

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



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

Mémoire de Master

Thème

Elaboration et caractérisation
électrique et diélectrique d'un composite à base de
Résine PU /ZnO-Fe, ZnO-La

Présenté par :

M^r TIGRINE Idir

Soutenu publiquement, le *jj / mm / 2021,* *devant le Jury composé de :*

AMAOUZ Nouara	MCA	UMMTO	Présidente
DOUANI Rachida	MCA	UMMTO	Examinatrice
CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Promoteur
SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Co-promotrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements envers mon encadreur Monsieur **CHAOUCHI AHCÈNE**, Professeur à l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et directeur de LGAGC, qui a été mon guide, pour sa grande disponibilité, sa confiance, son soutien et ses encouragements.*

*Je remercie également très sincèrement Madame **SAIDI Malika**, Maitre de conférences classe B à l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir suivie tout au long de mon projet. De plus, je tiens à lui témoigner ma gratitude pour m'avoir aidée à accomplir ce travail.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Madame **AMAOUZ Nouara**, Maitre de conférences classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, et d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie vivement Madame **DOUANI Rachida**, Maitre de conférences classe A à L'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examinatrice.*

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du Laboratoire LCAGC

Merci à tous mes enseignants pour les connaissances qu'ils m'ont transmises. A tous ceux qui ont contribué à notre formation de près ou de loin.

Un grand merci à mes chers parents, frères et sœurs, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel.

Dieu Merci

Dédicaces

*Je dédie humblement comme preuve d'amour de reconnaissance
ce mémoire à tous ceux qui me sont chers :
A mes chers parents, pour leur sacrifice, leur
patience dont ils ont fait preuve à mon égard,*

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis(es)

A toute la famille TIGRINE

Table des matières

Liste des abréviations et des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 2

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction..... 3

I.1. La diélectricité 3

I.1.2. Définition 3

I.2. Les principales propriétés d'un diélectrique 3

I.3. La polarisation 5

I.3.1. Les types de polarisation 6

I.4. La piézoélectricité 8

I.4.1. Définition 8

I.4.2. Les différents matériaux piézoélectriques 9

I.5. Les oxydes métalliques 13

I.5.1. Définition 13

I.6. Généralités sur l'oxyde de Zinc 13

I.6.1. Historique 14

I.7. Propriétés de ZnO 15

I.7.1. Propriétés physico-chimique 15

I.7.2. Propriétés cristallographiques (structurales) 15

I.7.3. Propriétés optiques de ZnO 16

I.7.4. Propriétés électriques 16

I.7.5. Propriété piézoélectrique du ZnO 17

I.8. Le ZnO dopé 17

I.9. Propriétés piézoélectriques de ZnO dopé 18

I.10. Application de ZnO 19

I.10.1. Les cellules solaires 19

I.10.2. ZnO pour la récupération d'énergie 19

I.10.3. Capteurs de gaz 20

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction	21
II.2. Synthèse d'Oxyde de Zinc dopé en Fer et en Lanthane par voie sol-gel	21
II.2.1. Oxyde de Zinc dopé en Fer	21
II.2.2. Synthèse d'oxyde de zinc dopé en Lanthane	23
II.3. Élaboration des composites à matrice polyuréthane par compression à froid.....	24
II.3.1. Composite PU/ZnO-Fe	24
II.3.2. Composite PU/ZnO-La	24
II.3.3. Protocole expérimental	25
II.5. Techniques de caractérisation.....	26
II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.5.2. Spectroscopie UV-visible	27
II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.5.4. Caractérisation diélectrique	28
II.6. Application à la récupération d'énergie.....	29
II.6.1. Application comme capteur de déformation piézoélectrique	29
II.6.2. Préparation des échantillons	30
II.6.3. Processus de polarisation à l'air libre	30
II.6.4. Récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main	31

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	33
III.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IF)	33
III.2.1. La poudre ZnO-Fe et la résine PU	33
III.2.2. Caractérisation des composites ZnO-Fe/PU et ZnO-La/PU.....	35
III.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	36
III.3.1. ZnO dopé en Fer et en Lanthane	36
III.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
III.5. Caractérisation électrique et diélectrique	37
III.5.1. La conductivité(σ_{ac})	37
III.5.2. L'impédance(Z).....	39
III.5.3. Les pertes diélectriques ($\tan \delta$).....	40

III.5.4. La permittivité diélectrique	41
III.6. Application dans le domaine de la récupération d'énergie	43
III.6.1. La récupération d'énergie par application de contraintes à la main	43
III.7. Application comme capteur de déformation piézoélectrique.....	44
III.8. Conclusion	45
Conclusion général.....	47
Références bibliographique.....	48

Liste des abréviations et des symboles

Zn	Zinc
O	Oxygène
Fe	Fer
La	Lanthane
PU	Polyuréthane
Zn(NO₃)₂	Nitrate de Zinc
Fe(NO₃)₃	Nitrate de Fer
La(NO₃)₃	Nitrate de Lanthane
PVC	Polyvinyl chloride
IF	Infrarouge
UV	Ultraviolet
MEB	Microscope électronique à balayage
ϵ	Permittivité absolue (F.m⁻¹)
ϵ_0	Permittivité absolue de vide $\epsilon_0 = 8.85.10^{-12} F/m$
e	Epaisseur de l'électrode (m)
C	Capacité (F)
S	Surface de l'électrode (m²)
$\tan \delta$	Tangente de l'angle de pertes diélectrique
I_p	Courant de perte
I_c	Courant de charge
ϵ'_r	Constante diélectrique de la composante réelle
ϵ''_r	Facteur de perte de la composante imaginaire
σ_{ac}	Conductivité à courant alternatif
ω	Fréquence angulaire
f	Féquence (Hz)
π	constante (3,14)
Z	Impédance (Ω)
U	La tension(V)
I	Le courant (A)
R	Résistance (Ω)
L	Inductance
P	Puissance(W)
Z'	Partie réelle représente la résistance (R).
Z''	Partie imaginaire qui peut être soit inductive ou capacitive
\vec{E}	Le champ (V/m)
E	L'énergie (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
m	masse(g)

Liste des figures chapitre I

Figure I-1 : Diagramme de Fresnel 4

Figure I-2 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique 5

Figure I-3 : Les différents types de polarisation 6

Figure I-4 : Cristal piézoélectrique 7

Figure I-5 : Schéma expliquant le phénomène piézoélectrique direct sur un matériau piézo-électrique court-circuité. 8

Figure. I-6 : Microstructure typique d’une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores..... 9

Figure I-7 : Monomère. 9

Figure I-8 : La réaction de formation de polyuréthane 9

Figure I.9 : Schéma illustratif d’un matériau composite. 10

Figure I-10 : Différentes familles de matrice 10

Figure I-11 : Différentes familles du renfort 11

Figure I-12 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre. 11

Figure I-13 : Différentes formes cristallines de ZnO. 13

Figure I-14 : Diagramme des bandes d’énergie d’un semi-conducteur. 14

Figure I.15 : Schéma de la structure d’une cellule solaire. 16

Liste des figures chapitre II

Figure II.1 : Différentes étapes de synthèse de la poudre ZnO-Fe 20

Figure II.2 : Différentes étapes d’élaboration d’un composites..... 21

Figure II-3 : Le spectroscope FT- IR -IRAffinity-1S- 22

Figure II-4 : Spectrophotomètre UV-Visible UV-1601 SHIMADZU 23

Figure II.5. Microscope Electronique à balayage..... 23

Figure II-6: Impédancemètre HP 4284A..... 24

Figure II-7 : Echantillon obtenu après l'étape d'électrodage et métallisation..... 25

Figure II-8 : Processus de polarisation à l'air libre 25

Figure II-9 : Processus de récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main.
..... 26

Liste des figures chapitre III

Figure III.1.a : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calciné 28

Figure III.2 : Spectre Infrarouge de la résine PU 29

Figure III.3 : Spectres infrarouge des deux composites 5% et 20% PU/ZnO-Fe 30

Figure III-4 : Spectres d'absorption UV- visible de ZnO-Fe et ZnO-La 31

Figure III-5 : Micrographie en MEB pour les composites préparés sous forme des films **a)**
composite ZnO-Fe/PU **b)** composite PU/ZnO-La 32

Figure III-6 (a) : Variation de Logarithme de la conductivité de composite PU/ZnO-Fe en
fonction de logarithme de la fréquence 33

Figure III-6 (b) : Variation de Logarithme de la conductivité du composite PU/ZnO-La en
fonction de logarithme de la fréquence 33

Figure III-7 : Variation de l'impédance en fonction de la fréquence des deux composites
préparés..... 34

Figure III.8 (a) : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence du composite
PU/ZnO-Fe 35

Figure III.8 (b) : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence du
composites PU/ZnO-La 41

Figure III.9 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence des deux
composites préparés..... 37

Figure III.10 : Variation de la puissance en fonction de la résistance 38

Figure III.11 (a, b) : Signal de tension obtenu au repos pour le composite 20% PU/ZnO-
Fe.....39

Figure III.11(c, d) : Signal de tension obtenu après une déformation pour le composite 20%
PU/ZnO-Fe 39

Liste des tableaux chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	22
Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés	22
Tableau II.3. Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites PU/ZnO-Fe.....	24
Tableau II.4. Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites PU/ZnO-La.....	25

Introduction générale

De nos jours, l'utilisation intensive des matériaux polymères est attribuée à leurs bonnes propriétés : (souplesse, légèreté et facilité de mise en œuvre). En revanche, ils présentent une faible constante diélectrique. Cependant, le besoin en matériaux alliant performances diélectriques et aptitude au traitement dans le domaine micro-électronique a orienté les recherches vers l'élaboration de composites organiques-inorganiques, permettant de combiner les performances des matériaux polymères avec celles des matériaux inorganiques [1].

Utilisés sous forme de charges pour le renforcement des propriétés des polymères, ces matériaux inorganiques, sont des argiles, des particules métalliques (or, argent, platine), des oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice...), des fibres (de verre, de carbone...), voire même des particules organiques (noir de carbone, graphite...).

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'oxyde métallique qui a suscité un vif intérêt, du fait de ses multiples propriétés : diélectriques, piézoélectriques (ZnO présente la plus grande réponse piézoélectrique parmi les semi-conducteurs à liaison tétraédrique) [2], grande conductivité thermique, grande capacité calorifique...

Les matériaux piézoélectriques présentent la propriété remarquable de convertir une contrainte mécanique en énergie électrique (effet direct), et réciproquement une excitation électrique en déformation (effet inverse). La découverte de matériaux performants appartenant à la famille des oxydes de zinc, a permis d'envisager de nouvelles applications dans plusieurs domaines. Ce dernier est très utilisé dans le domaine de récupération d'énergie en raison de ses coefficients piézoélectriques élevés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés :

- D'une part, à la synthèse des nanoparticules de ZnO dopées avec du fer(Fe) et du lanthane (La) par voie sol gel.
- D'autre part, à l'élaboration des films composites à matrice polyuréthane (PU) renforcée par les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisées pour une application de récupération d'énergie.

Les films composites ainsi élaborés seront caractérisés du point de vue structurale par spectroscopie infrarouge (FTIR), microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB), diélectrique et électrique par impédancemétrie.

Pour ce faire, ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

Dans le premier, nous présenterons un état de l'art sur les matériaux diélectriques, la piézoélectricité et les matériaux composites à matrice polymère. Nous terminerons par des généralités sur l'oxyde de zinc et ses applications.

Le second chapitre sera consacré à la présentation de la méthode de synthèse des nanopoudres d'oxyde de Zinc(ZnO) et du procédé d'élaboration des films composites, ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées. Il sera clos par une application de récupération d'énergie.

Le troisième chapitre développera les différents résultats obtenus et une discussion en découlera.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les matériaux diélectriques, piézoélectriques et les composites, Ensuite nous évoquerons les principales propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), Nous le clôturons par la présentation des domaines d'application de ce semi-conducteur.

I.1. Diélectricité

I.1.2. Définition

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique [3].

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui forment le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique.

I.2. Principales propriétés d'un diélectrique

a. Constante diélectrique

La constante diélectrique 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. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative. C'est à dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence

$$\epsilon_0 = 8.85.10^{-12} \text{ F/m.}$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{I.1}) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{e.C}{S} \quad (\text{I.2})$$

ϵ : Permittivité absolue (F.m^{-1}).

ϵ_0 : Permittivité absolue de vide $\epsilon_0 = 8.85.10^{-12} \text{ F/m.}$

e : Epaisseur de l'électrode (m).

C : Capacité (F).

S : Surface de l'électrode (m^2).

b. Pertes diélectriques ($\tan\sigma$)

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques [4].

La notion de pertes diélectrique peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel **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 grandeurs.

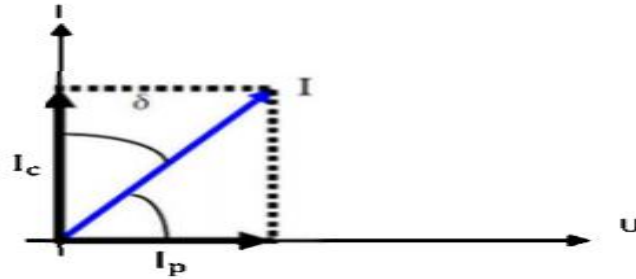


Figure I-1. Diagramme de Fresnel [4].

L'angle δ , appelé angle de perte diélectrique, constitue l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et pour un diélectrique réel. La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{I_p}{I_c} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (\text{I.3})$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il représente le ratio de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

Avec

I_p : Courant de perte.

I_c : Courant de charge.

ε_r' : Constante diélectrique de la composante réelle.

ε_r'' : Facteur de perte de la composante imaginaire.

c. 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 [5].

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

$$\sigma_{ac} = \omega \tan \delta \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{I-4})$$

ω : Fréquence angulaire, $\omega = 2\pi f$ (f : fréquence en Hz).

$\tan \delta$: Tangente de l'angle de pertes diélectrique.

d- 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 $Z = \frac{U}{I} = Z' + Z''$, mais 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

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 \vec{E} . Cette orientation dépend de la direction du champ électrique (**figure I-2**) [4].

On peut distinguer différents types de polarisation pouvant prendre place dans un diélectrique : polarisation électronique P_e , polarisation ionique P_i , polarisation dipolaire P_d et polarisation interfaciale P_c . De manière générale, la polarisation totale P d'un matériau est donnée par : $P_T = P_e + P_d + P_i$

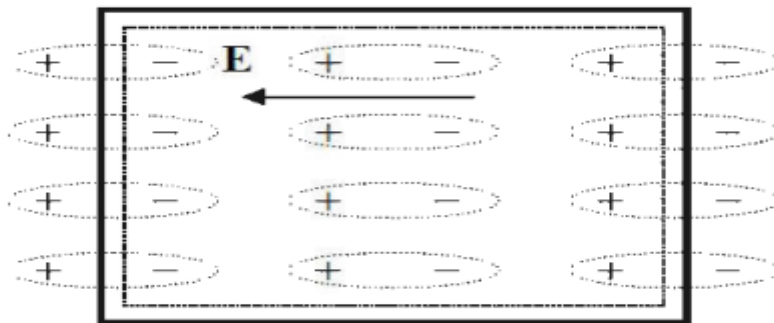


Figure I-2 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique.

I.3.1. Types de polarisation

➤ 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 (**figure I-3**). 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 [4].

➤ **Polarisation ionique**

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des ions par rapport à leurs positions d'équilibre au sein de la molécule. Sous l'effet d'un champ électrique, le cristal ionique est soumis à des forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres. Ainsi, la distance inter-ionique change et un dipôle induit apparaît (**figure I-3**). La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz) [4].

➤ **Polarisation dipolaire**

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent. En absence du champ électrique, les moments dipolaires permanents ne présentent pas d'orientation particulière, du fait de l'agitation thermique (**figure I.3**).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au diélectrique, les dipôles ont tendance à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donnant naissance à une polarisation appelée polarisation dipolaire. La polarisation dipolaire est caractérisée par l'apparition du phénomène de relaxation dû à l'amortissement des mouvements de réorientation des dipôles électriques [4].

➤ **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) des matériaux constituants 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 (**figure I-3**).

Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées [4].

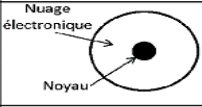


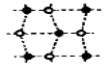
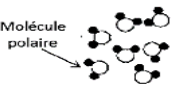



Type de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$
Électronique		
Ionique		
Dipolaire		
Interfaciale		

Figure I-3 : Les différents types de polarisation.

I.4. Piézoélectricité

I.4.1. Définition

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à être polarisés électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique, ou inversement, être déformés lorsqu'on leur applique un champ électrique [6] (**figure I-4**). Par ailleurs, l'effet piézoélectrique n'est pas présent dans tous les matériaux, seuls les cristaux contenant au moins deux composés et ne comportant pas de centre de symétrie présentent cette caractéristique. Parmi les 32 classes cristallines connues [7], 21 classes n'ont pas de centre de symétrie dont 20 ont la propriété piézoélectrique.

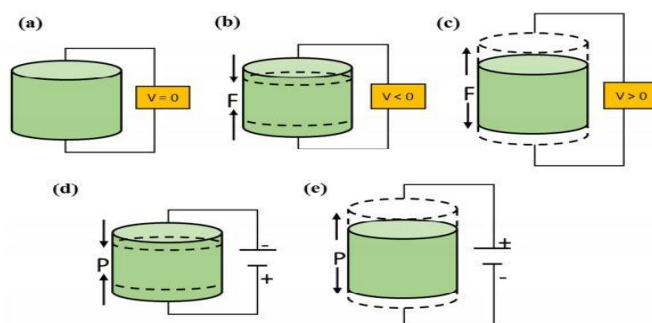


Figure I-4. Cristal piézoélectrique : (a) au repos, (b) soumis à une contrainte de compression, (c) soumis à une contrainte de traction, (d) et (e) sous l'effet d'une polarisation électrique positive et négative respectivement.

Dans un cristal piézoélectrique au repos, le barycentre des charges positives et celui des négatives de chaque maille cristalline se coïncident. Par conséquent, la polarisation est nulle et donc, le matériau se manifeste avec une neutralité électrique. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, le réseau cristallin sera déformé en provoquant une séparation des barycentres des charges positives et négatives, des dipôles seront alors générés [8]. Si le matériau piézoélectrique est connecté à un circuit de mesure externe via des électrodes, l'application d'une certaine pression (contrainte mécanique) sur ce matériau le polarise et une densité de charge apparaît à la surface qui est en contact avec les électrodes. Cette polarisation génère un champ électrique qui provoque l'écoulement des charges libres dans le circuit externe. Selon leur signe, les porteurs de charge libres se déplacent pour compenser le potentiel opposé jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la tension mesurée dans ce cas redevient nulle (**figure I.5**). Lors du relâchement de la contrainte, la polarisation piézoélectrique disparaît et le flux de porteurs libres change de sens ; les charges accumulées aux surfaces du matériau retournent dans le circuit extérieur. Dans ce cas, nous mesurons une tension de signe opposé à celle mesurée pendant la compression du matériau piézoélectrique.

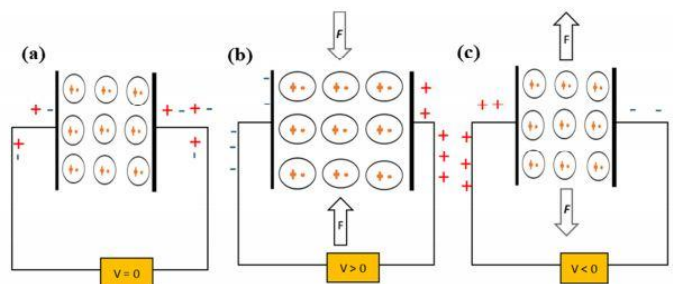


Figure I-5. Schéma expliquant le phénomène piézoélectrique direct sur un matériau piézo-électrique court-circuité : (a) en état d'équilibre, aucun courant ne circule à travers le circuit, (b) soumis à une force externe, un courant circule à travers le circuit afin de neutraliser le potentiel piézoélectrique, (c) en relâchant la force, les charges accumulées à la surface du matériau retournent dans le circuit extérieur, un courant d'un sens opposé est mesuré.

I.4.2. Différents matériaux piézoélectriques

a. Les cristaux

Un **crystal** est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe¹. Par « régulier » on veut généralement dire qu'un même motif est répété à l'identique un grand nombre de fois selon un réseau régulier, la plus petite partie du réseau permettant de recomposer l'empilement étant appelée une « maille ». Les cristaux les plus communs sont la neige, le sucre, les sels, les silicates, les oxydes, les sulfures, les métaux et les pierres précieuses [9].

b. Les céramiques

Les **céramiques** sont des matériaux non métalliques, non organiques, obtenus par l'action de fortes températures. Au cours de la cuisson d'une céramique, la matière première (traditionnellement, une terre argileuse) subit une transformation irréversible et acquiert des propriétés nouvelles. On connaît bien ces propriétés : solidité, résistance à l'usure et à la chaleur, etc. Une céramique se définit donc à la fois par les matériaux dont elle est constituée (ni métalliques, ni organiques), et par la manière dont elle est élaborée (un mode de cuisson spécifique). Les céramiques possèdent une large gamme de propriétés : résistance à la chaleur, résistance à l'usure, inertie chimique, magnétisme, isolants et semi-conducteurs électriques [10].

¹ Un matériau amorphe est une substance dans laquelle les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui la distingue des composés cristallisés.

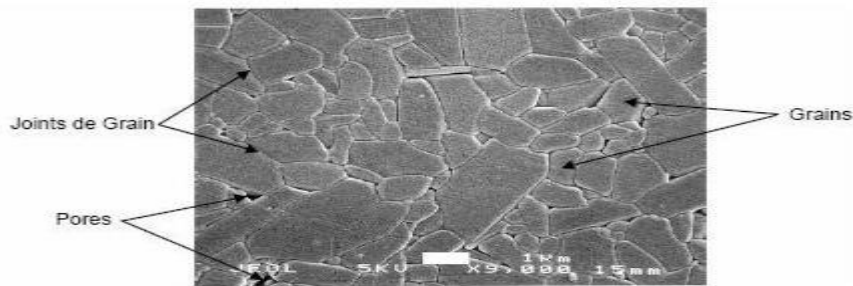


Figure. I-6. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

c. Les polymères

Un **polymère** est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène (**figure I-7**) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes [11].

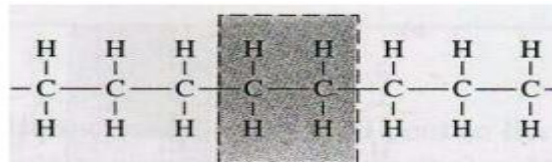


Figure I-7 : Monomère.

c.1. Présentation de la résine polyuréthane (PU)

Les polyuréthanes sont des polymères qui contiennent le groupement uréthane. La fonction uréthane est plus rarement appelée fonction carbamate $R'-NH-CO-O-R$. Cette liaison résulte de la réaction de condensation entre un composé à hydrogène mobile de type alcool $R-OH$ et un iso cyanate $R'-N=C=O$ (**figure I-8**). Pour former un polyuréthane, il faut faire réagir des polyols (au moins deux fonctions alcools par molécule) avec des polyisocyanates (au moins deux fonctions iso-cyanates par molécule). La réaction d'un diol avec un diisocyanate conduit à un polyuréthane linéaire [12].



Figure I-8 : Réaction de formation de polyuréthane

Le choix de la résine PU réside dans ses avantages dont on peut citer :

- ❖ Sa durabilité, sa ténacité, sa flexibilité et son excellente résistance chimique et mécanique.
- ❖ Elle possède une bonne capacité de remplissage et peut être utilisée pour produire des modèles (composites) très petits et à parois minces qui présentent néanmoins un degré de stabilité élevé.
- ❖ Elle convient comme encapsulant électrique.

Le polyuréthane est utilisé dans une variété d'applications de base telles que les applications biomédicales, bâtiment et plusieurs autres en raison de la combinaison d'allongement, de la dureté, la résistance et un module de Young très bas [13].

d- Les composites

Les matériaux **composites**, sont des matériaux solides et multiphasiques. Ils sont une combinaison de matériaux de composition ou de formes différentes et sont constitués d'au moins deux matériaux immiscibles aux caractéristiques complémentaires. 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 [14].

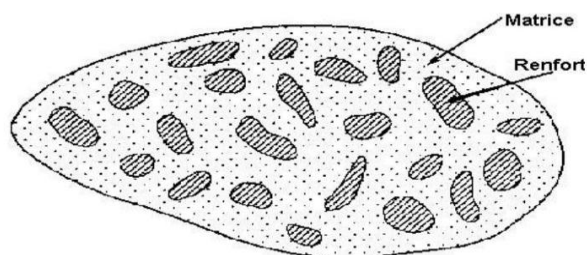


Figure I.9 : Schéma illustratif d'un matériau composite.

Un matériau composite se compose comme suit : **matrice** + **renfort** (figure I.10)

- ❖ **Matrice** : La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres.

***Différentes natures de la matrice**

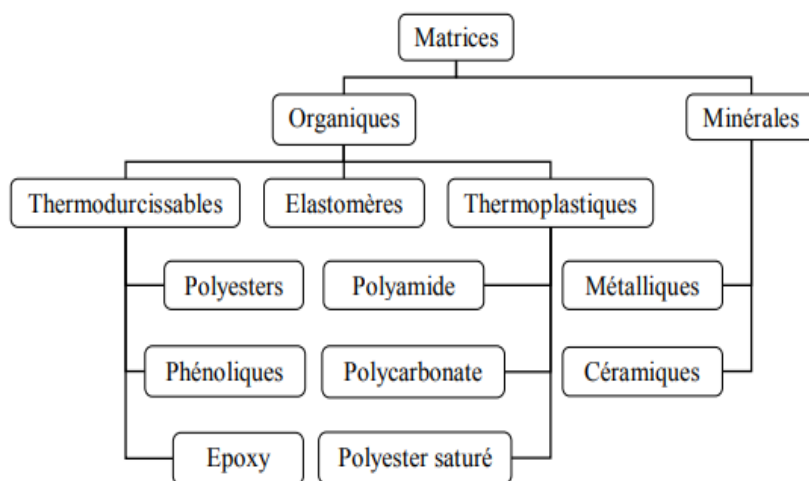


Figure I-10 : Différentes familles de matrice [15].

- ❖ **Les renforts** : Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

* Différentes natures de renfort :

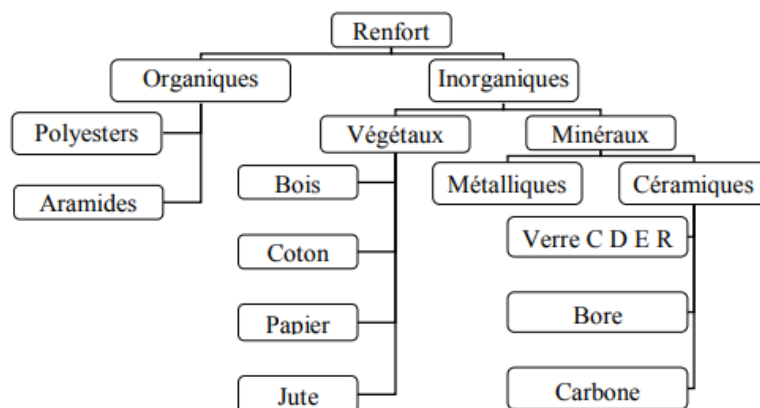


Figure I-11 : Différentes familles du renfort [15].

I.5. Les oxydes métalliques

I.5.1. Définition

En générale l'oxyde métallique est un corps constitué de cation et d'anion d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, x, y et z des entiers naturels [16]. Plus souvent, on peut obtenir les oxydes métalliques par action de l'oxygène ou de l'air, à une température plus ou moins élevée sur le métal. Les oxydes métalliques sont solides blancs, gris ou noirs, quelques fois colorés, ils sont en générale stables, sauf ceux des métaux lourds ou des métaux précieux [17].

I.6. Généralités sur l'oxydes de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO ». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications. Telles que la fabrication de verres, de céramiques, il rentre dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite, (figure I.12) minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.



Figure I-12. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre.

I.6.1. Historique

-L'utilisation d'oxyde de zinc dans la médecine traditionnelle indienne remonte à 500 ans avant notre ère.

-Il était utilisé sous forme de baumes médicinaux pour le traitement de plaies ouvertes ou l'irritations des yeux.

-Au cours du XII^e siècle, les premières usines de manufacture d'oxyde de zinc sont créées. En commençant par l'Inde, la technologie va alors se déplacer en Chine pour ensuite s'étendre jusqu'en Europe au cours du XVII^e siècle.

-On trouve également des applications dans des domaines tels que les *toitures, la colle, la peinture* ou encore *les pigments*. Cependant, l'oxyde de zinc ne refait surface que lors de l'avènement des micros et nanotechnologies.

-Au XIX^e siècle, il servait à préparer deux types de peintures, une "peinture au blanc de zinc" employée en intérieur et une "peinture à l'oxyde de zinc" résistante à l'air humide.

Depuis 1912, l'oxyde de zinc est étudié comme **semi-conducteur**.

-En 1960, ses bonnes propriétés piézoélectriques ont conduit à la première application électronique sous forme de couches minces dans les dispositifs à ondes acoustiques.

I.7. Propriétés de ZnO

I.7.1. Propriétés physico-chimique

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [18].

- ❖ Formule : ZnO
- ❖ Masse molaire : $M = 81,38 \pm 0,02 \text{ g/mol}$ O « 19,66 % », Zn « 80,36 % »
- ❖ Bande interdite E_{ga} : 3.437eV à 1.6K et 3.37eV à 300K
- ❖ T° de Fusion : 1975°C décomposition du corps amorphe moins stable au-dessus de 1 800 °C
- ❖ Mode de réseau : Hexagonale
- ❖ Force de liaison chimique O---Zn : 66Kcal/mol
- ❖ Masse volumique : 5.6g/cm³ pour le cristal hexagonale ,5.47g/cm³ pour le corps amorphe
- ❖ Résistivité électrique : à 1370°K $\rho = 67\Omega. m$ et à 1623°K $\rho = 1.2.10^{-2}\Omega. m$
- ❖ Température de vaporisation : 1370°C – 1400°C
- ❖ Pression de vapeur : à 1300°C, 200N/m², à 1400°C, 400N/m² et à 1500°C, 1387N/m²
- ❖ Solubilité : ZnO n'est pas soluble dans l'eau

I.7.2. Propriétés cristallographiques (structurales)

L'oxyde de zinc existe dans la nature sous forme de poudre blanche (Zincite). Du point de vue cristallographique, le ZnO peut se cristalliser selon trois principales structures différentes *Zincblende*, *Rocksalt* et *Würtzite*. Les deux premières sont des structures cubiques métastables [19,20] (**figure I-13 (a)** et **(b)**), et la troisième est une structure hexagonale de groupe d'espace C_{6mc} ($P6_3mc$) (**figure I-13(c)**). Cette dernière structure est thermodynamiquement la plus stable. Le ZnO de structure Würtzite ne possède pas de centre de symétrie et peut être décrit par l'alternance successive des plans constitués des tétraèdres des ions de Zn^{+2} et d' O^{-2} empilés selon l'axe c : de telle sorte que chaque ion Zn est entouré par un tétraèdre d'ions O, et vice-versa. Les paramètres de la maille primitive du ZnO sont donnés par $a = 0,325$ nm et $c = 0,5206$ nm.

L'alternance de plans d'ions de charges opposées, positive $(0001)\text{-Zn}$ et négative $(000\bar{1})\text{-O}$, crée naturellement une polarité de ces surfaces. Celles-ci sont refermées par des surfaces non polaires $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Cette structure laisse apparaître une polarisation le long de l'axe C . Cette polarisation et l'absence de centre de symétrie de la structure Würtzite confèrent au ZnO des propriétés piézoélectriques exploitables dans le domaine des générateurs d'électricité [21].

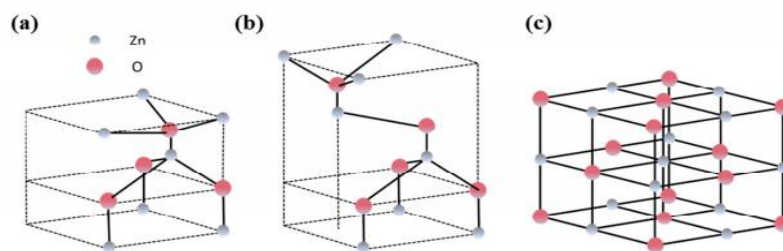


Figure I-13: Différentes formes cristallines de ZnO : **(a)** Würtzite (hexagonale), **(b)** Zincblende (Cubique). **(c)** Rocksalt (cubique).

I.7.3. Propriétés optiques de ZnO

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-violet. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [22]. 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 [23]. 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.7.4. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du type II-VI à large bande interdite directe d'environ 3,37 eV [23,24] à température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap [24]. 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-14**) [25]. 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 [26]. Cette dernière varie, suivant le mode de synthèse du ZnO et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [27,28].

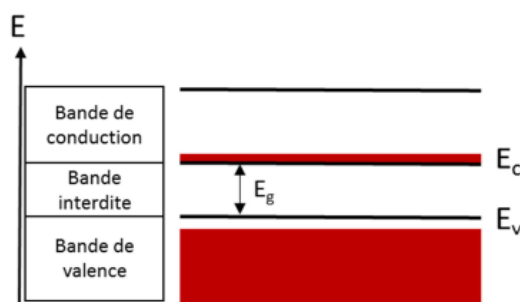


Figure I-14. Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

I.7.5. Propriété piézoélectrique du ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [29]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. 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.

I.8. Le ZnO dopé

Le ZnO est un matériau systématiquement de type n, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cependant, il peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène [30]. La présence de ces défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou

lacunes d'oxygène [31], qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type n, estimée à $4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 400°C [32].

Pour améliorer ses propriétés conductrices, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor. Ainsi, la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type.

Dans le cadre de cette étude, les recherches se sont centrées sur les poudres d'oxyde de zinc dopées en Fer et en Lanthane.

Dans la littérature, le ZnO dopé en fer présente des propriétés intéressantes telle que, ZnO dopé en Fe^{3+} donne des nanoparticules avec une cristallinité de faible taille avec une surface spécifique élevée, et on signale une grande activité catalytique [33]. *Bin* et *Al*. Ont montré qu'un grand décalage vers le rouge est observé dans la diffusion Raman et de la Photoluminescence avec l'augmentation de la concentration de Fe, avec une baisse d'énergie de la bande interdite [34]. Une augmentation de la conductivité DC électrique de ZnO dopé en Fe avec la température dans la plage de 300 à 600K est observée [33].

I.8.1. Propriétés piézoélectriques de ZnO dopé

Le ZnO présente la plus grande réponse piézoélectrique parmi les semi-conducteurs à liaison tétraédrique. *Corso* et *Al* ont montré que le tenseur piézoélectrique du semi-conducteur ZnO à liaison tétraédrique est dominé par la relaxation interne des sous-réseaux de cations et d'anions introduite par la contrainte macroscopique. Les composantes piézoélectriques des ions bloqués sont très faibles, ce qui entraîne une réponse piézoélectrique beaucoup plus importante du ZnO. *Karanth* et *Fu* ont étudié la raison de la grande réponse électromécanique produite dans le ZnO en réponse à un champ électrique appliqué. Ils ont découvert que l'effet dominant des champs électriques externes dans la structure cristalline wurtzite est de faire tourner les liaisons non colinéaires vers l'axe cristallographique polaire 'c'. Ainsi, afin d'obtenir une réponse électromécanique importante dans les semi-conducteurs ZnO, nous devrions remplacer l'ion hôte Zn par un ion dopant approprié, de sorte qu'une énergie de flexion des liaisons plus faible soit nécessaire pour faciliter la rotation des liaisons [35].

I.9. Application de ZnO

I.9.1. Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir du silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir

d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (**Figure I.15**).

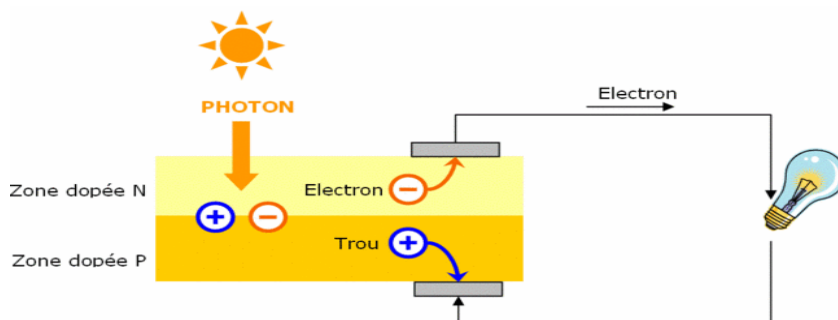


Figure I.15. Schéma de la structure d'une cellule solaire

I.9.2. 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.9.3. Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO_2 , In_2O_3 ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz.

Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, $\text{H}_2\dots$) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [36].

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées lors de la synthèse des nanopoudres de ZnO ainsi que les films composites PU/ZnO-Fe et PU/ZnO-La, et à la description des techniques de caractérisation mises en œuvre.

Il sera clôturé par la présentation d'une application dans le domaine de la récupération d'énergie.

II.2. Synthèse d'Oxyde de Zinc dopé en Fer et en Lanthane par voie sol-gel

II.2.1. Oxyde de Zinc dopé en Fer

La méthode utilisée pour la préparation de la poudre ZnO-Fe et ZnO-La est la voie sol-gel. C'est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique. En partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation [39]. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ».

Cette voie de synthèse est largement utilisée dans l'industrie en raison de ces nombreux avantages [40], parmi lesquels nous pouvons citer :

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques.
- La facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.
- Grande pureté et une excellente homogénéité.
- Facilité de dopage en grande quantité.
- Facilité de mise en œuvre et son faible coût

C'est pour l'ensemble de ces avantages que nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser les nano poudres ZnO dopé en Fer et en Lanthane.

a- Choix et pesée des précurseurs

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres de la composition $Zn_{0.988}Fe_{0.012}O$ et $Zn_{0.94}La_{0.06}O$ sont : $[Zn(NO_3)_2, 6H_2O]$, $[Fe(NO_3)_3, 9H_2O]$, $La(NO_3)_3$ 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	Nitrate de lanthane
Masse molaire (g/mol)	297.49	404	324.9054
Point de fusion (°C)	110	47.2	69.9
Densité (g/cm ³)	2.07	1.68	1
Apparence	Poudre blanche	cristaux violet pâle	Poudre blanche
Formule chimique	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	La(NO ₃) ₃
Pureté(%)	98	98	98

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



Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés

Précurseur	Zn(NO ₃) ₂ /Fe	Fe(NO ₃) ₃	Zn(NO ₃) ₂ /La	La(NO ₃) ₃
Masse(g)	18.08	0.2982	16.2960	1.1360

b- Mode opératoire

Pour préparer 5 g de nanopoudres de ZnO dopées au Fe ($\text{Zn}_{0.988}\text{Fe}_{0.012}\text{O}$), nous avons dissous dans un bécher des quantités stœchiométriques de nitrate de zinc ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de nitrate de fer ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30 mn (**Figure II.1.a**). Dans un autre bécher, nous avons introduit 10 g d'amidon dans 150 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30 mn à une température de 75 °C (**Figure II.1.b**). Ensuite, la solution de nitrate de zinc et de fer a été ajoutée goutte à goutte à la solution d'amidon sous agitation à 80 °C pendant 22 heures pour obtenir une résine brune claire (**Figure II.1. c**). La résine obtenue a été séchée dans l'étuve à une température de 100 °C pendant 3 heures. Le produit final a été ensuite calciné à 650°C pendant 3 h pour obtenir du ZnO dopé au Fer, puis broyé dans un mortier en agate (**Figure II.1. d**).

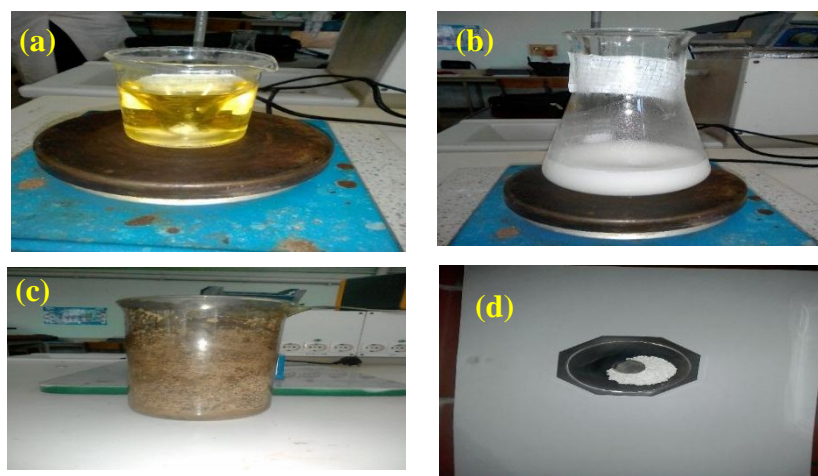


Figure II.1 : Différentes étapes de synthèse de la poudre ZnO-Fe.

II.2.2. Synthèse d'oxyde de zinc dopé en Lanthane

Les échantillons de ZnO dopé en La, ont été synthétisés dans les mêmes conditions opératoires que ZnO dopé en fer. Les nitrates de zinc $[Zn(NO_3)_2, 6H_2O]$ et les nitrates de lanthane $La(NO_3)_3$ ont été utilisées comme sources de zinc et de lanthane.

II.3. Élaboration des composites à matrice polyuréthane par compression à froid

II.3.1. Composite PU/ZnO-Fe

Les composites à réaliser sont à base de résine polyuréthane contenant différentes proportions de charge en ZnO-Fe (0, 5, 10, 20, 30% en masse) pour différentes quantités de PU.

Exemple de calcul

$$\left. \begin{array}{l} 2.46g \text{ de PU} \longrightarrow 100\% \\ X \text{ g de ZnO-Fe} \longrightarrow 5\% \end{array} \right\} X = \frac{5 \cdot 2.46}{100} = 0.123g$$

Donc la masse nécessaire de la poudre ZnO-Fe pour l'élaboration du composite à 5 % en ZnO-Fe est de 0.123g. les résultats de calculs sont inclus dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3. Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites PU/ZnO-Fe.

Composite	PU pur	5% ZnO-Fe	10% ZnO-Fe	20% ZnO-Fe	30% ZnO-Fe
% en masse de ZnO-Fe	0	5	10	20	30
Masse de PU(g)	1.39	2.46	1.7	2.36	2.53
Masse de ZnO-Fe en (g)	0	0.123	0.17	0.472	0.759

II.3.2. Composite PU/ZnO-La

Les résultats de calculs sont inclus dans le **tableau II.4** pour les différentes proportions de charge en ZnO-La (0, 5, 10, 15% en masse) et de différentes quantités de PU.

Exemple de calcul

$$\left. \begin{array}{l} 2.01\text{g de PU} \longrightarrow 100\% \\ X \text{ g de ZnO-La} \longrightarrow 5\% \end{array} \right\} X = \frac{5 \cdot 2.01}{100} = 0.1\text{g}$$

Donc la masse nécessaire de la poudre ZnO-La pour l'élaboration du composite de 5 % est de 0.1g.

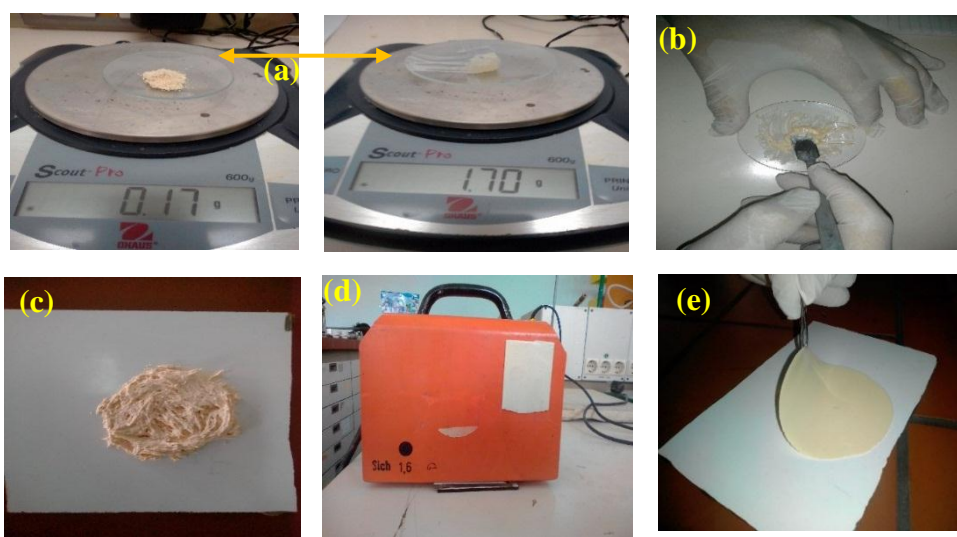
Tableau II.4. Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites PU/ZnO-La

Composite	PU pur	5% ZnO-La	10% ZnO-La	15% ZnO-La
% en masse de ZnO-La	0	5	10	20
Masse de PU(g)	1,3	2.01	2.1	2.25
Masse de ZnO-La en (g)	0	0.1	0.21	0.337

II.3.3. Protocole expérimental

- La pesée des masses des produits de départ (la résine PU et la poudre ZnO-Fe) à l'aide d'une balance électronique.
- Mélange de la résine PU et la poudre ZnO-Fe à l'aide d'une spatule.
- Étaler le mélange obtenu sur une plaque en PVC, ensuite le recouvrir avec une autre plaque
- Application d'un poids pendant 15min afin d'avoir une surface lisse et mince.
- Récupérer le film composite après l'avoir laissé pendant 24h.

Figure II.2 : Différentes étapes d'élaboration d'un composites



II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration.

Deux types d'informations peuvent être tirés des spectres obtenus :

a- Qualitatives: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

b-Quantitatifs: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectromètre *FTIR IRAffinity-1S*.

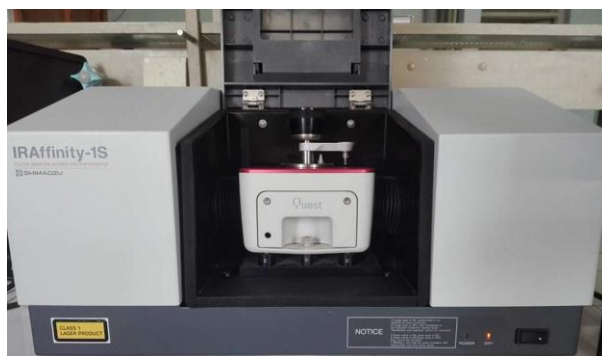


Figure II-3 : Le spectromètre FT- IR -IRAffinity-1S-

II.5.2. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules, un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un autre de plus haute

énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectrophotomètre *UV-1601 SHIMADZU*



Figure II-4 : Spectrophotomètre UV-Visible UV-1601 SHIMADZU

II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante. Ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer avec précision la morphologie de surface des nanoparticules (forme, taille) et de s'assurer du bon conditionnement du nano cristal organique dans la coquille silicatée. De plus, ce microscope permet de déterminer la composition chimique des matériaux par interaction électron-matière [41]. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon.

La **figure II-5** montre le microscope électronique à balayage (MEB). Nos échantillons sont analysés en utilisant l'appareille de type *Philips ESEM XL 30*



Figure II.5. Microscope Electronique à balayage.

II.5.4. Caractérisation diélectrique

La spectroscopie d'impédance apparaît comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, et la caractérisation des diélectriques. Cette technique permet de déterminer entre autres la capacité C l'impédance Z et les pertes diélectriques $\tan\sigma$ en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

La spectroscopie d'impédance est basée sur la modélisation des résultats obtenus par des circuits électriques équivalents qui ont la même réponse en fréquence que l'échantillon. Dans la construction de ces circuits électriques, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . Chacun des composants utilisés, branché en série ou en parallèle, représente un phénomène Physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes.

Nos échantillons sont analysés en utilisant l'appareille de type **HP 4284A**



Figure II-6: Impédancemètre HP 4284A

II.6. Application à la récupération d'énergie

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de se polariser électriquement ou subir un changement de polarisation lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. On parle d'effet piézoélectrique direct. Pour l'effet piézoélectrique inverse, l'application d'un champ électrique extérieur entrainera une déformation du matériau piézoélectrique.

Les systèmes de récupération d'énergie piézoélectrique convertissent l'énergie mécanique en une énergie électrique et vice versa. Ils sont très utilisés dans plusieurs domaines (médicale, industriel, électronique ...etc.).

II.6.1. Application comme capteur de déformation piézoélectrique

Les capteurs piézo-électriques produisent une charge électrique proportionnelle à une force appliquée, une pression ou une déformation. Cependant, ils sont adaptés à la mesure des vibrations. Ils sont largement utilisés en raison de leur sensibilité, la réponse en haute fréquence et la

disponibilité sous diverses formes, par exemple, des matières plastiques, des cristaux (quartz), des céramiques.

Parmi les différents matériaux piézoélectriques, le ZnO est utilisé pour la fabrication de capteurs tactiles, car il offre un bon compromis entre flexibilité, maniabilité et stabilité chimique.

II.6.2. Préparation des échantillons

Afin d'utiliser les films composites élaborés comme capteur piézoélectrique on a préparé les échantillons comme suit :

- ❖ Préparation de films composites de surface (3×2) cm^2 ;
- ❖ On a soudé des fils électriques sur des petites plaques en polyamide, qui servent comme électrodes, utilisés pour récupérer les charges électriques générées ;
- ❖ Métallisation avec de l'aluminium autocollant de surface (2.7×1.7) cm^2 servant d'électrodes

L'échantillon obtenu est illustré sur la **figure II.7**



Figure II-7 : Echantillon obtenu après l'étape d'électrodage et métallisation

II.6.3. Processus de polarisation à l'air libre

Après avoir préparé les échantillons, on passe à l'étape la plus importante qui est la polarisation. Pour cela, on place l'échantillon entre deux armatures à l'air libre reliées à un générateur électrique de haute tension et on applique une tension de quelques kilos volt selon l'épaisseur du film pendant trois heures de temps pour polariser l'échantillon **figure II.8** .

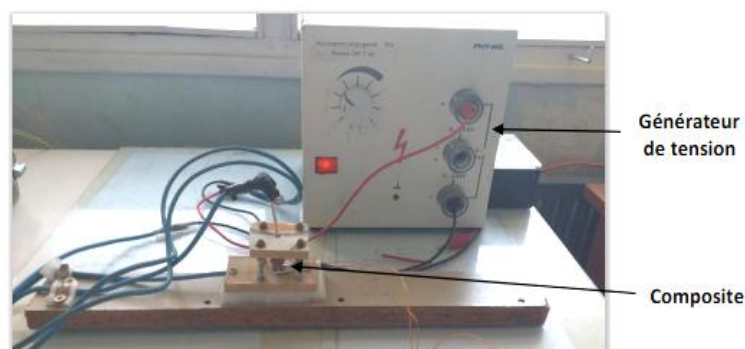


Figure II-8 : Processus de polarisation à l'air libre

II.6.4. Récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main

Si une tension électrique est appliquée à un composite, des charges électriques sont accumulées au niveau des électrodes. Lorsque la contrainte mécanique est relâchée, la contraction qui en découle (pression mécanique) travaille contre la pression électrostatique et génère ainsi de l'énergie électrique. Pour déterminer la puissance récupérée, l'échantillon est connecté à une résistance électrique R et la puissance est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (\text{II.2})$$

V : est la tension de sortie mesurée aux bornes du composite en Volt (V).

R : la résistance électrique utilisée en Ohm (Ω).

P : la puissance récupérée en Watt (W).

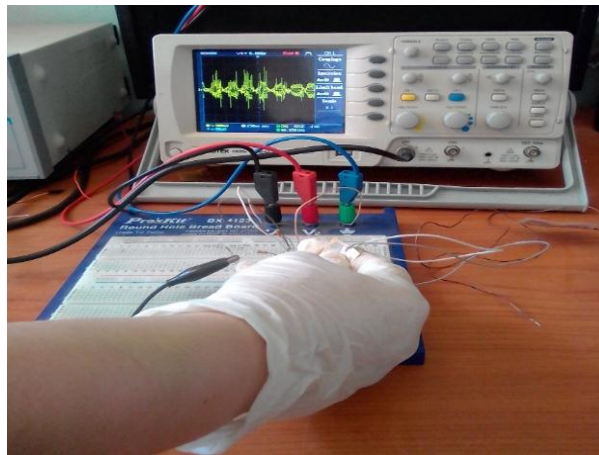


Figure II-9 : Processus de récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif de ce troisième chapitre est de présenter les résultats que nous avons obtenu par la spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie d'impédance. Ainsi que l'application dans le domaine de la récupération d'énergie.

III.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IF)

III.2.1. La poudre ZnO-Fe et la résine PU

❖ La poudre ZnO-Fe

La **figure III.1 (a)** montre le spectre infrarouge enregistré pour la poudre ZnO-Fe

On observe un seul pic à 430 cm^{-1} , qui est attribué aux modes de vibrations asymétrique de **Zn-O** [40]

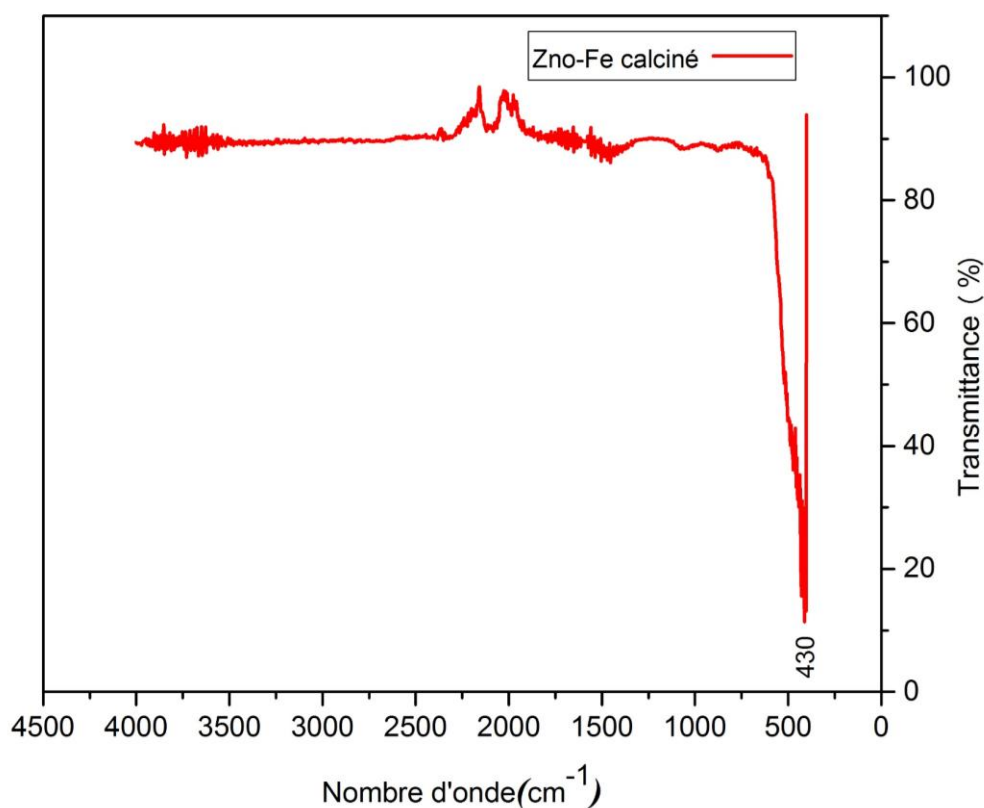


Figure III.1.a : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calcinée.

❖ La résine PU

La **Figure III.2** illustre le spectre infrarouge enregistré pour la résine Polyuréthane

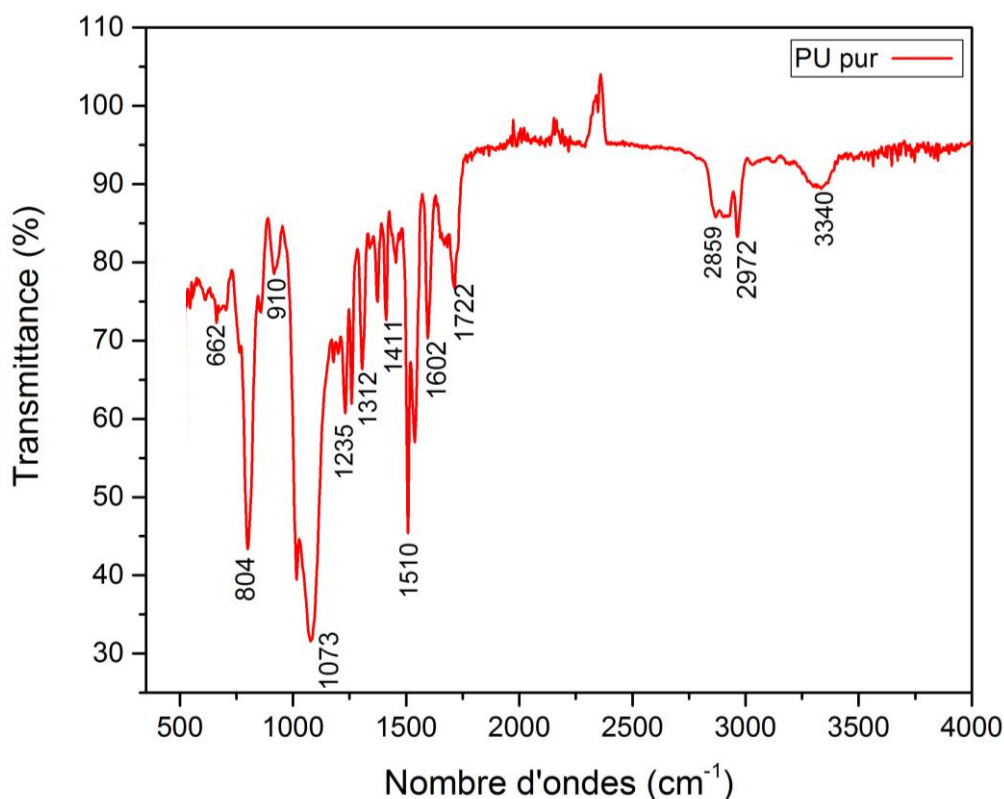


Figure III.2 : Spectre Infrarouge de la résine PU

Il apparaît sur le spectre FITR de la **figure III.2** la plupart des principaux pics d'absorption caractéristiques de la résine PU [41].

- Les vibrations d'étirement symétriques et asymétriques de N-H correspondent à la large bande d'absorption à 3340 cm^{-1} .
- Les deux bandes situées à 2859 et 2972 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de la liaison C-H dans le méthyle et le méthylène.
- Le pic d'absorption à 1722 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique C = O (N-CO-O).
- Le pic situé à 1602 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de C = C dans le cycle benzénique.
- Le pic moyen à 1510 cm^{-1} confirme la vibration de flexion dans le plan N-H.
- Le pic à 1411 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement C-O aliphatique.
- Le pic situé à 1235 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement C-N d'une amine aliphatique secondaire.
- Un pic moyen à 1073 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-O-C.
- La bande à 662 cm^{-1} caractérise les vibrations de flexion hors plan =C-H.

III.2.2. Caractérisation des composites PU/ZnO-Fe et PU/ZnO-La

❖ Composite PU/ZnO-Fe

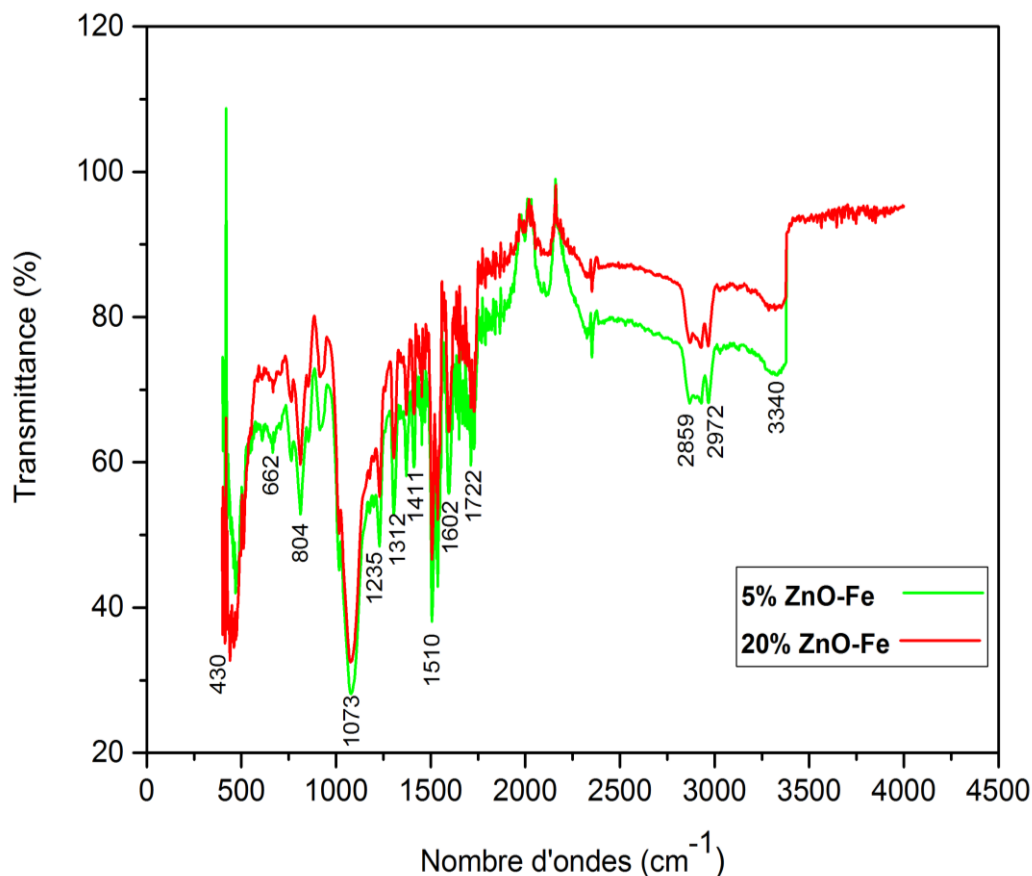


Figure III.3 : Spectres infrarouge des deux composites 5% et 20% PU/ZnO-Fe

La **figure III.3** illustre les spectres infrarouges enregistrés pour les composites 5% et 20% PU/ZnO-Fe. Pour les deux échantillons, (5% et 20%) il apparaît sur le spectre infrarouge la plupart des principaux pics d'absorption caractéristiques de la résine PU et de ZnO-Fe, ce qui indique la formation des composites.

On remarque aussi que les bandes caractéristiques de ZnO-Fe augmentent en intensité avec la quantité de poudre introduite dans la matrice polyuréthane.

III.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

III.3.1. ZnO dopé en Fer et en Lanthane

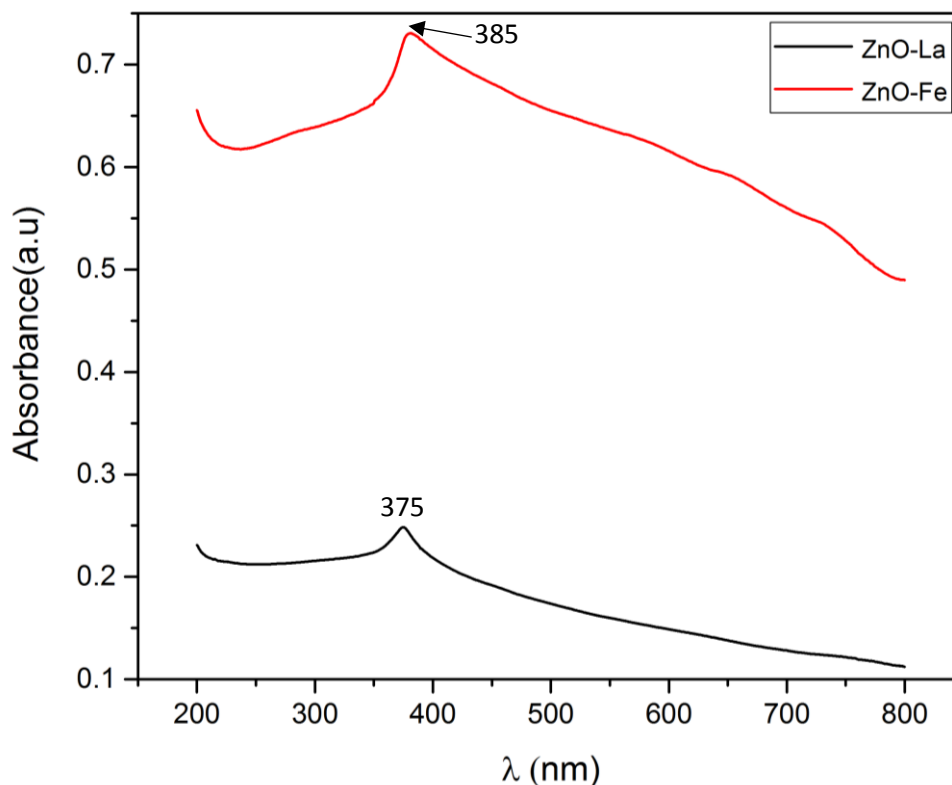


Figure III-4 : Spectres d'absorption UV- visible de 5% ZnO-Fe et 5% ZnO-La

Les spectres d'absorption UV-visible des poudres ZnO-Fe et ZnO-La sont illustrés dans la **figure III.4**. Sur les spectres d'absorption, on observe un seul pic pour chaque type de poudre (ZnO- Fe et ZnO-La) situé à 375 et 385 nm respectivement. Ces pics peuvent être attribués à la largeur de la bande interdite directe de ZnO dans le cas des transitions d'électrons à partir de la bande de valence vers la bande de conduction ($O_{22p} \rightarrow Zn_{3d}$) [42,43].

III.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des deux composites préparées sous forme de films minces sont présentées dans la **figure III-5**. Les deux composites (ZnO- Fe/PU et ZnO-La/PU) présentent une distribution homogène des charges ZnO-Fe, ZnO-La dans la matrice polymère Polyuréthane (PU).

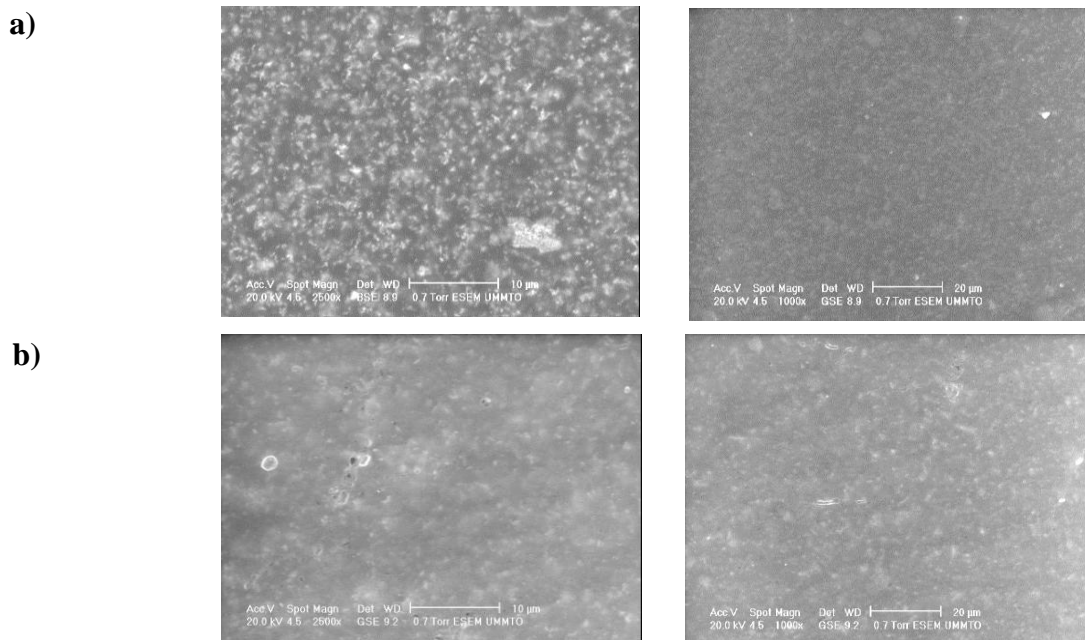


Figure III-5 : Micrographie en MEB pour les composites préparés sous forme de films

a) composite 20 % PU/ZnO-Fe b) composite 5% PU/ZnO-La

III.5. Caractérisation électrique et diélectrique

III.5.1. La conductivité(σ_{ac})

La **figure III-6 (a, b)** montre la variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence pour les deux composites PU/ZnO-Fe et PU/ZnO- La, à différents pourcentages massiques.

D'après cette figure, on peut remarquer qu'aux basses fréquences, la variation de la conductivité est faible ce qui est dû au transport des charges qui s'effectue entre états localisés issus du désordre. Pour les hautes fréquences, la conductivité augmente. Cette variation peut être expliquée par la réduction de la polarisation de charges d'espace [44].

On observe aussi que la conductivité augmente au fur et à mesure que la quantité de charges de ZnO-Fe et ZnO-La augmente. Par qui peut être expliqué par l'augmentation du nombre de porteurs de charge [45,46] ou l'amélioration de la contribution de la conductivité à l'interface des particules ZnO-La et ZnO-Fe et la résine PU [47]

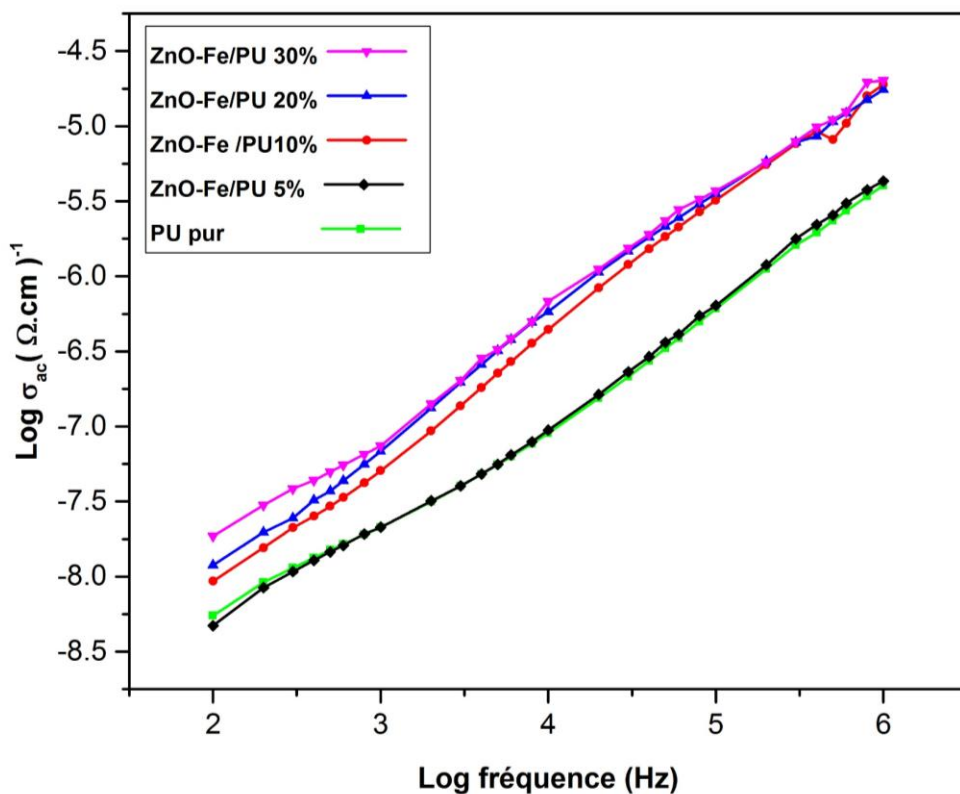


Figure III-6 (a) : Variation de Logarithme de la conductivité de composite PU/ZnO-Fe en fonction de logarithme de la fréquence

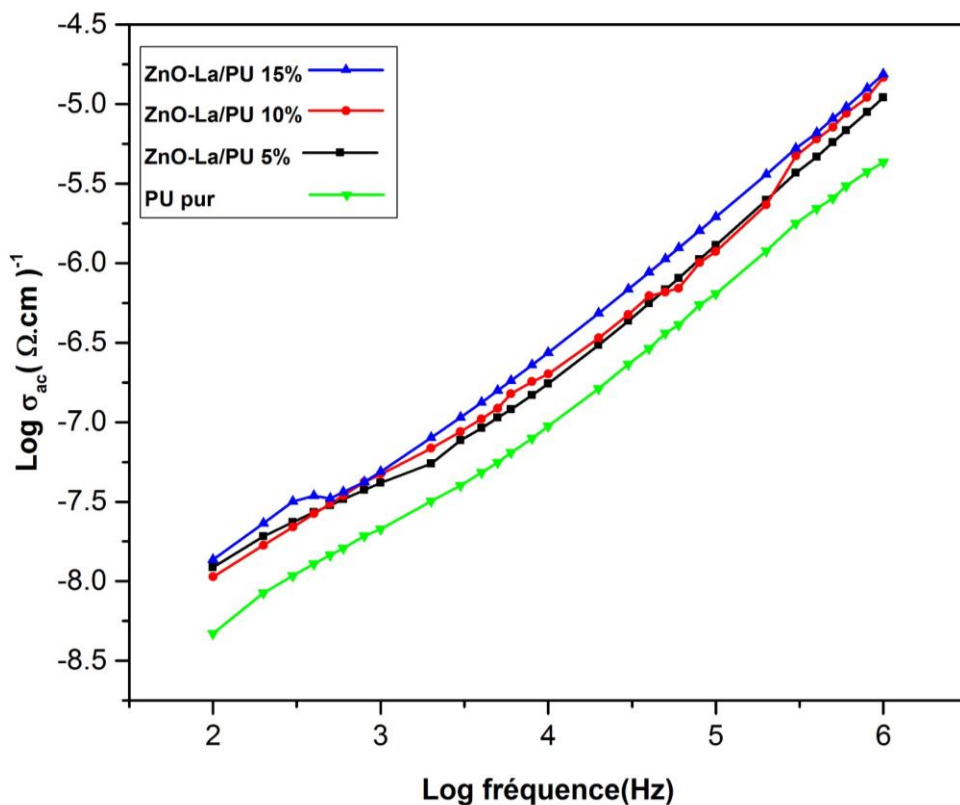


Figure III-6 (b) : Variation de Logarithme de la conductivité du composite PU/ZnO-La en fonction de logarithme de la fréquence

III.5.2. L'impédance(Z)

La figure III-7 montre la variation de l'impédance en fonction de la fréquence pour les différents composites. A basses fréquence, les valeurs de Z sont élevées ce qui indique une forte résistance. A haute fréquence, les charges d'espaces ne peuvent pas suivre la direction du champ électrique, d'où la diminution de l'impédance avec l'augmentation de la fréquence [48].

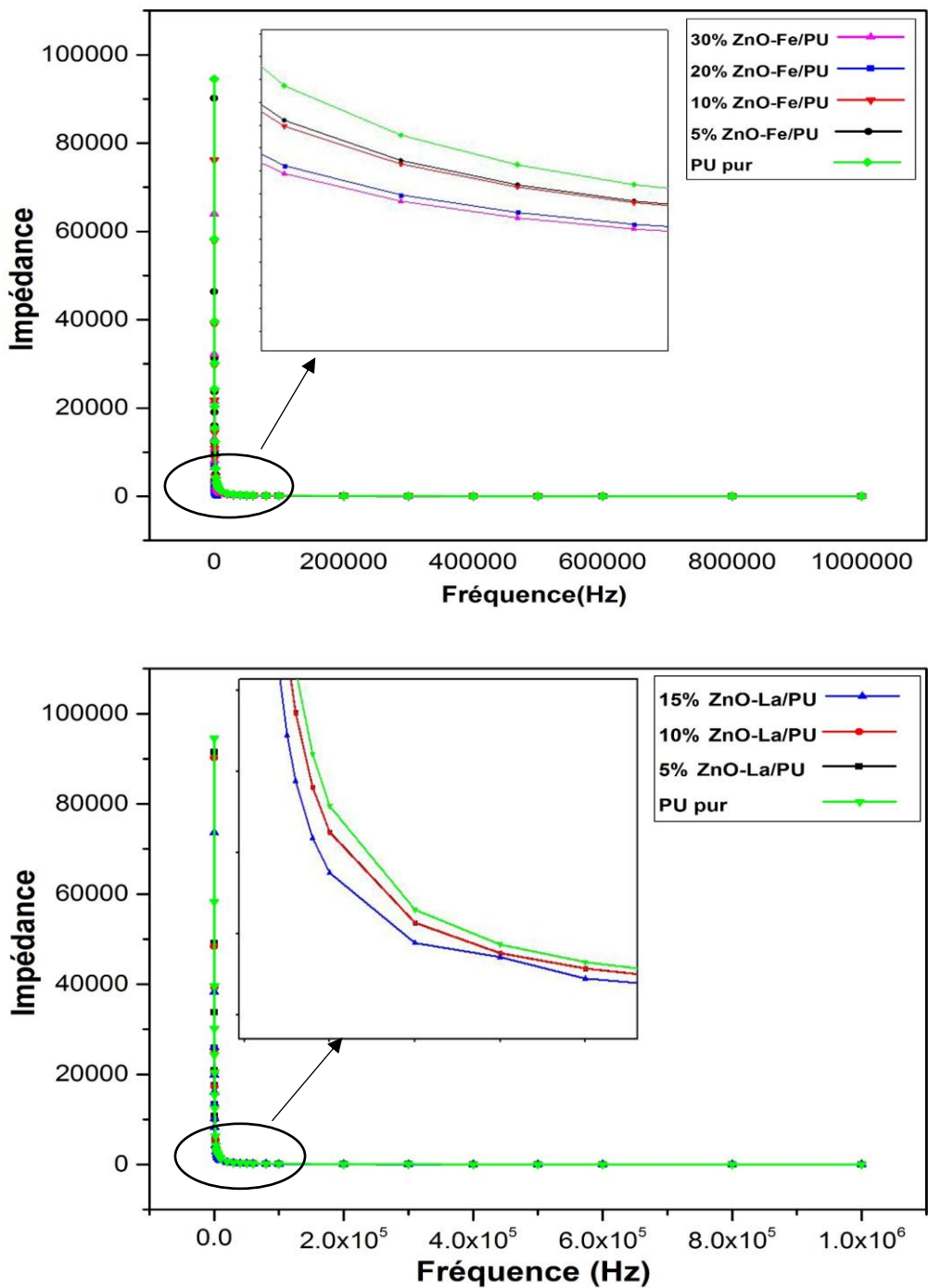


Figure III-7 : Variation de l'impédance en fonction de la fréquence des deux composites préparés.

III.5.3. Les pertes diélectriques ($\tan \delta$)

L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des deux types de composites est représentée dans la **figure III.8 (a, b)**.

Sur la **figure III.8 (a, b)** on observe que la variation des pertes diélectriques suit le même comportement pour tous les composites. Les valeurs de $\tan \delta$ diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est dû au phénomène de relaxation dipolaire [49] ; l'orientation des dipôles ne suit plus la variation du champ électrique.

D'autre parts $\tan \delta$ augmentent avec la teneur en ZnO-(Fe, La), ce qui est dû probablement à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles [50].

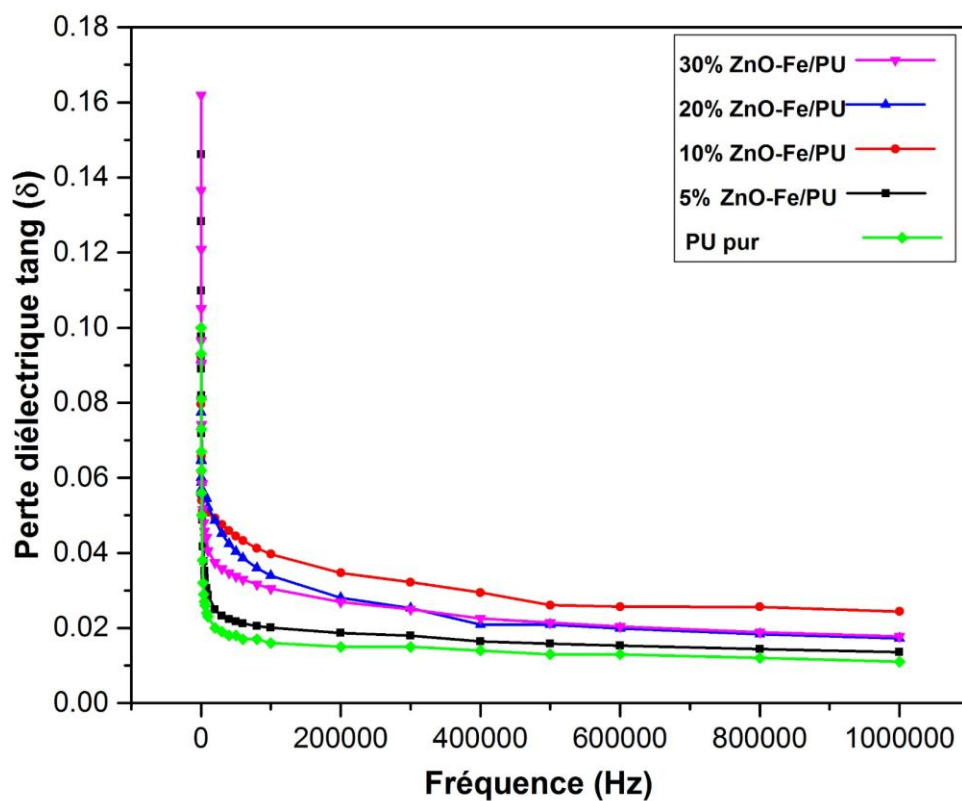


Figure III.8 (a) : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence du composite PU/ZnO-Fe

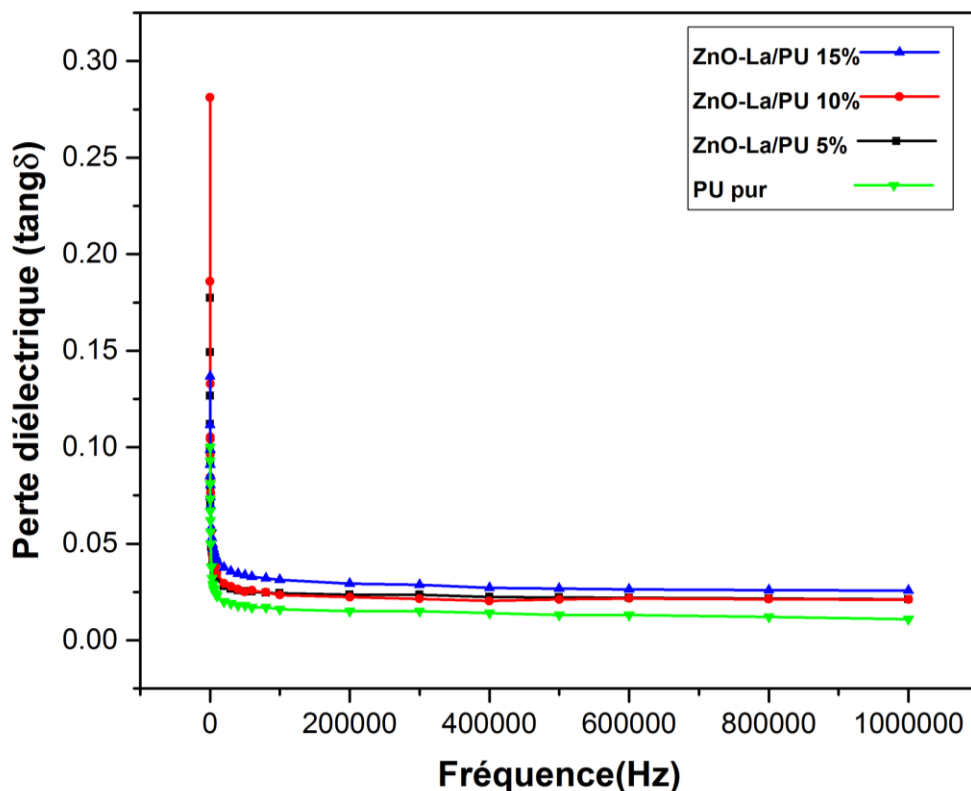


Figure III.8 (b) : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence du composites PU/ZnO-La

III.5.4. La permittivité diélectrique

La figure III.6 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des deux composites en fonction de la fréquence. On constate qu'aux basses fréquences, la permittivité est élevée, ce qui est dû à la contribution des quatre types de polarisations (charges d'espace, électronique, dipolaire et ionique). En revanche elle diminue avec l'augmentation de la fréquence, ce qui indique que les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres en augmentant la fréquence [51].

D'autre parts la valeur de la permittivité relative à des basses fréquences augmente avec l'augmentation du taux de charge de ZnO-dopé. Ceci peut être interprété par la polarisation interfaciale qui apparaît dans le composite (matériau hétérogène) sous l'application d'un champ alternatif [52,53,54]. Il y a plus d'interfaces de polarisation dans le composite à teneur élevée de ZnO-Fe et ZnO-La, ce qui implique une augmentation de la permittivité.

La permittivité relative la plus élevée est obtenue pour le composite 20% PU/ZnO-Fe avec une valeur de 23.34 pour une fréquence de **100 Hz**

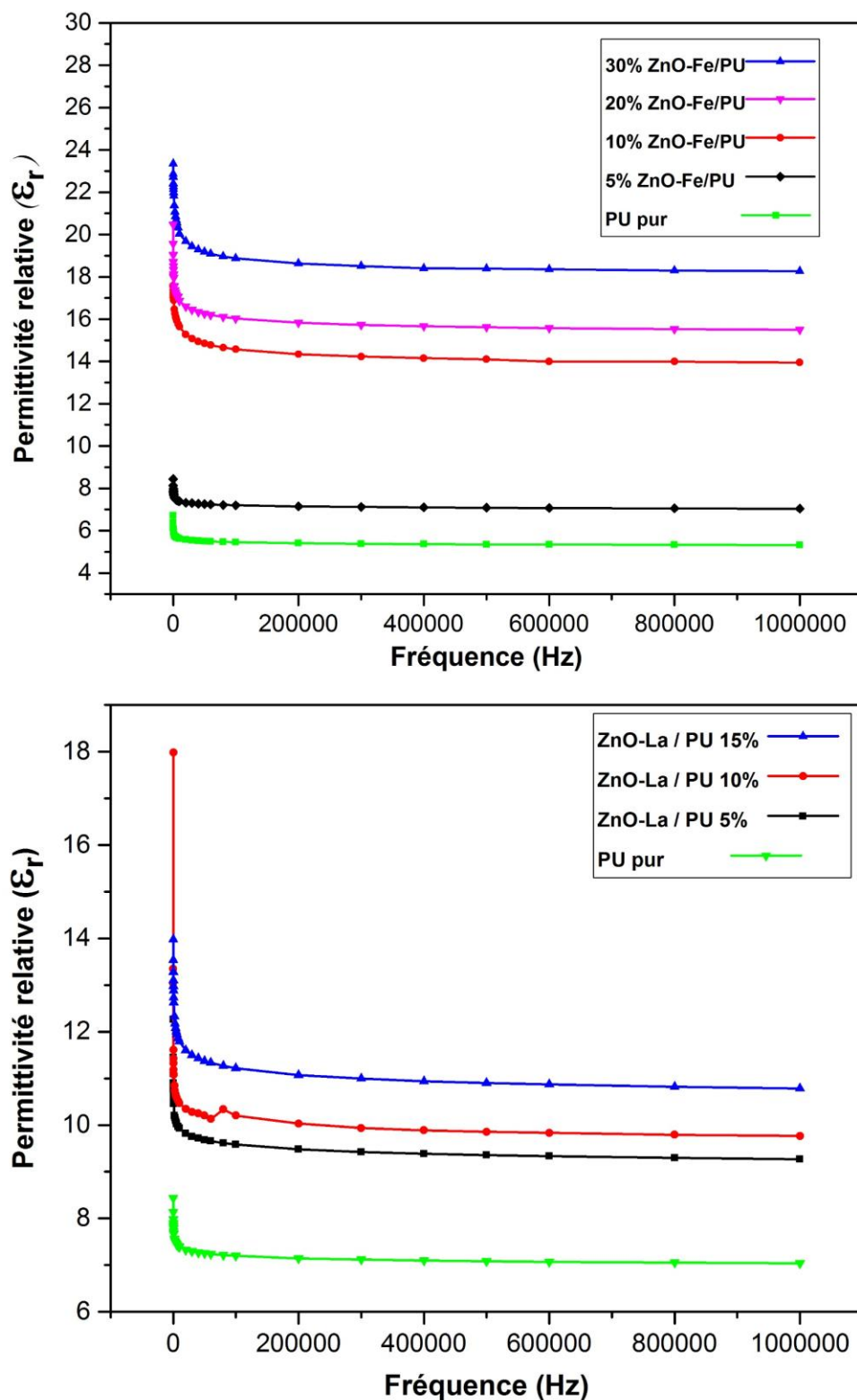


Figure III.9 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence des deux composites préparés.

III.6. Application dans le domaine de la récupération d'énergie

L'exploitation de l'effet piézoélectrique direct constitue un processus de génération d'énergie électrique à partir d'une source mécanique. Si un élément piézoélectrique est placé dans un dispositif vibrant, ou par application d'une contrainte à la main il apparaît un champ électrique alternatif à ses bornes.

Parmi les différents films composites élaborés, nous avons sélectionné l'échantillon qui possède les meilleures propriétés électriques et diélectriques qui est : 20% ZnO-Fe.

III.6.1. La récupération d'énergie par application de contraintes à la main

La **figure III.10** montre l'évolution de la puissance du composite en fonction de la résistance en appliquant une force à la main.

On observe que la puissance recueillie par le composite 20% PU/ZnO-Fe augmente jusqu'à une valeur maximale de $1.44\mu\text{W}$, au-delà de cette valeur elle diminue.

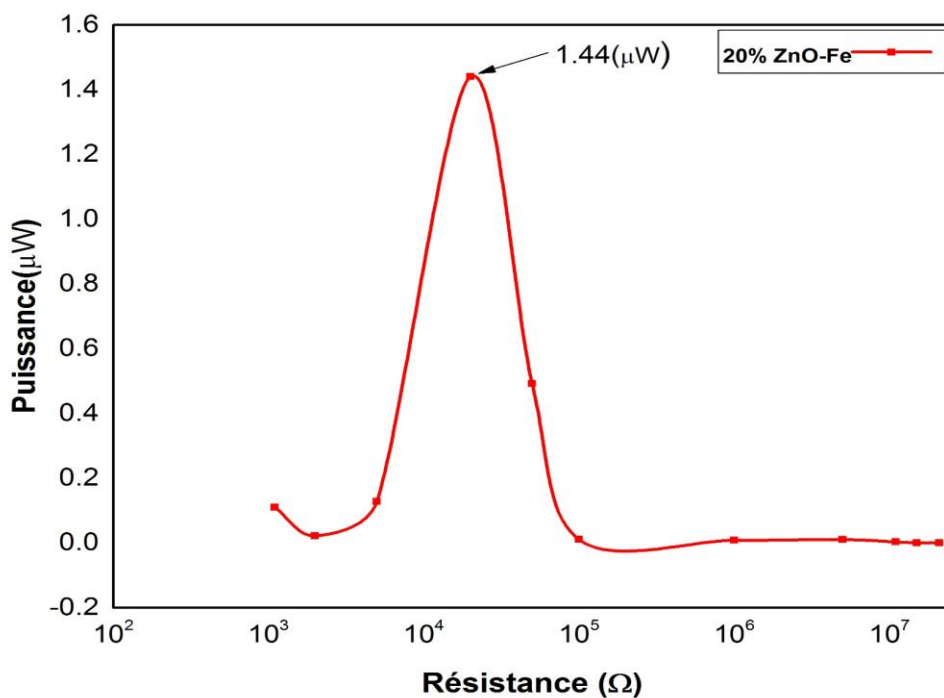


Figure III.10 : Variation de la puissance en fonction de la résistance

III.7. Application comme capteur de déformation piézoélectrique

Les capteurs piézoélectriques génèrent des charges électriques de l'ordre de pico Coulomb. Un circuit électronique à base d'un amplificateur opérationnel convertit ces charges en un signal électrique proportionnel. Dès lors, ce signal devient exploitable par un système d'acquisition de données.

La **figure III.11 (a)** montre un composite flexible collé sur un poignet. Au repos, la tension de sortie générée est nulle (**figure III.11.b**). Le composite est ensuite courbé avec un certain angle suivant ainsi le poignet (**figure III.11.c**). Cela est traduit par des pics de tension qui peuvent atteindre 1.5V comme on peut le voir sur la **figure III.11.d**. Les charges électriques générées sont basées sur la polarisation piézoélectrique du composite.

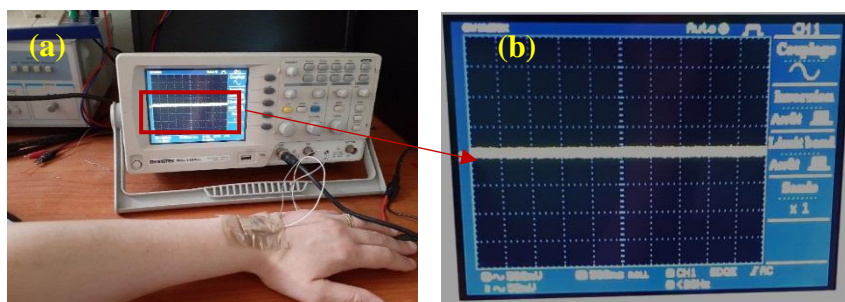


Figure III.11 : Signal de tension obtenu au repos pour le composite 20% PU/ZnO-Fe

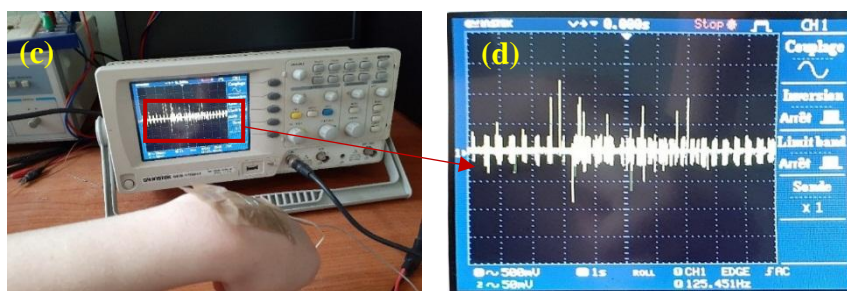


Figure III.11 : Signal de tension obtenu après une déformation pour le composite 20% PU/ZnO-Fe

III.8. Conclusion

D'après les différents résultats obtenus, on a constaté que plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés électriques et diélectriques de nos composites élaborés dont la fréquence, la teneur en charges de la poudre ZnO-dopé

Ainsi, on conclue que le composite 20% ZnO-Fe possède les meilleures propriétés électriques et diélectriques. Ce qui implique qu'il est plus adéquat pour les applications de récupération d'énergie et aussi pour les capteurs de déformation.

Toujours d'après les résultats obtenus de l'application effectuée, notre composite flexible peut surveiller non seulement la courbure du poignet mais aussi le changement dynamique des doigts, du cou, des coudes, des genoux et d'autres articulations.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation physicochimique des films composites à matrice polyuréthane (PU) renforcée par les nanoparticules d'oxyde de zinc dopées (ZnO-Fe et ZnO-La) à différents pourcentages massiques.

La partie expérimentale de notre travail est divisée en trois parties :

La première partie est consacrée à la synthèse des nanopoudres de ZnO-Fe et ZnO-La par voie sol gel, ensuite à leur caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie UV-Visible. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont montré la présence d'un seul pic à 430 cm^{-1} , qui est attribué aux modes de vibrations de Zn-O.

La deuxième partie de notre travail est consacrée à l'élaboration des films composites à matrice polyuréthane (PU) renforcée par les nanoparticules de ZnO-dopées synthétisées par la voie sol gel. Les composites préparés sont caractérisés par spectroscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge et spectroscopie d'impédance.

Les observations par microscopie électronique à balayage des films composites ont montré une distribution des particules de façon uniforme et homogène dans la matrice PU. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a montré que les différents échantillons contiennent la bande caractéristique de ZnO-dopé, cette dernière diminue en intensité avec la décroissance de la quantité de charges incorporées dans le composite.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des films composites a montré que :

- L'introduction des particules de ZnO-Fe ou ZnO-La dans la résine polyuréthane engendre une amélioration des caractéristiques diélectriques du composite
- Une augmentation de la conductivité avec la fréquence, ce qui peut être expliquée par la réduction de la polarisation de charges d'espace.
- Des valeurs élevées de l'impédance aux basses fréquences ce qui est dû à une forte résistance, puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, en raison de relâchement des charges d'espace.

On remarque également que Les valeurs des pertes diélectriques (**$\tan\delta$**) diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est dû au fait que l'orientation des dipôles ne suit plus la variation du champ électrique. On remarque aussi que **$\tan\delta$** augmentent avec la teneur en ZnO-dopé

La dernière partie est consacrée à une application de la récupération d'énergie qui se base sur la détermination de la puissance récupérée à partir de la tension générée par le composite. Une tension et une puissance électrique de 1.5V et 1.44 μ W ont été générées respectivement par ce composite.

Ces résultats montrent que ce composite peut constituer un choix prometteur pour l'alimentation des dispositifs électroniques portables et implantables à faible consommation.

Références bibliographiques

Références 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 1697- 1733, (2009).
- [2]. S. Goel, B. Kumar, **A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures**, *Journal of Alloys and Compounds*, (2019).
- [3]. < <https://fr.wikipedia.org/wiki/Différentiel/d'un/diélectrique> >
- [4]. I.Elloumi, **caractérisation des propriétés diélectriques du bois et des composites bois-polymère**, université du québec en abitibi-témiscamingue, (octobre2016).
- [5]. F. Kröger, H. Vink, **Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids**, *journal of Elsevier: Solid state physics*, 3, 307-435, (1956).
- [6]. T. Brouri, Y. Leprince-Wang, **Schottky junction study for electrodeposited ZnO thin films and nanowires**. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 68(1), (Oct. 2014).
- [7]. R.Tao, R.Hinche, G. Ardila, & M.Mouis, **Evaluation of vertical integrated nanogenerator performances in flexion**, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 476, No. 1, p. 012006, (Dec 2013).
- [8]. J. Yoo, K. Yoon, S. Hwang, S. Suh, J. Kim, & C. Yoo, **Electrical characteristics of high power piezoelectric transformer for 28 W fluorescent lamp**, *Sensors and Actuators A: Physical*, 90(1-2), 132-137, (May 2001).
- [9]. R. Taillet, L. Villain & P. Febvre, **Dictionnaire de physique 2^e éd.**, De Boeck, p. 130, (2009).
- [10]. I. Levin & D. Brandon, **Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences**, *Journal of the american ceramic society*, vol. 81, no 8, p 1995-2012., (1998).
- [11]. I. Teraoka, **Polymer Solutions : An introduction to physical properties**, polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [12]. G. Woods., **The ICI Polyurethanes Book** , New York., 2nd.ed, (1990).
- [13]. G.T. Howard, **Biodegradation of polyurethane: a review**, *journal of Elsevier : International Biodeterioration & Biodegradation*, vol 49, p245 – 252, (2002).
- [14]. Y. Djebbloun, **Etude de la rupture en MODE I d'ouverture des matériaux composites**, Université de Biskra (2004).
- [15]. L. Mettouchi, **Influence de la charge particule de cuivre et du renfort couches de fibres de verre sur le comportement mécanique d'un composite**, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [16]. S.Mehadjebi, **La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques**, Magistère en science des matériaux, UM, Constantine, Algérie, (2015).

- [17]. H.Korichi, **synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrophore de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Zn}_x\text{O}_7$: application catalytique**, Magistère en chimie, USTMB,Oran, Algérie, (2013).
- [18]. Z. Mazouzen, N.Ben Abdeslam, **Synthèse de nanostructures de ZnO Par voie Chimique hydrothermale**, Master en Chimie des matériaux , UAMB, Algérie, (2014).
- [19]. O. Madelung, U. Rössler, & M. Schulz, **Zinc oxide (ZnO) crystal structure lattice parameters**, *journal of Springer : Berlin Heidelberg*, pp. 1–5, (1998).
- [20]. Z.-L. Wang, **Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications**, *journal of Physics : Condensed. Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, (Jun. 2004).
- [21]. L.Serairi, **Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO & de microfibres de PVDF-TrFE**, Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est, Science des matériaux, (2017).
- [22]. K.-B.Kumar, K. Balachandra & P. Raji. **Synthesis and characterization of nano zinc oxide by sol gel spin coating**, *Recent research in science and technology* 3.3, (2011).
- [23]. S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J.J. Suñol, S. Khene, G. Fillion, **Magnetic and structural studies of mechanically alloyed ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$) $62\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ powder mixtures**, *Journal of alloys and compounds* 482.1-2 (2009): 86-89.
- [24]. V. Srikant & D.-R. Clarke, **On the optical band gap of zinc oxide**, *Journal of Applied Physics*, 83(10), 5447-5451. (May 1998).
- [25]. M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, **Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film**, *journal of Elsevier : Applied surface science*, 255(8), 4491-4496., (février 2009).
- [26]. 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).
- [27]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.-H. Fischer, **Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition**, *Journal of Springer, applied Physics*, vol. 80, no. 19, pp. 3518–3520, (May 2002).
- [28]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, and T. Z. Fahidy, **On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films**, *Journal of Springer, applied Physics*, vol.31, no. 19, p. L71, (1998).
- [29]. M. Rezaei, A.H. Yangjeh, **Controlled hydrothermal synthesis, structural and optical analysis of nanometer-sized ZnO spheres**, *journal of Elseveir, Appleid Surface Science*, 265, 591–596 (2013).

- [30]. A.Janotti and C.G.Van de Walle, **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor**, *Reports on progress in physics*, 72(12), 126501, (2009).
- [31]. U.Ozgur, Y. Alivov, C.Liu, A.Teke, M. Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin, S. Cho et H Morkoc. **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, *Journal of Springer, Applied Physics* 98.4, p. 041301 cf. p. 15, 22–23, 26, 181, 204, (août 2005).
- [32]. < http://www-soc.lip6.fr/~galayko/elec_info/polys/poly_cours7.pdf >.
- [33]. H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei & X. Ding, **Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol–gel method**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no 14, p. 145803, (2009).
- [34]. E. Yassitepe, Z. Khalifa, G.H.Jaffari, C.-S. Chou, S. Zulfqar, MI.Sarwar, et S.I.Shah. **A new route for the synthesis of CuIn_{0.5}Ga_{0.5} powder for solar cell applications**, *Powder technology*, 201(1), 27-31, (2010).
- [35]. S. Goel, B. Kumar, **A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures**. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152491. (2020)
- [36]. O. Madelung, U.Rössler, & M.Schulz, **Zinc oxide (ZnO) crystal structure lattice parameters**, *II in II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, 41B, (1999)..
- [37] M. Ebelmen, **Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers**, *Chim. Phys*, 16, pp.129-166, (1846)
- [38] P. Scherrer, **Göttinger Nachr**, (1918).
- [39] B. Jennifer, **de la synthèse d'une molécule organique fluorescente à l'élaboration de nanoparticules hybrides cœur –coquille**, Université Joseph Fourier, (2012-2013) .
- [40]. 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).
- [41]. Z. Chelli, H. Achour, M. Saidi, M. Laghrouche, A. Chaouchi, M. Rguiti, Y. Lorgouilloux & C. Courtois, **Fabrication and characterization of PU/NKLNT/CFs based lead-free piezoelectric composite for energy harvesting, application**, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *Journal of Taylor and Francis*, (2021).
- [42]. A.-K. Jonscher, Dielectrics relaxation in solids, *Dielectrics Pub*, London, (1983).
- [43]. A.-K.Zak , W.-A.Majid, M. Mahmoudian, **Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study**, *Advanced Powder Technology*, (24)3, Pp 618-624, (2013).

- [44]. M. Strankowski, D. Włodarczyk, L. Piszczyk, & J. Strankowska, **Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies**, *Journal of Spectroscopy*, (2016).
- [45]. C. Aydın, M.-S. Abdel-sadek, K. Zheng, I.S. Yahia & F. Yakuphanoglu, **Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique**, *Optics & Laser Technology*, 11, 48 447–452, (2013).
- [46]. M. Arshad, A. S. Ahmed, A. Azam, & A. H. Naqvi, **Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy**. *Journal of alloys and compounds*, 577, 469-474., (2013).
- [47]. M. Strankowski, D. Włodarczyk, L. Piszczyk & J. Strankowski, **Polyurethane nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies**, *journal of spectroscopy*, (2016).
- [48]. N. Zidi, A. Chaouchi, S. d’Astorg, M. Rguiti & C. Courtois, **Dielectric and impedance spectroscopy characterizations of CuO added (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics**, *Journal of Alloys and Compounds*, 590- 557–564, (2014).
- [49]. F. Zeboudj, M.-A. Handala, E. Belhiteche, N. Kireche & H. Goudjil, **Effets des décharges partielles sur la résine époxy utilisée dans l’isolation des machines électriques**, *9ème conférence de la Société Française d’Electrostatique*, Toulouse, France, (27-29 août 2014).
- [50]. K. Batra, N. Sinha, B. Kumar, **Flexible lead-free piez-/ferroelectric Bi_{0.5}(Na_{0.6}K_{0.4})ceramic incorporated PDMS polymer composite for energy harvesting application**, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30(6), 6157-6165,(2019).
- [51]. A. Boudefel. **Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique**, *thèse de doctorat*, Université Badji Mokhtar d’Annaba, (2009).
- [52]. X.-F. Liu, C. Xiong, H.-S. Donga, R. lia & Y. Liu, **Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites**, *Journal Materials Science and Engineering : B*, 127(2-3), 261–266. (2006).
- [53]. H.-T. Vo & F.-G Shi, **Towards model-based engineering of optoelectronic packaging matériels : dielectrc constant modeling**, *Microelectronics Journal*, 409-415, (2002).
- [54]. Y. Rao, J. Qu, T. Marinis & C.-P. Wong, **A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory**, *IEEE Trans. Components and Packaging*, 23.4, 680-683, (2000).

Résumé

Les matériaux composites ont une grande importance dans le domaine de la science des matériaux. L'objectif principal de notre travail est l'élaboration et la caractérisation physicochimique des films composites à matrice polyuréthane (PU) renforcée par les nanoparticules d'oxyde de zinc- dopées (ZnO-Fe et ZnO- La) synthétisées par voie sol gel à différents pourcentages massiques (0, 5, 10, 15, 20 et 30%). Les films composites élaborés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge et spectroscopie d'impédance. Les observations par microscopie électronique à balayage des films composites ont montré une distribution des particules ZnO de façon uniforme et homogène dans la matrice polymère. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la présence de la bande caractéristique de ZnO-dopé et celle de la matrice PU.

Cependant, la caractérisation par impédancmètrie a montré que l'introduction des particules de ZnO-Fe ou Zno-La dans la résine polyuréthane engendre une amélioration des caractéristiques diélectriques du composite (la permittivité relative et la conductivité). Une tension et une puissance électrique de 1.5V et 1.44 μ W ont été générées respectivement par le composite PU/20% ZnO- Fe.

Mots clés : nanoparticules d'oxyde de zinc- dopées, voie sol-gel, diélectrique, composite, piézoélectrique, récupération d'énergie.

Abstract

Composite materials are of great importance in the field of materials science.

The main objective of our work is the elaboration and physicochemical characterization of composite films with polyurethane (PU) matrix reinforced by doped zinc oxide nanoparticles (ZnO-Fe and ZnO- La) synthesized by sol-gel process at different mass percentages (0, 5, 10, 15, 20 and 30%). The developed composite films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy and impedance spectroscopy. Scanning electron microscopy observations of the composite films showed a uniform and homogeneous distribution of ZnO particles in the polymer matrix. Infrared spectroscopy results confirmed the presence of the characteristic ZnO-doped band and those of the PU matrix.

However, the impedance characterization showed that the introduction of ZnO-Fe or Zno-La particles into the polyurethane resin results in an improvement of the dielectric characteristics of the composite (relative permittivity and conductivity). A voltage and electrical power of 1.5V and 1.44 μ W were generated by the PU/20% ZnO- Fe composite, respectively.

Key words: doped zinc oxide nanoparticles, sol-gel, dielectric, composite, piezoelectric, energy recovery.