

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2024

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Fonctionnalisation des Nanoparticules d'Oxydes Métalliques pour des Applications Thérapeutiques

Option

Physique Appliquée et Engineering

Par

M^{elle}. Chahra YOUNSI

DIRECTEUR DE THESE :

Mme. Manel BOULOUDENINE Professeur Univ. Souk Ahras

Soutenue le : **01 Juillet 2024**

Devant je Jury

PRESIDENT :	Mr. Houcine MERADJI	Professeur	UBMA
EXAMINATRICE I :	Mme. Moufida BOUKHTOUTA	MCA	UBMA
EXAMINATRICE II :	Mme. Samia GUEZANE LAKOUD	Professeur	UBMA
EXAMINATRICE III :	Mme. Hana SOUALAH ALILA	Professeur	U. SOUK-AHRAS

الملخص

يهدف هذا المشروع البحثي إلى تصنيع وتوصيف بنيات مهجنة من الشكل Ag/ZnO في سياق التطبيقات العلاجية والبيولوجية، حيث تم تصنيع مواد نانوية من أكسيد الزنك ذات جودة عالية من خلال عملية التصنيع المخبري الهيدروثيرمال (Hydrothermal)، بأشكال بلورية متنوعة المورفولوجيا مثل الأسلاك النانوية، والقضبان النانوية، والأحزمة النانوية. كما تم تصنيع توصيلة أسلاك أكسيد الزنك المفعل عن طريق تهجينه بجسيمات نانوية للفضة وذلك بتعريضها للأشعة فوق البنفسجية لتشكيل البنية النانوية المهجنة Ag/ZnO.

خلال هذا المشروع البحثي، تمت دراسة الخصائص البنيوية، المورفولوجية والبصرية للبنية النانوية السلكية لأكسيد الزنك وكذلك البنية النانوية المهجنة Ag/ZnO باستخدام تقنيات الانعكاس السيني للأشعة السينية، ومطيافية المسح الإلكتروني (SEM)، مطيافية رامان (Raman)، وكذلك مطيافية الضوء فوق بنفسجي - مرئي (UV-Visible)، حيث تم تأكيد جودة الخصائص البلورية العالية لأسلاك الزنك أكسيد من خلال تقنية الانعكاس السيني للأشعة السينية، بينما أظهرت نتائج تقنية رامان وجود وانحصر الجسيمات النانوية للفضة كقطع داخل البنية البلورية النانوية لأسلاك أكسيد الزنك. تُسلط النتائج، التي تم الحصول عليها، الضوء على الخصائص الواعدة للبنية النانوية المهجنة والمطورة Ag/ZnO، مما يؤهلها للاستخدام الواعد في مجموعة من التطبيقات التكنولوجية، بخاصة في المجالات العلاجية والبيولوجية. علاوة على ذلك، كشف تقييم النشاط المضاد للميكروبات للأسلاك النانوية لأكسيد الزنك والبنية النانوية المهجنة، Ag/ZnO عن تأثيرات مضادة للبكتيريا ومضادة للفطريات ومضادة للاليشمانيا معتبرة ضد الميكروبات المعنية بالترتيب، *A. Brasiliensis*, *C. Albicans*, *B. Subtilis*, *P. Aeruginosa*, and *S. Cerevisiae*.

الكلمات المفتاحية:

أسلاك نانوية من أكسيد الزنك؛ البنية النانوية المهجنة Ag/ZnO؛ طريقة هيدروثيرمال؛ إشعاع فوق بنفسجي سي؛ مجهر إلكتروني ذو مسح إلكتروني؛ إنعراج الأشعة السينية؛ رامان؛ طيف فوق بنفسجي - مرئي؛ تأثير مضاد للميكروبات.

Abstract

This research project focuses on the synthesis and characterization of Ag/ZnO heterostructures in the context of therapeutic and biological applications. Nanostructured ZnO materials were efficiently synthesized via the hydrothermal process, exhibiting various morphological configurations such as nanowires, nanorods, and nanobelts. Functionalization of ZnO nanowires with silver nanoparticles was achieved under UV irradiation to form Ag/ZnO heterostructures. Microstructural, morphological, and optical properties were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and UV-visible spectroscopy. The high crystallinity of ZnO nanowires was confirmed by X-ray diffraction, while the presence and incorporation of silver particles into the ZnO nanowire structure were demonstrated by Raman spectroscopy. The obtained results highlight the promising properties of the developed Ag/ZnO heterostructures, qualifying them for potential use in various technological applications, particularly in therapeutic and biological domains. Furthermore, evaluation of the antimicrobial activity of ZnO nanowires and Ag/ZnO heterostructures revealed significant antibacterial, antifungal, and antileishmanial effects against the relevant microorganisms, *A. Brasiliensis*, *C. Albicans*, and *B. Subtilis*, *P. Aeruginosa*, and *S. Cerevisiae*.

Key words : ZnO Nanowires; Ag/ZnO heterostructures, hydrothermale Method; UVc radiation ; SEM ; XRD ; Raman spectroscopy ; UV-visible ; antimicrobial effect.

Résumé

Ce projet de recherche se concentre sur la synthèse et la caractérisation des hétéro-structures Ag/ZnO dans le contexte des applications thérapeutiques et biologiques. Les structures nanométriques de ZnO ont été efficacement synthétisées par le processus hydrothermal, présentant une variété de configurations morphologiques telles que des nanofils, des nanotiges et des nanoceintures. La fonctionnalisation des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent a été réalisée sous l'effet des radiations UVc dans le but de former des hétéro-structures Ag/ZnO.

Les propriétés microstructurales, morphologiques et optiques ont été investiguées par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible. La haute cristallinité des nanofils de ZnO a été confirmée par la diffraction des rayons X, tandis que la présence et l'incorporation de particules d'argent, dans la structure des nanofils de ZnO, ont été démontrées par la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus mettent en évidence les propriétés prometteuses des hétéro-structures Ag/ZnO élaborées, les qualifiant ainsi, pour une utilisation prometteuse dans diverses applications technologiques, en particulier dans les domaines thérapeutiques et biologiques. De plus, l'évaluation de l'activité antimicrobienne des nanofils de ZnO ainsi que des hétéro-structures Ag/ZnO a révélé un effet antibactérien, antifongique et antilevure significatif contre les micro-organismes respectives, *A. Brasiliensis*, *C. Albicans*, et *B. Subtilis*, *P. Aeruginosa* et *S. Cerevisiae*.

Mots Clés : Nanofils de ZnO; hétéro-structures Ag/ZnO, Méthode hydrothermale ; radiation UVc ; MEB ; DRX ; Raman ; UV-visible ; effet antimicrobienne.

Dédicace

À l'aide de mon Dieu, le tout puissant, ce travail est achevé.

Je dédie ce travail à *mes deux mères*, qui ont joué des rôles uniques dans ma vie : l'une m'a donné naissance, et l'autre m'a élevé avec amour et dévouement. Votre force, votre bienveillance, votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible ont façonné la personne que je suis aujourd'hui. Je vous remercie du fond du cœur.

À *Mon père* qui a été mon modèle de persévérance et d'intégrité. Vos conseils avisés et votre soutien indéfectible ont été une source d'inspiration pour moi.

À mon encadreur *Manel BOULOUDENINE*, dont l'expertise, la patience et la passion pour la recherche ont guidé mes pas. Votre mentorat a été inestimable, et je suis honorée d'avoir eu la chance de travailler à vos côtés.

Une dédicace particulière et sincère À *monsieur Rafik CHEMAM* pour tous vos efforts fournis.

À *mes frères et sœurs*, qui ont partagé mes joies et mes peines, et qui ont toujours cru en moi. Votre présence a été un pilier solide dans ma vie.

À *Mes neveux et nièces* « *Ayoub, Khalil, Hadjer, Ihsen, Malek, Wassim, Marwane, Lokman, Tartil, ghaith, Laflouf, Watin* » Vous êtes la lumière de ma vie. J'espère que cette thèse vous inspirera à poursuivre vos rêves.

À *mes amis*, qui sont les étoiles brillantes dans le ciel de ma vie, votre présence illumine mes jours et réchauffe mon cœur. Merci pour votre amitié inestimable et votre soutien indéfectible

À *Toute ma famille*, merci pour votre amour et votre soutien. Vous êtes ma force et ma motivation.

C'est grâce à vous tous que j'ai pu réaliser ce rêve et franchir cette étape importante de ma vie. Je vous suis infiniment reconnaissante pour votre amour, votre soutien et votre confiance.

Chahra YOUNSI

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire LPR (laboratoire de Physique des Rayonnements) au département de physique à l'université d'Annaba (Algérie) en collaboration avec le groupe industrielle SAIDAL, Annaba, Algérie.

Je tiens à remercier tout d'abord Allah le tout puissant d'avoir éclairé mon chemin et d'avoir guidé mes pas, et qui sans lui nous ne sommes rien.

Je désire également exprimer ma gratitude profonde envers ma directrice de thèse, Madame Manel BOULOUDENINE, professeure à l'Université Mouhamed Cherif Messaâdia de Souk Ahras, et mon co-directeur de thèse, Monsieur Rafik CHEMEM, professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour leur soutien indéfectible et la confiance qu'ils ont placée en moi. Leur encouragement constant et leur engagement à me guider à travers les vastes champs de la recherche scientifique, ainsi que le soutien substantiel qu'ils m'ont apporté durant cette étude, ont été cruciaux pour mon développement académique.

Je tiens exprimer ma reconnaissance, envers le centre de stockage de l'hydrogène et de l'énergie (IRC-HES) de l'Université King Fahd du Pétrole et des Minéraux à Dhahran, en Arabie Saoudite, pour avoir mis à disposition les équipements et les installations nécessaires à la réalisation des analyses physico-chimiques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible, contribuant ainsi à approfondir notre compréhension des propriétés microstructurales et optiques.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Hocine MERADJI, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie Madame Samia GUEZANE LAKOUD, professeure à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, d'avoir bien voulu évaluer mes travaux en tant qu'examinatrice. L'honneur de sa participation au jury est grandement apprécié.

Je remercie Madame Hana SOUALAH ALILA, professeure à l'Université Mouhamed Cherif Messaâdia, de Souk Ahras, de m'avoir honoré de sa présence dans mon jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Moufida BOUKHTOUTA, Maître de conférences A à l'Université Badji Mokhtar – Annaba, de m'avoir fait l'honneur de siéger dans mon jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je remercie toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail à son terme. Je souhaite un bon courage et une bonne continuation à ceux qui finissent ou débutent leur thèse.

Chahra YOUNSI

Table de Matières

المُلخَص	Page I
Abstract	Page II
Résumé	Page III
Dédicace	Page IV
Remerciement	Page V
Table de Matières	Page VII
Liste des Symboles et des Abréviations	Page XI
Liste des Figures	Page XII
Liste des Tableaux	Page XV
Liste des Équations	Page XVI
Introduction Générale	Page 1
Références de l'Introduction Générale	Page 5

Chapitre I : Généralités sur les Nanoparticules d'Oxyde de Zinc

I.1 Définition des Nanoparticules.....	Page 7
I.2 Nanotechnologie Nanoscience	Page 8
I.3 Différents Propriétés de L'oxyde de Zinc	Page 9
I.3.1 Propriétés Structurale	Page 9
a. Structure Blende de ZnO.....	Page 10
b. Structure Rocksalt de ZnO	Page 11
c. Structure Wurtzite de ZnO.....	Page 11
d. Zoologie des défauts	Page 12
I.3.2 Propriétés Électroniques.....	Page 14
I.3.3 Propriétés Optiques.....	Page 15
a. Effets Intrinsèques.....	Page 16
b. Effets Extrinsèques.....	Page 16
I.3.4 Propriétés Électriques	Page 17
a. Dopage de ZnO.....	Page 18
b. États de Surface De ZnO.....	Page 19
I.4 Voies de Synthèses de ZnO.....	Page 19
I.5 Techniques de Synthèses des Nanofils de ZnO.....	Page 21
I.5.1 Synthèses en Phase Vapeur.....	Page 21

a. Ablation Laser.....	Page 21
b. Pulvérisation Cathodique.....	Page 22
c. Dépôt Chimique En Phase Vapeur.....	Page 22
I.5.2 Synthèse en Phase Liquide	Page 22
a. Sol-Gel.....	Page 23
b. Synthèse Par Voie Electrochimique.....	Page 23
c. Processus Hydrothermal.....	Page 24
I.6 Nanostructure de ZnO.....	Page 24
I.7 Application des Nanofils de ZnO	Page 26
I.7.1 Application Générales.....	Page 26
I.7.2 Applications dans la Radiothérapie	Page 27
I.7.3 Applications Antimicrobiennes et Antifongiques	Page 28
I.7.4 Applications dans le domaine Santé et Alimentation	Page 28
Références du Chapitre.	Page 30

Chapitre II : Élaboration et Caractérisation des Hétéro-structures de ZnO/Ag

II.1 Fonctionnalisation des Nanofils De ZnO	Page 39
II.1.1 Décoration des Nanofils de ZnO dar des Nanoparticules Métallique	Page 40
II.1.2 Intérêt d'Adoption des Nanoparticules d'Argent	Page 41
II.1.3 Activité Antimicrobienne Synergique des Nanocomposites	Page 42
ZnO/Ag.....	
II.2 Élaboration des Hétéro-structure ZnO/Ag	Page 42
II.2.1 Elaboration des Nanofils de ZnO par Voie Hydrothermale	Page 43
a. Dispositif Expérimental Adopté pour La Synthèse	Page 44
Hydrothermale	
b. Optimisation de La Procédure Hydrothermale	Page 45
II.2.2 Procédure Expérimentale Adopté pour la Synthèse des Nanofils de	Page 46
ZnO	
a. Protocole Préliminaire	Page 46
b. Protocole Optimal	Page 47
II.2.2 Protocole de Synthèse des Hétéro-Structures ZnO/Ag.....	Page 48
II.3. Caractérisation des Nanofils de ZnO/Ag	Page 50
II.3.1 Diffraction des Rayons X	Page 50

II.3.2 microscope électronique à balayage (MEB)	Page 53
II.3.3 Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible.....	Page 55
II.3.4 spectroscopie Raman	Page 57
Références du Chapitre II.....	Page 61

Chapitre III : Étude des Propriétés Microstructurales et Optiques des Nanofils de ZnO

III.1 Etude des Propriétés Microstructurales des Nanofils Élaborés de ZnO	Page 66
III.1.1 Structure Cristalline des Nanofils de ZnO Élaborés	Page 66
III.1.2 Analyse du Profil des Pics de Rayons X	Page 68
III.1.3 Approche de Williamson-Hall	Page 69
a. Modèle de Déformation Uniforme.....	Page 69
b. Modèle de Déformation sous Contrainte Uniforme.....	Page 71
c. Modèle de Densité d'Énergie de Déformation Uniforme.....	Page 72
III.2 Étude des Propriétés Morphologiques des Nanofils de ZnO Élaborés	Page 76
III.3 Étude des Propriétés Optique des Nanofils Élaborés de ZnO....	Page 78
III.3.1 Analyse Optique par Spectroscopie Raman	Page 78
III.3.2 Analyse Par Spectroscopie UV-visible.....	Page 82
a. Détermination de l'Énergie du Gap.....	Page 84
b. Détermination de l'Énergie Urbach.....	Page 85
III.4 Étude des Propriétés Thérapeutiques des Nanofils Élaborés de ZnO	Page 87
III.4.1 Profils Biologiques des Microorganismes Pathogènes Sélectionnés.....	Page 87
III.4.2 Pertinence des Microorganismes Sélectionnés pour Évaluer l'Efficacité des Nanofils de ZnO Comme Agents Antimicrobiens : Approche Scientifique, Physique et Biologique.....	Page 94
III.4.3 Protocole Biologique Adopté pour l'activité Antimicrobienne des Nanofils de ZnO.....	Page 96
III.4.4 Étude des Propriétés Antimicrobienne des Nanofils de ZnO.....	Page 96
a. Influence des Paramètres Cristallins et des Conditions de Synthèse.....	Page 96

b. Mécanismes Sous-Jacents de l'Activité Antimicrobienne.....	Page 97
c. Spécificités Différentielles contre les Microorganismes Étudiés	Page 97
b. Impact sur les Bactéries à Gram Positif et Négatif.....	Page 98
Références du Chapitre III.....	Page 101

Chapitre IV : Étude des Propriétés Microstructurales, Optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO -Application Biologique

IV.1 Différents Types de Nanofils Hétéro-structurés.....	Page 107
IV.2 IV.2 Étude des Propriétés Microstructurales, Morphologiques	Page 109
et Optiques de l'Hétéro-Structure Ag/ZnO.....	
IV.2.1 Etude des Propriétés Microstructurales.....	Page 109
IV.2.2 Etude des Propriétés Morphologiques.....	Page 114
IV.2.3 Etude des Propriétés Optiques : Caractérisation par UV-Visible.....	Page 116
IV.2.4 Etude des Propriétés Optiques : Caractérisation par Spectroscopie	Page 119
Raman... ..	
IV.3 Application Thérapeutique des Hétéro-structures Ag/ZnO.....	Page 121
IV.3.1 Protocole Biologique Adopté pour l'activité Antimicrobienne des	Page 122
Hétéro-structures de Type Ag/ZnO.....	
IV.3.2 Étude des Propriétés Antimicrobiennes des Hétéro-structures de	Page 122
Type Ag/ZnO.....	
Références du Chapitre IV.....	Page 129

Liste des Symboles et des Abréviations

NPs : Nanoparticules.

UV_C : Ultra-Violet type C.

NFs : Nanofils.

PVP : Polyvinyl Pyrrolidone.

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

RPS : Résonance des Plasmons de la Surface spécifique.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

XPPA : L'analyse du profil des pics de rayons X

W-H: Williamson et Hall

ZOI : zones d'inhibition

UDM : Uniform Deformation Model

USDM: Uniform Stress Deformation Model

UDEDM : Uniform deformation energy density model

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités Sur Les Nanoparticules D'oxyde De Zinc

Figure I.1 :	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	Page 8
Figure I. 2 :	Exemples visuels de la taille et de l'échelle des nanotechnologies	Page 9
Figure I. 3 :	Structure Würtzite (B4), Zinc blende (B3), Rocksalt (B1) de ZnO	Page 10
Figure I. 4 :	Présentation schématique des différents défauts ponctuels: (a) Lacune; (b) Atome en position interstitielle; (c) Atome en position substitutionnelle	Page 13
Figure I. 5 :	Niveaux d'énergie des défauts dans le diagramme de bande d'énergie du ZnO	Page 14
Figure I. 6 :	Structure de bande du ZnO	Page 15
Figure I. 7 :	Diagramme de bandes d'énergie dans le cas de: (a) : dopage type n; (b): dopage type p.....	Page 19
Figure I. 8 :	(a): différentes méthodes de synthèses des Nps (b): L'approche Top-Down et Bottom-Up	Page 20

Chapitre II : Élaboration et Caractérisation Des Nanofils de ZnO/Ag

Figure II. 1 :	Autoclave utilisé dans le procédé hydrothermal	Page 44
Figure II. 2 :	Tube en téflon d'un réacteur pour la synthèse hydrothermale	Page 45
Figure II. 3 :	Schéma illustratif de synthèse des Nfs de ZnO via la méthode hydrothermale.....	Page 47
Figure II. 4 :	Procédé expérimental conçu au laboratoire LPR, université Badji Mokhtar, Annaba	Page 49
Figure II. 5 :	Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des hétéro-structures de ZnO/Ag.	Page 50
Figure II. 6 :	Représentation schématique du principe physique de la diffraction des rayons X	Page 51
Figure II. 7 :	Diffractomètre à rayons X.	Page 52
Figure II. 8 :	Différents types d'interaction rayonnement-matière.....	Page 53
Figure II. 9 :	Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage	Page 55
Figure II. 10 :	Lien entre l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électronique et	Page 56

les niveaux d'énergie atomiques.....

- Figure II. 11 :** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible **Page |57**
- Figure II. 12 :** Représentation schématique des processus Stokes, anti-Stokes et Rayleigh..... **Page |58**
- Figure II. 13 :** Schéma montrant le principe de la spectroscopie Raman..... **Page |59**

Chapitre III : Étude des Propriétés Microstructurales Et Optiques Des Nanofils De ZnO

- Figure III. 1 :** Diffractogrammes des rayons X du ZnO pur..... **Page |67**
- Figure III. 2 :** Tracés de W-H ajustés par le modèle MDU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) **Page |70**
- Figure III. 3 :** Tracés de W-H ajustés par le modèle MDCU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) **Page |72**
- Figure III. 4 :** Tracés de W-H ajustés par le modèle MDEDU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) **Page |73**
- Figure III. 5 :** Clichés de microscopie électronique à balayage «MEB» des nanofils de ZnO (**a:** Y₁, **b:** Y₂, et **c:** Y₃) et leurs histogrammes de distribution de diamètre moyen **Page |77**
- Figure III. 6 :** Comparaison des spectres Raman des nanostructures de ZnO. (**a**) : échantillons Y₁ et Y₃ ; (**b**) : échantillons Y₁ et Y₂. **Page |80**
- Figure III. 7 :** Spectres d'Absorption des nanostructures ZnO..... **Page |83**
- Figure III. 8 :** Tracés de ln(α) en fonction de l'énergie pour les nanofils élaborés de ZnO : Caractéristiques optiques des échantillons, Y₁, Y₂ et Y₃ **Page |86**
- Figure III. 9 :** Morphologie de l'espèce *Aspergillus Brasiliensis*..... **Page |89**
- Figure III. 10:** Morphologie de l'espèce *Candida Albicans*..... **Page |90**
- Figure III.11 :** Morphologie de l'espèce *Bacillus Subtilis*. **Page |91**
- Figure III.12 :** Morphologie de l'espèce *Pseudomonas Aeruginosa*..... **Page |93**
- Figure III.13 :** Morphologie de l'espèce *Saccharomyces Cerevisiae*..... **Page |94**
- Figure III.14 :** : Etude des Propriétés Antimicrobienne des Nanofils de ZnO. (**a:** *C. Albicans*, **b:** *A. Brasiliensis*, **c:** *S. Cerevisiae*, **d:** *B. Subtilis*, **e:** *P. Aeruginosa*) **Page |99**

Chapitre IV : Étude des Propriétés Microstructurales, Optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO -Application Biologique

Figure IV. 1 :	Illustrations schématiques de différents types de nanofils hétéro-structurés. (a) : • Nanofils cœur-coquille ; (b) : • Nanofils semi-conducteurs décorés de nanoparticules métalliques ; (c) : • Nanofils hétéro-structurés multiségments ; (d) : • Nanotubes hétéro-creux.....	Page 108
Figure IV. 2 :	Diffractogrammes de rayons X du ZnO pur et des hétéro-structures de type Ag/ZnO, (a : E ₀ (nanofils de ZnO pur), b : E ₁ (40 mg de AgNO ₃), c : E ₂ (50 mg de AgNO ₃), d : E ₃ (60 mg de AgNO ₃)).....	Page 111
Figure IV. 3 :	Zoom sur un petit intervalle de 2θ des différents échantillons de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO.....	Page 114
Figure IV. 4 :	Clichés de microscopie électronique à balayage «MEB» des hétéro-structures Ag/ZnO (a: E ₁ , b: E ₂ , et c: E ₃) et leurs cartographie élémentaire.....	Page 115
Figure IV. 5 :	Spectres d’Absorption de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO	Page 117
Figure IV. 6 :	Calcul des valeurs d’énergie de gap (E _g) de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO, à l’aide de la méthode de Wood et Tauc.	Page 118
Figure IV. 7 :	Spectres Raman des hétéro-structures de type Ag/ZnO.....	Page 121
Figure IV. 8 :	Effets synergiques des hétéro-structures Ag/ZnO contre les microorganismes	Page 123

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités Sur Les Nanoparticules D'oxyde De Zinc

Tableau I.1 :	Caractéristiques de la structure ZnO Blende	Page 10
Tableau I.2 :	Caractéristiques de la structure ZnO Rocksalt	Page 11
Tableau I.3 :	Caractéristiques de la structure Würtzite ZnO	Page 12
Tableau I.4 :	Présentation de différentes morphologies de ZnO... ..	Page 26
Tableau I.5 :	Différentes applications du ZnO	Page 27

Chapitre III : Étude des Propriétés Microstructurales Et Optiques Des Nanofils De ZnO

Tableau III.1 :	Les paramètres structuraux de l'oxyde de zinc.....	Page 67
Tableau III.2 :	Présentation des différents paramètres cristallographiques réalisés par l'estimation de Debye-Scherrer et Williamson-Hall.	Page 74
Tableau III.3 :	Modes vibrationnels des nanostructures de ZnO.....	Page 81
Tableau III.4 :	paramètres optiques des nanostructures ZnO.....	Page 87

Chapitre IV : Étude des Propriétés Microstructurales, Optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO -Application Biologique

Tableaux IV.1 :	Résultats de l'étude de diffraction de rayons X des hétéro-structures de type Ag/ZnO.....	Page 112
Tableaux IV.2 :	d'énergie de gap (E_g) de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO.....	Page 119
Tableaux IV.3 :	Effet des hétéro-structures Ag/ZnO sur l'inhibition des différentes souches bactériennes et fongiques infectieuses.....	Page 124

Liste des Équations

Chapitre III : Étude des Propriétés Microstructurales, Optiques et Thérapeutiques des Nanofils de ZnO

Équation (III.1)	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} + \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	Page 67
Équation (III.2)	$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	Page 67
Équation (III.3)	$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl}^2)_{\text{measured}} - (\beta_{hkl}^2)_{\text{instrumental}}]^{1/2}$	Page 68
Équation (III.4)	$D_{\text{avg}} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta}$	Page 68
Équation (III.5)	$\beta_{hkl} = \beta_S + \beta_D$	Page 69
Équation (III.6)	$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan\theta}$	Page 69
Équation (III.7)	$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + \varepsilon \times 4 \tan\theta$	Page 69
Équation (III.8)	$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \varepsilon \times 4 \sin\theta$	Page 70
Équation (III.9)	$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin\theta}{Y_{hkl}}$	Page 71
Équation (III.10)	$Y_{hkl} = \frac{\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right)}{S_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + S_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2S_{13} + S_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2}$	Page 71
Équation (III.11)	$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \left(4 \sin\theta \left(\frac{2u_{ed}}{Y_{hkl}} \right)^{0,5} \right)$	Page 73
Équation (III.12)	$\Gamma_{\text{opt}} = 2(A_1 + B_1 + E_1 + E_2)$	Page 78
Équation (III.13)	$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + E_1$	Page 79
Équation (III.14)	$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$	Page 79
Équation (III.15)	$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{0,5}$	Page 84
Équation (III.16)	$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_U}$	Page 85

Chapitre IV : Étude des Propriétés Microstructurales, Optiques de l'Hétéro-

structure Ag/ZnO - Application Biologique

Équation (IV.1)	$D_{\text{avg}} = \frac{k\lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos\theta}$	Page 113
Équation (IV.2)	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} + \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	Page 113
Équation (IV.3)	$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$	Page 116
Équation (IV.4)	$\lambda_p = \left[\frac{(4\pi^2 c^2 m_{\text{eff}} \epsilon_0)}{Ne^2} \right]^{1/2}$	Page 117
Équation (IV.5)	$\Gamma = 2(A_1 + B_1 + E_1 + E_2)$	Page 119

Introduction Générale

Introduction Générale

Au cours de la dernière décennie, une augmentation significative de l'intérêt pour la recherche et le développement de matériaux nano-structurés a été observée, notamment en raison de leur potentiel d'application dans les domaines thérapeutiques et biologiques. Cette tendance s'explique en grande partie par les caractéristiques biocompatibles souvent uniques de ces matériaux par rapport à ceux de plus grande taille.

Les biomatériaux, conçus pour être compatibles avec les systèmes biologiques humains ou animaux, résultent de la convergence de diverses disciplines telles que la science des matériaux, la médecine, la biologie et la chimie. L'émergence de ces matériaux à des fins médicales remonte aux dernières décennies, marquant une période de progrès significatifs en termes de compatibilité biologique.

Parmi les différentes classifications de nanomatériaux, les nanoparticules métalliques/oxyde métalliques (NP) ont été reconnues pour leurs caractéristiques distinctives, à savoir des propriétés accrues résultant de leur rapport surface-volume élevé, une maniabilité accrue en raison de leur petite taille et leur aptitude à l'administration ciblée de médicaments en raison de leur biodisponibilité, [1], [2]. Il existe une large gamme de nanoparticules métalliques, notamment l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer (Fe₃O₄), le dioxyde de titane (TiO₂), le cuivre (Cu), le platine (Pt), l'argent (Ag), l'or (Au), le nickel (Ni) et bien d'autres, [3].

L'oxyde de zinc l'une des NPs d'oxyde métallique qui a suscité une grande attention dans la recherche scientifique en raison de ses nombreux avantages. Cette substance inorganique est très appréciée et largement utilisée dans diverses applications. En termes de coût, le ZnO est relativement économique par rapport aux autres oxydes métalliques, [4]. En outre, il est considéré comme vigoureux à utiliser, car le FDA (Food and Drug Administration) l'a classé parmi les matériaux généralement reconnus comme sûrs (GRAS), [5].

Les travaux antérieurs ont souligné le potentiel remarquable des nanostructures d'oxyde de zinc dans diverses applications biomédicales et biologiques en raison de leur nature biocompatible, [6]. Cependant, malgré les résultats prometteurs concernant l'efficacité

des ZnO-NPs en nanomédecine, des limitations intrinsèques persistent. Celles-ci comprennent notamment l'absorption optique dépendante des UVs, l'instabilité dans les fluides biologiques et les effets cytotoxiques imprévisibles qui doivent être améliorés, [7].

Afin de surmonter ces limites intrinsèques et d'améliorer ses fonctions biologiques, plusieurs études ont proposé de fonctionnaliser d'oxyde de zinc avec des nanoparticules d'argent (Ag). Ce qui vise à exploiter les synergies entre les deux matériaux pour obtenir des performances accrues dans des applications biomédicales.

S'inscrivant dans cette perspective, notre étude explore la combinaison synergique des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'Ag en une hétéro-structure Ag/ZnO, pour optimiser les performances dans le cadre des applications biologiques, confirmant ainsi l'intérêt de cette combinaison pour prévenir les performances individuelles de chaque composant.

Les hétéro-structures à base de semi-conducteurs revêtent une importance considérable dans divers nano-dispositifs tels que les écrans électroluminescents, les dispositifs de mémoire, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires photochimiques et les capteurs et la conception rationnelle des dispositifs photovoltaïques et la détection chimique ou biologique ultrasensible, [8], [9].

Les hétéro-structures métal-semi-conducteur ont captivé l'attention des chercheurs scientifiques dans le domaine des nanotechnologies, en raison de leurs propriétés électriques, optiques et magnétiques améliorées. La résonance plasmonique de surface (SPR) et le transfert d'électrons et d'énergie du métal plasmonique vers le semi-conducteur dans les hétéro-structures métal-semi-conducteur peuvent modifier efficacement leurs propriétés et leurs performances, [10], [11]. Ainsi, l'une des approches avantageuses pour pallier les problèmes intrinsèques des semi-conducteurs à large bande interdite consiste à déposer des nanoparticules de métaux nobles sur la surface. Des études récentes ont confirmé que l'intégration de nanostructures métalliques plasmoniques sur la surface des semi-conducteurs a renforcé l'efficacité du transfert de charge et a amélioré l'effet thérapeutique du composé, [12].

Il a été démontré que les nanoparticules d'Ag possèdent des caractéristiques exceptionnelles dans le domaine de la recherche biomédicale, en particulier en ce qui concerne les applications antimicrobiennes, [13], [14].

Les Nps d'Ag ont la capacité d'empêcher la prolifération d'un large spectre de bactéries, [15]. En outre, ces nanoparticules se sont également révélées présenter des propriétés cytotoxiques contre divers types de cellules cancéreuses, [3]. Dans ce contexte N. Zeidan *et al.* [16], ont ainsi comparé les activités antimicrobiennes de l'argent, du ZnO et de leur combinaison Ag/ZnO. Leurs résultats ont mis en évidence un effet synergique de l'Ag/ZnO contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives.

Notre projet de recherche se focalise sur cette thématique. Il vise à explorer la fonctionnalisation de nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent formant des hétérostructures de type Ag/ZnO, via le procédé hydrothermal. L'objectif est d'examiner rigoureusement les propriétés microstructurales, élémentaires, optiques et biologiques de ces matériaux afin d'évaluer de manière approfondie leur impact thérapeutique.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres dédiés à l'étude des propriétés et des applications des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) fonctionnalisés par des nanoparticules d'argent.

Le premier chapitre présente une description récapitulative sur les nanomatériaux en général, en s'attardant ensuite sur les propriétés structurales, optiques, électronique et électriques de l'oxyde de zinc. Les différentes variétés nanostructurales du ZnO et ses multiples domaines d'applications sont également explorées.

Dans le second chapitre, nous abordons la thématique de la fonctionnalisation des nanofils de ZnO avec les nanoparticules d'argent, détaillant les procédés de synthèse adoptés ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser ces matériaux.

Les résultats expérimentaux sont exposés respectivement dans le troisième et le quatrième chapitre. Ce chapitre présente une compréhension approfondie des propriétés microstructurales et optiques des nanofils de ZnO, lesquelles sont importantes pour leur utilisation potentielle dans divers domaines d'application, en particulier dans les secteurs thérapeutiques et biologiques.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'étude des différentes propriétés microstructurales, électriques et optiques des hétéro-structures de type ZnO/Ag synthétisées sous irradiation UVc. L'activité antimicrobienne prometteuse de ce type de composé contre divers micro-organismes pathogènes (bactéries, champignons et levures) est également mise en évidence.

En conclusion, une synthèse des résultats importants de la recherche est présentée, accompagnée des perspectives pour des recherches ultérieures.

References

- [1] A. M. Shehabeldine, B. H. Amin, F. A. Hagra, et A. A. Ramadan, « Potential Antimicrobial and Antibiofilm Properties of Copper Oxide Nanoparticles : Time - Kill Kinetic Essay and Ultrastructure of Pathogenic Bacterial Cells », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, p. 467-485, 2023, doi: 10.1007/s12010-022-04120-2.
- [2] S. S. Salem, « A mini review on green nanotechnology and its development in biological effects », *Arch. Microbiol.*, vol. 205, n° 4, p. 1-15, 2023, doi: 10.1007/s00203-023-03467-2.
- [3] S. Nur *et al.*, « Enhanced antibacterial and anticancer activities of plant extract mediated green synthesized zinc oxide-silver nanoparticles », *Front. Microbiol.*, n° July, p. 1-14, 2023, doi: 10.3389/fmicb.2023.1194292.
- [4] A. M. Abdelaziz, S. S. Salem, A. M. A. Khalil, D. A. El, H. M. Fouda, et A. H. Hashem, « Potential of biosynthesized zinc oxide nanoparticles to control Fusarium wilt disease in eggplant (*Solanum melongena*) and promote plant growth », *BioMetals*, vol. 35, n° 3, p. 601-616, 2022, doi: 10.1007/s10534-022-00391-8.
- [5] P. Judith et P. Espitia, « Zinc Oxide Nanoparticles : Synthesis , Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications », *Food Bioprocess Technol.*, p. 1447-1464, 2012, doi: 10.1007/s11947-012-0797-6.
- [6] S. Sadhasivam et M. Shanmugam, « Zinc Oxide Nanoparticles : Green Synthesis and Biomedical Applications », *J. Clust. Sci.*, vol. 0, 2020, doi: 10.1007/s10876-020-01918-0.
- [7] M. Carofiglio, S. Barui, V. Cauda, et M. Laurenti, « applied sciences Doped Zinc Oxide Nanoparticles : Synthesis , Characterization and Potential Use in Nanomedicine », 2020.
- [8] Y. Liu, H. Ma, X. X. Han, et B. Zhao, « Metal–semiconductor heterostructures for surface-enhanced Raman scattering: synergistic contribution of plasmons and charge transfer », *Mater. Horiz.*, vol. 8, n° 2, p. 370-382, 2021, doi: 10.1039/D0MH01356K.
- [9] B. Sarma et B. K. Sarma, « Fabrication of Ag/ZnO heterostructure and the role of surface coverage of ZnO microrods by Ag nanoparticles on the photophysical and photocatalytic

-
- properties of the metal-semiconductor system », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, p. 557-565, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.154.
- [10] L. Zhu, Z. Meng, S. Hu, T. Zhao, et B. Zhao, « Understanding Metal–Semiconductor Plasmonic Resonance Coupling through Surface-Enhanced Raman Scattering », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, n° 18, p. 22730-22736, mai 2023, doi: 10.1021/acsami.3c02160.
- [11] A. Amirjani, N. B. Amlashi, et Z. S. Ahmadiani, « Plasmon-Enhanced Photocatalysis Based on Plasmonic Nanoparticles for Energy and Environmental Solutions: A Review », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, n° 11, p. 9085-9123, juin 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c01671.
- [12] Y. Liang, N. Guo, L. Li, R. Li, G. Ji, et S. Gan, « Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 332, p. 32-39, mars 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.116.
- [13] M. Faried *et al.*, « A Green Approach for the Synthesis of Silver Nanoparticles Using Ultrasonic Radiation ' s Times in Sodium Alginate Media : Characterization and Antibacterial Evaluation », *J. Nanomater.*, vol. 2016, 2016.
- [14] W. Khaima, A. Wan, M. Khalir, K. Shameli, et S. D. Jazayeri, « In-Situ Biofabrication of Silver Nanoparticles in Ceiba pentandra Natural Fiber Using Entada spiralis Extract with Their Antibacterial and Catalytic Dye Reduction Properties », *Nanomaterials*.
- [15] V. T. Nguyen, V. T. Vu, T. H. Nguyen, T. A. Nguyen, et V. K. Tran, « Antibacterial Activity of TiO₂ - and ZnO-Decorated with Silver Nanoparticles », *J Compos Sci*, n° v.
- [16] N. K. Zeidan, N. M. Enany, G. G. Mohamed, et E. S. Marzouk, « The antibacterial effect of silver, zinc-oxide and combination of silver/ zinc oxide nanoparticles coating of orthodontic brackets (an in vitro study) », *BMC Oral Health*, vol. 22, n° 1, p. 230, déc. 2022, doi: 10.1186/s12903-022-02263-6.

Chapitre I :

Généralités Sur Les Nanoparticules D'oxyde De Zinc

Le mot "nano" vient du grec ancien signifiant "nain". Cependant, dans les contextes contemporains, il a évolué pour décrire des objets avec l'ordre de grandeur 10^{-9} unités. Le préfixe "nano-" est très utilisé pour les dimensions atomiques et subatomiques (nanomètre : $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ainsi qu'en magnétisme (nanotesla : $1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{ T}$) et en électronique, pour les mesures de courant (nanoampère : $1 \text{ nA} = 10^{-9} \text{ A}$) et de capacité (nanofarad : $1 \text{ nF} = 10^{-9} \text{ F}$).

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés, dans une première partie, à fournir un aperçu des nanocomposites, et à la présentation de l'ensemble des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc ainsi que ses différentes méthodes de synthèse en particulier les processus qui assurent la croissance de nanofils de ZnO. En suite une exposition d'importantes applications prometteuses de ce type de matériaux dans de divers domaines nano-technologiques a été mise en évidence dans une troisième partie de ce chapitre.

I.1. Définition des Nanoparticules

Les nanomatériaux, sont des substances dont les dimensions varient de 1 à 100 nanomètres, possèdent une taille ou une structure unique qui les distingue des matériaux conventionnels [1]. Selon la définition de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), les nanomatériaux comprennent les matériaux qui présentent au moins une dimension externe à l'échelle nanométrique, ou qui possèdent une structure interne ou une surface existant à cette échelle. En d'autres termes, les nanomatériaux se caractérisent par leur taille extrêmement réduite, ce qui leur confère une pléthore de propriétés et des applications distinctives. Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de poudre, quasi-gazeuse, aérosol, gel, ou suspension liquide et possèdent des propriétés particulières en raison de leur taille et structure nanométrique. Ces matériaux ont suscité de nombreux efforts de synthèse, de contrôle et de fonctionnalisation en raison de leurs applications scientifiques et industrielles.

Aujourd'hui, le domaine des nanotechnologies connaît une forte croissance, car il continue de se développer et d'évoluer en tant que science interdisciplinaire. Ce domaine remarquable intègre parfaitement diverses disciplines telles que l'ingénierie, la biologie, la chimie, la physique et la médecine, brisant ainsi les barrières conventionnelles qui les séparaient.

En fusionnant ces divers domaines d'expertise, la nanotechnologie a révolutionné la façon dont nous observons et manipulons des atomes et des molécules individuels, comme le montre la **figure I.1**. En outre, elle se concentre sur l'étude et la manipulation de structures comprises entre 1 et 100 nanomètres environ, ce que l'on appelle communément la nanoptique. Ce domaine en pleine croissance a ouvert des possibilités sans précédent pour l'exploration scientifique et les avancées technologiques.

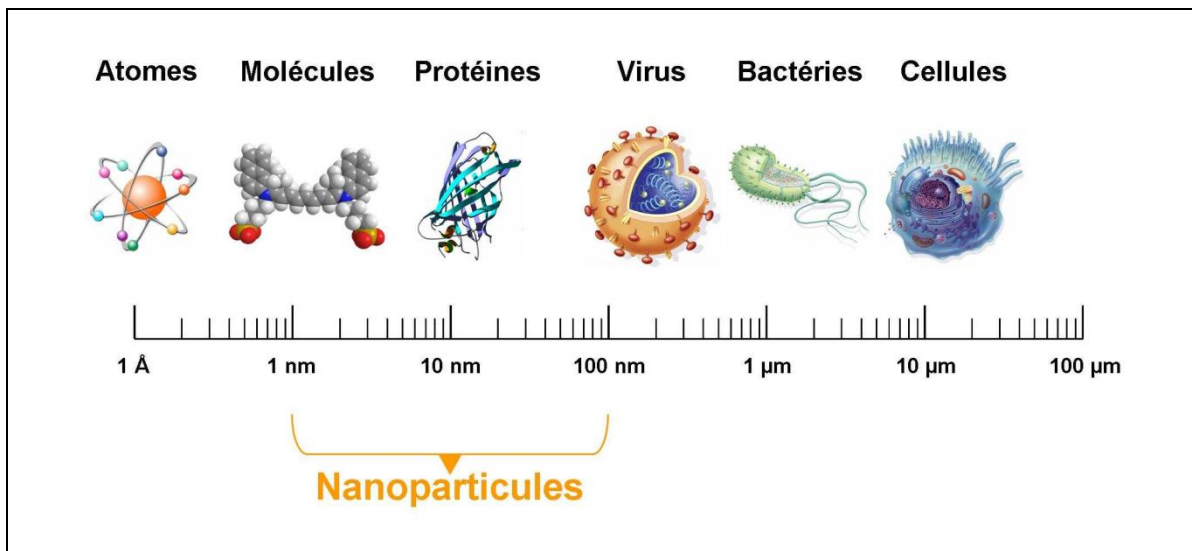


Figure I. 1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

I.2 Nanotechnologie et Nanosciences

La nanotechnologie et les nanosciences sont des domaines interdisciplinaires en plein essor qui étudient les propriétés et les applications des matériaux et des systèmes à l'échelle nanométrique, et combinant l'ingénierie avec la physique, la chimie, la médecine et la biologie [2].

Les nanosciences se focalisent sur l'exploration et la manipulation des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, tandis que les nanotechnologies englobent les outils de conception, de caractérisation et de production de structures et de systèmes à l'échelle nanométrique (**Figure I.2**) [3].

Les scientifiques exploitent les propriétés uniques des nanomatériaux pour conférer aux matériaux quotidiens des fonctionnalités inédites. En effet, à l'échelle nanométrique, les propriétés intrinsèques des matériaux se transforment, offrant un large éventail de potentialité.

La taille des particules devient un paramètre crucial, influençant des propriétés telles que le point de fusion, la couleur, la conductivité électrique, la perméabilité magnétique et la réactivité chimique [4]. De ce fait, la création de matériaux nanostructurés induit des changements significatifs de comportement par rapport à leurs formes macroscopiques. L'exemple des nanoparticules d'or est frappant : à l'échelle nanométrique, elles perdent leur couleur dorée traditionnelle pour adopter des teintes rouges ou violettes [5].

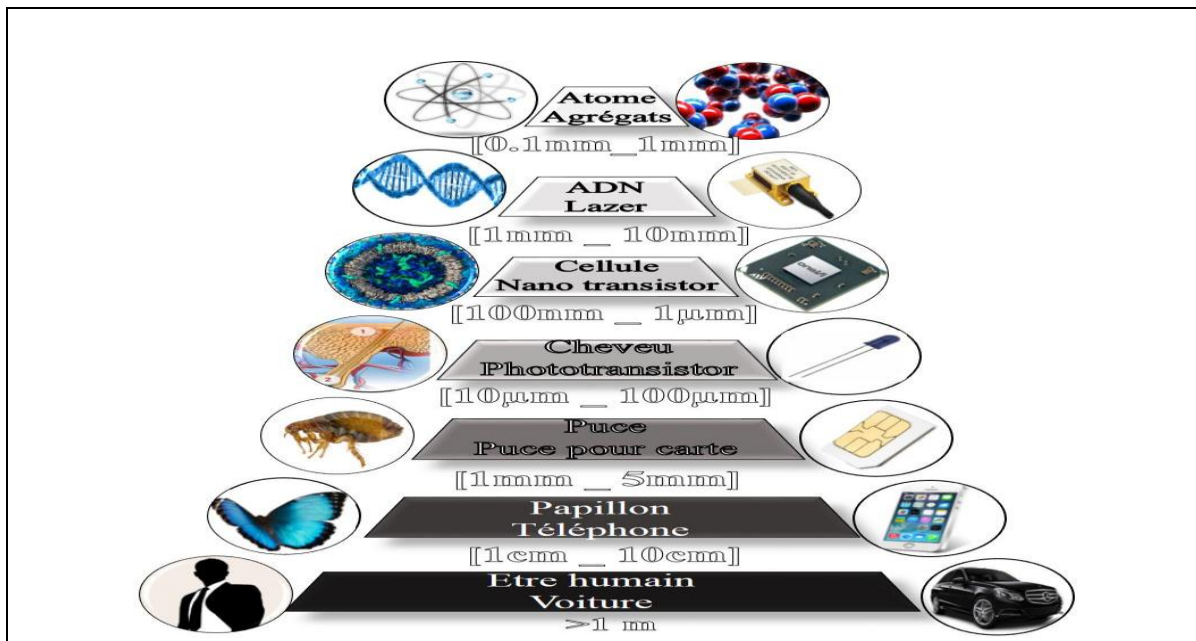


Figure I. 2 : Exemples visuels de la taille et de l'échelle des nanotechnologies.

I.3 Différentes Propriétés de l'Oxyde de Zinc

I.3.1 Propriétés Structurales

ZnO est un composé de type II-VI qui peut prendre une structure cristalline de type würtzite, rocksalt ou blende de zinc (voir la **figure I.3**). Cette particularité est due à la nature mixte des liaisons présentes dans le cristal. En effet, la différence d'électronégativité entre les atomes de zinc et d'oxygène est d'environ 1.79, ce qui confère à ce type de matériaux un caractère covalent polaire et ionique. Néanmoins, dans des conditions thermodynamiques usuelles de température et de pression, la préférence nette de ce matériaux est accordée à la structure würtzite, alors que les phases de blende de zinc et de rocksalt n'ont, jusqu'à présent, été réalisables qu'à travers des conditions expérimentales extrêmement spécifiques[6]. L'oxyde de zinc est une substance blanche ou légèrement jaunâtre, la couleur jaune étant due à la présence de défauts dans la structure cristalline [2].

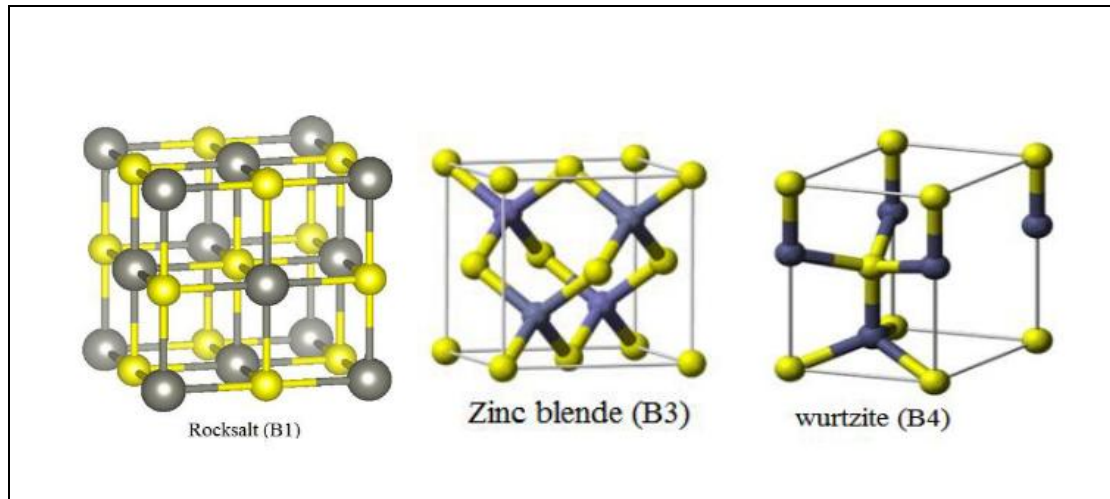


Figure I. 3 : Structure Würtzite (B4), Zinc blende (B3), Rocksalt (B1) de ZnO.

a. Structure Blende de ZnO

La structure Blende du ZnO, également appelée zinc blende (B3), est une structure cristalline cubique à faces centrées. C'est l'une des deux structures principales de ce composé. Elle est métastable mais peut être stable dans des conditions spécifiques comme étant la synthèse par hétéro-épitaxie sur des substrats cubiques.

Le **tableau I.1** récapitule les caractéristiques principales de la structure blende ZnO:

Tableau I.1: Caractéristiques de la structure ZnO blende [7].

Composition	Deux sous-réseaux cubiques à faces centrées.
Sites atomiques	Les atomes de zinc et d'oxygène occupent des sites tétraédriques, entourés de quatre atomes de nature différente.
Liaisons	Liaisons ioniques entre les atomes.
Paramètres de maille	$a = 0.458 \text{ nm}$.
Groupe d'espace	F43m (JCPDS65-2880).
Stabilité	Métastable (pas la structure la plus stable à l'état naturel, peut être stabilisée par hétéroépitaxie sur des substrats cubiques).

b. Structure Rocksalt de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) a une structure cristalline hexagonale de type würtzite à l'état naturel. Cependant, sous l'application d'une pression hydrostatique externe supérieure à 10 GPa, Cette pression provoque la déformation de la structure würtzite, ce qui augmente la distance entre les atomes d'oxygène. Cette augmentation de distance rend les liaisons Zn-O plus ioniques et favorise la formation de ce type de structure qui est également nommé B1[8].

Le **tableau I.2** récapitule les caractéristiques principales de la structure Rocksalt ZnO:

Tableau I.2: Caractéristiques de la structure ZnO Rocksalt.

Composition	les atomes de zinc et d'oxygène sont disposés en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre de réseau a.
Sites atomiques	Les atomes de Zn et O ₂ occupent des sites octaédriques, c'est-à-dire qu'il est entouré de six atomes de nature différente
Liaisons	Les liaisons entre les atomes sont purement ioniques.
Paramètres de maille	a = 0.428 nm
Groupe d'espace	Fm3m (JCPDS No. 77-0191)

c. Structure Würtzite de ZnO

La structure Würtzite est la structure cristalline la plus stable de l'oxyde de zinc dans les conditions thermodynamiques de température et de pression. Elle est caractérisée par un empilement de plans d'atomes de zinc et d'oxygène, disposées selon le système hexagonal (-Zn-O-Zn-O-). L'absence d'un point de symétrie central confère à cette forme cristallographique des propriétés piézoélectriques ainsi qu'une caractéristique optique anisotrope. Le **tableau I.3** récapitule les caractéristiques principales de la structure Würtzite ZnO :

Tableau I.3: Caractéristiques de la structure Würtzite ZnO [9].

Sites atomiques	Les atomes de zinc sont situés au centre de tétraèdres formés par quatre atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène, quant à eux, sont situés aux sommets de ces tétraèdres. Cette arrangement tétraédrique est caractéristique des oxydes de métaux divalents.
Liaisons	La liaison $Zn^{2+}-O^{2-}$ est de nature mixte, covalentes de type sp^3 , avec une composante ionique prédominante à cause de la forte électronégativité de l'oxygène
Paramètres de maille	$a=3.2501\text{Å}$ $c=5.2075\text{Å}$
Groupe d'espace	P63mc

Dans cette structure, les atomes de zinc et d'oxygène ne sont pas parfaitement alignés. Cette légère distorsion entraîne un ratio c/a expérimental de 1.603, inférieur à la valeur théorique de 1.633 pour une structure hexagonale compacte [10].

d. Zoologie des Défauts

La perfection cristalline est un mirage. En effet, quelles que soient les conditions de croissance, les défauts sont toujours présents. Ces défauts peuvent être des impuretés, des dislocations ou des défauts ponctuels qui influencent fortement les propriétés des matériaux, car ils peuvent favoriser la recombinaison des porteurs de charges, la diffusion des ions ou la déformation mécanique.

Les défauts dans les matériaux cristallins peuvent être regroupés dans deux catégories fondamentales: les défauts ponctuels (de dimension nulle) et les défauts étendus (de dimension supérieure ou égale à un).

❖ Défauts Ponctuels

Les défauts ponctuels sont des perturbations de la structure cristalline qui peuvent être causées par des défauts natifs, des impuretés ou des complexes de défauts. Les défauts natifs sont des défauts présents dans le matériau même, comme les lacunes, les interstitiels et les anti-sites.

Les impuretés sont des atomes d'un autre élément qui se sont incorporés dans le matériau. Les complexes de défauts sont des combinaisons de défauts natifs et/ou des impuretés. Les imperfections ponctuelles présents dans l'oxyde de zinc se manifestent de différentes manières [11] [12]:

- Les lacunes: caractérisées par l'absence d'un atome de son site cristallin, peuvent être distinguées en lacunes d'oxygène (V_O) et lacunes de zinc (V_{Zn}).
- Les interstitiels: surviennent lorsque des atomes de Zn et de O_2 occupent des sites différents de ceux qui leur sont initialement attribués. On identifie ainsi les interstitiels de zinc (Zn_i) et les interstitiels d'oxygène (O_i).
- Les anti-sites: se produisent lorsque des atomes de zinc (ou d'oxygène) prennent la place des atomes d'oxygène (ou de zinc) : Zn_O et O_{Zn}

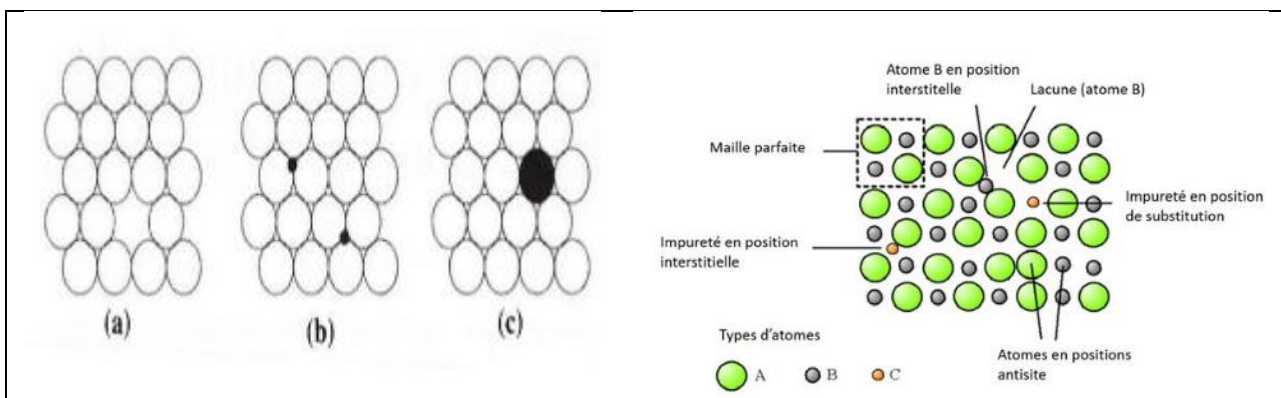


Figure I. 4 : Présentation schématique des différents défauts ponctuels: (a) Lacune; (b) Atome en position interstitielle; (c) Atome en position substitutionnelle.

b. Défauts Étendus

Les imperfections étendues se manifestent par une perturbation de l'alignement des plans atomiques par rapport au modèle théorique d'un cristal idéal. Elles sont généralement constatées dans les structures élaborées par des voies chimiques de croissance. Concernant l'oxyde de zinc, les anomalies les plus couramment observées incluent principalement les dislocations, les défauts d'empilement et les domaines présentant une inversion de polarité [13].

- Les dislocations: sont des défauts étendus qui se présentent comme des lignes dans la structure cristalline. Elles sont causées par un défaut dans l'empilement des plans atomiques.

- Les défauts d'empilement: sont des défauts qui se présentent comme des plans atomiques mal empilés, ce qui entraîne une discontinuité dans la structure.
- Les domaines d'inversion de polarité : sont des défauts qui se présentent comme des régions de la structure cristalline dans lesquelles la polarité est inversée.

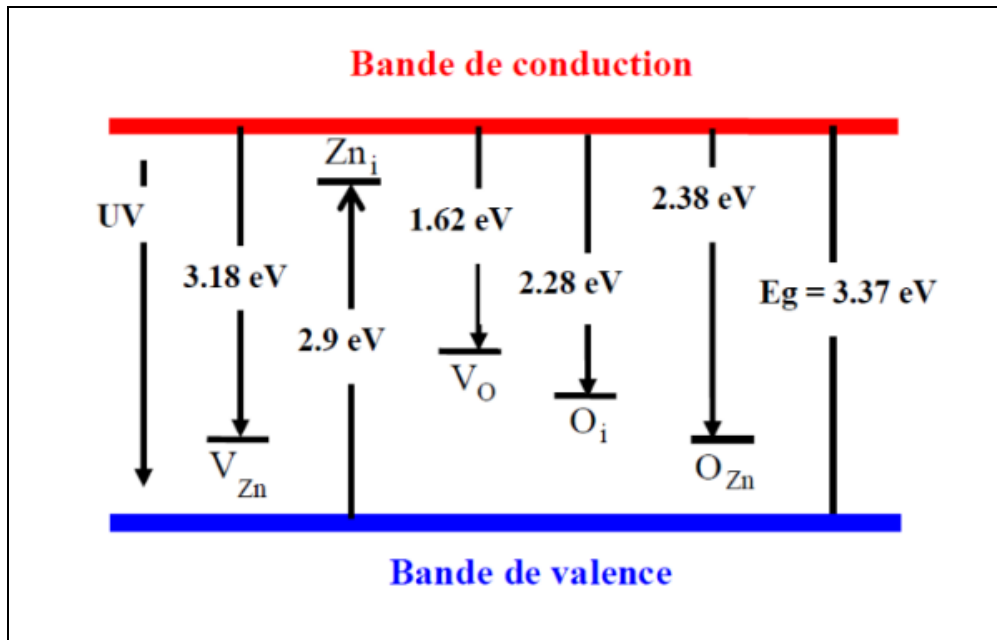


Figure I. 5 : Niveaux d'énergie des défauts dans le diagramme de bande d'énergie du ZnO [14].

I.3.2 Propriétés Electroniques

La structure de bande (SB) d'un semi-conducteur constitue un élément déterminant pour évaluer son potentiel d'exploitation. En effet, elle définit les propriétés électroniques et optiques du matériau, qui conditionnent son comportement et ses performances dans le cadre d'applications spécifiques. Une connaissance approfondie de la structure de bande est donc indispensable pour sélectionner le semi-conducteur le plus adapté à chaque application et optimiser ses performances[15].

La SB de ZnO est intrinsèquement liée à sa configuration cristallographique et aux arrangements électroniques respectifs du zinc et de l'oxygène.

Les configurations électroniques des atomes du Zn et de O₂ sont les suivantes :

- Zinc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- Oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$

Les états 4s du zinc sont les états les moins énergétiques et sont situés dans la bande de conduction (BC). Les états 2p de l'oxygène sont les états les plus énergétiques et sont donc situés dans la bande de valence (BV). L'illustration de la séparation entre ces deux bandes est exposée dans la **figure I. 6**. Cette figure montre la présence d'une bande inoccupée d'une énergie d'environ 3,37 eV à une température de 300 K. Cette bande particulière représente la bande interdite de la substance, qui correspond à la quantité d'énergie requise pour permettre à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction. De plus, cette bande interdite joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques optiques et électroniques du ZnO. Afin d'établir une liaison ionique, l'atome de zinc doit transférer deux de ses électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène, induisant ainsi la saturation de l'orbitale 2p de l'oxygène avec un total de 6 électrons. La figure présente également une caractéristique intéressante en ce sens que le ZnO est classé comme semi-conducteur à gap direct, ce qui signifie que le point le plus bas de la bande de conduction et le point le plus haut de la bande de valence sont situés au point Γ dans la zone de Brillouin. De plus, le ZnO possède une liaison excitonique significative d'environ 60 me, ce qui souligne encore ses propriétés remarquables [16] [17].

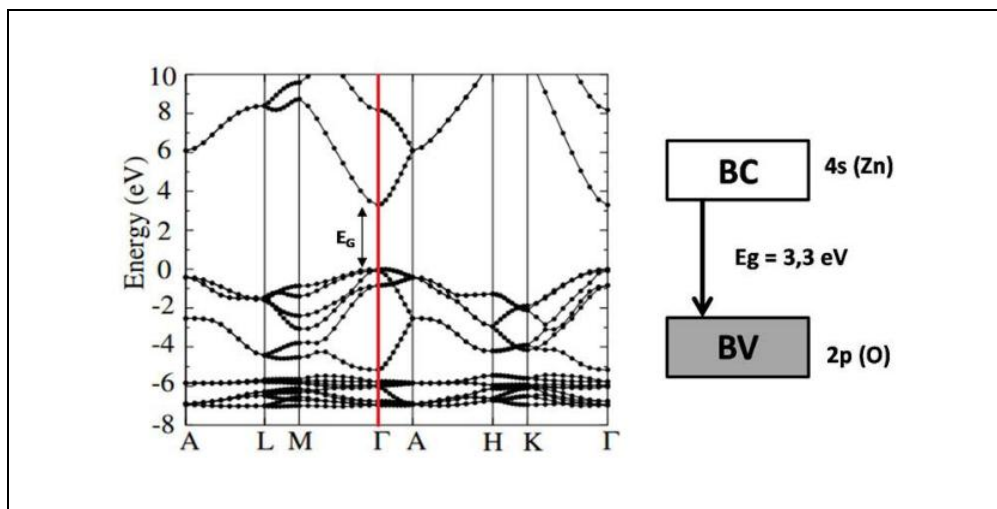


Figure I. 6 : Structure de bande du ZnO [18].

I.3.3 Propriétés Optiques

Les caractéristiques optiques des semi-conducteurs sont déterminées par des mécanismes intrinsèques et extrinsèques [19] [20].

a. Effets Intrinsèques

ils sont liés à la structure électronique du matériau où les transformations optiques inhérentes se produisent lorsqu'il y a une transition entre des électrons dans la BV et des trous dans la BC. Ce processus génère une paire électron-trou associée à une interaction coulombienne dans la structure, se comportant comme une entité unique nommée exciton, avec une énergie de liaison mesurée à 60 meV [21].

a. Effets Extrinsèques

Les transitions optiques extrinsèques sont associées à des dopants, impuretés, défauts ponctuels, et complexes, induisant généralement des états électroniques dans la bande interdite, ce qui influence simultanément les processus d'absorption optique et d'émission [22]

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent dans le domaine du visible, avec une bande interdite de 3,37 eV, dont l'indice de réfraction à l'état massif est égal à 2. Cette caractéristique lui confère des propriétés intéressantes, notamment une conductivité électrique élevée et une transparence optique élevée. Ce pendant le ZnO est transparent jusqu'à 80 % de la lumière visible, ce qui fait de lui un matériau idéal pour les applications optiques, telles que les écrans solaires, les cellules solaires et les fenêtres intelligentes. Il présente également une forte bande d'absorption des rayonnements ultraviolets (UVs), ce qui le rend utile pour la protection des matériaux et des organismes contre les dommages causés par les UVs [23] [24].

Sous l'effet d'un flux lumineux ($E > 3,4$ eV) ou d'une exposition à un bombardement d'électrons, le ZnO génère des photons, un phénomène qui se manifeste sous la forme de luminescence. La diversité des bandes de photoluminescence observées, variant du proche ultraviolet (UV) à environ 350 nm, jusqu'au rayonnement de couleur verte à une longueur d'onde d'environ 550 nm, dépend des conditions de fabrication et des traitements subséquents. La luminescence visible est attribuable aux défauts, notamment aux émissions des niveaux profonds tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène.

Ces défauts créent des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, qui peuvent être excités par la lumière ou les électrons. La relaxation de ces niveaux d'énergie conduit à l'émission de photons de longueur d'onde caractéristique[25].

I.3.4 Propriétés Electriques

L'oxyde de zinc présente une conductivité électrique inhérente de type n [26], cette conductivité est due à la présence de défauts intrinsèques dans la structure cristalline du ZnO, tels que le zinc en position interstitielle (Zn_i), les lacunes d'oxygène (V_O), la substitution des anions O^{2-} et le remplacement des anions O^{2-} par des hydroxydes (OH^-), créent également des électrons dans la BC comme on l'a noté précédemment [27].

En effet cette nature conductrice est confirmée par la présence des trous dans la bande de valence et la présence des électrons dans la bande de conduction.

La structure électronique de ZnO est caractérisée par une large bande interdite de 3,37 eV, ce qui signifie que la probabilité qu'un électron de la BV accède à la BC est faible. En effet, pour que cela se produise, l'électron doit absorber une quantité d'énergie suffisante pour franchir la bande interdite. Par conséquent, un cristal parfait de ZnO serait un isolant à température ambiante. Cependant, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc puissent être sensiblement modifiées par plusieurs méthodes de modifications et d'ajustements, ce qui pourrait avoir un impact significatif sur sa fonctionnalité et ses performances globales. L'une de ces méthodes est le processus de préparation, dans lequel une quantité excessive des atomes de zinc est introduite dans les positions interstitielles, pouvant ainsi générer des lacunes en oxygène, ce qui provoque essentiellement un écart de stœchiométrie. Lorsque ces lacunes d'oxygène et ces interstitiels de zinc sont générés de cette manière, ils présentent un comportement similaire à celui des donneurs d'électrons [28] [29] [30].

De même, grâce au processus de dopage, des atomes étrangers de valences différentes peuvent être incorporés dans le réseau cristallin du ZnO, améliorant ainsi ses caractéristiques de donneur d'électrons. Ces modifications ont un impact profond sur le comportement électrique du matériau. Notamment, les éléments de la colonne III du tableau périodique, ainsi que les éléments des terres rares et ceux de la colonne VII, présentent des caractéristiques de donneurs d'électrons lorsqu'ils sont utilisés comme dopants.

Le processus d'incorporation d'atomes étrangers dans la structure du matériau introduit des porteurs de charge supplémentaires, ce qui entraîne des modifications importantes sur le comportement électrique du matériau [31] [32].

a. Dopage de ZnO

Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) réalisé en introduisant des atomes étrangers dans la structure cristalline du ZnO modifie ses propriétés électriques et optiques.

Un semi-conducteur est considéré comme étant de type n lorsque la concentration des électrons dépasse celle des trous à l'intérieur du matériau. La production de ces matériaux se réalise à travers un processus appelé dopage de type n, dans lequel le semi-conducteur est intentionnellement modifié par l'introduction d'atomes spécifiques. Dans le cas où l'atome dopant appartient à la colonne suivante du tableau périodique, il possède un électron de valence supplémentaire par rapport à l'oxyde de zinc. De plus le dopage n délibéré se produit généralement avec des éléments présents dans la troisième colonne, tels que l'indium (In)[33], l'aluminium (Al)[34] et le gallium (Ga)[35], qui remplacent le zinc. ainsi que des éléments de la septième colonne, notamment l'iode (I) [36] et le chlore (Cl)[37], qui sont substitués à l'oxygène.

D'autre part, un semi-conducteur est classé de type p lorsque le nombre de trous présents dépasse la quantité d'électrons libres dans le matériau. La production de ces matériaux est réalisée grâce à un procédé connu sous le nom de dopage de type P. Cependant, le dopage p de l'oxyde de zinc (ZnO) pose certaines difficultés, notamment en raison du potentiel de compensation, qui peut finalement conduire à son instabilité. Pour surmonter cet obstacle, le dopage p du ZnO peut être obtenu en remplaçant le zinc par un élément de la première colonne, tel que l'argent (Ag) [38] [39], le sodium (Na) [40] le cuivre (Cu) [41], le potassium (K) [42], ainsi que lithium (Li). Alternativement, un élément de la colonne V, tel que le phosphore (P) [43] et l'azote (N) [44], peut être utilisé comme substitut de l'oxygène dans le processus de dopage p.

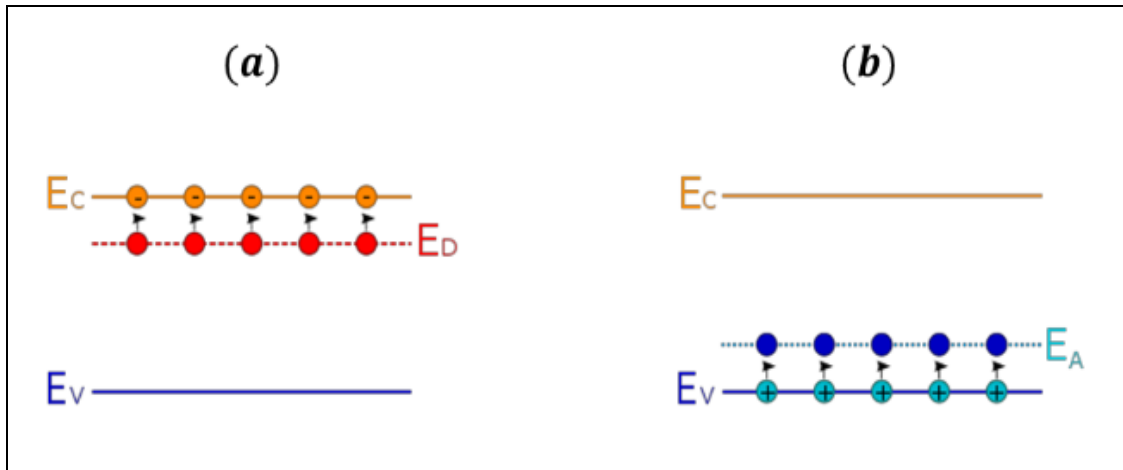


Figure I. 7 : Diagramme de bandes d'énergie dans le cas de: (a) : dopage type n; (b): dopage type p.

b. Etats de Surface de ZnO

L'évaluation des propriétés électroniques de surface d'un matériau semi-conducteur dépend fortement à l'état de surface ou de la densité des pièges ou de défauts de surface. Ces états sont créés à la suite de la perturbation de la périodicité cristalline, ce qui entraîne la génération de liaisons pendantes à la surface, la relaxation de la surface et la reconstruction de la surface[45]. De plus, ces états sont localisés dans la bande interdite et présentent une densité électronique distincte par rapport à la région globale. Généralement, les variations des niveaux de Fermi entre le matériau semi-conducteur à l'état massif et sa surface donnent naissance à des régions de charge d'espace à proximité de la surface avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans le cas du ZnO Nfs de type n, le niveau de Fermi global se situe à proximité de la bande de conduction [46] [47].

Dans le cas de notre étude, nous utilisons des réseaux de nanofils de surface décorée en nanoparticules, dont la longueur est très supérieure à leur diamètre. L'avantage de l'utilisation de ce type de morphologies, réside dans l'importance de leur rapport surface/volume ainsi que leur fabrication en grande quantité homogène [48].

I.4 Voies de Synthèse du ZnO

Diverses méthodes ont été utilisées pour obtenir des nanostructures d'oxyde de zinc sous forme de poudres et de couches minces. La littérature révèle l'existence de trois catégories distinctes pour synthétiser ces nanostructures, à savoir les méthodes physiques, les méthodes biologiques et les méthodes chimiques (**Figure I. 8**).

- ❖ Méthodes physiques (Top-Down): Consistent à réduire la taille d'un matériau massif jusqu'à l'échelle nanométrique, Ces techniques requièrent l'application de températures élevées pour la réalisation des infrastructures substantielles. Parmi ces méthodes, on recense le broyage mécanique à haute énergie et d'autres procédés tels que l'ablation laser et le PVD (Physical Vapor Deposition) [49].
- ❖ Méthodes chimiques (Bottom-Up): Consistent à assembler et à manipuler des molécules pour former des particules de taille nanométrique, ainsi que l'utilisation des atomes métalliques comme éléments constitutifs des particules. Ces méthodes sont généralement plus simples à mettre en œuvre que les méthodes physiques. Les méthodes les plus pertinentes qui sont fréquemment documentées dans la littérature comprennent la méthode sol-gel, le procédé hydrothermal/solvothermal, la précipitation et le spray pyrolyse [50].
- ❖ Méthodes biologiques : L'adoption de la synthèse verte dans la préparation de nanoparticules revête actuellement une grande importance en raison de son recours réduit à des produits chimiques potentiellement toxiques et polluants, ainsi que de sa faible consommation énergétique. Cette prometteuse approche utilise des précurseurs et des réactifs naturels comme les algues, les champignons, les microorganismes et les végétaux pour synthétiser le ZnO [51] [52].

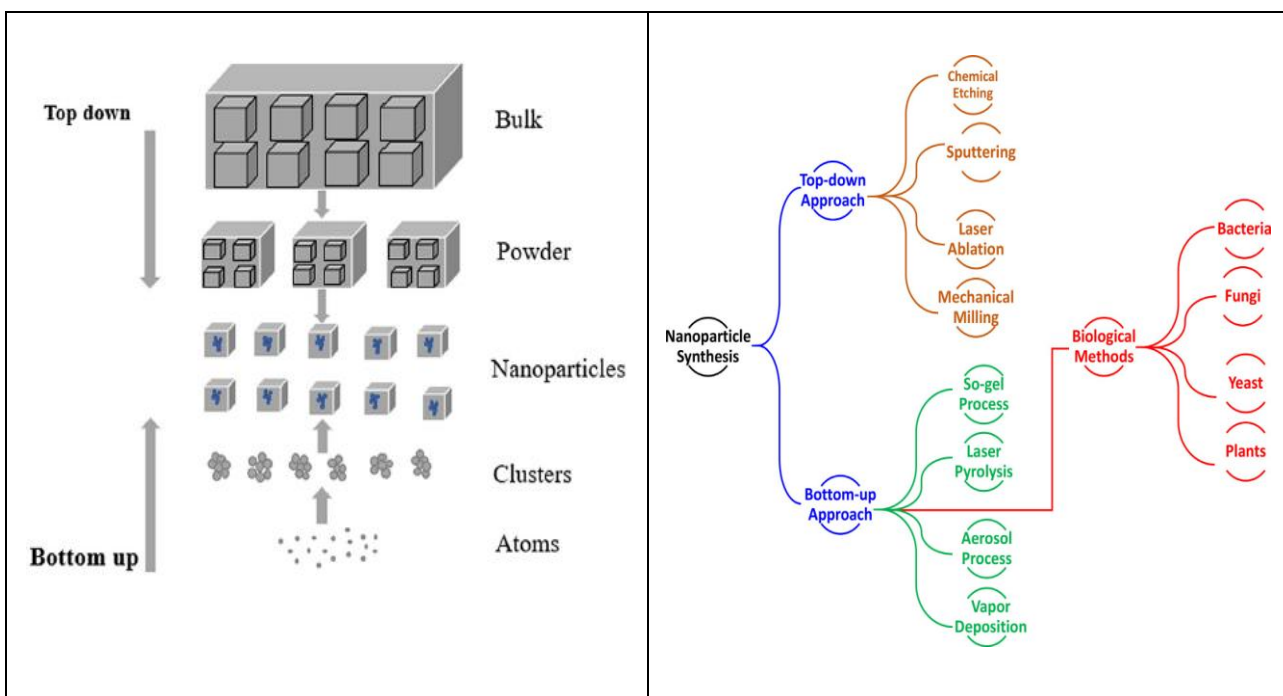


Figure I. 8: (a): Différentes méthodes de synthèses des Nps [50], (b): Approche Top-Down et Bottom-Up [49].

I.5 Techniques de Synthèse des Nanofils de ZnO

L'oxyde de zinc peut être élaboré sous de diverses morphologies nanostructurées telles que des nanoparticules, des nanotubes, des nanorubans, des couches minces nanométriques, et particulièrement sous la forme de nanofils (NFs), qui est la forme spécifique d'intérêt dans ce contexte. Afin d'obtenir les caractéristiques morphologiques souhaitées des NFs de ZnO, plusieurs approches synthétiques peuvent être utilisées, chacune aboutissant à des propriétés différentes telles que la taille, la forme et la densité. Ces méthodes de synthèse peuvent être classées dans deux groupes:

I.5.1 Synthèse en Phase Vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur, (PVD) est un ensemble de techniques utilisant de divers moyens physiques pour déposer un film mince sur un substrat. Le dépôt se fait toujours sous vide suivant différentes techniques de dépôt que nous allons présenter dans les paragraphes suivants.

a. Ablation Laser (PLD)

La technique de dépôt assistée par un faisceau laser pulsé est une méthode prometteuse pour la synthèse des nanofils qui possèdent des caractéristiques optiques et structurales exceptionnelles. Cette technique sophistiquée implique l'utilisation d'un rayonnement de haute énergie dans un environnement sous vide, ce qui produit un plasma et génère un champ électrique perpendiculaire à la surface de la cible. Suivant ce processus méticuleux, les nanoparticules se forment et sont déposées sur la surface d'un substrat positionné devant la cible [50]. Tien et ses collaborateurs [53], ont observé l'importance de la température dans le processus de dépôt laser pulsé (PLD). Leur étude a révélé que la croissance des nanofils de ZnO a été effectuée dans des températures variant de 550 à 800°C et sous une pression d'oxygène de 500 mTorr. Il a été constaté que le diamètre des nanofils diminuait en fonction de l'évolution de la température. Zhang et al [54], quand à eux, ont réalisé une étude significative concernant l'impact de la pression partielle d'oxygène dans le milieu de croissance sur les caractéristiques morphologiques des nanofils de ZnO dans le processus PLD.

Les variations de ce facteur avaient un effet perceptible sur la morphologie des nanofils. Plus précisément, lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, les nanofils de ZnO présentaient des imperfections notables dans leur structure et leur morphologie.

b. Pulvérisation Cathodique

Le procédé de pulvérisation implique la génération d'un plasma sous l'effet d'un champ électrique par l'application d'un gaz ambiant. Ce plasma produit des ions responsables au bombardement de la surface de cible. À la suite du transfert cinétique, les atomes délogés du matériau cible se condensent ensuite sur un substrat étroitement positionné. Cependant, cette méthode a été principalement utilisée pour la production de couches minces [50]. Néanmoins, Chiou et al [55], ont démontré avec succès la croissance de nanofils de ZnO de diamètre de 55 nm avec le processus de la pulvérisation cathodique en particulier sous atmosphère d'argon.

c. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

C'est une technique très efficace dans la production de matériaux solides dotés de propriétés de performance exceptionnelles et d'un niveau de pureté impressionnant. Par conséquent, Cette technique est utilisée pour la croissance de nanofils de ZnO, car elle offre un contrôle précis des propriétés des nanofils, notamment de leur taille, de leur forme et de leur orientation [49]. Parmi les approches utilisées pour la synthèse des nanofils de ZnO par CVD, on peut citer le dépôt par mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS). En procédant à cette méthode, Huang *et al.*[56] ont illustré la faisabilité de cultiver des nanofils de ZnO orientés verticalement avec un rapport de forme élevé, conformément à un motif préétabli.

I.5.2 Synthèse en Phase Liquide

La synthèse en phase liquide présente les techniques de croissance de nanoparticules qui se produit dans une solution liquide à basse température. Elle présente de nombreux avantages, notamment sa facilité de mise en œuvre, son caractère écologique, et son coût d'investissement faible. La synthèse en phase liquide est également compatible avec des substrats instables à haute température, ce type de techniques est utilisé pour la fabrication d'un large éventail de nanoparticules, notamment des nanoparticules métalliques, des nanoparticules semi-conductrices et des nanoparticules organiques.

Généralement, la synthèse en phase liquide est particulièrement adaptée à la fabrication de nanostructures pour des applications en électronique, catalyse, biologie et santé.

a. Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique qui implique l'hydrolyse de molécules, telles que les alcoxydes, dans le but ultime de générer une suspension colloïdale, appelée sol. Ce sol est ensuite soumis à un processus de condensation, entraînant l'évaporation de molécules d'eau et d'alcool, provoquant, ainsi, la formation d'un réseau au sein de la phase liquide, communément appelé gel. Les propriétés et les caractéristiques du réseau de gels résultant sont étroitement liées à une multitude de facteurs, notamment, le niveau de PH, la température et la concentration des réactifs utilisés pendant le processus sol-gel [50].

G.S. Wu *et al.* [57] ont fabriqué des nanofils ZnO de diamètre d'environ de 70 nm de manière rationnelle dans les nanocanaux d'alumine anodique poreuse par un processus de modèle sol-gel amélioré. Yue. S *et al.* [58], quand à eux, ont préparé, avec succès par la méthode sol-gel, des nanofils de ZnO uniformes et ordonnés dans la membrane ultrafine AAO. L'intégration des membranes ultrafines AAO avec la technique sol-gel pourrait aider à fabriquer des nanomatériaux d'une dimension (1D), de haute qualité et à généraliser leur application en tant que modèle pour la croissance de nanostructures.

b. Synthèse par Voie Electrochimique (ECD)

Cette procédure particulière est fondée sur les réactions électrochimiques qui se produisent entre l'électrolyte et les électrodes. Le principe sous-jacent repose sur le fait d'immerger un métal dans une solution ionique, déclenchant ainsi un processus d'échange électronique entre les deux entités. Afin de produire avec succès le matériau ZnO souhaité, grâce à la mise en œuvre de cette technique, la génération d'ions OH^- via la réduction cathodique de divers précurseurs tels que l'oxygène ou le H_2O_2 joue un rôle essentiel.

Par conséquent, ces ions entreront ensuite en réaction avec les ions Zn^{2+} présents dans la solution, donnant finalement naissance à un précipité instable appelé $\text{Zn}(\text{OH})_2$, qui sera finalement transformé en ZnO [59].

c. Processus Hydrothermal

La méthode de synthèse hydrothermale s'impose comme l'une des techniques les plus utilisées dans la préparation de nanofils de ZnO, en raison de ses nombreux avantages. Ces avantages incluent principalement la synthèse à des températures de croissance relativement basses, réduisant ainsi la consommation d'énergie et fournissant un environnement favorable à la croissance des nanofils. En outre, le procédé de synthèse hydrothermale est économiquement avantageux en raison de ses faibles coûts de production, ce qui en fait une option très rentable pour la production de nanofils de ZnO, à grande échelle. Cette méthode est notamment basée sur la croissance en milieu aqueux, ce qui permet de synthétiser facilement des nanostructures d'une qualité cristalline exceptionnelle, présentant un éventail de formes et de tailles. Par conséquent, la méthode de synthèse hydrothermale est devenue une technique polyvalente et fiable pour la croissance contrôlée de nanofils de ZnO avec des propriétés adaptées [60]. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode hydrothermale pour la croissance de nanofils de ZnO. Le chapitre suivant regroupe les plus amples informations sur cette méthode, ainsi que les différentes étapes suivies pour l'élaboration des nanofils de ZnO.

I.6 Différentes Nanostructures de ZnO

Les nanostructures de ZnO ont fait l'objet d'immenses recherches en raison de leurs propriétés multifonctionnelles dans diverses applications telles que les biocapteurs, les appareils électroniques et le stockage d'énergie, et sont explorées dans les domaines biomédicaux et antiviraux [61]. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser des nanostructures de ZnO, permettant d'adapter des propriétés telles que la forme et la taille. Cependant, différentes morphologies de croissance de nanostructures de ZnO ont été synthétisées avec succès, notamment des nanotiges (nanobâtonnet), des nanosphères, des nanotubes, des nanofils et des nano-aiguilles. Ces nanostructures uniques de ZnO reflétaient un assemblage de nano-configuration immense par rapport à d'autres oxydes métalliques, en termes de propriétés et de structures, telles que les nanoceintures, les nanocages, les nanocombs et les nanosprings / nanohelices [62]. D'autres formes peuvent également être obtenues, telles que des spirales de ZnO, des polyèdres, des disques, des fleurs, des étoiles, des boîtes et des plaques [63], qui sont éventuellement élaborées en ajustant les conditions de croissance. Chaque nanostructure possède des propriétés structurales, optiques, électriques et physicochimiques pertinentes [64], ce qui lui permet de réaliser des applications remarquables.

Ces nanostructures ont été fabriquées à l'aide de diverses techniques physiques et chimiques. Cependant, les techniques chimiques permettent un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des particules [45]. Alshehri *et al.* [65], ont synthétisé Les nanofils de ZnO de manière reproductible avec un rendement élevé via une technique hydrothermale à basse température. Ils ont étudié l'influence de la durée de croissance, de la température de croissance, du précurseur de zinc et de la concentration de la base Na_2CO_3 sur la morphologie des NFs. Les résultats obtenus, montrent que la température de croissance optimale est de 140 °C et que la longueur et le diamètre des NFs de ZnO sont influencés par la durée de croissance et la concentration de la base Na_2CO_3 . En outre, ils ont signalé qu'un rendement élevé (90 %) de ZnO NFs peut être synthétisé en utilisant l'un des trois précurseurs différents : le chlorure de zinc, l'acétate de zinc et le nitrate de zinc. Wahab *et al.*[66], quand à eux, ont synthétisé des nanofleur de ZnO par le procédé d'élaboration en phase liquide à basse température (90 °C) utilisant l'acétate de zinc dihydraté et le NaOH. Zhang *et al.*[67], d'autre part, ont mené une étude dans laquelle ils ont synthétisé différentes morphologies de ZnO à une température de 180 °C pendant 13 heures, telles que des nanofleurs, nanoprismes et des nano-bâtonnets. En outre, ils ont également préparé du ZnO semblable à un prisme et à une sphère épineuse en utilisant un processus de décomposition à une température inférieure à 100 °C pendant 13 heures.

Les nanostructures telles que les nanofils, les nanoplaques et les nanotiges ont joué un rôle crucial dans l'activité antibactérienne. Stankovic *et al.*[68] ont synthétisé le ZnO par voie hydrothermale avec différents agents stabilisants, ce qui a permis d'obtenir des nanotiges présentant des structures prismatiques hexagonales et semblables à des pyramides hexagonales, ainsi que des formes sphériques et ellipsoïdales. Les différentes morphologies ont révélé un effet antibactérien très intéressant. Wu et Kao [69], ont synthétisé, quand à eux, l'hétérojonction des nanofils $\text{Ag}_x \text{Zn}_{1-x}\text{O-ZnO}$ par un processus de décomposition UV en mettant en évidence leurs activités photocatalytiques et antibactériennes dans des conditions de lumière visible et d'obscurité relativement. Par conséquent, les nanofils présentaient une séparation des charges améliorée, ce qui entraînaient une amélioration des performances photocatalytiques et antibactériennes. Par ailleurs, le **Tableau I. 4** met en évidence quelques méthodes de synthèse et leurs morphologies correspondantes du ZnO destinées aux applications biologiques et thérapeutiques.

Tableau I.4: Présentation de différentes morphologie de ZnO.

Technique	Morphologie	Références
Décomposition par micro-ondes	Sphère	Alal <i>et al.</i> [70]
Procédé simple de dépôt par voie chimique humide	Nano et micro-fleurs, forme d'haltère, des anneaux	Ramani <i>et al.</i> [71]
méthode des précipitations	Nano-flocons (nano-flakes)	Kumar <i>et al.</i> [72]
Synthèse hydrothermale	Des nanobâtonnets prismatiques hexagonaux	Stankovic´ <i>et al.</i> [68]
Méthode solvothermique	Nano-fleurs, nanobâtonnets, nano-sphères	Talebian <i>et al.</i> [73]
Méthode hydrothermale	Nonofiles	Alshehri <i>et al.</i> [65]

I.7 Application des Nanofile de ZnO

I.7.1 Application Générales

Depuis plusieurs décennies, l'utilisation de l'oxyde de zinc (ZnO) a été principalement ancrée dans le domaine chimique et pharmaceutique, où il a joué un rôle important tant que catalyseur et élément actif dans les écrans solaires. Toutefois, des avancées récentes en recherche ont élargi considérablement l'éventail des applications potentielles de ce matériau, notamment dans des domaines innovants tels que l'optique, l'électronique et la mécanique, où les attributs uniques du ZnO semblent particulièrement bénéfiques. En raison de ses caractéristiques optoélectroniques distinctives, l'oxyde de zinc s'avère particulièrement efficace en tant qu'électrode transparente dans les dispositifs photovoltaïques et divers appareils optoélectroniques, y compris les diodes électroluminescentes utilisées dans des applications telles que l'affichage couleur, la signalétique et l'éclairage. Par ailleurs, ses propriétés piézoélectriques ont ouvert la voie à son utilisation dans l'industrie électronique les capteurs, les transducteurs et la conversion d'énergie, soulignant ainsi sa polyvalence et son importance croissante dans les technologies avancées [62] [74] [75].

De plus, le ZnO a été utilisé dans le domaine médicale et biologique tel que la bio-imagerie, les agents antimicrobiens inorganiques, l'activité antibactérienne, les cosmétiques et l'administration de médicaments et les additifs alimentaires. De nombreuses recherches suggèrent que le ZnO est peu toxique et biodégradable, ce qui le rend potentiellement adapté aux sciences biomédicales [76]. (**Tableau I.5**).

Tableau I.5 : Différentes applications du ZnO.

Application	Morphologie	Performance	Référence
Photo-catalyse	Nanoparticules	L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO préparées par la méthode hydrothermale a été évaluée pour la rhodamine B (RhB) colorant traité à 150 °C pendant 3 h a montré 94 % de dégradation et une bonne stabilité pendant cinq cycles.	[83]
Capteur de gaz	Nano-fleurs	Les nano-fleurs de ZnO ont été testées pour le capteur de gaz à l'état solide. Le dispositif de détection de gaz a été préparé par la technologie à couche épaisse et testé pour le NO ₂ , le CO ₂ . La réponse au NO ₂ était supérieure à celle du CO ₂	[82]
Photovoltaïque	Nano-tiges-fleurs	Les performances de l'activité photocatalytique des ZnO FRs sont supérieures à celles des autres NPs ZnO, et l'efficacité de dégradation des ZnO FRs atteint près de 100% lorsqu'elles sont exposées à la lumière UV pendant 1,5 h.	[84]
délivrance de gènes	ZnO Colloïdes	La nanostructure 3D ZnO a été étudiée pour fournir de l'ADN pEGFPN1 aux cellules de mélanome humain A375. ZnO sous forme de colloïdes, a été utilisé pour l'administration d'ADN et il n'a montré aucun effet toxique sur les cellules COS-7	[85]

I.7.2 Applications dans la Radiothérapie

L'oxyde de ZnO possède des propriétés de fluorescence intrinsèques et une bonne capacité de pénétration, ce qui le rend adapté aux applications de bioimagerie. Différents dopants tels que le Co, Cu, Ag et le Ni peuvent être utilisés pour ajuster les propriétés optiques des matériaux à base de ZnO [77]. Le ZnO recouvert de polymère présente une luminescence stable aux UVs et ne présente aucun effet toxique. Une étude in vivo révèle que les nanoparticules de ZnO émettent un signal de fluorescence après 90 min, suite à des injections intra dermiques et après 30 min d'injection intraveineuse dans le modèle de souris, sans aucun effet toxique observé [78].

Des points quantiques de ZnO (QD) dopés au Gd d'une taille de 6 nm ont été utilisés pour la bio-imagerie par (confocal microscopy) microscopie confocale et IRM on vitro. Cette étude ne révèle aucune toxicité sur les cellules vivantes. De même, les nanoparticules cœur-coquille de Fe₃O₄-ZnO ont été étudiées pour l'imagerie et le traitement du cancer [79]. Le nanofil fluorescent vert de ZnO marqué avec le peptide de RGD a montré une meilleure biocompatibilité, aucune toxicité vers les cellules humaines de glioblastome de U87MG [80] [81].

I.7.3 Applications Antimicrobiennes et Antifongiques

Les nanoparticules de ZnO présentent une activité antimicrobienne contre diverses souches bactériennes et fongiques, notamment *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus pyogenes*, *E. coli*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus atrophaeus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter cloaques* et *Lactobacillus helveticus*. Le pouvoir antibactérien des nanoparticules de ZnO est plus efficace à celui de la poudre à l'état massif, et les bactéries Gram-positives sont généralement plus sensibles au ZnO que les bactéries Gram-négatives.

La plus grande efficacité des nanoparticules de ZnO en tant qu'agent antibactérien peut être attribuée à leur plus petite taille, ce qui se traduit par un rapport surface/volume plus élevé, facilitant ainsi un meilleur contact avec les bactéries. De plus, les nanoparticules de ZnO présentent une internalisation cellulaire plus forte et une concentration de défauts de surface plus élevée, ce qui entraîne la génération d'une plus grande quantité de radicaux hydroxyles, qui contribuent à leur activité antibactérienne. Les nanoparticules de ZnO présentent également une activité antibactérienne contre les spores résistantes aux hautes températures et à la haute pression. Une autre préoccupation majeure est la croissance d'agents pathogènes fongiques qui représente la principale cause de perte économique lors de la manipulation des cultures après la récolte. Il est difficile de contrôler la croissance fongique parce que les champignons ont développé une résistance à de nombreux fongicides conventionnels tels que les benzimidazoles et les dicarboximides. Pour surmonter cette résistance, il est important d'explorer des agents antifongiques. Plusieurs études ont démontré l'activité antifongique remarquable des NPs de ZnO contre divers champignons tels que *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*, *Penicillium expansum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans* et *Rhizopus stolonifer* et *Aspergillus brasiliensis* [82].

I.7.4 Applications dans le domaine Santé et Alimentation

Les points quantiques de ZnO possèdent d'excellentes propriétés luminescentes, une faible toxicité et une biocompatibilité, ce qui les rend adaptables pour l'administration de médicaments. Un nanomatériau à base de ZnO encapsulé avec de la doxorubicine a montré une efficacité de 75 % et il s'est libéré rapidement à pH 7,4, ce qui devait encore être amélioré pour l'application de chimiothérapie. Les nanoparticules de ZnO marquées au chitosane augmentent la stabilité des nanoparticules et aident à délivrer la doxorubicine aux cellules cancéreuses. Les nanoparticules de coquille de noyau de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, ayant un diamètre de 16 nanomètre, aident à fournir des antigènes carcinoembryonnaires dans des cellules dendritiques, qui a été utilisé comme agent d'imagerie. La coquille de ZnO facilite l'internalisation cellulaire et pourrait facilement être détectée par IRM dans les ganglions lymphatiques des souris. Généralement, l'utilisation de molécules de colorants organiques nous a permis de détecter et d'observer une variété de substances, telles que des médicaments, des acides aminés, des nucléotides ou des matériaux, à l'extérieur et à l'intérieur des cellules vivantes [75].

L'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, rend le zinc plus facilement absorbé par le corps. Ainsi, le nano-ZnO est couramment utilisé comme additif alimentaire, de plus les nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent être utilisées pour inhiber la croissance des bactéries, ce qui lui rend un agent d'excellence contre le vieillissement des emballages alimentaires et dans la nanotechnologie alimentaire. De plus, le ZnO est classé comme substance GRAS par la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis. Avec de telles propriétés, les nanoparticules de ZnO ont captivé l'attention majeure dans des applications biologiques et cliniques médicales. Comparé à d'autres oxydes métalliques, le ZnO avec la propriété relativement peu coûteuse et moins toxique présente d'excellentes applications telles que l'anticancéreux, le traitement du diabète; l'anti-inflammation; la cicatrisation; et la bio-imagerie [75].

REFERENCES

- [1] N. Tanaka, « Seeing Nanometer-Sized World », in *Electron Nano-Imaging*, Tokyo: Springer Japan, 2017, p. 3-15. doi: 10.1007/978-4-431-56502-4_1.
- [2] A. M. Mohammed, I. J. Ibraheem, A. Obaid, et M. Bououdina, « Nanostructured ZnO-based biosensor: DNA immobilization and hybridization », *Sens. Bio-Sens. Res.*, vol. 15, p. 46-52, 2017.
- [3] Y. Shunin *et al.*, « Nanotechnology application challenges: nanomanagement, nanorisks and consumer behaviour », *Nonregular Nanosyst. Theory Appl.*, p. 337-395, 2018.
- [4] N. Loudjani, M. Benchiheb, et M. Bououdina, « Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co₈₀Ni₂₀ Alloy Prepared by Mechanical Alloying », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, n° 11, p. 2717-2726, nov. 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3541-z.
- [5] P. Kaur, J. K. Rajput, K. Singh, P. Khullar, et M. S. Bakshi, « Ag and Au Nanoparticles as Color Indicators for Monomer/Micelle–Nanoparticle Interactions », *Langmuir*, vol. 38, n° 25, p. 7802-7814, juin 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.2c00853.
- [6] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, 2005.
- [7] G. R. Neupane, A. Kaphle, et P. Hari, « Microwave-assisted Fe-doped ZnO nanoparticles for enhancement of silicon solar cell efficiency », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, p. 110073, 2019.
- [8] L. Gao, Y. Zhang, J.-M. Zhang, et K.-W. Xu, « Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, p. 2498-2502, 2011.
- [9] H. S. Al-Salman et M. Abdullah, « RETRACTED: Structural, optical, and electrical properties of Schottky diodes based on undoped and cobalt-doped ZnO nanorods prepared by RF-magnetron sputtering », 2013.
- [10] S. Tripathi, R. Kaur, et M. Rani, « Oxide Nanomaterials and their Applications as a Memristor », *Solid State Phenom.*, vol. 222, p. 67-97, 2015.
- [11] J. Čížek *et al.*, « Point defects in ZnO crystals grown by various techniques », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 791, p. 012017, janv. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/791/1/012017.

- [12] P. A. Rodnyi, K. A. Chernenko, A. Zolotarjovs, L. Grigorjeva, E. I. Gorokhova, et I. D. Venevtsev, « Effect of point defects on luminescence characteristics of ZnO ceramics », *Phys. Solid State*, vol. 58, n° 10, p. 2055-2061, oct. 2016, doi: 10.1134/S1063783416100309.
- [13] Y. Ding et Z. L. Wang, « Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires », *Micron*, vol. 40, n° 3, p. 335-342, 2009.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, et C.-H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 19, p. 3518-3520, 2002.
- [15] U. Rössler, « Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors », *Phys. Rev.*, vol. 184, n° 3, p. 733, 1969.
- [16] W. R. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, et B. K. Meyer, « Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 7, p. 075207, 2002.
- [17] B. K. Meyer *et al.*, « Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO », *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, n° 2, p. 231-260, 2004.
- [18] A. Janotti et C. G. Van de Walle, « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, n° 12, p. 126501, 2009.
- [19] N. Balkan et A. Erol, « Intrinsic and Extrinsic Semiconductors », in *Semiconductors for Optoelectronics*, in Graduate Texts in Physics. , Cham: Springer International Publishing, 2021, p. 37-78. doi: 10.1007/978-3-319-44936-4_2.
- [20] J. L. Yu *et al.*, « Separation of the intrinsic and extrinsic mechanisms of the photo-induced anomalous Hall effect », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 90, p. 55-60, juin 2017, doi: 10.1016/j.physe.2017.02.021.
- [21] Z. Li *et al.*, « Optical detection of quantum geometric tensor in intrinsic semiconductors », *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, vol. 64, n° 10, p. 107211, oct. 2021, doi: 10.1007/s11433-021-1750-2.
- [22] M. J. Dyson, T. P. A. Van Der Pol, et S. C. J. Meskers, « Extrinsic Influences on Photoluminescence Spectral Lineshape in Thin Films », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 9, n° 7, p. 2001997, avr. 2021, doi: 10.1002/adom.202001997.

- [23] A.-S. Gadallah et M. El-Nahass, « Structural, optical constants and photoluminescence of ZnO thin films grown by sol-gel spin coating », *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2013, 2013.
- [24] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, et J. García-Antón, « Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 381, p. 125197, janv. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125197.
- [25] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, et X.-D. Gao, « Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD) », *J. Cryst. Growth*, vol. 276, n° 3-4, p. 507-512, 2005.
- [26] A. Beristain-Bautista, D. Olguín, et S. Jiménez-Sandoval, « n - to p -type conductivity transition and band-gap renormalization in ZnO:(Cu+Te) codoped films », *Phys. Rev. Mater.*, vol. 5, n° 6, p. 065402, juin 2021, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.065402.
- [27] D. Savchenko *et al.*, « Role of the paramagnetic donor-like defects in the high n-type conductivity of the hydrogenated ZnO microparticles », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 17347, oct. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-74449-3.
- [28] J. Kaupužs, A. Medvids, P. Onufrijevs, et H. Mimura, « Origin of n-type conductivity in ZnO crystal and formation of Zn and ZnO nanoparticles by laser radiation », *Opt. Laser Technol.*, vol. 111, p. 121-128, avr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.09.037.
- [29] M. A. Borysiewicz, « ZnO as a Functional Material, a Review », *Crystals*, vol. 9, n° 10, p. 505, sept. 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [30] S. Singh *et al.*, « Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 20, p. 6312-6327, oct. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/20/S15.
- [31] F. Hild, « Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) », 2016.
- [32] T. Bharat, S. Mondal, H. Gupta, P. Singh, et A. Das, « Synthesis of doped zinc oxide nanoparticles: a review », *Mater. Today Proc.*, vol. 11, p. 767-775, 2019.

- [33] E. N. Danial, M. Hjiri, M. S. Abdel-Wahab, N. H. Alonizan, L. El Mir, et M. Aida, « Antibacterial activity of In-doped ZnO nanoparticles », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 122, p. 108281, 2020.
- [34] K.-J. Chen *et al.*, « The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 18, p. 5791-5795, 2008.
- [35] W. Zhu *et al.*, « Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 14, p. 9586-9593, 2016.
- [36] F. Barka-Bouaifel *et al.*, « Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 29, p. 10982-10989, 2011.
- [37] G. M. Fortes, A. L. da Silva, L. B. Caliman, F. C. Fonseca, et D. Gouvêa, « Interfacial segregation in Cl-doped nano-ZnO polycrystalline semiconductors and its effect on electrical properties », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 17, p. 24860-24867, 2021.
- [38] S. Hosseini, I. A. Sarsari, P. Kameli, et H. Salamati, « Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 640, p. 408-415, 2015.
- [39] S. Khosravi-Gandomani, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, et N. M. Huang, « Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 7957-7963, 2014.
- [40] A. Tabib *et al.*, « Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: application to solar photocatalysis », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, p. 1528-1538, 2017.
- [41] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, et R. Sharma, « Cu-doped ZnO nanoparticles: synthesis, structural and electrical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, n° 8, p. 1223-1226, 2012.
- [42] L. Shahzadi *et al.*, « Development of K-doped ZnO nanoparticles encapsulated crosslinked chitosan based new membranes to stimulate angiogenesis in tissue engineered skin grafts », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 120, p. 721-728, 2018.
- [43] C. Shan, Z. Liu, et S. Hark, « Temperature dependent photoluminescence study on phosphorus doped ZnO nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 7, 2008.

- [44] S. Sun, X. Chang, X. Li, et Z. Li, « Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 5, p. 5197-5203, 2013.
- [45] A. Sirelkhatim *et al.*, « Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism », *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 219-242, juill. 2015, doi: 10.1007/s40820-015-0040-x.
- [46] A. Soudi, C.-H. Hsu, et Y. Gu, « Diameter-dependent surface photovoltage and surface state density in single semiconductor nanowires », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 10, p. 5111-5116, 2012.
- [47] F. Donatini *et al.*, « Comparison of three e-beam techniques for electric field imaging and carrier diffusion length measurement on the same nanowires », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 5, p. 2938-2944, 2016.
- [48] C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, et Y. Leprince-Wang, « Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method », *Appl. Phys. A*, vol. 115, p. 953-960, 2014.
- [49] N. Abid *et al.*, « Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, p. 102597, févr. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [50] A. M. El-Khawaga, A. Zidan, et A. I. A. A. El-Mageed, « Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review », *J. Mol. Struct.*, vol. 1281, p. 135148, juin 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135148.
- [51] H. Duan, D. Wang, et Y. Li, « Green chemistry for nanoparticle synthesis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 16, p. 5778-5792, 2015, doi: 10.1039/C4CS00363B.
- [52] N. Pantidos et L. E. Horsfall, « Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants », *J. Nanomedicine Nanotechnol.*, vol. 5, n° 5, p. 1, 2014.
- [53] L. Tien, S. Pearton, D. Norton, et F. Ren, « Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, p. 6925-6932, 2008.
- [54] Y. Zhang, R. E. Russo, et S. S. Mao, « Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 13, 2005.

- [55] W.-T. Chiou, W.-Y. Wu, et J.-M. Ting, « Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, n° 10-11, p. 1841-1844, 2003.
- [56] X. Huang, L. Shao, G.-W. She, M. Wang, S. Chen, et X.-M. Meng, « Catalyst-free synthesis of single crystalline ZnO nanonails with ultra-thin caps », *CrystEngComm*, vol. 14, n° 24, p. 8330, 2012, doi: 10.1039/c2ce26197a.
- [57] G. Wu *et al.*, « Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process », *Solid State Commun.*, vol. 134, n° 7, p. 485-489, 2005.
- [58] S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, et G. Ran, « Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method », *Mater. Lett.*, vol. 98, p. 246-249, 2013.
- [59] C. V. Manzano, L. Philippe, et A. Serrà, « Recent progress in the electrochemical deposition of ZnO nanowires: Synthesis approaches and applications », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 47, n° 5, p. 772-805, 2022.
- [60] S. Baruah et J. Dutta, « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009.
- [61] Y. K. Mishra *et al.*, « Crystal growth behaviour in Au-ZnO nanocomposite under different annealing environments and photoswitchability », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 6, p. 064308, sept. 2012, doi: 10.1063/1.4752469.
- [62] Z. L. Wang, « Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 25, p. R829-R858, juin 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [63] S. Mahmud, « One-dimensional growth of zinc oxide nanostructures from large micro-particles in a highly rapid synthesis », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 9, p. 4035-4040, mars 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.013.
- [64] J. E. Ramirez-Vick, « Nanostructured ZnO For Electrochemical Biosensors », *J. Biosens. Bioelectron.*, vol. 03, n° 02, 2012, doi: 10.4172/2155-6210.1000e109.
- [65] N. A. Alshehri, A. R. Lewis, C. Pleydell-Pearce, et T. G. G. Maffei, « Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications », *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, n° 5, p. 538-545, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2017.09.004.

- [66] R. Wahab *et al.*, « Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers », *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, n° 9, p. 1640-1648, sept. 2007, doi: 10.1016/j.materresbull.2006.11.035.
- [67] J. Zhang, Sun, Yin, Su, Liao, et Yan, « Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 10, p. 4172-4177, oct. 2002, doi: 10.1021/cm020077h.
- [68] A. Stanković, S. Dimitrijević, et D. Uskoković, « Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 102, p. 21-28, févr. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.07.033.
- [69] J. M. Wu et W. T. Kao, « Heterojunction Nanowires of $\text{Ag}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -ZnO Photocatalytic and Antibacterial Activities under Visible-Light and Dark Conditions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 3, p. 1433-1441, janv. 2015, doi: 10.1021/jp510259j.
- [70] R. Jalal, E. K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, et P. Nancarrow, « ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 1-2, p. 198-201, mai 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.020.
- [71] M. Ramani, S. Ponnusamy, et C. Muthamizchelvan, « From zinc oxide nanoparticles to microflowers: A study of growth kinetics and biocidal activity », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, n° 8, p. 2381-2389, déc. 2012, doi: 10.1016/j.msec.2012.07.011.
- [72] S. S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, et G. N. Rao, « Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles », *Int. Nano Lett.*, vol. 3, p. 1-6, 2013.
- [73] N. Talebian, S. M. Amininezhad, et M. Doudi, « Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 120, p. 66-73, mars 2013, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004.
- [74] M. T. Noman, N. Amor, et M. Petru, « Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONSs): A review », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 47, n° 2, p. 99-141, 2022.

- [75] J. Theerthagiri *et al.*, « A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 39, p. 392001, sept. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab268a.
- [76] P. Sharma, N.-Y. Jang, J.-W. Lee, B. C. Park, Y. K. Kim, et N.-H. Cho, « Application of ZnO-Based Nanocomposites for Vaccines and Cancer Immunotherapy », *Pharmaceutics*, vol. 11, n° 10, p. 493, sept. 2019, doi: 10.3390/pharmaceutics11100493.
- [77] F. Xue, J. Liang, et H. Han, « Synthesis and spectroscopic characterization of water-soluble Mn-doped ZnO_xS_{1-x} quantum dots », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 83, n° 1, p. 348-352, déc. 2011, doi: 10.1016/j.saa.2011.08.045.
- [78] H.-M. Xiong, Y. Xu, Q.-G. Ren, et Y.-Y. Xia, « Stable Aqueous ZnO@Polymer Core-Shell Nanoparticles with Tunable Photoluminescence and Their Application in Cell Imaging », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 24, p. 7522-7523, juin 2008, doi: 10.1021/ja800999u.
- [79] SurinderP. Singh, « Multifunctional Magnetic Quantum Dots for Cancer Theranostics », *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 7, n° 1, p. 95-97, janv. 2011, doi: 10.1166/jbn.2011.1219.
- [80] W. Cai et X. Chen, « Anti-Angiogenic Cancer Therapy Based on Integrin $\alpha\beta 3$ Antagonism », *Anticancer Agents Med. Chem.*, vol. 6, n° 5, p. 407-428, sept. 2006, doi: 10.2174/187152006778226530.
- [81] W. Cai, G. Niu, et X. Chen, « Imaging of Integrins as Biomarkers for Tumor Angiogenesis », *Curr. Pharm. Des.*, vol. 14, n° 28, p. 2943-2973, oct. 2008, doi: 10.2174/138161208786404308.
- [82] O. Oprea, E. Andronescu, D. Ficai, A. Ficai, F. N Oktar, et M. Yetmez, « ZnO applications and challenges », *Curr. Org. Chem.*, vol. 18, n° 2, p. 192- 203, 2014.
- [83] N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, et S. Moorthy Babu, « Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, p. 138- 146, oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.231.
- [84] Z. Han, L. Liao, Y. Wu, H. Pan, S. Shen, et J. Chen, « Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures », *J. Hazard. Mater.*, vol. 217, p. 100- 106, 2012.

- [85] P. Zhang et W. Liu, « ZnO QD@PMAA-co-PDMAEMA nonviral vector for plasmid DNA delivery and bioimaging », *Biomaterials*, vol. 31, n° 11, p. 3087- 3094, avr. 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.007.

Chapitre II :

**Élaboration et Caractérisation Des
Nanofils de ZnO/Ag**

Dans ce chapitre, nous mettons en lumière l'importance de la fonctionnalisation des nanostructures de ZnO, dans le but d'exploiter les propriétés fonctionnelles des nano-systèmes dans les applications actuelles en nanotechnologie. Nous avons étudié la croissance de nanofils de ZnO (Nfs) par la technique hydrothermale, une méthode chimique offrant un contrôle précis sur les propriétés des nanofils. Dans ce segment, nous examinerons les éléments spécifiques du montage expérimental relatif à cette technique. De plus, notre étude s'appuie sur la fonctionnalisation de l'oxyde de zinc par des nanoparticules d'argent avec une technique innovante basée sur l'irradiation par rayonnement UV-visible type C (UVC, de 100 à 280 nm).

Diverses techniques d'analyse physico-chimique ont été employées, dans notre étude, pour approfondir la compréhension des propriétés microstructurales et optiques, telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible. Ces différentes caractérisations ont été effectuées au centre de stockage de l'hydrogène et de l'énergie (IRC-HES), de l'université King Fahd du pétrole et des minéraux à Dhahran, Arabia Saoudi. et au laboratoire des procédés énergétique et nanotechnologies de l'université de Blida1.

II.1 Fonctionnalisation des Nanofils de ZnO

La fonctionnalisation des nanomatériaux, tels que les nanofils de ZnO, représente un domaine de recherche actif en nanotechnologie, offrant des perspectives prometteuses dans divers domaines, notamment l'électronique, la photonique, la catalyse, et les applications biomédicales. De surcroît, la fonctionnalisation des structures constitue une étape préliminaire cruciale pour la création de nano-systèmes multifonctionnels. Elle vise à améliorer les performances ou à doter les matériaux de nouvelles propriétés et caractéristiques. Il existe plusieurs façons pour fonctionnaliser la surface des nanofils de ZnO, notamment l'utilisation d'une structure corps-enveloppe et la décoration des nanofils [1].

II.1.1 Décoration des Nanofils de ZnO par des Nanoparticules Métalliques

Les Nfs semi-conducteurs décorés avec des nanoparticules métalliques présentent des améliorations remarquables dans leurs caractéristiques physico-chimiques, optiques et électroniques. Ces améliorations synergiques les placent en première ligne dans divers domaines, notamment la catalyse, la photonique, les dispositifs optoélectroniques ainsi que dans le domaine biomédical et thérapeutique.

Différents métaux, comme : Au [2], Ag [3], Pt [4], Pd [5], Ni [6] etc., ont été utilisés pour décorer les nanofils de ZnO. Il a été démontré que les nanofils de ZnO décorés avec des nanoparticules d'or (Au) présentent de bonnes performances catalytiques dans les réactions d'oxydation du CO. La décoration de l'oxyde de zinc avec des nanoparticules d'or (Au) améliore leurs capacités de détection des gaz, en particulier pour l'identification du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante.

La décoration de ZnO avec l'or, améliore non seulement la réponse de détection aux gaz, mais abaisse également la température de fonctionnement requise, ainsi la cinétique de réaction et le temps de réponse, améliore les performances globales de détection de gaz [7]. Cependant, la décoration de la surface des nanofils de ZnO avec des métaux nobles modifie la structure de bande du ZnO en stockant et en transportant les électrons photo-générés du ZnO vers des accepteurs dans les processus photocatalytiques. De surcroît, les nanomatériaux de ZnO décorés avec des nanoparticules d'Ag et de l'acide γ -Aminobutyrique (GABA), qui est dérivé du curcumine (CurBF2). Cette combinaison, (CurBF2-AgNPs) a démontré une excellente activité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives [8].

La synthèse de nanomatériaux de ZnO décorés avec des nanoparticules d'Ag peut être réalisée par une méthode de synthèse verte utilisant des agents réducteurs extraits des plantes. Les composites ZnO/Ag obtenus démontrent des performances remarquables dans les applications antimicrobiennes et biomédicales [9]. Les nano-composites de ZnO-Ag ont également montré un potentiel de dégradation des colorants, avec une efficacité élevée dans la photo-dégradation du bleu de méthylène [10].

Par conséquent, les nanofils de ZnO décorés avec des nanoparticules d'argent sont prometteurs pour diverses applications dans les domaines de la biologie, la photocatalyse, les revêtements antibactériens et la dégradation des colorants.

II.1.2 Intérêt d'Adoption des Nanoparticules d'Argent

Depuis ces dernières décennies, l'adoption des nanoparticules d'argent colloïdal a manifesté une expansion considérable. Cette expansion peut être attribuée à deux facteurs prédominants :

- **Leur réactivité élevée:** Les nanoparticules d'argent présentent une surface spécifique importante, ce qui leur confère une réactivité accrue par rapport aux formes d'argent massives. Cette propriété les rend particulièrement utiles dans divers domaines d'application, tels que l'antibiose, la catalyse et les applications biomédicales [11].
- **Leur capacité à libérer des ions Ag^+ :** Les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions Ag^+ de manière progressive, contrôlée et durable, ce qui permet d'obtenir un effet prolongé et d'éviter les pics de concentration toxiques. Cette propriété est particulièrement importante pour les applications biomédicales, où une libération contrôlée de ions Ag^+ est nécessaire pour une activité antimicrobienne optimale [12].

L'essor des nanoparticules d'argent s'est traduit par une explosion du marché économique des produits les contenant. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010 [13]. En 2008, Mueller et Nowack ont estimé la production mondiale de nano-argent à environ 500 tonnes par an. Cette croissance rapide est indicative du potentiel important des nanoparticules d'argent dans une large gamme d'applications [14].

Les nanoparticules d'argent ont un large éventail d'applications dans le domaine médical, notamment l'utilisation de bandages et de divers traitements. Elles possèdent d'excellentes propriétés antibactériennes et sont utilisées dans les équipements hospitaliers tels que les cathéters, les endoprothèses et les pansements [15]. Sont également utilisées comme vecteurs d'administration de médicaments (drug delivery), agents antimicrobiens et plateformes de diagnostic [16]. Les nanoparticules d'argent possèdent des propriétés physiques et optiques distinctes qui les rendent adaptés aux applications thérapeutiques [17], et aux applications biologiques. D. Moreno et *al.* Quant à eux, ont révélé l'efficacité des NPs de Ag contre diverses variétés des bactéries telles que *E. coli*, *S. aureus*, *B. cereus*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *Enterococcus faecalis* et *Streptococcus dysgalactiae* [18].

L'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent attribuée à leur capacité à inhiber la croissance des bactéries et à empêcher la formation de biofilms. La taille et la forme des nanoparticules peuvent varier en fonction de la méthode de synthèse utilisée. Néanmoins, la synthèse de nanoparticules d'argent peut être réalisée par des méthodes chimiques, physiques et biologiques [19]. L'effet antibactérien des nanoparticules d'argent peut être renforcé en les combinant avec d'autres matériaux tels que l'oxyde de zinc.

II.1.3 Activité Antimicrobienne Synergique des Nanocomposites ZnO/Ag

De nombreuses études suggèrent l'activité antimicrobienne distincte des nanoparticules d'argent et de ZnO contre une large gamme de microorganismes. En effet, l'argent présenterait une meilleure efficacité contre les bactéries gram-négatives que les bactéries gram-positives, tandis que le ZnO serait plus performant contre les bactéries gram-positives que les bactéries gram-négatives [20] [21]. Cette observation a motivé l'exploration de combinaisons de ces deux matériaux pour obtenir une activité antimicrobienne à large spectre, c'est-à-dire efficace contre l'ensemble des bactéries pathogènes. Plusieurs publications récentes se sont intéressées à l'effet synergique potentiel des nanoparticules d'argent et de ZnO. N. Zeidan et *al.* [22], ont ainsi comparé les activités antimicrobiennes de l'argent, du ZnO et de leur combinaison ZnO/Ag. Leurs résultats ont mis en évidence un effet synergique de Ag/ZnO contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. L'effet antibactérien des nanoparticules argent/oxyde de zinc s'est révélé le plus puissant par rapport aux effets individuels des nanoparticules d'argent et des nanoparticules d'oxyde de zinc sur *Streptococcus mutans* et *Lactobacillus acidophilus*.

II.2 Élaboration des Hétéro-Structures de ZnO/Ag

Diverses techniques permettent de synthétiser les nanofils de ZnO, par voies chimiques humides telles l'hydrothermale, la co-précipitation et le sol-gel, et par voies physiques telles que MOCVD [23], MBE [24] et PLD [25].

Dans ce travail de recherche, deux approches ont été adoptées successivement pour la fabrication des nanofils de ZnO et leur fonctionnalisation avec des nanoparticules d'argent. La première approche consiste à élaborer des nanofils de ZnO par voie hydrothermale, permettant une croissance contrôlée des échantillons obtenus. La seconde approche représente un processus innovant, en utilisant l'irradiation par UVc, pour réaliser la décoration sélective

des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent, créant ainsi un hétéro-structure de type ZnO/Ag.

II.2.1 Elaboration des Nanofils de ZnO par Voie Hydrothermale

La technique hydrothermale présente une approche unique et non conventionnelle pour obtenir des matériaux nanostructurés. Ceci est réalisé grâce au processus de synthèse qui se déroule dans un environnement hermétiquement fermé, chauffé et pressurisé à des niveaux supérieurs à la température ambiante. La méthode hydrothermale se distingue par sa capacité à permettre la synthèse de matériaux en établissant une connexion directe entre le précurseur de départ et le produit final. Dans ce procédé, l'eau joue un double rôle à la fois en tant que catalyseur et en tant que constituant de la phase liquide. Sa présence est d'une grande importance pour faciliter le traitement qui se produit à des températures et des pressions élevées, atteignant quelques atmosphères (une pression auto-générée) [26].

De nombreuses formes, comprenant des nanoparticules, des points quantiques (QDs), des nanotiges, des nanofils, des nanorubans, des nanocônes, des nanotubes, des nanocubes, des nanodendrites, des nanosphères, des nanoplaques, des nanoflocons, etc..., ont été largement synthétisées par voie hydrothermale. La morphologie des nanostructures est directement influencée par la pression de vapeur de la composition du solvant réactif. L'intensité de la pression de vapeur peut être ajustée dans des conditions de basse ou de haute pression. Par conséquent, les matériaux peuvent être synthétisés à l'échelle nanométrique dans des conditions de haute pression. Dans ce contexte la morphologie, la composition, et les caractéristiques du produit obtenu peuvent également être contrôlées en modifiant les conditions expérimentales, telles que la température, la pression, le temps de synthèse, le milieu réactionnel et le pH... etc. De nombreuses études ont démontré que l'intégration d'un surfactant dans le système permet d'améliorer l'efficacité de la technique hydrothermale, dès lors, l'inclusion d'un surfactant peut contrôler la croissance du produit final. En outre, la synthèse hydrothermale nécessite des appareils, de l'énergie et des précurseurs de matériaux moins coûteux par rapport aux procédures classiques de synthèse en solution, [27].

a. Dispositif Expérimental Adopté pour la Synthèse Hydrothermale

La technique hydrothermale comporte un dispositif réacteur construit de :

❖ **Un autoclave** : Un composant conçu en acier au chrome. C'est le dispositif le plus important de l'équipement de synthèse hydrothermale montré sur la **Figure II. 1**. Il existe plusieurs types d'autoclave, chacun ayant des applications et des spécifications propres aux différentes expériences de synthèse. Par conséquent, un autoclave performant est caractérisé par :

- Une résistance mécanique élevée : l'autoclave doit pouvoir résister à des conditions de pression et de température élevées pendant des périodes prolongées.
- Une résistance chimique : il doit être résistant aux acides, aux bases et aux oxydants.
- Une conception mécanique simple: sa conception de base doit être simple à utiliser et à entretenir.
- Une haute efficacité de scellage : il doit posséder une fermeture hermétique pour atteindre la température et la pression requises.
- Une longueur de tube adaptée: le tube doit être suffisamment long pour obtenir un gradient de température optimal [28].



Figure II. 1 : Autoclave utilisé dans le procédé hydrothermal.

❖ **Un tube en téflon** : Le téflon est un fluoropolymère également connu sous le nom de polytétrafluoroéthylène (PTFE), (voir **Figure II.2**). Il est utilisé comme récipient pour la préparation hydrothermale des nanostructures. Ce choix s'explique par ses propriétés avantageuses populaires telles que la non-réactivité, l'hydrophobie, le faible coefficient de frottement et les fortes propriétés isolantes [29]. Introduit dans l'autoclave, le tube en téflon doit être hermétiquement fermé pour assurer l'intégrité du système. Il est important de noter que le téflon peut se dilater à haute température, nécessitant un conditionnement approprié [30]. La pression à l'intérieur du tube peut être ajustée en modifiant la température et la quantité de la solution précurseur. Toutefois, il convient de souligner que le téflon ne résiste pas à des températures supérieures à 300 °C. Au-delà de cette limite, le pH de la solution peut subir des variations susceptibles de contaminer le produit [28].



Figure II. 2 : Tube en téflon d'un réacteur pour la synthèse hydrothermale.

b. Optimisation des Conditions de Synthèse Hydrothermale

La croissance des nanofils de ZnO cultivés par la méthode hydrothermale peuvent être contrôlée par divers facteurs comprenant la température, la composition et la concentration du précurseur de départ, le pH de la solution et la durée de croissance.

Ces paramètres devront être optimisés, pour contrôler les propriétés des nanofils de ZnO, telles que la longueur, le diamètre, et la densité de matière [31]. Alshehri et *al.*, [32], ont synthétisé les Nfs de ZnO par la méthode hydrothermale, à basse température, avec longueur et diamètre contrôlables. L'étude montre que la température de croissance optimale se situait autour de 140 °C, et l'augmentation de la durée de croissance influence proportionnellement la longueur des Nfs de ZnO. Cependant, elle ne montre aucun effet significatif sur le diamètre. D'autre part, la concentration de base Na₂CO₃ montre un effet important sur le rapport de croissance des Nfs de ZnO. En outre, la variation du type de précurseur de départ ne présente aucun effet significatif sur le produit final obtenu. Hu et *al.*, [33] ont élaboré, quant à eux, des nanostructures hétérogènes de ZnO sous forme de nanofils (60%) et de nanorubans (40%) via la technique hydrothermale. Les résultats expérimentaux obtenus, montrent que le minéraliseur Na₂CO₃ a été introduit non seulement comme source alcaline mais aussi comme réactif contrôlable pour la croissance cristalline du ZnO. L'augmentation de la concentration de Na₂CO₃ pourrait affecter la concentration du précurseur de départ, Zn(OH)₄²⁻, et diminuer la taille des cristallites du produit finale, de 810 à 80 nm. En outre, le tensioactif SDSN (Dodécylsulfate de sodium) a joué un rôle d'assistance dans le contrôle de la croissance du ZnO de type ruban (nanobelts). Ils ont supposé que la fonction possible du SDSN est de contrôler cinétiquement les taux de croissance des différentes faces cristallines des cristaux de ZnO.

II.2.2 Protocole Expérimental Adopté pour la Synthèse des Nanofils de ZnO

Le protocole expérimental adopté dans notre étude a été conçu suite à une optimisation rigoureuse basée sur des travaux de recherche précédents.

a. Protocole Préliminaire

La synthèse hydrothermale des Nfs de ZnO a été réalisée à partir de 0,1 g de l'acétate de zinc dihydraté (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O), 10 g de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et 25 mL d'eau bi-distillée. Le mélange initial a été agité pendant 30 minutes à température ambiante dans un bécher, prenant une coloration blanche laiteuse et visqueuse. Ce mélange a été, ensuite, soumis à une synthèse hydrothermale dans un réacteur de 30 mL, tapissé de téflon, à une température de 140 °C pendant 24 heures.

Après le traitement thermique, le réacteur a été rapidement refroidi dans un bain d'eau glacée. Le précipité obtenu a été filtré, lavé à plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les résidus, puis séché à 70 °C pendant trois heures, pour obtenir une poudre blanche dénommée Y_1 .

b. Protocole Optimal

Afin d'étudier le rôle du Na_2CO_3 en tant que minéralisateur, une quantité de 7.5 g (au lieu de 10 g) a été utilisée pour élaborer l'échantillon Y2 tout en conservant les autres concentrations adoptées dans le protocole préliminaire.

Pour optimiser les propriétés morphologiques et structurales des nanofils de ZnO, un agent surfactant, CTAB (Bromure de cétyltriméthylammonium) a été ajouté lors de la phase initiale de la réaction (0.5g), pour élaborer l'échantillon Y3. L'expérience a été menée en conservant les mêmes étapes de synthèse adoptées dans le protocole préliminaire précédent, (Voir **Figure II. 3**).

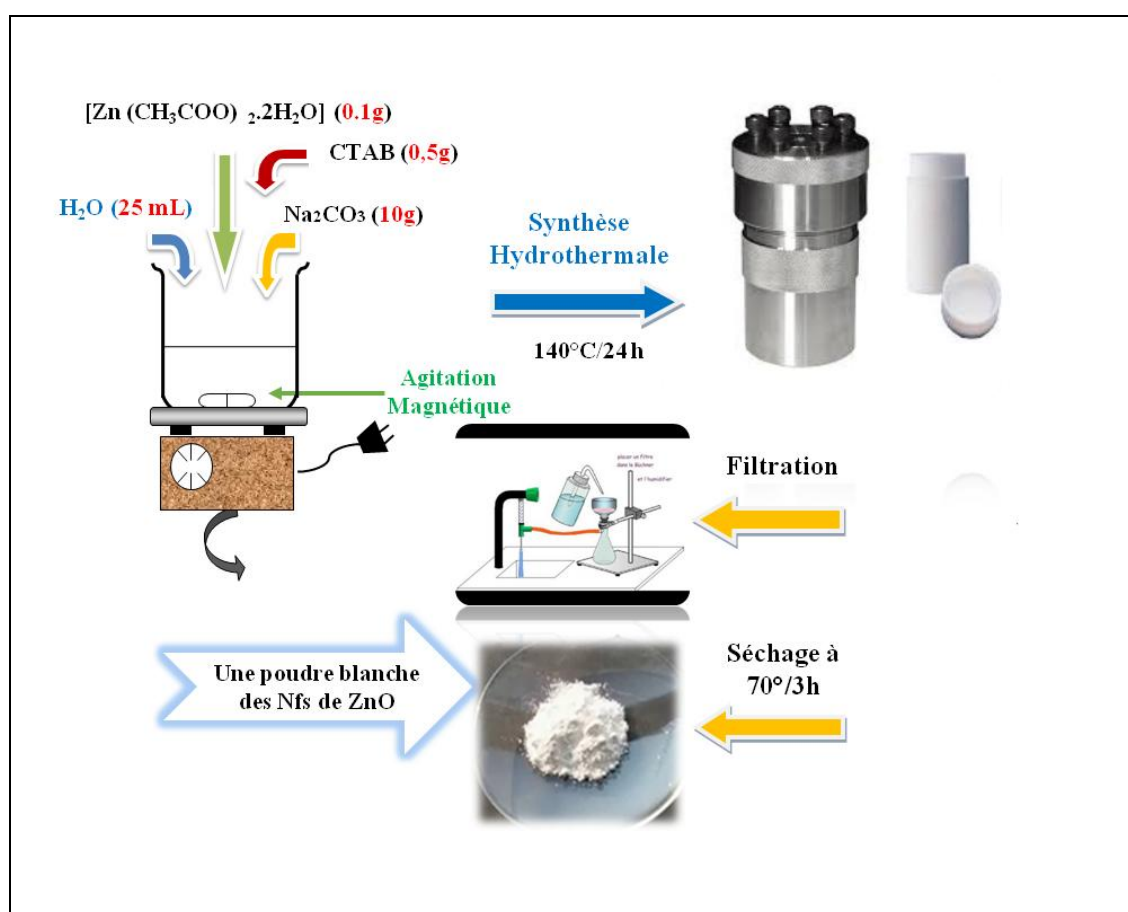


Figure II. 3 : Schéma illustratif de synthèse des Nfs de ZnO via la méthode hydrothermale

II.2.3 Protocole de Synthèse des Hétéro-Structures ZnO/Ag

La décoration des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent a été réalisée selon un protocole spécifique, mis en œuvre à l'aide d'un réacteur UVc conçu au laboratoire LPR de l'Université Badji Mokhtar, Annaba. Les étapes de conception de cet équipement sont décrites comme suit (**Figure II.4**) :

- **Conception de l'enceinte cubique** : L'enceinte est fabriquée en bois, peinte en noir à l'intérieur pour minimiser la réflexion de la lumière UVc. La forme cubique offre une structure robuste et compacte, facilitant la manipulation et le contrôle de l'environnement expérimental. Des dimensions appropriées sont sélectionnées pour accommoder les composants internes tout en assurant une distribution uniforme de la lumière UVc.
- **Placement des lampes UVc** : Des lampes UVc, émettant une longueur d'onde de $\lambda = 250$ nm, sont disposées stratégiquement à l'intérieur de l'enceinte. Ces lampes sont sélectionnées pour leur capacité à générer des rayonnements ultraviolets de haute énergie, nécessaires pour induire les réactions de décoration des nanofils de ZnO avec de l'argent. Le positionnement des lampes est soigneusement planifié pour assurer une exposition uniforme des échantillons aux rayons UVc, garantissant ainsi une réaction homogène sur toute la surface des nanofils.
- **Placement de la plaque chauffante** : Une plaque chauffante est installée dans l'enceinte pour maintenir une température constante et contrôlée pendant le processus de décoration des nanofils. La température est ajustée selon les exigences de la réaction chimique, ce qui permet un contrôle précis des paramètres de synthèse et une optimisation des performances des nanofils décorés avec de l'argent.

La conception du réacteur UVc a été réalisée avec une approche rigoureuse, combinant des principes d'ingénierie, de physique et de chimie pour créer un environnement expérimental adapté à la décoration contrôlée et efficace des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent. Cette approche offre des perspectives prometteuses pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse et l'exploitation des nanostructures fonctionnalisées dans divers domaines d'application.

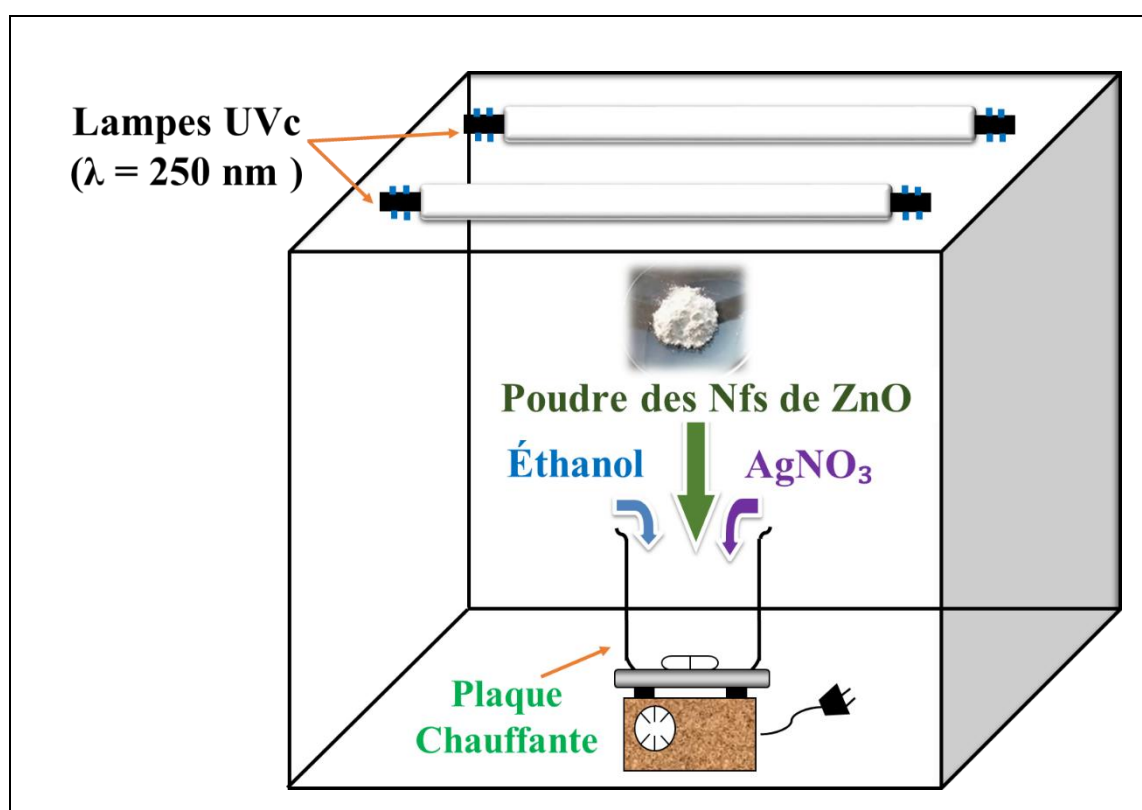


Figure II. 4 : Procédé expérimental conçu au laboratoire LPR, université Badji Mokhtar, Annaba.

Ce procédé est principalement basé sur la méthode de réduction par solvant. Tout d'abord, 40 mg de nitrate d'argent (AgNO_3) ont été dissous dans l'obscurité dans 30 mL d'éthanol. Cette réaction a été effectuée sous agitation magnétique rigoureuse pendant 30 minutes. Ensuite, 20 mg de la poudre des nanofils de ZnO, préalablement préparés, ont été traités par ultrasons dans 2 mL d'éthanol pendant 30 minutes pour obtenir des suspensions homogènes et bien dispersées. Ces dernières ont ensuite été mélangées avec la solution de nitrates d'argent.

Le mélange a été, ensuite, placé dans le réacteur UVc (équipé par deux lampes UVc), pendant 30 minutes. Pour optimiser le taux de décoration des nanofils ZnO/Ag, un protocole crucial a été mené en utilisant différentes concentrations d' AgNO_3 (E1 :40 mg, E2 :50 mg, E3 :60 mg). Les nano-précipités ZnO/Ag ont ensuite été obtenus par filtration, lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à 50°C, (**Figure II. 5**).

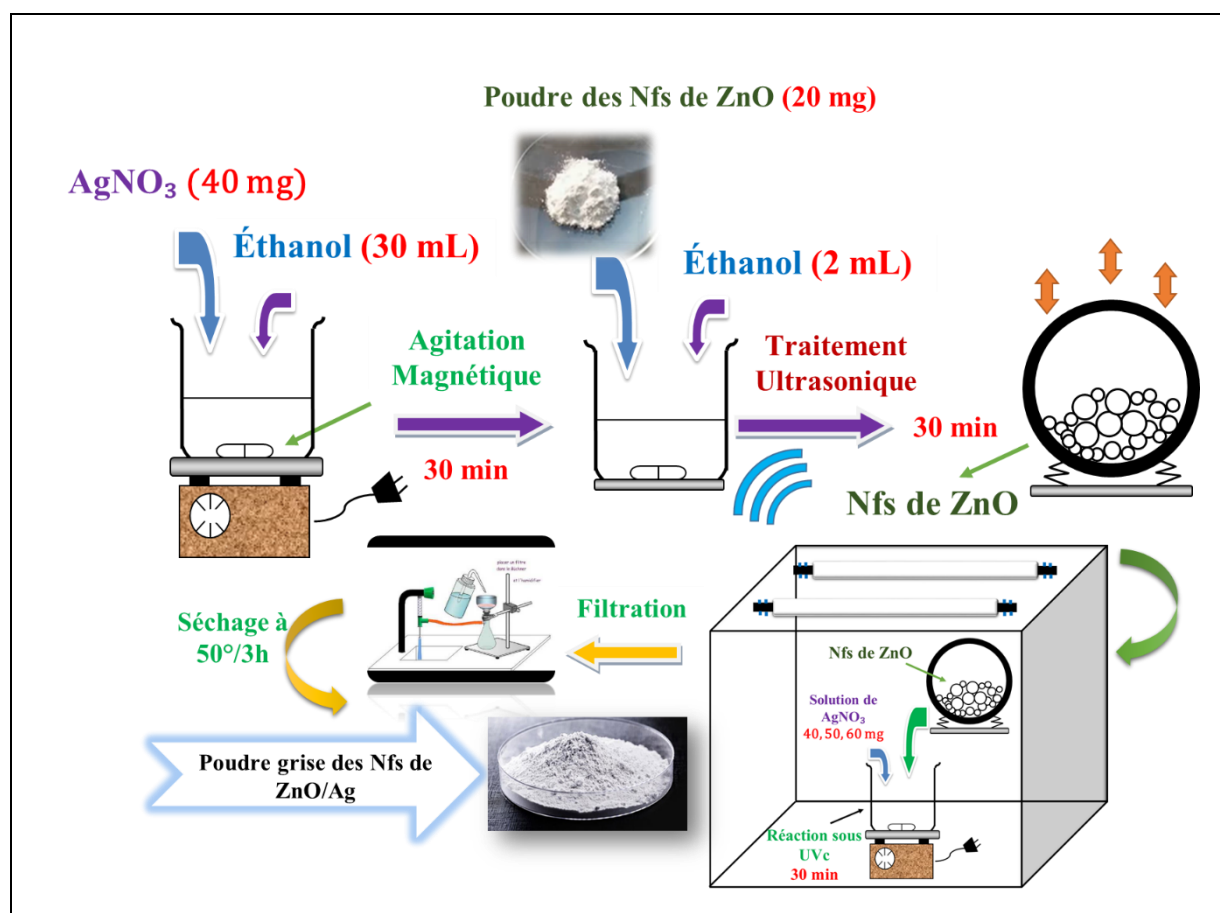


Figure II. 5 : Protocole expérimental utilisé pour la synthèse des hétéro-structures de ZnO/Ag.

II.3 Méthodes de Caractérisation des Nanofils de ZnO/Ag

II.3.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) s'avère être une technique d'analyse puissante non destructive d'une grande utilité dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Elle offre la possibilité d'évaluer plusieurs propriétés cruciales, notamment :

- La qualité cristalline: La DRX permet de déterminer le degré d'ordre cristallin d'un matériau, en s'appuyant sur l'analyse de l'intensité et de la largeur des pics diffractés.
- La taille des cristallites: La largeur des pics diffractés est également exploitée pour estimer la taille des grains cristallins présents dans le matériau.
- L'état de contrainte : La DRX permet de déceler la présence de contraintes internes dans les matériaux, en analysant les modifications de la position des pics diffractés.

a. Principe Physique

Le principe de DRX repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatiques avec l'échantillon à analyser. Le faisceau diffracté par l'échantillon est ensuite enregistré par un détecteur en fonction de l'angle de diffraction, 2θ , (**Figure II. 6**). L'identification des phases cristallines est possible grâce à l'analyse de l'intensité et de la position des pics diffractés. En effet, chaque phase cristalline possède une structure unique, caractérisée par une périodicité atomique spécifique, qui se traduit par un motif de diffraction particulier, et est déterminée par la loi de Bragg (**Équation II. 1**). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique, λ , à l'angle de diffraction, θ , et la distance inter-réticulaire, d , du réseau dans un échantillon cristallin [34].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. (II.1)}$$

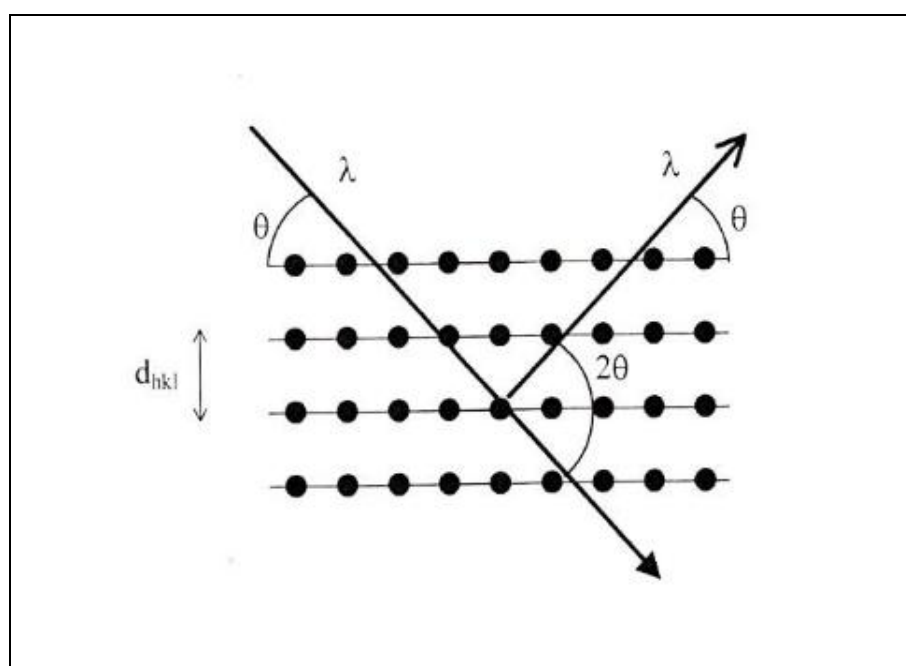


Figure II. 6 : Représentation schématique du principe physique de la diffraction des rayons X

b. Base Technologique

Un diffractomètre est un instrument utilisé pour mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un échantillon en fonction de l'angle d'incidence. Il se compose de quatre éléments principaux :

- **Source de rayons X:** génère un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue.
- **Monochromateur:** permet de sélectionner une seule longueur d'onde du faisceau incident.
- **Détecteur:** mesure l'intensité des rayons X diffractés.
- **Goniomètre:** permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau X sur l'échantillon.

En mesurant l'intensité des rayons X diffractés à différents angles, on peut obtenir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon, telles que la taille et la forme des cristaux, la disposition des atomes dans le cristal et la présence de défauts.

Il existe différents types de diffractomètres pour s'adapter à différents types d'échantillons. Les diffractomètres à poudre sont utilisés pour analyser des échantillons polycristallins, tandis que les diffractomètres à monocristal sont utilisés pour analyser des échantillons monocristallins.



Figure II. 7 : Diffractomètre à rayons X.

L'analyse de nos échantillons par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre multifonctionnel Rigaku Ultima IV équipé d'un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm).

Le logiciel HighScore a ensuite été utilisé pour l'identification des phases présentes et la détermination des paramètres cristallins des structures élaborées.

II.3. 2 Microscopie Électronique à Balayage

a. Principe Physique

La microscopie électronique à balayage (**Figure II. 7**) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisés et la surface d'un échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et les atomes de l'échantillon génère divers signaux, notamment des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X caractéristiques. Ces signaux fournissent des informations sur la topographie de la surface, la composition et d'autres propriétés de l'échantillon.

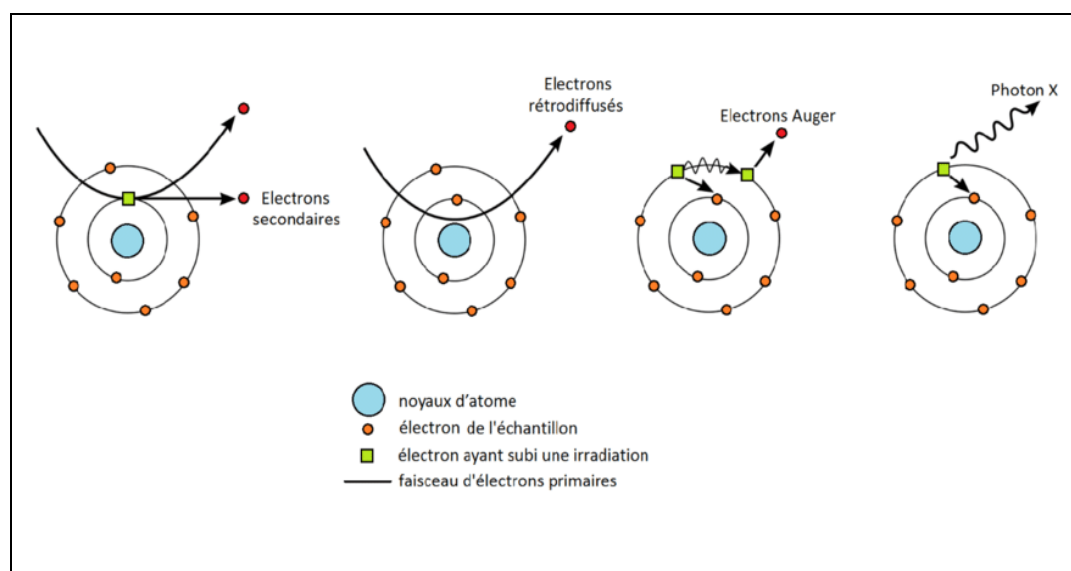


Figure II. 8: Différents types d'interaction rayonnement-matière.

b. Base Technologique

La microscopie électronique à balayage (MEB) exploite l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface d'un échantillon pour générer des images en haute résolution. Le microscope lui-même se compose de plusieurs éléments clés :

❖ Colonne d'électrons:

- Source d'électrons: génère un faisceau d'électrons de haute énergie.
- Lentilles: permettent de focaliser le faisceau d'électrons en un spot très fin (de l'ordre de quelques nanomètres) sur la surface de l'échantillon.
- Détecteurs: collectent les différents signaux émis par l'interaction entre les électrons et l'échantillon (électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger, etc.).

❖ Chambre à échantillon:

- Contient l'échantillon à analyser.
- Doit être maintenue sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les gaz résiduels.

❖ Système de contrôle:

- Permet de piloter le déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon.
- Contrôle également les différents détecteurs et l'acquisition des données.

Deux types de détecteurs principaux sont utilisés dans un microscope électronique à balayage :

- **Détecteur d'électrons secondaires:** Permet d'obtenir des informations topographiques sur la surface de l'échantillon, en s'appuyant sur la variation du rendement en électrons secondaires en fonction de la composition et de la topographie locale.
- **Détecteur d'électrons rétrodiffusés:** Offre des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon, car le contraste des images dépend du numéro atomique des éléments présents [35].

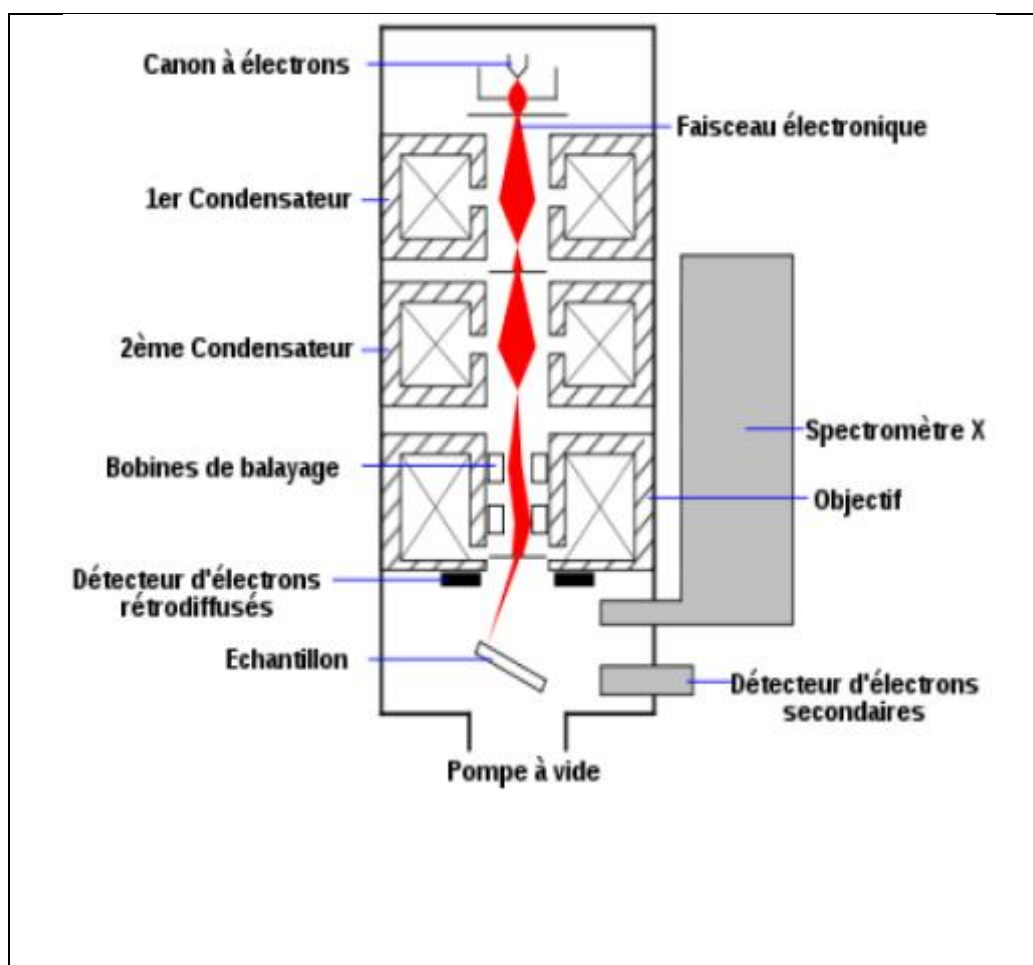


Figure II. 9: Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

L'analyse morphologique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage type Gemini SEM 300 ZEISS.

II.3. 3 Spectroscopie Ultraviolet-Visible

a. Principe Physique

La détermination des propriétés optiques est une étape cruciale dans la caractérisation des nanostructures. La spectroscopie UV-VIS s'avère être une technique analytique puissante pour l'étude de ces propriétés. Elle repose sur l'absorption des photons par les électrons du matériau, provoquant leur transition de l'état fondamental à un état excité, l'énergie nécessaire à ces transitions étant caractéristique de leur structure.

Plus précisément, l'énergie des photons UV-Vis correspond à la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie électroniques des molécules. Lorsque l'énergie d'un photon correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques, il est absorbé par la molécule et provoque la transition d'un électron d'un niveau à l'autre.

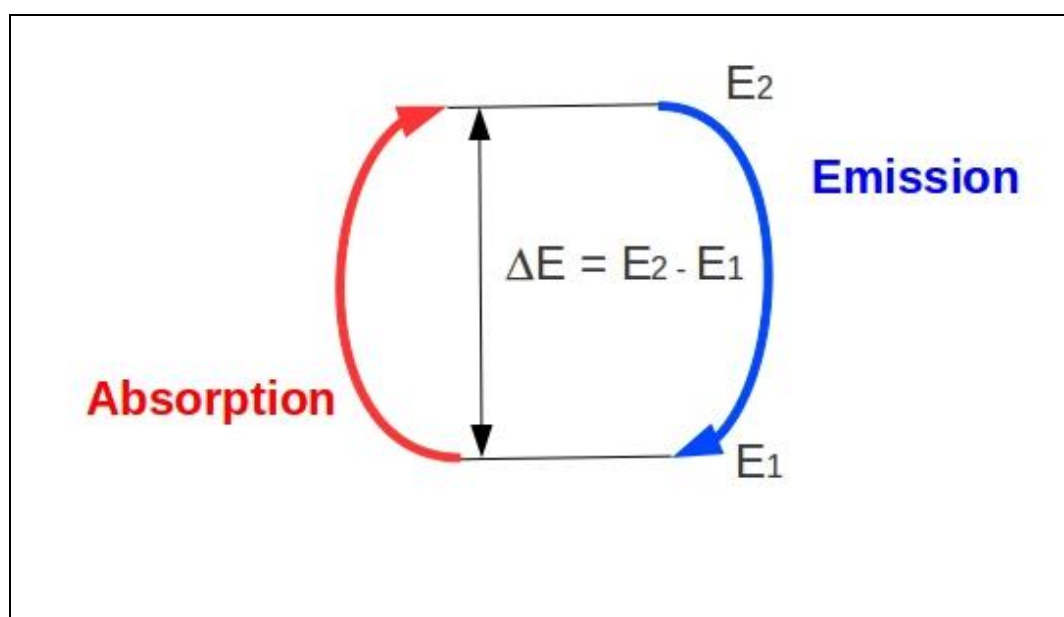


Figure II. 10: Lien entre l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électronique et les niveaux d'énergie atomiques

b. Base Technologique

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS est relativement simple (**Figure II. 11**). Un faisceau de lumière visible et/ou UV est d'abord séparé en ses différentes longueurs d'onde par un prisme ou un réseau de diffraction. Chaque faisceau monochromatique est ensuite divisé en deux faisceaux d'intensité égale par un demi-miroir : l'un traverse l'échantillon à analyser (faisceau d'échantillon), tandis que l'autre sert de référence (faisceau de référence). L'intensité des deux faisceaux est mesurée par des détecteurs électroniques et est comparée. Cette comparaison permet de tracer des courbes représentant la variation de la transmittance ou de l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-visible (200-800 nm) voire l'infrarouge lointain (800-2500 nm). L'exploitation de ces courbes permet d'extraire plusieurs informations importantes, telles que : l'énergie du gap (E_g), le coefficient d'absorption, et l'indice de réfraction [36].

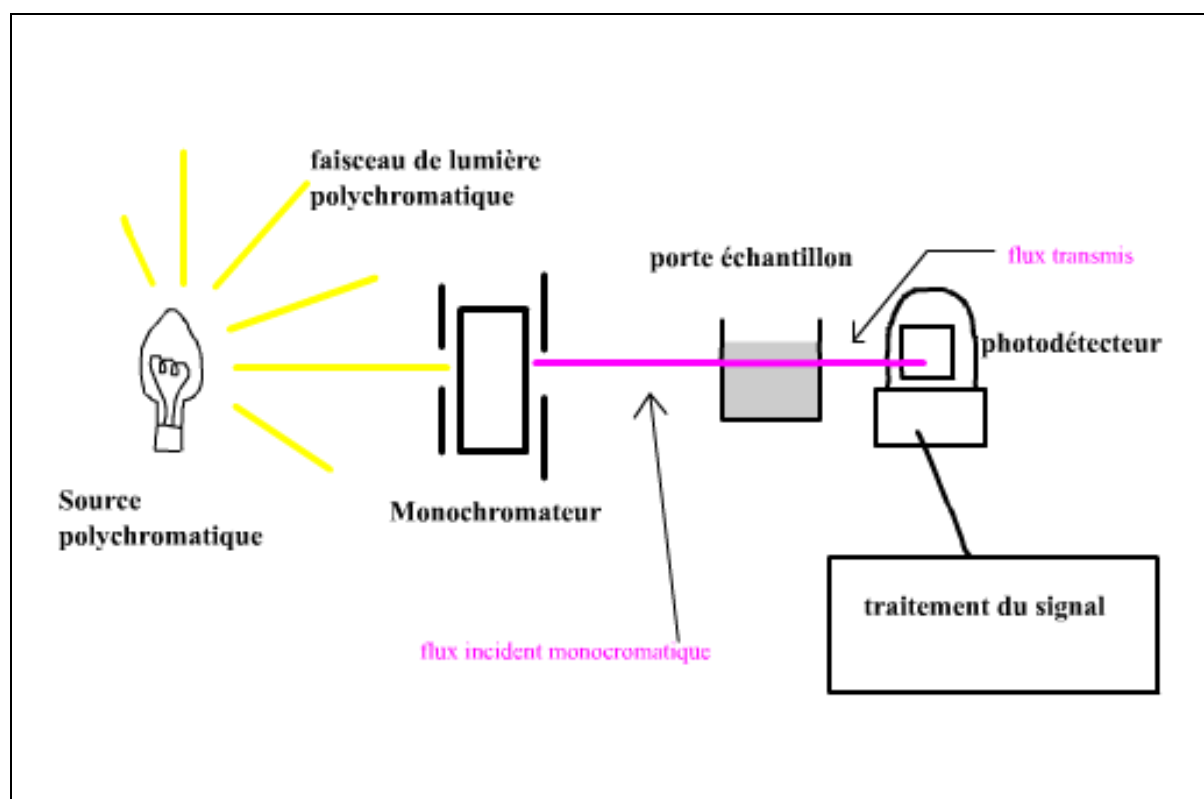


Figure II. 11: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.

L'analyse de nos échantillons par UV-Vis a été effectuée à l'aide spectrophotomètre UV-Vis type Agilent Carry 500 UV-Vis-NIR.

II.3. 4 Spectroscopie Raman

a. Principe Physique

La spectroscopie Raman s'avère être une technique d'analyse puissante et non destructive permettant d'obtenir des informations précieuses sur la composition et les caractéristiques des matériaux. Elle repose sur l'interaction de la lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon, induisant une diffusion inélastique de la lumière, appelée effet Raman.

Cette analyse permet de déterminer les différentes longueurs d'onde de la lumière diffusée, qui sont caractéristiques des vibrations moléculaires présentes dans l'échantillon. On distingue trois types de diffusion Raman (**Figure II. 12**) :

- **Diffusion Rayleigh élastique:** La lumière diffusée a la même longueur d'onde que la lumière incidente.

- **Diffusion Raman inélastique Stokes:** La lumière diffusée a une longueur d'onde plus grande que la lumière incidente.
- **Diffusion Raman inélastique anti-Stokes:** La lumière diffusée a une longueur d'onde plus petite que la lumière incidente [37].

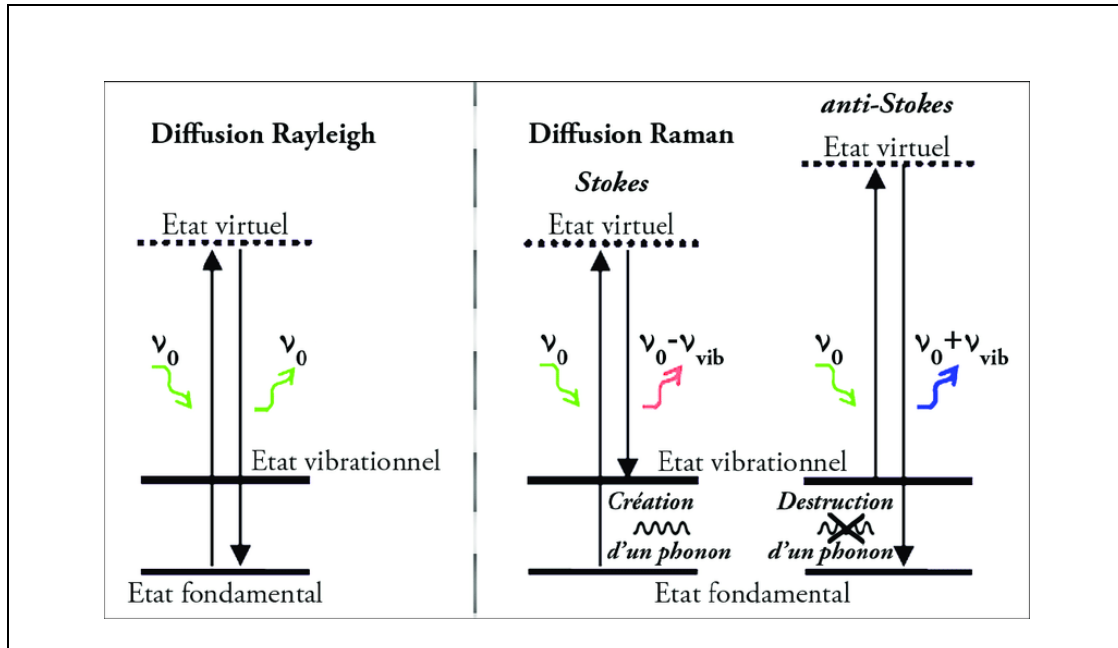


Figure II. 12: Représentation schématique des processus Stokes, anti-Stokes et Rayleigh.

b. Base Technologique

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique est focalisé sur l'échantillon à analyser. La lumière diffusée est ensuite collectée et analysée par un spectromètre.

Voici les étapes clés du processus Raman:

- **Illumination de l'échantillon:** Un faisceau laser monochromatique est dirigé vers l'échantillon à analyser.
- **Diffusion de la lumière:** La lumière incidente interagit avec les molécules de l'échantillon et une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions.
- **Détection de la lumière diffusée:** La lumière diffusée est collectée par un détecteur sensible.
- **Analyse du spectre Raman:** Le spectre Raman est obtenu en mesurant l'intensité de la lumière diffusée en fonction de sa fréquence [38].

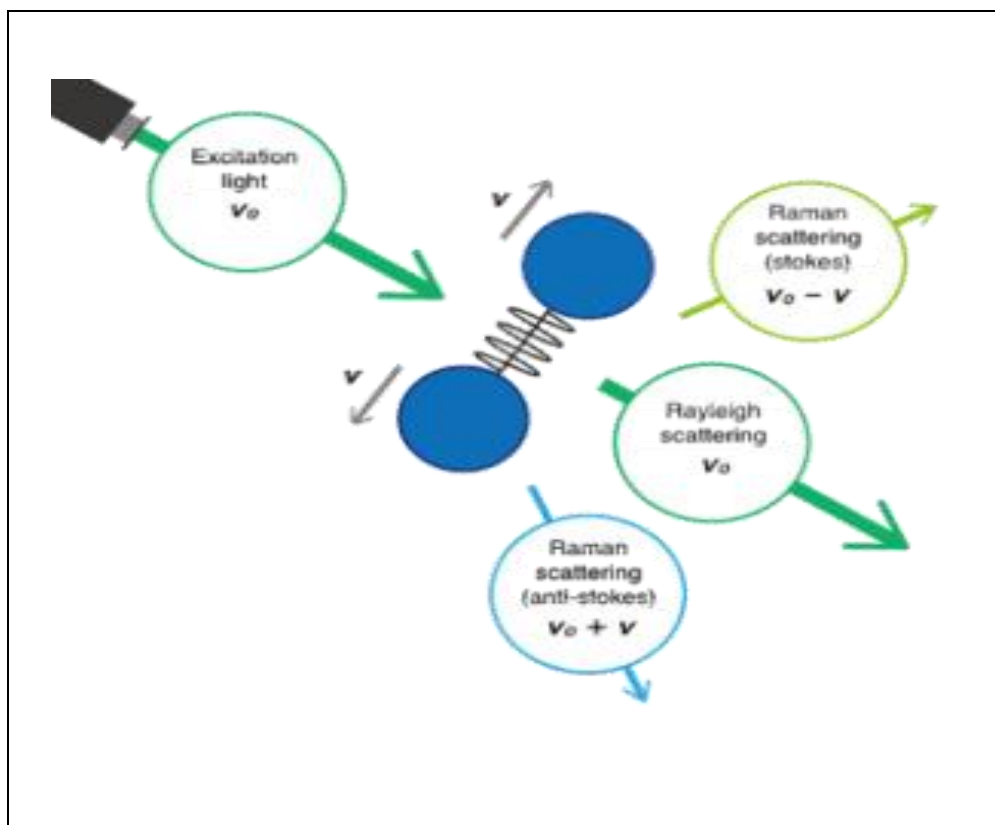


Figure II. 13: Schéma montrant le principe de la spectroscopie Raman.

Les spectres Raman, représentant l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde, offrent des informations sur [39] :

- **Composition chimique du matériau:** Identification des différents éléments et groupes fonctionnels présents.
- **Structure cristalline:** Détermination de la phase cristalline et de ses imperfections.
- **Propriétés électroniques:** Étude des niveaux d'énergie et des interactions électroniques.

L'analyse optique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un microscope Raman type DXR 455 nm laser de Thermo Scientific DXR.

Synthèse du Chapitre

La fonctionnalisation des nanostructures de ZnO offre des opportunités significatives pour l'avancement des applications en nanotechnologie. Ce chapitre met en évidence l'importance de cette fonctionnalisation dans l'exploitation des propriétés fonctionnelles des systèmes nanostructurés, en se concentrant notamment sur la croissance des nanofils de ZnO par la technique hydrothermale et la fonctionnalisation de l'oxyde de zinc avec des nanoparticules d'argent via une méthode innovante basée sur l'irradiation par rayonnement UVc.

La caractérisation des échantillons élaborés dans le cadre de cette étude a été réalisée par différentes techniques d'analyse physico-chimique, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie Raman. Les principes physiques et technologiques de ces techniques expérimentales ont été particulièrement mis en évidence dans une dernière partie de ce chapitre offrant ainsi une compréhension approfondie des propriétés microstructurales et optiques des nanostructures fonctionnalisées. Ces caractérisations ont été réalisées en collaboration avec

References

- [1] D. Marin *et al.*, « Magnetic functionalization of ZnO nanoparticles surfaces via optically generated methyl radicals », *J. Chem. Phys.*, vol. 158, n° 18, p. 184704, mai 2023, doi: 10.1063/5.0152015.
- [2] W. K. Tan, T. Ito, G. Kawamura, H. Muto, Z. Lockman, et A. Matsuda, « Controlled facile fabrication of plasmonic enhanced Au-decorated ZnO nanowire arrays dye-sensitized solar cells », *Mater. Today Commun.*, vol. 13, p. 354-358, 2017.
- [3] B. Slimi, I. Ben Assaker, A. Kriaa, B. Marí, et R. Chtourou, « One-step electrodeposition of Ag-decorated ZnO nanowires », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, p. 1253-1261, 2017.
- [4] E. Espid, B. Adeli, et F. Taghipour, « Enhanced gas sensing performance of photo-activated, Pt-decorated, single-crystal ZnO nanowires », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 5, p. H3223, 2019.
- [5] X. Chen *et al.*, « Bimetallic Au/Pd nanoparticles decorated ZnO nanowires for NO₂ detection », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 289, p. 160-168, 2019.
- [6] G. Jayalakshmi et K. Saravanan, « High-performance UV surface photodetector based on plasmonic Ni nanoparticles-decorated hexagonal-faceted ZnO nanorod arrays architecture », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, p. 5710-5720, 2020.
- [7] S. Arunkumar *et al.*, « Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 243, p. 990-1001, 2017.
- [8] C. Talodthaisong *et al.*, « The Decoration of ZnO Nanoparticles by Gamma Aminobutyric Acid, Curcumin Derivative and Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Antibacterial Evaluation », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 2, p. 442, févr. 2021, doi: 10.3390/nano11020442.
- [9] P. Jadhav *et al.*, « Green AgNPs decorated ZnO nanocomposites for dye degradation and antimicrobial applications », *Eng. Sci.*, vol. 12, p. 79-94, 2020.
- [10] Y. Guo, X. Fu, R. Liu, M. Chu, et W. Tian, « Efficient green photocatalyst of Ag/ZnO nanoparticles for methylene blue photodegradation », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, p. 1-13, 2022.

- [11] Y.-C. Wang, Y. Liu, E. K. Tanyi, B. Wu, A. Kannegulla, et L.-J. Cheng, « Large-Area Silver Nanodimple Arrays for Ultrasensitive Molecular Beacon-Based DNA Sensing », in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Washington, DC: Optica Publishing Group, 2020, p. ATh4K.1. doi: 10.1364/CLEO_AT.2020.ATh4K.1.
- [12] Y. Peng *et al.*, « Silver nanoparticles induce cytotoxicity by releasing Ag⁺ from the lysosome and increasing lysosomal membrane permeability », In Review, preprint, mai 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-2938573/v1.
- [13] I. Krzyżewska, J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, J. Czupioł, et P. Antoszczyszyn-Szpicka, « Inorganic nanomaterials in the aquatic environment: behavior, toxicity, and interaction with environmental elements », *Arch. Environ. Prot.*, vol. 42, n° 1, p. 87-101, mars 2016, doi: 10.1515/aep-2016-0011.
- [14] N. C. Mueller et B. Nowack, « Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 12, p. 4447-4453, juin 2008, doi: 10.1021/es7029637.
- [15] J. Cui, « Silver Nanomaterials Applied in the Field of Diagnosis and Treatment », *Theor. Nat. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 101-109, avr. 2023, doi: 10.54254/2753-8818/4/20220530.
- [16] S. Shaheen, « SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES, MULTIFUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATIONS IN BIOMEDICINE AND ENVIRONMENT », *Pak. J. Sci.*, vol. 71, n° 2, janv. 2023, doi: 10.57041/pjs.v71i2.277.
- [17] P. Sakilam et M. S. Reddy, « An Overview on Synthesis, Characterization and Applications of Silver Nanoparticles », *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 79, n° 2, avr. 2023, doi: 10.47583/ijpsrr.2023.v79i02.010.
- [18] D. Moreno *et al.*, « Comparison of the Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles and a Multifunctional Antimicrobial Peptide on Titanium Surface », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, n° 11, p. 9739, juin 2023, doi: 10.3390/ijms24119739.
- [19] A. P. G. B. Azevedo, N. Müller, et C. Sant'Anna, « Applications of Silver Nanoparticles in Patent Research », *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 18, n° 2, p. 291-303, juin 2024, doi: 10.2174/1872210517666230427155921.

- [20] O. Yamamoto, K. Nakakoshi, T. Sasamoto, H. Nakagawa, et K. Miura, « Adsorption and growth inhibition of bacteria on carbon materials containing zinc oxide », *Carbon*, vol. 39, n° 11, p. 1643-1651, 2001.
- [21] F. Zeng, C. Hou, S. Wu, X. Liu, Z. Tong, et S. Yu, « Silver nanoparticles directly formed on natural macroporous matrix and their anti-microbial activities », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 5, p. 055605, 2007.
- [22] N. K. Zeidan, N. M. Enany, G. G. Mohamed, et E. S. Marzouk, « The antibacterial effect of silver , zinc - oxide and combination of silver / zinc oxide nanoparticles coating of orthodontic brackets (an in vitro study) », *BMC Oral Health*, p. 1-14, 2022, doi: 10.1186/s12903-022-02263-6.
- [23] J. Y. Park, D. J. Lee, et S. S. Kim, « Size control of ZnO nanorod arrays grown by metalorganic chemical vapour deposition », *Nanotechnology*, vol. 16, n° 10, p. 2044, 2005.
- [24] Y. Heo *et al.*, « Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 16, p. 3046-3048, 2002.
- [25] M. Willander *et al.*, « Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 33, p. 332001, 2009.
- [26] S. D. Raut, S. K. Gore, et R. S. Mane, « Hydrothermal method for metal oxide nanostructures », in *Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2023, p. 109-124. doi: 10.1016/B978-0-12-824353-4.00010-5.
- [27] V. S. Tripathi, « Hydrothermal Method for Synthesis of Materials », in *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*, A. K. Tyagi et R. S. Ningthoujam, Éd., in Indian Institute of Metals Series. , Singapore: Springer Singapore, 2021, p. 131-152. doi: 10.1007/978-981-16-1807-9_5.
- [28] S. Majumder, « Nanostructured Thin Films by Hydrothermal Method », in *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*, Springer, 2023, p. 305-345.

- [29] L. L. Radulovic et Z. W. Wojcinski, « PTFE (Polytetrafluoroethylene; Teflon®) », in *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, p. 1133-1136. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00970-2.
- [30] V. Cardoso, D. Correia, C. Ribeiro, M. Fernandes, et S. Lanceros-Méndez, « Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advanced Biomedical Applications », *Polymers*, vol. 10, n° 2, p. 161, févr. 2018, doi: 10.3390/polym10020161.
- [31] F. D. C. Gómez Torres *et al.*, « Sol-gel/hydrothermal synthesis of well-aligned ZnO nanorods », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 62, n° 4, p. 348-356, juill. 2023, doi: 10.1016/j.bsecv.2022.05.004.
- [32] N. A. Alshehri, A. R. Lewis, C. Pleydell-Pearce, et T. G. G. Maffei, « Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications », *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, n° 5, p. 538-545, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2017.09.004.
- [33] H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen, et Y. Qian, « Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, n° 1, p. 58-62, 2007.
- [34] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, et G. S. Patience, « Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, n° 6, p. 1255-1266, juin 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [35] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, et D. Joy, « Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM) », in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, W. Zhou et Z. L. Wang, Éd., New York, NY: Springer New York, 2006, p. 1-40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [36] M. Picollo, M. Aceto, et T. Vitorino, « UV-Vis spectroscopy », *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, n° 4, p. 20180008, mars 2019, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [37] A. V. A. Guimarães, M. F. Santos, A. Jorio, et C. H. Monken, « Stokes-anti-Stokes light-scattering process: A photon-wave-function approach », *Phys. Rev. A*, vol. 102, n° 3, p. 033719, sept. 2020, doi: 10.1103/PhysRevA.102.033719.
- [38] D. Cialla-May, M. Schmitt, et J. Popp, « Theoretical principles of Raman spectroscopy », *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, n° 6, mai 2019, doi: 10.1515/psr-2017-0040.

- [39] J. Moon, M. Li, A. J. Ramirez-Cuesta, et Z. Wu, « Raman Spectroscopy », in *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*, I. E. Wachs et M. A. Bañares, Éd., in Springer Handbooks. , Cham: Springer International Publishing, 2023, p. 75-110. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_4.

Chapitre III :

**Étude des Propriétés Microstructurales
Et Optiques Des Nanofils De ZnO**

Ce chapitre se concentre sur une analyse approfondie des propriétés microstructurales et optiques des nanofils de ZnO, élaborés par la méthode hydrothermale. Cette étude vise à offrir une compréhension approfondie des caractéristiques structurales et optiques essentielles de ces nanofils, lesquelles sont cruciales pour leur utilisation potentielle dans divers domaines d'application, en particulier dans les secteurs thérapeutiques et biologiques.

En examinant de près la microstructure, la morphologie et les propriétés optiques des nanofils de ZnO, cette recherche aspire à fournir des données pertinentes pour éclairer les futures applications de ces matériaux dans des contextes biomédicaux et thérapeutiques.

III.1 Étude des Propriétés Microstructurales des Nanofils Élaborés de ZnO

III.1.1 Structure Cristalline des Nanofils de ZnO Élaborés

Les diffractogrammes de rayons X présentés dans la **Figure III.1** fournissent des informations cruciales sur la structure cristalline de l'oxyde de zinc synthétisé. Les plans de diffraction, observés dans la plage angulaire entre $2\theta = 20^\circ$ et 90° et identifiés à l'aide des fichiers JCPDS, confirment la présence de la phase würtzite hexagonale du ZnO. L'absence de pics supplémentaires, dans cette structure, indique la haute pureté de l'échantillon. De plus, les pics intenses et étroits observés révèlent un haut degré de cristallinité des nanofils synthétisés. Cette cristallinité élevée est essentielle pour garantir des propriétés physiques et optiques optimales des nanofils de ZnO. Ainsi, ces résultats structuraux confirment la qualité et la pureté des échantillons synthétisés, renforçant ainsi leur pertinence pour des applications potentielles dans divers domaines technologiques et biologiques.

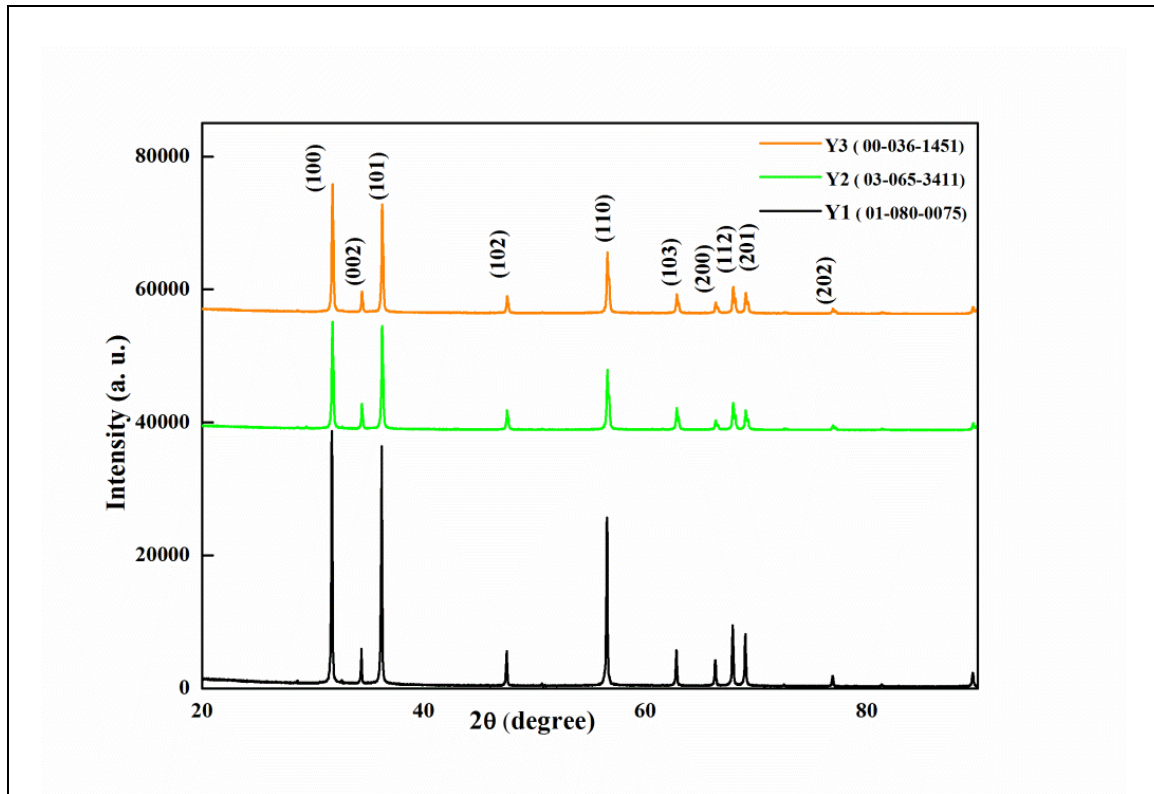


Figure III. 1 : Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO pur[1].

Les paramètres cristallins de la phase würtzite hexagonale de l'oxyde de zinc ont été calculés pour les plans (100), (002), (110) et (200) en utilisant les équations de géométrie du réseau suivantes, [2]. Le **Tableau III. 1** résume les différents paramètres cristallographiques de la phase würtzite à savoir, la distance interréticulaire (d), les paramètres du réseau a, c, et le volume V[1].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} + \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. III.1})$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{Eq. III.2})$$

Tableau III. 1: Paramètres structuraux de l'oxyde de zinc.

Echantillon	Paramètres Structuraux		Volume V(Å) ³	Distance Interréticulaire	
	a (Å)	c (Å)		d(100) (Å)	d(101) (Å)
Y ₁	3.253175	5.21234	47.77255	2.81863	2.47903
Y ₂	3.250420	5.20672	47.64023	2.81481	2.47621
Y ₃	3.250618	5.20758	47.65391	2.81514	2.47658

III.1.2 Analyse du Profil des Pics de Rayons X

L'analyse du profil des pics de rayons X (XPPA ; X-ray peak profile analysis) est une technique avancée utilisée pour examiner et quantifier la structure cristalline des matériaux avec une grande précision. Dans le cadre de notre étude, cette méthode a été employée pour déterminer les propriétés microstructurales des nanofils de ZnO. En particulier, l'analyse des pics de diffraction permet de caractériser plusieurs paramètres clés, tels que la taille des cristallites (D), la contrainte résiduelle du réseau (ϵ) et la densité d'énergie de déformation due aux dislocations, [3]. Ces paramètres fournissent des informations précieuses sur la qualité cristalline des nanofils élaborés.

L'élargissement instrumental est un facteur inhérent à la technique de diffraction des rayons X qui affecte la largeur des pics de diffraction. Il est important de le corriger pour obtenir des mesures précises de la largeur des pics et de la structure cristalline du matériau. Dans ce contexte l'Équation III.3 permet de calculer l'élargissement instrumental corrigé (β_{hkl}) pour chaque pic de diffraction de ZnO. Par conséquent, la taille moyenne des cristallites de ZnO a été calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer (Équation III.4), [4].

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl}^2)_{\text{measured}} - (\beta_{hkl}^2)_{\text{instrumental}}]^{1/2} \quad (\text{Eq. III.3})$$

$$D_{\text{avg}} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (\text{Eq. III.4})$$

- D est la taille moyenne des cristallites (en nm).
- K est un facteur de forme (environ 0,9).
- λ est la longueur d'onde du rayonnement X (en nm).
- β est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en radians).
- θ est l'angle de diffraction (en degrés).

En outre, l'analyse de l'intensité des pics de diffraction de ZnO permet de déduire des informations sur l'orientation des nanofils. Dans notre cas, les pics (100) et (101) sont plus intenses par rapport au pic (002). Cette observation est similaire aux résultats trouvés par K. Raj *et al.*, [5], et ceux de G. Padmalaya *et al.*, [6], ce qui suggère une orientation préférentielle des nanofils dans le plan (100). Autrement dit que les nanofils de ZnO ne s'alignent pas nécessairement le long de l'axe c .

III.1.3 Approche de Williamson-Hall

L'approche de Williamson et Hall (W-H) permet de déconvoluer l'élargissement des pics de diffraction (β_{hkl}) en deux composantes distinctes comme le montre **Équation III.5**, [7]:

$$\beta_{hkl} = \beta_S + \beta_D \quad (\text{Eq. III.5})$$

- β_S : Liée à la taille des nanocristaux, elle est généralement estimée par l'équation de Debye-Scherrer.
- β_D : Représentant la contrainte interne, elle est étudiée par l'analyse de l'évolution de β_{hkl} en fonction de l'angle de diffraction.

Cette approche revêt un intérêt majeur dans la caractérisation des nanocristaux, car elle permet d'extraire des informations précises sur deux aspects cruciaux de leur structure : la taille des nanocristaux et la contrainte interne.

a. Modèle de Déformation Uniforme

Le modèle de déformation uniforme (MDU) est un modèle théorique utilisé pour analyser l'élargissement des pics de diffraction pour les matériaux nanostructurés. Il repose sur l'hypothèse d'un cristal isotrope, ce qui signifie que les propriétés matérielles sont identiques dans toutes les directions. Dans ce modèle, l'élargissement des pics de diffraction est attribué à la présence des contraintes résiduelles (ε) dans le cristal. Ces défauts perturbent la structure cristalline et augmentent la largeur des pics. De plus, l'MDU suppose que la déformation intrinsèque du matériau génère une contrainte uniforme dans toutes les directions cristallographiques, [8].

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (\text{Eq. III.6})$$

Il est important de noter que ce modèle simplifié, présente des limitations et ne convient pas à tous les types de nanostructures.

Selon l'**Équation III.4** et l'**Équation III.6**, β_{hkl} pourrait être donné par :

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \varepsilon \times 4 \tan \theta \quad (\text{Eq. III.7})$$

La réorganisation de l'Équation III.7 donne :

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \varepsilon \times 4\sin\theta \quad (\text{Eq. III.8})$$

L'analyse de la droite d'ajustement entre $\beta_{hkl}\cos\theta$ et $4\sin\theta$ permet d'extraire les paramètres D et ε , correspondant respectivement à l'intersection avec l'axe des ordonnées, et à la pente de la courbe. L'analyse des données ajustées par un modèle MDU, montre que les tailles moyennes des cristallites pour les échantillons Y1, Y2 et Y3 sont respectivement de 65,07 nm, 54,56 nm et 59,74 nm. Ces résultats sont représentés dans le **Tableau III. 2** et illustrés graphiquement dans **Figure III.2** offrant ainsi, une vue d'ensemble des caractéristiques de taille pour tous les échantillons élaborés.

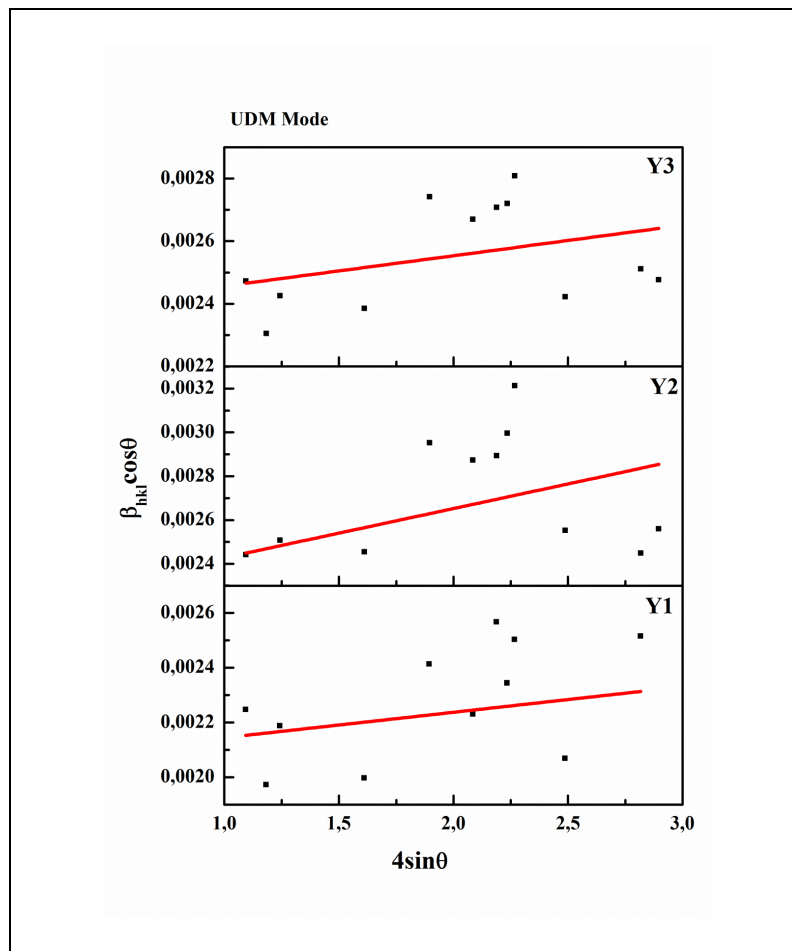


Figure III. 2 : Tracés de W-H ajustés par le modèle MDU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) [1].

b. Modèle de Déformation sous Contrainte Uniforme

Étant donné que les hypothèses d'isotropie et d'homogénéité ne sont pas toujours vérifiées, le modèle de déformation sous contrainte uniforme (MDCU) adopte une approche anisotrope du module d'élasticité. Dans ce contexte, la loi de Hooke stipule une proportionnalité linéaire entre la contrainte et la déformation, exprimée par l'équation $\sigma = Y\varepsilon$, où σ représente la contrainte, Y , le module d'élasticité, et ε , la déformation. Cette approximation est valide pour des déformations suffisamment petites, dans lesquelles le matériau conserve son comportement élastique et linéaire.

- σ : est le stress du cristal.
- ε : est la contrainte interne.
- Y : est le module de Young.

Selon cette relation, $\sigma = Y\varepsilon$, l'équation de W-H devient :

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \frac{4\sigma\sin\theta}{Y_{hkl}} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Pour les cristaux de structure hexagonale, une relation de proportionnalité existe entre le paramètre Y_{hkl} et les constantes élastiques S_{ij} . Cette relation permet d'établir un lien entre les propriétés structurales et les propriétés élastiques du matériau.

$$Y_{hkl} = \frac{\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2\right)}{S_{11}\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}\right)^2 + S_{33}\left(\frac{al}{c}\right)^4 + (2S_{13} + S_{44})\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}\right)\left(\frac{al}{c}\right)^2} \quad (\text{Eq. III.10})$$

S_{11} , S_{13} , S_{33} , et S_{44} sont les constantes élastiques de la phase cristalline ZnO, et leurs valeurs sont données respectivement, 7.858×10^{-12} , -2.206×10^{-12} , 6.940×10^{-12} et $23.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$, [9].

Les valeurs estimées de D et ε pour chaque échantillon ont été obtenues en analysant l'intersection avec O_y et la pente de l'ajustement linéaire de $\beta_{hkl}\cos\theta$ contre $\frac{4\sigma\sin\theta}{Y_{hkl}}$, [24]. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau III. 2** et la **Figure III. 3**.

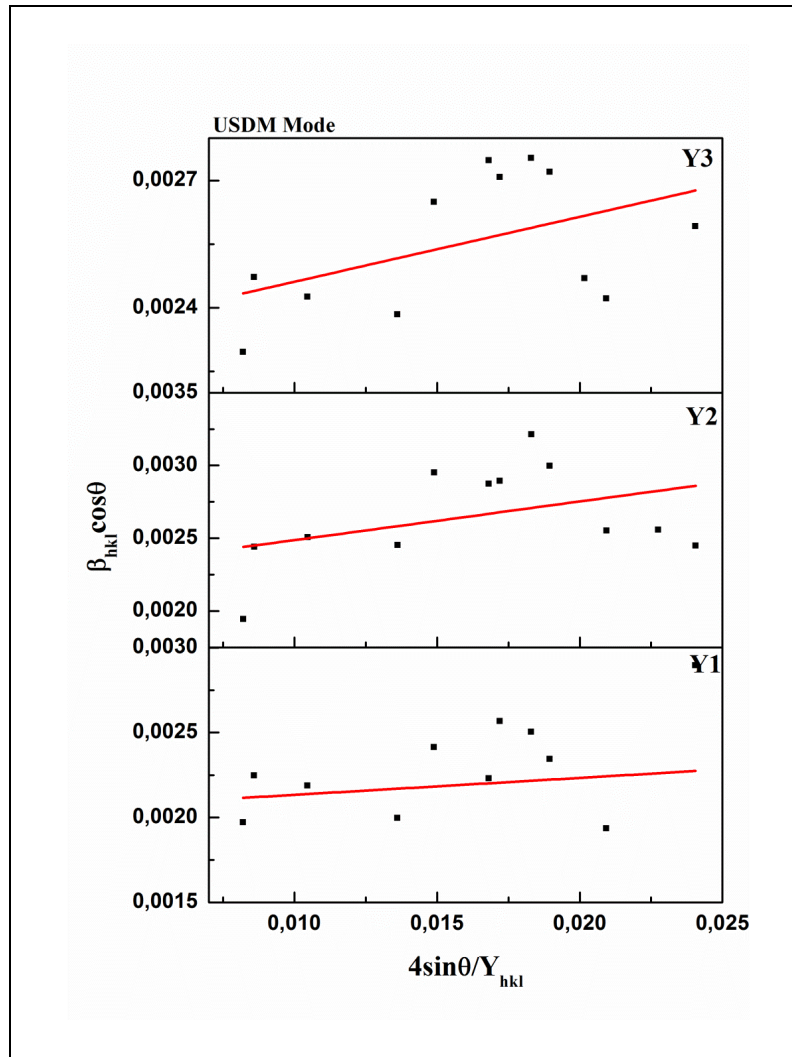


Figure III. 3 : Tracés de W-H ajustés par le modèle MDCU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) [1].

c. Modèle de Densité d'Énergie de Déformation Uniforme

Le modèle densité d'énergie de déformation uniforme (MDEDU) adopte également une approche anisotrope. En effet, il remet en question la validité de la relation linéaire contrainte-déformation et suppose que la déformation anisotrope du réseau cristallin, induite par la densité d'énergie de déformation (u_{ed}), est uniforme dans toutes les directions cristallographiques.

En tenant compte de cette dernière approche, l'équation III.8 est donc réécrite en utilisant $u_{ed} = (\epsilon^2 Y_{hkl})/2$, de sorte que [10]:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \left(4\sin\theta \left(\frac{2u_{ed}}{Y_{hkl}}\right)^{0,5}\right) \quad (\text{Eq.III.11})$$

En traçant $\beta_{hkl}\cos\theta$ par rapport à $4\sin\theta \left(\frac{2}{Y_{hkl}}\right)^{0,5}$, l'interception avec l'axe Oy donne la taille des cristallites (D). La densité d'énergie anisotrope (u_{ed}) est donc estimée à partir de la pente de l'ajustement linéaire aux données. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau III. 2** et la **Figure III. 4**.

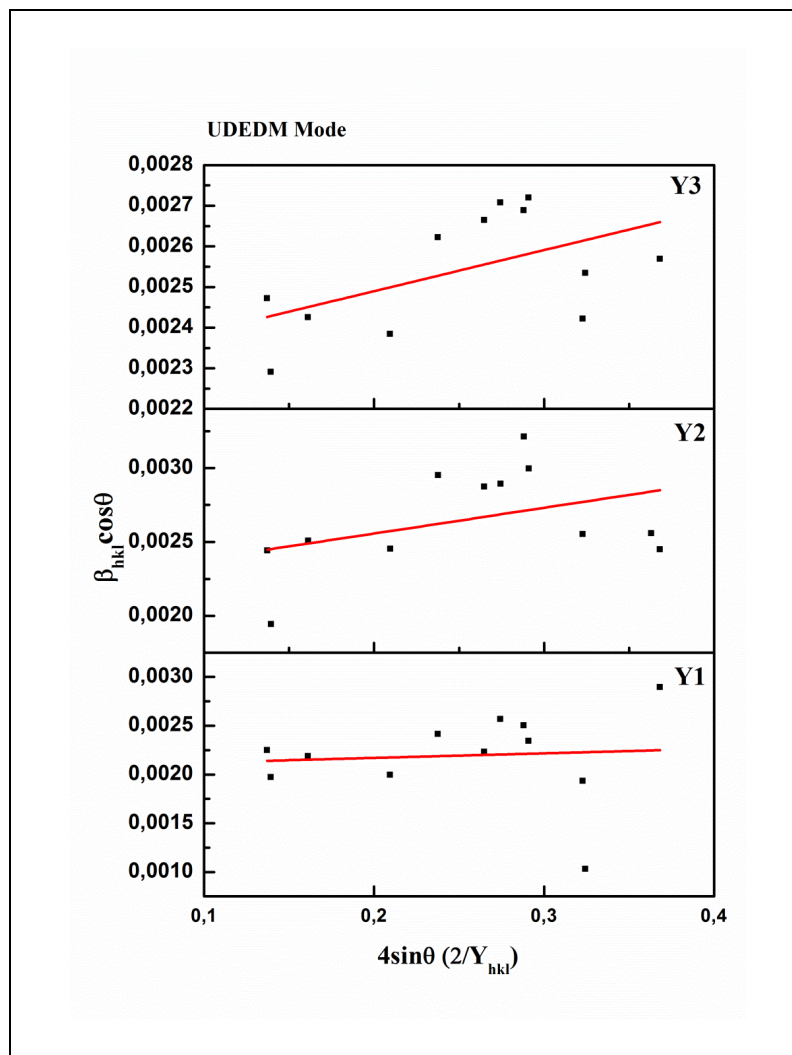


Figure III. 4 : Tracés de W-H ajustés par le modèle MDEDU des nanostructures élaborées de ZnO (Y₁, Y₂ et Y₃) [1].

Tableau III. 2 : Présentation des différents paramètres cristallographiques réalisés par l'estimation de Debye-Scherrer et Williamson-Hall.

Echantillon	Debye-Scherrer	Williamson-Hall								
		MDU			MDCU			MDEDU		
		D (nm)	D (nm)	ϵ (no unit) $\times 10^{-4}$	D (nm)	ϵ (no unit) $\times 10^{-4}$	σ (MPa) $\times 10^{-3}$	D (nm)	ϵ (no unit) $\times 10^{-4}$	σ (MPa) $\times 10^{-3}$
Y ₁	48.98	65.05	0.338	68.27	0.784	9.98	66.63	0.589	7.50	2.21
Y ₂	39.04	54.56	0.862	53.72	0.616	7.85	54.14	0.736	9.37	3.45
Y ₃	40.16	59.74	1.2	61.05	1.40	17.92	61.32	1.46	18.66	13.7

L'analyse microstructurale révèle une corrélation négative entre la taille des cristallites (D) et la micro-contrainte (ϵ). Plus précisément, la diminution de la concentration de Na₂CO₃ dans Y₂ et la présence de CTAB dans Y₃, comparée à Y₁, ont entraîné une augmentation de la micro-contrainte et une diminution de la taille des cristallites. Cette étude a donc permis d'explorer l'influence du CTAB et de la concentration de Na₂CO₃ sur la taille moyenne des cristallites des nanofils de ZnO.

D'après P. Bindu *et al.* [11]. Les nanoparticules de tailles de cristallites plus petites présentent une micro-contrainte plus élevée. Cette observation met en évidence la nature polycristalline des nanocristaux de ZnO, caractérisée par la présence de multiples cristallites individuelles de tailles et d'orientations variées.

Il est à remarquer que les valeurs de contrainte présentées par chaque modèle ne sont pas identiques et dépendent de la quantité de défauts naturellement présents dans le matériau, notamment le zinc interstitiel (Zn_i) et les lacunes en oxygène (V_O). La présence de défauts de surface, en particulier les lacunes d'oxygène, constitue une caractéristique nécessaire qui amplifie la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS).

Ce mécanisme est principalement lié à la réponse antibactérienne du ZnO, comme l'ont démontré des études antérieures, [12], [13].

Il est intéressant de noter que l'utilisation des modèles MDU, MDCU et MDEDU pour estimer la taille moyenne des cristallites (D) conduit à des valeurs extrêmement similaires. Ce résultat suggère que l'intégration de la contrainte dans les différentes formules de la méthode de W-H n'a pas d'influence notable sur la valeur moyenne calculée. Malgré cette concordance, une légère différence est observée entre les tailles moyennes obtenues par l'équation de Debye-Scherrer et les équations de W-H. Cette divergence peut être attribuée à des méthodes de moyennement différentes appliquées à la distribution de taille des particules, [14].

Cependant, il a été noté que la taille moyenne des cristallites, déterminée successivement par les approches MDU, MDCU et MDEDU, présente une similitude considérable. Cela implique que l'introduction des contraintes sous diverses formes n'exerce pas d'influence significative sur la taille moyenne des cristallites, [10]. De plus, selon M. Ismail *et al.*, la nature isotrope des nanocristaux a été prouvée par la ressemblance remarquable des valeurs des paramètres dérivées des trois modèles, [15].

Il convient de noter que tailles moyennes des cristallites calculées à partir des équations de Debye-Scherrer et W-H montrent peu de disparité qui peut être attribuée à la dissemblance de la moyenne de distribution granulométrique, [14].

Une observation notable est la réduction de la taille des cristallites dans l'échantillon Y_2 comparée à Y_1 , suite à la diminution de la concentration de Na_2CO_3 . Ce résultat s'aligne avec les travaux de Alshihri *et al.*, [16], qui ont démontré que ce lien potentiel peut être attribué à l'alcalinisation du milieu réactionnelle induite par la présence de Na_2CO_3 .

III.2 Étude des Propriétés Morphologiques des Nanofils de ZnO Elaborés

Dans le cadre de notre travail de thèse, l'étude approfondie de la morphologie des nanostructures de ZnO revêt une importance capitale. La caractérisation approfondie de ces structures, réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), nous permet de comprendre rigoureusement les différentes morphologies, diamètres et longueurs des nanofils de ZnO synthétisés.

La, **Figure III.5** représente des clichés de microscopie électronique à balayage «MEB» des nanofils de ZnO sous forme de plusieurs échantillons (**a**: Y₁, **b**: Y₂ et **c**: Y₃).

Il est à remarquer que la formation de nanofils de ZnO, est caractérisée par une structure longue de nanofils, fine et allongée. La **Figure III.5 (a)** montre des nanofils de ZnO avec des diamètres non uniformes allant de 58 jusqu'à 276 nm pour l'échantillon Y₁. Cependant, l'ajout de 0,5 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) au système réactionnel permet d'observer une large gamme de diamètres allant de 36 jusqu'à 289 nm pour des nanofils de ZnO denses.

La présence de CTAB comme tensioactif semble avoir favorisé la formation de nanorubans d'un diamètre moyen de 340 nm, indiqués par des flèches jaunes sur la **Figure III.5 (c)**.

La quantité de minéralisateur Na₂CO₃ joue un rôle crucial dans le processus de croissance des nanofils de ZnO. En modifiant la concentration de Na₂CO₃ (7,5 g) dans la réaction de synthèse, nous avons observé des variations significatives dans la morphologie des nanostructures formées. Une augmentation de la quantité de Na₂CO₃ a conduit à la formation de nano-bâtonnets de ZnO avec un diamètre moyen de 220 nm et des cristallites de tailles très grandes et de formes irrégulières (**Figure III.5 (b)**). Cette observation suggère que le Na₂CO₃ agit en tant que minéralisateur, influençant la cinétique de croissance et la morphologie des nanostructures de ZnO. En ajustant la concentration de Na₂CO₃, il est possible de contrôler la vitesse de croissance des nanofils de ZnO, ainsi que leur taille et leur forme. Par conséquent, la quantité de Na₂CO₃ est un paramètre clé dans la synthèse des nanostructures de ZnO et offre une voie pour la manipulation contrôlée de leurs propriétés morphologiques et leur adaptation à des applications spécifiques.

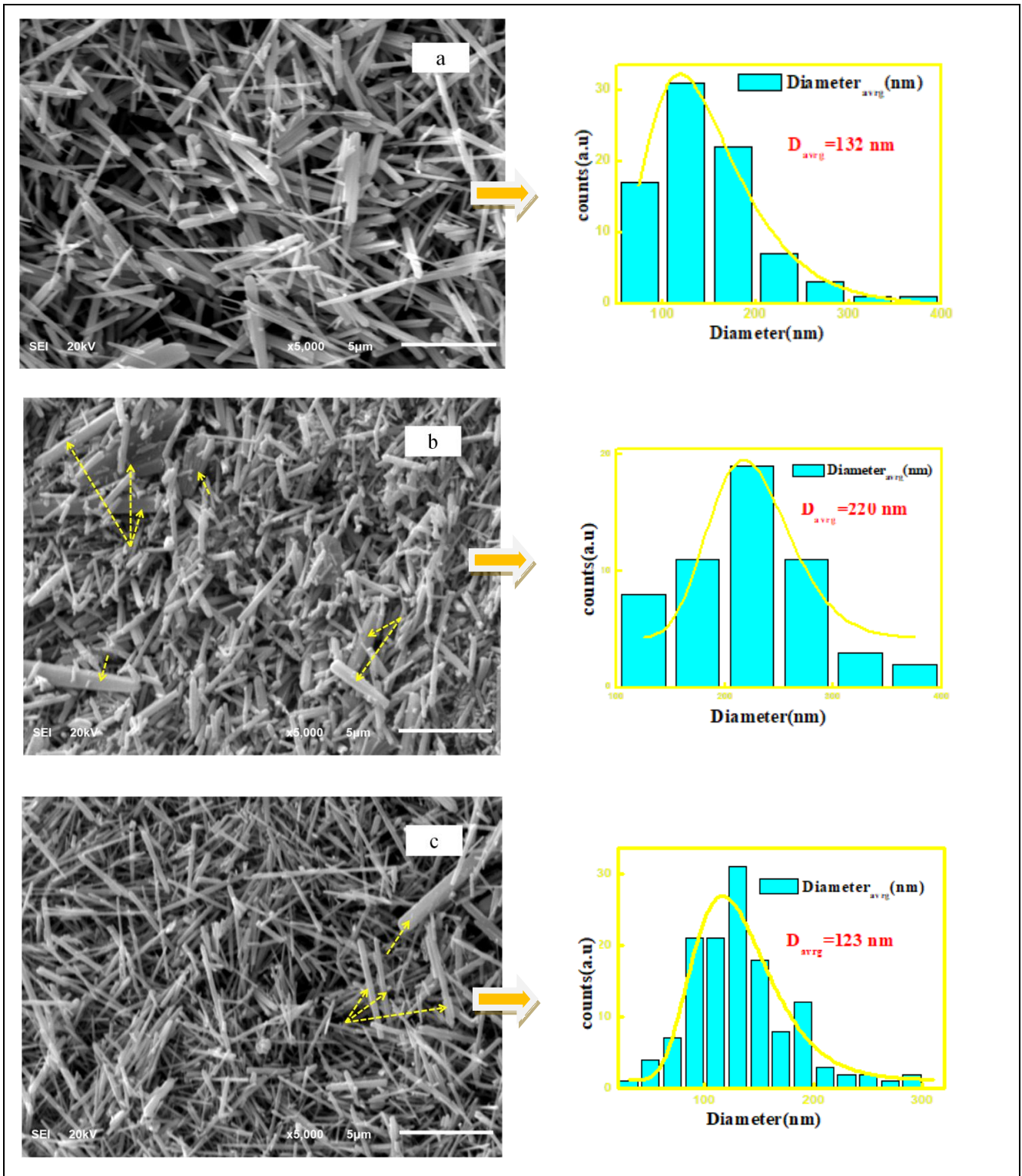


Figure III. 5 : Clichés de microscopie électronique à balayage «MEB» des nanofils de ZnO (a: Y_1 , b: Y_2 , et c: Y_3) et leurs histogrammes de distribution de diamètre moyen[1].

La caractéristique distincte des nanofils de ZnO, qui se traduit par un rapport hauteur/diamètre nettement supérieur à celui des nano-bâtonnets, revêt une importance significative pour leur potentiel d'activité antimicrobienne. Cette particularité confère aux nanofils une surface de contact accrue avec les agents pathogènes, favorisant ainsi une interaction plus efficace. En conséquence, les nanofils de ZnO peuvent potentiellement offrir une meilleure capacité à inhiber la croissance bactérienne ou fongique en raison de leur plus grande surface disponible pour l'interaction avec les microorganismes. Cette caractéristique structurelle unique motive leur sélection pour l'étude de leur activité antimicrobienne, car elle suggère un potentiel accru d'efficacité dans le contrôle des infections et la prévention de la croissance microbienne indésirable. Ainsi, le rapport hauteur/diamètre élevé des nanofils de ZnO représente un aspect crucial dans leur utilisation potentielle comme agents antimicrobiens et justifie leur sélection pour des études approfondies dans ce contexte.

III.3 Étude des Propriétés Optique des Nanofils Élaborés de ZnO

III.3.1 Analyse Optique par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, une technique d'analyse puissante et non destructive, se révèle particulièrement très efficace dans l'évaluation de la qualité cristalline des matériaux, notamment le ZnO. En explorant les interactions entre la lumière incidente et les vibrations moléculaires, cette méthode permet une caractérisation détaillée des structures cristallines, mettant en lumière les imperfections et les défauts présents dans le réseau cristallin. Pour le ZnO de type wurtzite hexagonal, appartenant au groupe d'espace de symétrie (P63 mc), la spectroscopie Raman offre un moyen efficace d'identifier les phonons optiques de centre de zone, fournissant ainsi des informations approfondies sur la symétrie et la dynamique du matériau.

En effet, conformément à la théorie des groupes, l'analyse Raman prédit l'existence de six phonons optiques de centre de zone actifs, permettant une caractérisation précise de la structure cristalline du ZnO et de ses propriétés physiques :

$$\Gamma_{\text{opt}} = 2(A_1 + B_1 + E_1 + E_2) \quad (\text{Eq.III.12})$$

Parmi ces modes, il existe des modes acoustiques (Γ_{acous}) et optiques (Γ_{opt}) :

$$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + E_1 \quad (\text{Eq.III.13})$$

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (\text{Eq.III.14})$$

Les modes Raman du ZnO würtzite, représentés par les symboles de groupe de symétrie B_1 , E_1 , E_2 et A_1 , correspondent aux différentes configurations de vibration des atomes dans la structure cristalline. Parmi ces modes, les modes E_1 et A_1 sont de nature polaire, ce qui signifie qu'ils impliquent un déplacement asymétrique des charges positives et négatives dans la structure cristalline. En revanche, les modes E_2 sont non polaires, ce qui signifie qu'ils impliquent un déplacement symétrique des charges.

Les modes E_2 se caractérisent par deux fréquences spécifiques, désignées comme E_2^{high} et E_2^{low} . Ces désignations indiquent respectivement les fréquences plus élevées et plus basses associées à ces modes de vibration. Ces fréquences correspondent aux énergies de vibration des liaisons chimiques spécifiques dans la structure cristalline du ZnO würtzite. En analysant ces fréquences dans le spectre Raman, on peut obtenir des informations détaillées sur la symétrie, la polarité et la dynamique des vibrations moléculaires dans le matériau étudié, [17].

L'analyse spectroscopique de nos échantillons, comme illustrée dans la **Figure III. 6**, met en évidence la présence de modes vibrationnels caractéristiques de la structure würtzite du ZnO. Cette identification est fondée sur la comparaison des fréquences observées avec les données rapportées dans la littérature, comme résumé dans le **Tableau III. 3**. Deux modes distincts et particulièrement intenses ont été identifiés. L'un de ces modes est le mode E_2^{low} , affichant une fréquence de 102 cm^{-1} , qui est attribué à la vibration du réseau d'oxyde de zinc. En revanche, l'autre mode, E_2^{high} , présentant une fréquence de 440 cm^{-1} , est associé à la bande caractéristique de la phase würtzite. Cette dernière est induite par les vibrations intenses des atomes d'oxygène, comme référé dans des sources antérieures, [18], [19].

Ces résultats confirment de manière vigoureuse la structure cristalline et la nature chimique spécifique de nos échantillons de ZnO würtzite, soulignant l'importance et la pertinence de la spectroscopie Raman dans la caractérisation de ce type de matériaux nanostructurés.

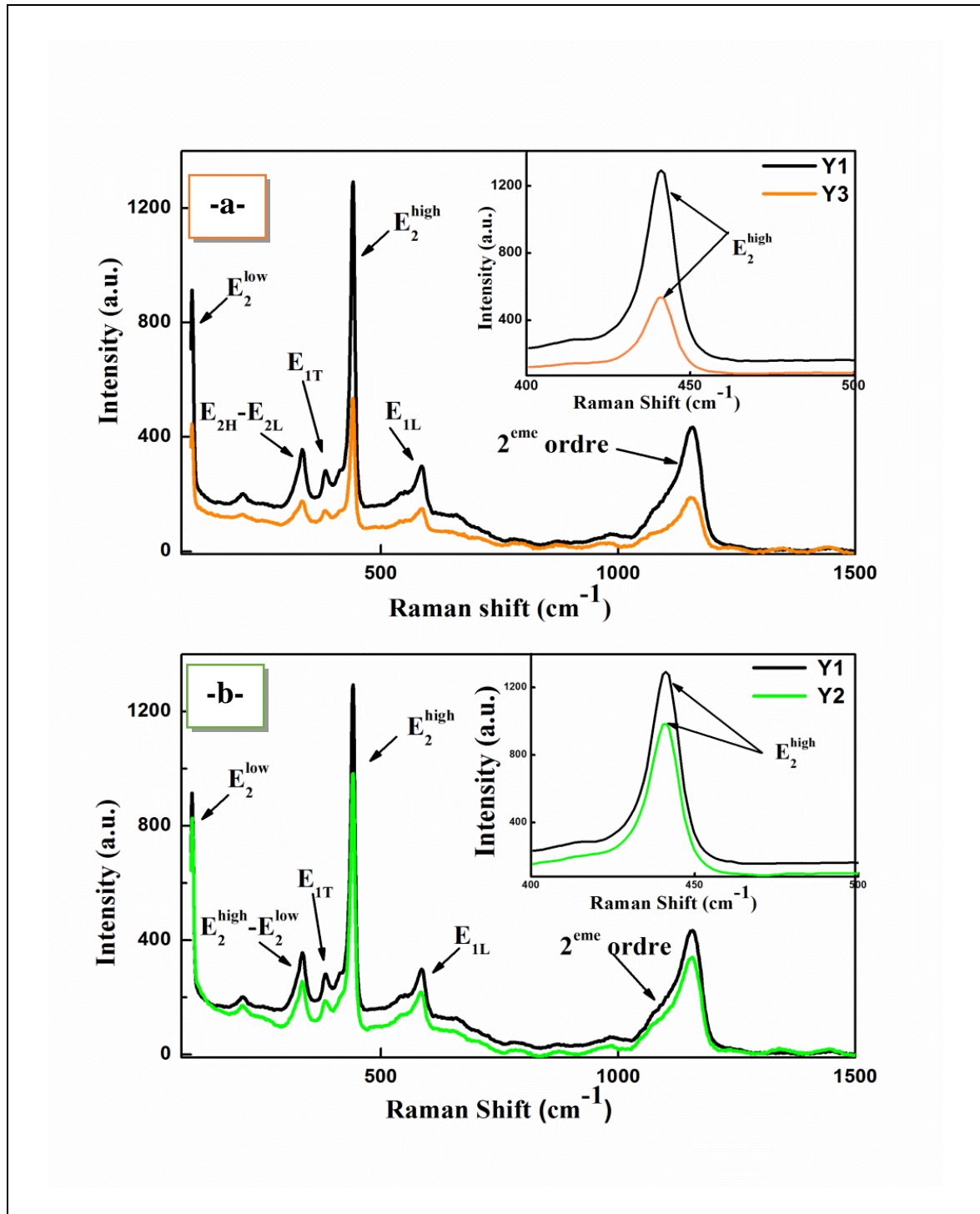


Figure III. 6 : Comparaison des spectres Raman des nanostructures de ZnO. (a) : échantillons Y₁ et Y₃ ; (b) : échantillons Y₁ et Y₂. [1]

Tableau III. 3 : Modes vibrationnels des nanostructures de ZnO élaborés.

Modes de vibration	Fréquences (cm ⁻¹)	
	Notre Travail	Références
E_2^{low}	102	101 [20]
$2TA/2E_2^{\text{low}}$	208	202 [20]
$E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$	334	333 [20]
$E_1(\text{TO})$	382	...
$A_1(\text{TO})$	383	380 [20]
	440	440 [21]
$E_1(\text{LO})$	584	584 [20]

La différence des intensités relatives au mode vibrationnel E_2^{high} observées entre les échantillons Y_1 et Y_2 peut être principalement attribuée à la différence de concentration de $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ dans leurs solutions respectives. Plus spécifiquement, la solution Y_2 présente une concentration de $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ notablement plus faible par rapport à celle de la solution Y_1 . Par conséquent, l'absence de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dans la solution Y_1 conduit à une augmentation significative de l'intensité du mode étudié, comme illustré dans la **Figure III. 6 (b)**.

Cette observation suggère que les nanofils de ZnO synthétisés sans CTAB exhibent un niveau de cristallinité particulièrement élevé. En effet, la présence réduite de $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ dans la solution Y_2 favorise probablement une croissance cristalline plus homogène et plus ordonnée des nanofils de ZnO, ce qui se traduit par une augmentation marquée de l'intensité du mode vibratoire examiné. Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif des conditions de synthèse sur la cristallinité et la structure des matériaux nanostructurés, soulignant l'importance de comprendre et de contrôler les paramètres de fabrication pour obtenir des produits finaux de haute qualité et de performance optimale.

La faible intensité observée du mode $E_1(\text{LO})$ à 584 cm^{-1} peut être attribuée à la présence de porteurs de charge libres ainsi qu'aux états de défauts interstitiels du zinc et aux lacunes d'oxygène, [20]. Les pics spectraux identifiés à 382 cm^{-1} et 383 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes phononiques $E_1(\text{LO})$ et $A_1(\text{LO})$.

Conformément aux règles de sélection Raman, l'apparition de ces modes TO est normalement interdite lorsque la direction de la lumière incidente est alignée avec l'axe c des nanofils et des nanotiges de ZnO, [21]. Ainsi, la présence de ces modes TO indique que les nanofils de ZnO ne sont pas orientés le long de l'axe c, ce qui est cohérent avec les observations de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (XRD).

Le mode vibrationnel observé à 334 cm^{-1} est attribué à la combinaison des modes $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, associés aux vibrations Zn-O. D'autre part, le mode observé à 208 cm^{-1} peut être attribué à $2TA/2E_2^{\text{low}}$. Les bandes spectrales observées dans la plage de 1027 cm^{-1} à 1229 cm^{-1} sont généralement associées aux modes de vibrations multi-phonons, [20]. Ces résultats fournissent des informations cruciales sur la nature structurale et les propriétés vibratoires des nanofils de ZnO, et leur interprétation contribue à une compréhension approfondie de la composition et de la dynamique de ce type de matériaux nanostructurés.

III.3.2 Analyse par Spectroscopie UV-visible

L'analyse UV-Vis réalisée à température ambiante a été employée pour déterminer l'énergie du gap de bande du ZnO. Les spectres d'absorption, présentés dans la **Figure III.7**, révèlent que tous les échantillons exhibent un bord d'absorbance caractéristique, plus prononcé dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm, avec des pics observés à 395 nm, 393 nm et 386 nm pour les échantillons Y_1 , Y_2 et Y_3 respectivement. Cependant, aucun pic supplémentaire n'a été détecté, ce qui confirme la bonne cristallinité des nanofils élaborés de ZnO.

Les pics d'absorbance observés résultent de transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction du matériau, [22]. Ces transitions sont essentielles pour déterminer les propriétés optiques et électroniques du ZnO, notamment l'énergie du gap de bande, qui peut être déduite de la longueur d'onde à laquelle le bord d'absorbance se produit. Cette approche offre ainsi un moyen efficace de caractériser la structure électronique du ZnO nanostructuré, ce qui est déterminant pour une variété d'applications, notamment en optoélectronique, en catalyse et biotechnologie.

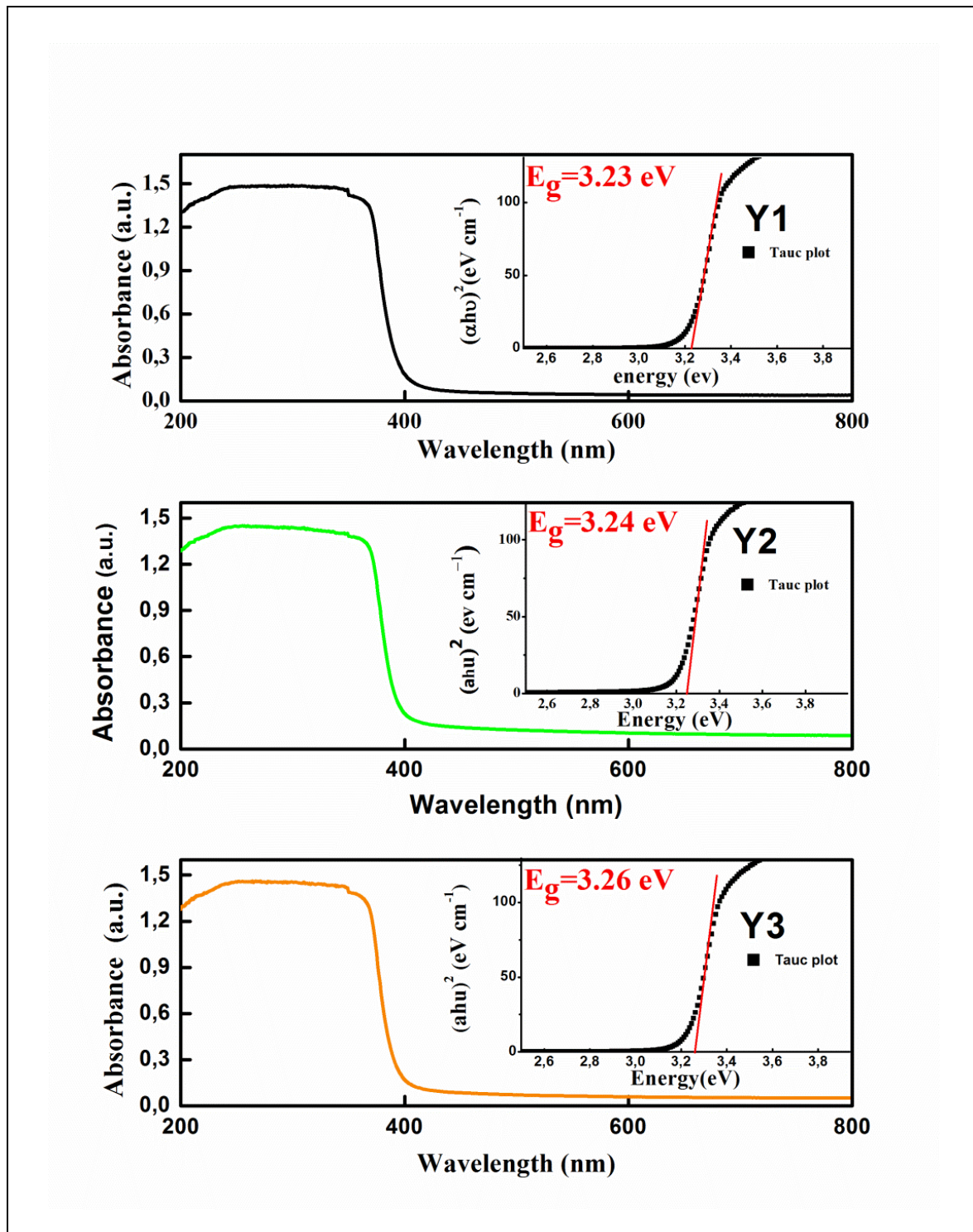


Figure III. 7 : Spectres d'Absorption des nanostructures ZnO [1].

a. Détermination de l'Énergie du Gap

Les énergies de gap de bande E_g des échantillons, Y_1 , Y_2 et Y_3 ont été déterminées respectivement à 3,23 eV, 3,24 eV et 3,26 eV. Cette détermination a été réalisée en utilisant la formule établie par Wood et Tauc, une méthode couramment employée pour estimer l'énergie du gap de bande dans les matériaux semi-conducteurs, [23], [24]. Pour ce faire, une extrapolation a été effectuée à partir de la partie linéaire de la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de différentes valeurs de $h\nu$, tel que illustré dans la **Figure III. 7** :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{0,5} \quad (\text{Eq.III.15})$$

Où,

- A : est une constante.
- α : est le coefficient d'absorption.
- $h\nu$: est l'énergie des photons.

L'énergie du gap de bande, définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, joue un rôle important dans la compréhension des propriétés optoélectroniques du matériau étudié. Ainsi, la détermination précise de cette énergie permet une évaluation approfondie des performances potentielles des nanofils élaborés.

L'analyse UV-Visible révèle une diminution de l'énergie de la bande interdite par rapport au ZnO massif, suggérant la présence des niveaux supplémentaires à l'intérieur de cette bande. Cette observation est attribuée aux défauts de réseau, et plus particulièrement à une augmentation de la largeur effective de la bande interdite optique causée par une contrainte graduelle liée à la réduction de la taille des cristallites, [18], [25]. Ce phénomène est confirmé par l'analyse XRD.

Cette constatation indique une modification significative des propriétés électroniques du ZnO à l'échelle nanométrique, attribuable à la présence de défauts de réseau et à une diminution de la taille des cristallites. La diminution de l'énergie de la bande interdite, ainsi que l'élargissement correspondant de cette bande, peuvent avoir des implications importantes pour les performances et les applications nanofils élaborés de ZnO.

b. Détermination de l'Énergie Urbach

L'énergie d'Urbach (E_u) est généralement attribuée à l'influence de la courbure de la bande de conduction, induite par l'inclusion des imperfections de réseau. Cette énergie représente la distribution des états électroniques près du bord de la bande interdite, ce qui peut être le résultat de défauts cristallins, de désordres, ou d'autres imperfections structurales présentes dans le matériau. La relation d'Urbach établit une corrélation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie des photons ($h\nu$) suivant la fonction exponentielle :

$$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_u} \quad (\text{Eq.III.16})$$

La détermination de l'énergie d'Urbach revêt une importance capitale dans la caractérisation des propriétés optiques des nanofils élaborés de ZnO. En effet, cette énergie fournit des informations méticuleuses sur la densité et la nature des états de défauts présents dans le matériau, ainsi que sur le désordre structural. Ces caractéristiques sont essentielles pour comprendre les mécanismes de transport des porteurs de charge, les processus de recombinaison, et les performances optoélectroniques globales des nanofils élaborés de ZnO. Par conséquent, la détermination précise de l'énergie d'Urbach permet une évaluation approfondie de la qualité cristalline, de la stabilité et de l'efficacité des nanofils élaborés de ZnO dans diverses applications.

Le fit linéaire de la fonction $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) [18][26], tel que nous l'avons représenté dans la **Figure III. 8**, nous a permis de déterminer les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) pour les différents échantillons.

L'analyse comparative des valeurs de E_u entre les échantillons Y_1 , Y_2 et Y_3 , comme résumé dans le **Tableau III. 4**, révèle une variation significative de cette énergie. Cette observation suggère une influence notable des conditions de synthèse sur les propriétés électroniques des nanostructures de ZnO.

Cette variation des valeurs de E_u entre les échantillons peut être attribuée à divers facteurs, notamment la taille des cristallites, la densité et la nature des défauts de réseau, ainsi que la présence de dopants ou d'impuretés.

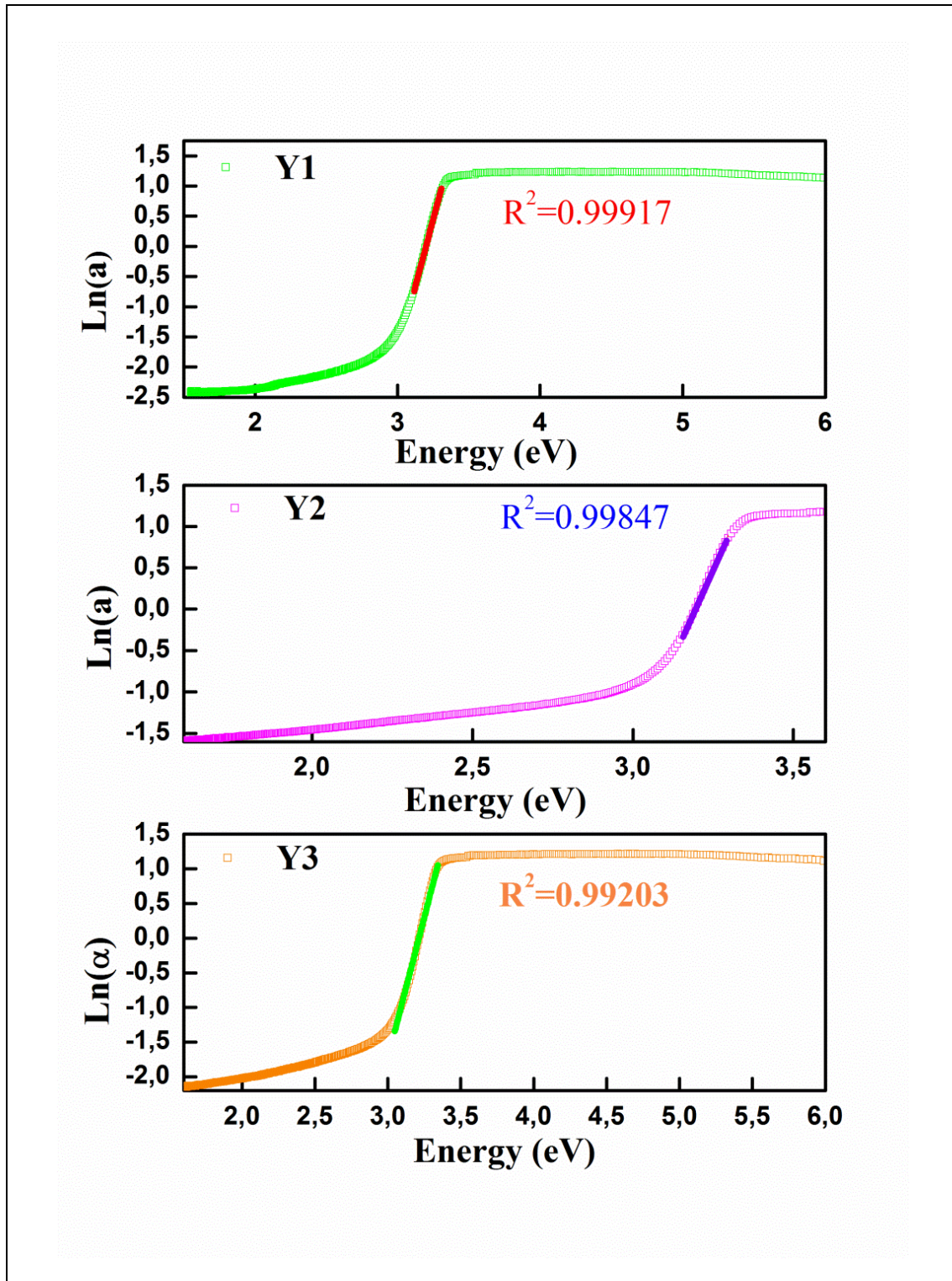


Figure III. 8 : Tracés de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie pour les nanofils élaborés de ZnO :
Caractéristiques optiques des échantillons, Y₁, Y₂ et Y₃ [1].

Tableau III. 4 : Paramètres optiques des nanostructures de ZnO.

Echantillons	D(nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	pic Abs	Eg (ev)	Eu (ev)
Y₁	48.98	0.338	395	3.23	0.111
Y₂	39.04	0.862	393	3.24	0.116
Y₃	40.16	1.2	386	3.26	0.123

Ces résultats soulignent l'importance critique du contrôle précis des paramètres de synthèse dans la manipulation et l'optimisation des propriétés électroniques des nanostructures de ZnO pour des applications spécifiques. De plus, ils mettent en évidence le potentiel de l'analyse optique, en particulier la détermination de l'énergie d'Urbach, pour sonder et comprendre les effets subtils de la structure et de la composition sur les performances de ce type de matériaux nanostructurés.

III.4 Étude des Propriétés Thérapeutiques des Nano-fils Élaborés de ZnO

Dans cette section, nous examinons l'efficacité antimicrobienne des nanofils de ZnO contre différentes souches de microorganismes pathogènes. L'évaluation de l'activité antimicrobienne des matériaux nanoscopiques revêt une importance significative dans divers domaines, notamment médical, pharmaceutique et environnemental. Les nanofils de ZnO ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés antimicrobiennes potentielles et de leur large gamme d'applications. Cette étude vise à comprendre l'effet des nanofils de ZnO sur la croissance et la viabilité des microorganismes sélectionnés, en mettant en lumière les mécanismes sous-jacents responsables de leur activité antimicrobienne.

III.4.1 Profils Biologiques des Microorganismes Pathogènes Sélectionnés

Dans cette étude, nous avons évalué l'efficacité antimicrobienne des nanofils de ZnO en utilisant cinq souches de bactéries pathogènes soigneusement sélectionnées. Cette approche vise à caractériser la réponse des microorganismes à ces nanomatériaux dans un contexte pertinent sur le plan clinique. Les bactéries choisies représentent une diversité de types microbiens, allant des champignons filamenteux aux bactéries à Gram positif et à Gram négatif, ainsi qu'à une levure couramment utilisée en biotechnologie. En incluant différentes souches pathogènes, nous visons à obtenir une évaluation complète de l'activité antimicrobienne des nanofils de ZnO et à comprendre leur potentiel d'application dans le traitement des infections causées par ces agents pathogènes. Cette approche

multidimensionnelle nous permettra d'apporter des insights significatifs sur l'efficacité de ces nanomatériaux dans un large spectre d'applications médicales et cliniques. Dans ce qui suit, sont représentés les profils biologiques des microorganismes pathogènes utilisés dans cette étude.

a. Biologie de l'Espèce *Aspergillus Brasiliensis*

Aspergillus brasiliensis, un champignon filamentaire appartenant au genre *Aspergillus*, est impliqué dans diverses infections fongiques chez l'homme, y compris les infections cutanées et pulmonaires. Voici quelques aspects clés de sa biologie :

- **Morphologie et cycle de vie** : *A. brasiliensis* présente une morphologie typique d'*Aspergillus*, caractérisée par la formation de conidiophores portant des conidies à chaînes. Ces conidies sont facilement dispersées dans l'air, contribuant ainsi à la dissémination de l'organisme et à sa capacité à coloniser de nouveaux environnements, [27](Figure III.9).
- **Facteurs de virulence** : Plusieurs facteurs de virulence ont été identifiés chez *A. brasiliensis*, notamment sa capacité à produire des enzymes hydrolytiques telles que les protéases et les lipases, qui lui permettent de coloniser et de dégrader les tissus hôtes [28].
- **Adhérence et invasion** : *A. brasiliensis* peut adhérer aux surfaces cellulaires et produire des métabolites toxiques qui endommagent les tissus hôtes, facilitant ainsi son invasion et sa colonisation[29].
- **Réponse immunitaire de l'hôte** : La réponse immunitaire de l'hôte joue un rôle crucial dans la défense contre *A. brasiliensis*. Les cellules immunitaires telles que les macrophages et les lymphocytes T interviennent dans la reconnaissance et l'élimination de l'organisme [30].



Figure III. 9 : Morphologie de l'espèce *Aspergillus Brasiliensis*.

<https://wickhammicro.co.uk/knowledge-and-education/aspergillus-brasiliensis>

b. Biologie de l'Espèce *Candida Albicans*

Candida albicans est une levure opportuniste responsable d'une variété d'infections chez l'homme, y compris les infections vaginales à levures, les infections buccales (candidoses orales) et les infections systémiques chez les individus immunodéprimés. Voici quelques points clés de sa biologie :

- **Morphologie et cycle de vie :** *C. albicans* se présente principalement sous forme de levure, mais peut également former des pseudohyphes et des hyphes en réponse à des stimuli environnementaux. Cette plasticité morphologique est importante pour sa virulence et sa capacité à coloniser différents sites anatomiques[31] (**Figure III.10**).
- **Facteurs de virulence :** Plusieurs facteurs de virulence ont été identifiés chez *C. albicans*, notamment sa capacité à former des biofilms, à sécréter des protéases et des lipases, ainsi qu'à s'adapter aux conditions hostiles de l'hôte[32].
- **Adhérence et invasion :** *C. albicans* peut adhérer aux surfaces cellulaires de l'hôte grâce à des protéines adhésives spécifiques, facilitant ainsi son invasion des tissus.

Une fois à l'intérieur des tissus, il peut se propager localement et même atteindre la circulation sanguine dans les cas d'infections systémiques[33].

- **Réponse immunitaire de l'hôte** : La réponse immunitaire de l'hôte joue un rôle crucial dans la défense contre *C. albicans*. Les cellules immunitaires telles que les macrophages, les neutrophiles et les lymphocytes T interviennent dans la reconnaissance et l'élimination de l'organisme [34].

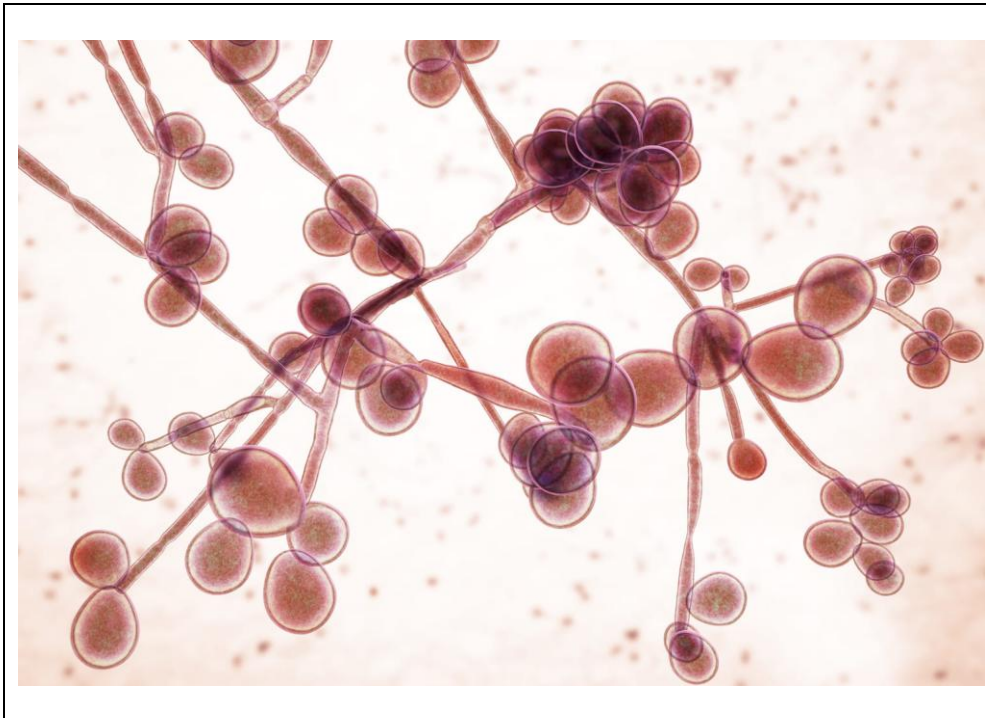


Figure III. 10 : Morphologie de l'espèce *Candida Albicans*.

<https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-sante-du-quotidien/2514813-candida-albicans-definition-traitement-symptomes/>

c. Biologie de l'Espèce *Bacillus Subtilis*

Bacillus subtilis est une bactérie à Gram positif largement étudiée et utilisée comme modèle dans la recherche microbiologique. Bien qu'il soit généralement considéré comme non pathogène, certaines souches peuvent causer des infections opportunistes chez les personnes immunodéprimées. Voici quelques points clés de sa biologie :

- **Morphologie et physiologie** : *B. subtilis* est une bactérie à Gram positif, généralement sous forme de bacilles (forme de bâtonnets) avec des spores résistantes à la chaleur. Elle est capable de former des biofilms, ce qui lui confère une certaine résistance aux conditions environnementales défavorables [35], (**Figure III.11**).

- **Génétique et régulation génique** : *B. subtilis* possède un génome relativement bien caractérisé, ce qui en fait un organisme modèle pour étudier la régulation génique, la différenciation cellulaire et d'autres processus cellulaires fondamentaux [36].
- **Métabolisme et adaptations environnementales** : *B. subtilis* est capable de métaboliser une grande variété de substrats carbonés et azotés, lui permettant de survivre dans des environnements divers, y compris des sols, des environnements marins et des habitats intestinaux [37].
- **Interaction avec l'hôte et virulence** : Bien que *B. subtilis* soit généralement considéré comme non pathogène, certaines souches peuvent causer des infections opportunistes chez les personnes immunodéprimées. Les mécanismes de virulence de *B. subtilis* comprennent la production de toxines et d'enzymes qui peuvent endommager les tissus hôtes [38] .



Figure III. 11 : Morphologie de l'espèce *Bacillus Subtilis*.

<https://www.bionity.com/fr/news/1179022/microbe-de-l-annee-2023-bacillus-subtilis-pour-la-sante-et-la-technologie.html>

d. Biologie de l'Espèce *Pseudomonas Aeruginosa*

Pseudomonas aeruginosa est une bactérie à Gram négatif largement répandue dans l'environnement et est associée à diverses infections nosocomiales, en particulier chez les patients atteints de fibrose kystique ou d'immunodépression. Voici quelques points clés de sa biologie :

- **Morphologie et physiologie** : *P. aeruginosa* est un bacille à Gram négatif, mobile grâce à des flagelles polaires. Elle produit des pigments caractéristiques tels que la pyocyanine, la pyoverdine et la pyorubine, qui lui confèrent une coloration verte ou bleue dans les cultures [39], (**Figure III.12**).
- **Génétique et plasticité génomique** : *P. aeruginosa* possède un génome relativement grand et plastique, qui lui confère une grande adaptabilité à différents environnements et une capacité à acquérir rapidement de nouvelles résistances aux antibiotiques [40].
- **Métabolisme et capacité de croissance** : *P. aeruginosa* est un organisme métaboliquement diversifié capable de métaboliser une large gamme de substrats, y compris les composés organiques complexes et les hydrocarbures aromatiques. Cette plasticité métabolique lui permet de coloniser divers habitats, y compris les sols, les eaux et les surfaces biotiques [41].
- **Facteurs de virulence et pathogénèse** : *P. aeruginosa* produit divers facteurs de virulence, tels que des toxines, des enzymes protéolytiques et des systèmes de sécrétion spécialisés, qui lui permettent d'envahir les tissus hôtes, de supprimer la réponse immunitaire et de causer des dommages cellulaires [42].

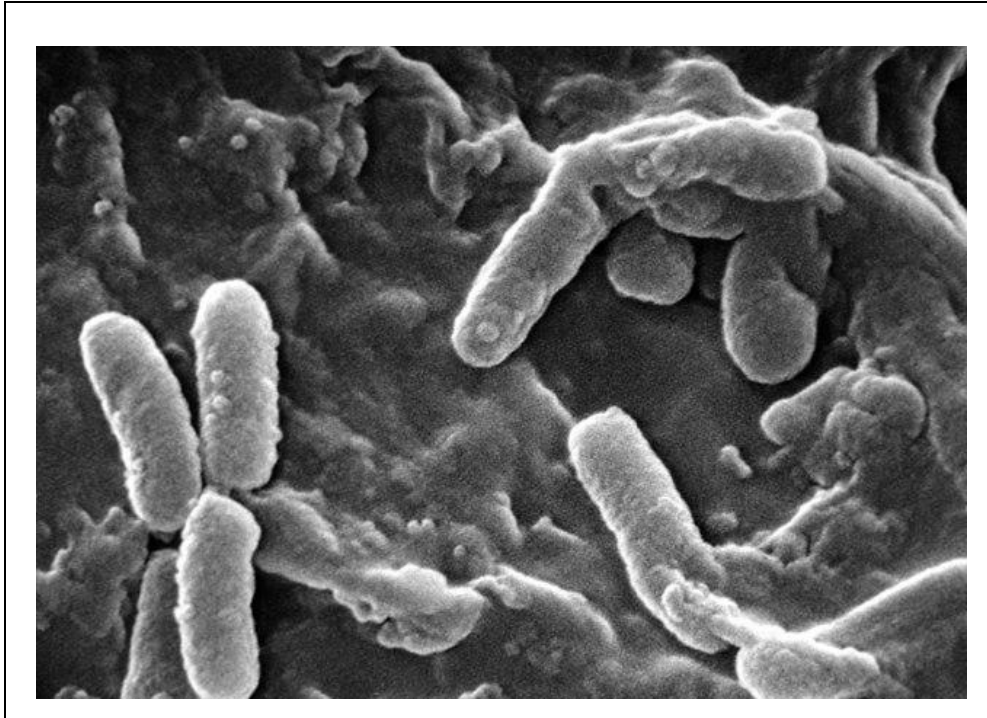


Figure III. 12 : Morphologie de l'espèce *Pseudomonas Aeruginosa*.

<https://phil.cdc.gov/>

e. Biologie de l'Espèce *Saccharomyces Cerevisiae*

Saccharomyces cerevisiae, également connu sous le nom de levure de boulangerie, est souvent utilisé dans la recherche biotechnologique. Bien qu'il soit principalement non pathogène pour l'homme, certaines souches peuvent causer des infections opportunistes chez les personnes immunodéprimées. Voici quelques points clés de sa biologie :

1. **Morphologie et physiologie** : *S. cerevisiae* est une levure unicellulaire de forme ovale qui se reproduit principalement par bourgeonnement. Elle est utilisée depuis des siècles dans la fabrication de pains, de bières et de vins en raison de sa capacité à fermenter les sucres [43], (**Figure III.13**).
2. **Génétique et régulation génique** : *S. cerevisiae* possède un génome relativement petit et bien caractérisé, ce qui en fait un organisme modèle pour étudier la génétique et la biologie cellulaire. Sa capacité à subir des modifications génétiques facilite son utilisation dans la recherche biotechnologique [44].
3. **Métabolisme et fermentation** : *S. cerevisiae* est capable de métaboliser une variété de sources de carbone, y compris le glucose, le fructose et le maltose, par fermentation

alcoolique, produisant de l'éthanol et du dioxyde de carbone comme produits principaux [45].

4. **Pathogénicité et infections opportunistes** : Bien que *S. cerevisiae* soit principalement non pathogène pour l'homme, certaines souches peuvent causer des infections opportunistes chez les personnes immunodéprimées, en particulier chez les patients atteints de cancer ou de maladies inflammatoires de l'intestin [46].

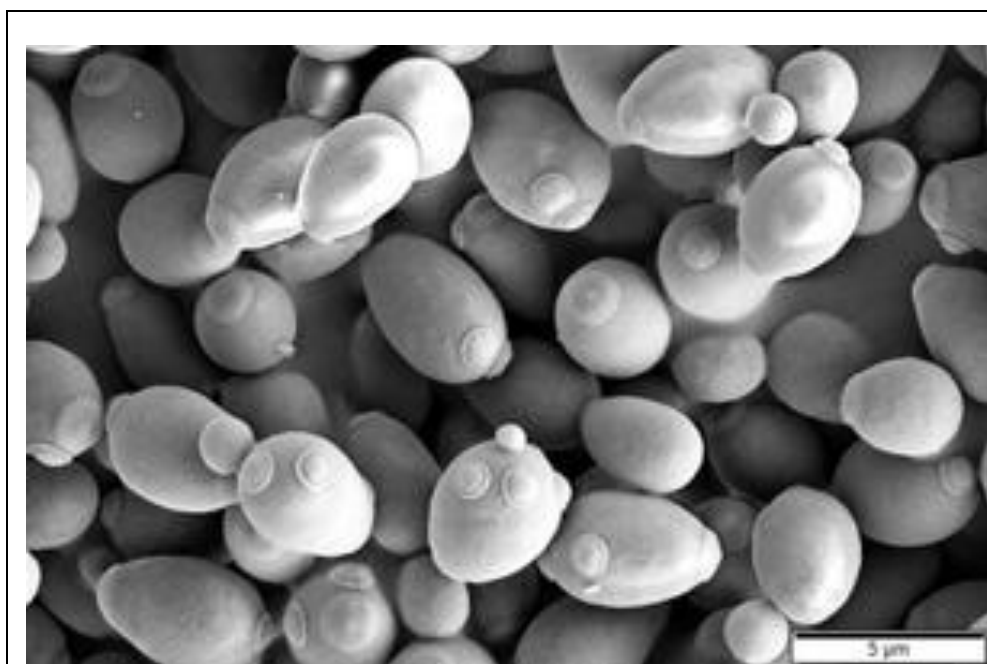


Figure III. 13 : Morphologie de l'espèce *Saccharomyces Cerevisiae*.

<https://recherche.unistra.fr/actualites-recherche/actualites-de-la-recherche/la-levure-modele-saccharomyces-cerevisiae-est-originaire-de-chine.html>

III.4.2 Pertinence des Microorganismes Sélectionnés pour Évaluer l'Efficacité des Nanofils de ZnO Comme Agents Antimicrobiens : Approche Scientifique, Physique et Biologique

L'évaluation de l'efficacité des nanofils de ZnO comme agents antimicrobiens revêt une importance cruciale dans divers domaines, de la médecine à l'industrie pharmaceutique en passant par la protection de l'environnement. Afin de garantir une analyse exhaustive et pertinente de leur activité antimicrobienne, il est essentiel de sélectionner judicieusement les microorganismes pour lesquels cette évaluation sera menée. Dans cette optique, notre étude repose sur une approche scientifique, physique et biologique rigoureuse pour justifier le choix des microorganismes sélectionnés. En combinant ces trois perspectives complémentaires,

nous visons à fournir une justification approfondie de notre choix, mettant en lumière la représentativité des microorganismes sélectionnés et leur pertinence dans l'évaluation de l'efficacité des nanofils de ZnO comme agents antimicrobiens.

- **Approche Scientifique :** Les microorganismes sélectionnés offrent une représentation diversifiée des agents pathogènes rencontrés dans les environnements cliniques et environnementaux, ce qui permet une évaluation complète de l'activité antimicrobienne des nanofils de ZnO. Cette diversité permet de garantir la validité des résultats obtenus lors de l'évaluation de l'efficacité des nanofils de ZnO contre différents types de microorganismes pathogènes.
- **Approche Physique :** Les propriétés physiques des nanofils de ZnO, telles que leur grande surface spécifique et leur potentiel de réactivité chimique élevé, sont des facteurs clés dans leur capacité à interagir avec les microorganismes cibles. En incluant des microorganismes à différentes structures cellulaires (bactéries, champignons, levures), notre étude permet d'évaluer la capacité des nanofils de ZnO à perturber ces structures cellulaires variées, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de leurs mécanismes d'action antimicrobienne.
- **Approche Biologique :** La diversité biologique des microorganismes sélectionnés reflète la complexité des interactions entre les nanofils de ZnO et les organismes vivants. En comprenant comment les nanofils de ZnO affectent la croissance et la viabilité de ces microorganismes variés, notre étude contribue à éclairer les mécanismes sous-jacents responsables de leur activité antimicrobienne. De plus, en incluant des souches pathogènes courantes et des souches non pathogènes, nous pouvons différencier les effets spécifiques des nanofils de ZnO sur la virulence des microorganismes et sur leur survie en général.

En combinant ces approches scientifique, physique et biologique, notre choix de microorganismes pour évaluer les nanofils de ZnO comme agents antimicrobiens garantit une analyse approfondie et significative de leur efficacité dans des contextes variés, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de leur potentiel d'application dans la lutte contre les infections.

III.4.3 Protocole Biologique Adopté pour l'activité Antimicrobienne des Nanofils de ZnO

L'efficacité antimicrobienne de nanofils de ZnO a été évaluée contre cinq souches, à savoir *A. Brasiliensis* ATCC 16404, *C. Albicans* ATCC 10231, *B. Subtilis* ATCC 6633, *P. Aeruginosa* ATCC 9027 et *S. Cerevisiae* ATCC 9763. Les souches bactériennes ont été diluées dans 10 mL de l'eau physiologique pour atteindre une concentration de 10^8 unités formant des colonies (CFU). Simultanément, 20 mg de nanofils de ZnO ont été dissous dans 1 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) et soigneusement mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique.

Par la suite, 1 mL de la solution bactérienne/ fongique a été inoculé sur le gel d'agar dans une boîte de Pétri, et un disque absorbant standard a été trempé dans la solution de ZnO et fixé à la boîte de Pétri préparée. Ces boîtes de Pétri ont ensuite été placées dans un incubateur à 37°C pendant une durée de 24 heures. Le diamètre de la zone d'inhibition a été quantifié à l'aide d'un compteur de colonies automatisé (scan 1200).

III.4.4 Etude des Propriétés Antimicrobienne des Nanofils de ZnO

Dans cette section, nous présentons les résultats des tests antimicrobiens réalisés sur les nanofils de ZnO, en mettant en évidence l'influence des paramètres cristallins et des conditions de synthèse sur leur activité biologique. Notre analyse repose sur une approche multidisciplinaire, combinant des perspectives scientifiques, physiques et biologiques dans le cadre d'évaluation de la pertinence des nanofils élaborés de ZnO.

a. Influence des Paramètres Cristallins et des Conditions de Synthèse

La **Figure III. 14** représente les résultats des essais antimicrobiens effectués sur les nanofils de ZnO vis-à-vis de diverses espèces de microorganismes pathogènes, en mettant en évidence les diamètres des zones d'inhibition. Notre étude vise à évaluer l'impact des paramètres cristallins et des conditions de synthèse sur l'activité biologique des nanoparticules de ZnO. Les nanofils de ZnO synthétisés dans notre recherche présentent une morphologie filamenteuse et des dimensions nanométriques. Ces caractéristiques sont ciblées pour maximiser la surface interfaciale des nanofils, dans le but d'améliorer leur efficacité antimicrobienne. La **Figure III. 14** met en lumière des observations significatives. Tout d'abord, elle souligne l'inefficacité du solvant DMSO testé contre les souches bactériennes. De plus, elle met en évidence l'efficacité des nanofils de ZnO pour inhiber la croissance des

microorganismes pathogènes, démontrant ainsi leur potentiel comme agents antimicrobiens. En résumé, cette étude cherche à fournir des insights sur la relation entre les propriétés des nanofils de ZnO et leur efficacité antimicrobienne, dans le but de guider le développement de nouvelles stratégies de lutte contre les infections microbiennes.

b. Mécanismes Sous-Jacents de l'Activité Antimicrobienne

Les mécanismes sous-jacents à l'inhibition de la croissance bactérienne par les nanofils de ZnO ont été étroitement documentés dans la recherche scientifique. Initialement, ces mécanismes impliquent une interaction directe entre les nanofils de ZnO et les parois cellulaires bactériennes, induisant la libération de molécules ioniques Zn^{2+} et la génération concomitante d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) [47]. Cette interaction perturbe la charge négative de surface des bactéries, provoquant une déstabilisation membranaire et une augmentation subséquente de la perméabilité membranaire. Cette augmentation favorise l'entrée accrue d'ions positifs, entraînant une accumulation et une absorption intracellulaire augmentées, aboutissant enfin à une destruction cellulaire.

c. Spécificités Différentielles contre les Microorganismes Étudiés

Les variations observées dans les diamètres des zones d'inhibition (ZOI) reflètent la spécificité de chaque espèce microbienne ainsi que leur résistance relative aux nanofils de ZnO. Par exemple, les mesures des ZOI ont révélé des valeurs de 21,9 mm, 14,8 mm, 14,8 mm, 12,2 mm et 13,6 mm pour *A. Brasiliensis*, *C. Albicans*, *B. Subtilis*, *P. Aeruginosa* et *S. Cerevisiae*, respectivement. Nos résultats indiquent également que *A. Brasiliensis* est particulièrement sensible aux nanofils de ZnO, ce qui renforce l'efficacité fongicide de ces nanomatériaux. Cette sensibilité accrue est en accord avec les observations antérieures réalisées par A. Elbourne *et al* [48], qui ont également confirmé une létalité plus prononcée contre les cellules bactériennes (*E. coli*) et fongiques (*C. neoformans*), fournissant ainsi une validation supplémentaire de nos résultats. L'objectif principal de cette étude est de comprendre les mécanismes d'action des nanofils de ZnO contre les microorganismes pathogènes, tout en évaluant leur spécificité différentielle, afin d'éclairer leur utilisation potentielle comme agents antimicrobiens dans divers contextes cliniques et environnementaux.

d. Impact sur les Bactéries à Gram Positif et Négatif

Nos observations ont révélé une sensibilité différenciée des bactéries à Gram positif et à Gram négatif à l'action des nanofils de ZnO. En effet, notre étude a démontré que l'effet des nanofils de ZnO sur *Bacillus Subtilis* (bactérie à Gram positif) était plus prononcé que sur *Pseudomonas Aeruginosa* (bactérie à Gram négatif). Cette observation est en accord avec les résultats rapportés par Tayel *et al* [49] qui ont également noté une vulnérabilité accrue des bactéries à Gram positif aux nanoparticules de ZnO par rapport aux bactéries à Gram négatif. Ces conclusions soulignent une différence dans la réponse des deux types de bactéries à l'exposition aux nanofils de ZnO.

Les mesures de la zone d'inhibition (ZOI) ont corroboré cette observation, avec un ZOI de 14,8 mm pour *Bacillus Subtilis* et un ZOI légèrement plus faible de 12,2 mm pour *Pseudomonas Aeruginosa*. Ces valeurs numériques mettent en évidence la différence significative dans la réponse des deux types de bactéries aux nanofils de ZnO.

En outre, nos expériences ont démontré que les nanofils de ZnO purs, obtenus par le processus hydrothermal, présentent une activité antimicrobienne efficace contre les microorganismes pathogènes utilisés dans notre travail. Cette efficacité prometteuse des nanofils de ZnO en tant qu'agent thérapeutique contre les infections microbiennes est étayée par nos résultats et s'inscrit dans le cadre des recherches antérieures sur ce sujet.

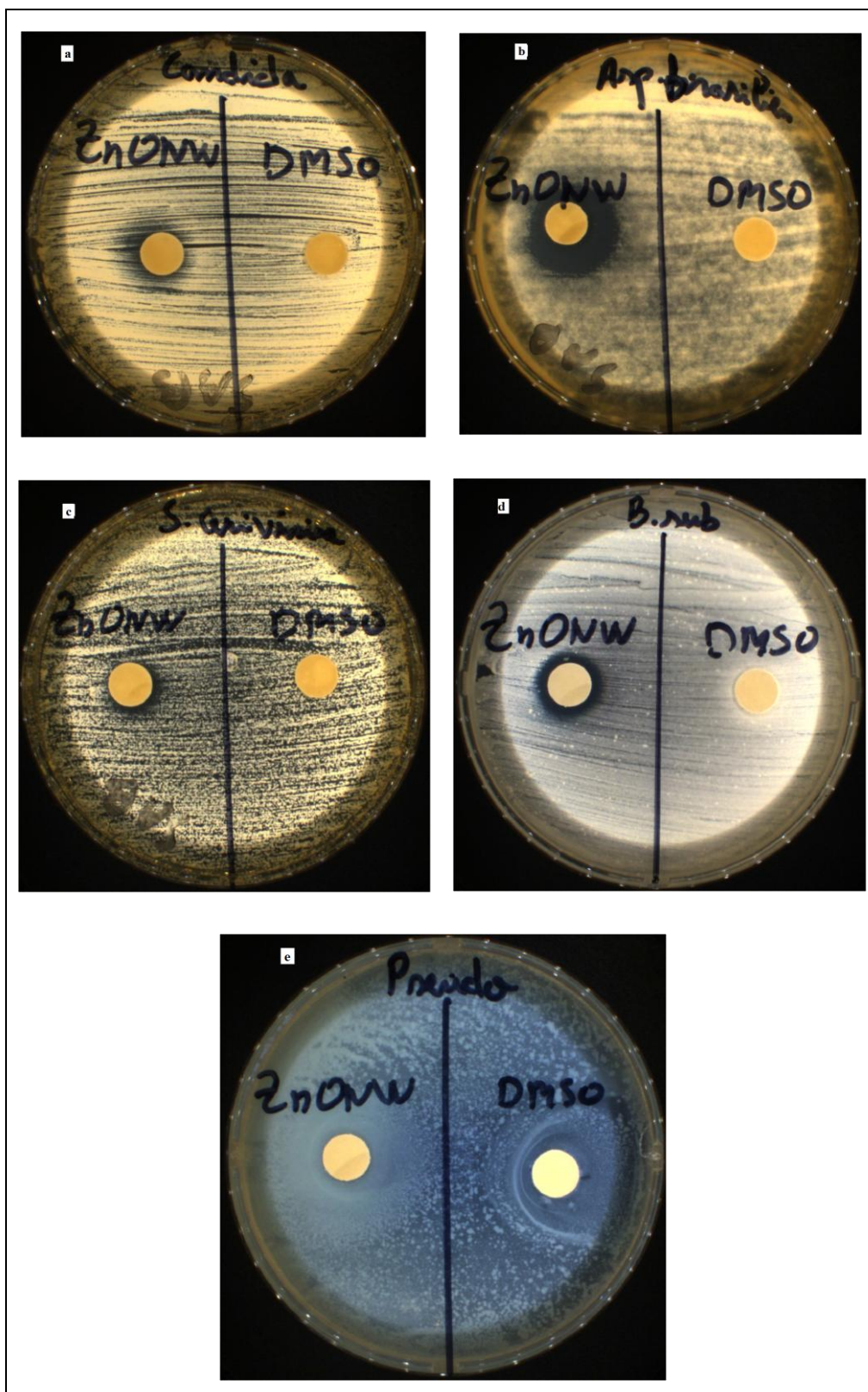


Figure III. 14 : Etude des Propriétés Antimicrobienne des Nanofils de ZnO. (a: *C. Albicans*, b: *A. Brasiliensis*, c: *S. Cerevisiae*, d: *B. Subtilis*, e: *P. Aeruginosa*) [1].

III.5 Synthèse du Chapitre

Dans ce chapitre, une étude approfondie des propriétés microstructurales des nanofils élaborés de ZnO a été menée. Tout d'abord, la structure cristalline des nanofils a été caractérisée à l'aide de la diffraction des rayons X, confirmant la présence de la phase würtzite hexagonale du ZnO avec une haute pureté et cristallinité. Ensuite, une analyse détaillée du profil des pics de diffraction ainsi que des propriétés morphologiques des nanofils a été réalisée, mettant en évidence leur rapport hauteur/diamètre significatif, important pour leur potentiel d'activité antimicrobienne.

Par la suite, les propriétés optiques des nanofils de ZnO ont été explorées en utilisant la spectroscopie Raman et l'analyse UV-visible. Ces techniques ont révélé des informations approfondies sur la nature structurale et les propriétés vibrationnelles des nanofils, ainsi que sur les modifications significatives de leurs propriétés électroniques à l'échelle nanométrique, dues à la présence de défauts de réseau et à la diminution de la taille des cristallites.

En conclusion, l'importance critique du contrôle précis des paramètres de synthèse dans la manipulation et l'optimisation des propriétés des nanostructures de ZnO pour des applications spécifiques a été soulignée. De plus, le potentiel des techniques d'analyse optique pour sonder et comprendre les effets subtils de la structure et de la composition sur les performances de ces matériaux nanostructurés a été mis en évidence.

Le travail rapporté dans ce chapitre établit une fondation robuste pour une exploration plus poussée et une utilisation prometteuse des nanofils de ZnO dans le domaine thérapeutique, en particulier à travers leur fonctionnalisation.

Le chapitre suivant se concentrera donc sur cette perspective fascinante de fonctionnalisation des nanofils de ZnO pour des applications thérapeutiques. Il examinera les différentes approches de fonctionnalisation disponibles, les méthodes de caractérisation associées, ainsi que les applications potentielles dans le domaine de la thérapie.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Younsi, M. Bouloudenine, M. Nasiruzzaman Shaikh, K. Laidi, et R. Chemam, « Insights into ZnO Nanowires: Synthesis, Optimization, Microstructural, Optical Properties, and Enhanced Antimicrobial Activity », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, déc. 2023, doi: 10.1007/s10904-023-02942-z.
- [2] M. Goswami, N. C. Adhikary, et S. Bhattacharjee, « Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method », *Optik*, vol. 158, p. 1006-1015, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.12.174.
- [3] K. A. Aly, N. M. Khalil, Y. Algamal, et Q. M. A. Saleem, « Estimation of lattice strain for zirconia nano-particles based on Williamson- Hall analysis », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 193, n° February, p. 182-188, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.059.
- [4] T. M. K. Thandavan, S. M. A. Gani, C. S. Wong, et R. M. Nor, « Evaluation of Williamson–Hall Strain and Stress Distribution in ZnO Nanowires Prepared Using Aliphatic Alcohol », *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 34, n° 2, p. 1-9, 2015, doi: 10.1007/s10921-015-0286-8.
- [5] K. P. Raj et K. Sadayandi, « Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard coprecipitation method », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 487, p. 1-7, 2016, doi: 10.1016/j.physb.2016.01.020.
- [6] G. Padmalaya *et al.*, « A Facile Synthesis of Cellulose Acetate Functionalized Zinc Oxide Nanocomposite for Electrochemical Sensing of Cadmium ions », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, n° 3, p. 989-999, 2019, doi: 10.1007/s10904-018-0989-2.
- [7] R. Kant, D. Sharma, A. Bansal, et R. Singh, « Structural, optical and dielectric properties of Al/Mn doped ZnO nanoparticles, a comparative study », *Mater. Technol.*, vol. 36, n° 9, p. 513-520, 2021, doi: 10.1080/10667857.2020.1775408.
- [8] P. Shunmuga Sundaram, T. Sangeetha, S. Rajakarthishan, R. Vijayalaksmi, A. Elangovan, et G. Arivazhagan, « XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain

- plot approaches », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 595, n° June, p. 412342, 2020, doi: 10.1016/j.physb.2020.412342.
- [9] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, et R. Yousefi, « X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods », *Solid State Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 251-256, 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [10] B. Rajesh Kumar et B. Hymavathi, « X-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, n° 2, p. 94-103, 2017, doi: 10.1016/j.jascer.2017.02.001.
- [11] P. Bindu et S. Thomas, « Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis », *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, n° 4, p. 123-134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [12] N. Khlifi, N. Ihzaz, S. Mrabet, A. Alyamani, et L. El Mir, « X-ray peaks profile analysis, optical and cathodoluminescence investigations of cobalt-doped ZnO nanoparticles », *J. Lumin.*, vol. 245, n° January, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.118770.
- [13] I. Chérif, Y. O. Dkhil, S. Smaoui, K. Elhadef, M. Ferhi, et S. Ammar, « X-Ray Diffraction Analysis by Modified Scherrer, Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods of ZnO Nanocrystals Synthesized by Oxalate Route: A Potential Antimicrobial Candidate Against Foodborne Pathogens », *J. Clust. Sci.*, vol. 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s10876-022-02248-z.
- [14] S. Mustapha *et al.*, « Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles », *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 4, 2019, doi: 10.1088/2043-6254/ab52f7.
- [15] M. A. Ismail, K. K. Taha, A. Modwi, et L. Khezami, « ZnO nanoparticles: Surface and X-ray profile analysis », *J. Ovonic Res.*, vol. 14, n° 5, p. 381-393, 2018.
- [16] N. A. Alshehri, A. R. Lewis, C. Pleydell-Pearce, et T. G. G. Maffei, « Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications », *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, n° 5, p. 538-545, 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2017.09.004.
- [17] M. Bouloudenine, H. Laala-Bouali, K. Djeddou, M. Bououdina, et N. Grara, « Chemical Route Manufactured ZnO Nanoparticles and Their Biological Accumulation », *J. Inorg.*

- Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, n° 6, p. 1966-1974, 2022, doi: 10.1007/s10904-022-02240-0.
- [18] J. Sahu *et al.*, « Lattice defects and oxygen vacancies formulated ferromagnetic, luminescence, structural properties and band-gap tuning in Nd³⁺ substituted ZnO nanoparticles », *J. Lumin.*, vol. 243, n° November 2021, p. 118673, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118673.
- [19] J. Singh, S. Sharma, S. Soni, S. Sharma, et R. Chand Singh, « Influence of different milling media on structural, morphological and optical properties of the ZnO nanoparticles synthesized by ball milling process », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 98, n° March, p. 29-38, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.03.026.
- [20] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, et J. García-Antón, « Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 381, p. 125197, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125197.
- [21] O. Lupan *et al.*, « Comparison of Thermal Annealing versus Hydrothermal Treatment Effects on the Detection Performances of ZnO Nanowires », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 8, p. 10537-10552, 2021, doi: 10.1021/acsami.0c19170.
- [22] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S. C. Katyal, et V. P. S. Awana, « Structural, vibrational, optical and magnetic properties of sol-gel derived Nd doped ZnO nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 12, p. 5102-5110, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1530-6.
- [23] Y. F. Abdelaliem, T. A. N. Abdel-Baset, A. R. M. Sayed, A. A. Owis, M. F. Ramadan, et A. A. A. Mohdaly, « Characterization of ZnO and Mn-doped ZnO nanoparticles and their antimicrobial activity », *Rendiconti Lincei*, n° 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s12210-022-01126-0.
- [24] A. Masood *et al.*, « Synthesis and Characterization of Cadmium Doped Zinc Oxide Nanoparticles for Visible Light Driven Catalytic Removal of MB and RhB Dye: Experimental and Computational Analysis », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 33, n° 7, p. 1841-1854, 2023, doi: 10.1007/s10904-023-02618-8.

- [25] T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, et A. Hussain, « Multi metal oxide NiO-CdO-ZnO nanocomposite—synthesis, structural, optical, electrical properties and enhanced sunlight driven photocatalytic activity », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 2, p. 2421-2437, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.236.
- [26] P. Sharma *et al.*, « Application of radially grown ZnO nanowires on poly-l-lactide microfibers complexed with a tumor antigen for cancer immunotherapy », *Nanoscale*, vol. 11, n° 10, p. 4591-4600, 2019, doi: 10.1039/c8nr08704k.
- [27] J.-P. Latgé, « *Aspergillus fumigatus* and aspergillosis », *Clin. Microbiol. Rev.*, vol. 12, n° 2, p. 310-350, 1999.
- [28] R. Bhabhra et D. Askew, « Thermotolerance and virulence of *Aspergillus fumigatus*: role of the fungal nucleolus », *Med. Mycol.*, vol. 43, n° Supplement_1, p. S87-S93, 2005.
- [29] K. Smith *et al.*, « *Aspergillus fumigatus* enhances elastase production in *Pseudomonas aeruginosa* co-cultures », *Med. Mycol.*, vol. 53, n° 7, p. 645-655, 2015.
- [30] A. Margalit et K. Kavanagh, « The innate immune response to *Aspergillus fumigatus* at the alveolar surface », *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 39, n° 5, p. 670-687, 2015.
- [31] P. E. Sudbery, « Growth of *Candida albicans* hyphae », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 9, n° 10, p. 737-748, 2011.
- [32] C. J. Nobile et A. D. Johnson, « *Candida albicans* biofilms and human disease », *Annu. Rev. Microbiol.*, vol. 69, p. 71-92, 2015.
- [33] Q. T. Phan *et al.*, « Als3 is a *Candida albicans* invasin that binds to cadherins and induces endocytosis by host cells », *PLoS Biol.*, vol. 5, n° 3, p. e64, 2007.
- [34] M. G. Netea, G. D. Brown, B. J. Kullberg, et N. A. Gow, « An integrated model of the recognition of *Candida albicans* by the innate immune system », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 6, n° 1, p. 67-78, 2008.
- [35] H. Vlamakis, Y. Chai, P. Beauregard, R. Losick, et R. Kolter, « Sticking together: building a biofilm the *Bacillus subtilis* way », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 11, n° 3, p. 157-168, 2013.

- [36] P. Nicolas *et al.*, « Condition-dependent transcriptome reveals high-level regulatory architecture in *Bacillus subtilis* », *Science*, vol. 335, n° 6072, p. 1103-1106, 2012.
- [37] G. Li, Y. Tong, Y. Xiao, S. Huang, T. Zhao, et X. Xia, « Probiotic *Bacillus subtilis* contributes to the modulation of gut microbiota and blood metabolic profile of hosts », *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.*, vol. 272, p. 109712, 2023.
- [38] A. Fagerlund *et al.*, « SinR controls enterotoxin expression in *Bacillus thuringiensis* biofilms », *PLoS One*, vol. 9, n° 1, p. e87532, 2014.
- [39] P. Nadal Jimenez, G. Koch, J. A. Thompson, K. B. Xavier, R. H. Cool, et W. J. Quax, « The multiple signaling systems regulating virulence in *Pseudomonas aeruginosa* », *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 76, n° 1, p. 46-65, 2012.
- [40] M. F. Moradali, S. Ghods, et B. H. Rehm, « *Pseudomonas aeruginosa* lifestyle: a paradigm for adaptation, survival, and persistence », *Front. Cell. Infect. Microbiol.*, vol. 7, p. 39, 2017.
- [41] T. Yoshikata *et al.*, « Three-component O-demethylase system essential for catabolism of a lignin-derived biphenyl compound in *Sphingobium* sp. strain SYK-6 », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 80, n° 23, p. 7142-7153, 2014.
- [42] A. R. Hauser, « The type III secretion system of *Pseudomonas aeruginosa*: infection by injection », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 7, n° 9, p. 654-665, 2009.
- [43] A. Goffeau *et al.*, « Life with 6000 genes », *Science*, vol. 274, n° 5287, p. 546-567, 1996.
- [44] G. Giaever *et al.*, « Functional profiling of the *Saccharomyces cerevisiae* genome », *nature*, vol. 418, n° 6896, p. 387-391, 2002.
- [45] S. Hohmann, « Osmotic stress signaling and osmoadaptation in yeasts », *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 66, n° 2, p. 300-372, 2002.
- [46] F. Lamoth, P. R. Juvvadi, C. Gehrke, et W. J. Steinbach, « In vitro activity of calcineurin and heat shock protein 90 inhibitors against *Aspergillus fumigatus* azole- and echinocandin-resistant strains », *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 57, n° 2, p. 1035-1039, 2013.

- [47] C. R. Mendes *et al.*, « Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 2658, 2022.
- [48] A. Elbourne *et al.*, « Significant enhancement of antimicrobial activity in oxygen-deficient zinc oxide nanowires », *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 3, n° 5, p. 2997-3004, 2020.
- [49] A. A. Tayel *et al.*, « Antibacterial action of zinc oxide nanoparticles against foodborne pathogens », *J. Food Saf.*, vol. 31, n° 2, p. 211-218, 2011.

Chapitre IV :

**Étude des Propriétés Microstructurales,
Optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO
Application Biologique**

Le développement de matériaux antimicrobiens efficaces revêt une importance cruciale dans divers domaines, notamment en médecine, en biotechnologie et dans l'industrie alimentaire. Dans ce contexte, les nanomatériaux, en particulier les hétéro-structures, offrent un potentiel prometteur en raison de leurs propriétés synergiques résultant de la combinaison de différents matériaux. L'hétéro-structure Ag/ZnO suscite un intérêt particulier en raison de ses propriétés antimicrobiennes potentielles, dues à la présence de nanoparticules d'argent et de nanofils de dioxyde de zinc. Cette combinaison unique peut permettre une action antimicrobienne efficace contre une variété de pathogènes, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans la lutte contre les infections microbiennes. Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés microstructurales et optiques de cette hétéro-structure, en mettant l'accent sur leur corrélation avec l'activité antimicrobienne. Enfin, nous discutons des applications biologiques potentielles de cette hétéro-structure, en particulier dans le domaine de la lutte contre les infections bactériennes et fongiques, ainsi que dans d'autres applications thérapeutiques.

IV.1 Différents Types de Nanofils Hétéro-structurés

Le terme « hétéro-structure » repose sur l'intégration de matériaux distincts à l'échelle nanométrique, créant ainsi une entité composite aux propriétés inédites. Parmi les familles des hétéro-structures les plus prometteuses, celles basées sur des nanofils unidimensionnels (1D), se distinguant par leur grande diversité et leur potentiel applicatif.

En effet, les nanofils hétéro-structurés peuvent être fonctionnalisés par différentes manières, permettant de combiner les avantages de différents matériaux, ouvrant ainsi la voie à des propriétés fonctionnelles spécifiques. On distingue notamment :

- **Nanofils cœur-coquille (Figure IV.1(a))** : ils conservent les propriétés de transport d'électrons le long du nanofil tout en bénéficiant des avantages des nanoparticules cœur-coquille, tels qu'une surface et une interface accrues[1].
- **Nanofils semi-conducteurs décorés de nanoparticules métalliques (Figure IV. 1(b))** : ils présentent une amélioration significative de l'activité antibactérienne, anti-cancérigène et photo-catalytique[2].
- **Nanofils hétéro-structurés multisegments (Figure IV. 1(c))** : sont des structures avancées qui intègrent plusieurs types de matériaux semiconducteurs le long de leur axe. Cette conception permet de former des jonctions p-n au sein du même

nanofil, ce qui est crucial pour la création de dispositifs électroniques et optoélectroniques à haute vitesse [3].

- **Nanotubes hétéro-creux (Figure IV. 1(d))** : fabriqués par sacrifice du cœur des nanofils, ils permettent une fonctionnalisation interne et externe et ouvrent de nouvelles perspectives en catalyse et en stockage d'énergie[4].

Cette diversité de configurations permet d'exploiter une large gamme de propriétés physiques et chimiques, ouvrant la voie à des applications dans des domaines variés tels que l'électronique, l'optique, la catalyse, l'énergie et la biomédecine. C'est dans cette perspective, en tenant compte de ces avantages substantiels, que notre recherche se focalise sur une analyse approfondi de l'hétéro-structure Ag/ZnO. Notre objectif est étudié la combinaison de ces deux matériaux dans une hétéro-structure synergique permet d'exploiter leurs propriétés individuelles, ainsi que leur potentiel antimicrobien.

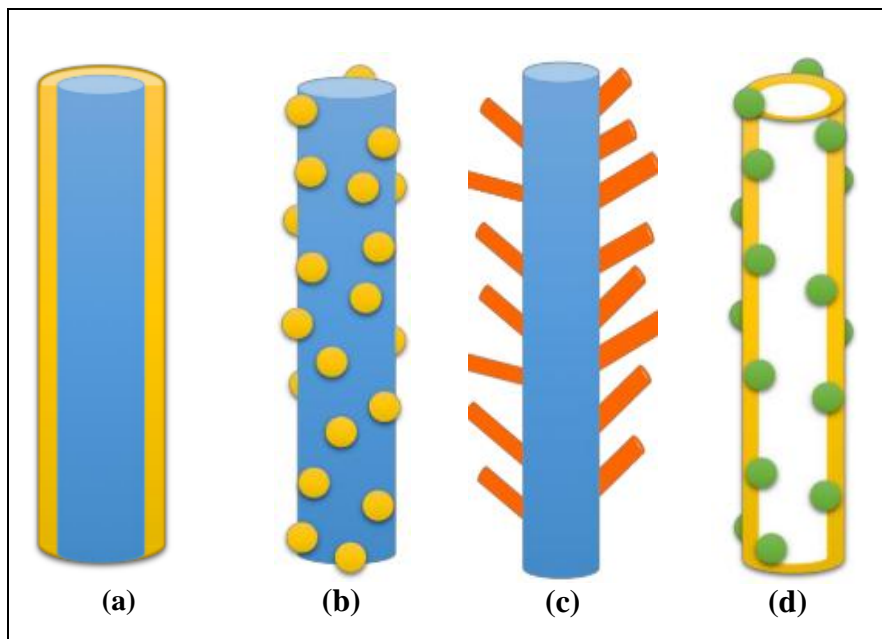


Figure IV. 1 : Illustrations schématiques de différents types de nanofils hétéro-structurés. (a) : •Nanofils cœur-coquille ; (b) : • Nanofils semi-conducteurs décorés de nanoparticules métalliques ; (c) : •Nanofils hétéro-structurés multisegments ; (d) : •Nanotubes hétéro-creux

IV.2 Étude des Propriétés Microstructurales, Morphologiques et Optiques de l'Hétéro-Structure Ag/ZnO

Dans cette section, nous nous concentrons sur une analyse approfondie des propriétés microstructurales, morphologiques et optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO. Ces caractéristiques sont d'une importance capitale pour comprendre le comportement et les performances de l'hétéro-structure, notamment en ce qui concerne son application biologique. Nous commencerons par examiner les aspects microstructuraux, en analysant les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristalline et les éventuelles modifications dues à la présence d'argent. Ensuite, nous étudierons la morphologie de l'échantillon à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), afin de comprendre la distribution des nanoparticules d'argent sur la surface des nanofils de ZnO. Enfin, nous explorerons les propriétés optiques de l'hétéro-structure, en se concentrant sur les données de spectroscopie UV-visible et de spectroscopie Raman, afin de déterminer comment ces caractéristiques influent sur son interaction avec la lumière et son potentiel antimicrobien.

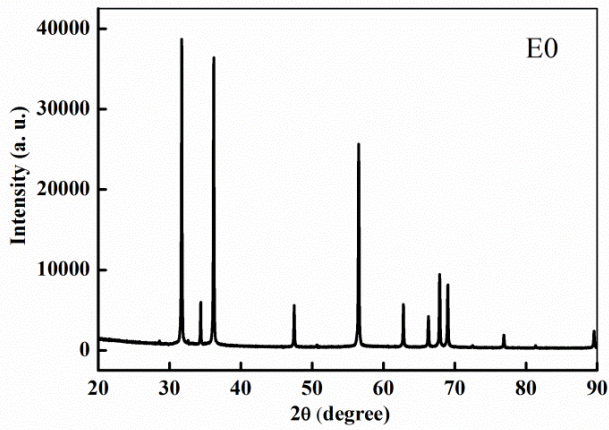
IV.2.1 Etude des Propriétés Microstructurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des nanofils de ZnO purs et des hétéro-structures Ag/ZnO sont présentés sur la **Figure IV.2**. Les pics distincts observés dans nos échantillons confirment la présence de la structure hexagonale würtzite caractéristique du ZnO, comme l'indique la fiche de référence JCPDS numéro (03-065-3411). De plus, les pics situés aux angles de $38,1^\circ$, $44,2^\circ$ et $64,4^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques (111), (200) et (220), confirment la formation de nanostructures Ag selon la fiche JCPDS n° (01-087-0597).

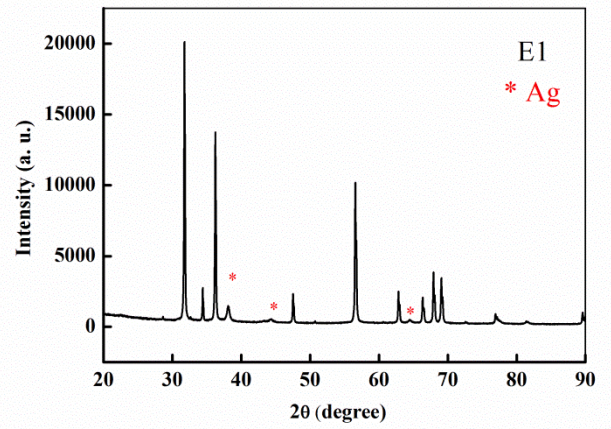
Dans le cadre de cette analyse, l'émergence de pics associés à l'argent dans les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX), même à des concentrations modérées en argent, peut être attribuée à la significative disparité entre les rayons ioniques. Cette différence entrave la substitution des ions argent aux sites du zinc (Zn), les conduisant ainsi à une préférentielle fixation à la surface des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO)[5]. Par conséquent, les pics d'argent exhibent une largeur accrue et une diminution de leur intensité, signifiant une très réduite taille cristalline dominante pour les nanoparticules d'argent, uniformément dispersées sur la surface des nanofils de ZnO. De plus, l'accroissement de la concentration en nitrate d'argent (AgNO_3) favorise la décoration des nanofils de ZnO par les nanoparticules d'argent sans altérer la taille des cristallites de ces dernières. Cette observation suggère potentiellement que

l'influence de ce paramètre spécifique sur le taux de décoration prédomine sur son incidence sur la taille des cristallites des nanoparticules d'argent, qui demeure relativement constante dans tous les échantillons, comme illustré dans le **Tableau IV. 1**.

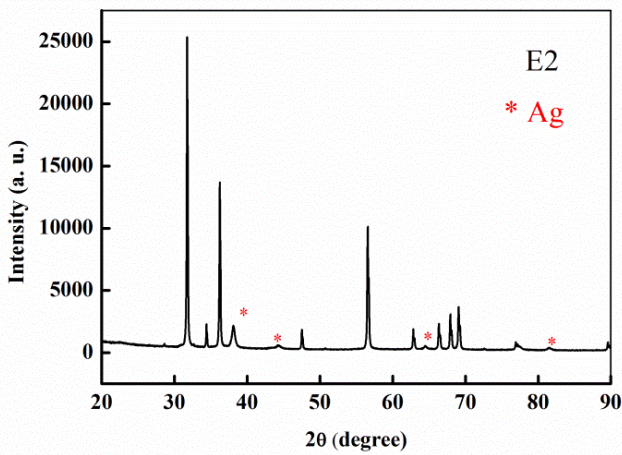
L'incorporation de nanoparticules d'argent (Ag NPs) dans la matrice des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) peut se réaliser par le biais de deux mécanismes distincts : la substitution des ions de zinc (Zn^{2+}) ou l'occupation de sites interstitiels au sein du réseau cristallin. Il convient de souligner que les ions Ag^+ au sein de la structure cristalline du ZnO exhibent un comportement analogue à celui d'autres dopants monovalents (tel que Na^+ et K^+), manifestant une aptitude à occuper simultanément des sites cristallins et interstitiels [6].



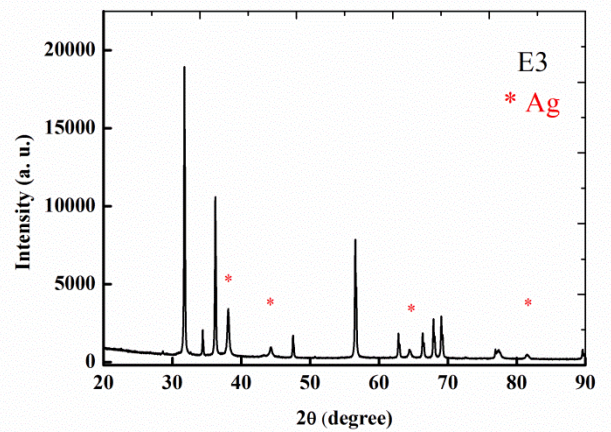
-a-



-b-



-c-



-d-

Figure IV. 2 : Diffractogrammes de rayons X du ZnO pur et des hétéro-structures de type Ag/ZnO, (a : E₀ (nanofils de ZnO pur), b :E₁ (40 mg de AgNO₃), c :E₂ (50 mg de AgNO₃), d :E₃ (60 mg de AgNO₃))

Tableau IV. 1 : Résultats de l'étude de diffraction de rayons X des hétéro-structures de type Ag/ZnO.

Echantillon	ZnO					Ag
	D(nm)	Paramètres Cristallins		Volume V(Å) ³	Distance Inter-réticulaire d(100) (Å)	D(nm)
		a (Å)	c (Å)			
E ₀ Pur	48.98	3.2531	5.212	47.77	2.818	/
E ₁	55.14	3.2499	5.205	47.61	2.814	10,87
E ₂	56.17	3.2499	5.205	47.61	2.814	8.88
E ₃	59.03	3.2502	5.206	47.63	2.814	12.68

La **Figure IV.3**, conforme à des observations précédentes [7], illustre qu'avec l'accroissement de l'agrégation des nanoparticules d'argent, un léger déplacement vers des angles de diffraction plus élevés est manifeste dans l'ensemble des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Ce phénomène témoigne d'une incorporation subtile d'ions Ag⁺ dans le réseau cristallin du ZnO au cours du processus de décoration.

En outre, la limitation de l'incorporation des ions Ag⁺ dans le réseau cristallin du ZnO par substitution des ions Zn²⁺ peut être attribuée à la différence significative de leurs rayon ionique, les ions Ag⁺ présentant un rayon plus grand (1,26 Å) par rapport aux ions Zn²⁺ (0,74 Å). Cette observation, conforme à celle rapportée par Aby *et al.* [8], met en lumière un mécanisme potentiel sous-jacent impliquant une interaction spécifique entre l'argent et l'oxyde de zinc. Cette interaction peut conduire à la formation d'une jonction Schottky, un phénomène postulé par les auteurs susmentionnés. En outre, l'analyse visuelle fournie par la **Figure IV.3** met en évidence une tendance selon laquelle, avec l'augmentation de la teneur en Ag, les pics de diffraction des rayons X présentent un élargissement et une diminution de leur netteté, suggérant ainsi des modifications structurales induites par l'incorporation croissante de l'argent.

L'incorporation de nanoparticules d'argent dans la structure cristalline des nano-fils de ZnO, induit un effet synergique résultant des processus de décoration et de dopage, qui associe des améliorations au niveau du volume avec des modifications au niveau de la surface. La compréhension approfondie de ces mécanismes est fondamentale pour ajuster les propriétés des nanomatériaux en vue de leur application dans divers domaines technologiques.

Pour estimer la taille moyenne des cristallites et les paramètres de réseau des nanofils de ZnO ainsi que des hétéro-structures Ag/ZnO, nous avons recouru à la méthode de la formule de Scherrer et à l'équation de géométrie du réseau, telles que mentionnées dans les travaux de référence [9]. Les résultats de ces estimations sont synthétisés de manière détaillée dans le **Tableau IV. 1**.

$$D_{\text{avg}} = \frac{k\lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos\theta} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} + \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. IV.2})$$

La variation systématique du paramètre de réseau, observée par rapport au ZnO pur, révèle la présence de contraintes au sein des échantillons. La décoration et l'incorporation d'ions Ag dans la structure cristalline du ZnO induisent une contrainte dans le système, susceptible de modifier la périodicité et de réduire la cristallinité. Cette observation est cohérente avec les conclusions de B. Slimi *et al.* [10], qui ont également documenté un comportement similaire lors de la décoration de nanofils de ZnO avec de l'argent, en utilisant des méthodes d'électrodéposition.

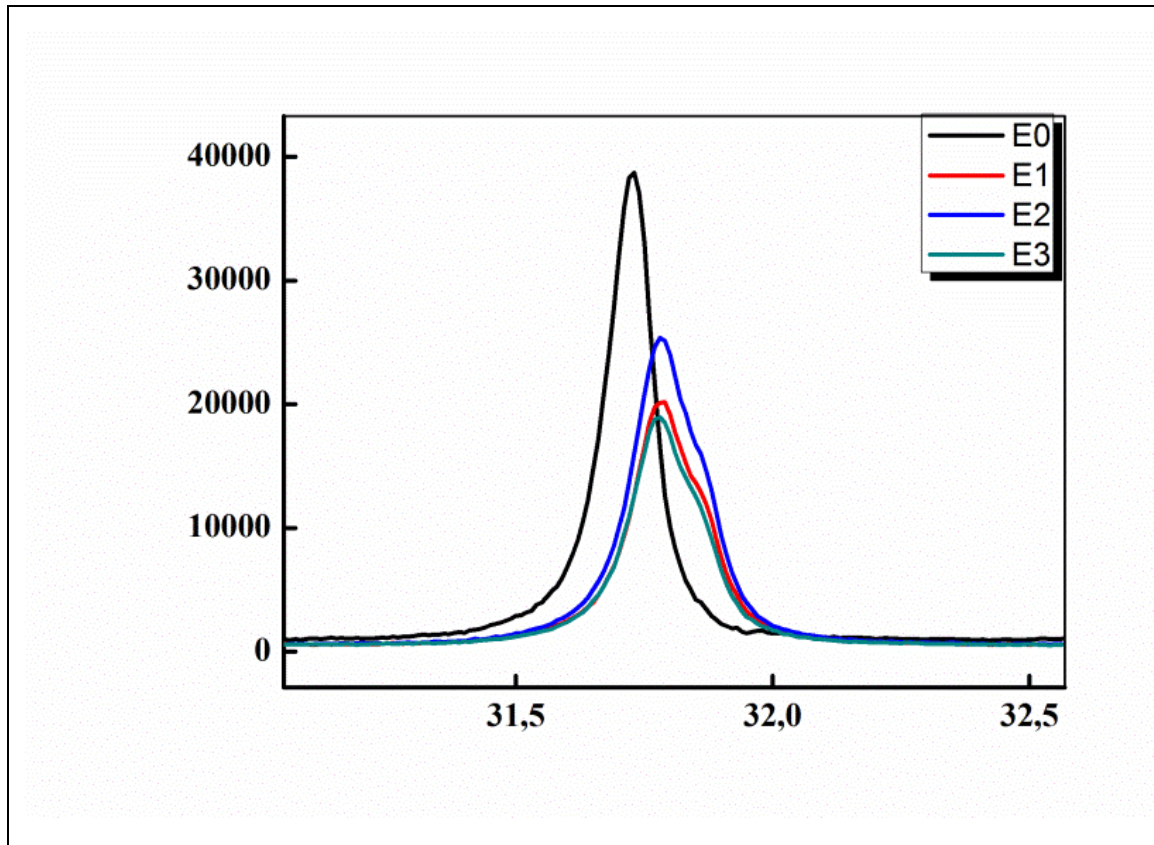


Figure IV.3 : Zoom sur un petit intervalle de 2θ des différents échantillons de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO.

IV.2.2 Etude des Propriétés Morphologiques

Dans cette section, nous examinons les propriétés morphologiques des échantillons étudiés. L'analyse morphologique est essentielle pour comprendre la structure et la distribution des nanoparticules d'argent sur les nanofils de ZnO, ainsi que pour évaluer les éventuels changements induits par l'incorporation d'argent. La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations approfondies sur la taille, la forme et la distribution des nanoparticules sur la surface des nanofils, ainsi que sur l'évolution de la morphologie en fonction de la concentration en argent. En outre, la cartographie élémentaire permettra de confirmer la répartition uniforme des nanoparticules d'argent sur les nanofils de ZnO.

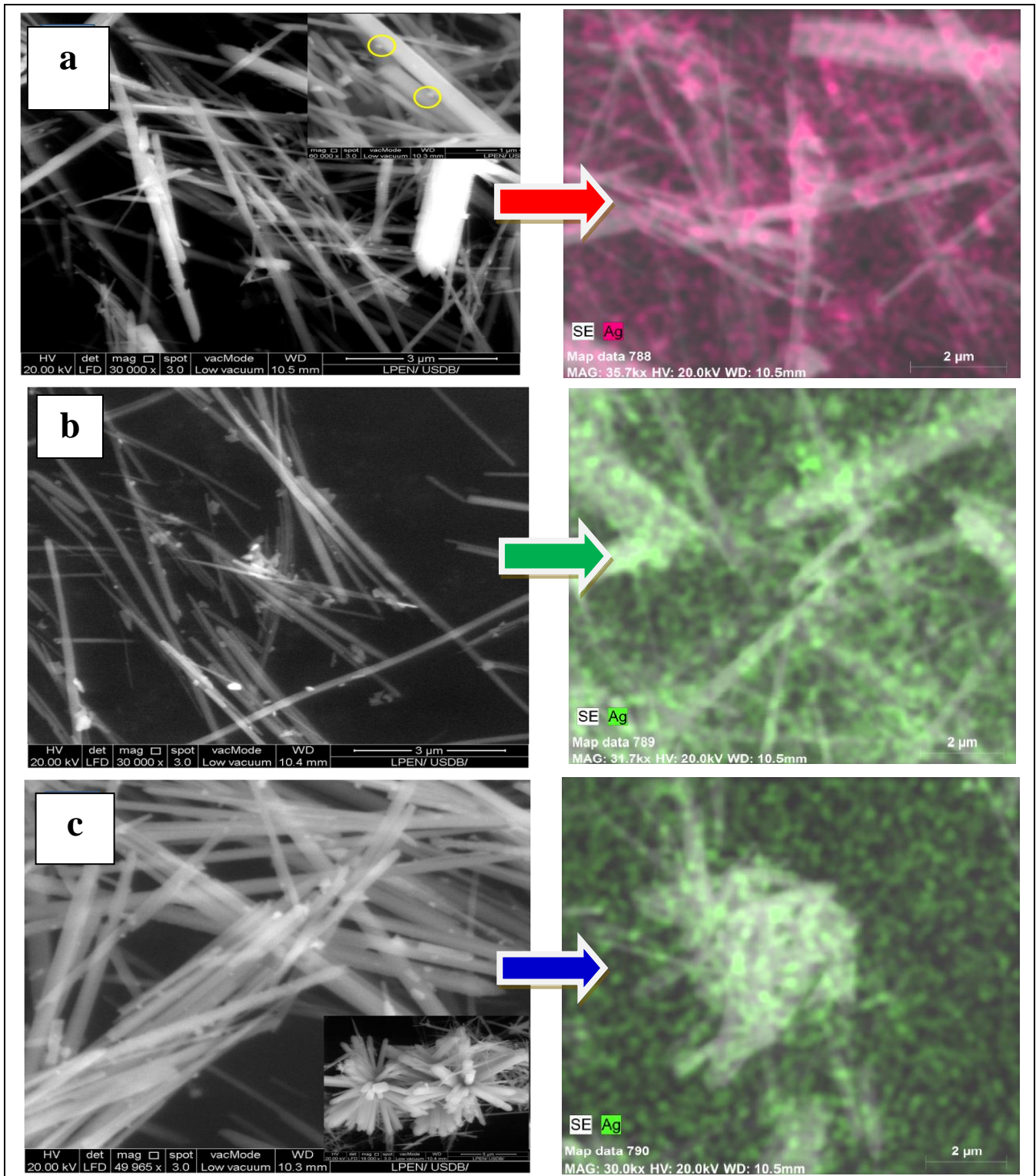


Figure IV. 4 : Clichés de microscopie électronique à balayage «MEB» des hétéro-structures Ag/ZnO

(a: E_1 , b: E_2 , et c: E_3) et leurs cartographie élémentaire.

Les observations MEB révèlent que les nanofils de ZnO décorés d'argent présentent une morphologie filamentaire, analogue à celle des nanofils de ZnO purs. Toutefois, une singularité notable a été constatée pour l'échantillon E₃, où des structures non-florales étaient manifestes (tel qu'illustré dans l'encart de la **Figure IV.4 (c)**). L'introduction de nanoparticules d'argent n'a pas entraîné de modification significative du diamètre des nanofils, mais a engendré une surface plus rugueuse. Les images MEB mettent en évidence de façon explicite un dépôt uniforme de nanoparticules d'argent sur la surface des nanofils de ZnO, avec une large dispersion et en contact direct avec les nanofils de ZnO (tel qu'illustré par des cercles jaunes dans l'encart de **la Figure IV.4 (a)**). La cartographie élémentaire confirme la distribution homogène de l'argent sur la surface des nanofils de ZnO.

IV.2.3 Etude des Propriétés Optiques : Caractérisation par UV-Visible

L'analyse UV-Vis a été conduite à température ambiante afin de déterminer l'énergie de la bande interdite des nanofils de ZnO (Nfs) ainsi que des hétéro-structures de type Ag/ZnO. Les spectres d'absorption sont présentés dans la **Figure IV. 5**. Tous les échantillons ont manifesté un seuil d'absorption significatif dans la plage spectrale située entre 200 et 800 nm. Plus précisément, le ZnO pur a révélé un pic d'absorption distinctif à 395 nm, correspondant à une valeur d'énergie de gap (E_g) de 3,23 eV calculée à l'aide de la méthode de Wood et Tauc, (**Figure IV. 6**), (**Équation IV. 3**). Ce résultat est cohérent avec les constatations antérieures rapportées par N. Khlifi *et al.* [11].

$$\alpha_{hv} = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

L'amélioration de la réponse photoélectrique dans le domaine de la lumière visible est attribuée à l'effet de résonance plasmonique de surface (SPR), résultant de la décoration de la surface des nanofils de ZnO par des nanoparticules d'argent. Ce phénomène optique découle de l'interaction entre une onde lumineuse incidente et les électrons libres présents à la surface d'un matériau métallique nanométrique. Lors de cette interaction, les électrons libres subissent une oscillation cohérente de leur charge électrique, formant un plasmon, ce qui engendre une onde plasmonique se propageant le long de la surface du métal. Cette notion est bien documentée dans la littérature scientifique [12], [13].

Cet effet exerce une influence significative sur les caractéristiques physiques et chimiques du matériau, altérant son absorption optique et facilitant la création de paires électron-trou, [14]. Le phénomène de l'absorption plasmonique est formalisé par une équation documentée dans la littérature scientifique et est donnée par l'expression suivante :

$$\lambda_p = \left[\frac{(4\pi^2 c^2 m_{\text{eff}} \epsilon_0)}{Ne^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Où, λ_p est l'absorption plasmonique et Ne est la densité d'électrons.

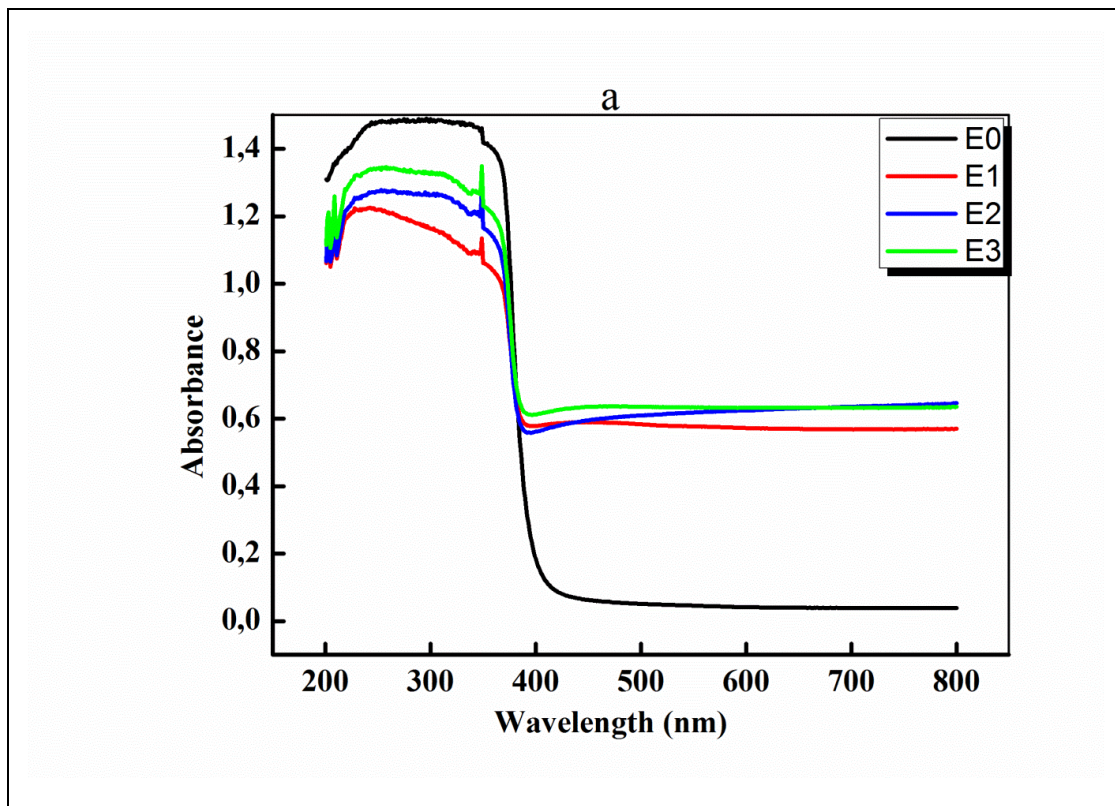


Figure IV.5 : Spectres d'Absorption de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO.

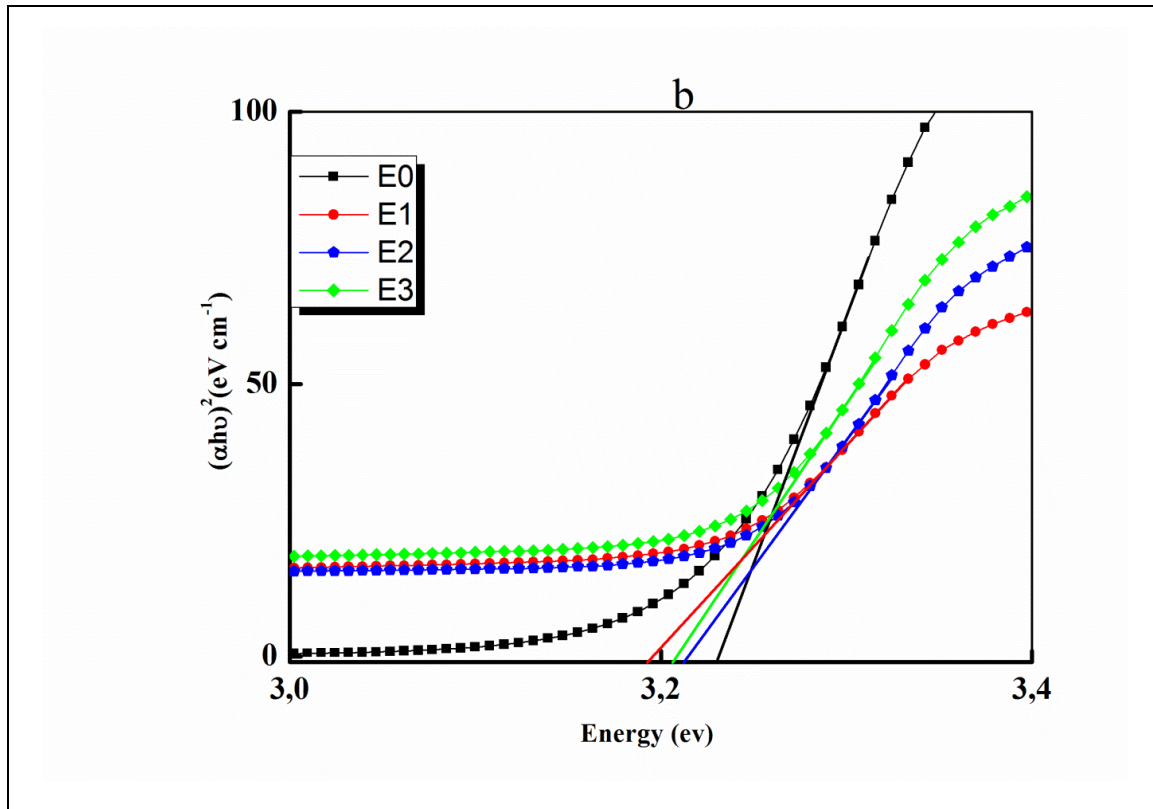


Figure IV.6 : Calcul des valeurs d'énergie de gap (E_g) de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO, à l'aide de la méthode de Wood et Tauc.

Conformément au principe théorique énoncé dans l'équation IV. 4, la position du pic LSPR (résonance plasmonique de surface localisée) présente une relation inverse avec la racine carrée de la densité électronique du métal. Cependant, comme illustré dans le Tableau IV. 2 et sur la Figure IV. 6, on observe un décalage des pics SPR vers des longueurs d'onde plus élevées, ce qui suggère une diminution de la densité électronique à mesure que la concentration des nanoparticules d'argent augmente, [7].

Cette dynamique est principalement attribuable aux différences entre les fonctions de travail des deux matériaux : la fonction de travail du ZnO est d'environ 5,2 eV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE), avec une première affinité électronique estimée à 4,3 eV contre NHE, tandis que la fonction de travail de l'argent est d'environ 4,1 eV comparée à NHE, [4], [11].

Tableau IV. 2 : d'énergie de gap (E_g) de nanofil de ZnO pur et des hétéro-structures Ag/ZnO

Echantillon	E_0	E_1	E_2	E_3
Energie de gap (eV)	3.23	3.21	3.20	3.19

De plus, il a été observé que les valeurs calculées du gap énergétique diminuent de 3,23 à 3,19 eV avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules d'argent. Ce rétrécissement énergétique vers le rouge est associé aux interactions d'échange entre les électrons du ZnO et les électrons d localisés liés aux ions argent, favorisant ainsi l'augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction (4s du zinc), ce qui entraîne une réduction de la valeur du gap. Une étude antérieure menée par Han *et al.*, [15], a mis en évidence un comportement similaire.

La réduction du gap énergétique des nanostructures Ag/ZnO a été largement documentée dans de nombreuses recherches. Selon Hosseini *et al.*, [16], l'augmentation de la quantité d'argent sur les nanorods de ZnO entraîne un décalage du gap vers des longueurs d'onde plus grandes. De plus, Badán *et al.*, [17], ont démontré que l'ajustement de la taille des nanoparticules d'argent permet de moduler efficacement le gap énergétique des nanorods Ag/ZnO.

IV.2.4 Etude des Propriétés Optiques : Caractérisation par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été employée pour examiner la présence de transfert de charge, le désordre structurel et la qualité cristalline au sein de l'hétéro-structure Ag/ZnO. Le ZnO würtzite, relevant du groupe d'espace (P63mc), est observé. Selon la théorie des groupes, huit phonons optiques distincts, chacun caractérisé par des symétries et des propriétés vibratoires spécifiques, sont anticipés au point Γ de la zone de Brillouin du matériau. Des études antérieures, notamment celles de Peixoto *et al*[18], fournissent une base théorique et expérimentale solide pour cette analyse par spectroscopie Raman.

$$\Gamma = 2(A_1 + B_1 + E_1 + E_2) \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Parmi ces modes, le mode B_1 est considéré comme un phonon inactif, tandis que les modes E_1 , E_2 et A_1 se manifestent comme des modes Raman actifs de premier ordre. Des études antérieures, telles que celle menée par Elsayed *et al* [19], ont confirmé cette distinction entre les modes phononiques.

La **Figure IV. 7** illustre l'impact de l'argent sur les propriétés vibrationnelles des nanofils de ZnO, révélant des décalages significatifs et des modifications dans les spectres Raman, ce qui est cohérent avec les observations rapportées dans la littérature scientifique.

Un pic distinctif à 440 cm^{-1} , attribué au mode E_2^{high} caractéristique du ZnO würtzite, a été clairement identifié. Cependant, une diminution notable de l'intensité de ce mode a été observée avec l'augmentation de la concentration en argent. Cette observation suggère une possible corrélation entre l'incorporation d'argent et la perturbation de la structure cristalline du ZnO. Des études antérieures, telles que celle menée par Lupan *et al* [20] et Peixoto *et al* [18], ont également rapporté des phénomènes similaires. Bien que l'analyse par diffraction des rayons X n'ait pas révélé la présence d'impuretés détectables dans les composites, ce comportement suggère principalement l'introduction de défauts structurels tels que des lacunes et des impuretés interstitielles suite à l'incorporation d'argent. Ces défauts peuvent perturber la symétrie translationnelle du cristal, entraînant ainsi une diminution de l'intensité du mode E_2^{high} .

Il est également notable d'observer l'élargissement et le décalage vers le rouge (de 22 cm^{-1}) du mode phonon E_1 (LO) aux environs de 584 cm^{-1} , en corrélation avec l'augmentation de la concentration en Ag. Cette observation conjointe suggère une contribution de dispersion du mode E_1 (LO) s'étendant au-delà du centre de la zone de Brillouin. De plus, l'augmentation en intensité du mode E_1 (LO) indique potentiellement la formation de défauts et de lacunes d'oxygène engendrés par l'incorporation d'Ag, ce qui pourrait influencer diverses propriétés du matériau[6].

De plus, une analyse approfondie des spectres par Raman révèle des modifications significatives au sein de l'hétéro-structure Ag/ZnO. Tout d'abord, on observe un élargissement et un décalage vers le rouge du mode non polaire du second ordre à 331 cm^{-1} , indiquant des changements importants dans les interactions au sein de la structure composite. De manière notable, une bande d'intensité réduite et élargie, centrée autour de 222 cm^{-1} , est détectée. Cette caractéristique spectrale est attribuée à la vibration $\nu(\text{Ag}-\text{O}_2)$, suggérant la présence d'espèces d'oxygène moléculaire (O_2) chimiquement adsorbées sur des défauts au sein des nanoparticules d'argent, comme rapporté par Deng *et al.* [21]. Par ailleurs, un pic Raman de faible intensité apparaît à 263 cm^{-1} , potentiellement attribuable au mode silencieux B_1 (bas) en raison de sa proximité avec la prédiction théorique de 261 cm^{-1} [6].

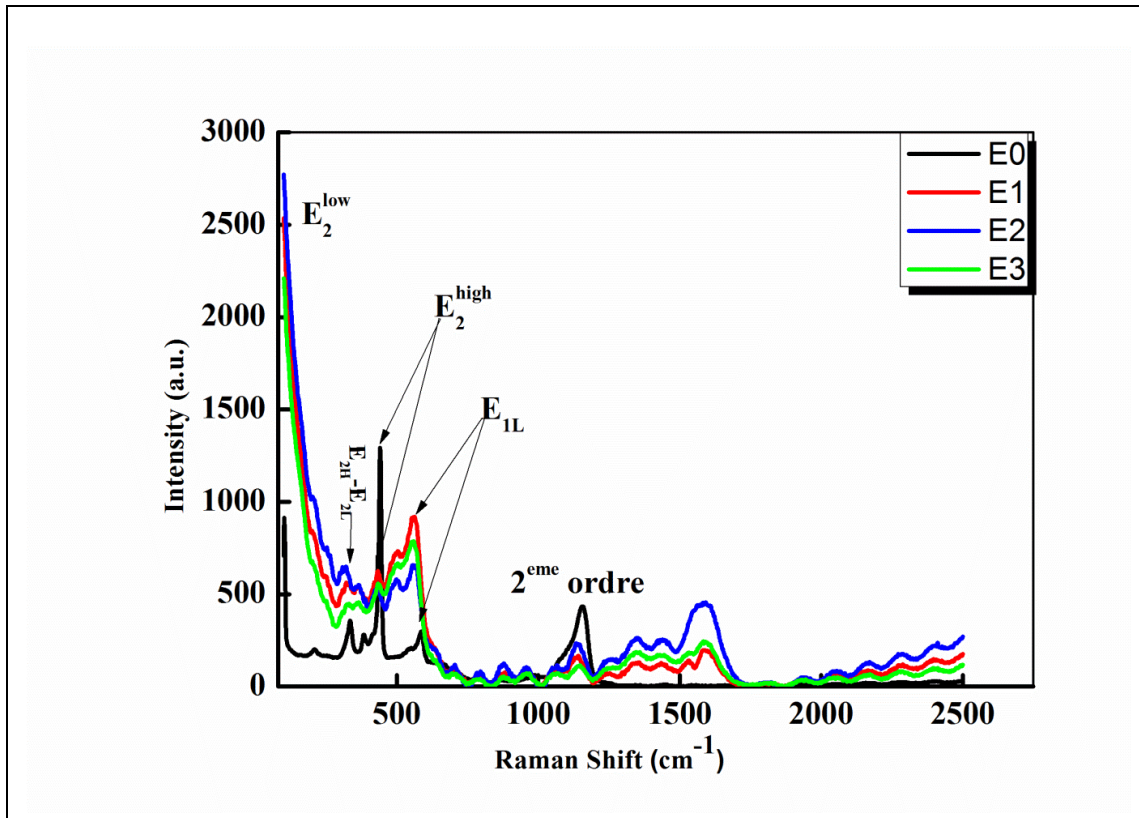


Figure IV. 7 : Spectres Raman des hétéro-structures de type Ag/ZnO.

. Il est également remarquable que des modes additionnels émergent entre 700 et 1066 cm⁻¹, associés aux nanoparticules d'argent et interprétés comme résultant de leur décoration sur la structure du ZnO plutôt que d'agir en tant que dopants.

Enfin, un pic large centré à 1550 cm⁻¹ suggère la présence de vibrations d'étirement asymétriques C=O dans les groupes carboxylate [22].

IV.3 Application Thérapeutique des Hétéro-structures Ag/ZnO

Dans cette section, le protocole biologique adopté pour évaluer l'activité antimicrobienne des hétéro-structures Ag/ZnO ainsi que l'étude des propriétés antimicrobiennes des nanofils de ZnO est examiné. L'efficacité antimicrobienne des échantillons expérimentaux a été évaluée in vitro en utilisant la technique de diffusion sur gélose. L'effet des hétéro-structures de ZnO/Ag à différentes concentrations d'Ag sur plusieurs microorganismes a été analysé. Les mécanismes d'action antimicrobienne des nanoparticules de ZnO et d'argent, ainsi que l'effet synergique observé lors de l'utilisation de ces deux matériaux en combinaison, sont discutés. Enfin, les résultats des études sont mis en évidence, notamment l'effet inhibiteur sur la croissance bactérienne et l'importance de la concentration d'argent dans les hétéro-structures Ag/ZnO.

IV.3.1 Protocole Biologique Adopté pour l'activité Antimicrobienne des Hétéro-structures de Type Ag/ZnO

Le protocole biologique adopté expose une méthodologie rigoureuse pour évaluer l'efficacité antimicrobienne in vitro des échantillons expérimentaux, en se basant sur la technique bien établie de diffusion sur gélose. Cette approche, largement reconnue pour sa vigueur méthodologique et sa validité scientifique, est fréquemment utilisée dans le domaine de la microbiologie pour évaluer la sensibilité des micro-organismes aux agents antimicrobiens

Initialement, des boîtes de Pétri contenant de la gélose Muller-Hinton (MHA) stérile ont été préparées. Cette gélose a été uniformément étalée et inoculée avec des cultures microbiennes d'essai, à une concentration de 10^{16} unités formant colonies par millilitre (UFC/mL), en utilisant un cotontige stérilisé. Après un temps de séchage de 15 minutes, les échantillons expérimentaux à différentes concentrations (E0, E1, E2, E3) ont été préparés à partir d'une solution mère, en utilisant du diméthyl sulfoxyde (DMSO) et soumis à une sonication pour une homogénéisation adéquate. Ensuite, des trous de 6 mm de diamètre ont été percés sur les boîtes de Pétri à l'aide d'un alésage en liège. Ces trous ont été imprégnés avec 25 μ L des solutions d'échantillons d'essai. Les boîtes de Pétri ont ensuite été incubées pendant 24 heures à 37 °C. Après cette période d'incubation, les mesures des zones inhibitrices, y compris les diamètres des disques, ont été prises à la surface de la gélose afin d'évaluer l'activité antimicrobienne des échantillons [23].

IV.3.2 Etude des Propriétés Antimicrobiennes des Hétéro-structures de Type Ag/ZnO

Dans cette étude, l'effet des hétéro-structures de ZnO/Ag à différentes concentrations d'Ag a été examiné in vitro contre plusieurs microorganismes, notamment *S. cerevisiae* ATCC 9763, *S. aureus* ATCC 6538, *C. albicans* ATCC 10231, *E. coli* ATCC 8739, *B. Subtilis* ATCC 6633, *S. epidermidis* ATCC 12228 et *S. typhimurium* ATCC 14028. Une réduction significative de la croissance de ces microorganismes a été observée en présence de ZnO et de nanocomposites ZnO/Ag par rapport aux témoins. Ces résultats, démontrant l'efficacité antimicrobienne des matériaux testés, enrichissent notre compréhension des mécanismes d'action des nanoparticules de ZnO et d'argent.

Cette activité antimicrobienne peut être attribuée aux mécanismes d'action bien établis des nanoparticules de ZnO et d'argent. Les nanoparticules de ZnO sont connues pour induire des dommages membranaires aux cellules bactériennes, perturbant ainsi la membrane cytoplasmique

et générant des espèces réactives de l'oxygène (ROS) qui peuvent endommager l'ADN bactérien. D'autre part, les nanoparticules d'argent ont également démontré des propriétés antimicrobiennes puissantes, agissant notamment par perturbation membranaire, génération de ROS, dommages à l'ADN et désactivation des enzymes respiratoires [24].

L'effet synergique observé entre les nanoparticules de ZnO et d'argent dans l'inhibition de la croissance bactérienne peut être expliqué par la libération d'ions Ag^+ par les nanoparticules d'argent, entraînant une production accrue de ROS et une inactivation des protéines cellulaires. De plus, la combinaison de nanoparticules de ZnO et d'Ag a démontré une activité antibactérienne supérieure à celle des nanoparticules individuelles, suggérant un effet synergique potentiel [25].

Ces observations sont cohérentes avec les études précédentes qui ont mis en évidence les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules de ZnO et d'argent et leur potentiel synergique dans l'inhibition de la croissance bactérienne [1]. Par conséquent, notre étude visant à évaluer l'effet des hétéro-structures de ZnO/Ag sur différents microorganismes confirme et enrichit la compréhension de ces mécanismes d'action antimicrobienne.

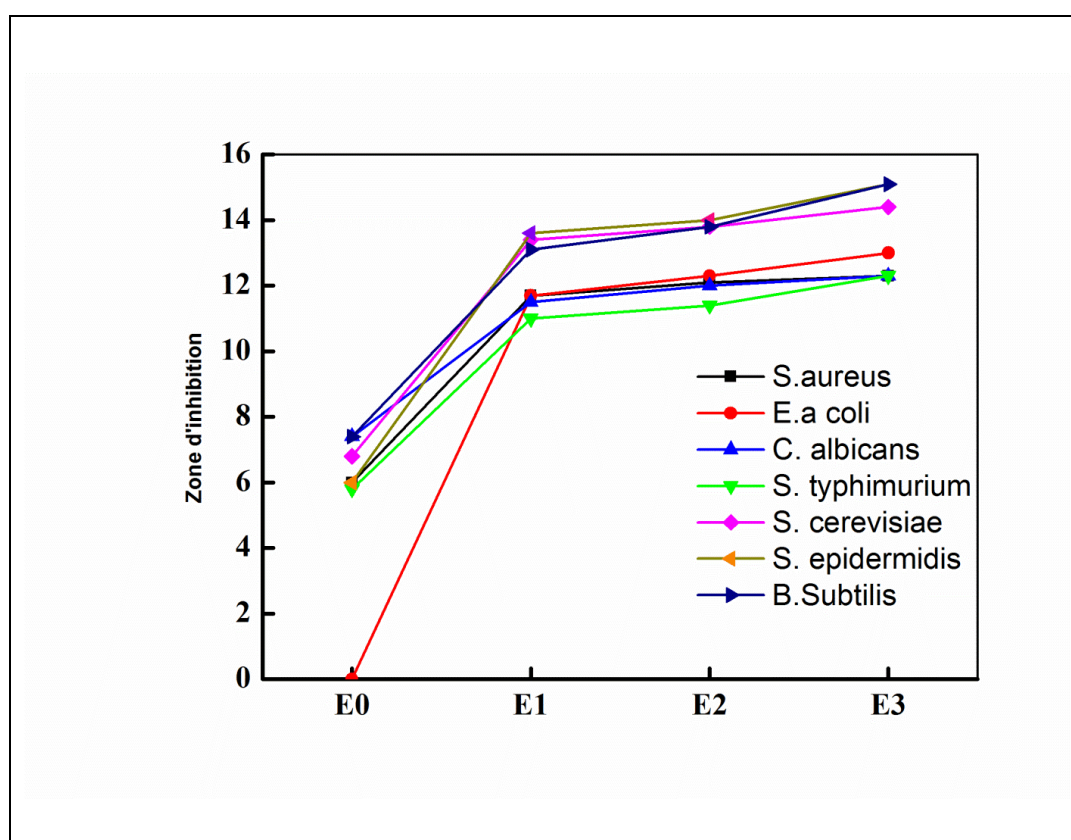


Figure IV. 8 : Effets synergiques des hétéro-structures Ag/ZnO contre les microorganismes.

Tableau IV. 3 : Effet des hétéro-structures de type Ag/ZnO sur l'inhibition des différentes souches bactériennes et fongiques infectieuses.

Souches bactériennes	Zone d'inhibition (mm)			
	E ₀	E ₁	E ₂	E ₃
<i>S. aureus</i>	6.0	11.7	12.1	12.3
<i>E. coli</i>	0.0	11.7	12.3	13.0
<i>C. albicans</i>	7.4	11.5	12.0	12.3
<i>S. typhimurium</i>	5.8	11.0	11.4	12.3
<i>S. cerevisiae</i>	6.8	13.4	13.8	14.4
<i>S. epidermidis</i>	6.0	13.6	14.0	15.1
<i>B. Subtilis</i>	7.4	13.1	13.8	15.1

La nouveauté de notre étude réside dans la méthode de synthèse des hétéro-structures de Ag/ZnO, qui est une méthode de synthèse novatrice basée sur la fonctionnalisation des nanofiles de ZnO (élaborés par la méthode hydrothermale) par des nanoparticules d'argent sous radiation UV de type C. Les hétéro-structures Ag/ZnO synthétisées dans cette étude ont démontré une capacité à inhiber la croissance de microorganismes à fortes concentrations. Ces résultats, présentés dans la **Figure IV. 8** et le tableau correspondant (**Tableau IV.3**), sont en accord avec les travaux antérieurs, notamment ceux d'Ibanescu *et al* [23]. qui ont mis en évidence les propriétés antimicrobienne des nanocomposites Ag/ZnO vis-à-vis de bactéries telles qu'*E. coli* et *M. luteus*. De plus, nos résultats montrent une activité antibactérienne significative des hétéro-structures Ag/ZnO, soulignant ainsi le potentiel synergique de cette association dans la lutte contre les infections bactériennes. Cette observation est cohérente avec des études précédentes qui ont également rapporté une plus grande susceptibilité des bactéries Gram-négatives aux nanoparticules d'argent [26] ce qui pourrait être attribué à la structure de la paroi cellulaire de ces bactéries. En outre, nos résultats suggèrent que les propriétés antibactériennes des hétéro-structures Ag/ZnO augmentent avec la teneur en argent, ce qui peut être expliqué par la présence d'ions Ag⁺ libres à la surface des ZnO. Ces ions Ag⁺ interagissent directement avec les cellules bactériennes, perturbant leur membrane et leur métabolisme[27], ce qui contribue à l'inhibition de la croissance bactérienne. Ainsi, nos conclusions s'inscrivent dans le contexte plus large des

recherches sur les nanoparticules antimicrobiennes, offrant de nouvelles perspectives pour le développement de stratégies efficaces de lutte contre les infections bactériennes.

IV.4 Synthèse du Chapitre

Le chapitre présente une analyse détaillée des propriétés microstructurales, morphologiques et optiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO, en mettant en évidence son potentiel antimicrobien.

En examinant les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) et les images de microscopie électronique à balayage (MEB), la structure cristalline et la morphologie de surface de l'hétéro-structure ont été caractérisées. Une distribution uniforme des nanoparticules d'argent sur les nanofils de ZnO a été révélée, avec des changements subtils mais significatifs dans les paramètres microstructuraux en fonction de la concentration en argent.

L'analyse spectroscopique UV-Vis a permis de déterminer les propriétés d'absorption de la lumière, mettant en évidence un élargissement du spectre d'absorption et un décalage vers le rouge avec l'augmentation de la concentration en argent. Ces résultats sont cohérents avec l'effet de résonance plasmonique de surface (SPR) induit par les nanoparticules d'argent, suggérant une amélioration de la réponse photoélectrique dans le domaine de la lumière visible.

La spectroscopie Raman a révélé des modifications dans les propriétés vibrationnelles de l'hétéro-structure, notamment des décalages et des élargissements de pics associés à la présence d'argent. Ces observations indiquent des changements dans la structure cristalline et la qualité du matériau, potentiellement attribuables à l'incorporation d'argent et à la formation de défauts structuraux.

Enfin, une analyse approfondie des mécanismes sous-jacents de l'action antimicrobienne a été entreprise, mettant en lumière la libération d'ions argent et d'espèces réactives d'oxygène comme principaux agents antibactériens. Cette étude a démontré l'efficacité antimicrobienne des hétéro-structures de ZnO/Ag synthétisées in vitro contre une gamme de microorganismes pathogènes. Les mécanismes d'action, incluant les dommages membranaires et la génération d'espèces réactives de l'oxygène, contribuent à cette activité. L'effet synergique entre les nanoparticules de ZnO et d'argent renforce leur capacité à inhiber la croissance bactérienne. Ces résultats offrent des perspectives prometteuses pour le développement de thérapies antimicrobiennes efficaces dans le domaine médical.

Cette synthèse des caractéristiques physico-chimiques de l'hétéro-structure Ag/ZnO fournit un aperçu complet de son potentiel dans diverses applications antimicrobiennes, jetant ainsi les bases pour des études ultérieures et le développement de nouvelles thérapies.

REFERENCES

- [1] M. Khan *et al.*, “CTAB-mediated synthesis and characterization of ZnO / Ag core – shell nanocomposites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 612, pp. 306–314, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.209.
- [2] Y. Ren *et al.*, “Noble Metal Nanoparticles Decorated Metal Oxide Semiconducting Nanowire Arrays Interwoven into 3D Mesoporous Superstructures for Low-Temperature Gas Sensing,” 2021, doi: 10.1021/acscentsci.1c00912.
- [3] J. Hu, T. Miyashita, J. Hu, and D. Golberg, “Novel semiconducting nanowire heterostructures : synthesis , properties and applications,” vol. 19, no. 3, 2009, doi: 10.1039/b808320g.
- [4] S. Li *et al.*, “Hierarchically structured electrospinning nano fi bers for catalysis and energy storage,” *Compos. Commun.*, vol. 13, no. January, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1016/j.coco.2019.01.008.
- [5] R. Raji, K. S. Sibi, and K. G. Gopchandran, “ZnO:Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 863–875, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.050.
- [6] R. S. Zeferino, M. B. Flores, U. Pal, R. S. Zeferino, M. B. Flores, and U. Pal, “Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 014308, no. May 2013, 2011, doi: 10.1063/1.3530631.
- [7] S. G. Ullattil, M. J. Jabeen Fatima, and A. Abdel-Wahab, “Defect minimized Ag-ZnO microneedles for photocatalysis,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 29, pp. 37036–37043, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09433-5.
- [8] H. Aby, A. Kshirsagar, and K. Pk, “Plasmon Mediated Photocatalysis by Solar Active Ag / ZnO Nanostructures : Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Conditions,” *J. Mater. Sci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–14, 2016, doi: 10.15744/2348-9812.4.103.
- [9] M. Goswami, N. C. Adhikary, and S. Bhattacharjee, “Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 158, pp. 1006–1015, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.12.174.
- [10] B. Slimi, I. Ben Assaker, A. Kriaa, B. Marí, and R. Chtourou, “One-step

- electrodeposition of Ag-decorated ZnO nanowires,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 5, pp. 1253–1261, 2017, doi: 10.1007/s10008-016-3476-0.
- [11] N. Khelifi, N. Ihzaz, S. Mrabet, A. Alyamani, and L. El Mir, “X-ray peaks profile analysis, optical and cathodoluminescence investigations of cobalt-doped ZnO nanoparticles,” *J. Lumin.*, vol. 245, no. January, p. 118770, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.118770.
- [12] T. Chankhanittha *et al.*, “Silver decorated ZnO photocatalyst for effective removal of reactive red azo dye and ofloxacin antibiotic under solar light irradiation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 626, no. June, p. 127034, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127034.
- [13] L. P. P. Ha, T. H. T. Vinh, N. T. B. Thuy, C. M. Thi, and P. Van Viet, “Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, p. 105103, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105103.
- [14] B. Sarma and B. K. Sarma, “Fabrication of Ag / ZnO heterostructure and the role of surface coverage of ZnO microrods by Ag nanoparticles on the photophysical and photocatalytic properties of the metal-semiconductor system,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, pp. 557–565, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.154.
- [15] H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, and H. Han, “Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 013708, 2008, doi: 10.1063/1.2829788.
- [16] S. M. Hosseini, I. A. Sarsari, P. Kameli, and H. Salamati, “Effect of Ag doping on structural , optical , and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 640, pp. 408–415, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.136.
- [17] J. A. Badán *et al.*, “Solid-state thermal dewetted silver nanoparticles onto electrochemically grown self-standing vertically aligned ZnO nanorods for three-dimensional plasmonic nanostructures,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 23, pp. 32685–32698, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.165.
- [18] D. A. Peixoto *et al.*, “Journal of Physics and Chemistry of Solids Alkali influence on ZnO and Ag-doped ZnO nanostructures formation using the microwave-assisted hydrothermal method for fungicidal inhibition,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 158, no. February, 2021,

doi: 10.1016/j.jpms.2021.110234.

- [19] K. A. Elsayed *et al.*, “Fabrication of ZnO-Ag bimetallic nanoparticles by laser ablation for anticancer activity,” *Alexandria Eng. J.*, 2021, doi: 10.1016/j.aej.2021.06.051.
- [20] O. Lupan *et al.*, “Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 223, pp. 893–903, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.10.002.
- [21] Q. Deng *et al.*, “Ag nanoparticle decorated nanoporous ZnO microrods and their enhanced photocatalytic activities,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 6030–6037, 2012, doi: 10.1021/am301682g.
- [22] A. Fularz, S. Almohammed, and J. H. Rice, “Oxygen Incorporation-Induced SERS Enhancement in Silver Nanoparticle-Decorated ZnO Nanowires,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 1666–1673, 2020, doi: 10.1021/acsanm.9b02395.
- [23] M. S. Mthana, M. Nhlanhla, A. C. Ekennia, M. Singh, and D. C. Onwudiwe, “Cytotoxicity and antibacterial effects of silver doped zinc oxide nanoparticles prepared using fruit extract of Capsicum Chinense,” *Sci. African J.*, vol. 17, 2022.
- [24] S. Nur *et al.*, “Enhanced antibacterial and anticancer activities of plant extract mediated green synthesized zinc oxide-silver nanoparticles,” *Front. Microbiol.*, no. July, pp. 1–14, 2023, doi: 10.3389/fmicb.2023.1194292.
- [25] C. Chang, L. Tsai, Y. Lee, W. Yao, and J. Lin, “Synergistic Effects of Silicate-Platelet Supporting Ag and ZnO , Offering High Antibacterial Activity and Low Cytotoxicity,” 2023.
- [26] E. D. Cavassin *et al.*, “Comparison of methods to detect the in vitro activity of silver nanoparticles (AgNP) against multidrug resistant bacteria,” *J. Nanobiotechnology*, pp. 1–16, 2015, doi: 10.1186/s12951-015-0120-6.
- [27] M. B. Islam, M. J. Haque, N. M. Shehab, and M. S. Rahman, “Synthesis and characterization (optical and antibacterial) of silver doped zinc oxide nanoparticles,” *Open Ceram.*, vol. 14, no. May, p. 100370, 2023, doi: 10.1016/j.oceram.2023.100370.

Conclusion Générale

Le présent travail de recherche contribue à l'exploration des phénomènes de fonctionnalisation des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) avec des nanoparticules d'argent (Ag) pour former des hétéro-structures de type Ag/ZnO, et son impact potentiel dans diverses applications thérapeutiques et biologiques. Cette recherche s'est appuyée sur une compréhension approfondie des propriétés structurales, optiques, électriques et biologiques de ces matériaux nanostructurés, en mettant en lumière les synergies entre les deux composants pour améliorer leurs performances dans le domaine biomédical.

Dans un premier temps, un aperçu des nanomatériaux en général, ainsi que des propriétés spécifiques de l'oxyde de zinc, ont été présentés, soulignant l'importance croissante des matériaux nano-structurés dans les domaines thérapeutiques et biologiques. Ensuite, le processus de fonctionnalisation des nanofils de ZnO avec des nanoparticules d'argent a été examiné rigoureusement, en mettant en évidence les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées pour analyser ces matériaux.

Les résultats expérimentaux ont ensuite été présentés, démontrant une compréhension approfondie des propriétés microstructurales, optiques, et biologiques des nanofils de ZnO, ainsi que des hétéro-structures Ag/ZnO. Ces résultats ont été présentés sous forme de trois étapes distinctes :

1. Synthèse et caractérisation des nanofils de ZnO:

- La structure cristalline des nanofils de ZnO a été confirmée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), démontrant la présence de la phase würtzite hexagonale avec une haute pureté et cristallinité.
- L'analyse microscopique par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une morphologie bien définie des nanofils de ZnO, avec un rapport hauteur/diamètre significatif, important pour leur potentiel d'activité antimicrobienne.
- Les propriétés optiques des nanofils de ZnO ont été explorées à l'aide de la spectroscopie Raman et de l'analyse UV-visible, mettant en évidence des informations cruciales sur leur nature structurale, leurs propriétés vibrationnelles et leurs propriétés électroniques à l'échelle nanométrique.

2. Synthèse et caractérisation des hétéro-structures de type Ag/ZnO :

- Les hétéro-structures Ag/ZnO ont été caractérisées par des techniques telles que la DRX et la MEB, confirmant une distribution uniforme des nanoparticules d'argent sur les nanofils de ZnO, avec des changements subtils mais significatifs dans les paramètres microstructuraux en fonction de la concentration en argent.
- L'analyse spectroscopique UV-Vis a révélé un élargissement du spectre d'absorption et un décalage vers le rouge avec l'augmentation de la concentration en argent, suggérant un effet de résonance plasmonique de surface (SPR) induit par les nanoparticules d'argent.
- La spectroscopie Raman a mis en évidence des modifications dans les propriétés vibrationnelles de l'hétérostructure, indiquant des changements dans la structure cristalline et la qualité du matériau en raison de l'incorporation d'argent.

3. Évaluation de l'activité antimicrobienne des hétéro-structures Ag/ZnO :

- Une analyse approfondie des mécanismes sous-jacents de l'action antimicrobienne a été entreprise, mettant en lumière la libération d'ions argent et d'espèces réactives d'oxygène comme principaux agents antibactériens.
- Les hétéro-structures de ZnO/Ag ont démontré une efficacité antimicrobienne prometteuse in vitro contre une gamme de microorganismes pathogènes, avec un effet synergique entre les nanoparticules de ZnO et d'argent renforçant leur capacité à inhiber la croissance bactérienne.

En conclusion, ce travail de recherche a contribué de manière significative à la compréhension des propriétés et des applications des hétéro-structures de type Ag/ZnO dans le domaine biomédical. Les résultats obtenus fournissent une base solide pour des recherches futures visant à développer de nouvelles thérapies et applications dans le domaine de la médecine et de la biologie, en exploitant les synergies entre les nanomatériaux pour des solutions novatrices en matière de santé publique.