

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر

Université Mustapha Stambouli Mascara



**Faculté des Sciences Exactes
Département de physique**

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité physique

Intitulée

**Etude des propriétés optiques et électroniques des copolymères
thiophènes benzaldéhydes dopés par des oxydants**

Présentée par : M^{me} BALEH Hinane

Soutenu le : 29/09/2022

Devant le jury :

Président	Pr. YAHIAOUI Ahmed.	Université de Mascara
Examineur	Pr. BENKOUIDER Ali Mustapha	Université de Mascara
Examineur	Pr. BENRABAH Bedhiaf	Université de Tiaret
Examineur	Pr. YANNALAH Khalifa	Université de Tiaret
Encadrant	Pr. DEHBI. Abdelkader	Université de Tiaret
Co-encadrant	Pr. BELFEDAL Abdelkader	Université de Mascara

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

La plus grande partie de ce travail a été effectuée au niveau du laboratoire de recherche Génie Physique de l'université de Tiaret. Ce travail a vu le jour grâce à la contribution de plusieurs personnes auxquelles je suis très reconnaissante, je commence à remercier :

Le Professeur **DEHBI Abdelkader**, doyen de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret pour m'avoir encadré, orienté et faciliter toutes les procédures pour terminer ce travail de thèse. J'ai beaucoup bénéficié de ses connaissances scientifiques. Je tiens à lui témoigner toutes ma gratitude.

Le Professeur **BELFEDAL Abdelkader**, vice-recteur de la Formation Supérieure du Premier et Deuxième Cycle, de la Formation Continue, Des diplômes et de la Formation Supérieure de Graduation de l'université de Mascara, qui a été mon co-encadreur durant cette période, d'avoir été disponible et de m'avoir aider à effectuer les mesures de l'indice de réfraction au niveau de l'université de Mascara.

Le professeur, **YAHIAOUI Ahmed**, doyen de la faculté des sciences exactes de l'université de Mascara, de m'avoir donné la chance de m'inscrire en doctorat au niveau sa faculté mais aussi d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Le Professeur **BENKOUIDER Ali Mustapha** , enseignant à l'université de Mascara d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Le professeur **BENRABBAH Bedhief**, Directeur du laboratoire de recherche Génie physique, pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail et de l'avoir examiné.

Le Professeur **YANALLAH Khalifa** d'avoir accepté de juger ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Le Docteur **BENHAOUA Chahrazed**, Ancienne chef de département de physique de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret pour ses encouragements, ses conseils lors de la réalisation de ce travail. Je la remercie aussi pour son soutien amical.

Je dis un grand merci au Professeur **BELARBI El Habib** pour la réalisation des mesures de la DRX et des propriétés électriques au sein du laboratoire de recherche Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret.

Je remercie également le Docteur **IGUI Kahina**, Docteur à l'université de Bouira, une collègue et amie qui m'a aidé à effectuer les mesures ATG.

Mes remerciements chaleureux vont aussi à tous mes collègues de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret, spécialement aux docteurs **MOUMENE Taqiediène, BENNABI Lamia et DAHO Bouabdellah**, ainsi qu'aux Professeurs **BASSAID Salah, KADARI Ahmed et au vice doyen de la post-graduation de la faculté des sciences exactes de l'université de Mascara**, le Professeur **BOUDJELAL Meftah**, pour leurs aides

Je remercie également **Mme BOUAZZA Asma** pour son aide.

Je voudrais remercier aussi tous les techniciens des laboratoires de recherches et de pédagogie de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret

Merci à tous ...

Résumé :

Dans ce travail un copolymère semi -conducteur a été synthétisé par voie chimique. Le Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) a été synthétisé en solubilisant le benzaldéhyde et le thiophène dans le dichlorométhane à 0°C et en utilisant l'acide sulfurique concentré comme catalyseur. Ensuite, le copolymère a été dopé par trois oxydes métalliques : le dioxyde d'étain (SnO₂), le dioxyde de titane (TiO₂), et l'oxyde de zinc (ZnO). Des composites de 3,7 et 10% de chaque oxyde métalliques ont été préparés. Nos matériaux ont été ensuite caractérisés par spectroscopie Infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), Diffraction aux rayons X (DRX). Les résultats ont montré que le copolymère a bien été dopé par les oxydes métalliques.

La spectroscopie UV/Visible a été utilisée afin de déterminer les propriétés optiques des échantillons. Les valeurs du gap optique diminuent avec l'augmentation du taux de dopage par le SnO₂ et le TiO₂ par contre pour les composites à base de ZnO, la valeur du gap diminue avec le taux de dopage puis augmente pour les composites contenant le plus grand pourcentage de l'oxyde métallique. Ces résultats confirment le caractère semi conducteurs des matériaux synthétisés. Ce résultat a été aussi confirmé par la détermination de la conductivité électrique à 300K dont les valeurs varient entre $3,95 \cdot 10^{-3}$ S/Cm et $8 \cdot 10^{-8}$ S/Cm. Les valeurs de l'indice de réfraction, de l'indice statique et de l'énergie de dispersion ont été déterminées. La valeur de l'indice de réfraction du PBT a été estimée à 3,64.

Le PBT et les composites contenant 10% de chaque oxyde métallique ont été utilisés afin d'étudier leur effet antimicrobien sur deux bactéries : *E. Coli*, *S. Aureus*, et une levure : *C. Albicans*.

L'effet antimicrobien du PBT sur les deux bactéries et la levure s'est manifesté par un petit diamètre d'inhibition. *S. Aureus* s'est avéré sensible à l'oxyde de zinc et très sensible au composite à base du PBT et de ZnO avec des diamètres d'inhibition de 10,06mm et 12,35mm respectivement.

La bactérie de gram négatif était légèrement sensible au PBT mais très résistante envers les oxydes et leurs composites. Par contre le PBT, le SnO₂, le ZnO et leurs composites ont montré un effet antifongique envers le *C. Albicans*.

Mots clé : Semi -conducteur, Poly (benzaldéhyde-co-thiophène), dopé, SnO₂, TiO₂, ZnO, composites, effet antimicrobien.

Abstract

In this work a semiconductor copolymer was synthesized chemically. Poly (benzaldehyde-co-thiophene) was synthesized by dissolving benzaldehyde and thiophene in dichloromethane at 0°C using concentrated sulfuric acid as a catalyst. Then, the copolymer was doped with three metal oxides: tin dioxide (SnO₂), titanium dioxide (TiO₂), and zinc oxide (ZnO). Composites of 3.7 and 10% of each metal oxide were prepared. Our materials were then characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (IRTF), X-ray diffraction (XRD). The results showed that the copolymer was successfully doped by metal oxides.

UV/Visible spectroscopy was used to determine the optical properties of the samples. The values of the optical gap decrease with the increase in the rate of doping by SnO₂ and TiO₂ on the other hand for the composites based on ZnO, the value of the gap decreases with the rate of doping then increases for the composites containing the greatest percentage of metal oxide. These results confirm the semiconductor behavior of the synthesized materials. This result was also confirmed by the determination of the electrical conductivity at 300K, the values of the conductivity were between 3.95×10^{-3} S/cm and 8×10^{-8} S/cm. The values of the refractive index, the static index and the energy of dispersion were determined. The value of the refractive index of PBT was estimated at 3.64.

PBT and composites containing 10% of each metal oxide were used to study their antimicrobial effect on two bacteria: *E. Coli*, *S. Aureus*, and a fungi: *C. Albicans*.

The antimicrobial effect of PBT on both bacteria and fungi was manifested by a small diameter of inhibition. *S. Aureus* was found to be sensitive to zinc oxide and very sensitive to the composite based on PBT and ZnO with inhibition diameters of 10.06 mm and 12.35 mm respectively.

The gram-negative bacteria was slightly sensitive to PBT but very resistant to oxides and their composites. In contrast, PBT, SnO₂, ZnO and their composites showed an antifungal effect against *C. Albicans*.

Key words: Semi-conductor, Poly (benzaldehyde-co-thiophene), doped, SnO₂,TiO₂, ZnO, composites, antimicrobial effect.

ملخص:

في هذا العمل ، تم تصنيع بوليمر مشترك من أشباه النواقل كيميائيًا. تم تصنيع بولي dichlorométhane (benzaldéhyde -Co thiophène) عن طريق إذابة thiophène و benzaldéhyde في benzaldéhyde عند 0 درجة مئوية واستخدام حامض الكبريتيك المركز كمحفز. بعد ذلك ، تمت معالجة البوليمر المشترك بثلاثة أكاسيد فلزية: ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) ، وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، وأكسيد الزنك (ZnO). تم تحضير مركب 3.7 و 10٪ من كل أكسيد فلز. تم بعد ذلك تمييز موادنا بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (IRTF) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، وأظهرت النتائج أن البوليمر المشترك قد تم تخديره بالفعل بواسطة أكاسيد المعادن.

تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية UV/V المرئية لتحديد الخصائص العينية. تتناقص قيم الفجوة الضوئية مع زيادة معدل تعاطي المنشطات بواسطة SnO_2 و TiO_2 من ناحية أخرى بالنسبة للمركبات القائمة على ZnO ، تقل قيمة الفجوة مع معدل تعاطي المنشطات ثم تنخفض للمركبات التي تحتوي على أكبر نسبة أكسيد فلز. تؤكد هذه النتائج طبيعة أشباه النواقل للمواد المركبة. تم تأكيد هذه النتيجة أيضًا من خلال تحديد الموصلية الكهربائية عند 300 كلفن، والتي تتراوح قيمها بين $3.95 \cdot 10^{-3} \text{ S / Cm}$ و $8 \cdot 10^{-8} \text{ S / Cm}$.

تم تحديد قيم معامل الانكسار ، قيم الثوابت المرنة و طاقة التشتت. تم تقدير قيمة معامل الانكسار ل PBT ب 3.64.

تم استخدام PBT والمركبات المحتوية على 10٪ من كل أكسيد فلز لدراسة تأثيرها المضاد للميكروبات على نوعين من البكتيريا E. Coli ، S. Aureus ، والخميرة C. Albicans : تجلى التأثير المضاد للبكتيريا ل PBT على كل من البكتيريا والخميرة من خلال قطر صغير من التثبيط. وجد أن S. Aureus حساسة لأكسيد الزنك وحساسة للغاية للمركب على أساس PBT و ZnO بأقطار تثبيط 10.06 مم و 12.35 مم على التوالي.

كانت البكتيريا سالبة الجرام حساسة قليلاً ل PBT ولكنها شديدة المقاومة للأكاسيد ومركباتها. في المقابل ، أظهرت PBT و SnO_2 و ZnO ومركباتها تأثير مضاد للفطريات ضد C. Albicans. الكلمات الأساسية: أشباه النواقل ، بوليمر ، مخدر ، SnO_2 ، TiO_2 ، ZnO ، تأثير مضاد للميكروبات.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Recherche bibliographique

Tableau .I.1 : La permittivité relative de quelques isolants	12
Tableau I.2 : Le gap des principales familles des polymères conjugués	15

Chapitre II : Matériel et méthodes

Tableau II.1: Propriétés physico chimique du thiophène	37
Tableau II.2 : Propriétés physico chimique du benzaldéhyde.....	38
Tableau II.3 : Propriétés physico chimique du dichlorométhane.....	38
Tableau II.4 : Propriétés physico chimique du méthanol.....	39
Tableau II.5 : Propriétés physico-chimique du ZnO	40
Tableau .II.6: Propriétés physico-chimique du TiO ₂	41
Tableau .II.7: Propriétés physico-chimique du SnO ₂	42
Tableau .II.8 : Composition des échantillons préparés	43

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1.Taille des particules des composites PBT/SnO ₂	71
Tableau III.2. Energie de gap du PBT, PBT/3% SnO ₂ , PBT/7% SnO ₂ , et PBT/10% SnO ₂	73
Tableau III.3. La conductivité électrique à température ambiante et l'énergie d'activation du PBT, PBT/3% SnO ₂ , PBT/7% SnO ₂ , et PBT/10% SnO ₂	74
Tableau III.4 :La taille des particules du PBT et des composites PBT/ 3%ZnO, PBT, PBT/7%ZnO, PBT, PBT/10%ZnO	77
Tableau III .5 .Le gap optique des composites à base de ZnO.....	78
Tableau III.6 :La taille des particules des nanocomposites PBT/TiO ₂	81
Tableau III. 7. Le gap optique des composites PBT/TiO ₂	83
Tableau III.8 :La variation de l'énergie d'activation et de la conductivité des composites à base de TiO ₂	85
Tableau .III.9.Les valeurs de l'indice de réfraction du PBT et des composites à base de SnO ₂ et TiO ₂	88

Tableau .III.10.Les valeurs de l'indice statique, du gap moyen et de l'énergie de dispersion du PBT et des composites à base de SnO ₂ et TiO ₂	91
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Tableau.IV. 1.Diamètres d'inhibition du du : PBT , PBT/10%ZnO et du ZnO testés sur <i>E.Coli</i>	109
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau. .IV.2 : Diamètres d'inhibition du : PBT , PBT/10% TiO ₂ et du TiO ₂ testés sur <i>E.Coli</i>	110
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV.3. Diamètres d'inhibition du du : PBT , PBT/10% SnO ₂ e t du SnO ₂ testés sur <i>E.Coli</i>	110
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV.4. Diamètres d'inhibition du : PBT , PBT/10%ZnO et du ZnO testés sur <i>S .Aureus</i>	111
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV.5 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/10% TiO ₂ et du TiO ₂ testés sur <i>S .Aureus</i>	112
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau. IV.6 : Diamètres d'inhibition du du : PBT , PBT/10%SnO ₂ et du SnO ₂ testés sur <i>S.aureus</i>	113
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV. 7 :Diamètres d'inhibition du :a) PBT, b)PBT/ZnO10% et duc) ZnO testés sur <i>C. Albicans</i>	115
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV.8 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/10%TiO ₂ et du TiO ₂ testés sur <i>C.Albicans</i>	117
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau.IV.9 : Diamètres d'inhibition du du : a)PBT ,b) PBT/10%SnO ₂ et du c)SnO ₂ testés sur <i>C.Albicans</i>	118
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure .I.1 . Structure de bande des matériaux isolants, semi conducteurs et conducteurs.	5
Figure .I.2 :Classification des matériaux selon leur résistivité électrique à 300K	6
Figure. I.3. Schéma des liaisons électroniques pour une jonction PN de semi-conducteurs siliciums (Si). Le dopage N est obtenue par de l'arsenic (As) et le dopage P par du Bohr	8
Figure .I.4. Phénomène d'absorption dans les semi conducteurs.....	8
Figure .I. 5. (a)gap direct, (b)gap indirect dans un semi conducteur	9
Figure .I.6. Le processus d'absorption, d'émission spontanée et stimulée dans un semi conducteur	10
Figure I.7 : L'indice de réfraction d'un matériau	10
Figure .I.8 . Structure chimique des quelques polymères semi conducteurs	13
Figure .I.9 . Diagramme des orbitales moléculaires π selon le degré de polymérisation....	14
Figure .I.10 . Formation d'un polaron puis d'un bipolaron par dopage du poly(thiophène) .	16
Figure .I.11 .Formation des solitons dans le polyacétylène	17
Figure .I.12: Formation du polaron et du bipolaron dans la chaîne du polypyrrole	18
Figure .I.13 : Formation du polaron et du bipolaron dans la chaîne du polyacétylène	18
Figure. I.14.La conductivité des polymères semi conducteurs et des composites conducteurs	19
Figure .I.15: Electroluminescence et photoluminescence dans les polymères conjugués	21
Figure .I. 16 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO	22
Figure .I.17 : Structure cristalline du dioxyde d'étain (SnO ₂)	22
Figure .I.18 : Structures cristallines du dioxyde de titane (TiO ₂).....	23
Figure .I.19: Coupure micrographique d'un dépôt de polypyrrole/Zn sur acier	25
Figure .I.20 : Schéma d'une cellule de l'OLED.....	26
Figure .I.21: Ecran d'un ordinateur portable réalisé par la société SONY	26
Figure .I.22. :a)Forme bâtonnet d'une bactérie, b) structure générale d'une bactérie, c)Forme sphérique	27

Chapitre II : Matériel et méthodes

Figure. II. 1. Structure chimique du thiophène	36
Figure .II.2. Structure chimique du benzaldéhyde	37
Figure .II .3 : Structure chimique du dichlorométhane	38
Figure. II.4 : Structure chimique du méthanol	39
Figure .II.5 : Protocole de synthèse du SnO ₂	41
Figure .II.6 : Protocole de synthèse du Poly(benzaldéhyde-co-thiophène).....	43
Figure II.7: Le potentiel anharmonique et niveau d'énergie	45
Figure II.8 : Les modes d'élongation moléculaire	47
Figure II.9 : Les modes de déformation moléculaire dans le plan	47
Figure II.10 : Les modes de déformation moléculaire \perp au plan	48
Figure. II.11. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (loi de Bragg)	49
Figure .II.12 : Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl	50
Figure II. 13: Transition dans le visible	52
Figure. II. 14: Schéma simplifié d'un impédance-mètre GWInstek 821-LCR-Meter	54
Figure II.15 : Le comportement métallique du matériau	55
Figure II.16: Le comportement du matériau semi- conducteur.....	56
Figure. II. 17 :Schéma simplifié d'un appareil d'ATG	57
Figure. II. 18 : Diagramme d'une analyse thermogravimétrique (ATG	57

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure.III.1. Réaction de synthèse du poly (benzaldéhyde-co thiophène) (PBT).....	60
Figure.III.2 : Spectre infra rouge du Poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)	62
Figure.III.3 : Diffractogramme du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)	63
Figure.III.4 :Spectre UV/visible du (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT).....	64
Figure.III.5. La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour le PBT.....	65
Figure.III.6 : Le logarithme de la conductivité du polymère en fonction de l'inverse de la température.....	66
Figure .III. 7. Analyse thermogravimétrique du PBT	67
Figure .III.8. DTG du PBT.....	68
Figure.III.9.Spectres infra rouges du PBT, PBT/3%SnO ₂ , PBT/7%SnO ₂ et PBT/10%SnO ₂	69
Figure.III.10.Diffractogrammes du PBT,PBT/3%SnO ₂ , PBT/7%SnO ₂ et PBT/10%SnO ₂ .	70

Figure.III.11.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3%SnO ₂ , PBT/7%SnO ₂ et PBT/10%SnO ₂ ...	70
Figure.III.12 :La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie hv pour le PBT, PBT 3%SnO ₂ PBT 7%SnO ₂ , et PBT 10%SnO ₂	72
Figure.III.13. Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température (1000/T) du PBT, PBT/3% SnO ₂ , PBT/7% SnO ₂ , et PBT/10% SnO ₂	73
Figure.III.14. La variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de dioxyde de d'étain	74
Figure.III.15 : Les spectres infra rouge du PBT, PBT /3%ZnO, PBT/7%ZnO et PBT/10%ZnO	75
Figure III.16. Diffractogrammes du PBT, PBT/3%ZnO, PBT, PBT/7%ZnO, PBT, PBT/10%ZnO.....	76
Figure.III.17.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3%ZnO, PBT/7%ZnOet PBT/10%ZnO..	77
Figure.III. 18 :La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour le PBT, PBT/%ZnO, PBT /7%ZnO, et PBT 10%ZnO.....	78
Figure.III.19 : Les Spectres infra rouges du PBT, PBT/TiO ₂ 3% , PBT/TiO ₂ 7%, PBT/TiO ₂ 10	80
Figure.III.20 : Diffractogrammes du PBT, PBT/3% TiO ₂ ,PBT/7% TiO ₂ et PBT/10% TiO ₂	81
Figure.III.21.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3%ZnO, PBT/7%ZnOet PBT/10%ZnO..	82
Figure.III 22 :La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour le PBT, PBT/3% TiO ₂ , PBT/ 7% TiO ₂ , et PBT /10%TiO ₂	79
Figure.III.23. Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température (1000/T) du PBT, PBT/3% TiO ₂ , PBT/7% TiO ₂ , et PBT/10% TiO ₂	83
Figure.III.24 : La variation de l'énergie d'activation en fonction du pourcentage de TiO ₂ ...	81
Figure.III.25 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde Pour le PBT et les composites :PBT/3%SnO ₂ , PBT/7% SnO ₂ et PBT/10%SnO ₂	84
Figure.III.26: La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde Pour le PBT et les composites :PBT/3% TiO ₂ ,PBT/7% TiO ₂ et PBT/10%TiO ₂	85
Figure.III.27: La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et les composites :PBT/ 3%ZnO, PBT/T 7%ZnO et PBT/ 10%ZnO	87
Figure III.28 :La variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage d'oxyde dans les composites	88
Figure.III.29: La variation de $1/(n^2 - 1) = f(\text{photo energy})^2$ du PBT et des composites à base de TiO ₂ et SnO ₂	90

Figure.III.30: La variation de $1/(n^2 - 1) = f(\text{photo energy})^2$ du PBT et des composites à base de TiO ₂ et SnO ₂	90
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Figure IV.1. Paroi bactérienne gram positif et gram négatif.....	97
Figure .IV.2 : Vue microscopique du Staphylococcus aureus	97
Figure. IV.3.Vue microscopique de L' Escherichia Coli	99
Figure .IV.4. Morphologie du Candida albicans	100
Figure IV.5 : Méthode de dilution en milieu liquide.....	101
Figure IV.6. Méthode de dilution en milieu solide	102
Figure. IV.7. Les étapes de réalisation de la méthode de diffusion sur milieu gélosé par les Puits.....	103
Figure IV.8 : Zone d'inhibition d'un disque d'antibiotique.....	104
Figure IV.9 : Préparation des boîtes de pétri.....	107
Figure IV.10 : Des puits réalisés à l'aide d'une pipette pasteur.....	107
Figure IV.11 : Dépôt des échantillons dans les puits à l'aide d'une micropipette.....	107
Figure IV.12 : Diamètre d'inhibition du PBT sur E.Coli.....	108
Figure IV.13 : Diamètre d'inhibition du PBT/SnO ₂ sur E.Coli.....	108
Figure IV.14 :Diamètre d'inhibition du SnO ₂ sur E.Coli	109
Figure. IV.15 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , des oxydes et des composites testés sur E.Coli	110
Figure .IV.16 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/ZnO 10% et du c)ZnO testé sur S.aureus	111
Figure.IV.17 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur S.aureus	112
Figure. IV.18 :Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT, PBT/TiO ₂ 10% du PBT/SnO ₂ 10%,du SnO ₂ et du TiO ₂ testés sur S.aureus	113
Figure .IV.19 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/ZnO 10% et du c)ZnO testé sur C. Albicans.....	114
Figure. IV.20 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur C.Albicans	116
Figure .IV.21 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/TiO ₂ 10% et du c)TiO ₂ testé sur C.Albicans.....	116

Figure. IV .22 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/TiO ₂ 10% et du TiO ₂ testés sur C.Albicans	117
Figure .IV.23 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/TiO ₂ 10% et du c)TiO ₂ testé sur C.Albicans	118
Figure. IV.24 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/SnO ₂ 10% et du SnO ₂ testés sur C.Albicans.....	119

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ATG :	Analyse Thermogravimétrique
DRX :	Diffraction des Rayons X
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital
IRTF :	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
LUMO :	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLED :	(Organic Light-Emitting Diode) Diode Organique Electroluminescente
PCE :	Polymère Conducteur Electrique
PCI :	Polymère Conducteur Ionique
PA :	polyacétylène
PMAP :	poly(4-aminophénol)
PBT :	poly (benzaldéhyde/thiophène)
SnO ₂ :	Dioxyde d'étain
ZnO :	Oxyde de zinc
TiO ₂ :	Dioxyde de titane
σ :	Conductivité électrique (S/m)
ν :	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
E _g :	Energie de la bande interdite (eV)
I :	Courant électrique (A)
R :	Résistance électrique (Ω)
v :	Vitesse de balayage (V/s)
Ah :	Ampère-heure

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1. Introduction	5
I.2.Généralité sur les semi conducteurs	5
I.3. Les types de semi conducteurs.....	6
I.3.1.Les semi conducteurs intrinsèques	6
I.3.2.Les semi conducteurs extrinsèques	6
I.4. Dopage des semi conducteurs	7
I.5. Les propriétés optiques des semi conducteurs	8
I.5.1.Le processus d'absorption	8
I.5.2.Le coefficient d'absorption	9
I.5.3.Le phénomène d'émission.....	10
I.5.4.L'indice de réfraction.....	10
I.6. Les propriétés électriques des semi conducteurs	11
I.6.1.La constante diélectrique d'un semi conducteur.....	11
I.6.2. La conductivité des semi conducteurs.....	12
I.7. Les polymères semi conducteurs π -conjugués.....	12
I.7.1. Définition	12
I.7.2.Historiques	13
I.7.3.La synthèse de polymères semi conducteurs	13
I.7.3.1.Synthèse par voie chimique	13
I.7.3.2.La synthèse par voie électrochimique	13
I.7.4.La structure électronique	14
I.7.5.Le dopage des polymères semi conducteurs	15
I.7.6.Les porteurs de charges dans les polymères π conjugués	17
I.7.7.La conductivité électrique des polymères semi conducteurs	19
I.7.8. Les propriétés optiques des polymères semi conducteurs.....	20
I.7.9.Le dopage par les oxydes métalliques.....	21
L'oxyde de zinc (ZnO	21
Le dioxyde d'étain (SnO ₂	22
Le dioxyde de titane (TiO ₂	23
I.7.10.Application des polymères conducteurs en industrie.....	24

I.7.10.1. Batteries rechargeables organiques	24
I.7.10.2. Protection contre la corrosion	24
I.7.10.3. Diodes photoluminescentes organiques (OLED	25
I.7.10. 4. Cellule photovoltaïques.....	26
I.7.10.5. Blindage électromagnétique.....	26
I.8. Activité antimicrobienne	26
Références bibliographiques	

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1. Les produits utilisés	36
II.1.1. Le thiophène	36
II.1.2. Le benzaldéhyde	37
II.1.3. Le dichlorométhane	38
II.1.4. Le méthanol.....	39
II.1.5. L'oxyde de zinc (ZnO.....	39
II.1.6. Le dioxyde de titane (TiO ₂	40
II.1.7. Le dioxyde d'étain (SnO ₂	41
II.2. Synthèse du copolymère.....	42
II.3. Préparation des composites	43
II.4. Les techniques de caractérisation	44
II.4.1. La spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
II.4.1.1 Historique	44
II.4.1.2. Principe.....	44
II.4.1.3 Interprétation d'un spectre moyen infrarouge	46
II.4.1.4. Modes de vibration moléculaires.....	46
II.4.2. La diffraction aux rayons X(DRX	48
II.4.2.1. Principe de la DRX	48
II.4.3. Spectroscopie UV/visible	50
II.4.3.1. Principe.....	50
II.4.3.2. La loi de Beer Lambert.....	50
II.4.3.3. Les types de transitions électroniques	51
II.4.3.4. Détermination du gap	52
II.4.4. Mesure diélectriques	53
II.4.4.1. Appareillage.....	53
II.4.4.2. La conductivité électrique	54

II.4.4.3.Échelle de conductivité à température ambiante	54
II.4.4 4. Évolution de la conductivité en fonction de la température	55
II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG	56

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène	60
III.1.1 .Synthèse du copolymère	60
III.1.2.Caractérisation du Poly (benzaldéhyde-co- thiophène) (PBT).....	61
III.1.2.1.Caractérisation par spectroscopie ifra rouge (IRTF).....	61
III.1.2.2. Caractérisation par Diffraction aux rayons X	62
III.1.2.3. Caractérisation du PBT par spectroscopie UV/Visible	63
Le spectre d'absorption	63
Détermination du gap du polymère	64
III.1.2.4 : Détermination des propriétés électriques du polymère.....	65
III.1.2.5.Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG	67
III.2.Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par le dioxyde d'étain (PBT/SnO ₂ composites).....	68
III.2.1.Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IRTF).....	68
III.2.2.Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)	69
III.2.3.Caractérisation par spectroscopie UV/Visible	71
Les spectres d'absorption	72
Détermination du gap des composites.....	72
III.2.4.Détermination des propriétés électriques	73
III.3.Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par l'oxyde de zinc (PBT/ZnO composites)	75
III.3.1.Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IRTF).....	76
III.3.2.Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)	76
III.3.3.Caractérisation par spectroscopie UV/Visible	77
Les spectres d'absorption	77
Détermination du gap optique des composites	78
III.4.Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par Le dioxyde d'étain (PBT/TiO ₂ composites).....	79
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge rouge(IRTF)	79

III.4.2.Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)	80
III.4.3.Caractérisation par spectroscopie UV/Visible	82
Les spectres d'absorption	82
Détermination du gap des composites.....	82
III.4.4.Détermination des propriétés électriques	83
III.5.Détermination de l'indice de réfraction du copolymère et des composites	86
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Etude de l'activité antimicrobienne

IV. 1 .Introduction	96
IV.2.Généralités sur les microorganismes.....	96
IV.2.1.Les bactéries	96
IV.2.2.Les levures	99
IV.3.Les méthodes utilisées pour évaluer l'activité antimicrobienne	101
IV.3.1.Les méthodes de dilution.....	101
IV.3.2.Les méthodes de diffusion.....	102
IV.4.Recherches sur l'activité antimicrobienne des polymères semi conducteurs	104
IV.5.Matériel et méthodes	105
IV.5.1.Protocole expérimental.....	106
IV. 5.2. Résultats et discussions	108
IV5.2.1.Résultats sur <i>E.Coli</i>	108
IV.5.2.4.2.Résultats sur <i>S.Aureus</i>	111
IV.5.2.3. résultats sur <i>Candida Albicans</i>	114
Conclusion générale	122

A red oval with a white border and a slight gradient, centered on a white background. Inside the oval, the text "INTRODUCTION GENERALE" is written in a bold, red, italicized serif font.

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction Générale

I.1. Introduction:

Les polymères sont des macromolécules très largement utilisées en industrie (emballage alimentaires, emballage de produits pétroliers, l'encapsulation des médicaments ...etc).

Cependant leur caractère isolant a limité certaines de leurs applications surtout dans les domaines électriques ou électroniques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques.

C'est en 1977 que Heeger, Marc Diarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs (Prix Nobel de la chimie en 2000) ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait avoir un comportement semi-conducteur [1]. Depuis, plusieurs polymères semi conducteurs ont été découverts.

Les polymères conducteurs sont des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Ils ont la particularité de posséder des électrons π conjugués qui sont délocalisés le long de la chaîne polymérique. La conduction dans ces matériaux organique se fait par des porteurs de charges appelés polaron, bipolarons ou soliton, contrairement aux semi conducteurs inorganique ou le phénomène de conduction se fait par saut de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction [2].

Leurs avantages tels que leur faible densité, la facilité de leur mise en œuvre et leurs bonnes propriétés mécaniques ainsi que leurs capacité de passer réversiblement d'un état conducteur à un état isolant leur ont permis d'être utilisés dans plusieurs applications comme les appareils électroluminescents ,ou encore en photonique et en optoélectrique .Ils sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion, le blindage électromagnétique, les batteries rechargeables et dans la fabrication des diodes photoluminescentes organiques.

Depuis quelques années, plusieurs travaux ont porté sur la synthèse de polymères semi conducteurs à partir de monomères aromatiques ou hétérocycliques comme la polyaniline, le polypyrrole ou le polythiophène. Les propriétés structurales, optiques et électriques de ces polymères ont été étudiées [3].

Les oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont des semi conducteurs à large bande interdite. Ils sont largement utilisés dans les

Introduction Générale

panneaux photovoltaïques, les capteurs de gaz, les panneaux d'affichage ou encore en photocatalyse [4,5].

L'amélioration des propriétés optiques et électriques des polymères semi conducteurs en les dopants par des oxydes métalliques a fait l'objet de plusieurs études. Dans la plupart des cas le dopage de ces polymères par ces oxydants améliore les propriétés optiques en diminuant la largeur de la bande interdite (gap optique) et les propriétés électriques en augmentant la conductivité électrique [6,7].

Dans des études récentes il a été reporté que des composites à base de polymères semi conducteurs et d'oxydes métalliques possédaient une activité biologique. Il a été démontré par Ma, G que des composites à base de polythiophène et du l'oxyde de zinc était très actifs envers des bactéries et une levure. Des résultats similaires ont été trouvé par d'autres auteurs où des souches bactériennes étaient très sensibles envers des composites à base de polymères conducteurs et d'oxyde métallique [8].

La synthèse de copolymère à base de thiophène et de dérivés du benzaldéhyde est l'un des objectifs de notre équipe de recherche dirigée par le Professeur DEHBLA. au sein du laboratoire de recherche génie physique de l'université de Tiaret. Effectivement, un nouveau copolymère à base du para-méthoxybenzaldéhyde et du thiophène a été préparé par synthèse chimique par Daho et ce dernier a été dopés par oxydoréduction avec le I_2 et le $FeCl_3$. Les résultats de son étude ont confirmé le caractère semi conducteur du copolymère et il aussi prouvé que le dopage améliore les propriétés optiques et électriques de ce polymère [9].

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à la synthèse par voie chimique d'un copolymère semi conducteur en utilisant le benzaldéhyde et le thiophène comme monomères. Ensuite des composites à base du copolymère obtenu seront préparés avec trois oxydes métalliques : le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc à différents pourcentages.

L'étude de ces matériaux sera faite sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Ils seront caractérisés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction aux Rayons X (DRX) , par spectroscopie UV/Visible. La mesure des propriétés électriques sera aussi effectuée. L'indice de réfraction, l'indice statique et l'énergie de dispersion seront aussi estimés.

Introduction Générale

Afin d'évaluer l'activité antimicrobienne du polymère semi-conducteur et des composites, deux bactéries et une levure seront choisies : *Staphylococcus Aureus* (*S. Aureus*), *Escherichia Coli* (*E. Coli*) et *Candida Albicans* (*C. Albicans*). Les résultats de cette étude seront discutés en détail.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une recherche bibliographique, le point est fait sur les semi-conducteurs, particulièrement sur les polymères semi-conducteurs, leurs mécanismes de conduction, leurs dopages ainsi que leurs domaines d'applications.

Dans le deuxième chapitre la méthode de synthèse du poly(benzaldéhyde-co-thiophène) et son dopage par les trois oxydes seront décrits. La description des techniques de caractérisation sera aussi donnée dans cette partie du manuscrit.

Le chapitre trois est consacré à la discussion et l'interprétation scientifique des résultats obtenus.

Dans le chapitre quatre, les résultats de l'activité antimicrobienne des matériaux sur les bactéries de gram positif et gram négatif ainsi que sur la levure seront discutés.

Nous terminerons cette thèse par une conclusion générale où un bilan des résultats obtenus lors du travail expérimental seront donnés.

Introduction Générale

Références bibliographiques

[1] : Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacétylène,(CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.

[2]: Fall, S. (2013). *Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).

[3] : Kaneto, K., Yoshino, K., & Inuishi, Y. (1982). Electrical properties of conducting polymer, poly-thiophene, prepared by electrochemical polymerization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21(9A), L567.

[4]: Tu, W., Guo, W., Hu, J., He, H., Li, H., Li, Z., ... & Zou, Z. (2020). State-of-the-art advancements of crystal facet-exposed photocatalysts beyond TiO₂: Design and dependent performance for solar energy conversion and environment applications. *Materials Today*, 33, 75-86.

[5]: Gu, X., Li, C., Yuan, S., Ma, M., Qiang, Y., & Zhu, J. (2016). ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis. *Nanotechnology*, 27(40), 402001.

[6]: Bassaid, S., Benhaoua, C., Taleb, M., Sahli, M., & Dehbi, A. (2021). Physical and Chemical Properties of Composites Based on Polythiophene and Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalysis. *Polymer Science, Series B*, 63(3), 291-303.

[7]: Alouche, B., Yahiaoui, A., Dehbi, A., & Hachemaoui, A. (2021). Investigation of Structural and Optical Properties of Conductive Polymer Doped with Tin Oxide via in Situ Polymerization. *Polymer Science, Series A*, 63(6), 865-871.

[8] : Ma, G., Liang, X., Li, L., Qiao, R., Jiang, D., Ding, Y., & Chen, H. (2014). Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties. *Chemosphere*, 100, 146-151.

[9] : Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I
2. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664

CHAPITRE I :

Etude Bibliographique

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction

La nécessité de contrôler des courants électriques a entraîné ces dernières années d'énormes progrès dans la fabrication des composants de l'électronique. Ses propriétés font du semi-conducteur un matériau incontournable dans l'électronique d'aujourd'hui.

Dans ce chapitre bibliographique, nous présenterons brièvement des généralités sur les semi-conducteur, leurs propriétés optiques et électriques ainsi que leurs méthodes de synthèse notamment celle des polymères semi-conducteurs qui sont notre objectif d'étude.

I.2. Généralité sur les semi-conducteurs

De manière générale un semi-conducteur est un matériau électriquement intermédiaire entre un matériau isolant et un matériau conducteur.

Selon la théorie des bandes, dans un semi-conducteur, la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap (bande interdite) plus faible, compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Dans un isolant, la largeur de la bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction [1].

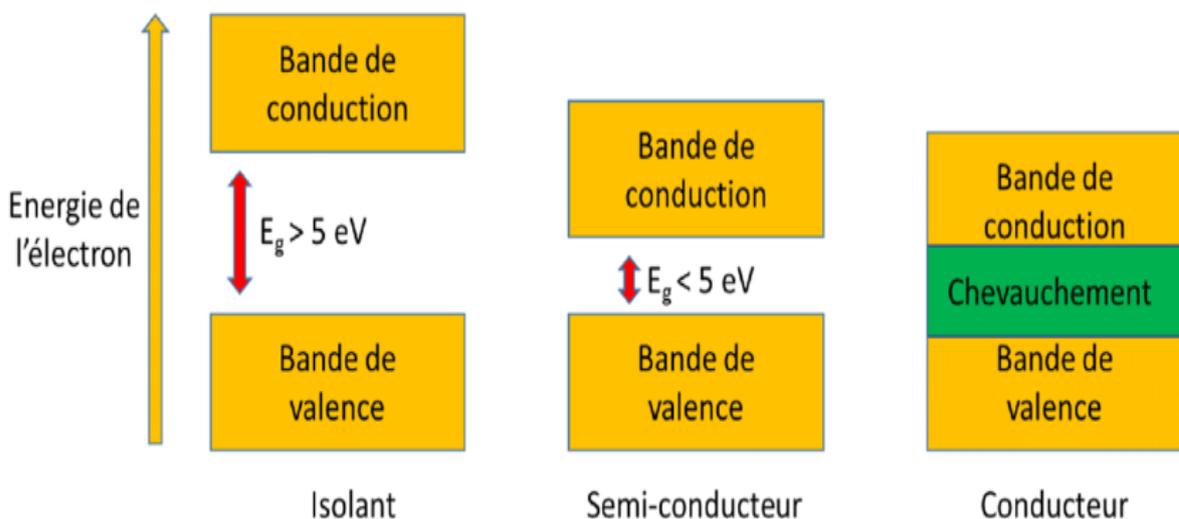


Figure .I.1 : Structure de bande des matériaux isolants, semi conducteurs et conducteurs

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants avec une conductivité $\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$ (diamant 10^{-14} S/cm), les semi-conducteurs avec une

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

conductivité variant entre $10^{-8} S/cm < \sigma < 10^3 S/cm$ (silicium $10^{-5} S/cm$ à $10^3 S/cm$) et comme conducteurs tels que la conductivité est supérieure à $10^3 S/cm < \sigma$ (argent $10^6 S/cm$)

Les propriétés électriques des semi conducteurs peuvent être modifiées en variant la température ou en dopant ces matériaux [2,3].

La figure I.2 représente la valeur des résistivités à température ambiante de quelques matériaux

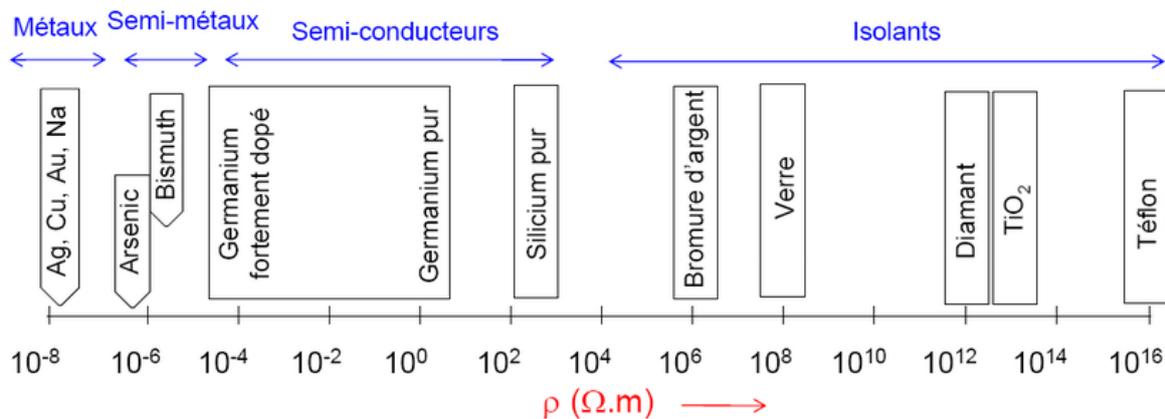


Figure .I.2 : Classification des matériaux selon leur résistivité électrique à 300K [4]

I.3. Les types de semi conducteurs

I.3.1. Les semi conducteurs intrinsèques

Ce sont des matériaux qui se comportent comme des isolants à de très basses températures et leur conductivité augmente avec l'augmentation de celle-ci. Ils sont très purs, bien cristallisés, présentant un réseau cristallin parfaitement périodique avec un taux d'impuretés très faible. Le semi-conducteur est un matériau intrinsèque si le nombre d'électrons, n , dans la bande de conduction est égal au nombre de trous, p , dans la bande de valence [5].

I.3.2. Les semi conducteurs extrinsèques

Lorsqu'on ajoute des impuretés spécifiques à un semi conducteur intrinsèque tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, le matériau devient un semi conducteur extrinsèque. Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semi-conducteur est appelé de type

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

n, soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur est appelé de type p [6]. Ce dopage confère au nouveau matériau des propriétés électriques adaptées aux applications désirées (cellule solaire, catalyse, capteurs de NO₂ à basse température...etc) [7-9].

I.4. Dopage des semi conducteurs

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont remplacer certains atomes du matériau initial et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes du matériau dopant sont appelés impuretés et leur nombre reste négligeable devant celui des atomes du matériau initial.

Il existe deux types de dopage, le dopage de type N qui consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés, et le dopage de type P qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Le type du dopage dépend de la position de l'atome dopant par rapport au semi conducteur initial dans le tableau périodique.

Atomes donneurs et accepteurs

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.

- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.

- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N [10]. La figure I.3 explique clairement ces phénomènes.

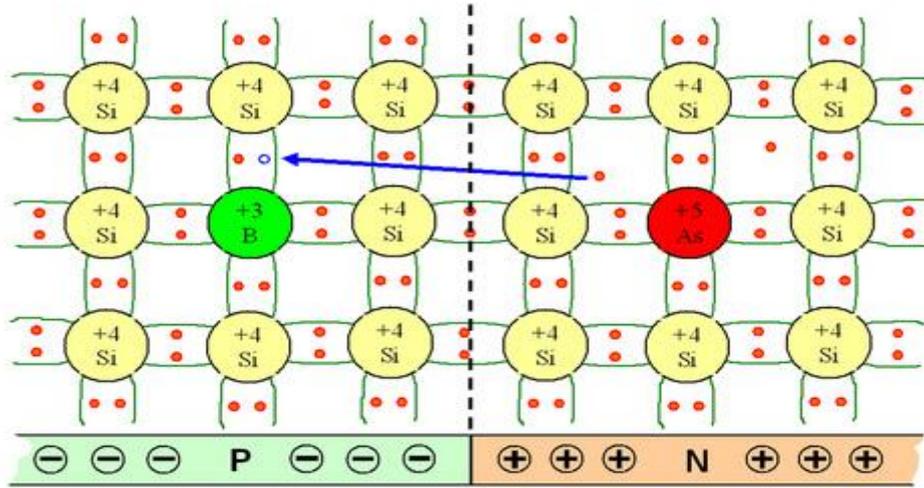


Figure. I.3: Schéma des liaisons électroniques pour une jonction PN de semi-conducteur silicium (Si). Le dopage N est obtenue par de l'arsenic (As) et le dopage P par du Bohr

I.5. Les propriétés optiques des semi conducteurs

L'étude des propriétés optiques sont des caractéristiques de l'interaction du matériau semi conducteur et du rayonnement électromagnétique (l'absorption, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission) qui est utilisée comme moyen de mesure de certaines valeurs spécifiques telles que le gap énergétique (seuil d'absorption), les distributions des niveaux d'impuretés etc.

I.5.1.Le processus d'absorption :

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un semi conducteur provoque le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [11].

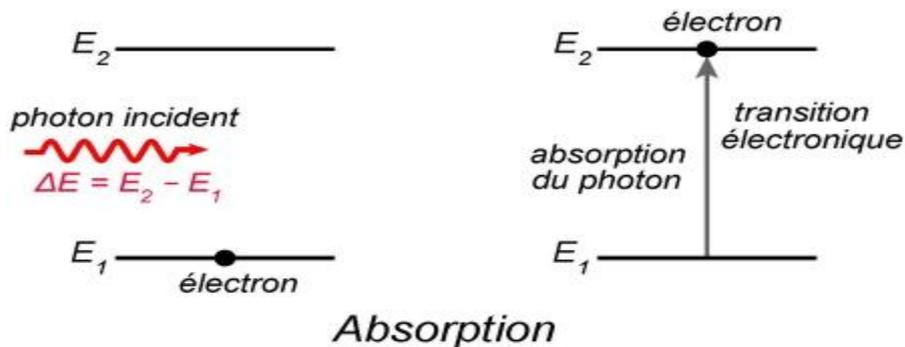


Figure .I.4. Phénomène d'absorption dans les semi conducteurs

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Lorsque la transition entre la bande de valence et la bande de conduction se fait verticalement, elle coïncide avec le vecteur d'onde k , il s'agit d'un gap direct. (Figure. I.5.a) Pendant une transition indirecte (gap indirect), la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un vecteur d'onde k . (Figure. I.5.b).

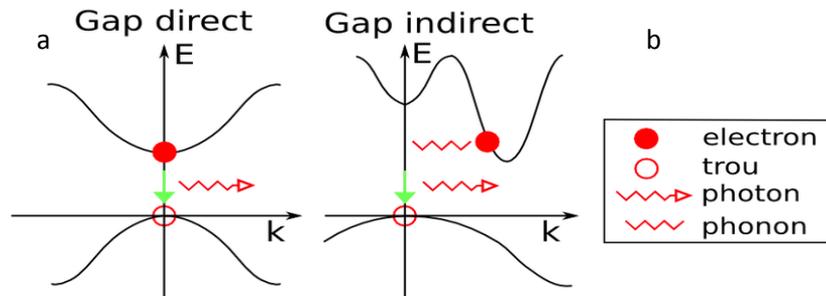


Figure I. 5. (a)gap direct, (b)gap indirect dans un semi conducteur

Dans le gap indirect, le processus d'absorption fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [12].

I.5.2.Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est un paramètre qui traduit l'interaction entre les photons et les électrons, il dépend du nombre de photon absorbé, de l'épaisseur du matériau, de l'intensité et de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident.

$$I = I_0 e^{(-\alpha z)} \quad \text{(Equation I.1)}$$

Où :

α : le coefficient d'absorption du semi-conducteur

I_0 :L'intensité du faisceau incident

Z : la profondeur

Dans le gap direct, le coefficient d'absorption des photons d'énergie est supérieur au gap, il est donné par l'équation suivante :

$$\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^2 \quad \text{(Equation I.2)}$$

Où : A^* est une constante.

Dans les semi conducteur à gap indirect, le coefficient d'absorption relatif à l'absorption d'un phonon d'énergie E_{ph} s'écrit comme suit :

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^2}{(e^{\frac{E_{ph}}{kt}} - 1)} \quad \text{(Equation I.3)}$$

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.5.3. Le phénomène d'émission

C'est un phénomène inverse à l'absorption, il se produit lorsqu'un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou dans la bande de valence pour donner un photon. Lorsque l'électron retombe spontanément de la bande de conduction vers la bande de valence alors l'émission est dite spontanée. Si l'électron absorbe un photon pour passer de la bande de conduction vers la bande de valence, dans ce cas l'émission est dite stimulée. (Figure I.6)

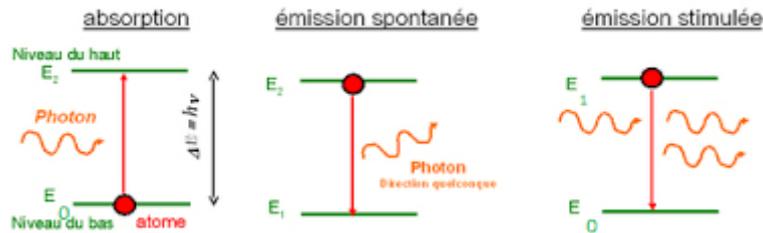


Figure .I.6. Le processus d'absorption, d'émission spontanée et stimulée dans un semi conducteur

I.5.4. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction « n » d'une substance est une caractéristique physique d'un matériau qui est une notion importante de l'optique.

Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuses par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Le processus est représenté dans la figure. I.7.

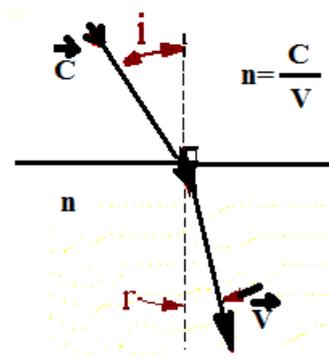


Figure I.7 : L'indice de réfraction d'un matériau

Il dépend de la structure cristalline du matériau qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. Il est généralement lié au gap énergétique. Plus le gap est grand plus l'indice est petit. En électromagnétisme, l'indice de

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

réfraction se définit à partir de la constante diélectrique, substance isolante capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique caractérisée par sa permittivité ou sa constante diélectrique pouvant prendre des valeurs complexes dans des milieux absorbants.[13]

I.6. Les propriétés électriques des semi conducteurs :

Un matériau diélectrique est un matériau qui ne contient pas de charges électriques qui se déplacent sur des grandes distances (de façon macroscopique). Donc il s'agit d'isolant électrique.

Il existe plusieurs isolants électriques, on compte parmi eux le verre, le plastique ...etc. Cependant les atomes qui constituent ces matériaux possèdent des dipôles électrostatiques qui peuvent interagir avec un champ électrique.[13 , 14]

Cette interaction se traduit par une polarisation liée à ce champ électrique, par la susceptibilité électrique :

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (\text{Equation I.4})$$

Où :

χ :est la susceptibilité électrique, c'est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique.

\vec{P} : est la polarisation du diélectrique.

\vec{E} est le champ électrique.

I.6.1.La constante diélectrique d'un semi conducteur

La constante diélectrique est la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Sa valeur est élevée lorsque le matériau s'oppose au passage du courant électrique. Généralement, on parle de la constante diélectrique relative.

$$\xi_r = \frac{\xi}{\xi_0} \quad (\text{Equation I.5})$$

C'est à dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle de la constante diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8,85.10^{-12}\text{F/m}$).

La constante diélectrique est aussi appelé la permittivité relative. Ces valeurs peuvent varier en fonction de la fréquence et de la température.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Tableau .I.1 : La permittivité relative de quelques isolants

Isolant	Permittivité relative
Air sec	1
Caoutchouc	4
Mica	6
Papier	2

Sous l'effet d'un champ électrique externe, les semi conducteurs deviennent des matériaux diélectriques car ils sont polarisables.

I.6.2. La conductivité des semi conducteurs

Les propriétés électriques d'un matériau dépendent des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande.

Sous l'effet d'un champ électrique, l'électron possède une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Donc si une bande d'énergie est complètement vide ou pleine il n'y aura pas de déplacement d'électron, donc il ne se formera pas un courant électrique, c'est le cas de l'isolant. Pour que l'électron se déplace, il faut que la bande de valence ne soit pas complètement pleine ou vide. .

I.7. Les polymères semi conducteurs π -conjugués

I.7.1. Définition

De manière générale un polymère est une substance constituée par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation.

Dans le cas du polymère π -conjugué, l'alternance des liaisons simples et doubles tout au long de la chaîne principale permet l'établissement d'un réseau délocalisé (super orbitale) responsable de la conduction électronique. Il s'agit donc des semi-conducteurs organiques.[13]

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.7.2.Historiques :

Les polymères conducteurs conjugués font l'objet de recherches approfondies depuis les travaux de Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa en 1977, lauréats du prix Nobel de chimie en 2000. Par leurs travaux sur le poly(acétylène), ils ont montré qu'après certaines modifications, un polymère pouvait devenir conducteur [2,15]. Pour cela il doit être conjugué, de plus dopé. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} [2].

Cependant, la faible stabilité thermique du polyacétylène a limité son application dans plusieurs domaines. De ce fait plusieurs chercheurs se sont orientés vers d'autres polymères qui possèdent une meilleure stabilité thermique tels que le polypyrrole, la polyaniline ou encore les polythiophène.[16, 17, 18]

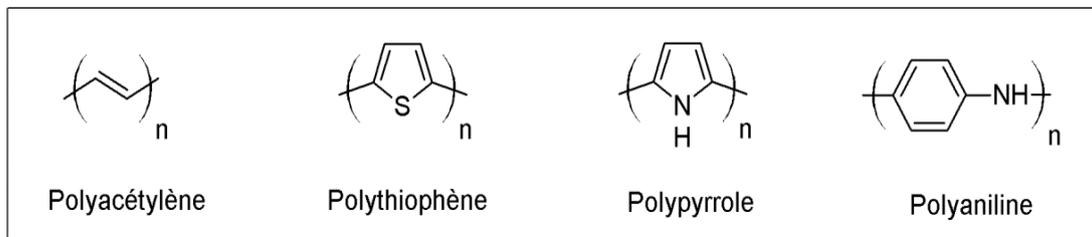


Figure .I.8 : Structure chimique des quelques polymères semi conducteurs

I.7.3.La synthèse de polymères semi conducteurs

Les polymères semi conducteurs sont synthétisés par voie chimique ou électrochimiques et cette dernière est la méthode la plus utilisée.[19]

I.7.3.1.Synthèse par voie chimique

Cette synthèse est réalisée en présence d'un catalyseur fortement réducteur. La structure et les propriétés du composé obtenu dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité.

Il existe un grand nombre de polymères semi conducteurs synthétisés par voie chimique, on cite par exemple : le polypyrrole et ses dérivés, la polyaniline et le polythiophène [20]

I.7.3.2.La synthèse par voie électrochimique

Cette méthode de synthèse est très utilisée ces dernières années et considérée comme méthode satisfaisante.[21]

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.7.4. La structure électronique

Les niveaux des orbitales moléculaires d'une macromolécule dépendent de sa longueur de conjugaison, (unité de répétition de base). La Figure I. 9[22] montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals* : niveaux de plus haute énergie occupé) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals* : niveaux de plus basse énergie inoccupé) d'un système en fonction de **n** (degrés de polymérisation).

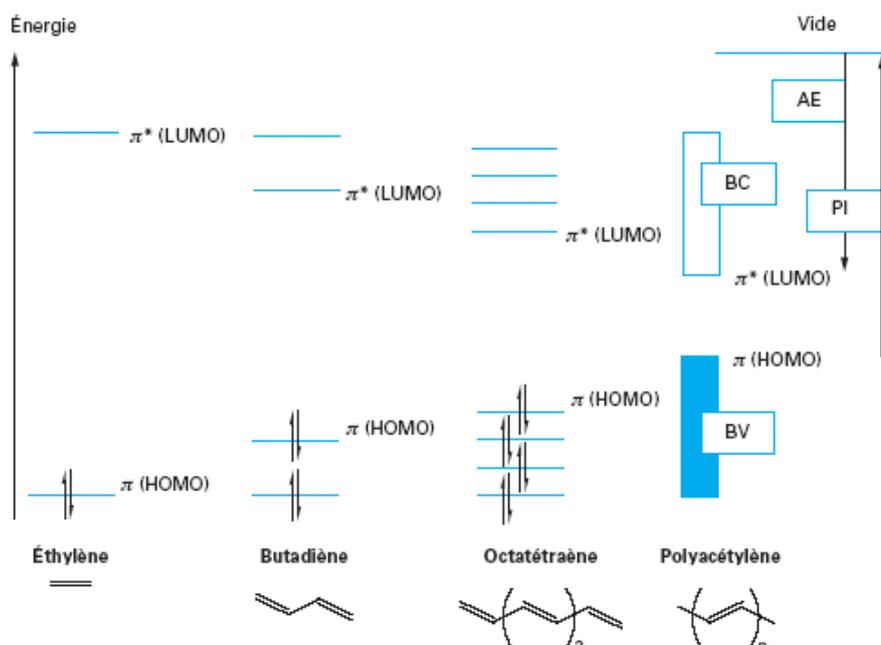


Figure .I.9 : Diagramme des orbitales moléculaires π selon le degré de polymérisation

Ainsi lorsque **n** devient grand (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergies. D'une suite discrète de niveaux, on passe à une situation où les niveaux sont regroupés en deux bandes, au sein desquelles ils constituent un quasi-continuum :

- la **bande de valence** (BV) regroupe les états HOMO : elle est pleine à température nulle.
- la **bande de conduction** (BC) regroupe les états LUMO : elle est vide à température nulle.

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite « **gap** », elle est caractérisée par sa largeur E_g . Il n'y a pas de niveau permis dans cette bande. Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO). Dans un système insaturé, ces

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

deux bandes HO et BV sont des orbitales liantes π et antiliantes π^* . Il s'agit donc de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [22].

La plupart des polymères conjugués se situent à la « frontière » entre les semi-conducteurs et les isolants (à l'exception de ceux modifiés pour obtenir de faibles gaps) [23], ils possèdent un gap de quelques eV. Dans le Tableau I-2, les gaps des polymères conjugués les plus étudiés ou utilisés sont indiqués.

Tableau I.2 : Le gap des principales familles des polymères conjugués.

Polymère conjugué	Gap (eV)	Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1,4-1,5 ^{14, 15}	PPP	2,7 ^{16, 17}
PANI-EB	1,4 ^{18, 19}	PPV	2,5-2,7 ¹⁹⁻²¹
PANI-PNGB	1,8-2,0 ^{18, 19}	PPy	3,2 ²²
PT	2,0-2,1 ^{23, 24}	PANI-LEB	3,8 ^{18, 19}

Le transport du courant dans les polymères π conjugués :

Les polymères conducteurs organiques possèdent tous des électrons π conjugués le long de la chaîne polymérique. Cependant, le mécanisme de conduction est très difficile à comprendre. Ces propriétés dépendent de sa structure. Pour cela, la meilleure approche pour ce phénomène est la théorie des bandes.[23]

Depuis les années 1980, les polarons et les bipolarons sont utilisés pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères conducteurs. [25]

Le polaron est un radical cation qui est partiellement délocalisé sur quelques pigments polymériques. Il se forme lorsqu'on retire un électron du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué. Le niveau d'énergie de ce polaron représente une orbitale liante déstabilisée et possède une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence à l'intérieure de la bande interdite.

Si un autre électron se retire du polymère : soit il est retiré d'un autre segment qui n'était pas déjà oxydé, soit il est retiré du même segment oxydé pour former un dication qui va porter le nom de bipolarons.[25]

I.7.5.Le dopage des polymères semi conducteurs

Bien que les phénomènes soient différents dans les matériaux inorganiques, le dopage est une introduction de charges sur la chaîne polymérique pour obtenir une bonne conduction.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Généralement le dopage des polymères conducteurs est une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes polymériques conjuguées. Ainsi la conductivité augmente à des valeurs proches de celles des métaux.

Le dopage rédox peut être de type p ou de type n qui correspondent à une oxydation ou à une réduction, en transformant la chaîne en polycation ou polyanion. Ce dopage peut se faire chimiquement, ou électrochimiquement, accompagné d'une source de contre ions.

Lorsqu'on ajoute une charge (en faible concentration) à un métal, le dopage se fait par substitution d'un atome initial par un atome du matériau dopant qui entraîne une légère déformation du réseau cristallin alors que lorsqu'on ajoute une charge dans un polymère, celle-ci provoque une déformation de la chaîne polymérique.

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques la structure de bande est conservée car ça consiste à introduire un électron ou un trou dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. Alors que dans les semi conducteurs organiques le changement de conformation de la chaîne engendre une modification du recouvrement orbitalaire. L'ajout de charge fait apparaître des états localisés dans le gap accompagné d'un remaniement des bandes de valences et de conduction (Figure.I.10). Lorsque le taux de dopage augmente, ces états discrets créés dans le gap peuvent alors également former des bandes caractéristiques de la délocalisation des porteurs de charge.[13]

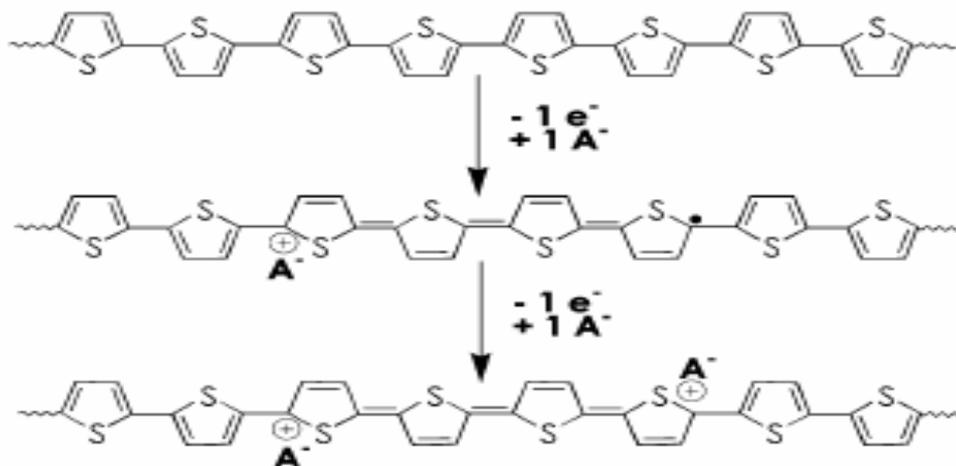


Figure .I.10 : Formation d'un polaron puis d'un bipolaron par dopage du poly(thiophène)[26]

L'interaction entre les charges du matériau dopant et les électrons π provoquent une déformation des chaînes polymériques qui modifie le transport de charge ; il s'agit du couplage électron-phonon. Ce phénomène de transport électronique dans une chaîne

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

polymérique est très difficile à modéliser car l'introduction d'une charge modifie la structure énergétique du polymère qui influe sur la distribution des charges le long de la chaîne [25].

I.7.6. Les porteurs de charges dans les polymères π conjugués

Lors du dopage des polymères π -conjugués, l'introduction des atomes modifie légèrement la position des atomes. Cette modification forme des îlots de charge électriques appelés solitons, polarons ou bipolarons. Ils se forment près des atomes dopant et leur taille augmente avec l'augmentation du taux de dopage.

Ils se classent en deux types :

- Les solitons
- Les polarons/bipolarons

Le soliton :

Cette quasi particule apparaît lors du dopage de systèmes à l'état fondamental dégénéré comme le cas du polyacétyle. Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons.

Le soliton chargé porte une charge $\pm e$ mais de spin nul. (Figure. I.11)

Les solitons provoquent l'apparition d'un état électronique dans la bande interdite. Lorsqu'on augmente le taux de dopage, il y a formation d'une bande de solitons. Ces derniers assurent le transport électrique.

Les solitons ne s'associent pas lors de l'augmentation de leur nombre avec l'accroissement du taux de dopage. [26]

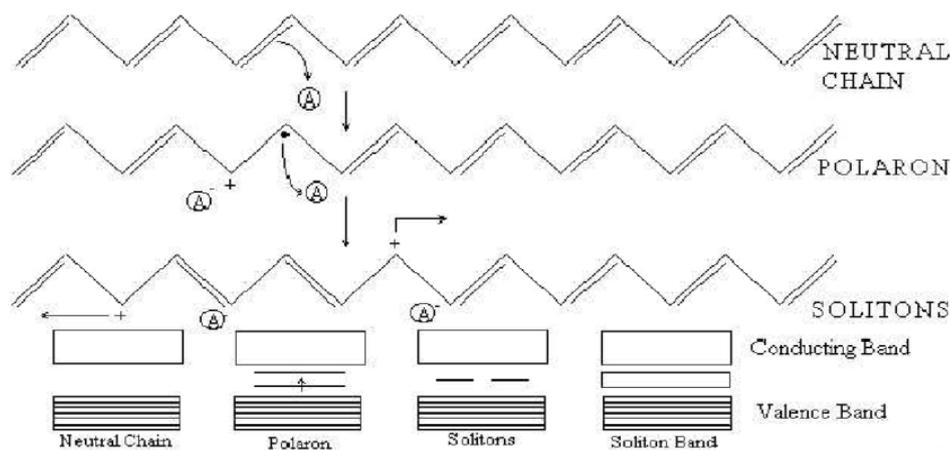


Figure .I.11 : Formation des solitons dans le polyacétyle [27]

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Les polarons et les bipolarons

Ce sont les excitations élémentaires produites par le dopage afin d'introduire les espèces de charge [29-32].

Le polaron est une charge positive ou négative unique qui est associé à une déformation locale de la chaîne polymérique. Il se trouve sur un nombre fini de cycles, porteur à la fois de charge $\pm e$ et porteur de spin (1/2) [27].

Le bipolaron est une quasi-particule dans lequel les deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron porte une charge $\pm 2e$ possédant un spin nul ($S=0$). (Figure. I.12) [27].

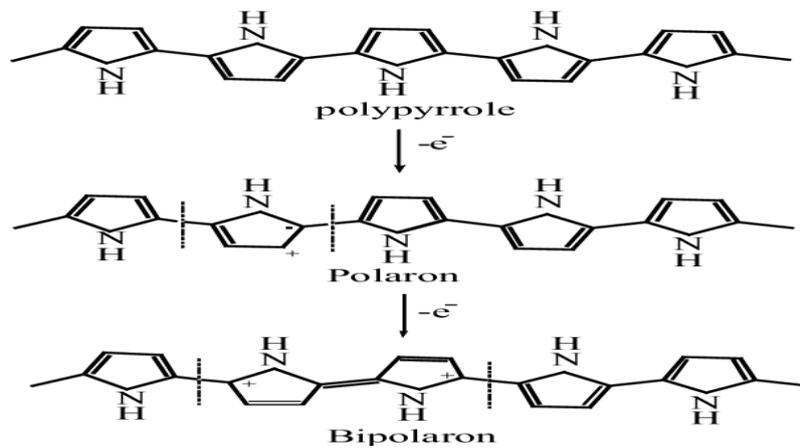


Figure .I.12 : Formation du polaron et du bipolaron dans la chaîne du polypyrrole [33]

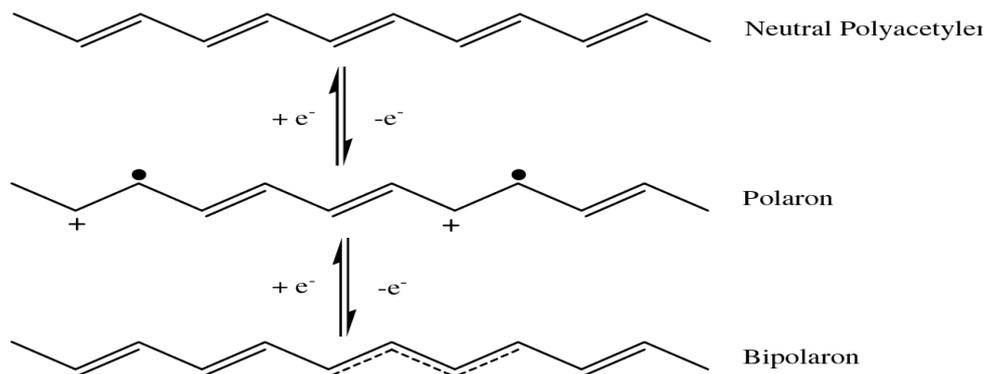


Figure .I.13 : Formation du polaron et du bipolaron dans la chaîne du polyacétylène

Ces porteurs de charges peuvent être détectés par spectroscopie UV/visible, le proche Infra rouge qui peut nous donner les différents états d'énergie. On peut aussi les détecter par Résonance Magnétique Electronique (RME) qui détecte les particules de spin non nul. [33]

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Les substances dopantes restent à proximité des chaînes polymères afin d'assurer la neutralité du système. Le dopage de type P est plus stable par rapport au dopage du type N car ce dernier est sensible à la présence d'oxygène, d'eau et de protons.

Ces porteurs de charges augmentent la conductivité des polymères jusqu'à celles des conducteurs métalliques (10^8 fois supérieurs) par simple dopage.[34]

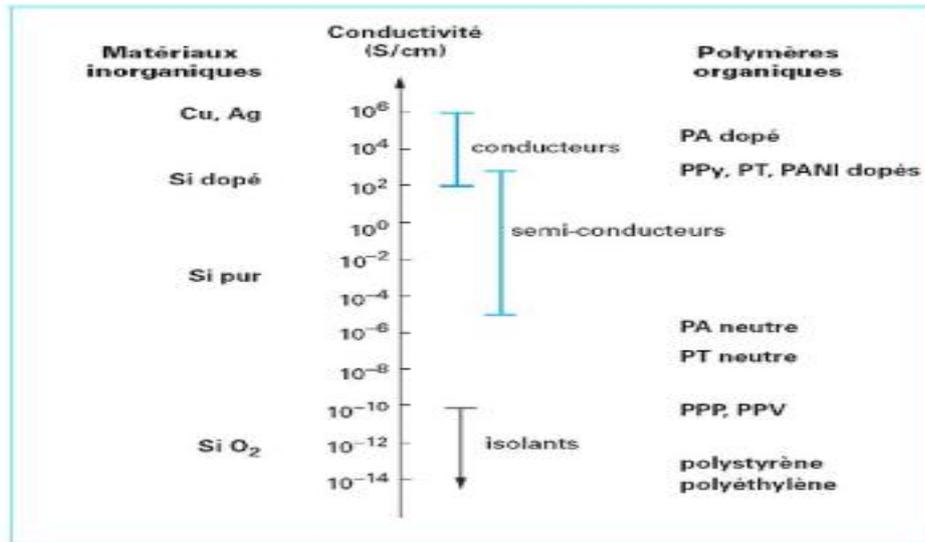


Figure .I.14: La conductivité des polymères semi conducteurs et des composites conducteurs [35].

I.7.7. La conductivité électrique des polymères semi conducteurs :

La conductivité électrique peut être expliquée par le phénomène de transport des porteurs de charges entre les chaînes du polymère. Les solitons ne peuvent pas passer d'une chaîne à l'autre par contre les bipolarons le peuvent. [36]

Le modèle de bipolarons est le seul modèle qui peut expliquer la conductivité électrique dans les polymères semi conducteur dont l'état fondamental non dégénéré. Le polyacétylène est le seul polymère semi conducteur dont l'état fondamental est dégénéré. Les solitons ne peuvent pas être utilisés pour expliquer la conductivité des autres polymères semi conducteurs.

A l'état fondamental, un polymère possède une bande de valence pleine et une bande de conduction vide séparée par une bande interdite appelée le gap. Lors du dopage de type P de ce polymère, on lui arrache un électron, il va se former un polaron dont le niveau d'énergie se situe dans la bande interdite. Si l'oxydation de ce polymère se fait d'une façon plus prononcée,

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

un autre électron sera arraché et il y aura formation d'un bipolaron. Une oxydation encore plus importante fait apparaître des bandes d'énergies associées aux bipolarons.

Ici la conductivité électronique est expliquée par le saut de bipolarons (Hopping).

Ces porteurs de charges (solitons, polarons et bipolarons) sont des défauts se situant sur la chaîne polymérique. Le transport de charge peut se faire en associant plusieurs mécanismes [37]. Ce transport peut se faire sur la même chaîne du polymère ou sur des chaînes différentes.

La conductivité intrinsèque est celle qui correspond au transport de charge à l'intérieur de la chaîne polymérique [38]. Elle est gouvernée par la physique des liaisons conjuguées et celle des métaux unidimensionnels.[39] La conductivité non intrinsèque qui correspond au transport de charges entre les chaînes de polymères qui est la conductivité électronique globale du matériau, est expliquée par un mécanisme de saut aléatoire (hopping) des ces porteurs de charge entre des segments de chaînes adjacents.[39]

Ces sauts dépendent de la température : à de hautes températures ces sauts se font entre des segments proches, mais à froid, ces sauts se font entre sites éloignés afin de minimiser l'énergie requise par saut.

Heeger a étudié l'optimisation de la conductivité dans les polymères conducteurs [40]. Il a remarqué que le problème était celui de la localisation à cause des défauts dans un système électronique unidimensionnel. Dans ce cas la longueur de la conjugaison est inférieure à la longueur de la chaîne du polymère en raison des rebonds des porteurs de charges sur les défauts de type sp^3 de la chaîne du polymère, c'est pour cela que le transport de charge se fait par « hopping » assisté par des phonons.

I.7.8. Les propriétés optiques des polymères semi conducteurs

L'électroluminescence est la conversion de l'énergie électrique en une énergie lumineuse. Elle résulte de la recombinaison de deux porteurs de charges de signes opposés injectés dans un matériau organique pour former un état excité neutre. La désexcitation de cet état s'effectue en émettant un photon dont les propriétés dépendent du matériau utilisé. Le processus d'électroluminescence est étroitement lié au phénomène de photoluminescence.

Il définit ainsi la conversion de la lumière ultra visible en lumière visible. Les rendements de photoluminescence sont affaiblis lorsque les interactions entre chaînes sont importantes. (Figure. I.16) [27].

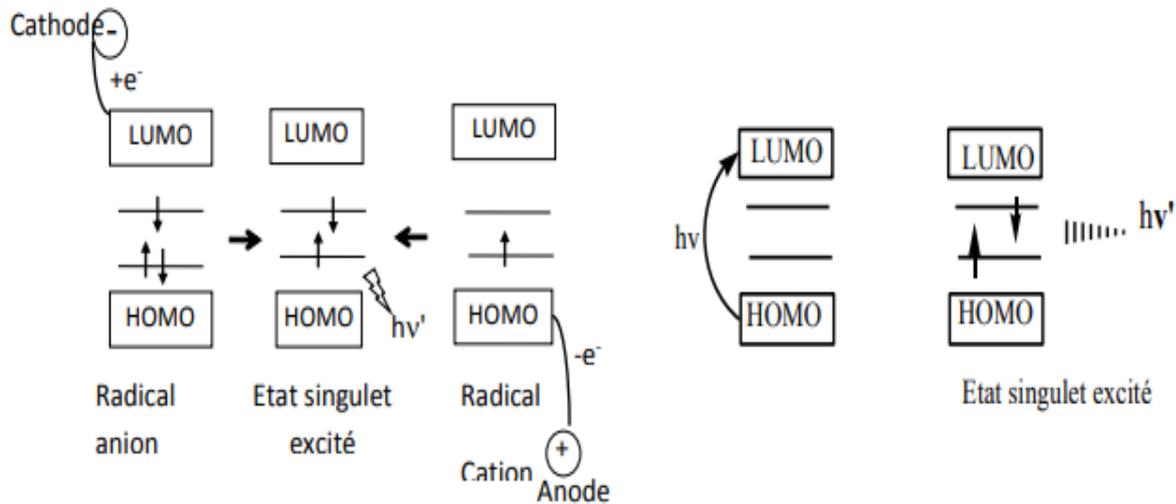


Figure .I.15. Electroluminescence et photoluminescence dans les polymères conjugués [27]

I.7.9. Le dopage par les oxydes métalliques :

Il a été rapporté dans la littérature que le dopage des semi conducteurs organiques par des oxydes métalliques améliore certaines propriétés de ceux-ci.[41- 43] Dans cette partie du chapitre bibliographique, nous allons donner quelques généralités sur les oxydes métalliques utilisés lors du dopage du copolymère semi conducteur.

L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique qui possède des propriétés d'un semi conducteur avec une large bande interdite. Ces propriétés importantes permettent son utilisation dans plusieurs domaines comme l'optoélectronique, la cathodoluminescence [44], la photoluminescence [45], et l'électroluminescence [46]. Il est aussi utilisé comme sonde de produit chimique dans la couche mince [47]. mais aussi comme matériel piézoélectrique [48]. Le ZnO est aussi utilisé pour sa photoconductivité [49].

L'oxyde de zinc possède une structure cristalline hexagonale de type wurtzite (Figure.I .16) C'est un semi conducteur à gap direct, avec une largeur de la bande interdite de 3,2 eV [50]. Il possède une conductivité supérieure à $5000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en raison des défauts intrinsèques.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

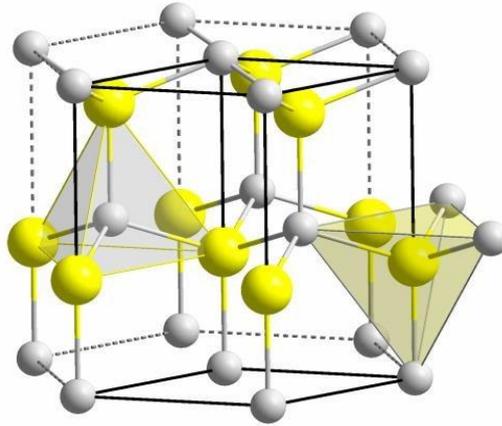


Figure .I. 16. Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO)

Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain est un semi conducteur de type à large bande interdite (entre 3,5 à 4,1 eV) [51]. Il possède une structure cristalline de type rutile (figure .I.17). Il présente des ruptures de périodicité du réseau cristallin. Des auteurs désignent les lacunes d'oxygènes comme étant des défauts intrinsèques du matériau [52].

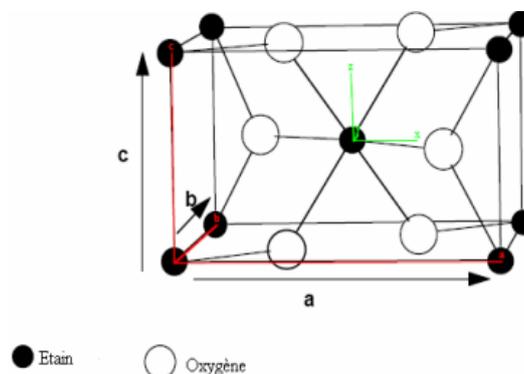


Figure .I.17 : Structure cristalline du dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain est utilisé en industrie céramiques comme opacifiant des vernis, en mécanique, pour accroître la résistance de surface des récipients en verre.

Des films épais de ces matériaux peuvent être utilisés après dopage par l'antimoine ou le fluor comme électrodes, dispositifs électroluminescents, lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants pour les avions [53]. Ces films sont aussi utilisés en doubles vitrages pour l'isolation thermiques des fenêtres grâce à leur capacité à réfléchir les radiations infra rouge [53]. Les systèmes à base de SnO₂ sont utilisés dans la catalyse hétérogène [53, 54], ainsi que la catalyse de réduction des NO_x [55,56]

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Grace à ses propriétés semi conductrices, son exploitation à conduit à l'apparition du premier capteur de gaz commercial par la société Figaro en 1968 [57]. Son dopage avec un élément approprié permet d'améliorer ses performances de détections [58].

Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane est un produit chimique très utilisé en photocatalyse [59]. Il existe sous 3 formes cristallines : anatase, rutile et brookite. Le rutile est une forme thermodynamiquement stable tandis que l'anatase et le brookite sont des formes métastables qui se transforment en rutile à des températures de 750-915°C d'une manière irréversible [60,61]. Généralement la forme rutile est la plus abondante dans la nature, mais en dessous de quelques dizaines de nanomètres, la forme anatase est la plus dominante, car elle est plus stable thermodynamiquement [62-64]. Il possède un pouvoir de réflexion de la lumière à 96%, ce qui donne sa couleur blanche à l'œil nue. Les énergies de gap optique des trois formes sont : 3,02 eV (411nm) pour le rutile, 3,23 eV (384nm) pour l'anatase et 3,14 eV (395nm) pour le brookite [65,66].

Le dioxyde de titane est un matériau très utilisé en photocatalyse pour la dépollution de l'air, et le traitement des eaux usées [67-70]

Grace à ses dimensions nanométriques, il est utilisé pour la dégradation des saletés sur les fenêtres [71,72]

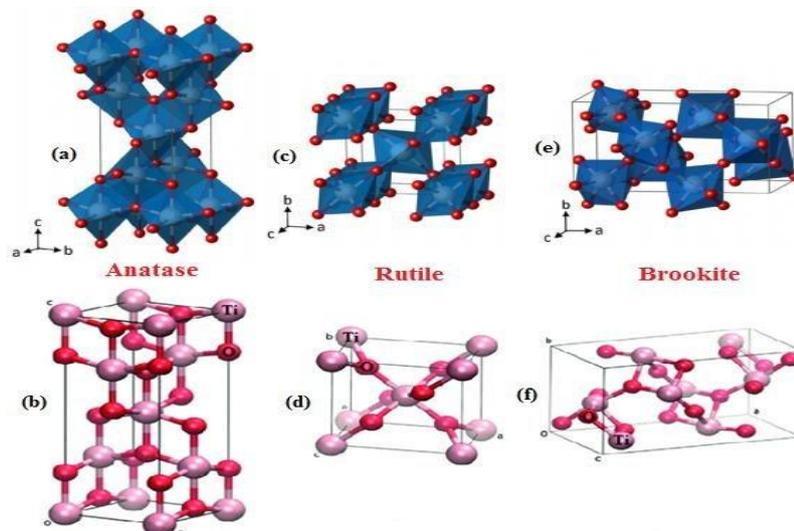


Figure .I.18 .Structures cristallines du dioxyde de titane (TiO_2)

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Il est aussi utilisé pour la pigmentation des peintures, du papier, du plastique et des produits cosmétiques [73]. De nombreuses applications microbiennes et médicales sont liées à son utilisation. [74]

I.7.10. Application des polymères conducteurs en industrie

Depuis la découverte des polymères conducteurs, la recherche s'appuie sur leur synthèse afin de développer leurs applications industrielles. De point de vue électronique, ils peuvent accéder à une gamme de propriétés allant de l'isolant au conducteur. Sans oublier les propriétés mécaniques dues à une grande flexibilité.

Leur synthèse simple et peu coûteuse utilisant des procédés comme l'évaporation du solvant [75], la photolithographie, la lithographie, la flexographie, la gravure [76], l'impression thermique à sec ou encore la polymérisation électrochimique in situ [77].

La facilité de préparation de ces polymères, ainsi que leurs propriétés ont permis d'élargir les applications de ces derniers à l'état dopé ou non en industrie. Nous allons citer quelques utilisations des polymères conducteurs en industrie.

I.7.10.1. Batteries rechargeables organiques

C'est dans les années 80 que T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. [78]

Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes.

Dans la batterie développée par Bridgestone, on trouve une cathode fabriquée avec l'aniline et l'anode avec un mélange Lithium/Aluminium. La polyaniline se décharge et libère des anions dans l'électrolyte (dédopage), pendant que le Lithium libère des électrons. La réaction inverse se produit pendant la charge. La capacité de cette batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg tandis qu'une batterie classique comme celle Ni/Cd est uniquement de l'ordre de quelques dizaines de Ah/kg. [79]

I.7.10.2. Protection contre la corrosion

Ces polymères conducteurs sont utilisés pour protéger des aciers contre la corrosion en s'appuyant sur les propriétés anticorrosives des polymères tout en gardant la conductivité des aciers. Ce principe consiste à créer « une barrière » qui représente une couche de polymère entre l'acier et le milieu extérieur pour protéger ce dernier de la corrosion (figure I.19).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

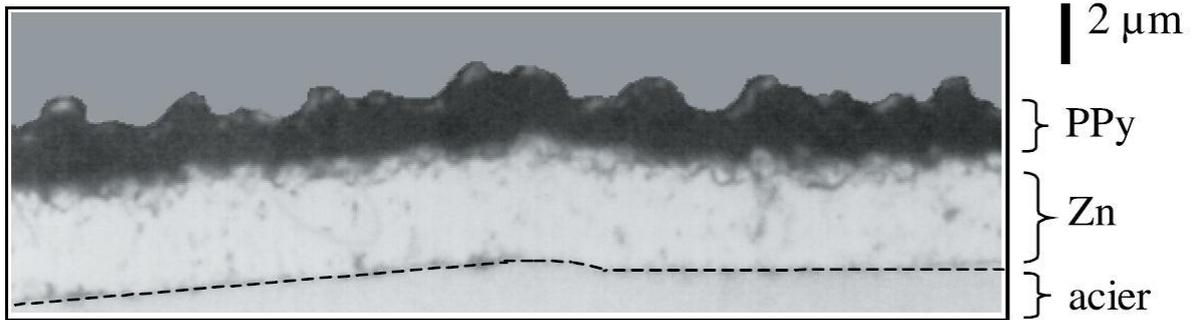


Figure .I.19. Coupure micrographique d'un dépôt de polypyrrole/Zn sur acier [80]

I.7.10.3. Diodes photoluminescentes organiques (OLED)

La technologie lumineuse vise à remplacer les affichages à cristaux liquide (LCD) par des diodes photoluminescentes organiques (OLED). Leur principe est de convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Elle est constituée de couches prises en sandwichs entre une anode transparente et une cathode métallique. Les trois couches au milieu sont de matière organique, elles représentent la couche d'injection d'électrons, celle d'injection de trous, et une couche émettrice qui produit de la lumière lorsque la cellule est excitée par un courant.

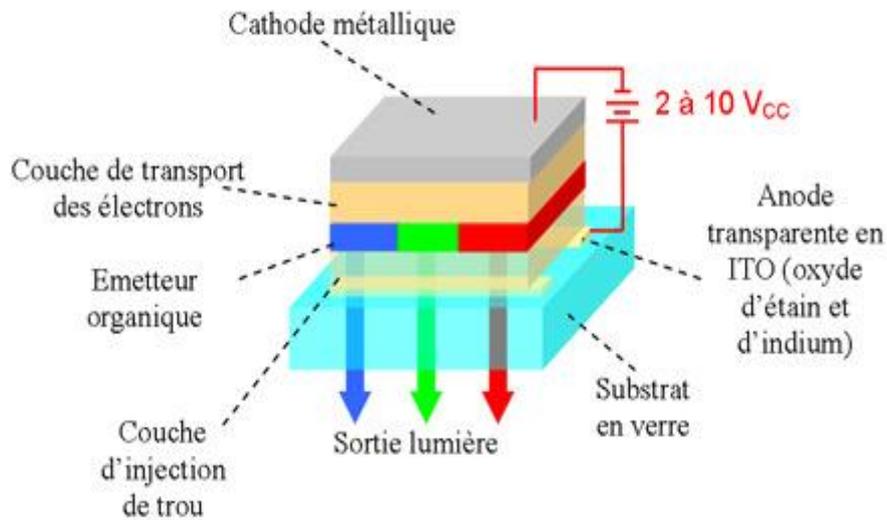


Figure .I.20 . Schéma d'une cellule de l'OLED [81]

Les OLED à base de polymères conducteurs sont utilisés pour la fabrication d'écrans flexibles.

La société SONY a intégré ces écrans flexibles dans des ordinateurs portables.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique



Figure .I.21. Ecran d'un ordinateur portable réalisé par la société SONNY [82]

I.7.10. 4. Cellules photovoltaïques

Le principe consiste à convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Lorsqu'un semi conducteur organique reçoit les rayonnements solaires, Les électrons peuvent être excités par des photons et passent de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Ces orbitales jouent le même rôle que la bande de valence et la bande conduction dans un semi conducteur inorganique [83].

I.6.10.5. Blindage électromagnétique

Ces polymères sont mieux utilisés pour le blindage de protection des interférences électromagnétiques. Contrairement aux blindages métalliques, ils sont plus flexibles, moins denses et moins corrosifs. En plus de cela ils possèdent une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique [84].

Ces matériaux innovants qui possèdent à la fois les propriétés du plastique classique et celle du métal alors ils peuvent être utilisés dans plusieurs applications de notre vie quotidienne (Transistors à effet de champ organique [85], les supers condensateurs [86], les capteurs de gaz [87].

I.8. Activité antimicrobienne :

L'activité antimicrobienne correspond à l'activité d'une molécule ou d'un composé qui, à une très faible concentration, inhibe le développement d'un microorganisme ou l'élimine.

Les bactéries sont des organismes vivants unicellulaires dont le matériel génétique n'est pas contenu dans le noyau.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Elles mesurent entre de 0,5 à 3 μm de long .Leurs formes sont diverses : soient sphériques (coques), ou bâtonnets (bacilles) ou encore spiralés (Figure. I .22).

Les bactéries sont séparées en deux grandes classes suivant la structure de leur paroi cellulaire, grâce au procédé de la coloration de Gram : Gram positif et Gram négatif. Ces deux types de paroi vont avoir une influence sur le comportement de la bactérie face à son environnement [88].

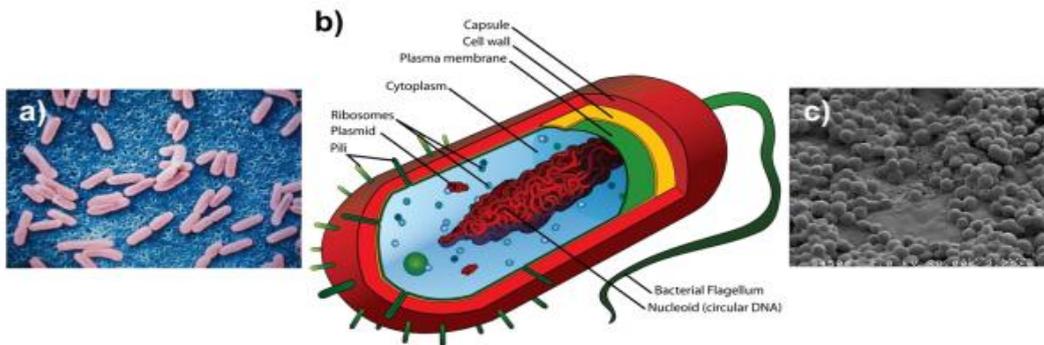


Figure .I.22. a)Forme bâtonnet d'une bactérie, b) Structure générale d'une bactérie, c)Forme sphérique

Il a été montré que certains polymères semi conducteurs possédaient des propriétés antimicrobiennes. L'étude de Ge Ma, sur les nanocomposites à base de polythiophène et de cuivre dopés par l'oxyde de zinc a montré que ses composés ont une activité antibactérienne et antifongique. L'activité s'améliore avec l'augmentation du taux des oxydes. Le mécanisme antimicrobien a été expliqué par l'effet photocatalytique des nanocomposites sur la paroi bactérienne. Ils ont remarqué que les composites avait un meilleur diamètre d'inhibition que le polymère vierge ou le complexe métallique [89].

Des résultats similaires sont observés lors d'une étude de l'activité antibactérienne de nanocomposites Polyaniline/ $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ (PANI/CZO).L'effet synergique des trois composants améliore les propriétés photocatalytiques, ainsi que l'effet antimicrobien des nanocomposites [90].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Références bibliographiques

- [1] : Chovet, A., & Masson, P. (2007). Cours de physique des semi-conducteurs. *École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de Château-Gombert, 13451.*
- [2] : Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- [3]: Lévy, F. (1995). *Physique et technologie des semiconducteurs* (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
- [4]: Schoenleber, J. (2014). *Électrodéposition et caractérisations de nanofils thermoélectriques BiO, 5Sb1, 5Te3 dans des matrices mésoporeuses en polycarbonate* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [5]:Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster (2010).Semiconducteurs VDM Publishing House Ltd.
- [6]. Chatelain, J. D. (1986). *Dispositifs à semiconducteur* (Vol. 7). PPUR Presses polytechniques.
- [7] : Wang, H. M., Liang, D., Han, F. F., Tang, G. Q., & Xu, X. C. (2008). Structure and conducting mechanism of polythiophene/multi-walled carbon nanotube composites. *Acta Chim. Sinica*, 66, 2279-2284.
- [8] : Lanzi, M., & Paganin, L. (2010). New regioregular polythiophenes functionalized with sulfur-containing substituents for bulk heterojunction solar cells. *Reactive and Functional Polymers*, 70(6), 346-360.
- [9] : Zhang, Z., Wang, F., Chen, F. E., & Shi, G. (2006). Preparation of polythiophene coated gold nanoparticles. *Materials Letters*, 60(8), 1039-1042.
- [10] :Thèse de magister : Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc, 2012, *Melle Bourfaa Fouzia*, Université Mentouri - Constantine

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [11] : Polleux, J. L., & Rumelhard, C. (2001). Modélisation physique et coefficient d'absorption optique de photodétecteurs SiGe pour les applications opto-microondes. *Douzièmes Journées Nationales Microondes, JNM, Poitiers, France.*
- [12] : Burner, P. (2016). *Nouvelle génération de luminophores pour l'éclairage par LED* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [13] : DAHO, B. (2020). *Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère* (Doctoral dissertation).
- [14] : Gerl, M., & Issi, J. P. (1997). *Physique des matériaux* (Vol. 8). PPUR presses polytechniques
- [15] : Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., ... & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17), 1098.
- [16] : Soares, J. C., Brisolari, A., da Cruz Rodrigues, V., Sanches, E. A., & Gonçalves, D. (2012). Amperometric urea biosensors based on the entrapment of urease in polypyrrole films. *Reactive and Functional Polymers*, 72(2), 148-152.
- [17] : Yslas, E. I., Ibarra, L. E., Peralta, D. O., Barbero, C. A., Rivarola, V. A., & Bertuzzi, M. L. (2012). Polyaniline nanofibers: acute toxicity and teratogenic effect on *Rhinella arenarum* embryos. *Chemosphere*, 87(11), 1374-1380.
- [18] : Sivula, K., Luscombe, C. K., Thompson, B. C., & Fréchet, J. M. (2006). Enhancing the thermal stability of polythiophene: fullerene solar cells by decreasing effective polymer regioregularity. *Journal of the American chemical society*, 128(43), 13988-13989.
- [19] : COULIBALY, M., & El Rhazi, M. (2008). Les polymères conducteurs. *Les technologies de laboratoire*, 3(12).
- [20] : Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664.
- [21] : Wei, Y., Focke, W. W., Wnek, G. E., Ray, A., & MacDiarmid, A. G. (1989). Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1), 495-499.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [22]:Attias, A. J. (2002). polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, Techniques de l'ingénieur. *Electronique (Tech. ing., Electron.)*, 1, E1862.
- [23] : MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Somasiri, N. L. D., & Epstein, A. J. (1987). Polyaniline: synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis. In *Conducting polymers* (pp. 105-120). Springer, Dordrecht.
- [24] : N. Colaneri, M. Kobayashi, A. J. Heeger, et al., (2003). *Synthetic Metals* 14, 45 (1986).
b) A. Ajayaghosh, *Chemical Society Reviews* 32, 181
- [25] :Boubekka, O. (2011). Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides. Thèse de doctorat, Université de constantine pp ;129 .
- [26] : Diagne, A. A., Fall, M., Guène, M., Dieng, M. M., Deflorian, F., Rossi, S., ... & Della Volpe, C. (2007). Electrochemical impedance spectroscopy of polybithiophene films in an aqueous LiClO₄ solution. *Comptes Rendus Chimie*, 10(6), 558-563.
- [27] : Pron, A., & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*, 27(1), 135-190.
- [28]:Mishra, A. K. (2018). Conducting polymers: concepts and applications. *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter and Nano Physics*, 5(2), 159-193.
- [29] :Zaidi, B., Ayachi, S., Mabrouk, A., Molinie, P., & Alimi, K. (2003). Changes of the properties of poly-phenylene-vinylene-ether and C1-4 poly-phenylene-vinylene-ether with iodine pressure and annealing. *Polymer degradation and stability*, 79(1), 183-192.
- [30] : Mizoguchi, K., Honda, M., Kachi, N., Shimizu, F., Sakamoto, H., Kume, K., ... & Kazama, S. (1995). ESR linewidth in conducting polymers with five-membered ring. *Solid state communications*, 96(6), 333-337.
- [31] : Rashidi, M., Mottaghitlab, V., & Haghi, A. K. (2010). NaNotextiles-based seNsiNg devices to acquire biomechaNical sigNals. Part ii. *Journal of the Balkan Tribological Association Vol*, 16(2), 267-278.
- [32] : Varış, S. (2006). *Synthesis and electrochromic properties of 1-(4-nitrophenyl)-2, 5-di (2-thienyl)-1H-pyrrole and their use in eletctrochromic devices* (Master's thesis, Middle East Technical University).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [33]: Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., & Salmon, M. (1985). ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole. *Physical review letters*, 55(1), 118.
- [34]: Diantoro, M., & Mustikasari, A. A. (2018, May). The influence of SnO₂ nanoparticles on electrical conductivity, and transmittance of PANI-SnO₂ films. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 367, No. 1, p. 012034). IOP Publishing.
- [35]: Hsaine Zgo. (2014). Nouveaux matériaux organiques π conjugués pour des applications photovoltaïques .séminaire ; préparation de l'accord de la coopération, université de gènes (Italie) et université Ibn Zohr (Maroc)
- [36]: Burroughes, J. H., Jones, C. A., & Friend, R. H. (1989). Polymeric semiconductor devices. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 735-745.
- [37]: Bredas, J. L. (1985). Bipolarons in doped conjugated polymers: a critical comparison between theoretical results and experimental data. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 118(1), 49-56.
- [38]: Walaszkowski, J., Orlikowski, J., & Juchniewicz, R. (1995). Electrochemical investigations of conducting polymer composites for cathodic protection—I. *Corrosion science*, 37(4), 645-65
- [39]: Fayad, E. (2002). *Caractérisations optiques, morphologiques et électriques d'oligoanilines: application pour les capteurs* (Doctoral dissertation, Université de Nantes
- [40]: Heeger, A. J. (1989). Charge transfer in conducting polymers. Striving toward intrinsic properties. *Faraday discussions of the Chemical Society*, 88, 203-211
- [41]: Bassaid, S., Benhaoua, C., Taleb, M., Sahli, M., & Dehbi, A. (2021). Physical and Chemical Properties of Composites Based on Polythiophene and Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalysis. *Composites*, 63(3), 1-13.
- [42]: Bouazza, A., Bassaid, S., Daho, B., Messori, M., & Dehbi, A. (2020). Synthesis and characterization of a composite organic semiconductor (curcumin-paracetamol/TiO₂). *Polymers and Polymer Composites*, 0967391120921699

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [43]: Alouche, B., Yahiaoui, A., Dehbi, A., & Hachemaoui, A. (2021). Investigation of Structural and Optical Properties of Conductive Polymer Doped with Tin Oxide via in Situ Polymerization. *Polymer Science, Series A*, 63(6), 865-871.
- [44] : Othman, A. A., Osman, M. A., & Abd-Elrahim, A. G. (2018). The effect of milling time on structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanocrystals. *Optik*, 156, 161-168.
- [45] : Khan, T. M., & Hussain, B.(2015). Study of green and UV emissions in polycrystalline ZnO thin films and spectroscopic properties..International Journal of Chemistry and Material Science, 3, 001-011
- [46]: Matsushima, Y., Matsumoto, M., Maeda, K., & Suzuki, T. (2007). Photoluminescence and electroluminescence of ZnO: Zn layers prepared by a chemical vapor deposition method with ethanol addition. *Materials Science and Engineering: B*, 145(1-3), 1-5.
- [47] : Müller, J., & Weissenrieder, S. (1994). ZnO-thin film chemical sensors. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 349(5), 380-384.
- [48] : Khuri-Yakub, B. T., & Kino, G. S. (1974). A monolithic zinc-oxide-on-silicon convolver. *Applied Physics Letters*, 25(4), 188-190.
- [49]: Hoffman, R. L. (2002). Development, fabrication, and characterization of transparent electronic devices.
- [50]: Ondo Ndong, R. (2003). *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de ZnO obtenues par pulvérisation RF magnétron* (Doctoral dissertation, Montpellier 2).,
- [51] : Reimann, K., & Steube, M. (1998). Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂. *Solid State Communications*, 105(10), 649-652.
- [52] : Maier, J., & Göpel, W. (1988). Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. *Journal of solid state chemistry*, 72(2), 293-302.
- [53] : Sergent, N. (2003). *Dioxyde d'étain: Synthèse, Caractérisation et Etude des Interactions avec Différents Gaz Polluants-Application à la Catalyse DeNO_x* (Doctoral dissertation, Université Jean Monnet-Saint-Etienne).
- [54] : Fuller, M. J., & Warwick, M. E. (1973). The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide. *Journal of Catalysis*, 29(3), 441-450.
- [55] : Teraoka, Y., Harada, T., Iwasaki, T., Ikeda, T., & Kagawa, S. (1993). Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over SnO₂ catalyst. *Chemistry letters*, 22(5), 773-776.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [56] : Amalric-Popescu, D., & Bozon-Verduraz, F. (2000). SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature. *Catalysis letters*, 64(2), 125-128.
- [57] : Jaffrezic-Renault, N., Pijolat, C., Pauly, A., Brunet, J., Varenne, C., Bouvet, M., & Fabry, P. (2002). Les matériaux pour capteurs chimiques. *Actualite Chimique*, (3), 157-172.
- [58] : Cirera, A., Cabot, A., Cornet, A., & Morante, J. R. (2001). CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3), 151-160.
- [59] : DeVore, J. R. (1951). Refractive indices of rutile and sphalerite. *JOSA*, 41(6), 416-419.
- [60] : Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.
- [61] : Liao, Y., Que, W., Jia, Q., He, Y., Zhang, J., & Zhong, P. (2012). Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *Journal of Materials Chemistry*, 22(16), 7937-7944.
- [62] : Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [63] : Banfield, J. (1998). Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, 8(9), 2073-2076.
- [64] : Lazzeri, M., Vittadini, A., & Selloni, A. (2002). Erratum: Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces (Physical Review B (2001) 63 (155409)). *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 65(11), 011990.
- [65] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5-8), 53-229.
- [66] ; Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36-73.
- [67] : Li, Q. I., Easter, N. J., & Shang, J. K. (2009). As (III) removal by palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide nanoparticle photocatalyst. *Environmental science & technology*, 43(5), 1534-1539.
- [68] : Alrousan, D. M., Dunlop, P. S., McMurray, T. A., & Byrne, J. A. (2009). Photocatalytic inactivation of E. coli in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films. *Water research*, 43(1), 47-54.
- [69] : Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- [70] : Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., & Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), 25-40.
- [71] : Chabas, A., Gentaz, L., Lombardo, T., Sinigre, R., Falcone, R., Verità, M., & Cachier, H. (2010). Wet and dry atmospheric deposition on TiO₂ coated glass. *Environmental Pollution*, 158(12), 3507-3512.
- [72]; Montazer, M., & Seifollahzadeh, S. (2011). Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and photobiology*, 87(4), 877-883.
- [73]: Newman, M. D., Stotland, M., & Ellis, J. I. (2009). The safety of nanosized particles in titanium dioxide–and zinc oxide–based sunscreens. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 61(4), 685-692.
- [74] : Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental science & technology*, 46(4), 2242-2250.
- [75]: Wang, G., Hirasa, T., Moses, D., & Heeger, A. J. (2004). Fabrication of regioregular poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating. *Synthetic metals*, 146(2), 127-132.
- [76]: Andersson, P., Nilsson, D., Svensson, P. O., Chen, M., Malmström, A., Remonen, T., ... & Berggren, M. (2002). Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper. *Advanced Materials*, 14(20), 1460-1464.
- [77]: Schroeder, R., Majewski, L. A., Grell, M., Maunoury, J., Gautrot, J., Hodge, P., & Turner, M. (2005). Electrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: injection enhancement in organic transistors. *Applied Physics Letters*, 87(11), 113501.
- [78]: Nakajima, T., & Kawagoe, T. (1989). Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 629-638.
- [79]: McDowall, J. (1999, January). Nickel-cadmium batteries for energy storage applications. In *Fourteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of the Conference (Cat. No. 99TH8371)* (pp. 303-308). IEEE.
- [80]: Petitjean, J., Tanguy, J., Lacroix, J. C., Chane-Ching, K. I., Aeiyaich, S., Delamar, M., & Lacaze, P. C. (2005). Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581(1), 111-121.

[81] : <https://ecranflexible.com/definition-technologie-oled/>

[82] : <https://ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-protos-101>

[83]: Fan, B., Mei, X., Sun, K., & Ouyang, J. (2008). Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(14), 143103.

[84] : Schuetze, O., Jourdan, L., Legrand, T., Talbi, E. G., & Wojkiewicz, J. L. (2008). New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(7), 762-769.

[85] : Lee, S. Y., Choi, G. R., Lim, H., Lee, K. M., & Lee, S. K. (2009). Electronic transport characteristics of electrolyte-gated conducting polyaniline nanowire field-effect transistors. *Applied physics letters*, 95(1), 013113.

[86] : Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural science*, 18(7), 777-788.

[87] : Bai, H., Zhao, L., Lu, C., Li, C., & Shi, G. (2009). Composite nanofibers of conducting polymers and hydrophobic insulating polymers: preparation and sensing applications. *Polymer*, 50(14), 3292-3301.

[88] : Young, K. D. (2006). The selective value of bacterial shape. *Microbiology and molecular biology reviews*, 70(3), 660-703.

[89] : Ma, G., Liang, X., Li, L., Qiao, R., Jiang, D., Ding, Y., & Chen, H. (2014). Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties. *Chemosphere*, 100, 146-151.

[90] : Liang, X., Sun, M., Li, L., Qiao, R., Chen, K., Xiao, Q., & Xu, F. (2012). Preparation and antibacterial activities of polyaniline/Cu_{0.05}Zn_{0.95}O nanocomposites. *Dalton Transactions*, 41(9), 2804-2811.

CHAPITRE II :

Matériel et méthodes

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Dans cette partie du manuscrit, nous décrivons les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental de la synthèse du copolymère et de son dopage. Les techniques d'analyse qui sont utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus seront aussi citées.

II.1. Les produits utilisés

Le thiophène, le benzaldéhyde, le dichlorométhane, le méthanol (98 %), le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont utilisés tels quels. Ces composants ont été achetés chez Aldrich Chemical, Biochem et Prolabo. Le dioxyde d'étain a été synthétisé selon le protocole de Novinrooz Abdoljavad. [1]. Nous commencerons ce chapitre par donner quelques propriétés physico-chimiques des produits utilisés. Celles-ci ont été prises de la fiche technique de chaque produit.

II.1.1. Le thiophène :

Le thiophène est un composé chimique hétérocyclique organosulfuré (Figure. II.1). C'est un liquide incolore possédant une odeur caractéristique. Il se polymérise en polythiophène par deux méthodes : l'oxydation du thiophène ou du bithiophène par le chlorure ferrique ou par la polycondensation du 2,5-dibromothiophène [2,3].

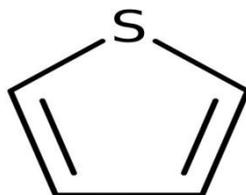


Figure. II. 1. Structure chimique du thiophène

Propriétés physico- chimiques du thiophène :

Il est non miscible à l'eau et soluble dans les solvants organiques apolaires. Les propriétés physico-chimiques du thiophène sont reportées sur le tableau II.1

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Tableau II.1. Propriétés physico chimique du thiophène

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	84,14g.mol
Densité	1,06
Point de fusion	-38°C
Point d'ébullition	84°C

II.1.2. Le benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est une substance chimique de la famille des aldéhydes aromatiques (Voir la figure II.2). C'est un liquide incolore, possédant une odeur d'amande amer.

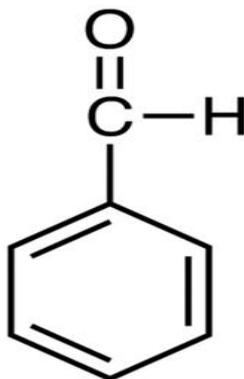


Figure .II.2. Structure chimique du benzaldéhyde

Il est utilisé dans la colle blanche et le traitement des vernis. Il est obtenu par oxydation du toluène ou par hydrolyse du dichlorométhyle benzène.

Les propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde:

Il est légèrement soluble dans l'eau, dans l'éthanol, l'éther, l'acétone et le benzène. Le tableau II.2 nous donne quelques propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Tableau II.2. Propriétés physico chimique du benzaldéhyde

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	106,12 g. mol ⁻¹
Densité	3,66 g. Cm ⁻¹
Point de fusion	-26°C
Point d'ébullition	179°C
Indice de réfraction	1,5437

II.1.3.Le dichlorométhane :

Le dichlorométhane est une substance chimique dont la structure est représentée sur la figure II.3 C'est un liquide incolore possédant une odeur très forte il est très volatil.

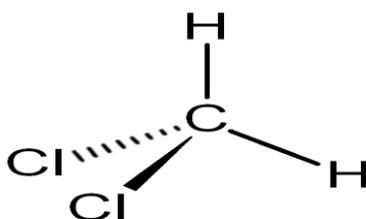


Figure .II .3 : Structure chimique du dichlorométhane

Propriétés physico-chimique du dichlorométhane :

Le dichlorométhane est synthétisé par chloration du méthane avec du chlore entre 400°C et 500°C.C'est un solvant miscible dans l'acétone et l'éther mais non miscible dans l'eau. Quelques une de ses propriétés physico-chimique sont portées dans le tableau II.3

Tableau II. 3. Propriétés physico chimique du dichlorométhane

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	84,93 g.mol ⁻¹
Densité	1,33
Point de fusion	-95,1°C
Point d'ébullition	40°C
Indice de réfraction	1,421

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

II.1.4. Le méthanol

Le méthanol est l'alcool le plus simple des composés chimique (Voir figure II.4). Sa structure chimique est représentée sur la figure II.4. C'est un liquide incolore, volatile, inflammable et toxique.

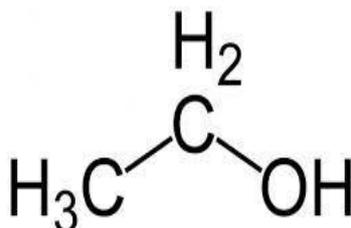


Figure. II.4 : Structure chimique du méthanol

Propriétés physico-chimique du méthanol :

Le méthanol est un solvant organique très miscible dans l'eau et dans l'acétone. Il est très utilisé en synthèse organique, ses propriétés sont résumées sur le tableau II.4.

Tableau II.4 : Propriétés physico chimique du méthanol

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	32,04 g.mol ⁻¹
Densité	0,791
Point de fusion	-98°C
Point d'ébullition	65°C
Conductivité électrique	5×10 ⁻⁹ (Ω Cm) ⁻¹
Indice de réfraction	1,3265

II.1.5. L'oxyde de zinc (ZnO):

L'oxyde de zinc est un composé chimique composé d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène. C'est une poudre blanche parfois mat, inodore. Il est largement utilisé dans la fabrication des médicaments et en cosmétique. Il se cristallise sous une forme hexagonale, appelée wurtzite, (voir figure I.16)

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Propriétés physico-chimique du ZnO :

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique dilué, dans les acides minéraux forts, dans les alcalis forts. Il est insoluble dans l'éthanol et l'ammoniac mais soluble dans les carbonates et les chlorures d'ammoniaque.

Tableau II.5 : Propriétés physico-chimique du ZnO

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	81, 38 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5,6 g.cm ⁻¹ pour le cristal hexagonal et 5,47 g.cm ⁻¹ pour la partie amorphe
Point de fusion	1975°C
Energie de gap	3,37 eV
Indice de réfraction	2,008 et 2,029 (biaxial)

II.1.6. Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane est une substance chimique de couleur blanche, il est utilisé dans les peintures et en photocatalyse. Comme l'oxyde de zinc il est utilisé dans la fabrication des médicaments. C'est un oxyde polymorphe, il existe sous 3 formes cristallines ;Anatase, Brookite, et rutile.(Voir figure I.18)

Les Propriétés physico-chimique du TiO₂

Le dioxyde de titane est une poudre blanche insoluble dans l'eau, peu solubles dans l'acide fluorhydrique, dans l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré.

Tableau II.6: Propriétés physico-chimique du TiO₂

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	79,87g. mol ⁻¹
Masse volumique	3,9 g.cm ⁻³ à 4,3 g.cm ⁻³
Point de fusion	1855°C
Point d'ébullition	2500°C à 3000°C
Energie de gap	3,2 à 3,4 eV

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Le TiO_2 est un semi conducteur de large bande possédant une énergie de gap optique de 3,2 eV à 3,43 eV.

II.1.7. Le dioxyde d'étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain utilisé dans ce travail est synthétisé au laboratoire de recherche de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoune de Tiaret selon le protocole de Novinrooz Abdoljavad (voir figure II.5).

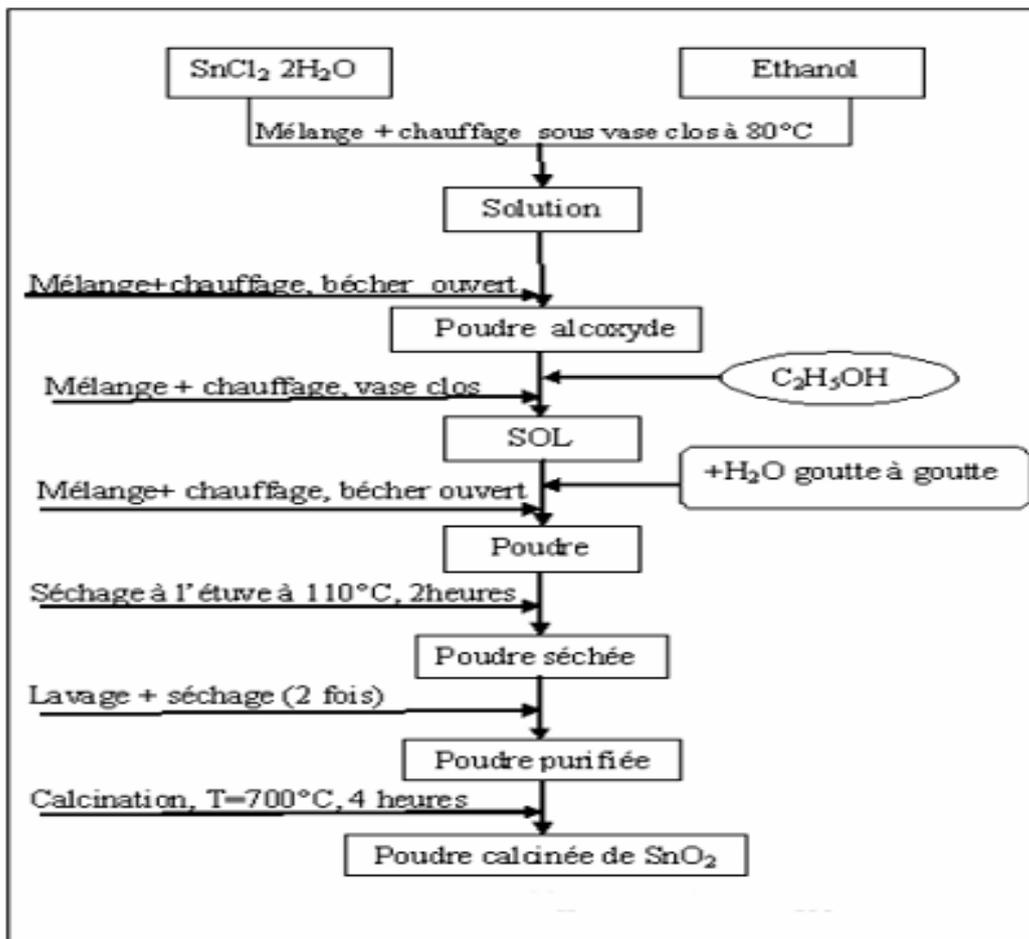


Figure .II.5 : Protocole de synthèse du SnO_2

Propriétés physico chimique du SnO_2

Le dioxyde d'étain est un oxyde métallique qui est insoluble dans l'eau et soluble dans les bases fortes. Il se présente sous forme de poudre blanche. C'est un semi conducteur qui se cristallise sous la forme rutil (Voir figure I.17). Les propriétés physico-chimique de cet oxyde sont résumées dans le tableau II.7.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Tableau .II.7: Propriétés physico-chimique du SnO₂

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	150,71 g. mol ⁻¹
Masse volumique	6,95 g. cm ³
Point de fusion	1630°C
Energie de gap	3,8 eV à 4 eV

Le dioxyde d'étain est un semi conducteur de large bande ayant une énergie de gap optique entre 3,8 eV et 4eV.

II.2. Synthèse du copolymère

A un mélange de thiophène (6 mmol) et de benzaldéhyde (6 mmol) est ajouté 50 ml de dichlorométhane. L'ensemble est porté à 0 C° et catalysée par quelques gouttes d'acide sulfurique. Le polymère a été lavé plusieurs fois avec de l'eau et du méthanol et enfin séché à température ambiante pendant 24 h. Le protocole de synthèse est représenté sur la figure II.6.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

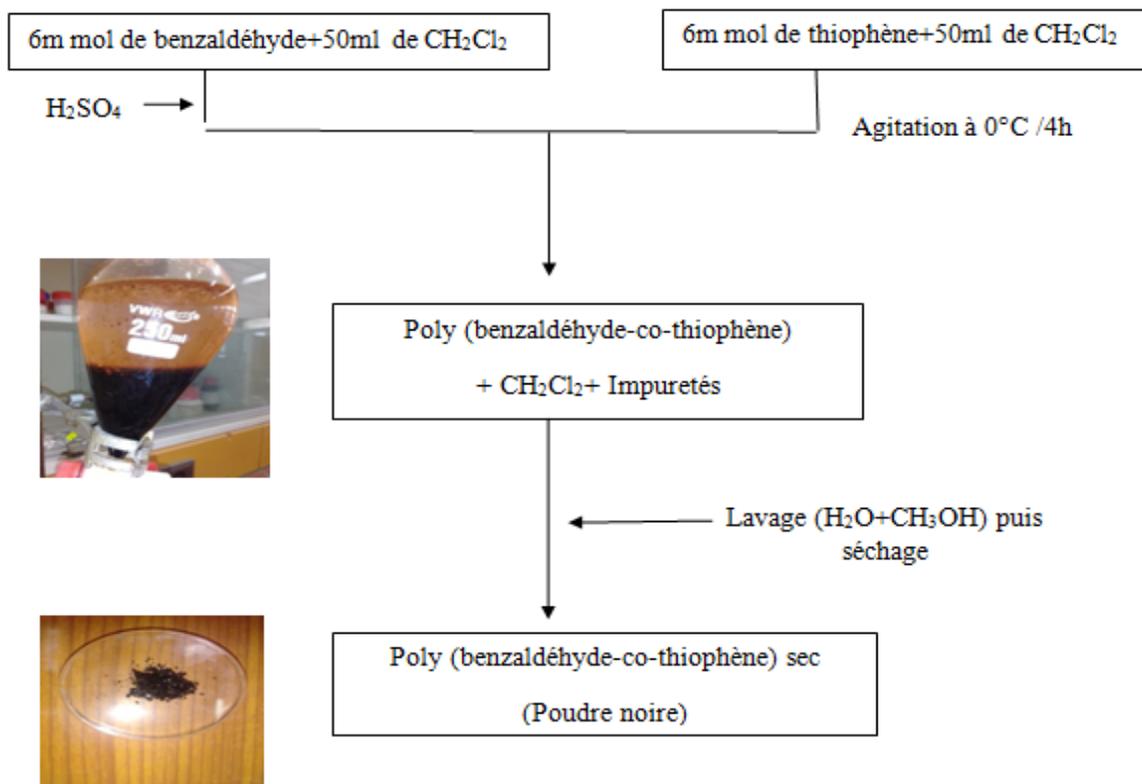


Figure .II.6 : Protocole de synthèse du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène)

II.3. Préparation des composites

Le dopage du polymère a été réalisé en mélangeant du poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) avec le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc pour obtenir des échantillons de 3 %, 7 % et 10 % de chaque dopant. Le copolymère et les oxydes ont été mélangés dans le dichlorométhane pendant 24h. Le tableau II.8 représente les échantillons obtenus.

Tableau. II.8 : Composition des échantillons préparés

Polymère	97%	93%	90%
L'oxyde de zinc (ZnO)	3%	7%	10%
Le dioxyde d'étain (SnO ₂)	3%	7%	10%
Le dioxyde de titane (TiO ₂)	3%	7%	10%

II.4. Les techniques de caractérisation

Afin d'étudier la structure, les propriétés optiques et électriques du poly (benzaldéhyde-co-thiophène) ainsi que les composites obtenus avec les oxydes métalliques quelques techniques d'analyses ont été utilisées dont les principes seront cités dans ce chapitre.

II.4.1. La Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Parmi les méthodes d'analyse structurale, l'infrarouge (IR) jouent des rôles complémentaires dans l'identification des produits. Elle détermine la nature, la structure des groupements fonctionnels contenus dans les substances chimiques. La spectroscopie infra rouge est aussi utilisée dans l'étude de l'interaction entre les molécules organiques et les métaux.

II.4.1.1 Historique

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations situées au-delà de celle du rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (10^{10} à 10^{11} nm), assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques. Très tôt, on s'est aperçu que les fréquences du rayonnement infrarouge coïncidaient avec celles des vibrations entre atomes à l'intérieur d'une molécule. Dès 1924, l'interaction entre le rayonnement IR et les mouvements internes de la molécule, est mise en évidence.

II.4.1.2. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac [4]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\ 800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} .

Cette gamme spectrale se divise en infrarouge proche, de 700 à 2 000 nm environ, infrarouge moyen, qui s'étend jusqu'à 20 μm , et infrarouge lointain. Les limites de ces domaines peuvent varier quelque peu d'un auteur à l'autre.

Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement IR, ce dernier est absorbé partiellement et sélectivement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (Figure. II.7), car une liaison n'est pas parfaitement élastique.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

La spectroscopie infra rouge nous informe sur la structure de la molécule, les interactions inter et intramoléculaires.

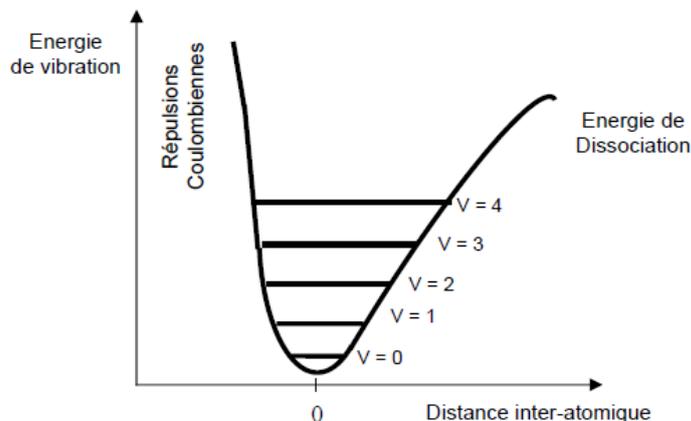


Figure II.7. Le potentiel anharmonique et niveau d'énergie

Si une liaison oscille à la même fréquence que le rayonnement lumineux IR, l'énergie lumineuse est transmise à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé ce qui conduira à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (ν_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule analysée. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie. Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance inter-atomique.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Il représente pour chaque longueur d'onde λ , le rapport (Equation II-1) des intensités transmises avec ($I_{\text{échan}}$) et sans échantillon (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{(Equation II-1)}$$

Ce rapport s'appelle la transmittance et :

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \text{(Equation II-2)}$$

$\bar{\nu}$,

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Où A est l'absorbance. On préfère exprimer A en fonction du nombre d'onde plutôt que de la longueur d'onde λ , car le nombre d'onde est directement proportionnel à une énergie d'après la relation II-3.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (\text{Equation II.-3})$$

Avec :

h : constante de Planck, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν : fréquence.

c : célérité de la lumière, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

La technique spectroscopique IR est très souvent utilisée pour caractériser un échantillon. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- *Informations qualitatives* : les liaisons chimiques absorbent à une longueur d'onde caractéristique. Des tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques en présence et donc d'identifier la ou les molécules présentes.
- *Informations quantitatives* : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption (loi de Beer-Lambert).

II.4.1.3 Interprétation d'un spectre moyen infrarouge

Le spectre IR est composé de bandes d'absorption utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption en IR ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux.

II.4.1.4 : Modes de vibration moléculaires

Une fois le composé organique absorbe un rayonnement IR, il peut subir deux types de vibrations : les vibrations de valence ou vibrations de déformation angulaire

II.4.1.4. a : Vibration de valence ou élongation (Stretching)

Les vibrations de valence se situent entre 4000 et 1000 cm^{-1} , elles représentent les mouvements des atomes le long de l'axe de la liaison. Elles sont représentées par ν . Les vibrations de valences peuvent être symétriques ou asymétriques [5].

L'élongation symétrique est une vibration avec conservation de la symétrie de la molécule : les atomes se rapprochent d'un atome central avec concordance de phase (figure II.8.)

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

L'élongation asymétrique est une vibration avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de molécule : les atomes se rapprochent d'un atome central avec discordance de phase (figure II.8.) elle nécessite plus d'énergie.

Mode d'élongation

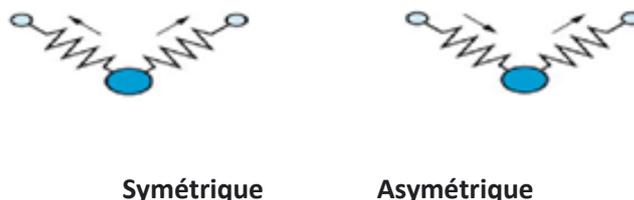


Figure II.8 : Les modes d'élongation moléculaire.

II.4.1.4. b : Vibration de déformation angulaire (bending)

Les vibrations de déformation angulaires sont les mouvements des atomes en dehors de l'axe de la liaison, la distance entre les atomes reste constantes pendant cette déformation. Elles se font dans le plan ou perpendiculaire au plan. Elles sont symbolisées par δ et sont de faible intensité par rapport aux vibrations de valences. Elles se situent entre 1000 et 600 cm^{-1} et sont difficiles à attribuer car elles peuvent être entravées par la présence d'atomes voisins. Parmi ces déformations: le cisaillement (scissoring), la rotation plane (Rocking), (figure II.9) le balancement (Wagging), la torsion (Twisting) . (figure II.10) ;

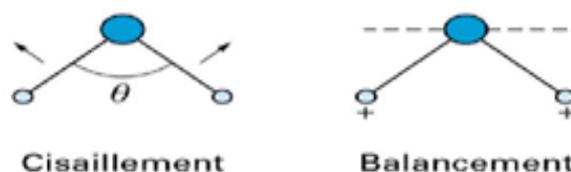


Figure II.9 : Les modes de déformation moléculaire dans le plan

CHAPITRE II : Matériel et méthodes



Figure II.10 : Les modes de déformation moléculaire \perp au plan

II.4.2. La Diffraction aux Rayons X(DRX)

II.4.2.1.Principe de la DRX

La diffraction aux rayons x est une méthode utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons cristallins. Elle est basée sur l'interaction de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entre en contact avec la matière, il se produit plusieurs phénomènes, l'absorption, la transmission, la fluorescence et la diffusion.

Les équations de maxwell sont utilisées pour expliquer les interactions rayons X-matière. Lorsque les rayons X rencontrent les plans réticulaires du réseau cristallin, soit ils rencontrent le nuage électronique des atomes qui forme ce plan soit il le traverse jusqu'au plan suivant. Ces plan sont séparés par des distances réticulaires, elles sont caractéristiques à chaque matériau.[5]

Les rayons vont créer des interférences soit constructives soit destructives : le flux des photons sera plus au moins important, c'est ce qui forme le phénomène de diffraction X.

Lorsque les diffractions sont constructives, il se forme des pics de diffractions, ils peuvent être déterminés par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equation II.4})$$

Où : d est la distance inter réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

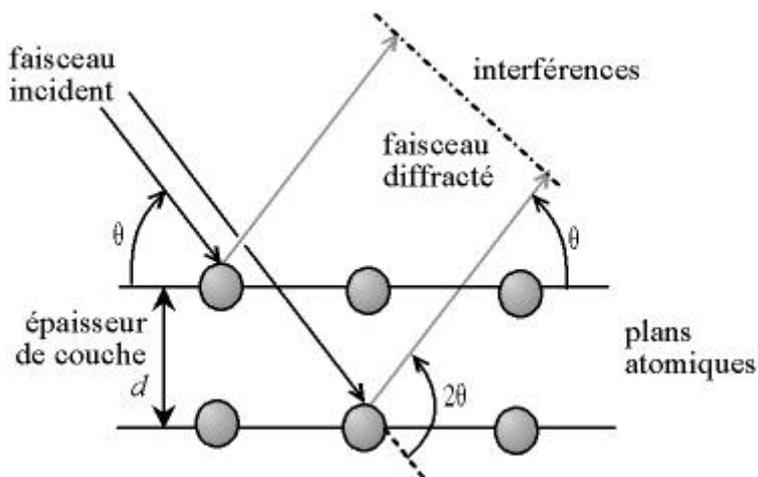


Figure. II.11. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (loi de Bragg) [6]

Il faut toujours effectuer un balayage angulaire assez large, car dans le même composé il peut exister plusieurs plans. La variation de l'angle nous donne des valeurs de θ où n est entier dans l'équation de Bragg. Comme la longueur d'onde est déjà connue et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

L'intensité absolue d'un pic n'est pas utilisée car elle dépend des paramètres expérimentaux. L'intensité relative est le rapport entre l'intensité absolue du pic sur l'intensité du pic le plus intense puis converti en pourcentage.

Le spectre de diffraction est spécifique à une seule phase. La position des pics ainsi que leur intensité sert à identifier une phase par rapport à une autre.

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer.[7]

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X traverse un échantillon de poudre, le nombre de monocristaux est tellement grand qu'il existe toujours un certain pour lesquels un groupe de plan réticulaires respectent la loi de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) est proportionnelle au facteur de structure $F_{(hkl)}$. Ce facteur dépend de la nature des atomes et de leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs famille de plan, on peut obtenir pendant la diffraction un ensemble de cône dont le sommet est le même. La base du cône correspond à 2θ et l'axe au faisceau incident. L'indexation de ces pics se fait par un programme informatique qui donne directement le spectre.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

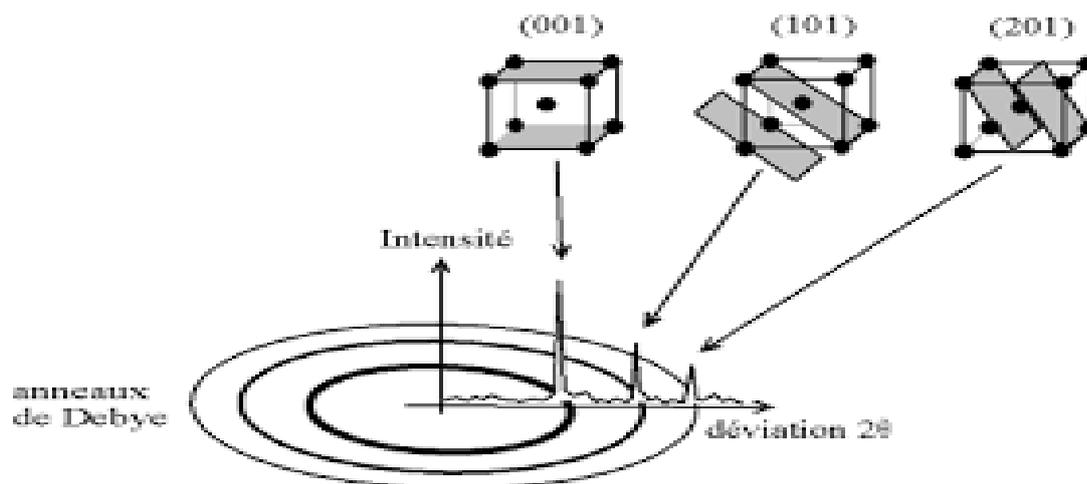


Figure .II.12 : Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

II.4.3. Spectroscopie UV/visible

II.4.3.1. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de $13\,000$ à $50\,000\text{ cm}^{-1}$ soit 160 à $665\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm .

- Le visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- Le proche-UV : 400 nm - 200 nm
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm .

II.4.3.2. La loi de Beer Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

$$I = I_0 e^{-klc} \quad (\text{Equation II.5})$$

- * I_0 : est l'intensité de la lumière incidente
- * I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- * l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- * c : est la concentration des espèces absorbantes
- * k : est une constante caractéristique de l'échantillon.
- * $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- * $I/I_0 = T$ est la transmission
- * % T est la transmittance
- * ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; c 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon lc \quad (\text{Equation II.6.})$$

II.4.3.3. Les types de transitions électroniques

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante.

L'écart d'énergie associé avec cette transition fournit de l'information sur la structure de la molécule et est à l'origine de nombreuses propriétés moléculaires (comme la couleur).

Les transitions électroniques dans la molécule sont à l'origine de l'absorption du faisceau incident lors de l'analyse dans le domaine UV-visible effectué à l'aide du spectrophotomètre la longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. Le diagramme suivant illustre ceci pour les orbitales de type : σ , π et n .

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

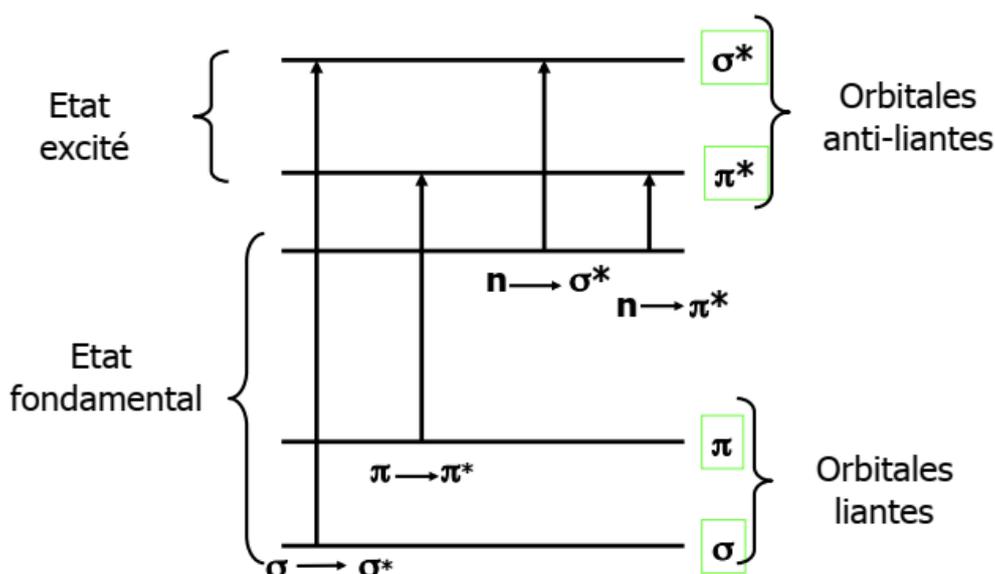


Figure II. 13: Transition dans le visible

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elle correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) liante σ à un OM antiliante σ^* . Domaine spectral : UV lointain

Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Elle correspond au passage d'un électron d'un doublet n à un OM antiliante σ^* . Domaine spectral : de l'ordre de 180 nm.

Transition $n \rightarrow \pi^*$

Elle correspond au passage d'un électron d'un doublet à un OM antiliante π^* . Elle se produit dans le cas d'un doublet d'un hétéroatome dans un système insaturé. Exemple : le groupement carbonyle $>C=O$ (270-280 nm).

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Cette transition correspond aux composés éthyléniques. Forte bande d'absorption vers 170 nm à 190 nm. Pour les systèmes très conjugué, elle se trouve à des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

Transition $d \rightarrow d$

Elle concerne les métaux de transition ayant des électrons dans les OM d . Elles sont à l'origine de la couleur de nombreux sels inorganiques

II.4.3.4. Détermination du gap

Le gap optique est un intervalle d'énergie où l'électron ne peut pas s'y trouver entre la bande de valence et la bande de conduction dans matériau semi conducteur. Plus cet intervalle

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

est important plus le matériau possède un caractère isolant. Par contre pour les métaux conducteurs la valeur du gap s'approche du zéro.

Les spectres d'absorption UV/visible sont utilisés afin de déterminer le gap optique de plusieurs matériaux en utilisant la loi de Tauc. [9]

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Equation II.7.})$$

α : le coefficient d'absorption

h : la constante de planck

K : une constante qui dépend du matériau

ν : fréquence de la lumière ($\nu=c/\lambda$), (c : célérité de la lumière, λ : longueur d'onde)

En utilisant cette loi, en tenant compte du coefficient α en fonction de l'énergie d'excitation incidente $h\nu$, en assumant la proportionnalité entre l'absorbance A et le coefficient d'absorption (α) [10], en traçant les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'excitation exprimée en électronvolt et en extrapolant la partie linéaire de ces courbes jusqu'à l'axe des abscisses, cette valeur nous donne le gp optique.

Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs [10-14].

II.4.4.Mesure diélectriques :

II.4.4.1.Appareillage

Les mesures diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un impédance-mètre, GW INSTEK LCR-821 dans une gamme de fréquence allant de 10Hz à 100KHz. Un courant électrique sinusoïdale est appliqué aux bornes de l'échantillon à étudier dans une gamme de fréquence et de température très large [15].Le comportement électrique des échantillons étudiés se fait par l'intermédiaires du courant qui en résulte.

La figure II.14. représente un impédance-mètre de marque GWInstek 821-LCR-Meter avec lequel les mesures ont été effectuées. La courbe est linéaire et suit la loi d'Arrhénius.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

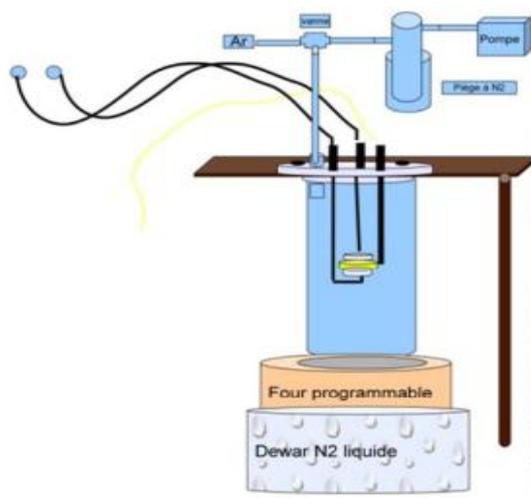


Figure. II. 14: Schéma simplifié d'un impédance-mètre GWInstek 821-LCR-Meter

Les échantillons utilisés pour cette analyse sont de forme cylindrique de 13 mm de diamètre et 1,5mm d'épaisseur.

II.4.4.2.La conductivité électrique

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à permettre le passage d'un courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$) ou Ohm par centimètre ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).

Elle varie entre $10^{-18} S.cm^{-1}$ pour un matériau isolant et $10^8 S.cm^{-1}$ pour des matériaux fortement conducteurs.

La conductivité dépend de plusieurs paramètres comme le procédé de synthèse, le dopage, la température ou l'exposition à la température.

II.5.4.3 . Échelle de conductivité à température ambiante

En fonction de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante notée σ_{RT} , une échelle a été établie, elle permet de classer les différents matériaux, dans l'un des trois domaines suivant [16] :

Les matériaux conducteurs avec $1 < \sigma_{RT} < 10^6$ dont font partie des métaux comme le cuivre, le mercure, les métaux précieux...

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Les matériaux semi-conducteurs avec $10^{-8} < \sigma_{RT} < 1$ dont le silicium et le germanium sont des exemples typiques .

Les matériaux isolants avec $\sigma_{RT} < 10^{-8}$ comprenant par exemple le soufre et le téflon.

II.4.4 .4. Évolution de la conductivité en fonction de la température

La conductivité électrique mesurée à température ambiante n'est pas suffisante pour caractériser un matériau. En effet, une autre notion importante concerne l'évolution de cette dernière avec la température doit être effectuée afin de définir le comportement d'un matériau [17] .De façon générale, deux cas sont observés :

Le comportement métallique

La conductivité augmente par l'abaissement de la température, le matériau dans ce cas possède un comportement métallique par analogie avec les métaux comme le cuivre (Figure II .15).

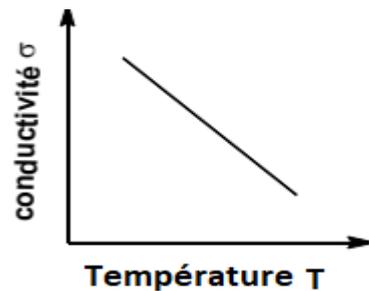


Figure II.15 : Le comportement métallique du matériau.

Le comportement semi-conducteur :

La conductivité décroît avec la température, le matériau présente alors un caractère semi-conducteur (Figure II.16.).

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

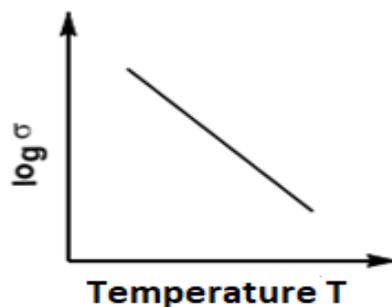


Figure II.16: Le comportement du matériau semi- conducteur.

La mesure de la conductivité électrique est déterminée en traçant le log de σ en fonction de l'inverse de la température.

Le type de conduction est déterminé en utilisant la loi d'Arrhenius. (Equation. II.7)

$$\sigma = \sigma_0 e\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{Equation II.8})$$

Où :

σ_0 est une constante

E_a : est l'énergie d'activation

K_B : est la constante de Boltzman

T : est la température en Kelvin

On détermine la conductivité à température ambiante, et l'énergie d'activation en utilisant la partie linéaire de la courbe d'Arrhenius.

II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à étudier la perte ou le gain de masse d'un échantillon en fonction de la variation de la température.

Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui comporte trois parties fondamentales: une balance, un four, et un dispositif d'enregistrement.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Après mesure de la masse de l'échantillon, il est soumis à une vitesse de dégradation avec augmentation de la température. En variant la température, des espèces chimiques gazeuses sont formées entraînant ainsi une variation de masse de l'échantillon.

Le diagramme de l'analyse thermogravimétrique est donné par la variation de la masse en fonction de la température

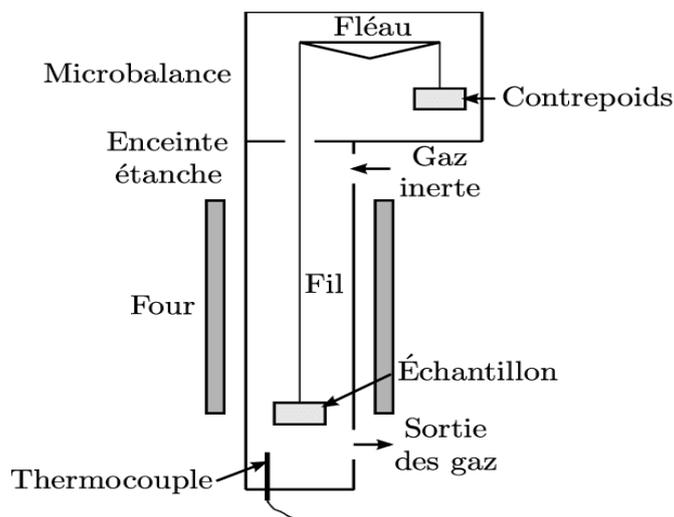


Figure. II. 17 :Schéma simplifié d'un appareil d'ATG

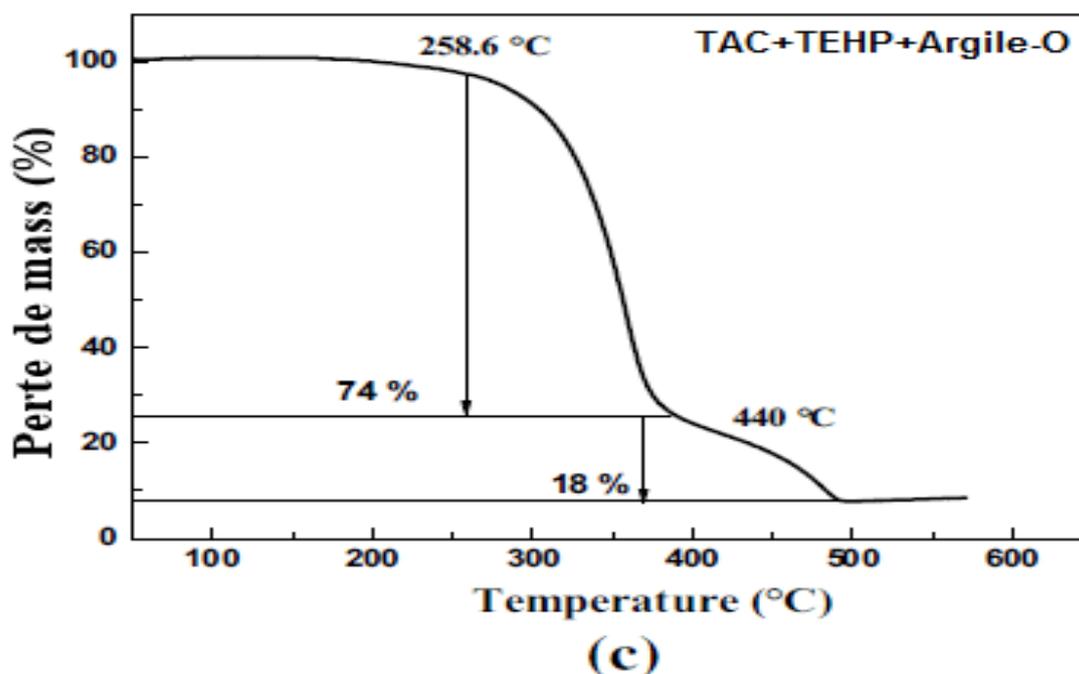


Figure. II. 18 : Diagramme d'une analyse thermogravimétrique (ATG)

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Références bibliographiques :

- [1] : Novinrouz, A., Sarabadani, P., & Garousi, J. (2006). Characterization of pure and antimony doped SnO₂ thin films prepared by the sol-gel technique.
- [2]: Sugimoto, R. I. (1986). Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chem. Express*, 1, 635-638.
- [3] : DAHO, B. (2020). *Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère* (Doctoral dissertation).
- [4] : D. Bertrand et D. Dufour, (2000), « *La spectroscopie et ses applications analytiques* », Ed. Tec et Doc, Paris 31
- [5] : Servant, L., Le Bourdon, G., & Buffeteau, T. (2011). Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre. *Photoniques*, (53), 68-73.
- [6] : Taupin, D. (1964). Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés. *Bulletin de Minéralogie*, 87(4), 469-511.
- [7] : Zohra, Z. F. (2016). *Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée* (Doctoral dissertation, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Département de Ch).
- [8] : Ennadi, A. (1993). *Etude structurale par diffraction x d'hydroxydes doubles lamellaires* (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).
- [9] :Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664
- [10] : Francis Rouessac. (2000). Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^e édition Dunod, Paris , 133-151.
- [11] : LI, H. X., XIA, R. H., JIANG, Z. W., CHEN, S. S., & CHEN, D. Z. (2008). Optical Absorption Property and Photo-catalytic Activity of Tin Dioxide-doped Titanium Dioxides. *Chinese Journal of Chemistry*, 26(10), 1787-1792.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

[12] : Chorfi, H., Zayani, G., Saadoun, M., Bousselmi, L., & Bessaïs, B. (2010). Understanding the solar photo-catalytic activity of TiO₂-ITO nanocomposite deposited on low cost substrates. *Applied surface science*, 256(7), 2170-2175.

[13] : Rampaul, A., Parkin, I. P., O'Neill, S. A., DeSouza, J., Mills, A., & Elliott, N. (2003). Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts. *Polyhedron*, 22(1), 35-44.

[14] : Ismail, M., Bousselmi, L., & Zahraa, O. (2011). Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ systems in the oxidation of salicylic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222(2-3), 314-322.

[15]: Cirera, A., Cabot, A., Cornet, A., & Morante, J. R. (2001). CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3), 151-160;

[16]: D. O. Cowan, F.M. Wlygul, . **1986**, *Chen.eng News*, 64, 28.

[17]: Yersin, H., & Gliemann, G. (1978). Spectroscopic studies of M_x [Pt (CN)₄]_y•yH₂O. *Annals of the New York Academy of Sciences Vol. 313: Synthesis and Properties of Low Dimensional Materials*, 313, 539-559.

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Dans cette partie du manuscrit nous allons donner l'ensemble des résultats obtenus après la synthèse et la caractérisation du copolymère et des composites contenant 3, 7, et 10 % de chaque oxyde métallique. Nous allons tout d'abord commencer par la synthèse et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques du Poly(benzaldéhyde-co-thiophène), ensuite nous allons passer aux composites.

III.1. Le poly (benzaldéhyde-co- thiophène)

III.1.1 .Synthèse du copolymère

La synthèse a été effectuée à froid .La copolymérisation du benzaldéhyde avec le thiophène a été faite à 0°C en présence d'acide sulfurique concentré. La réaction de synthèse proposée est représentée sur la figure III.1

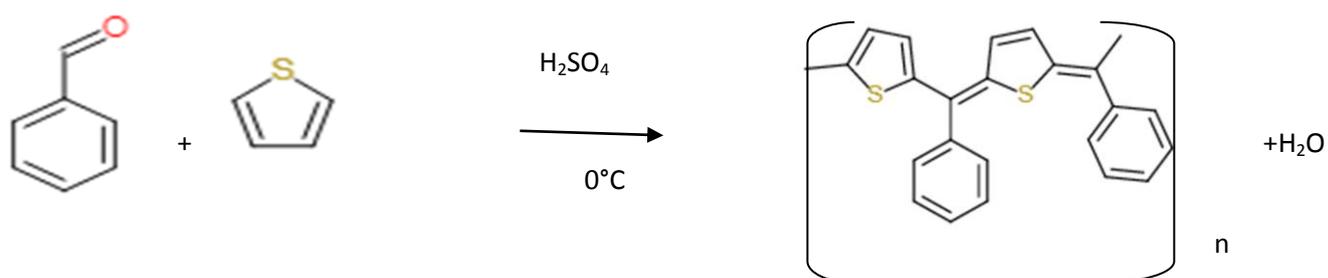


Figure.III.1. Suggestion de la réaction de synthèse du poly (benzaldéhyde-co thiophène) (PBT)

Le rendement de la réaction : Après plusieurs lavages au méthanol et à l'eau, et le séchage du copolymère, le rendement moyen de réaction a été calculé en divisant la masse du copolymère obtenu après séchage sur la somme des masses des deux monomères (benzaldéhyde et thiophène) utilisées pour la synthèse.

$$R(\%) = \left(\frac{m}{m_0} \right) * 100\% \quad (\text{Equation III.1})$$

Où :

m: Masse du PBT séché

CHAPITRE III : Résultats et discussions

m_0 :Masse du benzaldéhyde et du thiophène

Après le calcul, le rendement de la réaction était de 60%, c'est un rendement assez important comparés à ceux retrouvés dans la littérature [1].

Le copolymère est un solide qui se présente sous forme de poudre noire.

III.1.2.Caractérisation du Poly (benzaldéhyde-co- thiophène) (PBT)

III.1.2.1.Caractérisation par spectroscopie Infra rouge (IRTF)

Les spectres infra rouge de PBT et des composites sont obtenus grâce un spectrophotomètre Shimadzu 8400 du laboratoire de recherche génie physique de l'université Ibn Khaldoune de Tiaret. Les échantillons sont mélangés à du bromure de potassium (KBr) sous forme de cylindres compressés (pastilles ($\varnothing =13$ mm, 1% massique.). Le balayage a été fait entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La figure.III.2 représente le spectre infra rouge du PBT. On remarque des bandes situées entre 3000 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupement C=C-H du cycle aromatique [2]. Les bandes d'absorption situées à 1492 cm^{-1} correspondent à la déformation d'élongation de la liaison C=C du cycle thiophène [3,4].La bande située à 1596 cm^{-1} est due à l'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique [5]. La déformation de la liaison C-S-C se situe à 696 cm^{-1} [6].

CHAPITRE III : Résultats et discussions

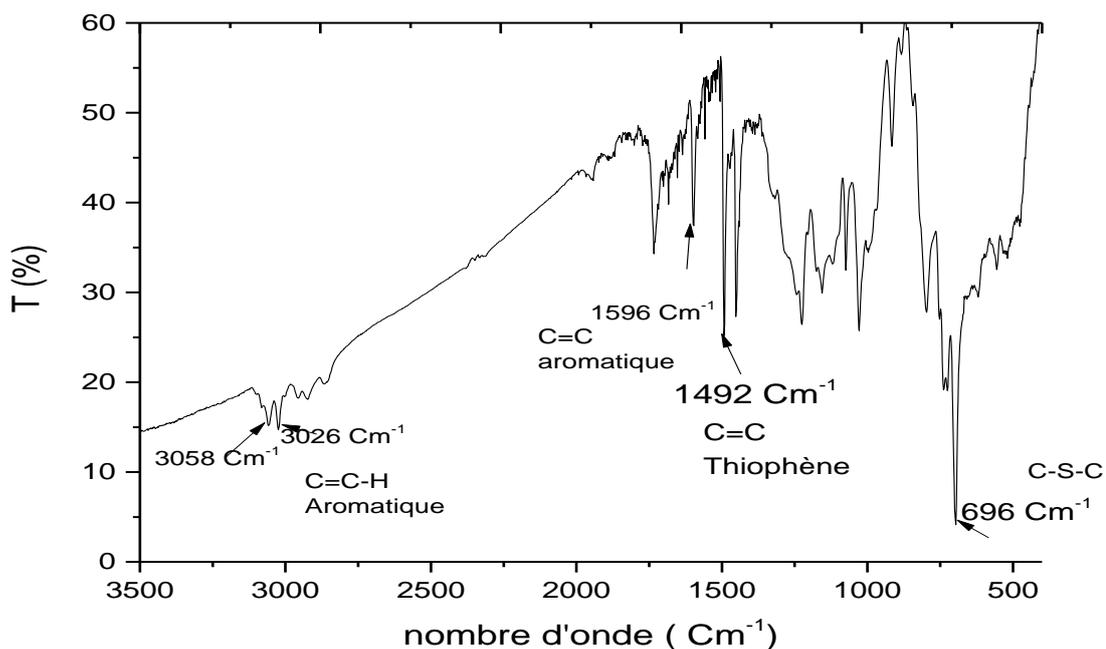


Figure.III.2 : Spectre infra rouge du Poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)

III.1.2.2. Caractérisation par Diffraction aux rayons X

Afin de déterminer la structure cristalline du BPT, une analyse par diffraction aux rayons X sur la poudre du copolymère a été effectuée. La figure III. 3. montre le diffractogramme du poly(benzaldéhyde-co-thiophène). L'analyse a été faite au laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W. Il représente une raie élargie entre 10° et 30° ce qui prouve que le copolymère possède une structure amorphe [1].

CHAPITRE III : Résultats et discussions

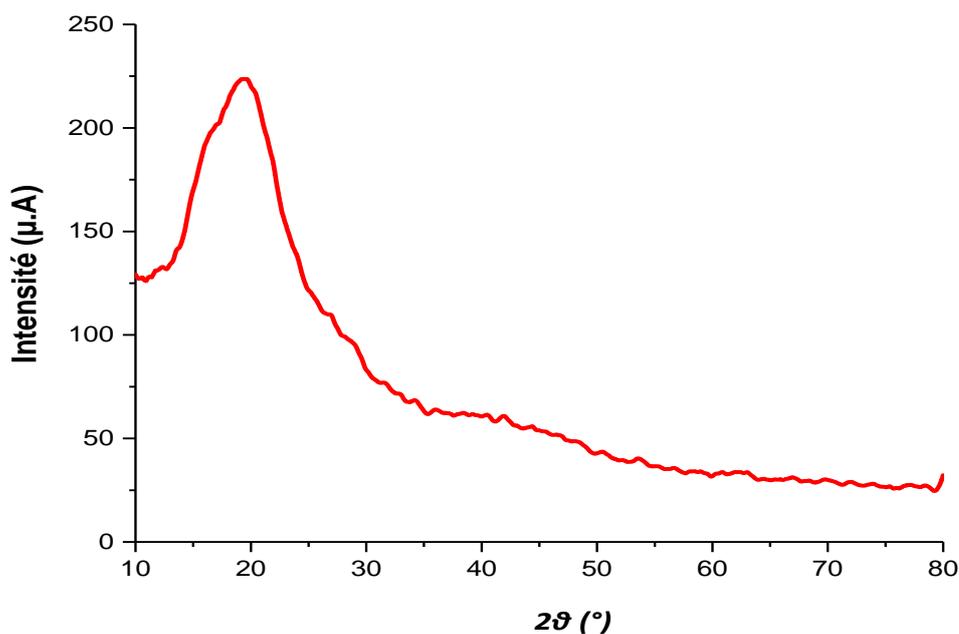


Figure.III.3 : Diffractogramme du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)

III.1.2.3. Caractérisation du PBT par spectroscopie UV/Visible

La spectroscopie UV/Visible est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les instaurations et l'état électronique du polymère.

Le spectre d'absorption

Le spectre d'absorption du PBT est obtenu grâce à Spectrophotomètre UV/Visible de type Shimadzu CORP UV-1650PC, en solubilisant le polymère dans du dichlorométhane. Le polymère est de couleur noire, soluble dans le dichlorométhane. Son spectre d'absorption représente deux bandes d'absorption, l'une située entre 240–300 nm qui est attribuée à la transition π - π^* du cycle aromatique et l'autre qui est composée de deux pics l'un est à 450 nm et l'autre à 490 nm, ils sont attribués à la transition π - π^* du gap.(Figure III.4) [7].

CHAPITRE III : Résultats et discussions

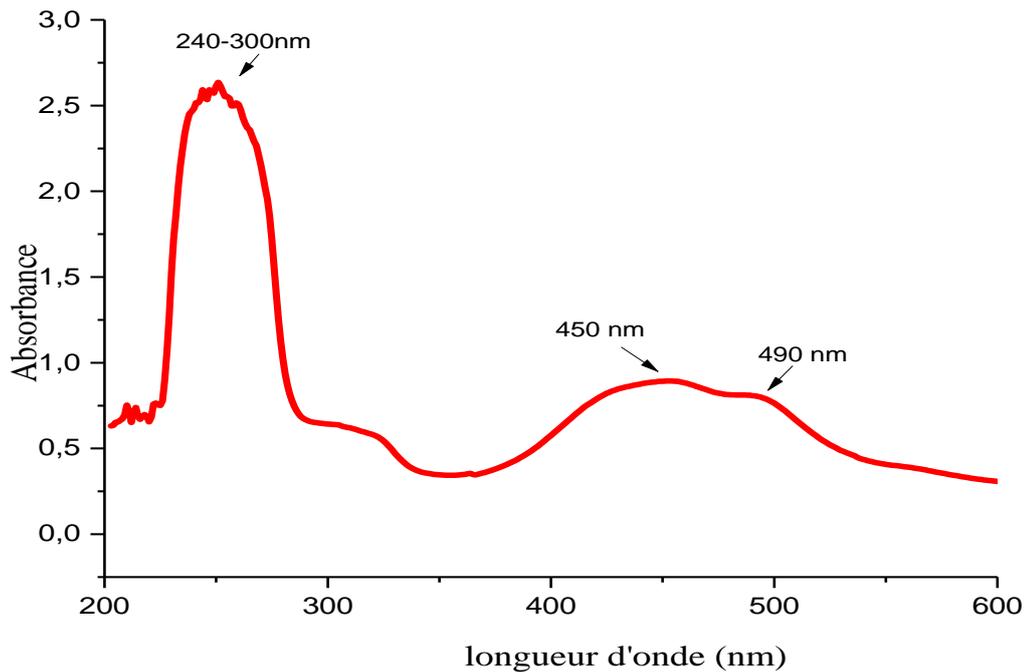


Figure.III.4 : Spectre UV/visible du (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)

Détermination du gap du polymère

Afin de déterminer l'énergie de gap optique du polymère, la loi de Tauc a été utilisée:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equation.III.2})$$

Où :

A : est une constante.

h : Constante de Planck

v : Fréquence du photon

E_g : C'est l'énergie de gap

La détermination de l'énergie de gap a été faite par extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ et son intersection avec l'axe des énergies (Figure III.5).

CHAPITRE III : Résultats et discussions

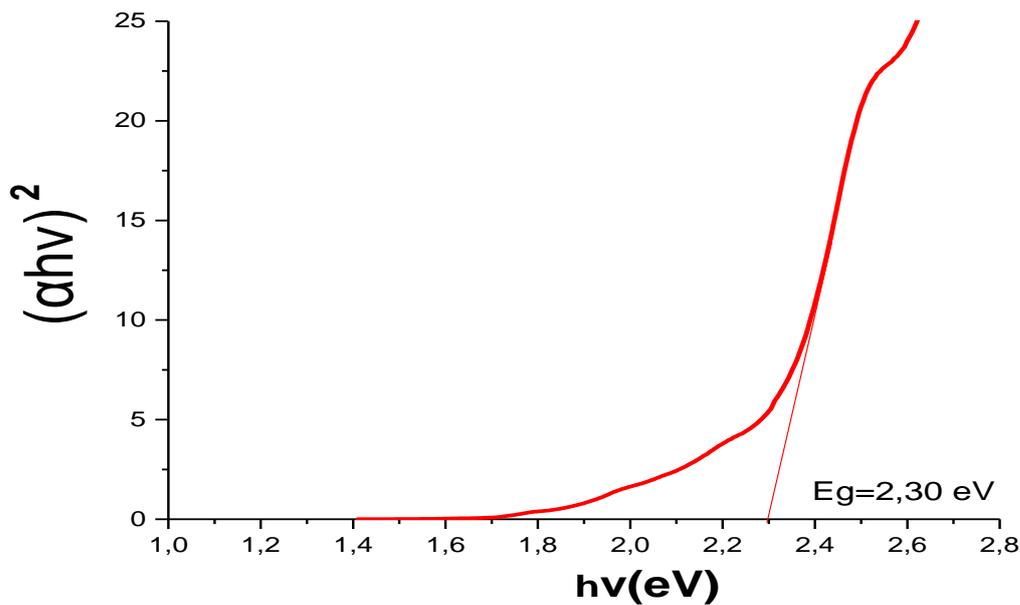


Figure.III.5. La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour le PBT

La valeur de l'énergie de gap optique du copolymère est de 2,3 eV. Cette valeur est supérieure à l'énergie de gap du Poly (3, 4-éthylènedioxythiophène), du Polyacétylène, et du polythiophène qui sont : 1,1eV, 1,5 eV et 2,1 eV respectivement, et elle est inférieure à celle du Poly (phénylène vinylène), à celle du polypyrrole de la polyaniline et qui sont de 2,5eV, 3,1eV et 3,2 eV respectivement [8]. Dans l'étude de Daho et son équipe l'énergie de gap optique du poly (paraméthoxybezaldehyde-co-thiophène) est de 1,6 eV [7]. D'après ce résultat on peut conclure que le PBT possède bien un caractère semi conducteur.

III.1.2.4 : Détermination des propriétés électriques du polymère :

La mesure de la conductivité électrique a été effectuée dans le laboratoire de synthèse et catalyse au niveau de l'université d'Ibn Khaldoun de Tiaret, grâce à un impédance-mètre, GW INSTEK LCR-821, la figure III.6 représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à une fréquence de 100KHz.

On remarque une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température, montrant que plus la température augmente plus les porteurs de charge s'activent en dépassant la valeur de l'énergie d'activation et contribuent à l'augmentation de la conductivité électrique du polymère.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

En utilisant la loi d'Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 e\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)$$

Où :

σ_0 est une constante

E_a : est l'énergie d'activation

K_B : est la constante de Boltzman

T : est la température en Kelvin.

L'énergie d'activation du poly (benzaldéhyde-co-thiophène) a été estimée à de $3,34 \times 10^{-2}$ eV et sa conductivité électrique à température ambiante (300K) est de 3.40×10^{-4} S.cm⁻¹, cette valeur est largement supérieur à celle du polythiophène qui est de l'ordre de 10^{-7} S.cm⁻¹ [9].

La valeur de la conductivité du PBT est celle d'un semi conducteur, ce résultat est en accord avec les résultats du gap optique et démontre bien que le polymère synthétisé possède un caractère semi conducteur.

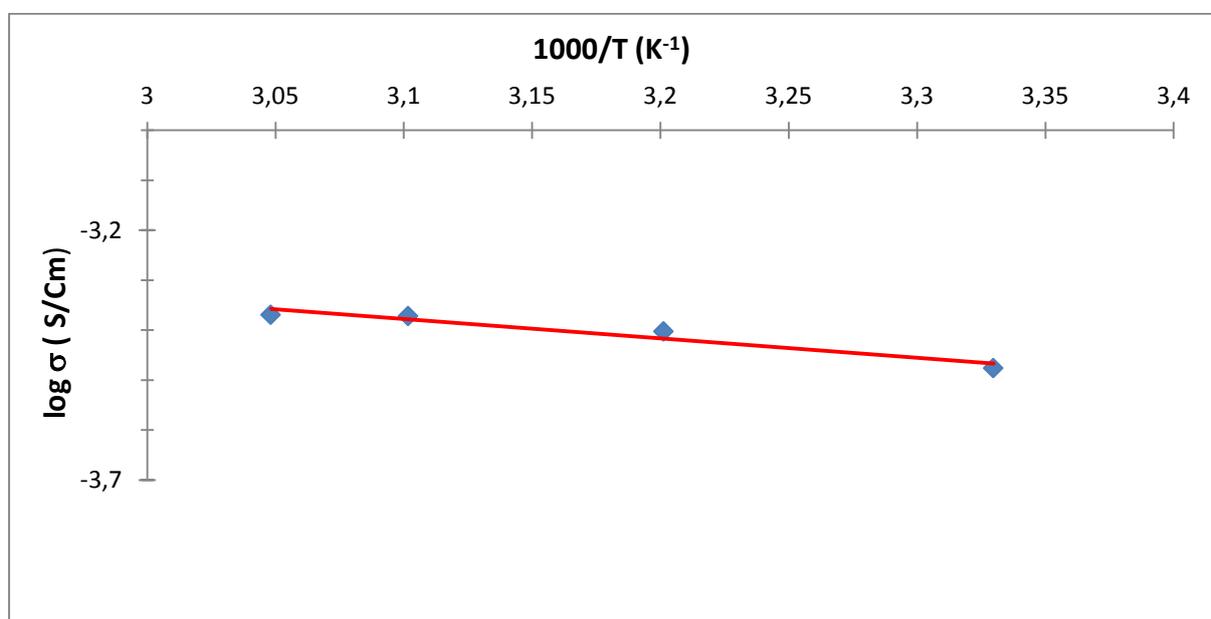


Figure.III.6 : Le logarithme de la conductivité du polymère en fonction de l'inverse de la Température

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1.2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui nous renseigne sur la stabilité thermique des matériaux. La famille des polythiophènes se dégrade généralement entre 200°C et 400°C selon leur pureté et les conditions de leur dégradation [10]. L'analyse thermogravimétrique du PBT a été faite au sein d'un laboratoire de génie des procédés de l'université de Béjaia à l'aide d'un appareil ATG de type LINESIS SPA PT 1600. Le balayage de température a été fait à partir de la température ambiante vers 700°C avec une vitesse de dégradation de 10°/min sous une atmosphère d'azote. Le thermogramme du PBT est donné par la figure III.7.

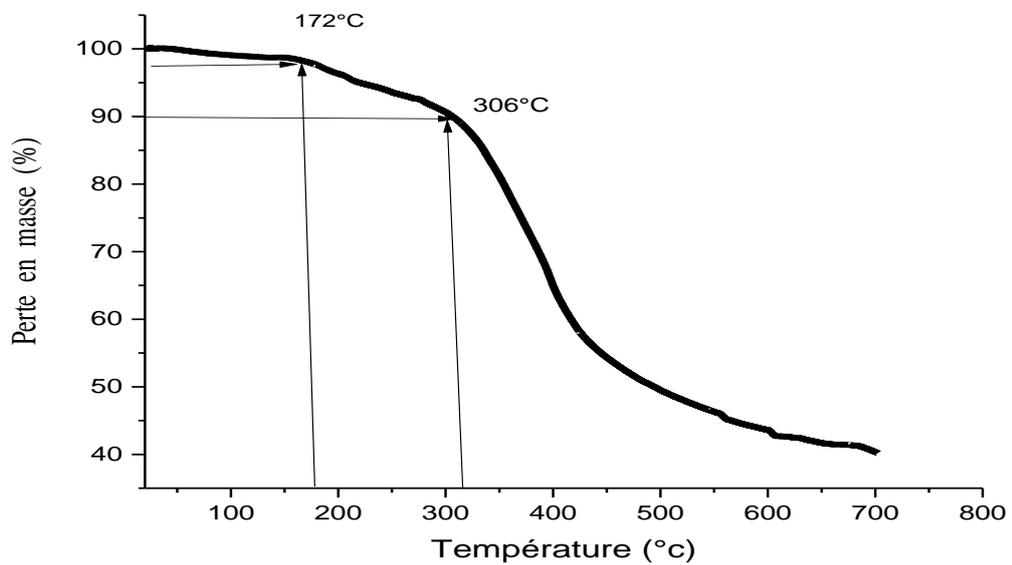


Figure .III. 7. Analyse thermogravimétrique du PBT

CHAPITRE III : Résultats et discussions

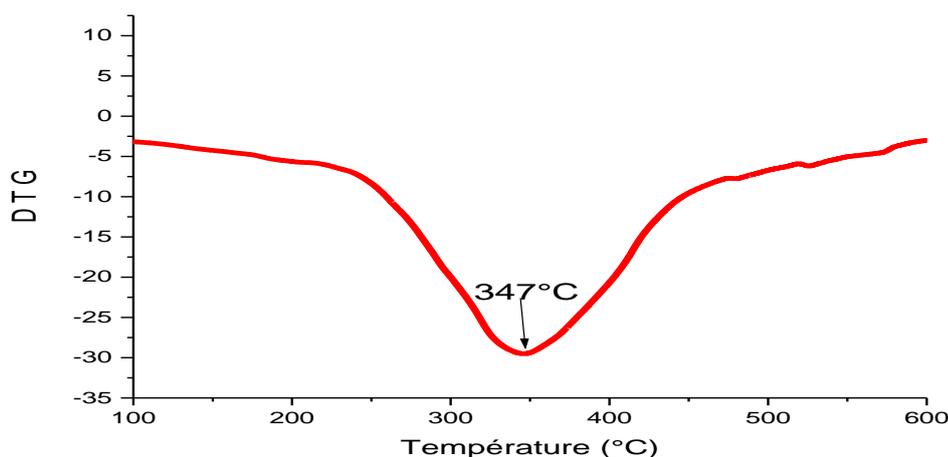


Figure .III.8. DTG du PBT

D'après la figure III.7, on remarque que le PBT est stable thermiquement jusqu'à 172°C où le polymère commence à perdre 2% de sa masse. Cette perte est peut être dû à la dégradation d'impuretés. Ensuite le copolymère se dégrade à une vitesse lente avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il perd 10 % de sa masse à 306°C. La majorité de la masse du PBT est perdue à 347°C qui est de 30% (Voir la figure III.8). Pour le thiophène la température du maximum de dégradation a été observé vers 420°C [11] ou encore celle du poly (paraméthoxybenzaldéhyde-co-thiophène) est de 480°C [1] Par cette comparaison on peut conclure que notre copolymère est moins stable thermiquement par rapport à son dérivé et au polythiophène..

III.2.Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par le dioxyde d'étain (Les composites PBT/SnO₂)

Après avoir déterminé les propriétés optiques et électriques du copolymère non dopé, nous allons donner dans cette partie quelques caractéristiques des composites à base de dioxyde d'étain en les comparant avec celle du PBT.

III.2.1.Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IRTF)

Dans cette partie de la thèse, la caractérisation par spectroscopie infra rouge a été faite dans les mêmes conditions et le même intervalle de longueur d'onde que le polymère non dopé afin de déterminer si le copolymère a été bien dopé par le dioxyde d'étain.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

La figure III.9 représente les spectres infra rouges du copolymère vierge ainsi que des échantillons dopés avec le dioxyde d'étain (SnO_2). On remarque en plus des bandes caractéristiques du polymère, l'apparition d'une bande d'absorption à 977cm^{-1} dans les composites. Cette bande est attribuée à l'allongement de la liaison O-Sn-O. Quelques bandes caractéristiques du SnO_2 sont superposées avec des bandes du polymère comme la bande caractéristique de la liaison O-Sn-O avec le bande caractéristique de la liaison C-S-C du thiophène [12-14].

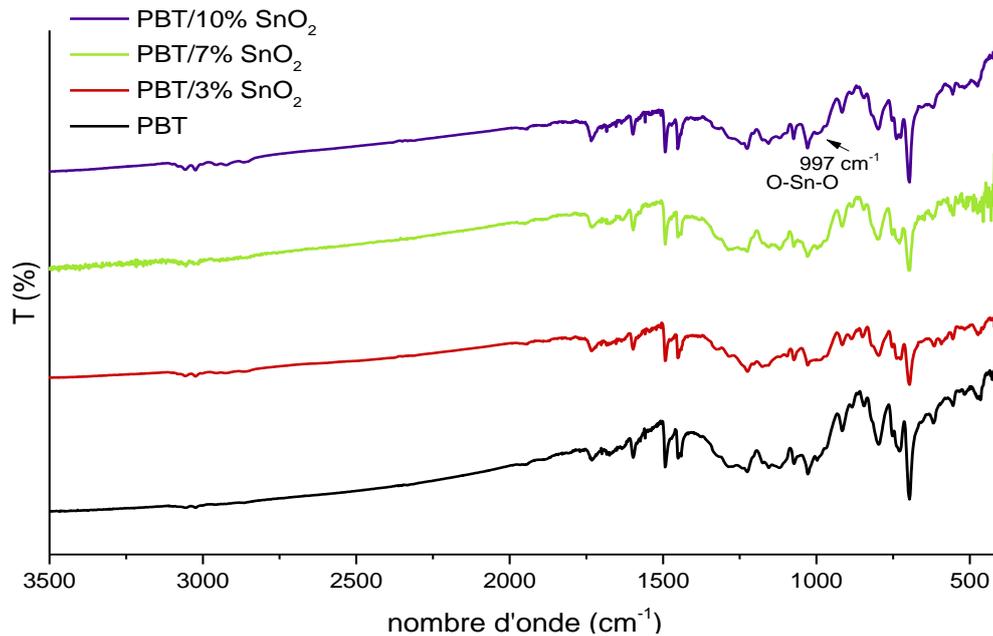


Figure.III.9 .Spectres infra rouges du PBT, PBT/3%SnO₂, PBT/7%SnO₂ et PBT/10%SnO₂

III.2.2.Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

Le but de l'analyse par diffraction aux rayons X des composites est de démontrer si après le dopage nos matériaux possèdent une structure cristalline ou amorphe.

La diffraction aux rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Mini Flex 600 W avec une radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$).

Les diffractogrammes du PBT et des composites sont représentés sur la figure III.10.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

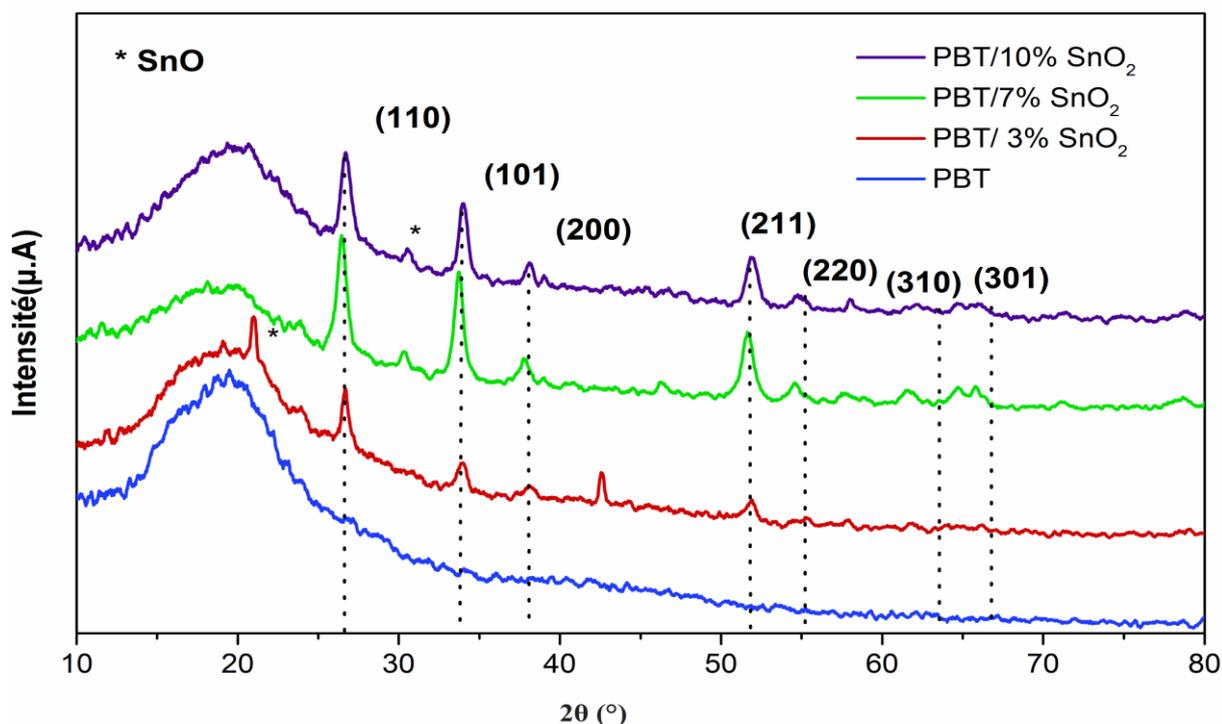


Figure.III.10.Diffractogrammes du PBT,PBT/3%SnO₂,PBT/7%SnO₂ et PBT/10%SnO₂

Le diffractogramme du PBT nous renseigne sur la structure amorphe du polymère. Dans les diffractogrammes des composites on remarque les pics caractéristiques du SnO₂. Ces pics sont apparus à des valeurs de 2θ égale à: 26.47°, 33.73°, 37.67°, 51.71°, 54.71°, 61.66°, et 65.28°, correspondant aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310), et (301) respectivement [15]. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation du taux de dopage de 3% à 7%, puis diminue entre 7% à 10%. Cette diminution est peut être due à l'agrégation des particules de SnO₂ avec l'augmentation de sa quantité. Des pics caractéristiques du monoxyde d'étain à de faibles intensités sont observés à 30,5° pour les composites contenant 7% et 10% de SnO₂ et à 21° pour celui qui contient 3% de SnO₂. La présence de monoxyde d'étain dans les échantillons est relatif à la température de calcination de cet oxyde pendant sa synthèse. Ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux [16]. Nos résultats montrent que les composites possèdent une structure semi-cristalline.

Pour déterminer la dimension des cristallites, la formule de Debye Scherrer a été utilisée. Le Tableau III.1, nous donne la taille des particules. Elle a été calculée en utilisant le pic du plan (110).

$$Dc = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equation III.3})$$

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Où:

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)

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

K : est une constante ($k=0,9$)

θ : est l'angle de diffraction.

Du tableau III.1, on remarque une diminution de la taille des particules avec l'augmentation du taux de dopage avec le SnO₂. Cela signifie que le dioxyde d'étain crée un désordre dans la structure des composites.

Tableau III.1 taille des particules des composites PBT/SnO₂

Matériaux	Tailles des particules D _C (nm)
PBT	14,35
PBT /3% SnO ₂	14 ,01
PBT/ 7% SnO ₂	12,18
PBT /10 % SnO ₂	12,00

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV/Visible

Le spectre d'absorption des composites

Les spectres UV/visibles des matériaux sont représentés dans les figures III.11, on remarque deux bandes d'absorption dans tous les échantillons qui sont dû aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique et $\pi-\pi^*$ du gap optique.

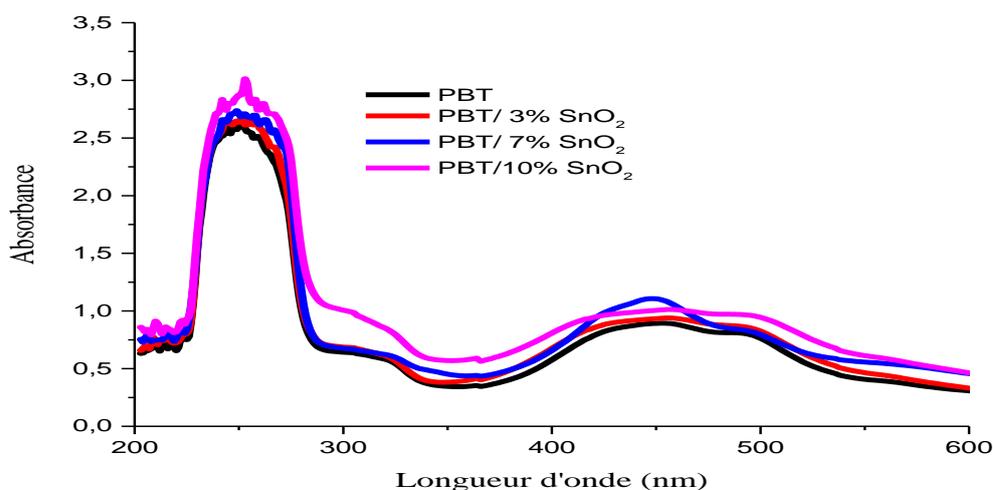


Figure.III.11.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3%SnO₂,PBT/7%SnO₂ et PBT/10%SnO₂

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Détermination du gap optique

En utilisant les spectres UV/visibles des échantillons et en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on a déterminé la valeur du gap optique des composites par extrapolation linéaire de cette fonction sur l'axe des (X). (Figure III.12)

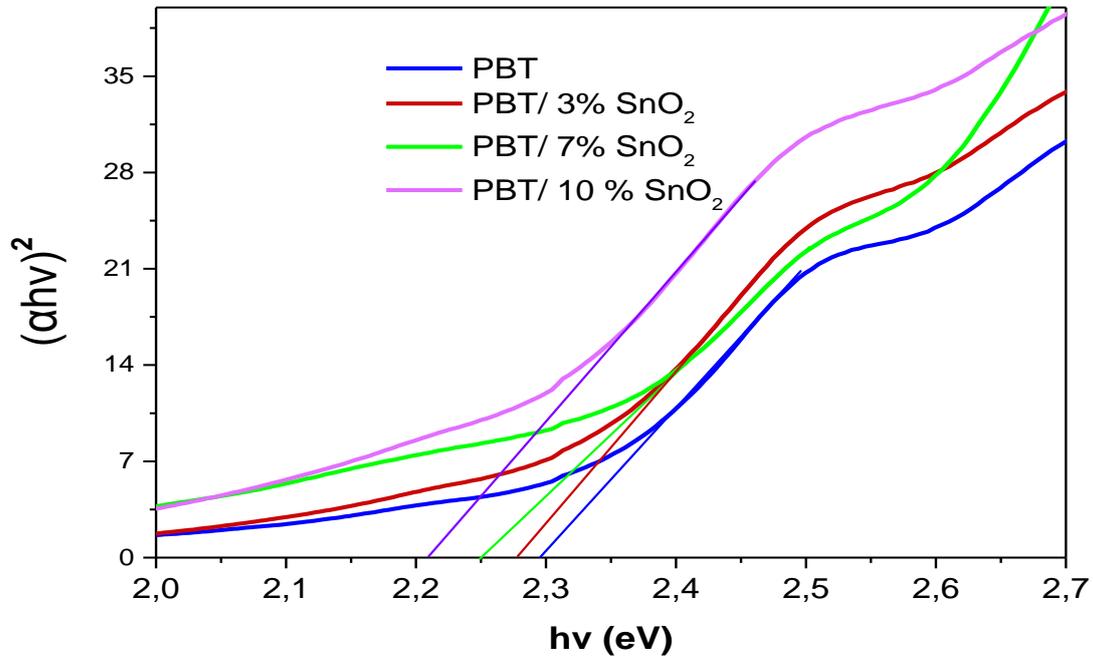


Figure.III.12 :La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour le PBT, PBT 3%SnO₂, PBT/ 7%SnO₂, et PBT 10%SnO₂

Les valeurs du gap optique du polymère et des composites sont reportés dans le tableau III.2. Les valeurs de l'énergie de gap optique diminuent avec l'augmentation du taux de dopage. Les largeurs de la bande interdite varient entre 2,20 eV pour le composite dopé avec le plus grand pourcentage en dioxyde d'étain et 2,3 eV pour le copolymère. Ce qui veut dire que l'accroissement du taux de dopage fait augmenter le nombre de porteurs de charges et ceux-ci créent des niveaux d'énergie entre le bande de conduction et la bande de valence, ce qui donne un rétrécissement de la bande interdite.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau III.2. Energie de gap du PBT, PBT/ 3% SnO₂, PBT /7% SnO₂, et PBT /10% SnO₂

Les matériaux	L'énergie de gap optique (eV)
PBT	2,30
PBT 3% SnO ₂	2,28
PBT 7% SnO ₂	2,25
PBT 10% SnO ₂	2,20

Les largeurs de la bande interdite varient entre 2,20 eV pour le composite dopé avec le plus grand pourcentage en dioxyde d'étain et 2,3 eV pour le copolymère.

III.2.4.Détermination des propriétés électriques :

La figure.III.13. montre la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température .Ces courbes suivent la loi d'Arrhenius. Les valeurs de la conductivité à 300K et de l'énergie d'activation ont été calculées par la linéarisation de la loi d'Arrhenius et sont reporté dans le tableau III.3.On remarque que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, cela est du à l'activation des porteurs de charges par la chaleur qui sont responsables de la conduction dans les semi conducteurs organiques.

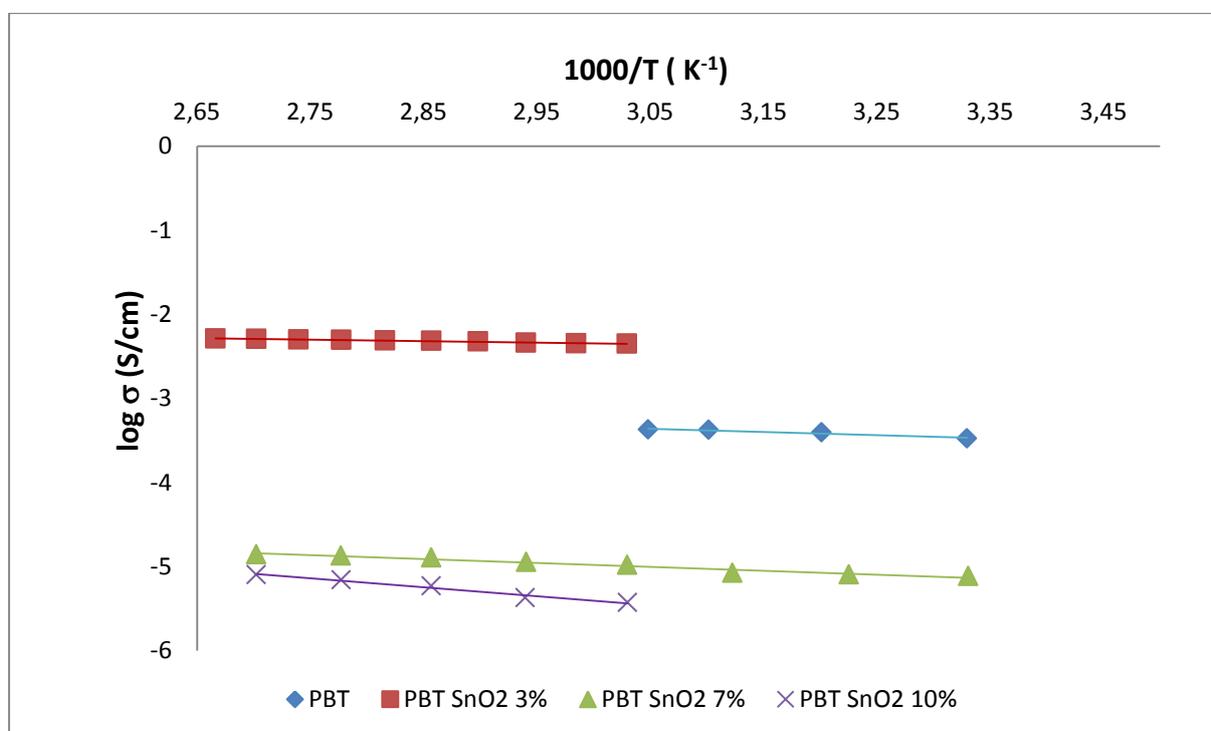


Figure.III.13. Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) du PBT, PBT 3% SnO₂, PBT 7% SnO₂, et PBT 10% SnO₂

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau III.3. La conductivité électrique à température ambiante et l'énergie d'activation du PBT, PBT 3% SnO₂, PBT 7% SnO₂, et PBT 10% SnO₂

Les matériaux	La conductivité électrique à 300k (S.cm ⁻¹)	L'énergie d'activation E _a (eV)
PBT	3.40×10^{-4}	$3,34 \times 10^{-2}$
PBT 3% SnO ₂	3.95×10^{-3}	$1,55 \times 10^{-2}$
PBT 7% SnO ₂	7.34×10^{-6}	4.04×10^{-2}
PBT 10% SnO ₂	1.74×10^{-6}	$9,19 \times 10^{-2}$

D'après le tableau III.3, les valeurs de l'énergie d'activation varient entre

$1,55 \times 10^{-2}$ eV et $9,19 \times 10^{-2}$ eV, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation du taux de dopage à 3%, puis augmente avec l'augmentation du taux de dopage pour les échantillons 7% et 10 % en SnO₂. (voir Figure III.12)

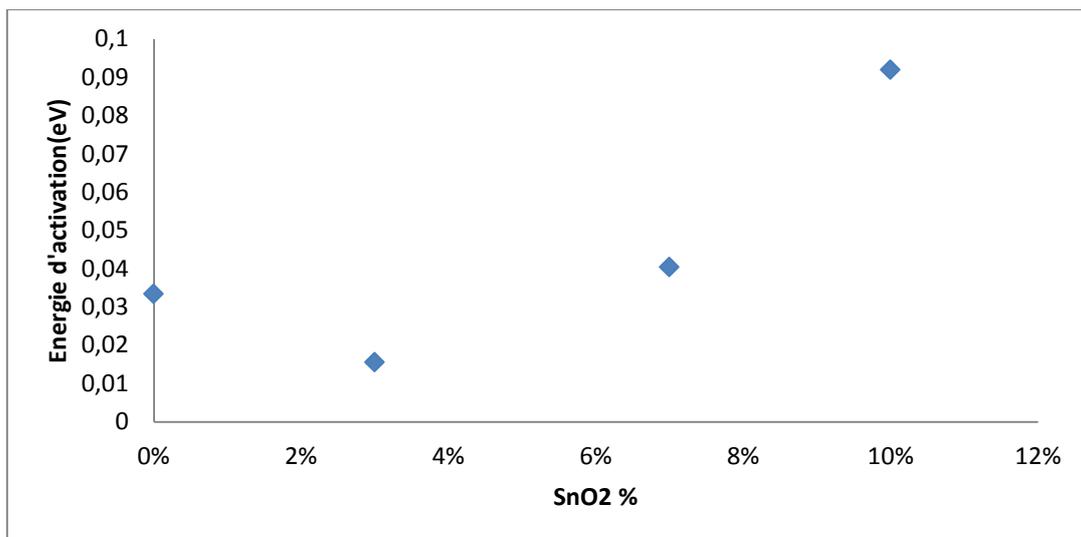


Figure.III.14. La variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de dioxyde de d'étain

D'après le tableau III.3, la conductivité électrique augmente de 3.40×10^{-4} S.cm⁻¹ pour le PBT pure à 3.95×10^{-3} pour le composite contenant 3% de dioxyde d'étain. Des résultats similaires ont été trouvés dans une étude pendant le dopage de films de la polyaniline avec le SnO₂ où la conductivité du polymère a augmenté de 0.21 S. cm⁻¹ à 4.24×10^2 S cm⁻¹ pour l'échantillon contenant 0.20 g de SnO₂ [17]. Pour les autres composites la conductivité

CHAPITRE III : Résultats et discussions

électrique diminue avec l'augmentation du taux de l'oxyde métallique. Le même comportement a été observé lors d'une étude sur le dopage du Cobalt avec le SnO_2 [18].

III.3. Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par l'oxyde de zinc

(PBT/ZnO composites)

Les composites PBT/ZnO ont été aussi caractérisés par IRTF, DRX et Spectroscopie UV/Visible, les différents résultats obtenus seront discutés dans cette partie du manuscrit.

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IRTF)

La figure III.15 représente les spectres infra rouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) vierge et des composites à base de l'oxyde de zinc.

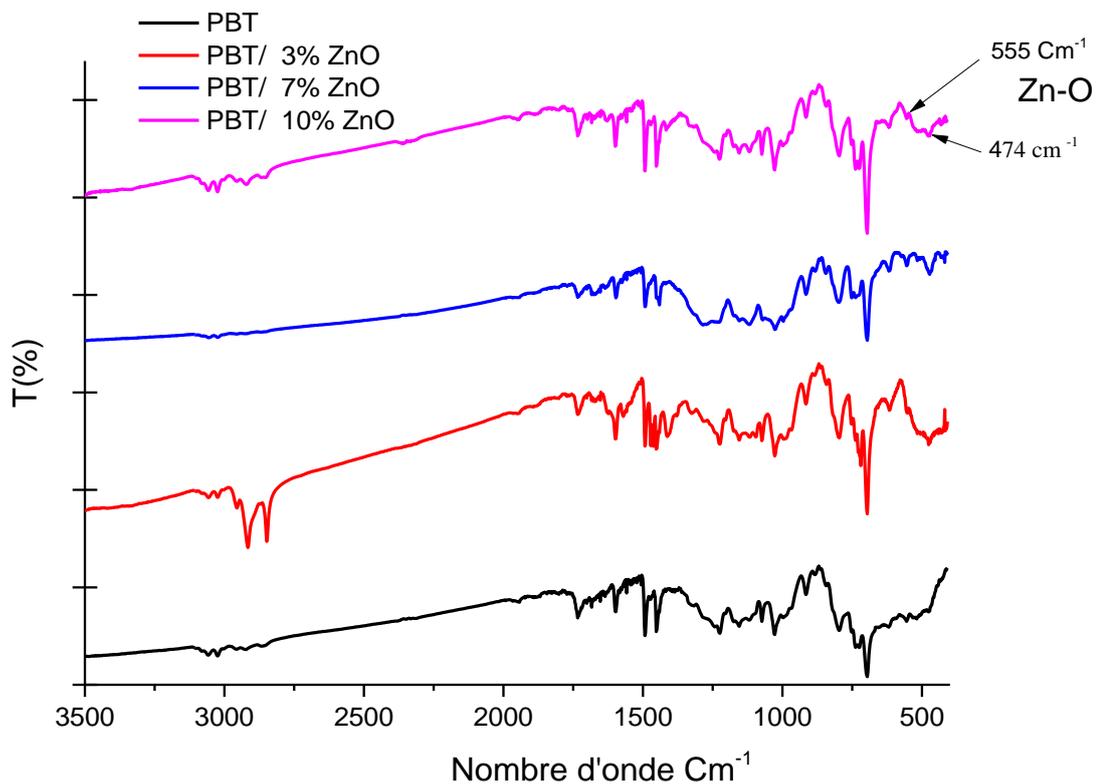


Figure.III.15 : Les spectres infra rouge du PBT, PBT/ 3%ZnO, PBT/7%ZnO et le PBT/10%ZnO

D'après les spectres de la figure III.15, on remarque l'apparition de la bande caractéristique de l'oxyde de zinc qui s'ajoute à celles du copolymère. La vibration d'élongation de la liaison Zn-O se situe vers 474 cm^{-1} et 555 cm^{-1} [19]. Les bandes entre

CHAPITRE III : Résultats et discussions

2800 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation symétrique de la liaison C-H aliphatique [20,21]. Deux bandes apparaissent vers 2848 cm^{-1} et 2916,16 cm^{-1} et sont plus prononcées pour le composite qui contient 3% d'oxyde de zinc cela est peut être dû à une légère dégradation du polymère dans cet échantillon.

III.3.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

Les diffractogrammes du copolymère ainsi que des composites à base du ZnO sont reportés dans la figure III.16. Sur les diffractogrammes des composites on remarque les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc. Ces pics sont à des valeurs de 2θ de 31,72° ; 34,34° ; 36,14° ; 47,53° , 56,54, 62°,72° ; 66 ,44° ; 67,82° et 69° ; ils correspondent aux plans (100), (002),(101),(102), (110), (103) ,(200) (112) et (201) respectivement.[22,23]. Ces résultats montrent le caractère semi cristallins de nos composites à base du copolymère et de l'oxyde de zinc.

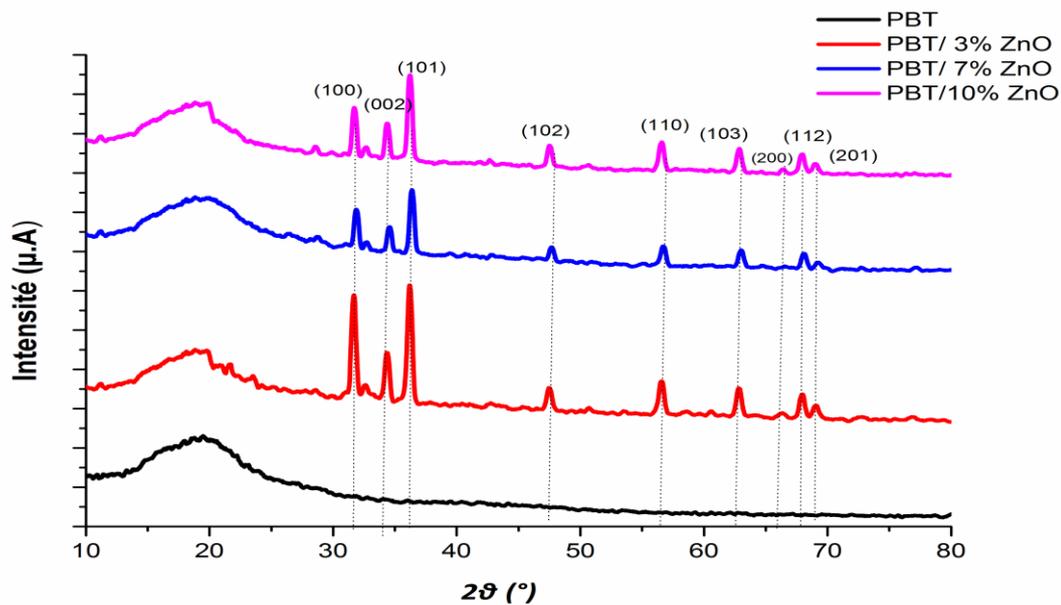


Figure III.16. Diffractogrammes du PBT, PBT/ZnO 3%, PBT, PBT/ZnO 7%, PBT, PBT/ZnO 10%

On remarque que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation du taux de dopage de 0 à 3%, puis diminue à 7% et augmente pour l'échantillon contenant 10% de l'oxyde métallique. Cette diminution peut être due à l'agrégation des particules de ZnO .

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau III.4 La taille des particules du PBT et des composites PBT/ ZnO %, PBT, PBT/ZnO 7%, PBT, PBT/ZnO 10%

Matériaux	Tailles des particules D_c (nm)
PBT	14,35
PBT 3% ZnO	30,28
PBT 7% ZnO	38,54
PBT 10 % ZnO	39,42

D'après le tableau III.4, la taille des particules augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Elle est de 30,28 nm pour le composite contenant 3% d'oxyde de zinc et augmente à 38,54 nm et 39,42 nm pour les composites à 7 et 10% de l'oxyde métallique respectivement. Ce résultat montre que l'oxyde de zinc augmente la cristallisation des composites contrairement au dioxyde d'étain.

III.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV/Visible

Les spectres d'absorption des composites

Les spectres UV/Visibles des composites à base d'oxyde de zinc sont représentés sur la figure III.17.

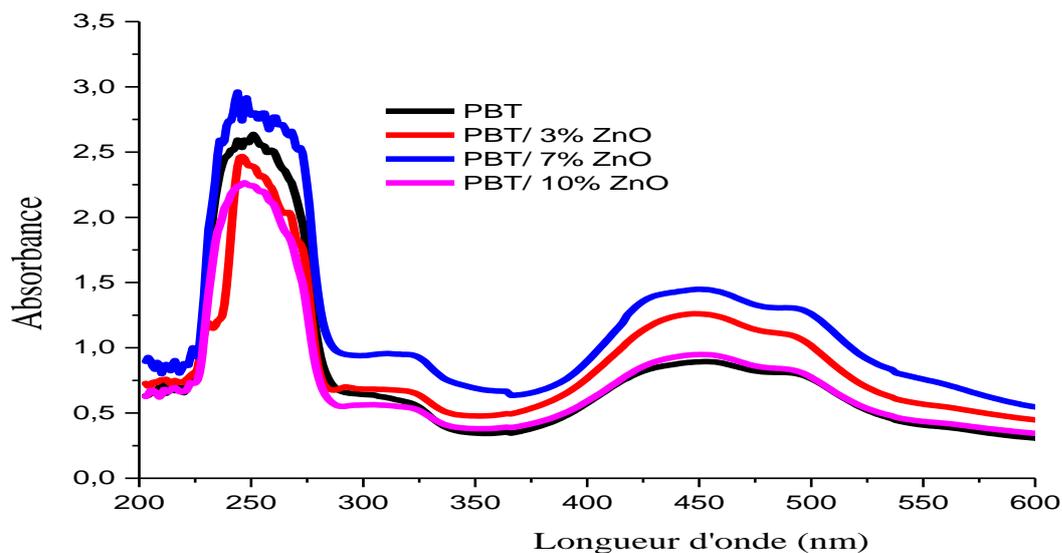


Figure.III.17.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3%ZnO, PBT/7%ZnO et le PBT/10%ZnO

CHAPITRE III : Résultats et discussions

D'après la figure ci-dessus, les spectres UV/Visibles du PBT et des composites ont la même allure. On remarque les bandes caractéristiques du aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique et du gap optique.

Détermination du gap optique

La figure III.18 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des composites PBT/ZnO. Les valeurs du gap optique sont représentées dans le tableau III.6

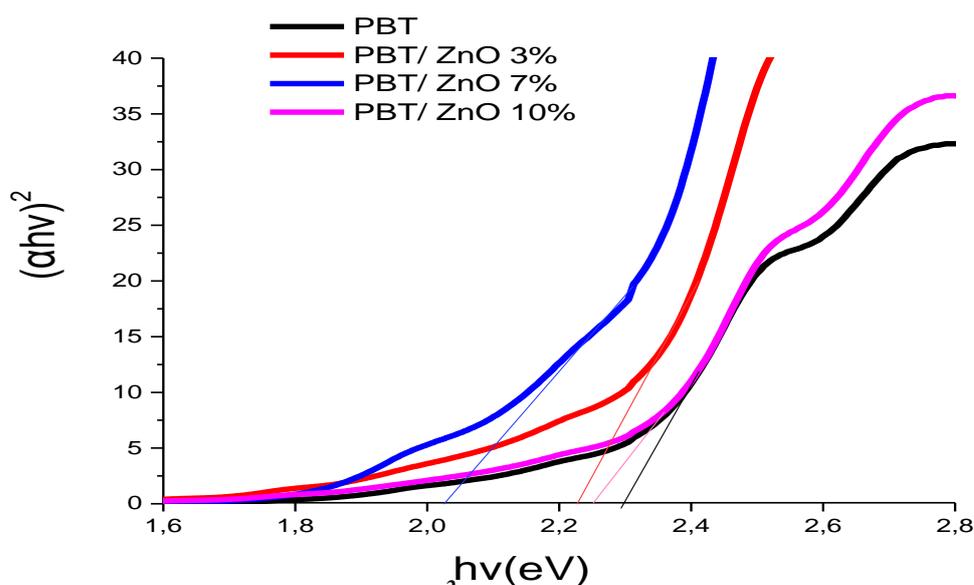


Figure.III. 18 :La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour le PBT, PBT /3%ZnO, PBT/ 7%ZnO, et le PBT 10%ZnO

Tableau III .5 .Le gap optique des composites à base de ZnO

Les matériaux	L'énergie de gap optique (eV)
PBT	2,3
PBT /3% ZnO	2,22
PBT /7% ZnO	2,03
PBT /10% ZnO	2,25

On remarque une diminution du gap optique de 2,3 eV qui est celui du polymère vers 2,22 eV pour le composite contenant 3% d'oxyde de Zinc, ensuite elle diminue à 2,03 eV pour le composite qui contient 7% de ZnO .La valeur du gap optique augmente à 2,25 eV pour le composite qui contient le plus grand pourcentage d'oxyde de zinc. Des résultats similaires ont été trouvés dans une étude sur le polythiophène dopé par l'oxyde de zinc où le

CHAPITRE III : Résultats et discussions

gap du polymère était de 2,0 eV puis cette valeur diminue à 1,75eV lorsque le taux de ZnO est augmenté de 1% et 5% puis l'énergie de gap augmente à 2,24 eV pour le composite contenant 10% d'oxyde de zinc [24]. Ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque le taux de dopage augmente, il y a formation de porteurs de charges (polaron ou bipolarons) qui vont créer des niveaux d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la basse vacante (LUMO), ce qui provoque la réduction de la bande interdite. Pour le composite contenant 10%, l'augmentation du gap peut signifier que même si le taux de dopage augmente, il n'y a pas de formation de porteur de charge.

III.4. Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dopé par le dioxyde d'étain (Les composites PBT/TiO₂)

Le PBT et les composites à base de dioxyde d'étain, de l'oxyde de zinc ont été caractérisés dans les parties précédentes, dans ce qui suit nous allons donner les résultats sur l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des composites à base du dernier oxyde métallique qui est le dioxyde de titane qui seront comparés à ceux du copolymère vierge.

III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IRTF)

La spectroscopie infra rouge a été utilisée pour déterminer si le TiO₂ a bien été inséré dans les composites.

La figure III.19 représente les spectres infra rouge des composites à base du copolymère et du dioxyde de titane .

CHAPITRE III : Résultats et discussions

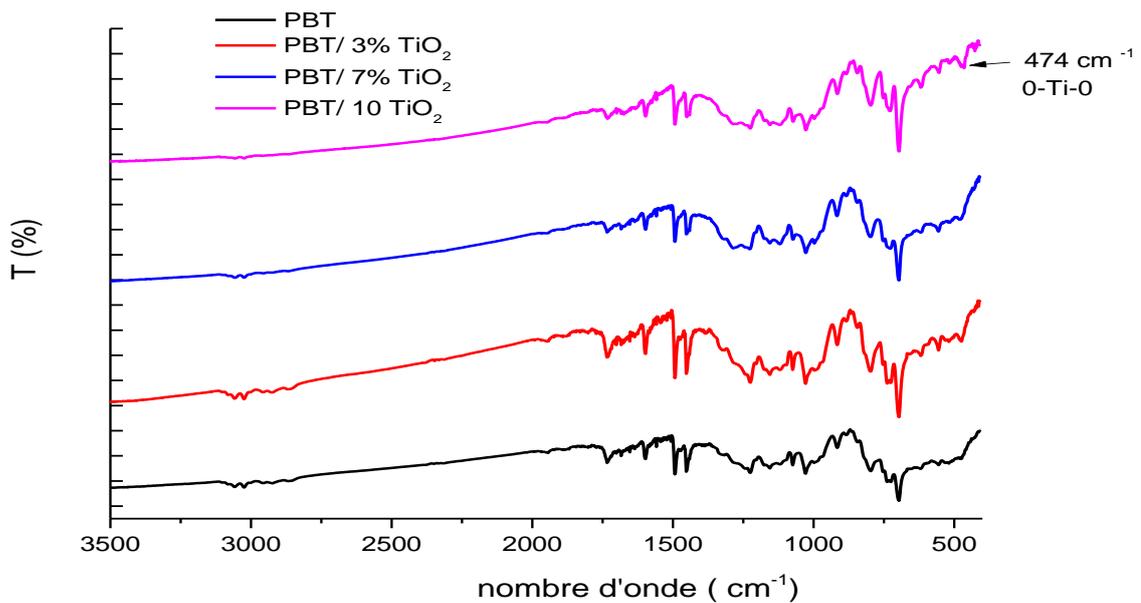


Figure.III.19 : Les Spectres infra rouges du PBT, PBT/3%TiO₂ , PBT/7%TiO₂, et le PBT/10%TiO₂ .

Les bandes caractéristiques entre 2866 cm^{-1} et 3055 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation de la liaison C-H présentes dans le copolymère et dans les composites. La bande à 474 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison O-Ti-O [4]. Ce résultat montre que le copolymère a bien été dopé par le dioxyde de titane. La bande à 696 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison Ti-O du dioxyde de titane [25]. Cette dernière se trouve superposée avec la bande de la déformation de la liaison C-S-C du thiophène.

III.4.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

La figure III.20. montre les diffractogrammes du PBT et des composites PBT/TiO₂. Pour les composites contenant du dioxyde de titane, il apparaît les pics caractéristiques du TiO₂ sur les diffractogrammes à des valeurs de 2θ égales à $25,3^\circ$; $37,68^\circ$; $47,94^\circ$; $53,78^\circ$; $55,62^\circ$; 52° ; $68,8^\circ$; $70,28^\circ$ et $74,92^\circ$ correspondant aux plans (101), (004), (200) , (105), (211), (204), (116), (220) et (215) respectivement. Ces résultats prouvent la structure anatase du dioxyde de titane utilisé [26,27]. Les composites à base du TiO₂ ont une structure semi cristalline.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

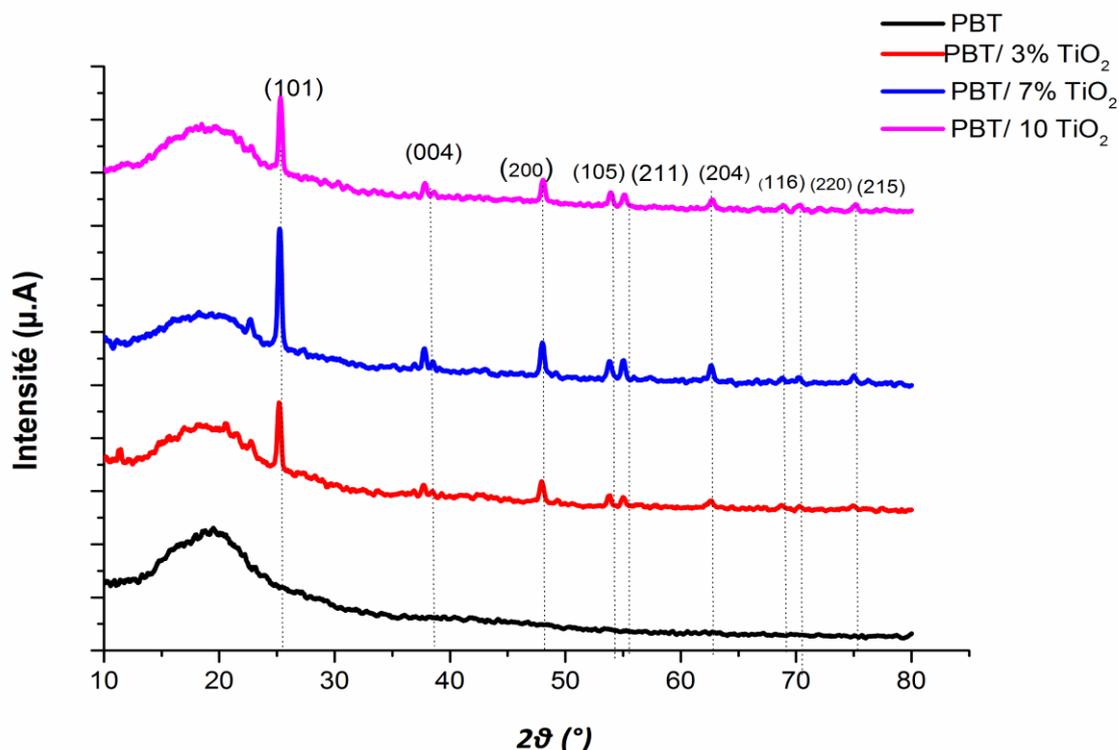


Figure.III.20 .Diffractogrammes du PBT, PBT/3%TiO₂, PBT, PBT/7%TiO₂, PBT et le PBT10%/TiO₂

On remarque aussi que la hauteur des pics est plus importante pour l'échantillon contenant 10% de dioxyde de titane et elle diminue avec la diminution du taux de dopage de l'oxyde.

Tableau III.6 :La taille des particules des nanocomposites PBT/TiO₂

Matériaux	Taille des particules Dc (nm)
PBT	14,35
PBT 3% TiO ₂	44,73
PBT 7% TiO ₂	44,74
PBT 10 % TiO ₂	38,78

Après l'application de la loi de Debye Scherer, la taille des cristallites des composites à base de dioxyde de titane sont reportées sur le tableau III.7. Les valeurs de diamètres des cristallites des composites à 3% et 7% en dioxyde de titane sont de 44,73nm et 44,74nm. Le diamètre n'a pas été influencé par le taux de dopage, cependant celui-ci est supérieur au diamètre des particules du copolymère vierge. Par contre celui-ci diminue

CHAPITRE III : Résultats et discussions

lorsqu'on augmente le pourcentage de dopage à 10%. Cela peut être expliqué par l'agrégation des particules de TiO_2 avec l'augmentation du taux de dopage.

III.3.4. Caractérisation par Spectroscopie UV/Visible

Les spectres d'absorption des composites

Les spectres UV/Visibles des composites à base de dioxyde de titane sont représentés sur la figure III.21. On remarque les deux bandes d'absorbances des transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique et $\pi-\pi^*$ du gap optique dans tous les matériaux.

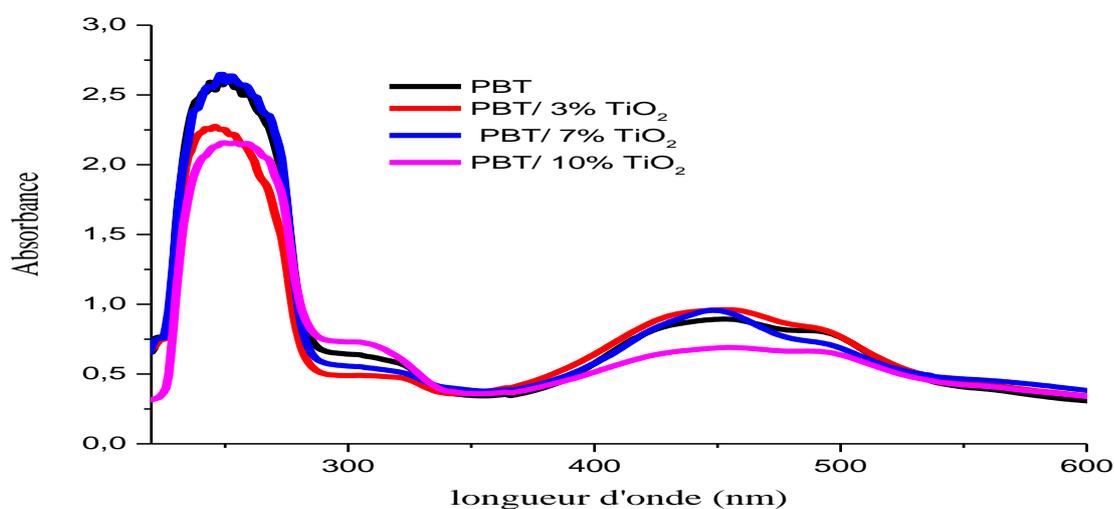


Figure.III.21.Spectres UV/Visible du PBT,PBT/3% ZnO ,PBT/7% ZnO et PBT/10% ZnO

Détermination du gap optique

En utilisant la loi de Tauc et après extrapolation linéaire de la fonction $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe des (X) (Figure III.22),les valeur du gap optique des composites à base de TiO_2 sont reportés dans le tableau III.7.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

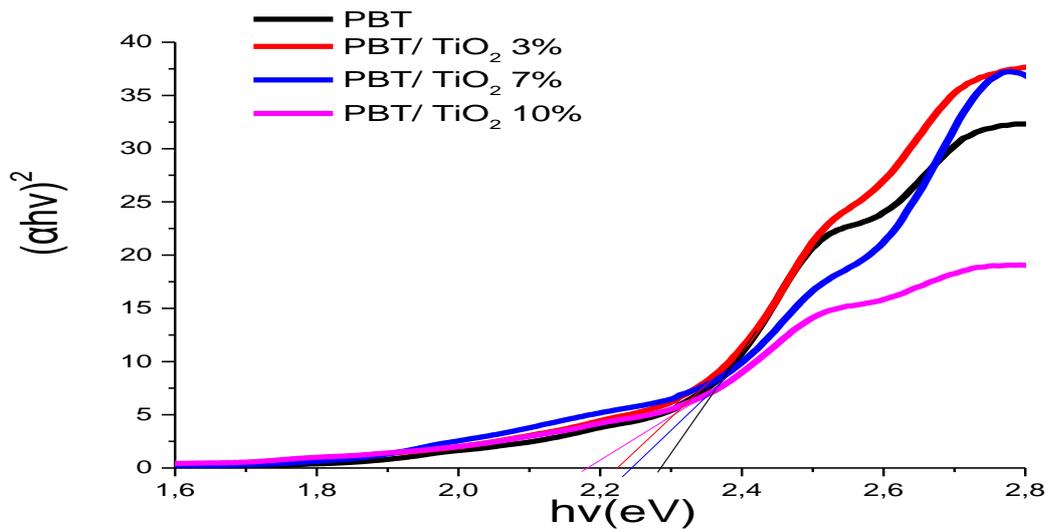


Figure.III 22 :La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour le PBT, PBT/ 3%TiO₂, PBT /7%TiO₂, et le PBT /10%TiO

Tableau III. 7. Le gap optique des composites PBT/TiO₂

Les matériaux	L'énergie de gap optique (eV)
PBT	2,30
PBT /3% TiO ₂	2,23
PBT /7% TiO ₂	2,25
PBT /10% TiO ₂	2,19

D'après le tableau III.7 les valeurs du gap optique des composites PBT/TiO₂ diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 0 à 3%. Elle reste environ la même en augmentant le dopage à 7%. Cette valeur ensuite diminue à 2,19 avec l'augmentation du taux de dopage à 10%. Le même comportement a été observé lors du dopage du polythiophène par cet oxyde. L'énergie de gap du polythiophène était de 2,74 eV, elle diminue à 2,20 en le dopant avec le TiO₂ [4]. D'après ces résultats, on peut dire que le dioxyde de titane augmente le comportement semi conducteur des composites..

III.4.4.Détermination des propriétés électriques des PBT/TiO₂ composites

La variation du logarithme de sigma en fonction de 1000/T à 100KH des composites à base de dioxyde de titane est représentée sur la figure III.23.On remarque

CHAPITRE III : Résultats et discussions

l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température. Cela est dû à l'activation des porteurs de charge par la température.

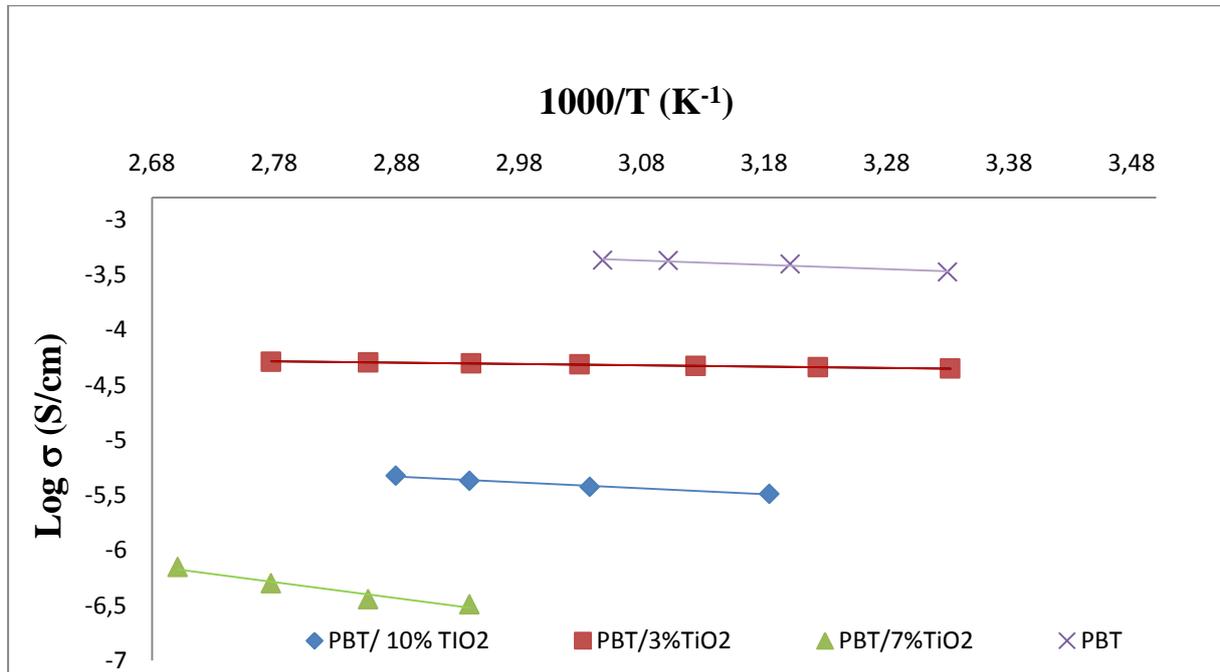


Figure.III.23. Le logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) du PBT, PBT /3% TiO₂, PBT /7% TiO₂, et PBT /10% TiO₂

Le tableau III.8 nous donne les valeurs de l'énergie d'activation et de la conductivité à la température 300K des composites à base de TiO₂. L'énergie d'activation du polymère dopé avec 3 % en dioxyde de titane est de $1,02 \times 10^{-2}$ eV qui est légèrement inférieur à celle du copolymère vierge. L'énergie d'activation augmente à $12,58 \times 10^{-2}$ pour le composite contenant 7% de dioxyde de titane, puis diminue à $4,58 \times 10^{-2}$ eV pour le dernier composite.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

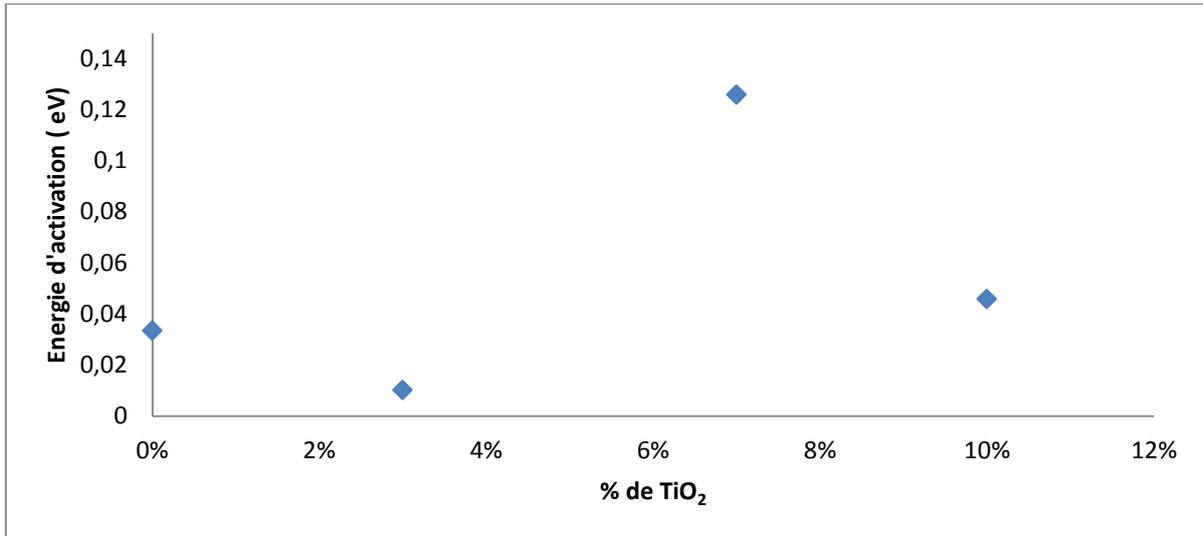


Figure.III.24 : La variation de l'énergie d'activation en fonction du pourcentage de TiO₂

Tableau III.8 :La variation de l'énergie d'activation et de la conductivité des composites à base de TiO₂

Les matériaux	La conductivité électrique à 300k (S.cm ⁻¹)	L'énergie d'activation Ea (eV)
PBT	$3,40 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-2}$
PBT 3% TiO ₂	$4,45 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-2}$
PBT 7% TiO ₂	$8,00 \times 10^{-8}$	$12,58 \times 10^{-2}$
PBT 10% TiO ₂	$2,67 \times 10^{-6}$	$4,58 \times 10^{-2}$

La conductivité électrique des matériaux à base du copolymère et du TiO₂ varie entre 8×10^{-8} S.cm⁻¹ et $3,40 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹. Les conductivités électriques des composites à 300K sont toutes inférieures à celle du PBT vierge. La valeur de la conductivité diminue de $3,40 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ qui est celle du copolymère diminue à $4,45 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ pour le composite contenant 3% de TiO₂ et à $8,00 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹ celui qui contient 7% de l'oxyde métallique. Le même comportement a été trouvé pendant le dopage du polythiophène avec le dioxyde de titane [4]. Une diminution de la conductivité électrique avec l'augmentation du taux de dopage a aussi été remarquée par Samantha Oliveira Vilela en dopant la polyaniline par la kaolinite [28]. La conductivité électrique a ensuite augmenté à $2,67 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ lorsque le copolymère contient 10% de TiO₂. Cela peut signifier que l'augmentation du taux de dopage n'a pas formé suffisamment de porteurs de charges afin d'augmenter la conductivité dans ces composites.

III.5. Détermination de l'indice de réfraction du copolymère et des composites

Détermination de l'indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction n se fait grâce au logiciel Scout 98 mathesis Software. Le principe de la méthode consiste à reproduire théoriquement le spectre expérimental de la réflexion optique, en utilisant les méthodes optiques décrites dans la référence [29]. Pour un bon ajustement, le logiciel nous affiche la valeur de l'épaisseur et les spectres de l'indice de réfraction partie réelle et imaginaire.

La figure III.25 représente la variation de l'indice de réfraction du polymère et des composites à base du dioxyde d'étain. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde de 750 à 900nm. Ce phénomène est aussi observé dans la figure III.26 pour les composites à base de dioxyde de titane et l'oxyde de zinc (figure III.25.)

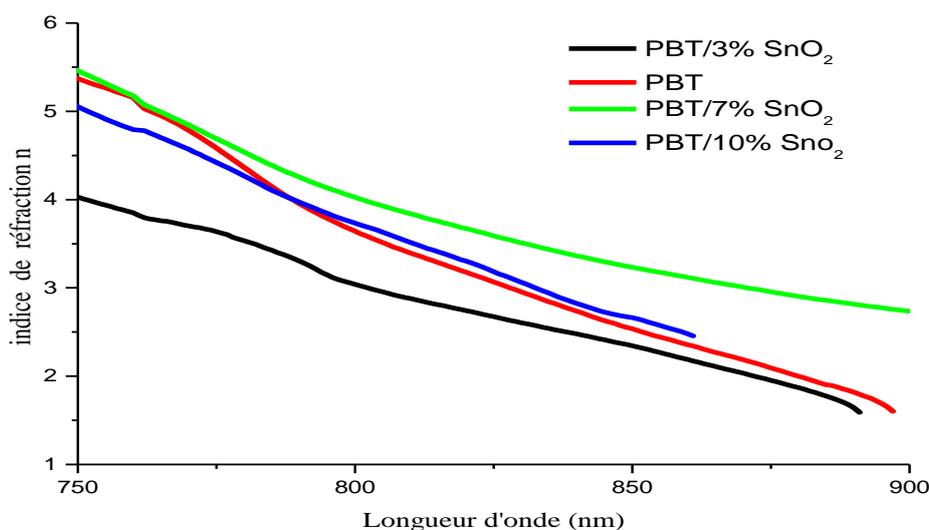


Figure.III.25 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde Pour le PBT et les composites :PBT/3%SnO₂, PBT/7%SnO₂ et PBT/10%SnO₂

CHAPITRE III : Résultats et discussions

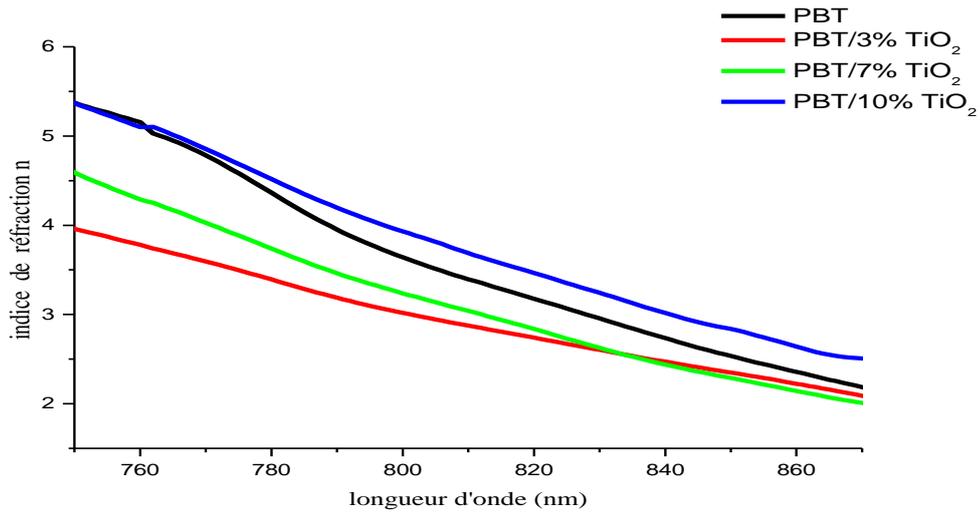


Figure.III.26: La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde Pour le PBT et les composites :PBT/3%TiO₂, PBT/7%TiO₂ et PBT/10%TiO₂

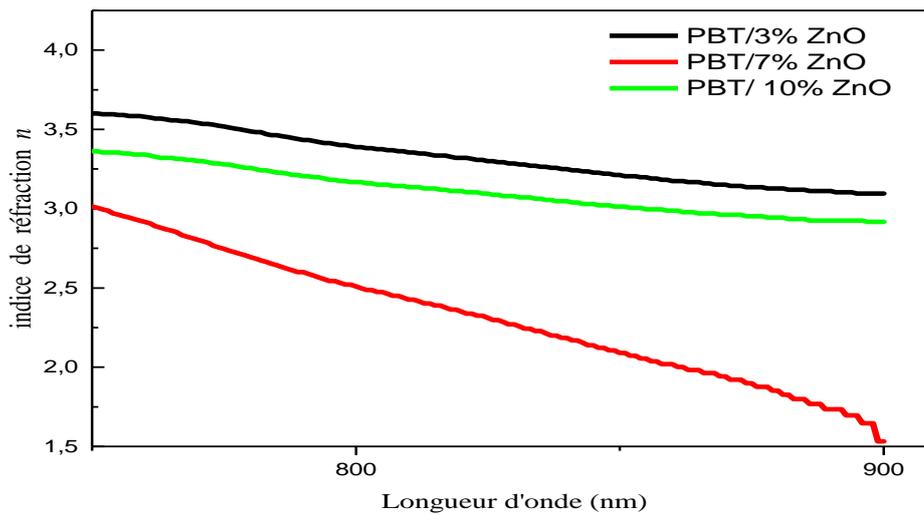


Figure.III.27: La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et les composites :PBT/ 3%ZnO, PBT/T 7%ZnO et PBT/ 10%ZnO

Les valeurs de l'indice de réfraction du copolymère et des composites à 800 nm sont données par le tableau III.9

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau III.9 Les valeurs de l'indice de réfraction du PBT et des composites à base des trois oxydes métalliques

Les matériaux	Indice de réfraction
PBT	3,64
PBT/3% SnO ₂	3,04
PBT/7% SnO ₂	4,02
PBT/ 10 % SnO ₂	3,73
PBT/3% TiO ₂	3,02
PBT/7% TiO ₂	3,24
PBT/10% TiO ₂	3,84
PBT/3% ZnO	3,38
PBT/7% ZnO	3,16
PBT/10% ZnO	2,50

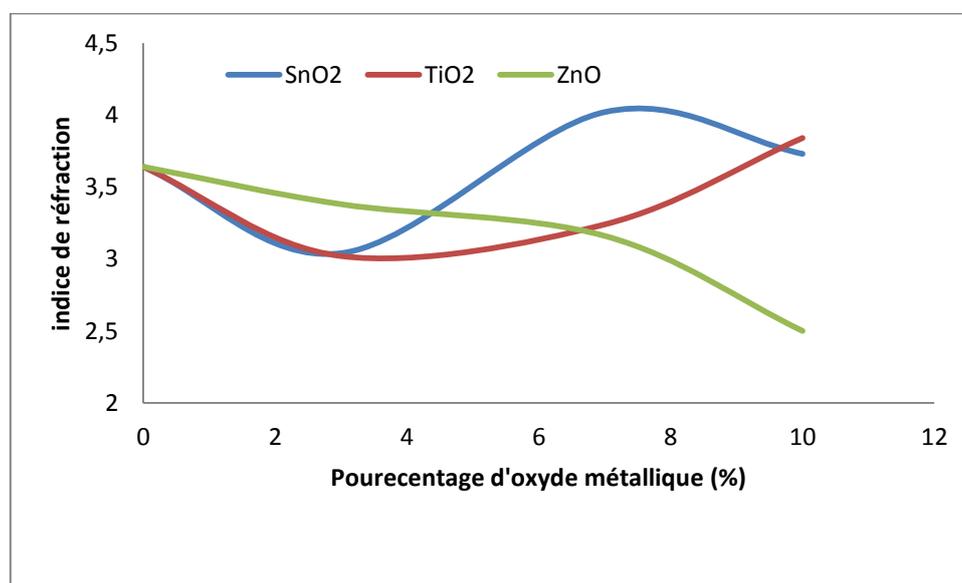


Figure III.28 : La variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage d'oxyde dans les composites

D'après le tableau III.9, l'indice de réfraction du PBT est de 3,6 à 800 nm, cette valeur est proche de l'indice de réfraction du polythiophène qui est d'environ 3,90 à 700nm.

[30]

CHAPITRE III : Résultats et discussions

On remarque une diminution de l'indice de réfraction pour les composites à 3% en dioxyde d'étain et 3% de dioxyde de titane. Puis les valeurs de l'indice de réfraction augmentent avec l'augmentation du taux de dopage pour les composites dopés par le dioxyde de titane. Par contre pour le SnO₂, on remarque une augmentation de l'indice de 3,04 à 4,02 pour les composites 3% et 7% puis une diminution à 3,73 pour le composite contenant 10% de SnO₂.

En ce qui concerne les composites à base de l'oxyde de zinc, on a une diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation du taux de dopage.

La relation de Wemple et DiDomenico [29] pour déterminer le gap optique moyen EM et l'énergie de dispersion ED est donnée par la relation :

$$n^2 = 1 + \frac{EM \cdot ED}{EM^2 - (photo\ energy)^2} \quad (\text{Equation .III.4})$$

Où:

EM : Gap moyen (eV)

ED : Energie de dispersion (eV)

A partir de la variation $1/(n^2 - 1) = f(photo\ energy)^2$, on peut déduire le gap moyen EM qui renseigne sur les centres des bandes (Bande valence et bande de conduction) ce gap est relativement supérieur au gap optique de Tauc et séparant les bords de bandes) et l'énergie de dispersion ED

CHAPITRE III : Résultats et discussions

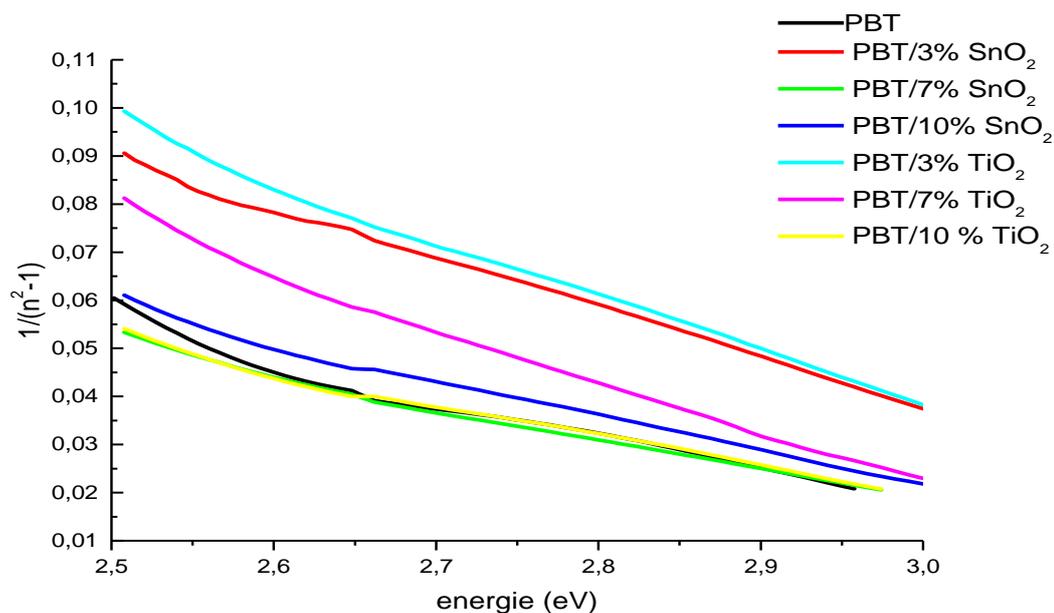


Figure.III.29: La variation de $1/(n^2 - 1) = f(\text{photo energy})^2$ du PBT et des composites à base de TiO_2 et SnO_2

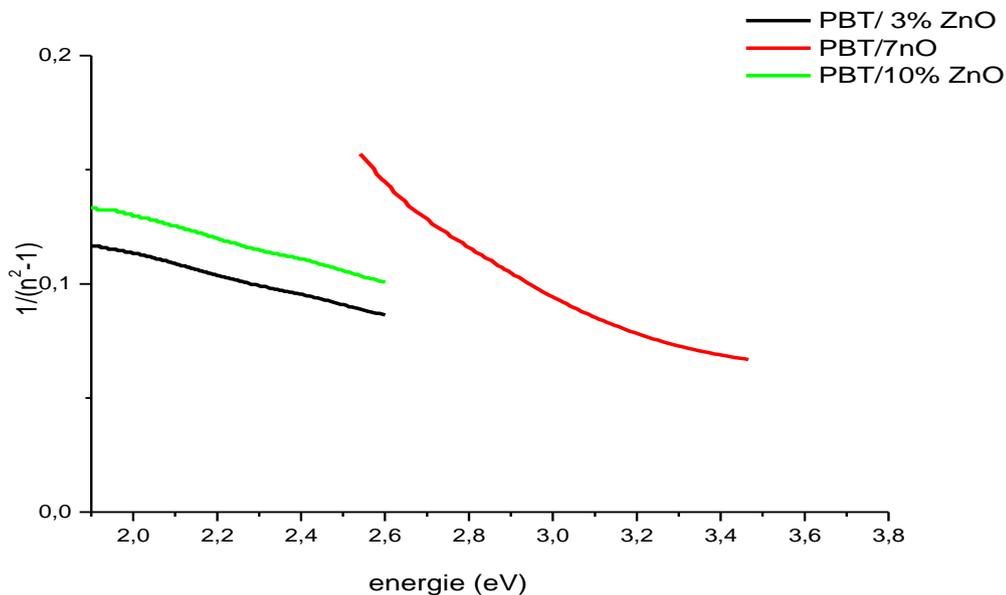


Figure.III.30: La variation de $1/(n^2 - 1) = f(\text{photo energy})^2$ du PBT et des composites à base de TiO_2 et SnO_2

Les valeurs déduites de cette analyse sont résumées dans le tableau suivant

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau .III.10. Les valeurs de l'indice statique , du gap moyen et de l'énergie de dispersion du PBT et des composites à base de SnO₂ et TiO₂

Matériaux	Indice statique n ₀	Gap Moyen EM (eV)	Energie de Dispersion ED (eV)
PBT	2.37	1.81	8.37
PBT/3%SnO ₂	1.97	1.84	5.30
PBT/7%SnO ₂	2.48	1.78	9.13
PBT/ 10 %SnO ₂	2.31	1.82	7.92
PBT/3%TiO ₂	1.93	1.87	4.97
PBT/7%TiO ₂	2.01	1.80	5.46
PBT/10%TiO ₂	2.44	1.82	9.08
PBT/ 3% ZnO		2.13	10.51
PBT/ 7% ZnO	/	/	/
PBT/ 10% ZnO		2.17	9.61

L'indice de réfraction à 800 nm est utilisé comme comparaison des valeurs même titre que l'indice statique c'est-à-dire l'indice de réfraction à l'énergie nulle $n(0)$ ou n_0 . A partir des valeurs résumées dans ce tableau nous remarquons que lorsque le gap optique augmente l'indice de réfraction (n_{800} ou n_0) diminue qui s'accord bien avec les prédictions du modèle de Wemple et Didominico et même avec le modèle de Pen. L'énergie de dispersion est en relation étroite avec l'indice de réfraction, c'est-à-dire lorsque l'indice de réfraction augmente l'énergie de dispersion augmente aussi.

Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie de thèse peuvent se résumer comme suit :

La synthèse d'un copolymère à partir du thiophène et du benzaldéhyde a été effectuée et le rendement de la réaction était de 60%

La préparation de composites à base de poly (benzaldéhyde-co-thiophène) obtenu et de 3 oxydes métalliques a été faites avec succès.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Les matériaux obtenus sont caractérisés par IRTF, le spectre infra rouge du PBT confirme la structure du polymère obtenu.

L'analyse par diffraction aux rayons X, nous a informé que le copolymère possède une structure amorphe et tous les composites ont une structure semi cristalline.

Les spectres UV/Visible du PBT, confirme la structure aromatique et conjugué de celui-ci. La détermination de l'énergie de gap optique en utilisant la loi de Tauc a donné des valeurs de gap entre 2,3eV pour le copolymère et 2,03eV pour le composite contenant 7% d'oxyde de zinc. Ces résultats confirment le caractère semi conducteur de tous nos matériaux.

La détermination de la conductivité électrique à 300K en utilisant la loi d'Arrhenius, a donné des valeurs de conductivité équivalentes à celles des semi conducteurs.

L'indice de réfraction du PBT est de 3,34 cette valeur est proche de celle du polythiophène.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] : DAHO, B. (2020). *Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère* (Doctoral dissertation).
- [2] : Shoubin, X. U., JIANG, L., Haigang, Y. A. N. G., Yuanqing, S. O. N. G., & Yi, D. A. N. (2011). Structure and photocatalytic activity of polythiophene/TiO₂ composite particles prepared by photoinduced polymerization. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(3-4), 536-545.
- [3]: Senthilkumar, B., Thenamirtham, P., & Selvan, R. K. (2011). Structural and electrochemical properties of polythiophene. *Applied Surface Science*, 257(21), 9063-9067.
- [4]: Bassaid.S, Benhaoua.C, Taleb.M,Sahli.M , & Dehbi.A.(2021). Physical and Chemical Properties of Composites Based on Polythiophene and Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalysis. *Composites*, 63(3),1-13
- [5] : .[Ak, M., & Toppare, L. (2009). Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. *Materials Chemistry and physics*, 114(2-3), 789-794.
- [6] : [Louarn, G., Mevellec, J. Y., Buisson, J. P., & Lefrant, S. (1992). Experimental and theoretical-study of vibrational properties of polythiophene, polymethylthiophene and polyoctylthiophene. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 89(5), 987-995.
- [7] : Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664
- [8] :Swamy, N. K., Sandeep, S., & Santhosh, A. S. (2017). Conductive polymers and their nanohybrid transducers for electrochemical biosensors applications: a brief review. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* S2, 6, 9.
- [9] : Kamat, S. V., Tamboli, S. H., Puri, V., Puri, R. K., Yadav, J. B., & Joo, O. S. (2010). Post deposition heating effects on the properties of polythiophene thin films. *Arch Phys Res*, 1, 119-125.
- [10]: Yamamoto, T., Sanechika, K. I., & Yamamoto, A. (1983). Preparation and characterization of poly (thienylene) s. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56(5), 1497-1502.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

- [11]: Liao, J., Wang, Y., Chang, L., & Bao, W. (2015). A process for desulfurization of coking benzene by a two-step method with reuse of sorbent/thiophene and its key procedures. *Green Chemistry*, 17(5), 3164-3175..
- [12]: Elci, A., Demirtas, O., Ozturk, I. M., Bek, A., & Esenturk, E. N. (2018). Synthesis of tin oxide-coated gold nanostars and evaluation of their surface-enhanced Raman scattering activities. *Journal of Materials Science*, 53(24), 16345-16356.
- [13]:Kurniawan F, Rahmi R (2017) Synthesis of SnO₂ nanoparticles by high potential electrolysis. *Bull Chem React Eng Catal* 12:281 .
- [14]:Saleh, S. A., Ibrahim, A. A., & Mohamed, S. H. (2016). Structural and Optical Properties of Nanostructured Fe-Doped SnO₂. *Acta Physica Polonica, A.*, 129(6).
- [15]: G. E., Kajale, D. D., Gaikwad, V. B., & Jain, G. H. (2012). Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route. *International Nano Letters*, 2(1), 1-5
- [16] : Campo, C. M., Rodríguez, J. E., & Ramírez, A. E. (2016). Thermal behaviour of romarchite phase SnO in different atmospheres: a hypothesis about the phase transformation. *Heliyon*, 2(5), e001121.
- [17] : Diantoro, M., & Mustikasari, A. A. (2018, May). The influence of SnO₂ nanoparticles on electrical conductivity, and transmittance of PANI-SnO₂ films. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 367, No. 1, p. 012034). IOP Publishing.
- [18] : Basyooni, M. A., Eker, Y. R., & Yilmaz, M. (2020). Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films. *Superlattices and Microstructures*, 140, 106465.
- [19] : Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J., ... & Chabukswar, V. (2014). Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51(12), 941-947.
- [20] :Estrada-Villegas, G. M., Del Río-De Vicente, J. I., Argueta-Figueroa, L., & González-Pérez, G. (2020). UV-initiated crosslinking of electrospun chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibers doped with ZnO-nanoparticles: development of antibacterial nanofibrous hydrogel. *Mrs Communications*, 10(4), 642-651.
- [21]:Yedurkar, S., Maurya, C., & Mahanwar, P. (2016). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract—a green approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5(1), 1-14

CHAPITRE III : Résultats et discussions

- [22] :Zidi, Z., Ltifi, M., Ayadi, Z. B., Mir, L. E., & N´ova, X. R. (2020). Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(1), 1-9..
- [23]: Yedurkar, S., Maurya, C., & Mahanwar, P. (2016). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract—a green approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5(1), 1-14.
- [24]: Bulla, S. S., Bhajantri, R. F., Chavan, C., & Sakthipandi, K. (2021). Synthesis and characterization of polythiophene/zinc oxide nanocomposites for chemiresistor organic vapor-sensing application. *Journal of Polymer Research*, 28(7), 1-21.
- [25]: Al-Amin, M., Dey, S. C., Rashid, T. U., Ashaduzzaman, M., & Shamsuddin, S. M. (2016). Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. *Int. J. Latest Res. Eng. Technol*, 2(3), 14-21.
- [26]:Srinivasu, P., Singh, S. P., Islam, A., & Han, L. (2011). Novel Approach for the Synthesis of Nanocrystalline Anatase Titania and Their Photovoltaic Application. *Advances in OptoElectronics*.
- [27]:Wei, X., Zhu, G., Fang, J., & Chen, J. (2013). Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 2013 ;
- [28] : Vilela, S. O., Soto-Oviedo, M. A., Albers, A. P. F., & Faez, R. (2007). Polyaniline and mineral clay-based conductive composites. *Materials Research*, 10, 297-300.
- [29] : Wemple, S. H., Didomenico Jr, M., & Camlibel, I. (1968). Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(10), 1797-1803.
- [30] : Yang, C. J., & Jenekhe, S. A. (1995). Group contribution to molar refraction and refractive index of conjugated polymers. *Chemistry of materials*, 7(7), 1276-1285.

A large, light red oval with a subtle gradient and a thin white border, centered on a white background. It contains the chapter title in black, bold, italicized text.

CHAPITRE IV :
Recherche de l'activité
antimicrobienne

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

IV. 1 .Introduction

Les polymères conjugués sont largement utilisés en industrie grâce à leur comportement semi conducteur. Dans ce chapitre nous allons étudier l'activité antimicrobienne du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) synthétisé ainsi que celles des composites à base de dioxyde d'étain, de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane..

Avant de présenter les microorganismes utilisés dans cette étude, nous allons donner quelques généralités sur les microbes.

IV.2.Généralités sur les microorganismes

Un microorganisme ou microbe est tout être vivant de petite taille visible au microscope. Parmi les microorganismes, on cite les bactéries, les mycètes (ou champignons), les virus, les protozoaires et même certaines algues. Contrairement au microorganisme cités, les virus ne sont pas des cellules mais simplement un code génétique entouré d'une protéine, ils ne peuvent pas exister d'une façon indépendante.

IV.2.2.Les bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires, leur taille varie de 1 à 10 microns (μm) elles ne sont donc visibles qu'à l'échelle microscopique. Une bactérie est en moyenne 10 à 100 fois plus petite qu'une cellule humaine. Son matériel génétique ne se trouve pas dans un noyau. Pour leur croissance, les bactéries doivent trouver dans le milieu extérieur des conditions physico- chimiques favorables qui leur sont nécessaires et les aliments couvrant leurs besoins énergétiques élémentaires et spécifiques. Sur le plan pratique, ces milieux lorsqu'ils sont fabriqués par l'homme pour étudier la bactérie, ils sont appelés milieux de culture [1] .

Les bactéries sont classés en 3 grandes classes comme cité dans le chapitre I. et sont classées en deux groupes selon leur parois cellulaires en gram positif et gram négatif (figure. IV.1)

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

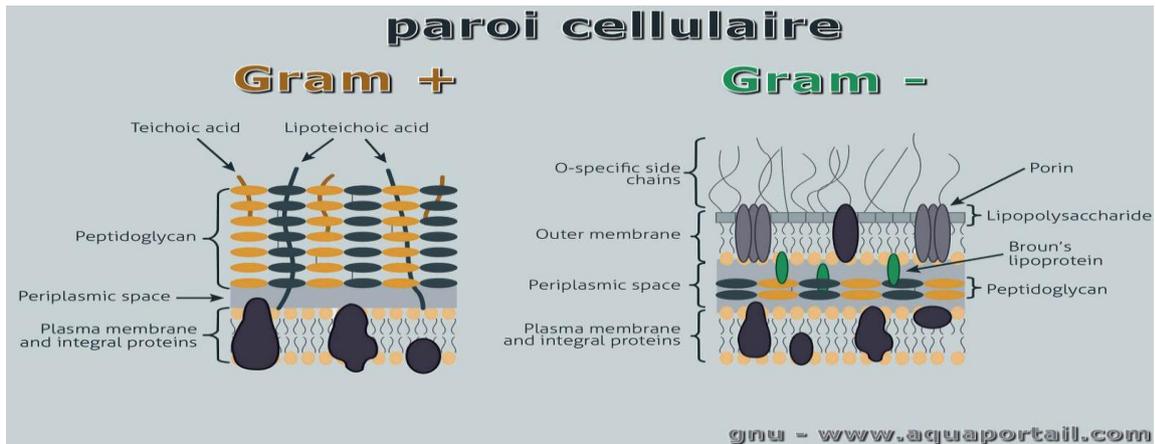


Figure IV.1. Paroi bactérienne gram positif et gram négatif

Afin d'évaluer l'activité antibactérienne et antifongique du copolymère synthétisé et des composites, trois souches microbiennes ont été choisies, il s'agit de microorganismes fréquents dans les pathologies humaines. . Une bactérie de gram positif (*Staphylococcus aureus*), une bactérie de gram négatif (*Escherichia coli*) et un champignon de gram négatif (*Candida albicans*). Tout d'abord nous allons donner quelques généralités sur ces microbes.

a) *Staphylococcus aureus* (ATCC25923)

Le *staphylococcus aureus* ou le staphylocoque doré (grâce à sa teneur en caroténoïdes) est une bactérie de forme arrondie (coccus) . Il se présente sous forme de diplocoques (cocci associés par deux) ou sous forme d'une grappe de raisins. (figure IV.2)



Figure .IV.2 : Vue microscopique du *Staphylococcus aureus*

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Classification :

Le *staphylococcus aureus* selon LPSN (List of Prokaryotic names with standing in nomenclature) est classé comme suit:

Régne: Bacteria

Division :Fimicute

Classe: Bacilli

Ordre :Bacillales

Famille :Staphylococcaceae

Genre :*Staphylococcus*

Espèce :*Staphylococcus aureus*

Pathologie

Le *S. Aureus* est l'une des bactéries les plus répandue dans la nature. Il se trouve sur la peau humaine et dans les muqueuses [2]. Cette bactérie de gram positif est la cause de plusieurs infections chez l'homme. Elle cause les infections de la peau et des tissus mous, l'ostéomyélite, l'arthrite septique, des infections de prothèses, des infections pulmonaires, des gastroentérites, des mélinites et des infections des voies urinaires.[3]

b) *Escherichia Coli* (ATCC25922)

L'*Escherichia Coli* ou *E.Coli* est une bactérie de gram négatif. Elle existe sous forme de bâtonnets mobiles (figure IV.3). On la trouve chez l'homme et les autres mammifères. C'est une bactérie anaérobie qui se trouve dans l'intestin.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

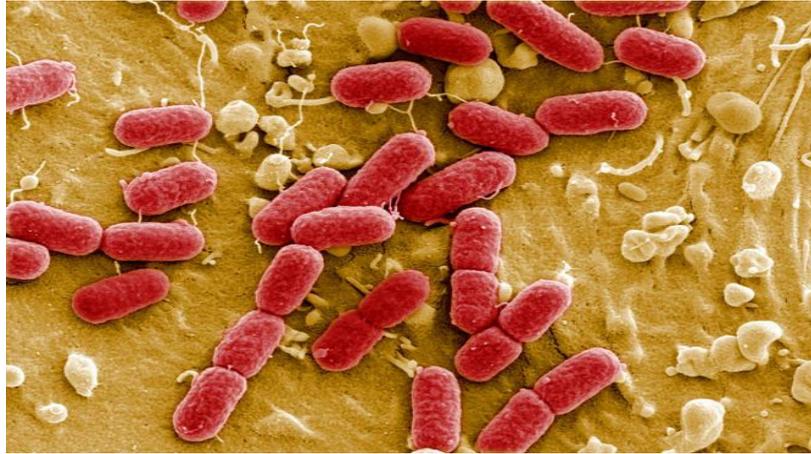


Figure. IV.3. Vue microscopique de L' Escherichia Coli

Classification :

Régne: *Bacteria*

Embranchement :*Proteobacteria*

Classe:*Gamma Proteobacteria*

Ordre :*Enterobacteriales*

Famille :*Enterobacteriaceae*

Genre :*Escherichia*

Espèce :*Escherichia .Coli*

Pathologie :

Bien que l'*E. Coli* se trouve naturellement dans le corps humain, parfois elle peut provoquer des pathologies .Cette bactérie peut provoquer des infections urinaires, une prostatite qui est une maladie pelvienne inflammatoire mais aussi des diarrhées. [4].

IV.2.2.Les levures

Les levures sont des champignons unicellulaires capables de provoquer la fermentation de la matière organique. Ces microorganismes ont des formes variables, ils peuvent êtres sphérique, ovoïde, en bouteille, triangulaire ou apicules. Cependant la majorité des levures sont ovales.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Parmi les levures les plus répandues dans la nature on trouve le genre *Saccharomyces* (levure de bière ou levure de boulanger) ou encore le genre *Candida* qui est responsable de candidose chez l'être humain.

Dans cette partie du travail nous avons utilisé le *Candida Albicans* afin d'évaluer l'activité antifongique de nos matériaux.

c) *Candida Albicans* (ATCC10231) :

Le *Candida Albicans* est un microorganisme de la famille des champignons. Il est répandu chez l'être humain au niveau des parties génitales, du tube digestif, de la bouche et de la peau. Sur le plan morphologique le *Candida Albicans* se présente sous forme de petites levures rondes ou ovalaire de 2 à 4 Microns, bourgeonnantes accompagnées de filaments mycéliens ou pseudo-mycéliens. (Figure IV.4)[5]

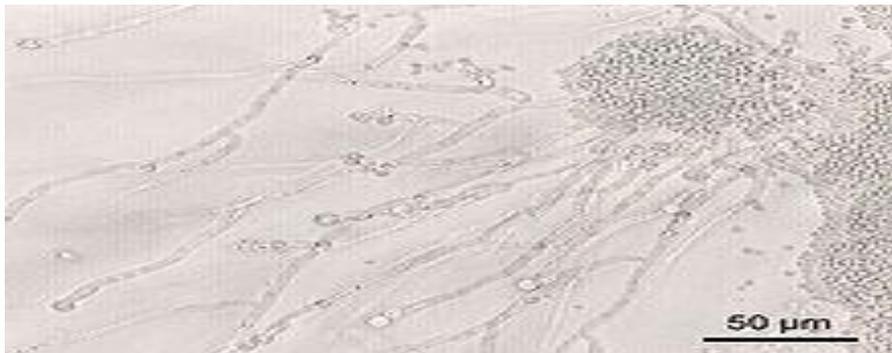


Figure .IV.4. Morphologie du *Candida albicans*

Classification :

Régne: *Fungi*

Embranchement : *Ascomycota*

Classe:Gamma :*Saccharomycetes*

Ordre :*Saccharomystales*

Famille :*Saccharomycetaceae*

Genre :*Candida*

Espèce :*Candida Albicans*

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Pathologie

Cette levure est responsable de plusieurs maladies qu'on appelle les candidoses. Elle cause des mycoses vaginales, cutanées.[6]

Avant d'entamer la partie expérimentale, nous allons donner un rappel sur les différentes méthodes utilisées dans la recherche afin d'évaluer l'activité antimicrobienne d'une substance.

IV.3. Les méthodes utilisées pour évaluer l'activité antimicrobienne

Pour évaluer l'activité antimicrobienne d'une substance, le même principe qu'un antibiogramme est utilisé, il existe deux méthodes : La méthode de dilution en milieu liquide ou solide, et la méthode de diffusion en gélose par les disques ou les puits. On va commencer par donner quelques principes de ces méthodes.

IV.3.1. Les méthodes de dilution

a) En milieu liquide :

L'inoculum bactérien est distribué dans une série de tubes ou des cupules contenant l'agent antimicrobien à des concentrations différentes et il reste un tube témoin (sans l'échantillon). l'ensemble est incubé à 37°C pendant 24h. Ensuite la concentration minimale inhibitrice est déterminée comme étant la concentration la plus faible de l'échantillon où aucune croissance n'est visible. (Figure IV.)



11

Figure IV.5 : Méthode de dilution en milieu liquide

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

b) En milieu solide

Le même principe que le milieu liquide, elle consiste à incorporer l'agent antimicrobien à des concentrations différentes dans une gélose à l'état liquide. Puis des suspensions de plusieurs bactéries seront préparées et distribuées dans des microcapsules métalliques. Ensuite des tiges métalliques plongent dans chaque capsule et par un mouvement de translation sont déposées les bactéries à la surface du milieu solide. Après l'ensemencement les boîtes sont incubées pendant 24h. On peut lire les résultats en comptant les colonies formées par chaque souche (absence ou croissance des souches). (Figure IV.)

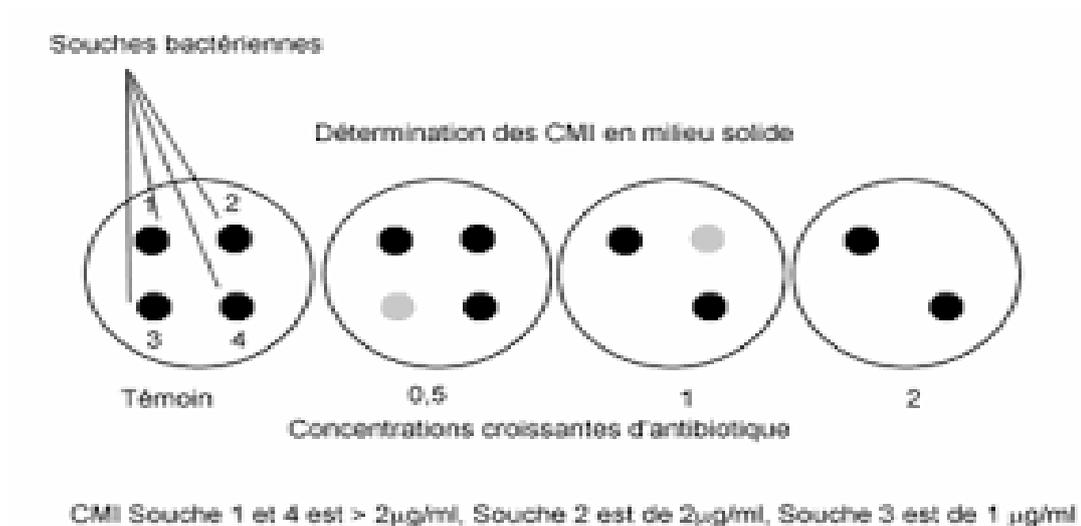


Figure IV.6. Méthode de dilution en milieu solide

IV.3.2. Les méthodes de diffusion en milieu solide

a) La méthode des puits

C'est une méthode qui consiste à étudier l'effet antimicrobien d'une substance, elle est aussi appelée la technique de diffusion sur gélose pour déterminer les matériaux possédant une activité antibactérienne ou antifongique vis-à-vis d'un microorganisme. Elle consiste à mettre dans des boîtes de pétri un milieu de culture : soit Mueller Hinton agar pour les bactéries et milieu Sabouraud dextrose agar additionné de 2% de glucose pour les levures. Ces boîtes de pétri sont ensemencées aseptiquement par une suspension microbienne de 10^6 cellule /ml d'eau physiologique. Ces microorganismes doivent être de culture jeune. L'ensemencement se fait par écouvillonnage. Après le séchage des boîtes, des puits sont perforés à l'aide d'une pipette pasteur. Les puits formés sont remplis de la solution des matériaux à tester (environ $40 \mu\text{l}$). Ensuite les boîtes de pétri sont incubées pendant 24h à

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

37°C. L'activité inhibitrice des échantillons se manifeste par la formation d'une auréole autour des puits. La lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre des zones d'inhibitions. Un produit est actif si son diamètre est supérieur à 8mm [7]. Voir les étapes sur la figure IV.7.

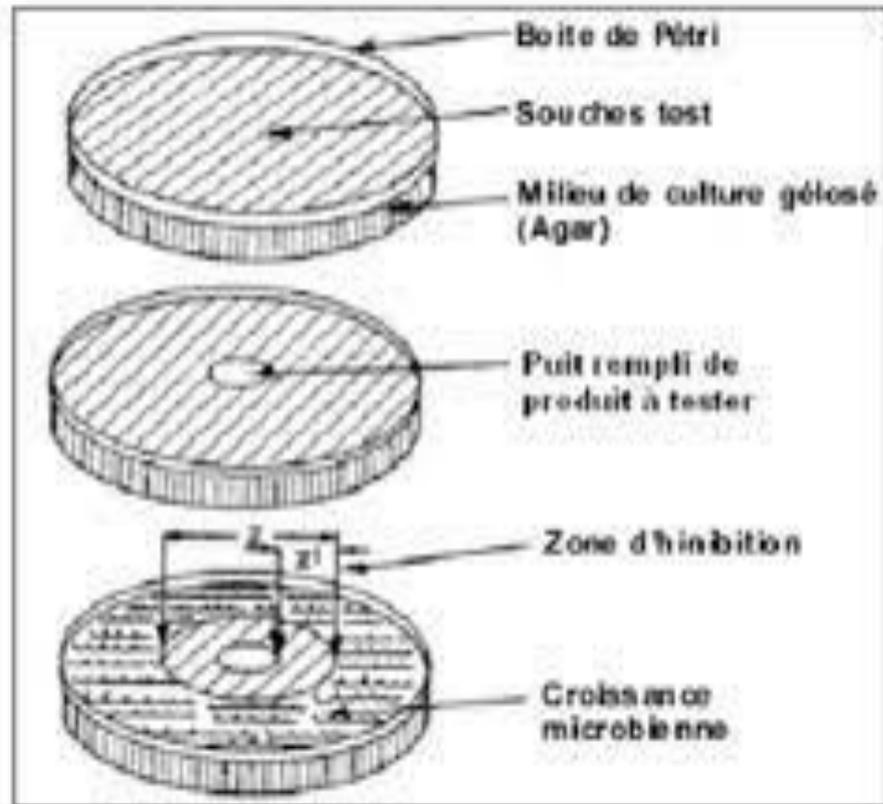


Figure. IV.7. Les étapes de réalisation de la méthode de diffusion sur milieu gélosé par les puits.

b) La méthode des disques

Cette méthode a le même principe que la méthode des puits, la seule différence est que après ensemencement de la bactérie sur le milieu gélosé, des disques imprégnés des agents antibactériens sont déposés à la surface de celui-ci. Après incubation la lecture des résultats se fait de la même façon que pour les puits, en mesurant le diamètres d'inhibition (zone claire) autour des disques. (Figure IV ;8)

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

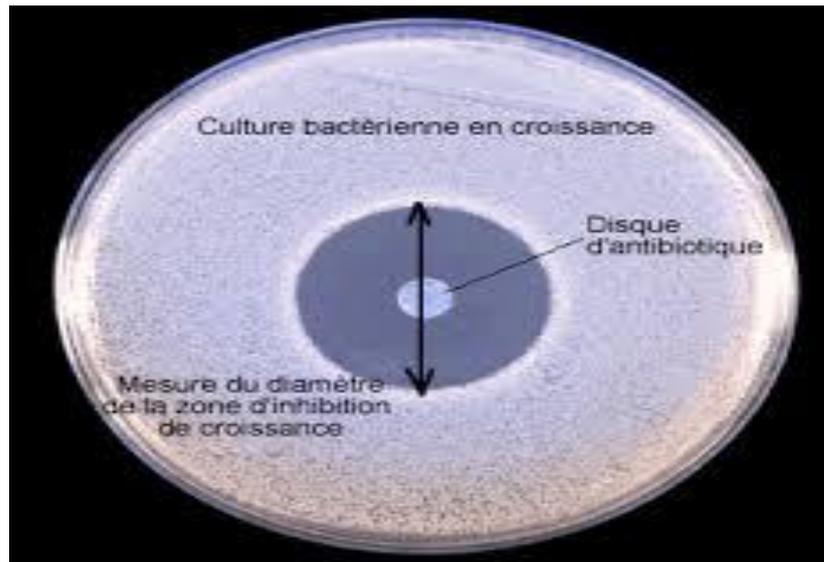


Figure IV.8 : Zone d'inhibition d'un disque d'antibiotique

IV.4. Recherches sur l'activité antimicrobienne des polymères semi conducteurs

Il a été prouvé par plusieurs chercheurs que les polymères semi conducteurs possédaient une activité contre certains microorganismes.

En effet dans l'étude de Kaveeta Pergas Jotiram, l'activité antimicrobienne des fibres de la polyaniline combinés à la mupirocine (médicament contenant un antibiotique) sur plusieurs bactéries de gram positif et gram négatif comme *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*. a été démontrée. Les résultats de cette étude ont montré l'augmentation de l'activité antimicrobienne du mélange avec l'augmentation du taux de la polyaniline [8].

Il a aussi été démontré dans une autre étude que des nanocomposites à base de polyaniline et d'oxyde de zinc possédaient un léger effet antibactérien envers *E.Coli* et il a été remarqué une bonne activité antibactérienne du composite polyaniline/8%ZnO envers le *S.Aureus*. [9]

Un autre polymère semi conducteur a aussi été étudié pour son activité antibactérienne. Des composites à base de polypyrrole et de dextrine (des glucides) qui ont été synthétisé par polymérisation in situ ont été étudiée pour leur activité envers *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*, et les résultats ont démontré que ces composites à base

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

de polymère semi conducteurs pouvaient être prometteurs pour leurs applications dans le domaine biomédical et dans les emballages alimentaires.[10]

Le Polythiophène a aussi été étudié pour son activité antimicrobienne. En effet dans l'étude de Sina Khanmohammadi, l'activité antibactérienne et antifongique du polymère semi conducteur et de ses composites à base de dioxyde de titane et de dioxyde de zirconium ont été évaluées. Les composites ont été testés sur *E.Coli*, *S.Aureus* et *Candida Albicans*. L'effet inhibiteur envers *E.coli* a été observé pour les composites polythiophène/TiO₂, par contre le meilleur effet antibactérien sur *S.aureus* a été observé pour le composite contenant de ZrO₂. Par contre les deux composites ont démontré un faible effet antifongique vis-à-vis du *C .Albicans*. [11]

Une étude a été faite par une équipe de recherche chinoise sur l'activité antimicrobienne de nanocomposites à base de polythiophène et de cuivre dopé par l'oxyde de zinc. Les composites ont été préparés par la méthode sol-gel et la polymérisation in situ. L'effet antibactérien a été évalué par deux méthodes : la méthode de dilution en milieu solide et la méthode de diffusion en milieu solide. La concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (CMB) ont été déterminées, mais aussi le diamètre d'inhibition qu'exerce les échantillons sur les microorganismes. L'étude a démontré que les composites avaient un meilleur effet antimicrobien que chacun des composants. Les auteurs ont expliqué que la destruction des microorganismes se fait par le mécanisme photocatalytique du polythiophène et de l'oxyde de zinc qui a été bien décrit dans cette étude. [12]

IV.5.Matériel et méthodes

Ces tests ont été effectués au sein du laboratoire de reproduction des animaux de la ferme de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université ibn Khaldoune de Tiaret.

Afin de réaliser ce travail nous avons utilisés des boîtes de pétries, des écouvillons, des pipettes pasteur, un bec benzène, une étuve, un spectrophotomètre UV/visible de marque Libra S6 (biochrom) et un vortex.

Les bactéries et la levure ont étéensemencées dans le milieu de culture Muller Hinton

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

IV.5.1. Protocole expérimental

Nous avons commencé cette partie du travail par la préparation des souches bactériennes et fongiques.

a) Préparation des souches

Des souches jeunes ont été utilisées. Elles étaient ensemencées par stries dans une gélose nutritive. Après incubation à 37°C pendant 18 heures, des colonies bien isolées ont été prélevées et émulsionnées à l'aide d'un vortex dans de l'eau physiologique stérile à 0,9% en NaCl. L'inoculum est ajusté à 0,5 Mc Farland correspondant à une densité optique de (0,08-0,13) à 625 nm. La concentration de l'inoculum correspond à 10⁵UFC/ml [13,14].

b) Préparation des échantillons

Des solutions des échantillons du poly (benzaldéhyde-co-thiophène), des oxydes métalliques seuls et des composites contenant 10% de chaque oxyde métallique (ZnO, SnO₂ et TiO₂) ont été préparées en solubilisant 100mg de la poudre des échantillons dans 1ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) suivant la littérature [8].

c) Mode opératoire

Après avoir fait fondre le milieu de culture, 10ml de celui-ci a été mis dans chaque boîte de pétrie (Figure IV.9). Une fois que le milieu a été solidifié, des puits de 6mm de diamètres ont été creusés dans les boîtes à l'aide d'une pipette Pasteur (Figure IV.10). La suspension bactérienne de chaque souche a été ensuite ensemencée dans les boîtes grâce à un écouvillon stérile. A l'aide d'une micropipette un volume de chaque échantillon a été mis dans un puits (figure IV.11). Ensuite les boîtes ont été incubées à 37°C pendant 24h.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

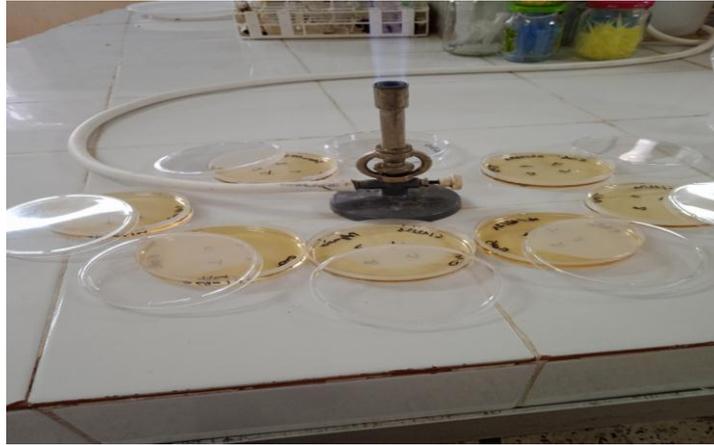


Figure IV.9 : Préparation des boites de pétri

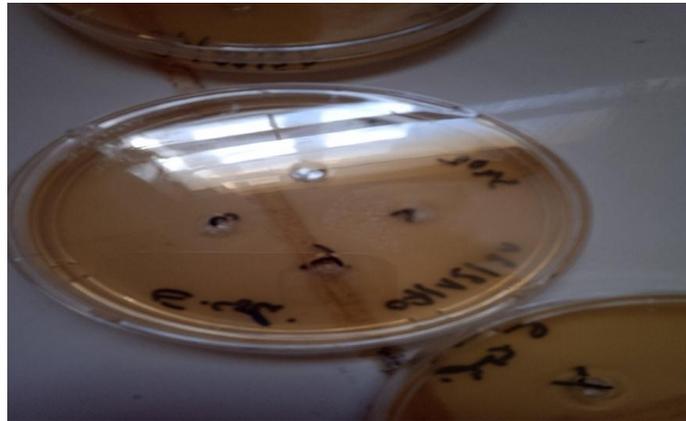


Figure IV.10 : Des puits réalisés à l'aide d'une pipette pasteur



Figure IV.11 : Dépôt des échantillons dans les puits à l'aide d'une micropipette

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

IV. 5.2. Résultats et discussions :

Lors de l'étude de l'activité antimicrobienne, le résultat se manifeste par le diamètre d'inhibition que les matériaux exercent sur les souches. Nous allons donner les différents résultats obtenus dans ce travail.

IV5.2.1.Résultats sur *E.Coli* :

Les résultats de l'étude de l'activité antibactérienne du PBT, du SnO₂ et de composite PBT/SnO₂ sur *E.Coli* sont donnés par les figures IV.9, IV.10, IV.11 .Les mêmes résultats sont observés pour les autres oxydes et leurs composites.



Figure IV.12 : Diamètre d'inhibition du PBT sur E.Coli,



Figure IV.13 : Diamètre d'inhibition du PBT/SnO₂ sur E.Coli,

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne



Figure IV.14 :Diamètre d'inhibition du SnO_2 sur *E.Coli*,

Les diamètres d'inhibitions des échantillons sur *E.Coli* sont mentionnés dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3. On remarque une légère inhibition de poly(benzaldéhyde-co-thiophène) sur cette souche avec un diamètre de 8mm. Un résultat similaire a été retrouvé par Ge Ma dans son étude sur l'activité antibactérienne du polythiophène [12]. Un léger effet d'inhibition a été aussi observé dans une autre étude de l'activité antibactérienne du polypyrrole ou le diamètre d'inhibition du polymère envers *E. Coli* était de 7,5mm. [10]

Les diamètres d'inhibition du composite à base de ZnO et de l'oxyde métallique seul testés sur *E.coli* sont donnés par le tableau IV.1, on remarque aucune inhibition des ces matériaux sur *E.Coli*. L'oxyde métallique n'a aucun effet sur *E.Coli* contrairement à des résultats trouvé dans une étude de l'activité antibactérienne d'un mélange de polypyrrole/chitosan/ZnO composite où l'activité antibactérienne augmente avec le pourcentage de ZnO dans les composites [15]. Notre résultat montre la résistance d'*E.Coli* envers nos échantillons cela peut être justifié par le fait que les bactéries de gram négatif sont très résistantes par rapport aux bactéries de gram positif, mais aussi ce résultat peut être dû à la concentration des échantillons utilisés pour cette étude.

Tableau.IV. 1.Diamètres d'inhibition du du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur *E.Coli*

Echantillons	Polymère	Polymère/ ZnO 10%	ZnO
Diamètres d'inhibition (mm)	8,00	6,00	6,00

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Les diamètres d'inhibitions de dioxyde d'étain et du dioxyde de titane et des composites à base de ces deux oxydes sont donnés par les tableaux IV.2 et IV.3. L'évaluation du diamètre d'inhibition en fonction de taux des oxydes est donné par la figure IV.15. On peut dire que les deux oxydes ne possèdent aucune activité sur *E.Coli*. Dans une étude sur l'activité des composites à base de polythiophène et de dioxyde de titane, les résultats montrent une bonne activité des composites sur la bactérie de gram négatif [11]. Comparant nos résultats avec les études citées ci-dessus, on peut conclure que *E.coli* est très résistante vis-à-vis des oxydes et des composites.

Tableau. IV.2 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/TiO₂ 10% et du TiO₂ testés sur *E.Coli*

Echantillons	Polymère	Polymère/ TiO ₂ 10%	TiO ₂ O
Diamètres d'inhibition (mm)	8,00	6,00	6,00

Tableau. IV.3. Diamètres d'inhibition du du : PBT, PBT/SnO₂ 10% et du SnO₂ testés sur *E.Coli*

Echantillons	Polymère	Polymère/ SnO ₂ 10%	SnO ₂
Diamètres d'inhibition (mm)	8,00	6,00	6,00

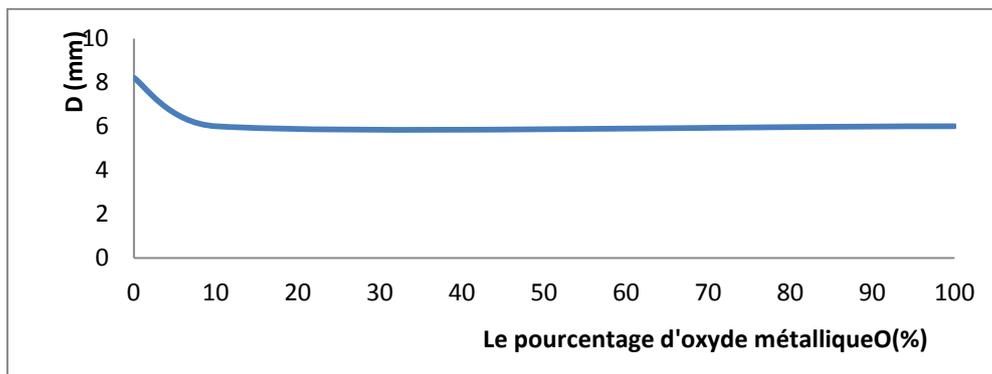


Figure. IV.15 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT, des oxydes et des composites testés sur *E.Coli*

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

IV.5.2.4.2. Résultats sur *S. Aureus*

Le *S. aureus* est une bactérie de gram positif responsable de plusieurs pathologies humaines, les résultats de l'activité antibactérienne sont donnés par la figures IV.16 et les diamètres d'inhibition sont résumés dans les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6.



Figure .IV.16 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/ZnO 10% et du c)ZnO testé sur *S.aureus*

Le diamètre d'inhibition du PBT est de 8,21mm et ceux du composite et de l'oxyde métallique sont de 12,35 mm et 10 ,06 mm respectivement.

Tableau. IV.4. Diamètres d'inhibition du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur *S .Aureus*

Echantillons	Polymère	Polymère/ ZnO 10%	ZnO
Diamètres d'inhibition (mm)	8,21	12,35	10 ,06

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

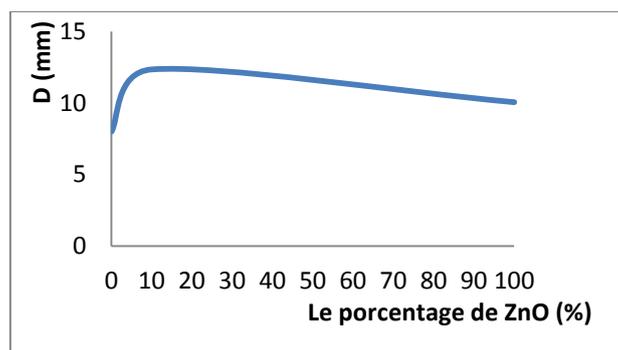


Figure.IV.17 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur *S.aureus*

La figure IV.14 nous donne la variation des diamètres d'inhibition en fonction du pourcentage de ZnO des matériaux testés sur *S.Aureus*. On remarque qu'il a un effet de synergie entre le PBT et l'oxyde métallique dans le composite. c'est-à-dire que l'effet d'inhibition du composites est supérieur celui du PBT et de l'oxyde métallique séparément. L'effet de synergie est de 50% par rapport au copolymère et de 22,7 % par rapport à l'oxyde métallique. Un effet similaire a été trouvé dans une étude de l'activité antibactérienne de la polyaniline et de ses composites à base de cuivre et de l'oxyde de zinc [13] Le même résultat a été observé dans d'autres études.[9,12] .Il a été expliqué que ces composites ont un effet catalytique sur la paroi des bactéries.

Le tableau IV.5 représente les diamètres d'inhibition du polymère, du polymère/ TiO₂ 10% et du TiO₂ qui sont de 8,21mm ; 6mm et 6 mm respectivement. Ces valeurs ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse des boîtes de pétri qui sont représenté dans la figure IV.18.

Tableau. IV.5 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/TiO₂ 10% et du TiO₂ testés sur *S.Aureus*

Echantillons	Polymère	Polymère/ TiO ₂ 10%	TiO ₂
Diamètres d'inhibition (mm)	8,21	6,00	6,00

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

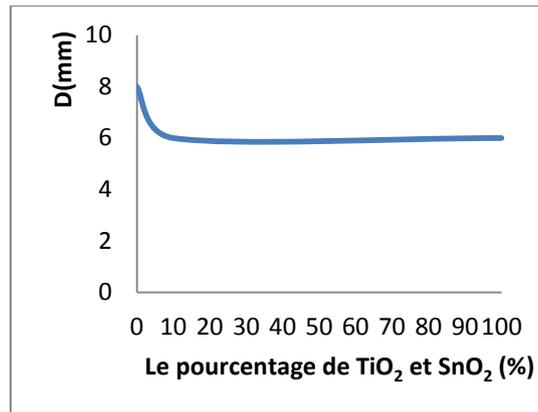


Figure. IV.18 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT, PBT/TiO₂ 10% du PBT/SnO₂10%, du SnO₂ et du TiO₂ testés sur *S.aureus*

La figure IV.18 donne la variation de ce diamètre en fonction du taux du dioxyde de titane. On remarque un léger effet antibactérien du PBT envers *S.aureus*, des résultats similaires ont été déjà trouvés avec d'autres polymères semi-conducteurs [10,11,12]. Le dioxyde de titane et son composite ne possède aucune activité antibactérienne vis-à-vis de *S.aureus*. Un léger effet antibactérien a été observé lors d'une étude sur l'activité antibactérienne des composites Polythiophène/TiO₂ sur *S.Aureus* où le diamètre d'inhibition du composite envers de la bactérie de gram positif était de 8mm.[11]

Tableau. IV.6 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/10%SnO₂ et du SnO₂ testés sur *S.aureus*

Echantillons	Polymère	Polymère/ SnO ₂ 10%	SnO ₂
Diamètres d'inhibition (mm)	8,21	6,00	6,00

Les résultats de l'activité antibactérienne du dioxyde d'étain et de son composites sur le *S.aureus* sont donnés par le tableau IV.6 et la variation du diamètre d'inhibition de ces échantillons en fonction du taux de SnO₂ est donné par la figure IV.18. On ne remarque aucun effet de l'oxyde métallique sur le *S. aureus*. Ce résultat est peut être dû à la concentration des composites dans le DMSO.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

IV.5.2.3. résultats sur *Candida Albican*

Contrairement aux microorganismes précédents, le *C. Albicans* est une levure qui est responsable de candidoses. L'activité biologique dont on va parler c'est l'activité antifongique.

La Figure IV.19 représente les résultats de l'activité antifongique du poly (benzaldéhyde-co-thiophène), de l'oxyde de Zinc et de leurs composites.les diamètres d'inhibitions sont résumés dans le tableau IV.7.

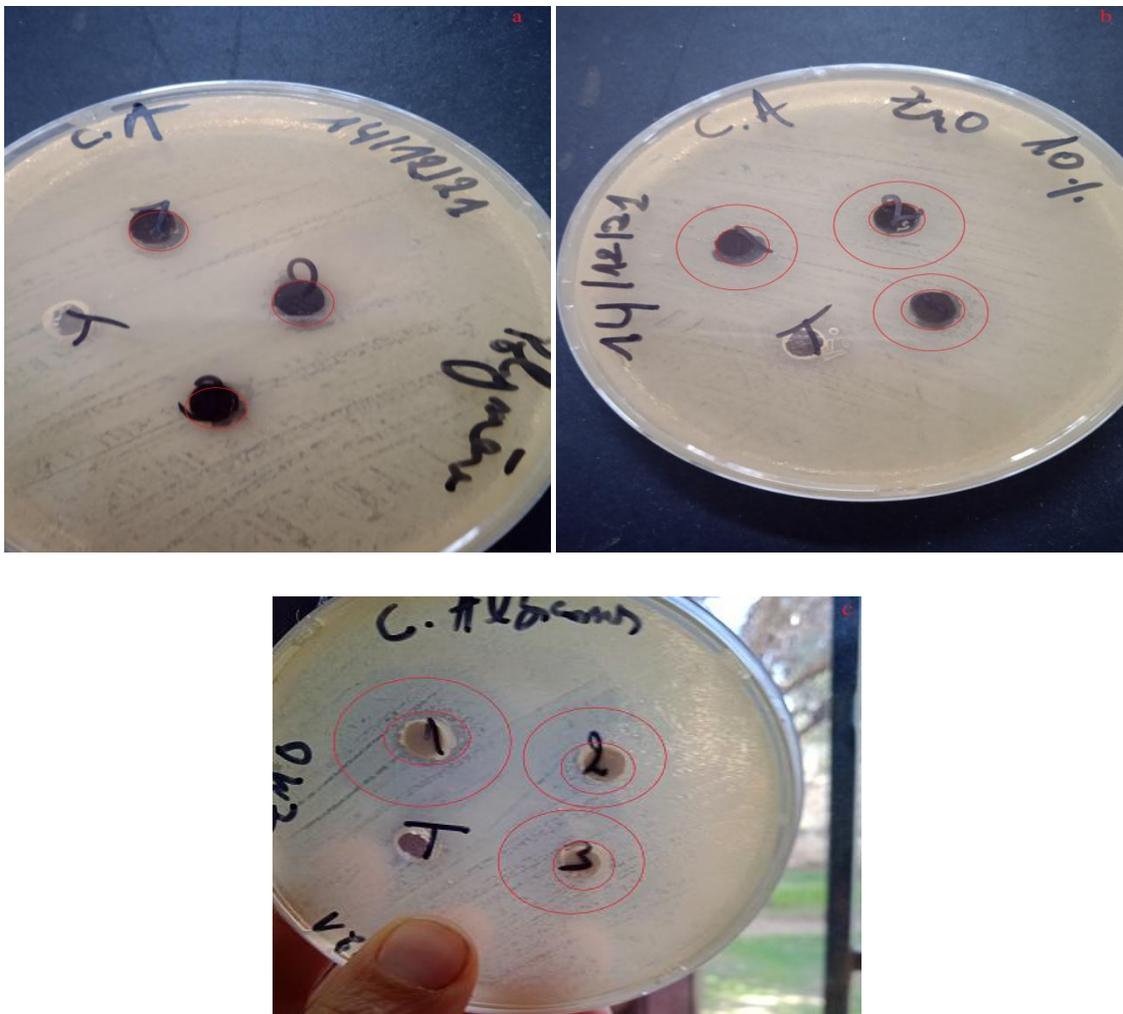


Figure .IV.19 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/ZnO 10% et du c)ZnO testé sur *C. Albicans*

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Tableau. IV. 7 :Diamètres d'inhibition du :a) PBT, b)PBT/ZnO10% et duc) ZnO testés sur *C. Albicans*

Echantillons	Polymère	Polymère/ ZnO 10%	ZnO
Diamètres d'inhibition (mm)	7,96	8,75 et 16,71	9,45 22,49

Le diamètre d'inhibition du PBT est de 7,96 mm. Ce résultat montre une légère activité antifongique du copolymère vis-à-vis du *C. Albicans*. Pour le composite et l'oxyde de zinc, on remarque deux diamètres d'inhibition (Figure IV.19.) qui sont de 8,75 mm (D₁) et 16,7mm(D₂) pour le composite et de 9,45mm (D₁)22,49mm (D₂) pour l'oxyde métallique. Le premier diamètre (D₁) est celui de l'inhibition totale du champignon par les deux échantillons et le deuxième (D₂) qui représente la zone autour du puits où il ya une diminution de la concentration du champignon sans sa disparition totale. L'apparition de deux diamètre est peut être dû à la mauvaise diffusion des solutions d'échantillons dans le milieu de culture.

La figure IV. 20 représente la variation des diamètres d'inhibition du copolymère, du ZnO et de leur composite. Les diamètres varient entre 7,96mm et 9,45mm (D₁). Le diamètre augmente avec l'augmentation du taux de dopage. On remarque un effet de synergie de ZnO vis-à-vis du polymère car le diamètre du composite est 9,9% supérieur à celui du PBT. Par contre ce dernier possède un effet antagoniste envers l'oxyde métallique car le diamètre de composite est inférieur de 7,4% à celui de ZnO. Le même effet a été observé pour les diamètres D₂ où le diamètre du composite a augmenté de 110% par rapport à celui du PBT et a diminué de 25,7% par rapport à l'oxyde métallique. Des résultats similaires ont été observés par une équipe de recherche lors de leur étude de l'activité antimicrobienne de composites polyaniline/Cu_{0,05}Zn_{0,95}O sur *E. Coli* et *C. Albicans*. [13]

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

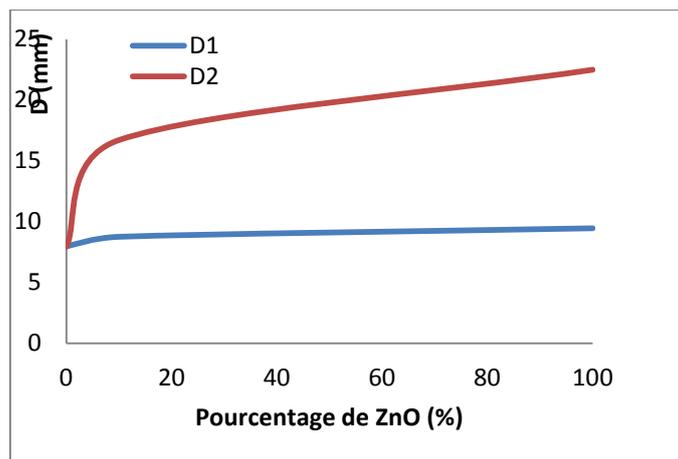


Figure. IV.20 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/ZnO 10% et du ZnO testés sur *C.Albicans*

Les résultats de l'activité antifongique du dioxyde de titane et du composites PBT/TiO₂ sont donnés par la figure IV.21. Les diamètres d'inhibition de ces matériaux sont illustrés sur le tableau IV.8.

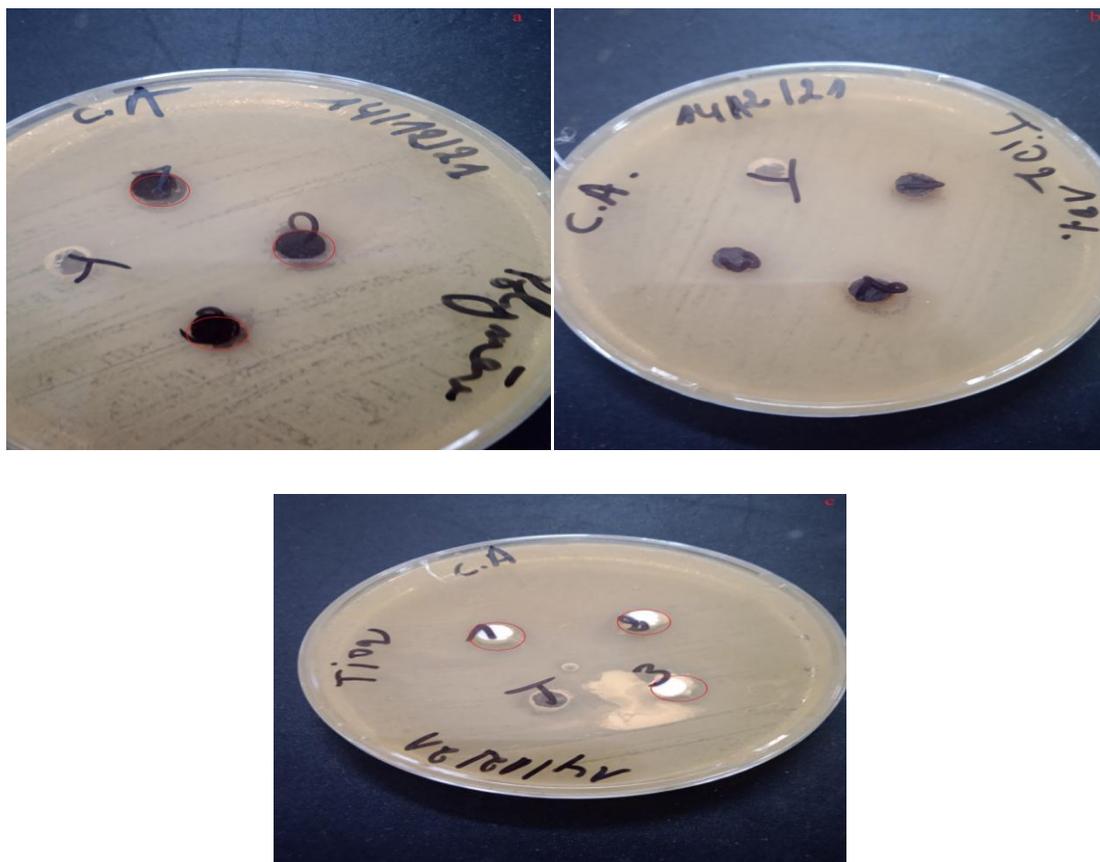


Figure .IV.21 :Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/TiO₂ 10% et du c)TiO₂ testé sur *C.Albicans*

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Tableau.IV.8 : Diamètres d'inhibition du : PBT, PBT/TiO₂ 10% et du TiO₂ testés sur *C.Albicans*

Echantillons	Polymère	Polymère/ TiO ₂ 10%	TiO ₂
Diamètres d'inhibition (mm)	7,96	6,00	8,32

D'après le tableau IV. 8 le PBT a donné une légère zone d'inhibition de 7,97mm vis - à vis de *C.Albicans* .Le dioxyde de titane a aussi donné une légère inhibition envers cette levure qui est estimé à un diamètre de 8,32mm. Par contre le composite ne possède aucun effet sur le champignon. [11]

Dans la figure IV.22, on trouve la variation du diamètre d'inhibition des échantillons testés sur *C. Albicans* en fonction du taux de dopage avec le TiO₂.On remarque une diminution du diamètre pour le composite à 10% puis son augmentation pour l'oxyde métallique pure.

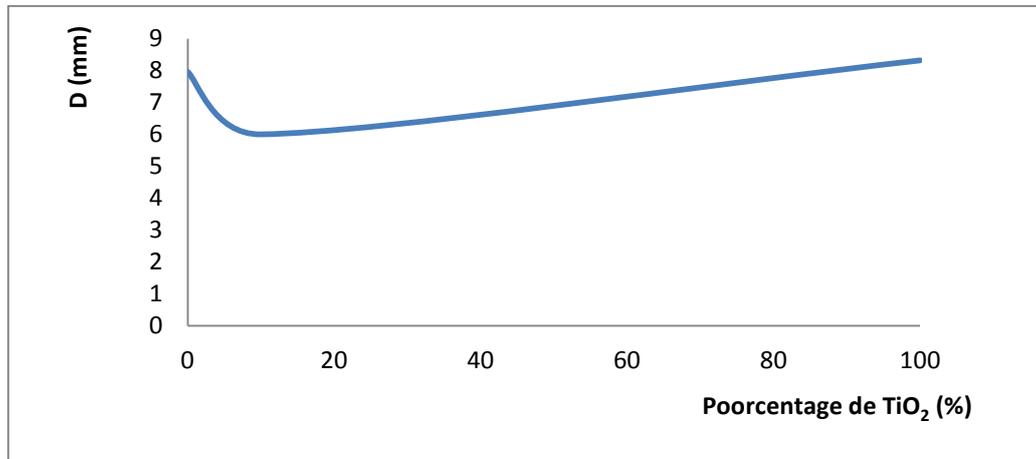


Figure. IV .22 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/TiO₂ 10% et du TiO₂ testés sur *C.Albicans*

Les résultats de l'activité antifongique des composites à base de dioxyde d'étain et de l'oxyde seul sont représentés dans la figure IV.23.Les diamètres d'inhibition obtenus grâce à un pied à coulisse sont résumés dans le tableau IV.9.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

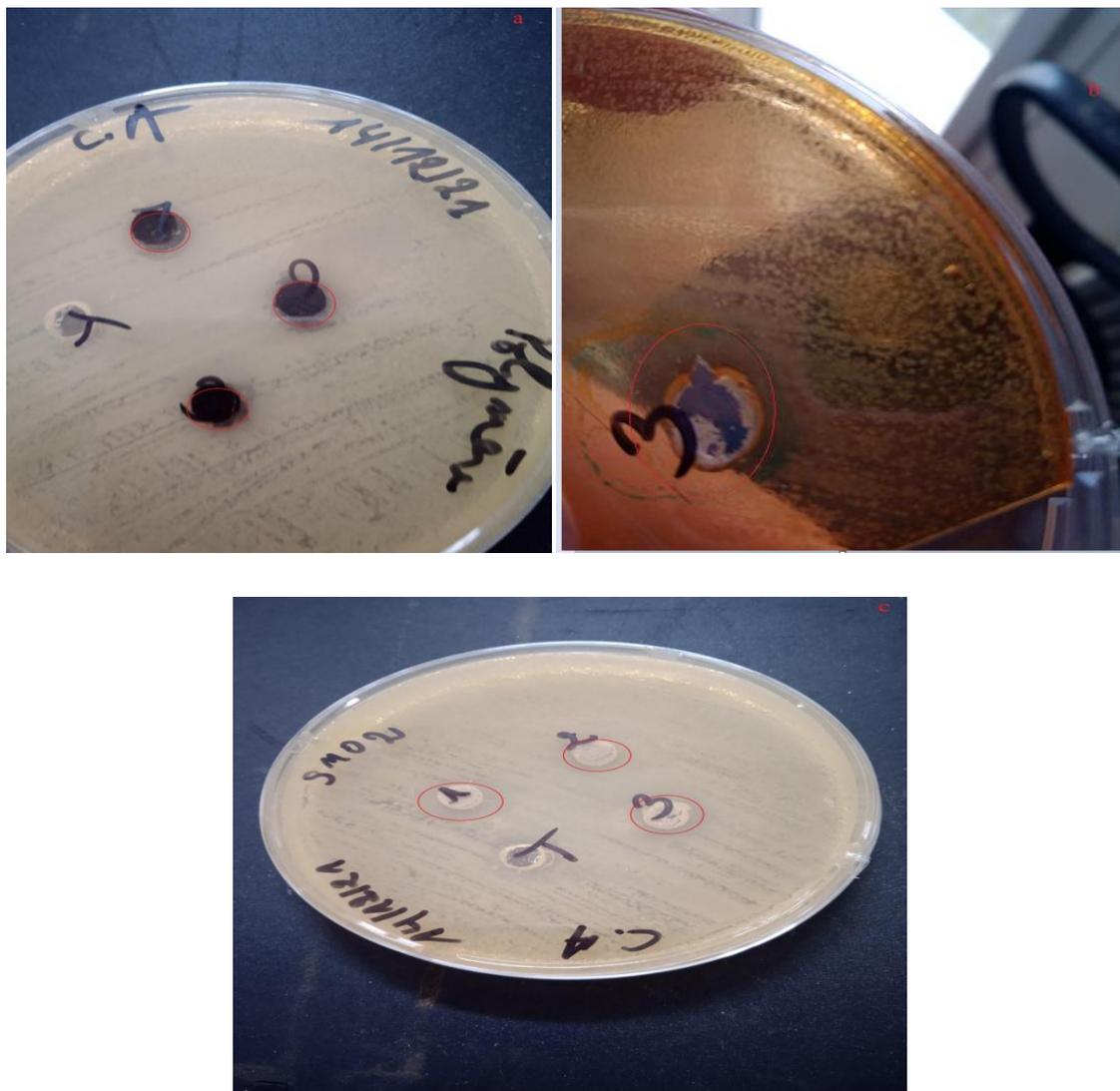


Figure .IV.23 : Diamètres d'inhibition du : a)PBT, b)PBT/TiO₂ 10% et du c)TiO₂ testé sur *C.Albicans*

Tableau. IV.9 : Diamètres d'inhibition du du : a)PBT ,b) PBT/SnO₂ 10% et du c)SnO₂ testés sur *C.Albicans*

Echantillons	Polymère	Polymère/ SnO ₂ 10%	SnO ₂
Diamètres d'inhibition (mm)	7,96	8,87	15,17

La variation des diamètres d'inhibition en fonction du taux de SnO₂ est donnée par la figure IV.21. On remarque l'augmentation de diamètre avec l'augmentation du taux de

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

dopage. Il augmente de 7,96mm à 8,87mm pour le composite puis à 15,17mm pour l'oxyde métallique.

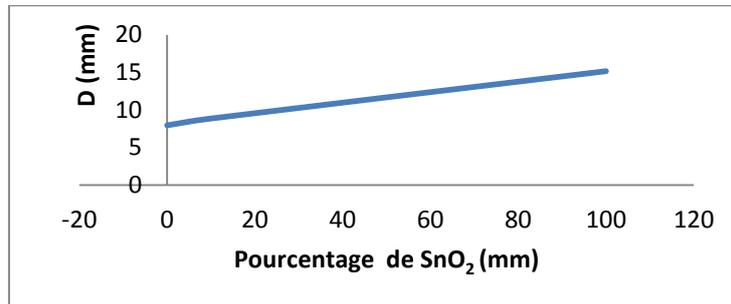


Figure. IV.24 : Variation des diamètres d'inhibitions du : PBT , PBT/SnO₂ 10% et du SnO₂ testés sur *C.Albicans*

IV.6.Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette partie du manuscrit on peut conclure que :

L'activité antibactérienne et antifongique du PBT, des oxydes métalliques et des composites contenant 10% de chaque oxyde ont bien été étudiées sur trois souches de microorganismes, deux bactéries et une levure.

Les résultats ont montré un léger effet inhibiteur du PBT sur *E.Coli* par contre cette bactérie de gram négatif a manifesté une grande résistance envers les oxydes métalliques et les composites.

Le *S. Aureus* s'est trouvé aussi résistant envers le dioxyde de titane et le dioxyde d'étain ainsi que leurs composites. Cependant, le PBT, L'oxyde de zinc et le composite à base de ZnO ont donné une bonne activité antibactérienne envers cette bactérie avec des diamètres de 8,21mm, 10,06mm et 12,35mm respectivement.

L'effet antifongique a été observé pour le PBT, l'oxyde de zinc, le dioxyde d'étain ainsi que leurs composites, cet effet augmente avec le taux de dopage. Le dioxyde d'étain seul a aussi manifesté une activité contre la levure, par contre le composite à base du PBT et du dioxyde d'étain n'avait aucun effet.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

Références Bibliographiques

- [1] :Mogode Debete, J. (2005). Etude phytochimique et pharmacologique de cassia nigricans Vahl (Caesalpiniaceae) utilise dans le traitement des dermatoses au Tchad.
- [2] : Taylor, T. A., & Unakal, C. G. (2021). Staphylococcus aureus. StatPearls [Internet].
- [3] : Tong, S. Y., Davis, J. S., Eichenberger, E., Holland, T. L., & Fowler Jr, V. G. (2015). Staphylococcus aureus infections: epidemiology, pathophysiology, clinical manifestations, and management. *Clinical microbiology reviews*, 28(3), 603-661.
- [4] : Khan, S., Imran, A., Malik, A., Chaudhary, A. A., Rub, A., Jan, A. T., ... & Rolfo, C. (2019). Bacterial imbalance and gut pathologies: association and contribution of E. coli in inflammatory bowel disease. *Critical reviews in clinical laboratory sciences*, 56(1), 1-17
- [5] : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida_\(genre\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida_(genre))
- [6] : Poulain, D. (2013). Candida albicans, plasticité et pathogénie. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2013(450), 37-46.
- [7] : Balouiri, M., Sadiki, M., & Ibnsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 6(2), 71-79
- [8] : Jotiram, K. P., Prasad, R. G. S. V., Jakka, V. S., Aparna, R. S. L., & Phani, A. R. (2012). Antibacterial Activity of Nanostructured Polyaniline Combined With Mupirocin. *Nano Biomedicine & Engineering*, 4(3).
- [9] : Mohsen, R. M., Morsi, S. M., Selim, M. M., Ghoneim, A. M., & El-Sherif, H. M. (2019). Electrical, thermal, morphological, and antibacterial studies of synthesized polyaniline/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 76(1), 1-21.
- [10] : Zare, E. N., Lakouraj, M. M., & Mohseni, M. (2014). Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. *Synthetic Metals*, 187, 9-16.
- [11] : Khanmohammadi, S., Karimian, R., Hajibonabi, F., Mostafidi, E., Tanomand, A., Edjlali, L., ... & Kafil, H. S. (2018). Polythiophene/TiO₂ and polythiophene/ZrO₂ nanocomposites: physical and antimicrobial properties against common infections. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 8(4), 3457-3462.

CHAPITRE IV : Recherche de l'activité antimicrobienne

[12]: Ma, G., Liang, X., Li, L., Qiao, R., Jiang, D., Ding, Y., & Chen, H. (2014). Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties. *Chemosphere*, *100*, 146-151.

[13]:Liang, X., Sun, M., Li, L., Qiao, R., Chen, K., Xiao, Q., & Xu, F. (2012). Preparation and antibacterial activities of polyaniline/Cu 0.05 Zn 0.95 O nanocomposites. *Dalton Transactions*, *41*(9), 2804-2811.

[14]: Nagarajan, P., & Rajagopalan, V. (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles— an antimicrobial study. *Sci. Technol. Adv. Mater*, *9*(03500410.1088), 1468-6996.

[15]: Ebrahimiasl, S., Zakaria, A., Kassim, A., & Basri, S. N. (2015). Novel conductive polypyrrole/zinc oxide/chitosan bionanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant, and antibacterial activities. *International journal of nanomedicine*, *10*, 217.

A large, horizontally-oriented oval with a light red or pink gradient fill and a thin white border. The text is centered within this oval.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ces dernières années, les polymères conducteurs sont devenus une classe de matériaux très prometteuse pour plusieurs applications. Leurs propriétés physiques et chimiques les rendent très intéressants.

Le travail réalisé au cours de cette thèse consiste à élaborer de nouveaux matériaux polymères semi conducteurs. Le choix de la synthèse s'est porté sur une synthèse chimique d'un copolymère dérivé du benzaldéhyde et du thiophène. Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) synthétisé a été ensuite dopé par trois oxydes métalliques : le dioxyde d'étain (SnO_2), le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO).

La préparation des composites a été faite en mélangeant le PBT avec des pourcentages de 3,7 et 10% de chaque oxyde métallique. Les mélanges ont été agités pendant 24h.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par spectroscopie infra rouge afin d'identifier les fonctions principales du copolymère synthétisé ainsi que des oxydes utilisés pour le dopage. Les résultats ont montré que les composites ont été préparés avec succès. Ces résultats ont été confirmés par la DRX.

Le diffractogramme du PBT a montré que notre polymère possède une structure amorphe, par contre les composites possédaient une structure semi cristalline.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible a été utilisée afin de déterminer les propriétés optiques de nos matériaux.

Le spectre UV/visible du PBT représente deux bandes d'absorption vers 240-300 nm et 450-480 nm qui correspondent aux transitions π - π^* du cycle aromatique et π - π^* du gap optique respectivement. Ces résultats sont accord avec ceux obtenus dans la littérature.

Les spectres UV/Visibles du PBT et des composites obtenus ont été utilisés pour déterminer le gap optique et l'indice de réfraction de nos échantillons.

Les valeurs des gaps optiques du copolymère et des composites ont été déterminées en utilisant la loi de Tauc. La valeur du gap optique du PBT est de 2,3eV, ce qui confirme le caractère semi conducteur du copolymère. Le dopage du PBT avec le dioxyde d'étain fait diminuer le gap de 2,30 eV à 2,20 eV avec l'augmentation du taux de dopage. Le même comportement a été observé lors du dopage du copolymère avec le dioxyde de titane. Par

Conclusion générale

contre dans les composites à base du PBT et de l'oxyde de zinc, la valeur du gap optique diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 0 à 7%, puis diminue pour l'échantillon contenant 10% de ZnO.

L'indice de réfraction, le gap moyen ainsi que l'énergie de dispersion ont été déterminés en exploitant les données de la spectroscopie UV/Visible.

L'indice de réfraction du copolymère à 800nm est de 3,64 et la valeur du gap moyen est de 1,81 eV. On remarque que lorsque le gap augmente, l'indice de réfraction diminue, ce résultat s'accorde bien avec les prédictions de Wemple et Didominico.

Les valeurs de conductivité électrique à 300K du polymère et des composites à base du SnO₂ et du TiO₂ ont été calculées en utilisant la loi d'Arrhenius. Les valeurs de la conductivité du PBT et des composites varient entre $3,95 \times 10^{-3} \text{ S. Cm}^{-1}$ et $1,741 \times 10^{-6} \text{ S. Cm}^{-1}$ pour les composites dopés par le SnO₂, et $8. \times 10^{-8} \text{ S. Cm}^{-1}$ pour les composites à base de TiO₂.

Ces résultats montrent que les matériaux synthétisés sont des semi conducteurs organiques.

Suite à quelques travaux trouvés dans la littérature sur l'étude de l'activité antibactérienne des polymères semi conducteurs. On s'est intéressé à l'étude de l'activité antimicrobienne de nos matériaux sur trois souches : *E.Coli*, *S.Aureus* et *C.Albiacns* .

Le copolymère et les composites contenant 10% de chaque oxyde ont été utilisés pour cette étude. La méthode utilisée est la méthode de diffusion sur milieu gélosée par les puits.

Les résultats ont été interprétés selon les diamètres d'inhibition que chaque échantillon a exercé sur les souches. On a remarqué un léger effet antibactérien du PBT sur *E. Coli* et une résistance de cette bactérie de gram négatif envers les oxydes et les composites.

Le polymère ainsi que l'oxyde de zinc et le composite à base de cet oxyde possèdent une bonne activité envers le *S.Aureus*. Par contre les deux autres oxydes et leurs composites ne possèdent aucun effet sur cette bactérie de gram positif.

Les résultats de l'activité antifongique sur *C .Albicans* ont montré un très bon effet du copolymère, de l'oxyde de zinc et son composite ainsi qu'un léger effet antifongique pour le SnO₂ et le PBT/10%SnO₂ avec des diamètres d'inhibition de 15,17 mm et 8,87mm.