation de SnS<sub>2</sub> et le dopage réussi au Cu. De plus, l'analyse par spectroscopie infrarouge a identifié un pic caractéristique à 752 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la vibration de la liaison Sn-S, ce qui confirme la présence de SnS<sub>2</sub> dans les films et garantit leur intégrité structurale.

L'étude des propriétés de la bande interdite a révélé que les films de SnS<sub>2</sub> non dopés et dopés présentaient des bandes interdites allant de 2 à 2,22 eV, ce qui indique leur potentiel pour une activité photocatalytique efficace. Remarquablement, le film de SnS<sub>2</sub> dopé au Cu à 4 % a démontré le taux de dégradation le plus élevé pour la colorante verte malachite sous irradiation lumineuse visible, avec des taux de dégradation de 58,2 %, 60,27 % et 62,92 % respectivement pour les films de SnS<sub>2</sub>, Cu-SnS<sub>2</sub> 2 % et Cu-SnS<sub>2</sub> 4 %.

Ces résultats soulignent l'importance des semi-conducteurs à base de chalcopyrite, en particulier du SnS<sub>2</sub> et de ses dérivés dopés au Cu, en tant que matériaux prometteurs pour les applications photocatalytiques. La fabrication réussie de films de SnS<sub>2</sub> avec des tailles de cristallites maîtrisées et des plans préférés démontre leur adaptabilité à diverses applications optoélectroniques et de conversion d'énergie solaire. De plus, la performance photocatalytique améliorée observée dans les films de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu met en évidence l'importance de l'incorporation de dopants pour obtenir une photocatalyse améliorée.

Ce travail contribue à la compréhension des propriétés structurales, compositionnelles et optiques des films de SnS<sub>2</sub>, jetant ainsi les bases pour une exploration plus approfondie de leur potentiel dans les systèmes photocatalytiques et autres technologies émergentes. La synthèse réussie et la caractérisation complète des films de SnS<sub>2</sub> dopés au Cu soulignent leur potentiel pour l'élimination efficace et durable des polluants organiques sous irradiation lumineuse visible. Ces résultats ouvrent la voie au développement de matériaux photocatalytiques avancés qui contribueront à la réduction de la pollution environnementale et à l'avancement des technologies d'énergie renouvelable.

## Résumé

---

Nous présentons la synthèse et la caractérisation approfondie de films minces de SnS<sub>2</sub> dopés à des concentrations différentes de cuivre (2% et 4%). Ces films ont été préparés à l'aide d'une méthode de spray-pyrolyse avec une encre moléculaire transparente, spécifiquement pour l'application de la photodégradation. Nous avons examiné les effets du dopage au cuivre sur les propriétés structurales, chimiques et morphologiques des films minces en utilisant diverses techniques appropriées. Nos résultats indiquent que les films purs de SnS<sub>2</sub> ont été cultivés avec succès dans la phase SnS<sub>2</sub>, avec une préférence pour les plans cristallins (101). La présence des éléments Sn, S et Cu détectée dans l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X confirme la formation de SnS<sub>2</sub> et l'incorporation du dopage au cuivre. De plus, l'analyse par spectroscopie infrarouge vérifie l'existence de liaisons Sn-S dans les films minces de SnS<sub>2</sub> dopés au cuivre.

De plus, nous avons effectué des mesures de la bande interdite sur les films de SnS<sub>2</sub> non dopés et dopés, qui se situaient entre 2 et 2,22 eV. Ces résultats suggèrent que ces films ont un potentiel d'activité photocatalytique efficace. De manière significative, parmi les films synthétisés, le film de SnS<sub>2</sub> dopé au cuivre avec une concentration de 4% a présenté le taux de dégradation le plus élevé pour la colorante verte malachite sous lumière visible. Les taux de dégradation ont été déterminés à 58,2%, 60,27% et 62,92% respectivement pour le film pur de SnS<sub>2</sub>, le film de SnS<sub>2</sub> dopé au cuivre à 2% et le film de SnS<sub>2</sub> dopé au cuivre à 4%.

## Abstract

---

In this study, we present the synthesis and detailed characterization of thin films of SnS<sub>2</sub> doped with different concentrations of copper (2% and 4%). These films were prepared using a spray-pyrolysis method with a clear molecular ink, specifically for the application of photodégradation. We examined the effects of copper doping on the structural, chemical, and morphological properties of the thin films using various appropriate techniques. Our findings indicate that the pure SnS<sub>2</sub> films were successfully grown in the SnS<sub>2</sub> phase, with a preference for the (101) crystal planes. The presence of Sn, S, and Cu elements detected in the energy-dispersive X-ray analysis confirms the formation of SnS<sub>2</sub> and the incorporation of copper doping. Additionally, infrared spectroscopy analysis verifies the existence of Sn-S bonds in the Cu-doped SnS<sub>2</sub> thin films. Furthermore, we conducted band gap measurements on both the undoped and doped SnS<sub>2</sub> films, which ranged from 2 to 2.22 eV. These results suggest that these films have the potential for efficient photocatalytic activity. Significantly, among the synthesized films, the Cu-doped SnS<sub>2</sub> film with a 4% copper concentration exhibited the highest degradation rate for malachite green dye under visible light. The degradation rates were determined to be 58.2%, 60.27%, and 62.92% for the pure SnS<sub>2</sub> film, 2% Cu-doped SnS<sub>2</sub> film, and 4% Cu-doped SnS<sub>2</sub> film, respectively.

## الملخص

في هذه الدراسة، نقدم التوليف والتوصيف التفصيلي للأغشية الرقيقة لمخدر بتركيزات مختلفة من النحاس (2% و4%). تم تحضير هذه الأفلام باستخدام طريقة الانحلال الحراري بالرش بحبر جزيئي واضح، خاصة لتطبيق التحلل الضوئي. قمنا بفحص آثار المنشطات النحاسية على الخصائص التركيبية، الكيميائية، و المورفولوجية للأغشية الرقيقة باستخدام تقنيات مختلفة مناسبة. يشير إلى أن أفلام  $\text{SnS}_2$  النقية قد نمت بنجاح في مرحلة  $\text{SnS}_2$ ، مع وجود تفضيل الطائرات الكريستالية (101). تم اكتشاف وجود عناصر  $\text{Cu}$  و  $\text{S}$ ،  $\text{Sn}$  يؤكد تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة تكوين  $\text{SnS}_2$  ودمج منشطات النحاس. بالإضافة إلى ذلك، يتحقق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من وجود الروابط  $\text{Sn-S}$  في الأغشية الرقيقة المشبعة بالنحاس  $\text{SnS}_2$  علاوة على ذلك، أجرينا قياسات فجوة النطاق في كل من أفلام  $\text{SnS}_2$  غير المخدرة والمخدرة، والتي تراوحت من 2 إلى 2.22 فولت. هذه النتائج تشير إلى أن هذه الأفلام لديها القدرة على فعالية التحفيز الضوئي الفعال بشكل كبير، من بين الأفلام المركبة، فيلم  $\text{SnS}_2$  مخدر بتركيز 4% من النحاس أظهرت أعلى معدل تحلل لصبغة الملكيت الخضراء تحت الضوء المرئي. تم تحديد معدلات التحلل لتكون 58.2%، 60.27%، 62.92% لفيلم  $\text{SnS}_2$  النقي، فيلم  $\text{SnS}_2$  مخدر بتركيز 2% من النحاس، وفيلم  $\text{SnS}_2$  مخدر بتركيز 4% من النحاس، على التوالي.