

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**Elaboration de nanofibres composites à base de
PVA/ZnO-Fe en vue d'applications : capteur de force et
alimentation de LEDs.**

Présenté par :

HOCINE

Souad

CHABANI

Kahina

Soutenu publiquement, le 29 / 09 / 2022, *devant le Jury composé de :*

CHAOUCHI Ahcène

Professeur

UMMTO

Président

OUABADI Nadia

MCA

UMMTO

Examinatrice

DOUANI Rachida

MCA

UMMTO

Examinatrice

SAIDI Malika

MCB

UMMTO

Promotrice

RABEHI Saliha

Doctorante

UMMTO

Co-promotrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

*En premier lieu, nous remercions **DIEU** Tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour mener à bien notre travail.*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

*Nos vifs remerciements vont tout particulièrement à notre encadreur « **Mme Saidi Malika** » Maître de conférences à l'UMMTO ainsi que notre Co-encadreur « **Mme Rabehi Saliha** » pour leur disponibilité et la confiance qu'elles nous ont accordée. Nous les remercions aussi pour leurs précieux conseils qui nous ont permis de mener à bien ce travail.*

*Nous remercions profondément Monsieur **CHAOUCHI AHCÈNE** Professeur à l'UMMTO, responsable du laboratoire des céramiques et polymères pour nous avoir acceptées dans son laboratoire et avoir consenti à présider notre jury de soutenance.*

*Nous exprimons toutes nos reconnaissances à « **Mme OUABADI Nadia** » Maître de conférences à l'UMMTO pour avoir bien voulu accepter d'examiner et juger ce mémoire.*

*Que « **Mme DOUANI Rachida** » » Maître de conférences à l'UMMTO, trouve ici l'expression de nos vifs remerciements pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

Nous tenons aussi à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique.

*Un grand merci à « **Mme CHELLI Zakia** » qui nous a été d'une grande aide.*

Nous ne manquerons pas de saluer nos familles et de leur exprimer une profonde reconnaissance ainsi qu'un immense remerciement pour leurs encouragements lors de la rédaction de ce mémoire ainsi que pour nous avoir permis d'étudier à l'université dans les meilleures conditions possibles.

Dédicaces

Mes dédicaces vont :

A la mémoire de ma grand-mère qui nous a quittés.

*A mes parents qui m'ont tout donné...merci pour les sacrifices et la patience
dont vous en avez toujours fait preuve.*

A mon cher frère et mes chères sœurs qui m'ont énormément soutenu

A mon cher oncle Akli.

A mes deux sœurs de cœur qui ont toujours étaient présentes pour moi.

A tous mes amis(es).

H. Souad

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon cher père.

A ma mère qui m'a toujours encouragé et soutenu, c'est grâce à elle et à ces sacrifices que j'ai pu atteindre ce succès. Que dieu me la protège.

*A mon frère **Said** et ma sœur **Yasmine** qui m'ont toujours motivé.*

*A mon fiancé **Meziane**.*

A toute ma famille et mes ami(es).

Que dieu me les protège.

C. Kahina

Liste des abréviations

ITO : Oxyde d'indium-étain

Zn(NO₃)₂ : Nitrate de Zinc

Fe₂(NO₃)₃ : Nitrate de Fer

MEB : Microscope électronique à balayage

ϵ_r : Permittivité absolue (F.m⁻¹)

ϵ_0 : Permittivité absolue de vide $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F/m$

e : Epaisseur de l'électrode (m)

C : Capacité (F)

S : Surface de l'électrode (m²)

tan δ : Tangente de l'angle de pertes diélectrique

σ_{ac} : Conductivité à courant alternatif

f : Fréquence (Hz)

π : constante (3,14)

Z : Impédance (Ω)

U : Tension (V)

I : Courant (A)

R : Résistance (Ω)

E : Champ (V/m)

E : Energie (j)

σ : Conductivité (S/m)

P_T : Polarisation totale

P_e : Polarisation électronique

P_c : Polarisation d'interface

P_d : Polarisation dipolaire

P_i : Polarisation ionique

PVA : Polyvinyle alcool

m : Masse(g)

LED: Diode électroluminescente

FSR: Force-Sensing Resistor

Zn_{0.988}Fe_{0.012}O: ZnO-Fe

PVDF: Fluorure de polyvinylidène

PZT: Titano – zirconate de plomb

Liste des figures

Chapitre I

Fig I.1 : Diagramme de Fresnel.....	4
Fig I.2 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique.....	5
Fig I.3 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.....	8
Fig I.4 : a)- Maille cristalline non centro-symétrique d'un matériau piézoélectrique et b)- Apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation mécanique	9
Fig I.5 : Microstructure typique d'une surface céramique polie	10
Fig I.6 : Schéma illustratif d'un matériau composite.	11
Fig I.7 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif : (a)-sous forme naturel, (b)- sous forme de poudre. .	11
Fig I.8 : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites ZnO.	12
Fig I.9 : Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.	13
Fig I.10 : (a) et (b) Déformation de la maille cristalline du ZnO sous effet piézoélectrique direct. (c) Représentation schématique des mouvements considérés dans un matériau piézoélectrique.	14
Fig I.11 : Quelques exemples d'applications des nanostructures de ZnO	15
Fig I.12 : Schéma représentatif d'un dispositif d'électrofilage horizontal	16
Fig I.13 : Illustration de la formation du cône de Taylor	17
Fig I.14 : Formation de perles « beads »	18

Chapitre II

Fig II.1 : Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par procédé sol-gel.	22
Fig II.2 : Différentes étapes de préparation du composite PVA/ZnO-Fe.	24
Fig II.3: Spectroscopie FTIR Affinity-1S-	25
Fig II.4 : Microscopie Electronique à balayage.	26
Fig II.5 : Application comme capteur de force	27
Fig II.6 : Capteur FSR	27
Fig II.7 : Capteur de force	28

Chapitre III

Fig III.1 : Spectre Infra-Rouge de la poudre ZnO-Fe avant calcination.	29
Fig III.2 : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe après calcination.	30
Fig III.3 : Spectre FTIR du PVA.	31
FigIII.4 : Spectre FTIR du composite PVA/ZnO-Fe.	31
Fig III.5: Images MEB des différents échantillons à 5 μ m et 10 μ m.....	32
Fig III.6: Evolution de : (a)- la capacité et (b)- la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	33
Fig III.7 : Evolution de la capacité (a) et la permittivité diélectrique (b) en fonction du taux de ZnO-Fe.	34
Fig III.8 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.	35
Fig III.9 : Variation des pertes diélectriques en fonction du taux de charges (%) ZnO-Fe	36
Fig III.10 : Variation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence	36
Fig III.11 : Logarithme de la conductivité en fonction de (%) ZnO-Fe	37
Fig III.12 : Variation de l'impédance électrique en fonction du logarithme de la fréquence ..	38
Fig III.13 : Réponse de l'échantillon au repos	38
Fig III.14 : Réponse de l'échantillon après déformation	39
Fig III.15 : Réponse de l'échantillon :(a)- au repos / (b)-après déformation	39
Fig III.16 : Evolution de la tension en fonction de la force appliquée.....	40

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les différents types de polarisation.....	7
--	----------

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	20
---	-----------

Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés.	21
--	-----------

Tableau II.3 : Quantité de poudre nécessaire pour l'élaboration des composites PVA/ZnO-Fe	23
---	-----------

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Diélectricité 3

I.2. Principales caractéristiques d'un diélectrique 3

I.2.1. Constante diélectrique 3

I.2.2. Pertes diélectriques ($\tan\sigma$) 4

I.2.3. Conductivité électrique..... 4

I.2.4. Impédance électrique..... 5

I.3. Polarisation à l'échelle microscopique 5

I.3.1 Types de polarisation..... 6

I.4. Piézoélectricité et matériaux piézoélectriques 7

I.4.1. Principe..... 7

I.4.2. Catégories de matériaux piézoélectriques 9

I.5. Généralités sur l'oxyde de Zinc 11

I.5.1. Propriétés de ZnO 12

I.5.1.a. Propriétés structurales 12

I.5.1.b. Propriétés optiques 12

I.5.1.c. Propriétés électriques 13

I.5.1.d. Propriétés piézoélectriques de ZnO 13

I.5.2. ZnO dopé 14

I.6. ZnO dans la nanotechnologie 15

I.6.I. ZnO pour la récupération d'énergie 15

I.7. Procédé d'électrospinning ou électrofilage..... 16

I.7.1. Principe..... 16

I.7.2. Paramètres influençant le procédé d'électrofilage 17

I.7.3. Applications de nanofibres électrofilées..... 18

Chapitre II : Procédé de synthèse et technique de caractérisation

II.1. Matériaux de base	19
II.1.a Choix de ZnO	19
II.1.b Choix du PVA	19
II.2. Synthèse d'Oxyde de Zinc dopé en Fer par voie Sol-Gel	19
II.2.1 Choix et pesée des précurseurs	20
II.2.2 Mode opératoire	21
II.3. Elaboration des nanofibres composites PVA/ZnO par électrospinning	23
II.4. Techniques de caractérisation	24
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	24
II.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	25
II.4.3. Spectroscopie d'impédance	26
II.5. Application comme capteur de force	26
II.5.1. Capteur FSR	27
II.5.2. Préparation de l'échantillon	27
II.6. Processus de polarisation à l'air libre	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)	29
III.1.1. Nanopoudre ZnO-Fe	29
III.1.2. Alcool polyvinylique (PVA)	30
III.1.3. Composite PVA/ZnO-Fe	31
III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	32
III.3. Etudes des propriétés diélectriques	33
III.3.1- Variation de la capacité et la permittivité diélectrique	33
III.3.2- Variation des pertes diélectriques.....	35
III.3.3- Variation de la conductivité (σ_{ac})	36
III.3.4- Impédance électrique	37
III.4. Alimentation des lampes LED's	38
III.5. Capteur piézo pour utilisation médicale (rééducation)	39
III.5.1- Variation de la tension (V) en fonction de la force (N)	39
Conclusion générale	41

Introduction Générale

La Piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). Ces dernières années, les applications mettant en œuvre des matériaux piézoélectriques se sont considérablement développées. L'avantage de ces matériaux est qu'ils allient relativement bien les grandeurs mécaniques et électriques.

L'oxyde de Zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Ce matériau a été intensivement étudié non seulement pour sa piézoélectricité mais encore pour sa haute performance diélectrique et sa grande conductivité thermique ainsi que sa capacité calorifique, ... Tous ces atouts le rendant amplement attractif. Grâce à ses propriétés, ce matériau est considéré comme le candidat idéal à un bon nombre d'applications. Cependant, le besoin en matériaux combinant performances diélectriques et aptitude au traitement dans le domaine micro-électronique a poussé les chercheurs à élaborer des composites permettant d'assembler les performances des matériaux polymères y compris souplesse flexibilité et légèreté avec celles des matériaux inorganiques [1].

Notre travail est centré sur l'élaboration d'un composite à base d'oxyde de Zinc dopé en fer ($\text{ZnO}_{0.988}\text{-Fe}_{0.012}$) et d'alcool polyvynilique PVA, ce composite ayant été préalablement préparé par électrospinning ou électrofilage en vue d'une application dans le domaine médical (capteur de force). Durant les dix dernières années, ce processus a offert de nombreuses possibilités d'adapter les différentes propriétés physiques, chimiques et biologiques d'un matériau pour des applications biomédicales.

L'intérêt principal de la technique d'électrofilage est de fabriquer des structures poreuses avec des fibres ayant des dimensions allant de l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanométrique.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisées,

- En premier lieu, sur la synthèse des nanoparticules de ZnO dopées en fer (ZnO-Fe) par voie sol-gel.

- En second lieu, sur l'élaboration des nanofibres à matrice PVA renforcées par les nanoparticules de (ZnO-Fe) à des pourcentages différents, choisis pour une application de capteur de force.

Dans ce contexte, des procédures expérimentales ont été mise en œuvre de façon à ce que

- Les nanofibres obtenues par electrospinning soient caractérisées par spectroscopie infrarouge (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB), et d'un point de vue diélectrique et électrique par impédancemétrie.
- Le composite qui présente les meilleures propriétés électriques et diélectriques soit testé comme capteur de force et pour l'alimentation de lampes LED.

Pour ce faire, ce mémoire de fin de cursus s'articulera autour de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous dresserons un état de l'art de la diélectricité, de la piézoélectricité et des matériaux composites. Nous présenterons ensuite les propriétés de l'oxyde de Zinc et arborerons quelques applications de ce semi-conducteur pour clore ce volet bibliographique.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation de la méthode de synthèse de ZnO-Fe et du procédé d'élaboration des composites. Nous décrirons ensuite les techniques de caractérisation mises en œuvre.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des différents résultats obtenus lors des caractérisations des nanofibres élaborées par electrospinning. Nous nous intéresserons aussi aux effets de l'application réalisée.
- Enfin, une conclusion générale débouchant sur des perspectives pour de futures études clôturera ce manuscrit.

Nous présenterons dans ce chapitre, les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude telles que : les matériaux diélectriques, piézoélectriques et les types de polarisation. Par la suite nous nous intéresserons particulièrement à l'oxyde de zinc (ZnO), ses principales propriétés et ses diverses applications. Enfin, nous présenterons un contexte rapide sur le procédé d'électrospinning.

I.1 Diélectricité

Un diélectrique est défini comme une substance dont la propriété électromécanique fondamentale est d'être polarisable sous l'action d'un champ électrique [2] ; cette polarisation conduit à l'apparition de charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leurs positions d'équilibre [3]. Communément, un diélectrique est assimilé à un isolant électrique, placé entre deux électrodes, se comportant comme un condensateur qui peut emmagasiner de l'énergie électrostatique.

I.2. Principales caractéristiques d'un diélectrique

I.2.1. Constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative (ϵ_r) symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée ; Sa valeur varie avec la température et la fréquence, ainsi elle est liée aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique.

Cette permittivité est définie par rapport à celle du vide par la relation [4] :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{I-1}) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{e \cdot C_p}{S}$$

Avec :

S : surface des électrodes (m^2)

C_p : capacité en (F)

ϵ_r : permittivité absolue du vide avec $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$

e : épaisseur de l'électrode (m)

I.2.2. Pertes diélectriques ($\tan\sigma$) :

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau, lorsqu'il est affecté par le champ électrique [5,6]. Cette énergie est de la forme :

$$E = V.I.\cos(\varphi) \quad (\text{I-2})$$

Φ : représente le déphasage entre le courant alternatif appliqué I et la tension V.

La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel comme illustré sur la figure I-1. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

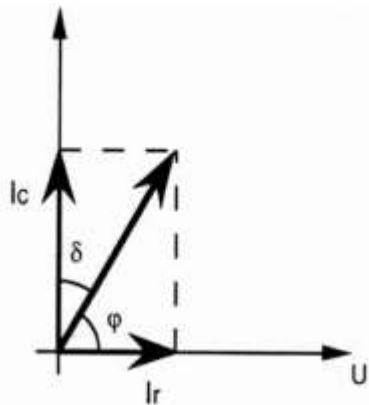


Figure I-1 : Diagramme de Fresnel [7].

I.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique [8].

La conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) d'un échantillon diélectrique peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\sigma_{ac} = \omega \tan \delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{I-3})$$

Avec : ω : Fréquence angulaire

$$\omega = 2\pi f \quad (f : \text{fréquence en Hz})$$

$\tan(\delta)$: tangente de l'angle de pertes diélectriques.

I.2.4. Impédance électrique

L'impédance électrique mesure l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant alternatif sinusoïdal. La définition de l'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm au courant alternatif. On passe de : $R = \frac{U}{I}$ à $Z = \frac{U}{I} = Z' + Z''$ avec U et I de formes sinusoïdales.

Avec :

- U : la tension (V)
- I : le courant (A)
- Z' : Partie réelle représente la résistance (R).
- Z'' : Partie imaginaire qui peut être soit inductive ou capacitive

I.3. Polarisation à l'échelle microscopique

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. Elle correspond à des modifications dans l'organisation des charges électriques notamment par le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. En effet, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit une séparation des barycentres de charges positives et négatives, initialement confondus. Cela se traduit par la formation d'un dipôle électrique. Ainsi, ces dipôles induits tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Cette orientation dépend de la direction du champ électrique (Figure I-2) [7].

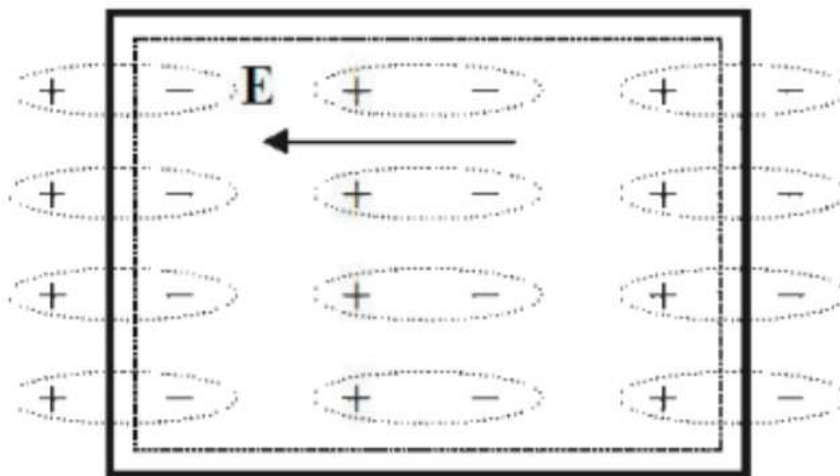


Figure I-2 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique.

I.3.1 Types de polarisation

La polarisation à l'échelle moléculaire dans un diélectrique est liée à la nature des espèces constituant ce matériau. Elle peut être de quatre types selon l'élément microscopique que l'on sollicite : polarisation électronique, atomique, dipolaire (orientation) ou interfaciale (charge d'espace). On parle dans chaque cas de polarisabilité qui est la réponse de l'entité considérée sous l'action du champ électrique.

➤ Polarisation électronique

Cette polarisation est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ électrique. Elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire (tableau I-1).

Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences élevées de l'ordre de 10^{15} Hz [7]

➤ Polarisation ionique (atomique)

Elle résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. La polarisation atomique crée des dipôles induits ; elle ne provoque pas de pertes d'énergie et intervient pour augmenter la permittivité relative. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz) [7].

➤ Polarisation interfaciale

Ce type de polarisation apparaît dans les diélectriques hétérogènes dont les permittivités (ϵ'_1 et ϵ'_2) et les conductivités (σ_1 et σ_2) du matériau constituant 1 et 2 sont différentes. En absence du champ électrique, les charges libres sont dispersées uniformément dans chaque région. Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces des différentes phases constituant le matériau comme les joints de grains (tableau : I-1).

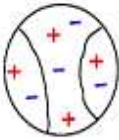
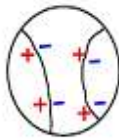
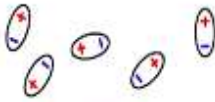
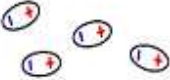
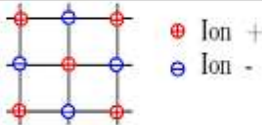
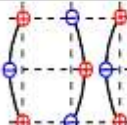

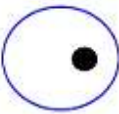
➤ Polarisation dipolaire

Elle n'existe que dans les milieux polaires, et liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents. Une molécule formée par plusieurs atomes de types différents possède parfois un moment dipolaire permanent spontané (existant même en l'absence de champ) orienté de façon aléatoire.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Cependant, en présence d'un champ, tous les moments des molécules du diélectrique tendent à s'aligner dans la direction et le sens du champ, ce qui donne lieu à une polarisation résultante, dite polarisation d'orientation.

Tableau I-1 : Les différents types de polarisation

Type de polarisation	$E=0$	$\oplus \xrightarrow{E \neq 0}$
Interfaciale (P_c)	 Charges réparties de façon aléatoire	
Dipolaire (P_0)	 Dipôle	
Ionique (P_i)	 \oplus Ion + \ominus Ion -	
Electronique (P_e)	 Noyau Orbitale S	

I.4. Piézoélectricité et matériaux piézoélectriques

I.4.1 Principe

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet indirect), figure I.3.

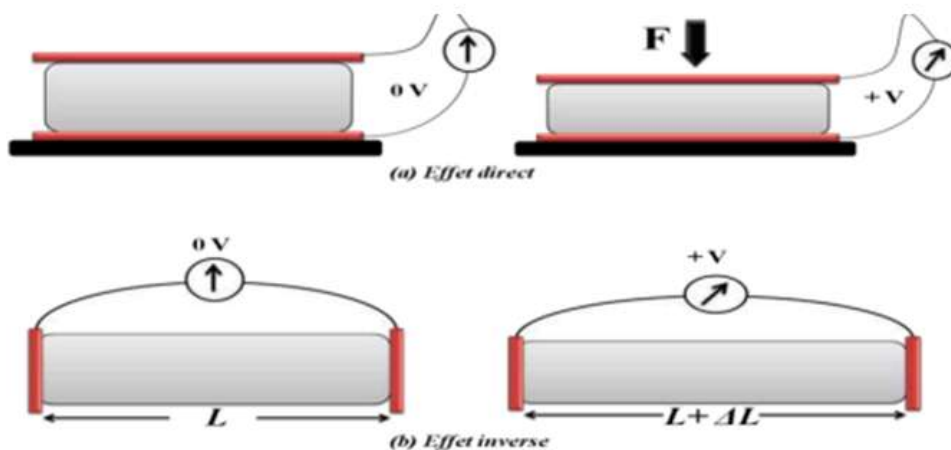
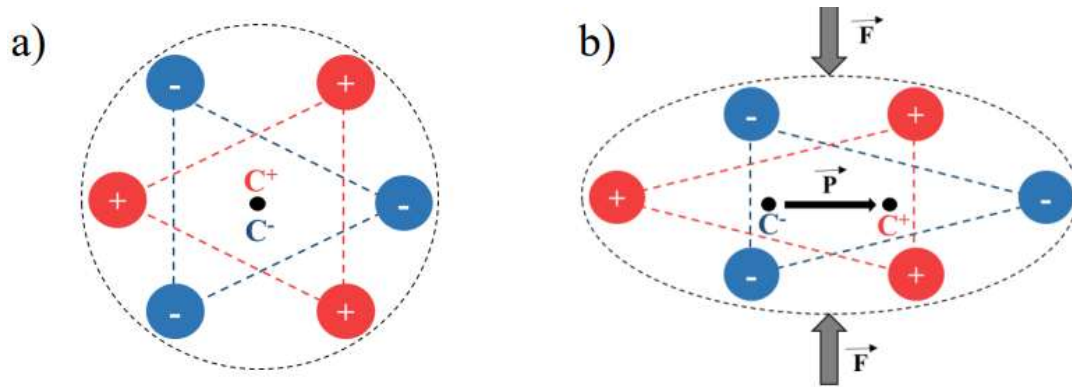


Figure I.3 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.

Le premier effet, appelé effet direct, fut prédit et vérifié pour la première fois en 1880 par les frères Curie (Pierre et Jacques) [9]. Ils ont démontré que des cristaux soumis à une contrainte mécanique pouvaient générer de l'électricité et que cette électricité n'est produite que tant qu'il y a variation de pression. Le second effet, l'effet inverse, a été prédit sur la base des calculs thermodynamiques l'année suivante (en 1881) par Gabriel Lippmann [10], et qui fut vérifié de manière expérimentale la même année par les frères Curie [11].

Lorsqu'une pression mécanique est appliquée au matériau, les charges négatives et positives de la maille effectuent des déplacements microscopiques qui créent une polarisation à l'échelle atomique. Les barycentres des charges ne se superposent plus, un champ électrique apparaît et crée ainsi un effet de polarisation électrique macroscopique à la surface du matériau (Figure 1.4). Il n'y a cependant pas de déplacement de charges à l'intérieur du matériau. Cet effet piézoélectrique direct est un phénomène du premier ordre dans le cas de contraintes ou niveaux de tension « raisonnables », donc le potentiel généré est proportionnel à la déformation. Pour l'effet piézoélectrique inverse, lorsque le matériau est soumis à une tension, un champ électrique apparaît au sein du matériau et sépare les barycentres des charges positives et négatives, ce qui conduit à des déformations microscopiques de la maille cristalline et donc à une déformation macroscopique du matériau.



**Figure I.4 : a)-Maille cristalline non centro-symétrique d'un matériau piézoélectrique
b)-apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation mécanique**

I.4.2. Catégories de matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont présents sous différentes natures. Les principaux types rencontrés sont :

➤ Polymères

Les polymères sont des chaînes moléculaires issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères par la réaction de polymérisation. Les propriétés des polymères dépendent de la longueur de la chaîne, de la structure chimique et de la nature de la liaison chimique entre les atomes qui le constituent. La viscoélasticité est une propriété très importante des polymères, responsable de leur flexibilité [2,12].

Il existe plusieurs modes de classification des polymères selon divers critères (nature chimique, origine, comportement thermique, domaine d'application...), on peut citer les PVDF, qui présentent des propriétés qui les rendent très utiles : impédance acoustique plus faible, faible permittivité diélectrique et faible conductivité thermique [13-15].

Parmi les polymères, on trouve une catégorie à part ayant des propriétés spécifiques, portant le nom « polymères électro actifs ».

➤ Céramiques

La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à-dire comportant un grand nombre de microcristaux ou grains bien ordonnés reliés par des zones moins ordonnées, que l'on appelle joints de grains. Les propriétés des céramiques dépendent de la structure électronique (nature des atomes et liaisons), mais également de la structure cristalline (phase

crystalline et présence de défauts). Les matériaux céramiques possèdent une large gamme de propriétés : résistance à la chaleur, résistance à l'usure, inertie chimique, magnétisme, isolants et semi-conducteurs électriques [16], de plus une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général solidement liés entre eux par des liaisons chimiques fortes. On peut citer les PZT communément appelé titan-zirconates de plomb, à cause de la toxicité de ce dernier les chercheurs se sont intéressés aux matériaux piézoélectriques sans plomb dont fait partie les KNN pour ses propriétés intéressantes. D'autres matériaux sont également étudiés. Parmi eux, le Ba (Zr,Ti)O₃ ou BZT , ou même BCT, qui est un autre matériau sans plomb.

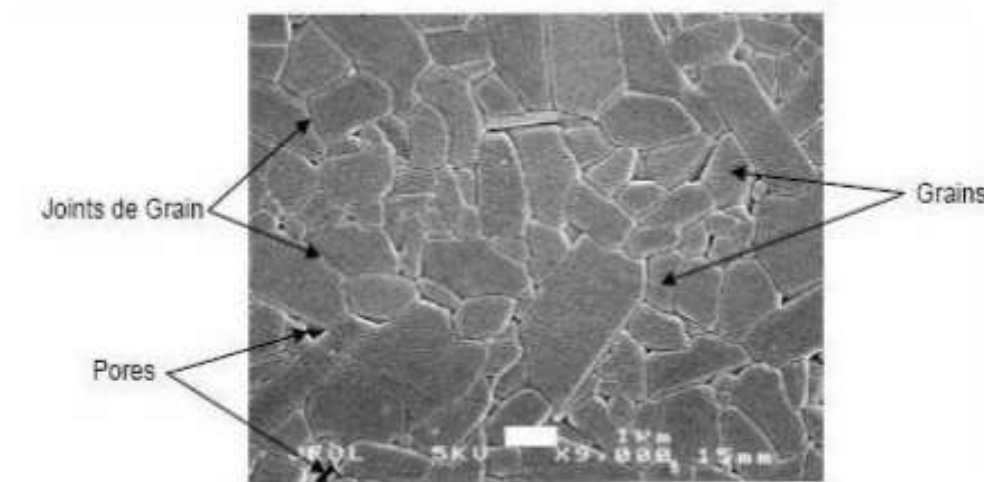


Figure I.5 : Microstructure typique d'une surface céramique polie.

➤ Composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion) et de natures différentes, se complétant et permettant d'obtenir un matériau dont les performances globales sont améliorées, vis-à-vis d'un besoin spécifique, par rapport à celles de ses constituants élémentaires. La zone de contact entre chacun des matériaux constitue l'interface, dont la qualité est très influente sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite [17].

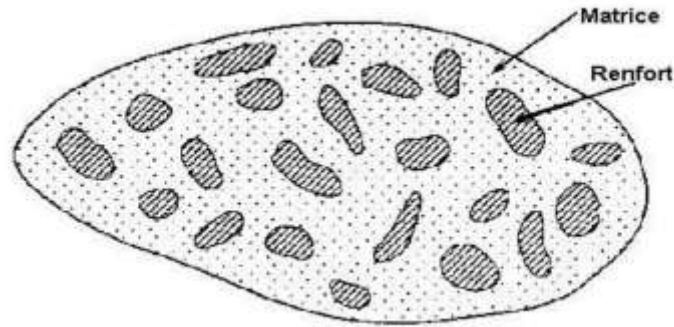


Figure I.6 : Schéma illustratif d'un matériau composite.

I.5. Généralités sur l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO ». C'est un matériau abondant sur terre et non toxique. Il est également à faible coût contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO_2 . Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telles que : la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite (figure 1.7), minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.



(a)



(b)

Figure 1.7 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif : (a)-sous forme naturelle et (b)- sous forme de poudre.

I.5.1 Propriétés de ZnO

I.5.1.a. Propriétés structurales

L'oxyde de Zinc massif est un semi-conducteur de la famille II-VI cristallisant généralement dans trois phases cristallographiques différentes : la phase B4 (würzite), et deux structures cubiques : la phase B3 (zinc blende) et la phase B1 (rocksalt). Dans ce travail, nous nous intéresserons au ZnO de structure würzite. A température ambiante, la structure thermodynamiquement stable est la structure würzite. Le ZnO de structure würzite est une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace P6₃mc et l'empilement de cette structure est de type ABAB de plans successifs de Zinc et d'oxygène, les atomes sont arrangés selon un système hexagonal compact où chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. L'absence d'un centre de symétrie confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques à cette forme cristallographique.

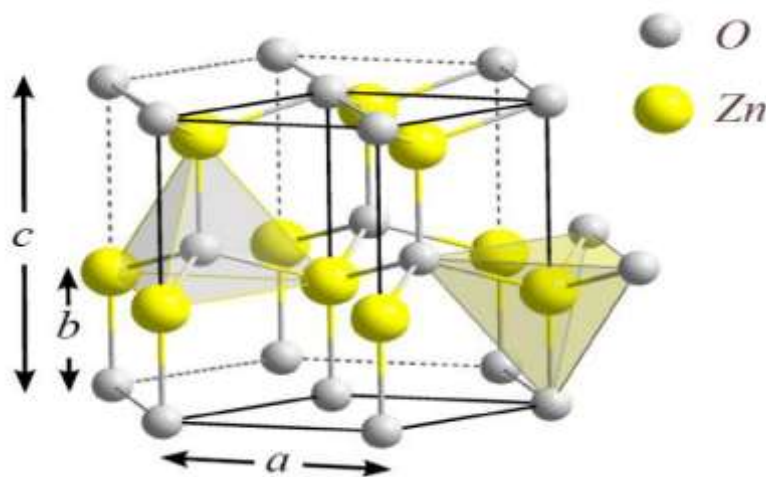


Figure I.8 : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédriques de ZnO.

I.5.1.b. Propriétés optiques

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets. L'oxyde de zinc est un Matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [18]. Sous forme de couche mince, l'indice

de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1.90 et 2.20 [19]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

I.5.1.c. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe d'environ 3,37 eV [19,20] à température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap [20]. L'une des caractéristiques les plus importantes d'un semi-conducteur est l'énergie de gap. C'est cette dernière que doit franchir un électron pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (Figure I.9) [21]. Le ZnO présente également une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels et/ou oxygène vacants [22]. Cette dernière varie, suivant le mode de synthèse du ZnO et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [23,24].

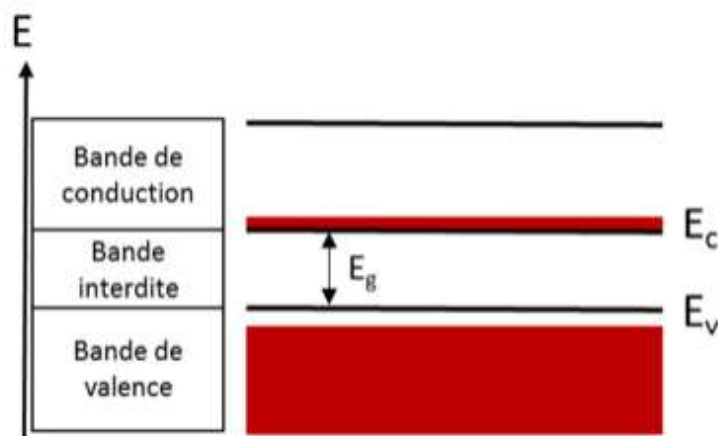


Figure I.9 : Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

I.5.1.d. Propriétés piézoélectriques de ZnO

Le ZnO possède une structure cristalline non-centrosymétrique, ce qui lui confère des propriétés piézoélectriques. Sous l'effet d'une contrainte mécanique, la maille cristalline du ZnO sera déformée en déplaçant les barycentres des charges positives et négatives d'où l'apparition d'une polarisation à la surface de ZnO (Figure I.10)

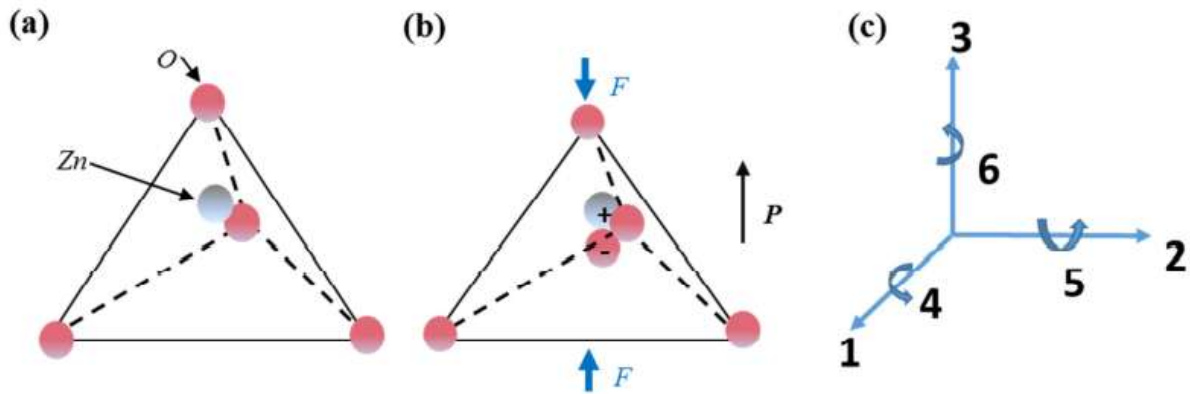


Figure I.10 : (a) et (b) Déformation de la maille cristalline de ZnO sous effet piézoélectrique direct. (c) Représentation schématique des mouvements considérés dans un matériau piézoélectrique.

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [25], cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques d_{31} et d_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [22]. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que : les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique et il est utilisé dans le domaine des capteurs, micro-capteurs à couplage thermomécanique [18].

I.5.2 ZnO dopé

Le dopage est une impureté ajoutée en petites quantités à un matériau pur afin de modifier ses propriétés électriques, magnétique ou optique selon le type d'application recherché. Dans un semi-conducteur intrinsèque (pur), tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = ni$; (ni est la concentration intrinsèque). Le ZnO est un matériau systématiquement de type n, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs, c'est ce qu'on appelle le dopage n ou p [24].

I.6. Oxyde de zinc dans la nanotechnologie

En raison de la multifonctionnalité du ZnO, ses nanostructures et ses microstructures ont été largement utilisées pour le développement d'un domaine déjà mature de la nanotechnologie, visant un certain nombre d'applications passionnantes.

Quelques exemples d'applications, sont illustrés sur la figure I.11 :

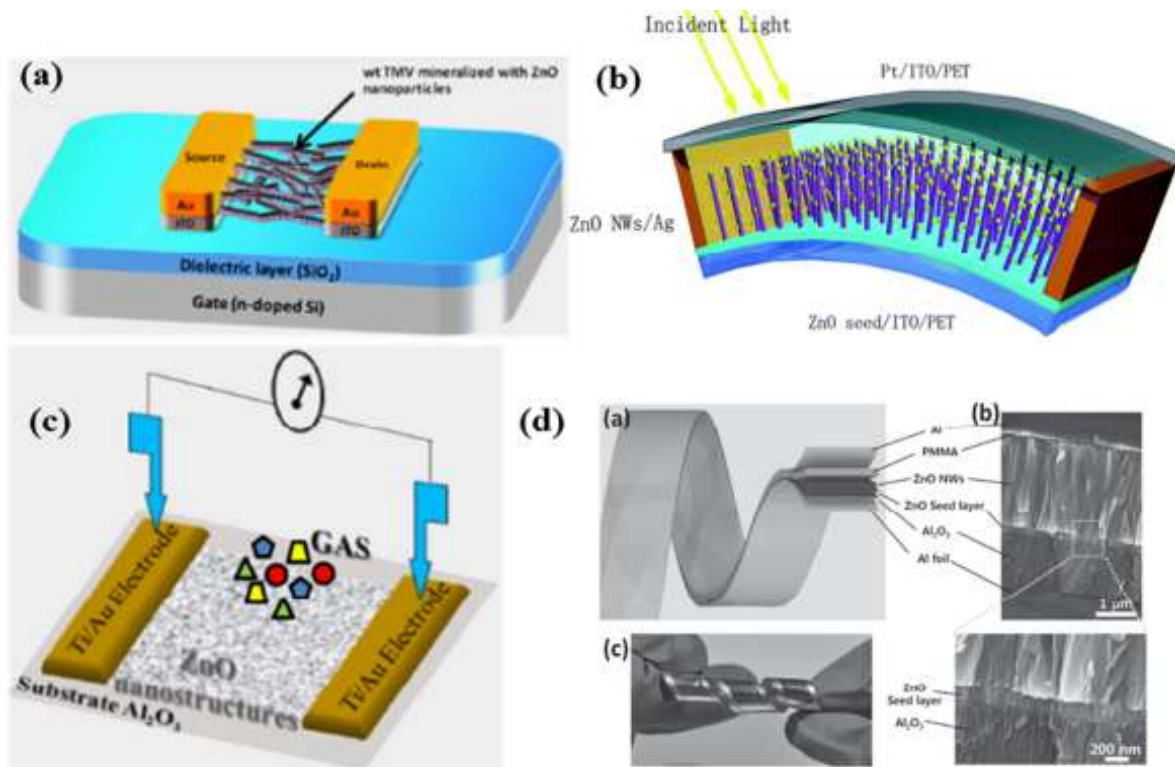


Figure I.11 : Quelques exemples d'applications des nanostructures de ZnO : (a)- transitoire à effet de champ [26], (b)-détecteur UV [27], (c)- capteur de gaz [28], (d)- nanogénérateur piézoélectrique [29].

I.6.1 ZnO pour la récupération d'énergie

Afin de réduire la dépendance énergétique aux énergies fossiles et vivre davantage en accord avec la nature plutôt qu'à ses dépens, des efforts scientifiques ont été orientés vers l'énergie renouvelable en utilisant les nanotechnologies. Les propriétés semi-conductrices et piézoélectriques des nanostructures de ZnO sont très intéressantes pour le développement des dispositifs de la récupération d'énergie, plus particulièrement : des générateurs thermoélectriques, photovoltaïques et piézoélectriques. Ces dispositifs existent déjà en technologie microsystème, mais l'utilisation des nanostructures à base de ZnO les rendent plus attractifs en raison du faible coût de la matière première, de l'encombrement réduit et de la diversité des méthodes de croissance du ZnO pour répondre aux divers besoins.

I.7. Procédé d'électrospinning ou électrofilage

I.7.1 Principe

L'électrofilage est une technologie économique, polyvalente et relativement simple permettant de produire des nanofibres continues et uniformes avec un diamètre allant de 2 nm à quelques micromètres, à partir d'une large gamme de polymères synthétiques et naturels. Cette technologie permet de générer des fibres non tissées avec une grande surface spécifique, une porosité considérable et un rapport d'aspect élevé. Actuellement, c'est une technologie en plein essor et ce en raison de la diversité de ses applications potentielles comme l'ingénierie tissulaire, les vêtements de protection, le domaine biomédical ou pharmaceutique et les détecteurs [30]. Le dispositif d'électrofilage se compose essentiellement de trois éléments: une alimentation électrique à haute tension (0-50 kV), une pompe à seringue et un collecteur métallique (fixe ou rotatif). Une haute tension est appliquée à une solution de polymère contenue dans une seringue pour créer un champ électrique entre la gouttelette propulsée au bout de l'aiguille et le collecteur. Quand les forces électriques sont plus élevées que la tension de surface de la solution, la gouttelette est déformée en une forme de cône couramment appelé « cône de Taylor » qui émerge de la solution pour former un jet de liquide chargé. Ce jet est allongé et accéléré vers la contre électrode tandis que le solvant s'évapore en chemin. Ainsi les nanofibres sont recueillies sous forme de réseau de fibres solides aléatoirement orientées. Le dispositif d'électrofilage est illustré dans le schéma suivant.

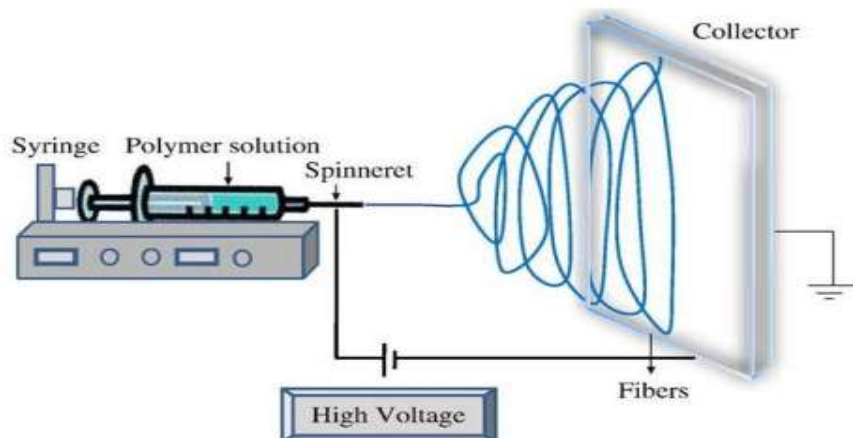


Figure I.12 : Schéma représentatif d'un dispositif d'électrofilage horizontal [26]

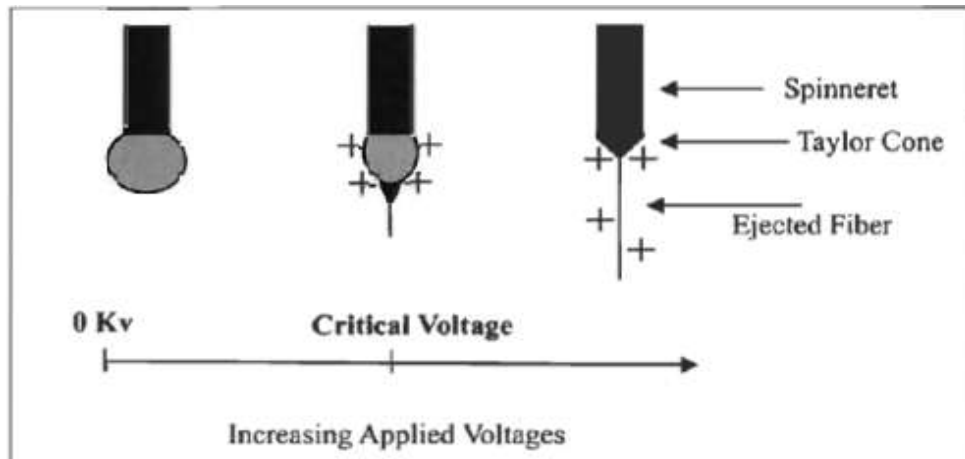


Figure I.13 : Illustration de la formation du cône de Taylor [31]

I.7.2 Paramètres influençant le procédé d'électrofilage

Différents paramètres influencent la transformation d'une solution de polymère en nanofibres. Ces paramètres comprennent :

- a- les propriétés intrinsèques de la solution précurseur tels que : la viscosité, la conductivité électrique, la tension de surface, le poids moléculaire et la nature du solvant;
- b- les paramètres du procédé, à savoir le voltage, la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur, type de collecteur (fixe/mobile), surface de collection et le débit de l'alimentation de la solution;
- c- les paramètres ambiants tels que : la température ambiante et le degré d'humidité.

Tous ces paramètres ont une influence plus ou moins importante sur la qualité des fibres, la taille, la surface spécifique... etc. En variant des paramètres tels que : la distance et le voltage pour un polymère donné, il en résulte des nanofibres de bonne qualité seulement sur une région. Le reste est formé de ce que l'on appelle des perles ou « beads » comme le montre la Figure I.14 [32].

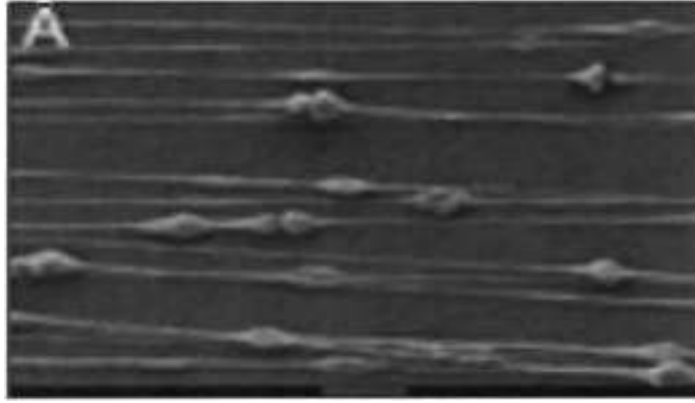


Figure I.14 : Formation de perles « beads »

I.7.3 Application de nanofibres électrofilées

L'électrofilage est une technologie simple et peu coûteuse permettant de produire des nanofibres allant de $2nm$ à quelques um [33]. Ces petites dimensions confèrent aux nanofibres des propriétés physiques, chimiques et thermiques uniques. Elles possèdent en effet une immense surface spécifique comparativement à leur volume, offrant ainsi une large surface de fonction chimique active. Depuis quelques années, l'électrofilage a été étudié sur de nombreux polymères différents : naturel, synthétique, en solution, fondu, ou en mélange [33]. Devant autant de possibilités, le panel d'applications des nanofibres électrofilées s'est considérablement élargi. Parmi les principales applications de ces nanofibres, on retrouve la nanocatalyse, l'ingénierie tissulaire, les textiles, la filtration, le biomédical, la pharmacie, l'optique, l'électronique, etc [34].

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées lors de la synthèse des nanopoudres de ZnO-Fe et l'élaboration des nanofibres composites, nous décrirons ensuite les techniques de caractérisation mise en œuvre. Une application sera réalisée ultérieurement en l'occurrence un essai sur le composite à base de ZnO-Fe, comme capteur de force, nous en expliquerons la méthodologie en fin de chapitre.

II.1. Matériaux de base

Les matériaux utilisés pour la fabrication des nanofibres composites sont :

La poudre d'oxyde de zinc synthétisée par voie sol gel et l'alcool polyvinylique comme matrice.

II.1.a Choix de ZnO

Le ZnO attire de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de son association unique et du grand nombre de propriétés intéressantes que cet oxyde présente.

L'oxyde de zinc est un matériau TCO dont les composantes sont non toxiques et très abondant sur terre d'où sa production de très faible coût. Il se caractérise aussi par sa stabilité chimique, ses propriétés optiques, piézoélectriques et sa grande conductivité thermique, capacité calorifique et une faible absorption d'eau [35].

Toutes ces caractéristiques le place parmi les matériaux les plus prometteurs dans l'industrie, ce qui justifie notre choix pour ZnO.

II.1.b Choix de l'alcool polyvinylique (PVA)

Le PVA est un polymère synthétique dégradable, de bonne durabilité, et essentiellement non toxique pour les êtres humains, il est issu de ressources renouvelables ce qui explique sa grande disponibilité dans le commerce. Le PVA résiste aux flexions et à la déchirure et possède également d'excellentes propriétés d'adhérence.

II.2.Synthèse de l'oxyde de zinc dopé en fer par voie Sol-Gel

Pour la synthèse de ZnO dopé en fer, nous avons opté pour la méthode Sol-Gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification »).

Cette voie est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces et elle est particulièrement bien adaptée à la réalisation des revêtements

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

tels que des couches minces d'oxydes [36]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique [37]

Le procédé sol-gel se base sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide. [38]

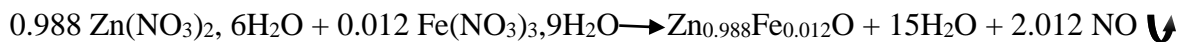
II.2.1 Choix et pesée des précurseurs

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres de la composition $Zn_{0,988}Fe_{0,012}O$ sont : $[Zn(NO_3)_2, 6H_2O]$, $[Fe(NO_3)_3, 9H_2O]$ qui sont des produits commerciaux. Les caractéristiques de ces produits dont la pureté et l'état physique sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Produit chimique	Nitrate de zinc	Nitrate de fer
Masse molaire (g/mol)	297.49	404
Point de fusion (°C)	110	47.2
Densité (g/Cm ³)	2.07	1.68
Apparence	Poudre blanche	Poudre blanche
Formule chimique	$Zn(NO_3)_2, 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3, 9H_2O$
Pureté(%)	98	98

Pour préparer une masse de 5g de $ZnO-Fe$, les masses des précurseurs utilisés ont été calculées selon la réaction suivante :



Calcul des masses des précurseurs :

$$\begin{array}{lcl}
 0,988 \times M_1 Zn(NO_3)_2, 6H_2O & \longrightarrow & M(Zn_{0,988}Fe_{0,012}O) \\
 m_1 & \longrightarrow & m = 5g
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{lcl} 0,988 \times M_1 Zn(NO_3)_2, 6H_2O \\ m_1 \end{array}} \right\} m_1 = \frac{5 \times 0,988 \times 297,4}{81,26504}$$

$$\begin{array}{lcl}
 0,012 \times M_2 Fe(NO_3)_3, 9H_2O & \longrightarrow & M(Zn_{0,988}Fe_{0,012}O) \\
 m_2 & \longrightarrow & m = 5g
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{lcl} 0,012 \times M_2 Fe(NO_3)_3, 9H_2O \\ m_2 \end{array}} \right\} m_2 = \frac{5 \times 0,012 \times 403,8}{81,26504}$$

M_1 : masse molaire de $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$

M_2 : masse molaire de $Fe(NO_3)_3, 9H_2O$

M : masse molaire de $Zn_{0,988}Fe_{0,012}O$

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Les masses des précurseurs calculées sont consignées au tableau II.2.

Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés

Précurseur	Zn(NO ₃) ₂ ; 6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ; 9H ₂ O
Masse(g)	m ₁ = 18,078	m ₂ = 0,298

II.2.2.Mode opératoire

Afin de préparer 5 g de la composition (Zn_{1-x}Fe_xO, avec x = 0,012) abrégée ZnO-Fe, nous avons dissout des quantités stœchiométriques de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂×6H₂O) et de nitrate de fer (Fe(NO₃)₃×9H₂O) dans 50 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30 min. En parallèle, nous avons procédé à la dissolution de 10 g d'amidon dans 150 ml d'eau distillée avec agitation pendant 30 min à 75 °C [39] pour obtenir une solution trouble d'amidon.

Par la suite, la solution de nitrate de zinc a été ajoutée à la solution d'amidon goutte à goutte sous agitation à 80°C pendant 6h pour obtenir un gel de couleur brune claire.

La résine est alors séchée dans une étuve à 100°C pendant 3h et le produit final est ensuite calciné à 650°C pendant 3 h. Le composé obtenu soit, ZnO dopé en fer est broyé dans un mortier en agate.

Le procédé décrit ci-dessus est représenté sur la figure II.1.



Figure II.1 : Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par le procédé sol-gel.

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

II.3. Elaboration des nanofibres composites PVA/ZnO-Fe par électrospinning

Les composites produits sont préparés à base de PVA et différents taux de charge en ZnO-Fe (0, 2.5, 5 et 7.5% en masse).

Exemple de calcul pour le composite à 2.5% de ZnO-Fe

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ ml de PVA} \longrightarrow 2.5 \text{ g de ZnO-Fe} \\ 5 \text{ ml de PVA} \longrightarrow X \text{ g de ZnO-Fe} \end{array} \right\} X = \frac{5 \times 2.5}{100} = 0.125 \text{ g}$$

Donc pour l'élaboration du composite de **2,5%**, on a besoin de : 0,125g de ZnO-Fe. Les résultats de calculs sont inclus dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Proportions utilisées pour l'élaboration des composites PVA/ZnO-Fe

Composite	2.5% ZnO-Fe	5% ZnO-Fe	7.5% ZnO-Fe
% en masse de ZnO-Fe	2.5	5	7.5
Masse de ZnO-Fe en (g)	0.125	0.25	0.375

Les différentes étapes à suivre pour élaborer les nanofibres composites sont :

- Préparer la solution polymérique de PVA (10%), en introduisant 5g de PVA dans un bécher contenant 50 ml d'eau distillée. La solution est ensuite placée sur une plaque d'agitation à 80°C pendant 3h.
- Mélanger la masse nécessaire de la poudre ZnO- Fe dans 5 ml de la solution PVA.
- Prendre une quantité du mélange à l'aide d'une seringue
- Fixer le collecteur choisi (scotch en Aluminium)
- Ajuster la distance (pointe de seringue – substrat) de 10 cm
- Activer le générateur avec une tension de 15 KV
- Électrofiler (déposer) pendant 1 heure.

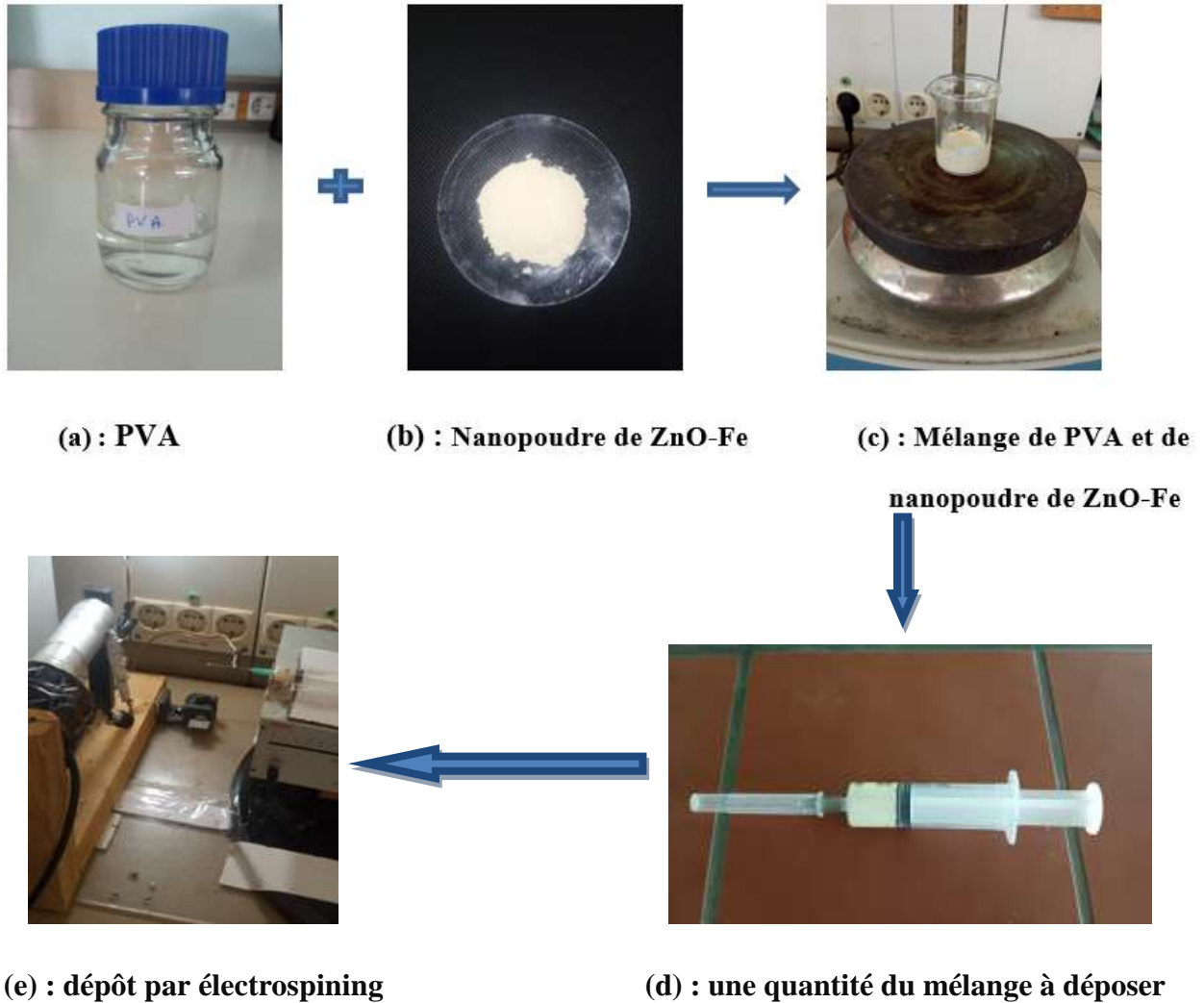


Figure II.2 : Différentes étapes de préparation du composite PVA/ZnO-Fe.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : (Fourier Transformed Infrared spectroscopy), offre une analyse qualitative et permet ainsi la caractérisation des différentes fonctions chimiques sur un échantillon inconnu.

Cette méthode mène directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.



Figure II.3 : Spectroscopie FTIR -Affinity-1S-

II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de la surface du matériau à analyser. Cette technique permet d'estimer la taille des cristallites qui forment l'échantillon avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kv).

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques.



Figure II.4 : Microscope Electronique à balayage.

II.4.3. Spectroscopie d'impédancemétrie

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié. La gamme de fréquences disponibles à partir de cet équipement s'étale de 10^2 Hz à 1 MHz avec une tension appliquée maximale de 3V. Le dispositif utilisé pour cette analyse est un impédance mètre Agilent HP 4284A représenté sur la figure II.4.

Cette technique apparait comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherches telle que l'étude des propriétés des réactions chimiques et la caractérisation des diélectriques. Elle permet de déterminer entre autres, la capacité C , l'impédance Z ainsi que les pertes diélectriques $\tan \delta$.

II.5. Application comme capteur de force

Les composites piézoélectriques peuvent être utilisés comme capteurs pour mesurer des forces, des pressions, des vibrations ou des accélérations [40]. Emmanuel DEFAY s'est basé sur l'effet direct de la piézoélectricité qui consiste à transformer de l'énergie mécanique en énergie électrique pour la réalisation d'un transducteur de pression à base de PZT [41]. La majorité de ce genre de capteurs est utilisée dans les voitures, essentiellement dans la chambre de combustion et les turbines.

La figure (II.5) décrit le dispositif utilisé pour l'application comme capteur de force.

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Pour cette application on aura besoin :

- d'une pelote
- d'un capteur piézo
- d'un capteur FSR
- d'une carte Arduino

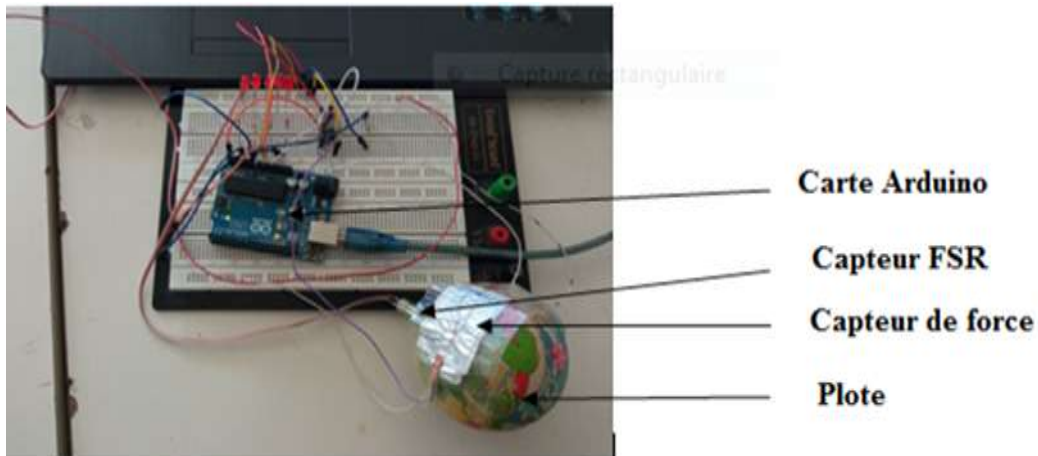


Figure II.5 : Application comme capteur de force

II.5.1. Capteur FSR

Les résistances de détection de force ou FSR sont des dispositifs robustes à couche épaisse qui présentent une diminution de la résistance avec l'augmentation de la force appliquée à la surface du capteur, ce dernier convertit une force (par exemple un poids) appliquée en un signal électrique exploitable.

Il est généralement construit en utilisant des jauges de déformations connectées en un pont approprié. Un amplificateur est nécessaire pour lire le signal délivré par le transducteur.

Toute utilisation de cette application nécessite la préparation de l'échantillon à tester.



Figure II.6 : Capteur de force FSR

II.5.2. Préparation de l'échantillon

- Préparer des films composites de surface $(3 \times 2) \text{ cm}^2$
- Fixer sur de l'aluminium adhésif une petite plaque de polyamide servant d'électrode utilisée pour récupérer les charges électriques générés
- Déposer de la solution du composite ZnO-Fe /PVA par électrospinning sur l'aluminium autocollant
- Procéder à la métallisation à l'aide d'un autre aluminium autocollant de surface $(2.7 \times 1.7) \text{ cm}^2$ sur lequel une autre plaque de polyamide est fixée
- Souder sur les deux plaques des fils électriques.

Le capteur ainsi obtenu est enfin prêt à être polarisé.

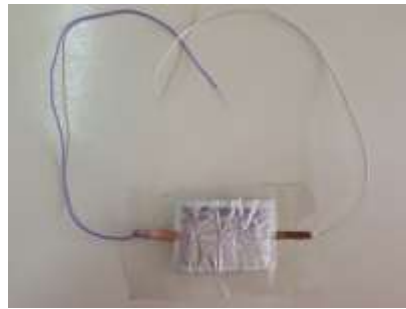


Figure II.7 : Capteur de force

II.6. Processus de polarisation à l'air libre

Après avoir préparé le capteur, on passe à l'étape la plus importante qui est la polarisation, puisqu'elle permet l'activation des propriétés piézoélectriques du matériau à l'échelle microscopique.

Pour cela, on place l'échantillon entre deux armatures à l'air libre reliées à un générateur de haute tension (7kV) puis on applique une tension selon l'épaisseur du film pendant 2h, ce qui aura pour finalité de polariser l'échantillon.

Le champ de polarisation est déterminé selon la règle suivante :

$$\begin{array}{ccc} 603 \text{ V} & \longrightarrow & 60 \mu\text{m} \\ x & \longrightarrow & 1 \mu\text{m} \end{array}$$
$$x = \frac{603}{60} = 10.05 \text{ V}/\mu\text{m} = 100.5 \text{ Kv}/\text{cm}$$

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus pour nos matériaux composites par spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie d'impédance. Nous le terminerons par l'application du composite piézoélectrique comme nanogénérateur pour alimentations des LEDs et capteur de force.

III.1. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)

III.1.1. Nanopoudre ZnO-Fe

La figure III.1. représente le spectre Infra-Rouge enregistré pour la poudre ZnO-Fe non calcinée.

La bande d'absorption présente vers 3428 cm^{-1} est une bande qui correspond aux vibrations d'élongations et de déformations du groupement hydroxyle (O-H), on remarque aussi une bande vers 1575 cm^{-1} caractéristique des carboxylates d'ester.

La bande observée à 1411 cm^{-1} correspond à l'étirement symétrique et asymétrique du carboxylate de zinc. Des bandes aux environs de 1063 cm^{-1} sont attribuées aux groupements C-O-C. Les bandes observées à 791 cm^{-1} caractérisent l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH_2 , le pic observé vers 452 cm^{-1} est attribué aux modes vibratoires de ZnO. [42]

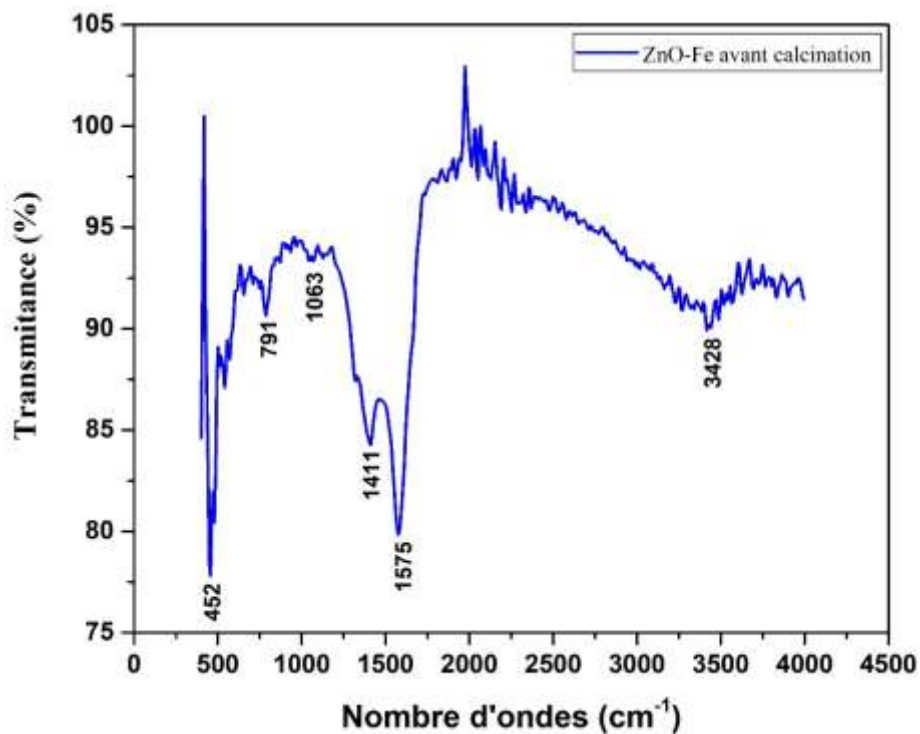


Figure III.1 : Spectre Infra-Rouge de la poudre ZnO-Fe avant calcination.

➤ Poudre ZnO-Fe calcinée

La figure III.2 : montre le spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calcinée.

On observe une bande fine et intense vers 430 cm^{-1} qui caractérise le mode vibratoire de ZnO.

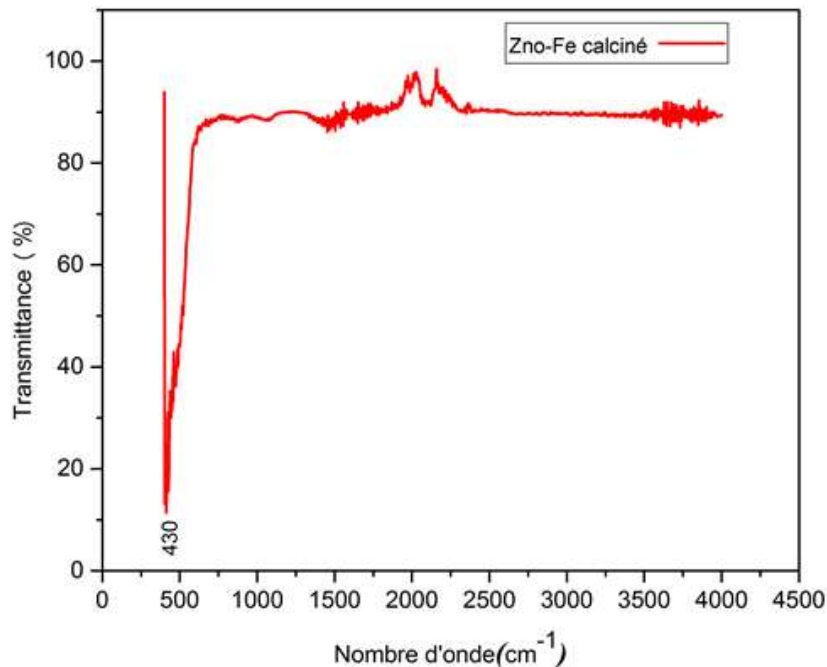


Figure III.2 : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe après calcination.

III.1.2. Alcool polyvinylique (PVA)

➤ La figure III.3 montre le spectre infrarouge relatif au PVA.

Nous reconnaissons sur le spectre les bandes suivantes : 3312, 2920, 1694, 1429, 1327, 1089 et 841 cm^{-1} , attribuables respectivement aux vibrations d'élongations du groupement O-H, CH_2 asymétrique et l'élongation de la liaison C=O, la vibration de flexion C-H de CH_2 , la vibration de déformation C-H, la vibration d'étirement C-O des groupes de la liaison acétyle et la vibration d'étirement C-C [43-45].

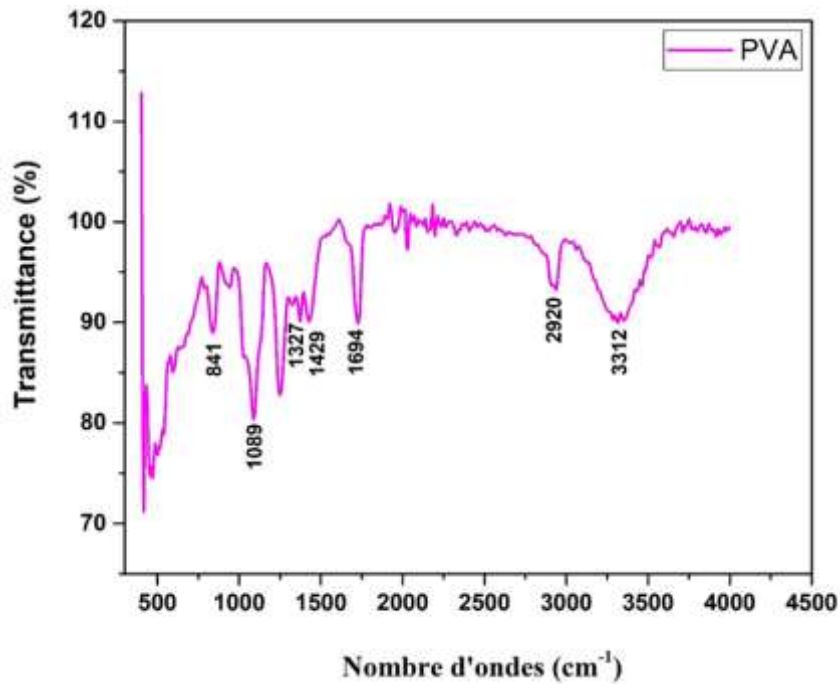


Figure III.3 : Spectre FTIR de PVA.

III.1.3. Composite PVA/ZnO-Fe

La figure III.4 représente le spectre FTIR du composite PVA/ZnO-Fe, on repère sur le spectre infrarouge les bandes caractéristiques d'absorption du PVA et celle de ZnO-Fe, ce qui indique la formation des composites.

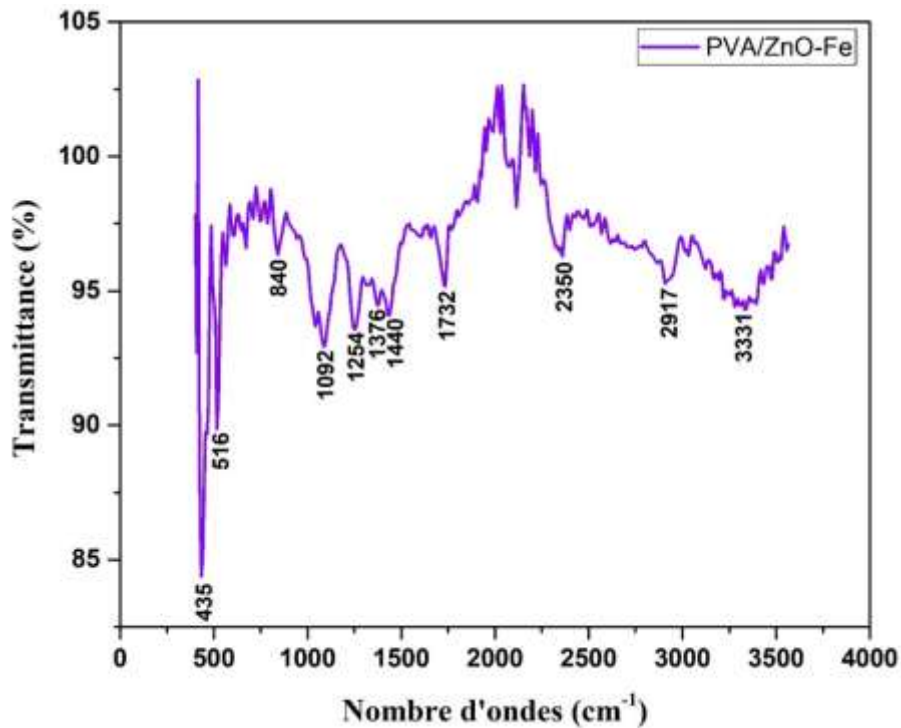


Figure III.4 : Spectre FTIR du composite PVA/ZnO-Fe.

III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure (III.5) montre les différents résultats obtenus par la microscopie électronique à balayage des composites (0% ; 2,5% ; 5% et 7,5%) PVA/ZnO-Fe.

D'après ces images on constate qu'à fur et à mesure de l'augmentation de taux de charge, la structure filamenteuse du composite s'épaissit entraînant par endroit la formation des perles.

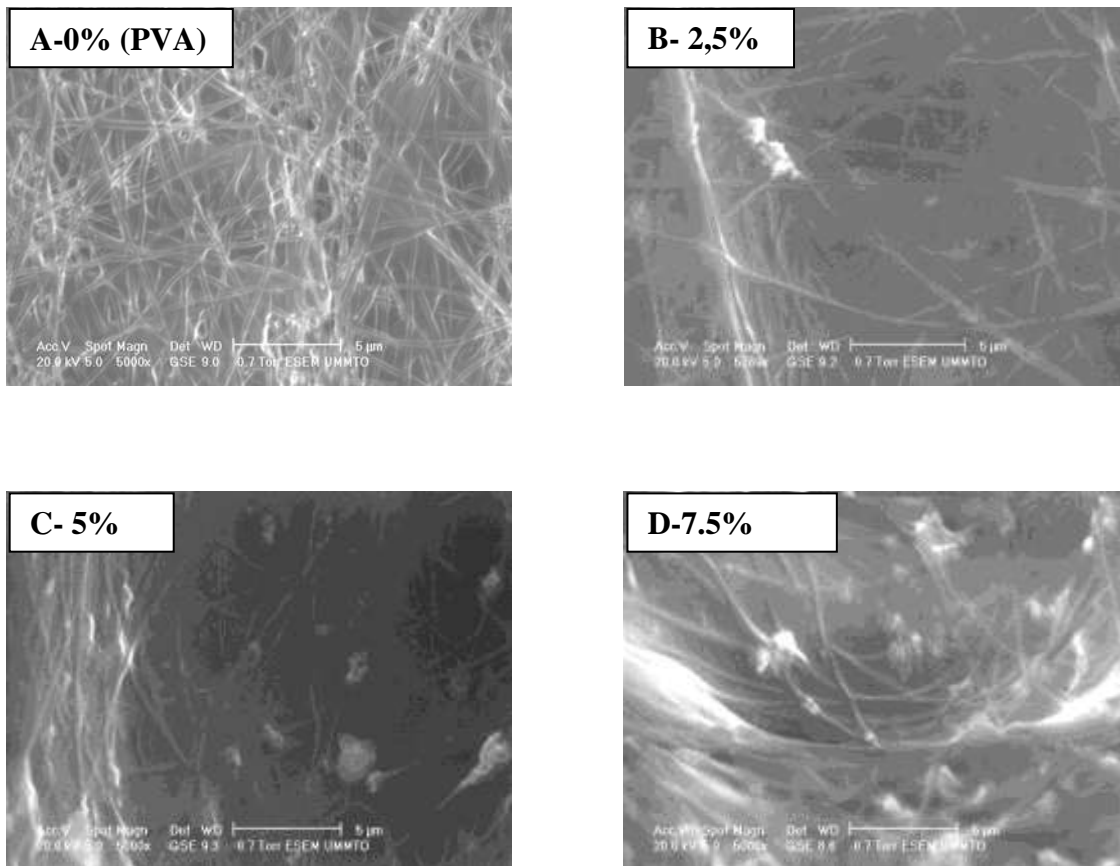


Figure III.5 : Images MEB des différents échantillons à 5µm

III.3. Etude des propriétés diélectriques

III.3.1- Variation de la capacité et de la permittivité diélectrique

Les figures (III.6.a) et (III.6.b), montrent la variation de la capacité et la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

D'après les figures ci-dessous, on remarque que la capacité et la permittivité varient de la même façon.

Aux basses fréquences, les valeurs de la capacité et la permittivité sont élevées, ce qui peut être due à la contribution de la polarisation interfaciale, [46]. Puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui indique que la contribution apportée par ce type de polarisation disparaît.

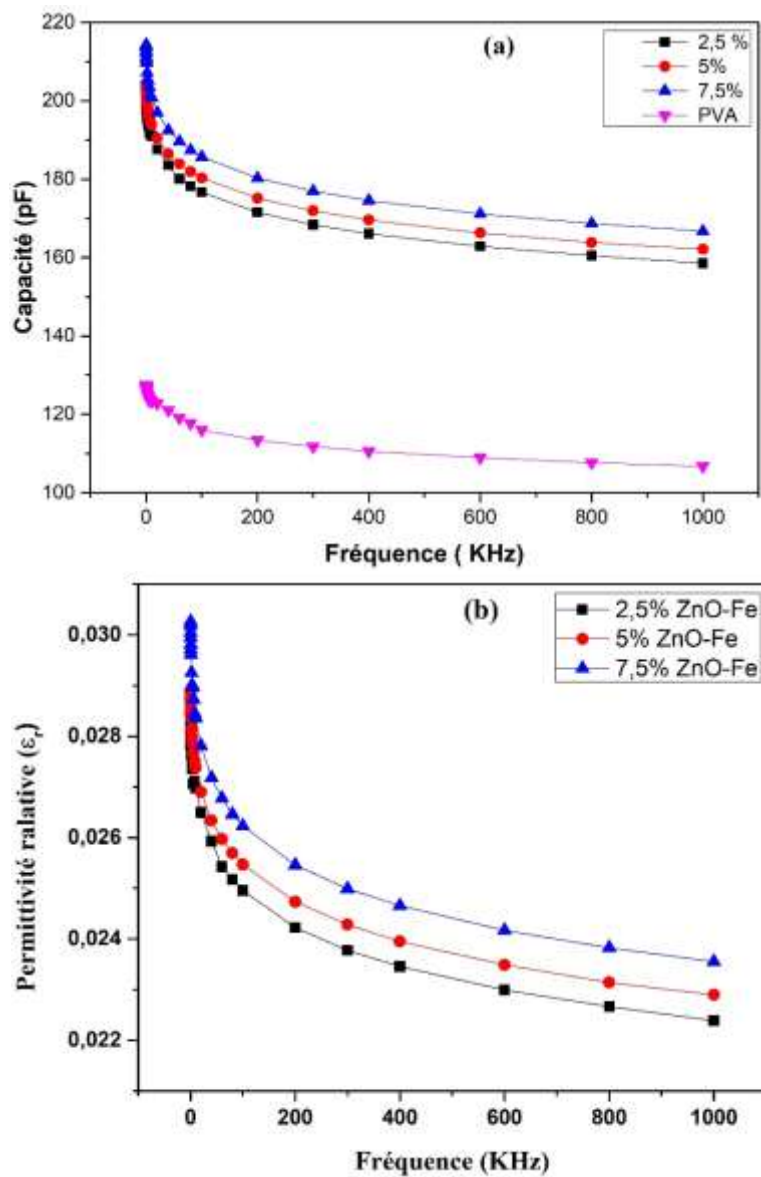


Figure III.6 : Evolution de : (a)- la capacité, (b)- permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Chapitre III : Résultats et discussion

Les figures (III.7.a) et (III.7.b) illustrent la variation de la capacité et la permittivité relative des composites élaborés en fonction de la quantité de ZnO-Fe.

D'après ces figures, on constate que les deux paramètres sont proportionnels avec la quantité de ZnO-Fe présente dans le composite. Ceci peut être expliqué par la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes (dans notre cas le PVA et ZnO-Fe). Il y a plus d'interfaces de polarisation dans le composite à haute teneur de ZnO-Fe.

La permittivité et la capacité les plus élevées sont obtenues pour le composite 7,5% ZnO-Fe avec des valeurs 1.25 et 274 pF respectivement.

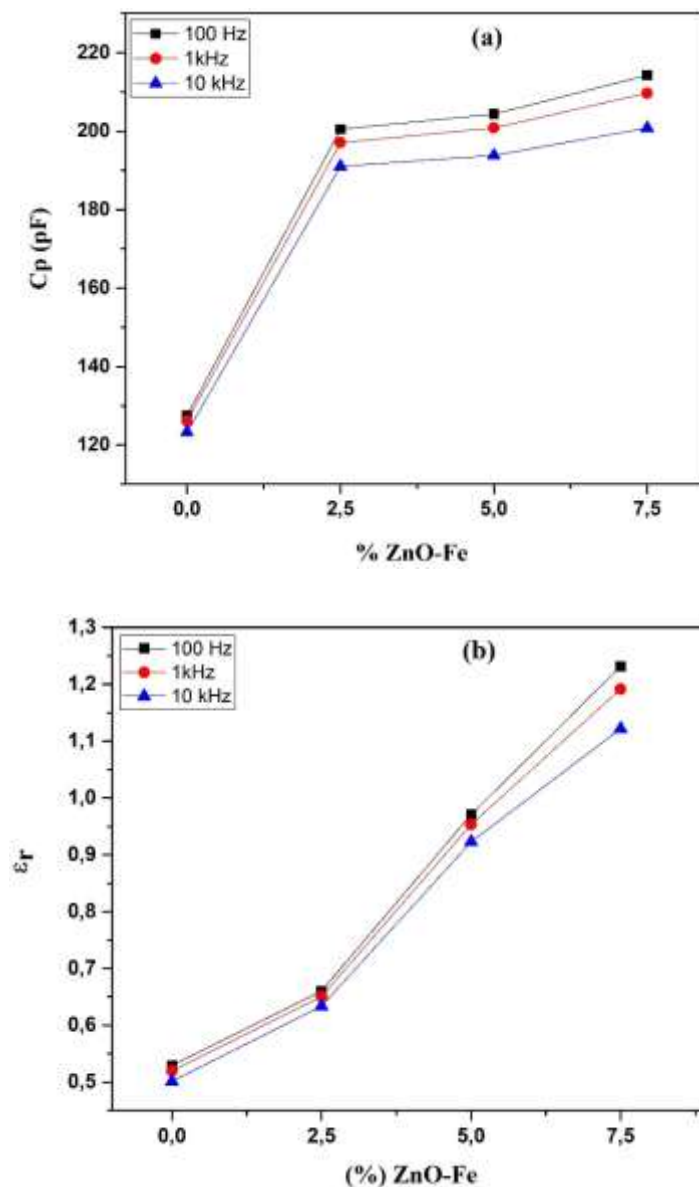


Figure III.7 : Evolution de la capacité (a) et la permittivité diélectrique (b) en fonction du taux de ZnO-Fe.

III.3.2- Variation des pertes diélectriques

La figure (III.8) représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

Cette figure montre que :

Pour des fréquences inférieures à 200 kHz, les valeurs des pertes diélectriques qui sont très faibles augmentent au fur et à mesure que la fréquence augmente.

Au-delà de 200 kHz, elles restent pratiquement constantes.

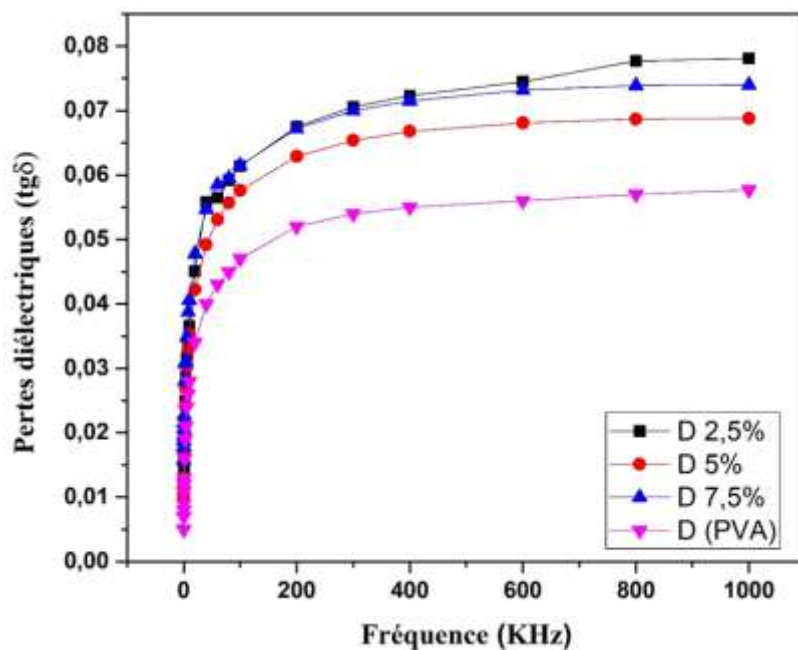


Figure III.8 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La figure (III.9) montre une faible variation des pertes diélectriques en fonction du taux de charges.

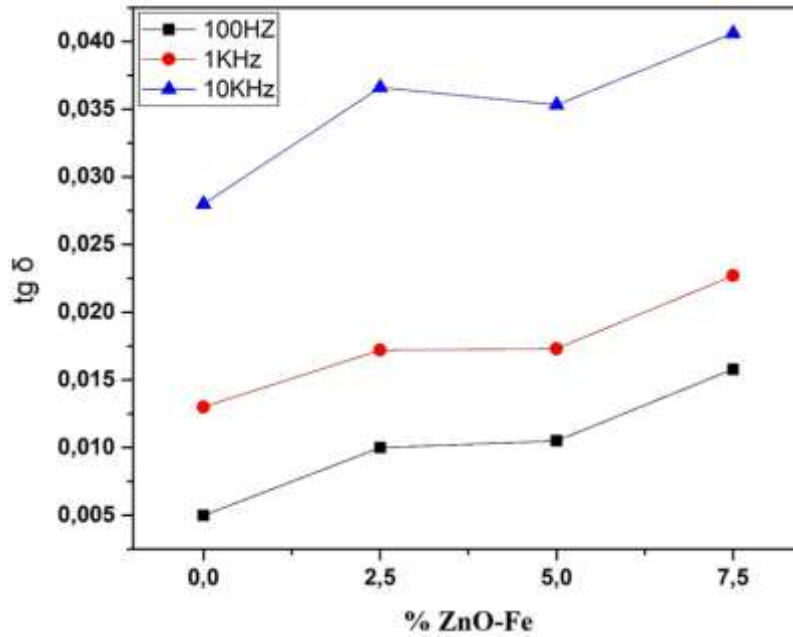


Figure III.9 : Variation des pertes diélectriques en fonction de taux de charges (%) ZnO-Fe

III.3.3 - Variation de la conductivité (σ_{ac})

La conductivité σ_{ac} des films composites PVA/ZnO-Fe en fonction de la fréquence est illustrée dans la figure ci-dessous.

D'après cette figure, on remarque que la conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence du champ appliqué ; cette variation peut être attribuée à la réduction de la polarisation de charges d'espace à des hautes fréquences [47].

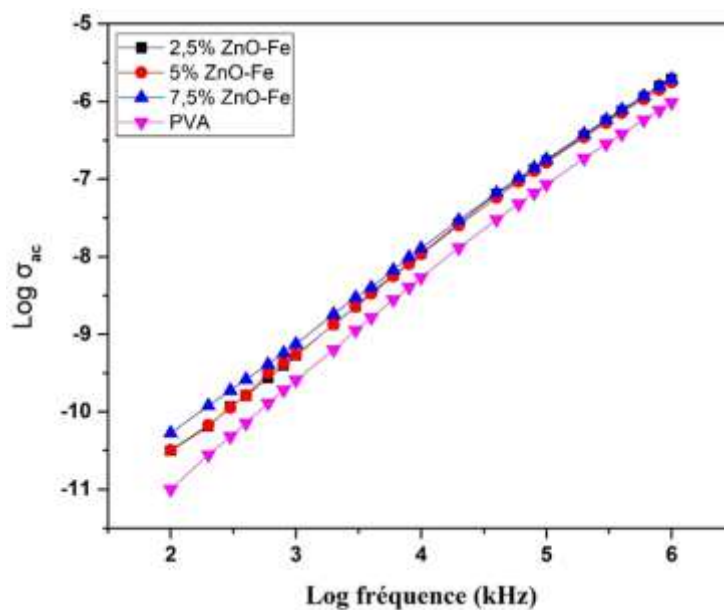


Figure III.10 : variation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence.

La figure (III.11) montre la variation de la conductivité en fonction du taux de charges.

D'après cette figure, on remarque que la conductivité augmente avec l'augmentation du taux de charges, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de nombre de porteurs de charges ou l'amélioration de la contribution de la conductivité à l'interface des nanoparticules ZnO-Fe et le PVA. [48]

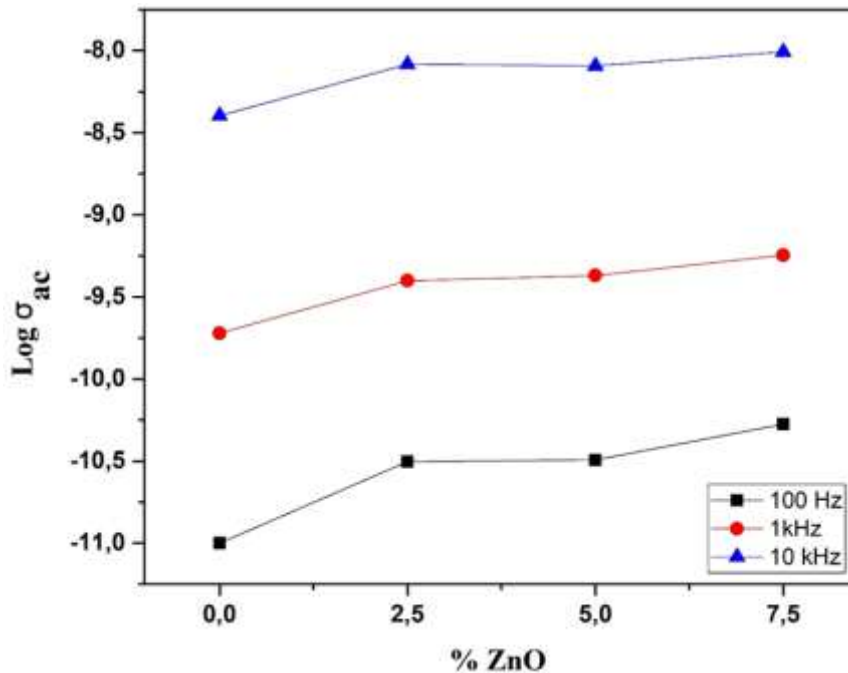


Figure III.11 : Logarithme de la conductivité en fonction de (%) ZnO

III.3.4- Impédance électrique

La figure ci-dessous montre la variation de l'impédance électrique en fonction de la fréquence.

Aux basses fréquences, les valeurs de l'impédance sont élevées, donc on a une forte résistance, puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ensuite elles convergent vers des valeurs constantes, en raison du relâchement des charges d'espace, ce qui provoque l'augmentation de la conductivité à des hautes fréquences.

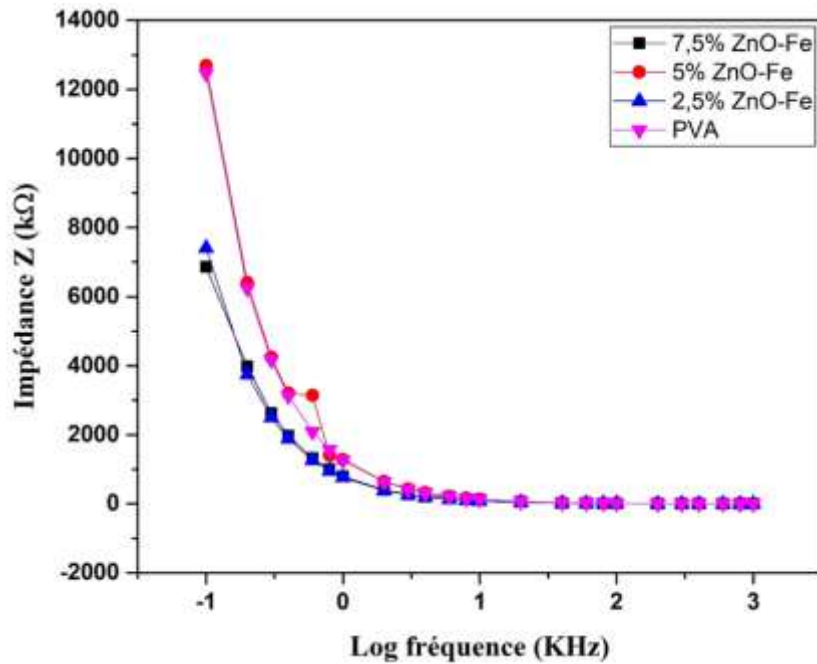


Figure III.12 : Variation de l'impédance électrique en fonction du logarithme de la fréquence.

III.4. Alimentation des lampes LED's

La figure (III.13) présente la réponse de l'échantillon 7.5% de ZnO-Fe au repos. On remarque que la valeur du signal est nulle, ce qui fait que les LEDs ne s'allument pas.

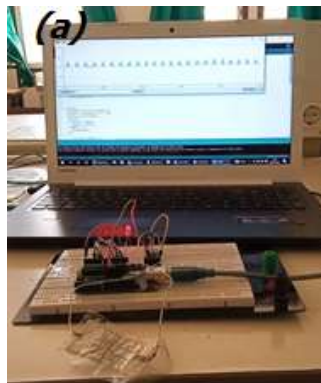


Figure III.13 : Réponse de l'échantillon au repos

La figure (III.14) présente la réponse du même échantillon après la déformation du composite. On remarque que les LEDs s'allument successivement donc dans ce cas notre composite joue le rôle de générateur. Un signal de tension de valeur (4.8V) est observé ce qui indique qu'on a converti de l'énergie mécanique en énergie électrique.

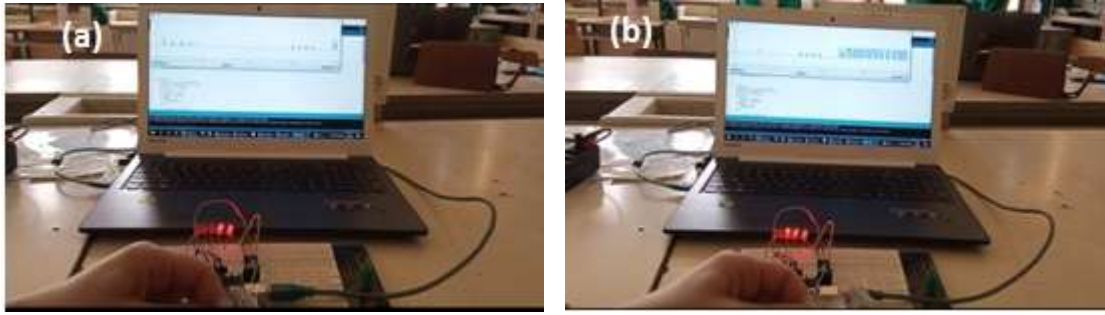


Figure III.14 : Réponse de l'échantillon après déformation

III.5. Capteur piézo pour utilisation médicale (rééducation)

Le capteur piézoélectrique à base du composite 7,5% ZnO-Fe/PVA a été testé et utilisé comme capteur de force, en raison de ses bonnes propriétés électriques.

Pour cette application on a travaillé sur une pelote, communément utilisée en rééducation afin de détecter la force exercée par le patient en appuyant sur les capteur piézo et le capteur FSR qui a été placé en parallèle pour déduire la force appliquée à la main ; une fois la force est appliquée, ces dernier vont provoquer un signal qui pourra indiquer le diagnostic d'un patient.

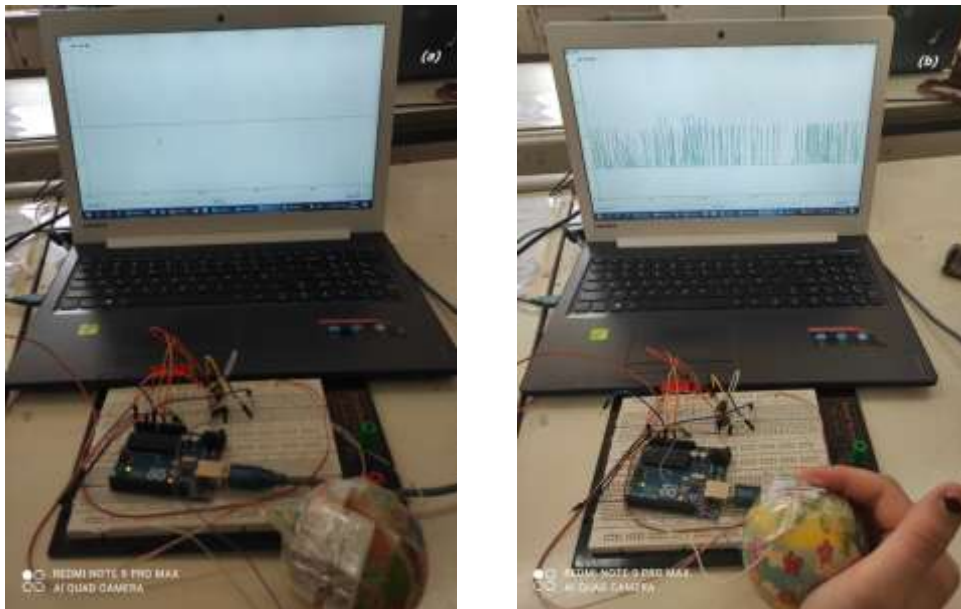


Figure III.15 : Réponse de l'échantillon :
(a)- au repos / (b)-après déformation

III.5.1. Variation de la tension (V) en fonction de la force (N)

La figure (III.15) montre la variation de la tension en fonction de la force appliquée.

Chapitre III : Résultats et discussion

D'après la figure (III.16), on remarque que la tension augmente avec l'augmentation de la force appliquée.

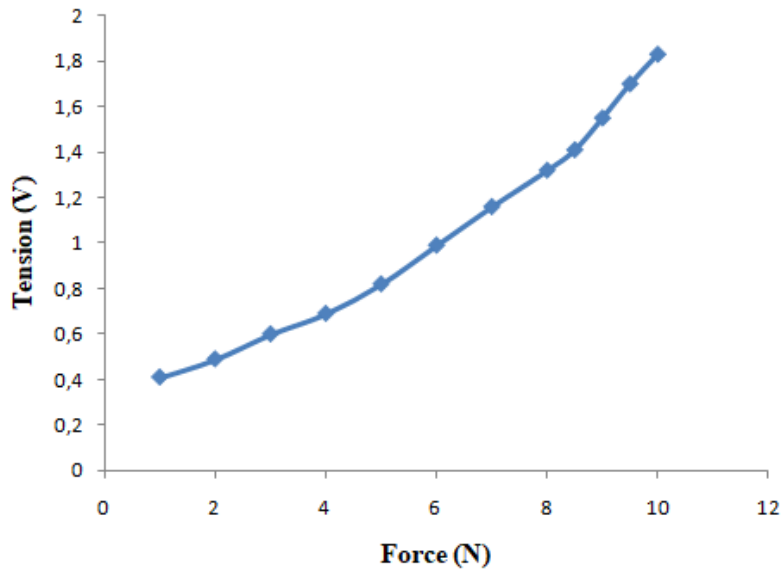


Figure III.16 : Evolution de la tension en fonction de la force appliquée.

Exemple :

L'application d'une force de **10N**, provoque la génération d'une tension de **1,8V** par le capteur piézoélectrique.

Conclusion Générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation physicochimique des nanofibres composites à matrice PVA chargée par les nanoparticules d'oxyde de zinc dopées en fer (ZnO-Fe) à différents pourcentages massiques (0, 2.5, 5 et 7.5). Le but était de combiner les caractéristiques piézoélectrique et élastique afin de pouvoir adapter un composite à des applications qui nécessitent une grande déformation.

La partie expérimentale de ce travail a été consacrée dans un premier temps à la synthèse et à la caractérisation des nanopoudres de ZnO-Fe par voie sol-gel. L'analyse des propriétés de ces échantillons a été réalisée par différentes méthodes de caractérisation, entre autres, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et impédancemétrie. D'après les résultats obtenus et les analyses réalisées nous avons ressorti quelques conclusions très importantes, dont la première est liée au fait que la bande présente à 452 cm^{-1} , est attribué aux modes de vibrations de Zn-O.

La deuxième partie a traité le processus d'élaboration des nanofibres composites électrofilés à matrice PVA chargées par les nanoparticules de ZnO-dopées en fer issue de la voie sol gel. Les films composites préparés ont été caractérisés par spectroscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge et spectroscopie d'impédance.

Les observations par microscopie électronique à balayage des nanofibres composites à différents pourcentages massiques ont montré qu'à l'état pur, les nanofils ne contiennent pas d'agglomérat et qu'au fur et à mesure que le taux de charges augmente, le taux d'agglomérat augmente.

On a repéré sur le spectre infrarouge la plupart des principaux pics caractéristiques de PVA et de ZnO-Fe, ce qui indique la formation des composites.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des composites a montré que les propriétés électriques et diélectriques sont influencées par la fréquence et le taux de charge :

La capacité et la permittivité relative diminuent en augmentant la fréquence, à basses fréquences la vitesse du champ électrique est assez lente pour que les dipôles arrivent à suivre la polarisation du champ électrique donc la capacité est élevée et le phénomène inverse est observé à haute fréquence.

La conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence du champ appliqué ; cette variation peut être expliquée par la réduction de la polarisation de charges d'espace.

La conductivité et la permittivité croissent avec la quantité de ZnO-Fe incorporée dans le composite.

Les valeurs élevées obtenues de l'impédance à basses fréquences sont dues à une forte résistance, puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, en raison du relâchement des charges d'espace.

On observe également une variation très peu significative des valeurs des pertes diélectriques ($\tan\delta$). Cependant, ces valeurs augmentent avec la teneur en ZnO-Fe.

La dernière partie de ce mémoire a concerné une application comme capteur de force qui est basé sur l'effet direct de la piézoélectricité. Cette application permet de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique par simple contrainte mécanique en appliquant une force (la pression d'un doigt, d'un poignet, ...).

Ce phénomène a engendré une augmentation de tension qui est passée à 1.8 V, ce qui a ainsi permis l'éclairage de lampes LED dont la luminosité s'intensifie au fur et à mesure de l'augmentation de la force appliquée.

En perspectives, il serait plus judicieux de remplacer l'aluminium par un autre matériau plus résistant pour éviter la déchirure à force d'utiliser le capteur piézoélectrique et d'incorporer des particules conductrices pour améliorer les propriétés électriques et diélectriques. L'idée intéressante par exemple, serait de procéder à un dépôt sur une surface flexible en polyamide.

Features and Benefits

- Actuation Force as low as 0.1N and sensitivity range to 10N.
- Easily customizable to a wide range of sizes
- Highly Repeatable Force Reading; As low as 2% of initial reading with repeatable actuation system
- Cost effective
- Ultra thin; 0.45mm
- Robust; up to 10M actuations
- Simple and easy to integrate

Description

Interlink Electronics FSR™ 400 series is part of the single zone Force Sensing Resistor™ family. Force Sensing Resistors, or FSRs, are robust polymer thick film (PTF) devices that exhibit a decrease in resistance with increase in force applied to the surface of the sensor. This force sensitivity is optimized for use in human touch control of electronic devices such as automotive electronics, medical systems, and in industrial and robotics applications.

The standard 402 sensor is a round sensor 18.28 mm in diameter. Custom sensors can be manufactured in sizes ranging from 5mm to over 600mm. Female connector and short tail versions can also be ordered.



Industry Segments

- Game controllers
- Musical instruments
- Medical device controls
- Remote controls
- Navigation Electronics
- Industrial HMI
- Automotive Panels
- Consumer Electronics

Figure 1 - Force Curve

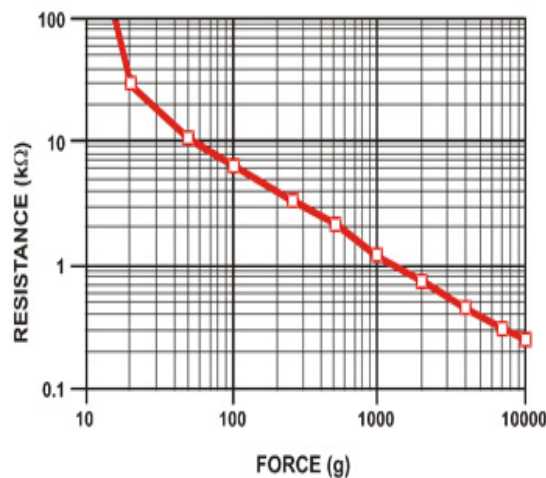
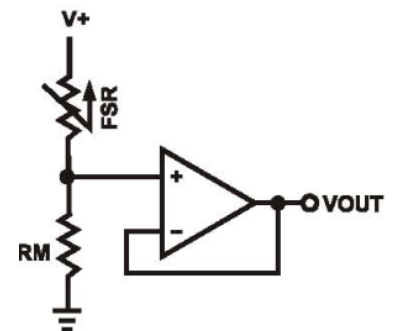


Figure 2 - Schematic



Applications

Detect & qualify press

Sense whether a touch is accidental or intended by reading force

Use force for UI feedback

Detect more or less user force to make a more intuitive interface

Enhance tool safety

Differentiate a grip from a touch as a safety lock

Find centroid of force

Use multiple sensors to determine centroid of force

Detect presence, position, or motion

Of a person or patient in a bed, chair, or medical device

Detect liquid blockage

Detect tube or pump occlusion or blockage by measuring back pressure

Detect proper tube positioning

Many other force measurement applications

Device Characteristics

Feature	Condition	Value*	Notes
Actuation Force		0.1 Newtons	
Force Sensitivity Range		0.1 - 10.0 ² Newtons	
Force Repeatability³	(Single part)	± 2%	
Force Resolution³		continuous	
Force Repeatability³	(Part to Part)	±6%	
Non-Actuated Resistance		10M W	
Size		18.28mm diameter	
Thickness Range		0.2 - 1.25 mm	
Stand-Off Resistance		>10M ohms	Unloaded, unbent
Switch Travel	(Typical)	0.05 mm	Depends on design
Hysteresis³		+10%	$(R_{F+} - R_{F-})/R_{F+}$
Device Rise Time		<3 microseconds	measured w/steel ball
Long Term Drift		<5% per log ₁₀ (time)	35 days test, 1kg load
Temp Operating Range	(Recommended)	-30 - +70 °C	
Number of Actuations	(Life time)	10 Million tested	Without failure

* Specifications are derived from measurements taken at 1000 grams, and are given as one standard deviation / mean, unless otherwise noted.

1. Max Actuation force can be modified in custom sensors.
2. Force Range can be increased in custom sensors. Interlink Electronics have designed and manufactured sensors with operating force larger than 50Kg.
3. Force sensitivity dependent on mechanics, and resolution depends on measurement electronics.

Contact Us

United States

Corporate Offices

Interlink Electronics, Inc.
546 Flynn Road
Camarillo, CA 93012, USA
Phone: +1-805-484-8855
Fax: +1-805-484-9457
Web: www.
interlinkelectronics.com
Sales and support:
fsr@interlinkelectronics.com

Japan

Japan Sales Office
Phone: +81-45-263-6500
Fax: +81-45-263-6501
Web: www.interlinkelec.co.jp

Korea

Korea Sales Office
Phone: +82 10 8776 1972

Application Information

FSRs are two-wire devices with a resistance that depends on applied force.

For specific application needs please contact Interlink Electronics support team. An integration guide is also available.

For a simple force-to-voltage conversion, the FSR device is tied to a measuring resistor in a voltage divider configuration (see Figure 3). The output is described by the equation:

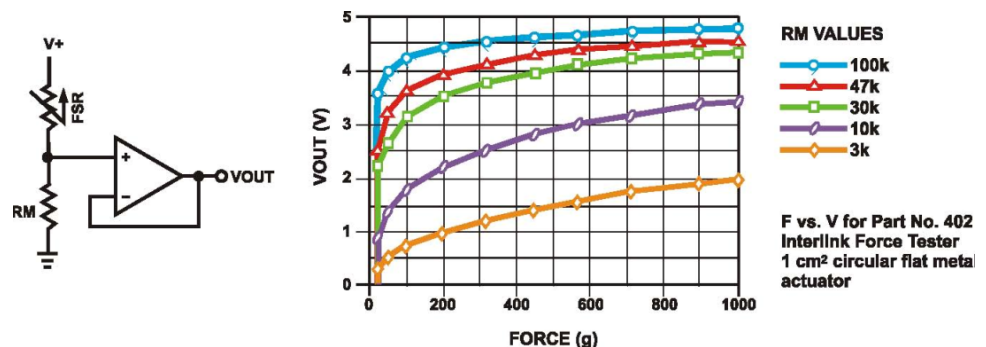
$$V_{OUT} = \frac{R_M V_+}{(R_M + R_{FSR})}$$

In the shown configuration, the output voltage increases with increasing force. If R_{FSR} and R_M are swapped, the output swing will decrease with increasing force.

The measuring resistor, R_M , is chosen to maximize the desired force sensitivity range and to limit current. Depending on the impedance requirements of the measuring circuit, the voltage divider could be followed by an op-amp.

A family of force vs. V_{OUT} curves is shown on the graph below for a standard FSR in a voltage divider configuration with various R_M resistors. A (V_+) of +5V was used for these examples.

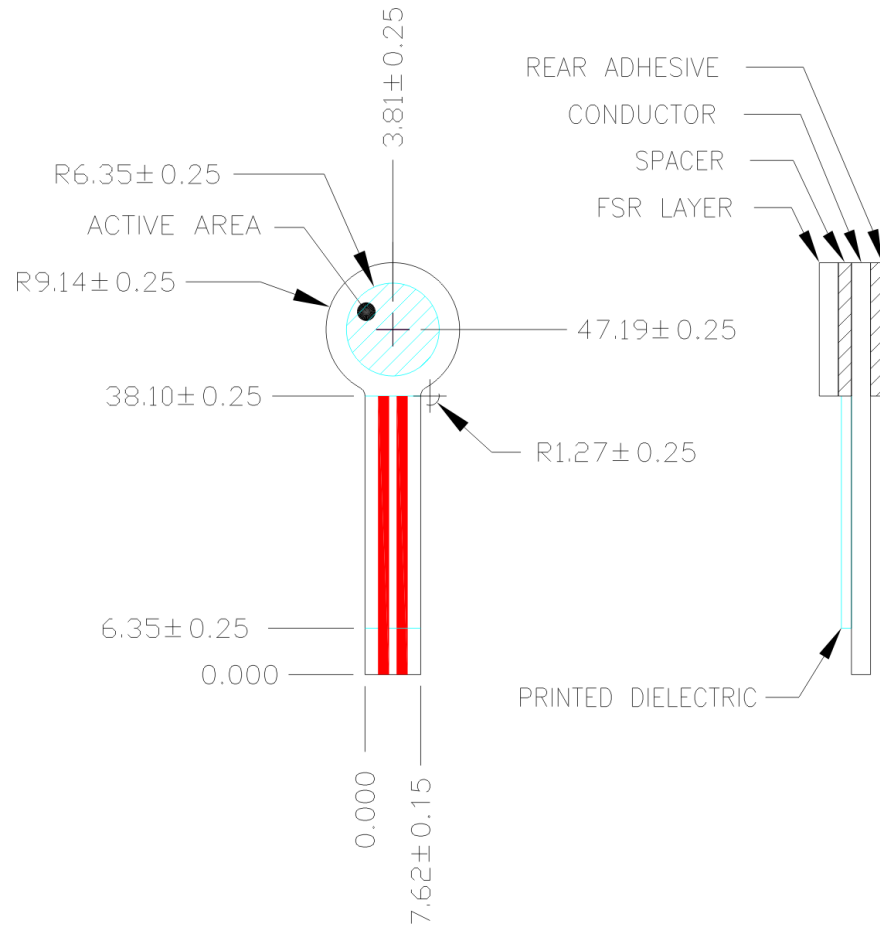
Figure 3



Part No. 402

- Active Area: 12.7mm
- Nominal thickness: 0.55 mm

Mechanical Data



Référence bibliographique

- [1] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H. C. zur Loye, « Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage, Materials », (2), (2009) 1697- 1733.
- [2] N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, « Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction, Mater. Res. Bull ». (42), (2007) 1856-1962.
- [3] Y.C. Sheng, W. Walter, Y.D. Juang, J.T. Liaw, « Ferroelectrics », 23, (2003) 287.
- [4] M. Soumiya. « Synthèse et caractérisation physicochimique de Ba_{1-x}Mg_xTiO₃ avec : x=0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1 ». Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fés (2013).
- [5] Y. Chang, Yang, Z;Chao,X. Liu, Z, Wang Z. « Synthesis and morphology of anisotropic NaNbO₃ Seedcrystals ». Materials Chemistry and physics, 111 (2-3), (2008) 195-200.
- [6] R.E. Jaeger, Egerton, L. « Hot pressing of potassium-sodium niobates ». Journal of American Ceramic Society, 45 (5), May (1962) (209-213).
- [7] I. Elloumi, « caractérisation des propriétés diélectriques du bois et des composites bois lympère », Thèse de Doctort, Université du québec en abitibi-témiscamingue, octobre (2016).
- [8] A. Parent, « Apport des nouveaux matériaux piézoélectrique ». Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, (2008).
- [9] J. Curie and P. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées », Bulletin de Minéralogie. (1880), 90–93.
- [10] G. Lippmann, « Annales de chimie et de physique », in Annales de chimie et de physique. Paris : G. Masson. (24), (1881), 145–177.
- [11] P. Curie and J. Curie, « Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées », Comptes rendus de l'Académie des sciences, (8), (1881), 1137.
- [12] Welter, Pr. « Matériaux Diélectriques », Institut Le Bel ,9^{ème} étage nord.

- [13] M. Brissaud. « Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration ». Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon Presses polytechniques et universitaires normandes, (2007).
- [14] T. O. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity, Oxford University Press (1990).
- [15] O. Elkechai. « Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ ». Thèse de Doctort, Université de Limoges, (1995).
- [16] J.J. Aklonis, W. J. Macknight, « Introduction to polymer viscoelasticity », Wiley, New York, 2nd edition, (1983).
- [17] K. Lu, « Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure and properties », Mater. Sci. Eng. R (16), (1996) 161- 221.
- [18] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, and Z.-W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, Journal of crystal growth, 203(1-2), 186-196, mai (1999).
- [19] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C. H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition », Journal of Springer, applied Physics, (80), no. 19. May (2002), 3518–3520.
- [20] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, « On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films », Journal of Springer, applied Physics, (31), (1998).
- [21] M. Rezaei, A.H. Yangjeh, « Controlled hydrothermal synthesis, structural and optical analysis of nanometer-sized ZnO spheres », journal of Elsevier, Applied Surface Science, 265, (2013), 591– 596.
- [22] M. Lakhdari, « Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo électro catalytique », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, (2019).
- [23] Y. Chibane, C. bencharif, « Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la méthode hydrothermale » ; « Application à la dégradation du bleu de méthylène », mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).

- [24] A. Bouzidi, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optique des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique Sol-gel », mémoire master, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, (2017).
- [25] A. Greiner, and J.H. Wendorff, « Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathinfibers. *Angewandte Chemie - International Edition* ». 46(30): (2007), 5670-5703.
- [26] : S. Sanctis, R. C. Hoffmann, S. Eiben, and J. J. Schneider, « Micro wave assisted synthesis and characterisation of a zinc oxide/tobacomosaic virus hybrid material. An active hybrid semi conductor in a field-effect transistor device, » *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 6.(2015), 785–791.
- [27] Y. Zeng, X. Pan, B. Lu, and Z. Ye, « Fabrication of flexible self-powered UV detectors based on ZnO nanowires and the enhancement by the decoration of Ag nanoparticles » *RSC Adv*, vol. 6, no. 37, (2016), 31316–31322.
- [28] P. Rai and Y.-T. Yu, « Synthesis of floral assembly with single crystalline ZnO nanorods and its CO sensing property, » *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 161, no. 1. (2012), 748–754.
- [29] J. W. Cho, « Morphology and electrical properties of high aspect ratio ZnO nanowires grown by hydrothermal method without repeated batch process » *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 8. (2012), 83905.
- [30] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, « Electrospinning : a fascinating fiber fabrication technique, » *Bio technology advances*, vol. 28. (2010), 325-347.
- [31] H.-S. Wang, G.-D. Fu, and X.-S. Li, « Functional Polymeric Nanofibers from Electrospinning ». *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(1) ; (2009), 21-31.
- [32] M.K. Leach, et al, « Electrospinning fundamentals: Optimizing solution and apparatus parameters ». *Journal of Visualized Experiments*, (47) ; (2010), 1-4.
- [33] A. Greiner, and J.H. Wendorff, « Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers ». *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(30): (2007), 5670-5703.
- [34] P. Lu, and B. Ding, « Applications of Electrospun Fibers. *Recent Patents on Nanotechnology* », 2(3), (2008), 169-182.
- [35] F. Yinneb « contribution à l'élaboration des couches minces d'oxyde TCO » mémoire de magister U.M.C (2010).

- [36] A. Mahroug, “Etude des couches minces d’oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating”. “Application à la photodétection et au photocourant”, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, 19 (2015).
- [37] M. Amara Saâd, “Caractérisation optique et structurale des couches minces d’oxydes complexes pour applications photoniques”, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 34 (2015).
- [38] S. Hamdelou, “Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxides”, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 39 (2017).
- [39] G. Zhang, X. Shen, Y. Yang “Synthèse facile des sphères monodisperses de ZnO poreux par un procédé assisté par de l’amidon soluble et leur activité photocatalytique” Journal of Materials Chemistry and Physics C, 115, (2011), 7145-7152.
- [40] N. Setter D. Damjanovic, P. Muralt. “Ferroelectric sensors”. IEEE sensors journal, 1(3); (2001), 191.
- [41] E. Defaÿ, “Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes”. PhD thesis, Lyon, INSA, (1999).
- [42] M. Lazaar, H. Baddou, W. Xuanze, « Synthèse et caractérisation des propriétés d’usage de l’oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S », Université de Montpellier (2016-2017).
- [43] N. Bhat, V.; Nate, M. M.; Kurup, M. B.; Bambole, V. A.; Sabharwal, S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 237, 585–592, (2005).
- [44] Lee, J. Isobe, T.; Senna, M. J. Colloid Interface Sci., 177, (1996), 490–494.
- [45] I. Omkaram, Chakradhar, R. P. S.; Rao, J. L. Physica B (2007), 388, 318–325. Doi : 10.1016/j.physb.06.134, (2006).
- [46] B.S. Mitchell, An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. A John Wiley & Sons. INC. PUBLICATION, (2004).
- [47] M. Strankowski, D. Włodarczyk, L. Piszczyk, & J. Strankowska, Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies, Journal of Spectroscopy, (2016).

[48] Batra, K.; Sinha, N.; Kumar, B. Flexible Lead-free Piezo-/ferroelectric Bi_{0.5}(Na_{0.6}K_{0.4})_{0.5}TiO₃ Ceramic Incorporated PDMS Polymer Composites for EnergyHarvesting Application. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* February, 30(6), (2019), 6157–6165.

Résumé

Notre travail est centré sur l'élaboration d'un composite à base d'alcool polyvinylique PVA et d'oxyde de Zinc dopé en fer, (ZnO-Fe) à différents pourcentages massiques (2,5, 5 et 7,5). Il est à noter que le composite a été préalablement préparé par électrospinning. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'effet généré par les charges de ZnO-Fe sur les propriétés du composite ainsi formé et sur ses diverses applications. Les matériaux composites obtenus par électrospinning ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB), et d'un point de vue diélectrique et électrique par impédancemétrie. La caractérisation diélectrique des nanofibres élaborés a montré que l'incorporation des nanoparticules de ZnO-Fe engendre une amélioration des paramètres caractéristiques des diélectriques au fur et à mesure que les pourcentages de charge augmentent. Aussi, les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la présence de la bande caractéristique de ZnO-Fe.

Le composite ayant mené aux meilleures propriétés électriques et diélectriques a été testé en vue d'une application comme capteur de force pour le domaine médical (rééducation). Il a aussi été utilisé comme un nanogénérateur de tension pour alimentation de LEDs et les résultats ont montré que l'application d'une force de 10N génère une tension de 1,8V par le capteur piézoélectrique. Plus on augmente la force appliquée plus la tension produite par le capteur est importante comme nous l'avons prouvé en alimentant trois LEDs à la fois.

Mots clés : piézoélectrique, diélectrique, semi-conducteur, ZnO-Fe, electrospinning, méthode sol-gel, capteur piézoélectrique, nanogénérateur.

Abstract

Our work is focused on the development of a composite based on polyvinyl alcohol PVA and iron-doped zinc oxide (ZnO-Fe) at different mass percentages (2.5, 5, and 7.5). It should be noted that the composite was previously prepared by electrospinning. We were particularly interested in the study of the effect generated by the ZnO-Fe fillers on the properties of the composite thus formed and on its various applications. The composites obtained by electrospinning were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), by scanning electron microscopy (SEM), and from a dielectric and electrical point of view by impedancemetry. The dielectric characterization of the elaborated nanofibers showed that the incorporation of ZnO-Fe nanoparticles generates an improvement of the characteristic parameters of the dielectrics as the percentages of charge increase. Also, the infrared spectroscopy results confirmed the presence of the characteristic band of ZnO-Fe.

The composite with the best electrical and dielectric properties was tested for application as a force sensor for the medical field (rehabilitation). It was also used as a voltage nanogenerator for LED power supply and the results showed that the application of a force of 10 N generates a voltage of 1.8V by the piezoelectric sensor. The higher the force applied the higher the voltage produced by the sensor as we proved by powering three LEDs at a time.

Keywords : piezoelectric, dielectric, semiconductor, ZnO-Fe, electrospinning, sol-gel method, piezoelectric sensor, nanogenerator.

Introduction générale

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre II

**Procédés de synthèse et
techniques de
caractérisation**

Chapitre III

Résultats et discussion

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes