

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Titre :

*Etude structurale et les propriétés électriques d'un  
matériau composite à base PZT- $Al_2O_3$*

Présentée par :  
GADI Fatima Zahra

Devant le jury composé de :

Président : Dr A. SAKRI  
Encadreur : Dr C. BOURMEL  
Examineur : M<sup>eme</sup> S. ALMI

Promotion Juin 2015

# Remerciement

Nous devons tout d'abord remercier ALLAH notre créateur, pour nous avoir donné la santé et la force pour accomplir ce travail.

Nous exprimons nos profondes gratitude à nos parent pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur Dr *C. BOURMEL*. Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à Dr *A.SAKRI* de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement *M<sup>me</sup> S.ALM* enseignante de l'université de Biskra

Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes cher amis *Selma AOUBID, Chahrazad AMARA, Chems eddine HADDAR, Haider KHOLLADI et Hichame N'ZAOUATE* pour les beaux souvenirs les belles moments qui on a passé ensemble.

Enfin je remercier toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

## *Dédicace*

*Je dédie humblement comme preuve d'amour de reconnaissance ce  
mémoire à tous ceux qui me sont chers :*

*À mes chers parents, pour leur amour, leur sacrifice, leur patience dont  
ils ont fait preuve à mon égard,*

*À mes frères très chers :*

*Ahmed et votre marie Khawla ; Naser ; Farid ; Riyad*

*À mon très chère sœur : Asma et votre mari Akram*

*Et ma nièce : Masek*

*À mes grandes mères*

*À mes amies : Marwa ; Aicha ; Amina*

*Mon ami : Nari Hakim*

*Fatima Zahra*

### Résumé

Au cours de ce travail, on a préparé un matériau intelligent de type céramique piézoélectrique à base de PZT par voie solide, et pour améliorer la conductivité électrique de ce type de céramique on a incorporé un dopant d'oxyde de métal qui est l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) selon la formule  $(Pb (Zr_{0.48}, Ti_{0.5}, Al_{0.02}) O_3)$ . Pour la caractérisation structurale on a utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX), et pour les propriétés électriques on a mesuré : la résistance, la résistivité et la conductivité électrique du produit obtenu sous l'effet de la température. Les résultats obtenus permet de dire que l'addition du  $Al_2O_3$  à un matériau semi-conducteur de type PZT améliore sa conductivité électrique.

**Mots clés :** Synthèse, PZT, céramique piézoélectrique, propriétés électriques, DRX.

### المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير مادة ذكية من نوع سيراميك كهروضغطي ذي الأساس PZT بالطريقة الصلبة ؛ و من اجل تحسين الناقلية الكهربائية قمنا بإضافة أكسيد معدني و هو أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) ذي الصيغة  $(Pb (Zr_{0.48}, Ti_{0.5}, Al_{0.02}) O_3)$  ؛ و من اجل الخصائص الهيكلية استعملنا الأشعة السينية (DRX)؛ كما قمنا بحساب المقاومة؛ المقاومة؛ و الناقلية الكهربائية للمنتج المتحصل عليه تحت تأثير درجة الحرارة؛ النتائج المحصل عليها تجعلنا نستنتج أن إضافة ( $Al_2O_3$ ) حسنت من الناقلية .

**الكلمات الرئيسية :** تحضير؛ سيراميك كهروضغطي؛ الخصائص الكهربائية؛ DRX

# SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Résumé.....	i
Sommaire.....	ii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Introduction générale.....	01

## ***Chapitre I : Généralité sur les semi conducteurs et matériaux piézoélectrique***

I.Généralitésur les semi conducteurs et les matériaux piézoélectriques.....	03
I.1. Semi conducteur.....	03
I.1.1. Définition de semi conducteur.....	03
I.1.2. Types de semi-conducteur.....	03
I.1.3.1. Semi- conducteur dopé n.....	03
I.1.3.2. Semi-conducteur dopé p.....	04
I.2. Matériaux Piézoélectrique.....	05
I.2.1. Introduction.....	05
I.2.2. Définition de Céramique.....	05
I.2.3. Définition de Piézoélectricité.....	06
I.2.4. Matériaux pyroélectriques.....	07
I.2.5. Matériaux ferroélectriques.....	07
I.2.6. Céramiques piézoélectriques de type PZT.....	07
I.2.7. Diagramme des phases de PZT.....	08
I.2.8. Classification des matériaux piézoélectriques.....	10
I.2.9. Quelques matériaux piézoélectriques.....	10
I.2.9.1. Polymères piézoélectriques.....	10
I.2.9.2. Céramiques massives.....	11
I.2.9.3. Cristaux (quartz et niobates de lithium).....	11
I.2.10. Caractéristiques physique d'une céramique PZT.....	12
I.2.11. Applications des matériaux piézoélectriques.....	13

I.2.12. Autres exemples des applications.....	14
I.2.13. Avantages et les inconvénients des céramiques PZT .....	15

## ***Chapitre II : Dopage des matériaux semi conducteurs***

II. Dopage des matériaux semi conducteurs.....	16
II.1. Matériaux diélectrique.....	16
II.1.1. Définition d'un matériau diélectrique.....	16
II.1.2. Propriétés diélectriques.....	16
II.1.2.1. Rigidité diélectrique.....	16
II.1.2.2. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique.....	16
II.1.2.3. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).....	17
II.1.2.4. Angle de perte ( $\tan \delta$ ).....	18
II.2. Dopage.....	18
II.2.1. Définition de dopage.....	18
II.2.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique.....	18
II.2.2.1. Dopage par diffusion.....	18
II.2.2.2. Dopage par implantation ionique.....	19
II.2.2.3. Dopage par technique laser.....	19
II.2.3. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques.....	19
II.2.3.1. Substitution par un dopant isovalent.....	20
II.2.3.2. Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace.....	20
II.2.4.3. Substitution par un ion de valence supérieure à l'ion substitué.....	20
II.2.4. L'alumine.....	21
II.2.4.1. Définition de L'alumine.....	21
II.2.4.2. Propriété de l'alumine.....	22
II.2.4.3. Revêtements d'alumine.....	23
II.2.4.4. Applications d'alumine.....	23
II.2.4.5. Autres application de l'alumine.....	23

**Chapitre III : Partie expérimentale**

III. Partie expérimentales.....	25
III.1. Synthèse d'un matériau piézoélectrique (PZT).....	25
III.2. Mode de préparation des échantillons.....	25
III.3. Etapes du procédé voie solide.....	26
III.3.1. Matière de base.....	26
III.3.2. Agitation en milieu alcoolique.....	28
III.3.3. Etuvage.....	28
III.3.4. Broyage.....	29
III.3.5. Calcination.....	29
III.3.6. Mise en forme.....	29
III.3.7. Frittage des échantillons compactés.....	30
III.4. Caractérisations des échantillons.....	30
III.4.1. Diffraction des rayons X.....	30
III.4.1.1. Diffractomètre à poudre.....	30
III.4.1.2. Caractérisation structurale par DRX.....	32
III.4.1.3. Spectres typiques de DRX.....	31
III.4.2. Caractérisations électriques.....	32
III.4.2.1. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ).....	32

**Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV. Résultats et discussion.....	33
IV.1. Diffraction des rayons.....	33
IV.2. propriétés électriques.....	35
Conclusion générale.....	42
Référence.....	43

# Liste des figures

**Figure I.1:** Dopage de type n

**Figure I.2:** Dopage de type p

**Figure I.3:** Microstructure typique

**Figure I.4:** Présentation de l'effet directe et inverse de la piézoélectricité

**Figure I.5:** Maille cubique de PZT

**Figure I.6:** Présentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

**Figure I.7:** Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , la région grise est la phase morpho tropique

**Figure I.8:** Déformations possibles de la structure PZT

**Figure I.9:** structure de PVDF

**Figure I.10:** Structure de quartz

**Figure I.11:** briquet piézoélectrique

**Figure I.12:** Capteur de pression piézoélectrique

**Figure I.13:** Microphone

**Figure II.1:** Présentation de la polarisation d'un matériau diélectrique

**Figure II.2:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteur

**Figure III.1:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

**Figure III.2:** Oxyde de plomb

**Figure III.3:** Dioxyde de Titane

**Figure III.4:** Oxyde de Zirconium

**Figure III.5:** Etuve

**Figure III.6:** Four

**Figure III.7:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

**Figure III.8:** Principe du diffractomètre à poudre

**Figure III.9:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T)

**Figure III. 10:** Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R)

**Figure IV.1:** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé

**Figure IV.2:** Variation de résistance électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine

**Figure IV.3:** Variation de résistivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine

**Figure IV.4:** Variation de conductivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine

# Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électrique

**Tableau I.2:** Application des matériaux piézoélectrique

**Tableau II.1:** Quelques propriétés: mécaniques, physiques, thermiques, électriques et les résistances chimiques pour l'alumine

**Tableau III.1:** Produits utilisés pour la synthèse.

**Tableau IV.1:** Identification des phases apparais dans l'échantillon préparé (PZT)

**Tableau IV.2:** Identification de la phase présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typique

**Tableau IV.3:** Paramètre cristallins réels de maille d'après la fiche JCPDS

**Tableau IV.4:** Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PZT.

**Tableau IV.5:** Identification des phases apparais dans l'échantillon préparé (PLZT)

**Tableau IV.6:** Identification de phase présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typiques

**Tableau IV.7:** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PZT selon la fiche JPCD.

**Tableau IV.8:** Paramètres cristallins corrigés de l'échantillon préparé.

**Tableau IV.9:** Variation de résistance électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

**Tableau IV.10:** Variation de résistivité électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

**Tableau IV.11:** Variation de conductivité électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

*Introduction*

*générale*

## **Introduction générale**

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes- conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 la découverte des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvaise conducteurs et de mauvaise isolant où leurs propriétés électrique notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés de la lumière, en occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont été appelés " semi-conducteurs " [1].

Depuis que l'effet piézoélectrique à été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880, les matériaux piézoélectriques ont été très largement utilisés dans les actionneurs ou les capteurs à cause de leur aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Ces matériaux dits intelligents peuvent être utilisés dans différentes applications comme les mécanismes d'injection, les moteurs piézoélectriques, les sonars et les cuves de nettoyage à ultrasons. Une limite à l'utilisation des matériaux piézoélectriques tient au fait qu'ils peuvent présenter une perte d'activité lorsqu'ils sont mis à des forts niveaux de sollicitations thermiques, électriques ou mécaniques [2].

Les céramiques piézo-électriques de zircono titanate de plomb (PZT) de formulation générale  $Pb(Zr_{1-x} Ti_x)O_3$  sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézo-électriques,...etc. dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique...etc. L'étendu de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques très intéressantes et à leurs propriétés de couplage électromécanique.

On peut considérer les matériaux piézoélectrique comme des matériaux semi conducteurs est pour améliorer sa conductivité électrique il faut incorporer un dopant où ce dernier diminué la résistance électrique de ces matériaux. Parmi les dopants on peut citer: les métaux sou forme un poudre et les oxydes des métaux tels que : oxyde de cuivre, oxyde de l'aluminium...etc

Dans cet mémoire, le but est de synthétiser un nouveau matériau de type céramique piézoélectrique à base de PZT, et pour améliorer la conductivité de ce matériau on a incorporer un oxyde de métal ( $Al_2O_3$ ) comme dopant (sous forme un poudre)

Les échantillons ont été élaborés par voie solide à la température de frittage (1200°C). Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser nos produits: étude électrique (mesure de la résistance électrique, la conductivité et la résistivité électrique) et étude structurale a été faite à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX).

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les semi conducteur et les matériaux piézoélectrique.
- ✓ Le deuxième chapitre présentation sur le dopage des matériaux semi conducteur.
- ✓ Le troisième chapitre présentera les techniques expérimentales pour l'élaboration d'un la synthèse de matériaux Piézoélectriques de formule générale  $(\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.5}, \text{Al}_{0.02})\text{O}_3$
- ✓ Le quatrième chapitre nous présentons avec discussion les résultats obtenus de la caractérisation structurale et électrique.

En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

*Premier chapitre:*

*Généralité sur les  
semi conducteur et  
les matériaux  
piézoélectrique*

## I. Généralité sur les semi conducteurs et les matériaux piézoélectriques

### I.1. Semi conducteur

#### I.1.1. Définition de semi conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique quoique faible est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants [3].

#### I.1.2. Types de semi-conducteur

Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels; ils servent de base aux semi conducteurs dopés: ils rajoutent des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques [4,5].

##### I.1.2.1. Semi- conducteur dopé n

Matériau dopé n est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. Ils ont introduit généralement du phosphore, de l'Arsenic ou encore de l'Antimoine.

Ils associent à l'Arsenic un niveau donneur  $E_d$  dans la bande interdite très proche de la bande de conduction. L'intérêt est que pour les températures supérieure à  $0^\circ\text{K}$ , les atomes d'arsenic sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ( $N_d - N_a$ ) ce qui correspond à la définition d'un semi-conducteur dopé n [4].

A la température ambiante pratiquement tous les donneurs sont ionisés et si la concentration en atomes donneurs est  $N_d$ , la densité de porteurs libres du semi-conducteur sera :

$$n = n_0 + N_d$$

$n_0$  : la densité d'électrons générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électrons-trous.

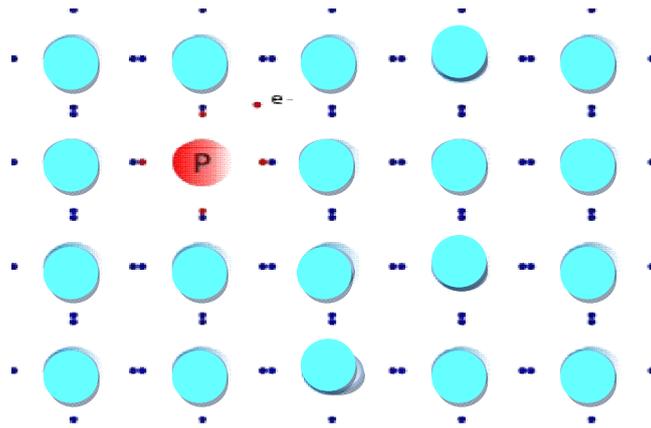


Figure I.1: Dopage de type n [7].

### I.1.2.2. Semi-conducteur dopé p

Il s'agit d'un semi-conducteur dont la concentration en trous est largement supérieure à la concentration en électrons. Ils ont introduit généralement du Bore, de l'Aluminium, du Gallium ou encore de l'Indium, prenons le cas du Silicium dans lequel on introduit du Bore. On associe au Bore un niveau accepteur  $E_a$  dans la bande interdite très proche de la bande de valence [4,6].

De la même façon que pour le semi-conducteur dopé  $n$ , la concentration en trous du semi-conducteur sera :

$$P = p_0 + N_a$$

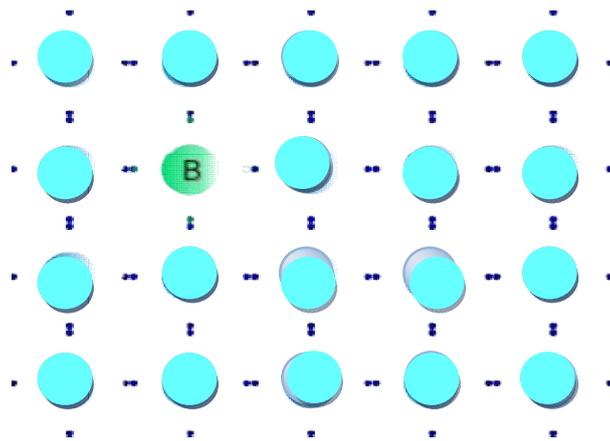


Figure I.2: Dopage de type p [7].

## I.2. Matériaux piézoélectrique

### I.2.1. Introduction

Si aujourd'hui les matériaux piézoélectrique de zircon titanate de plomb PZT trouvent une large application, c'est grâce à leurs remarquables propriétés diélectriques et à leur découplage électromécanique ainsi qu'à leur bon rapport : propriété fonctionnelles/ Pris de revient.

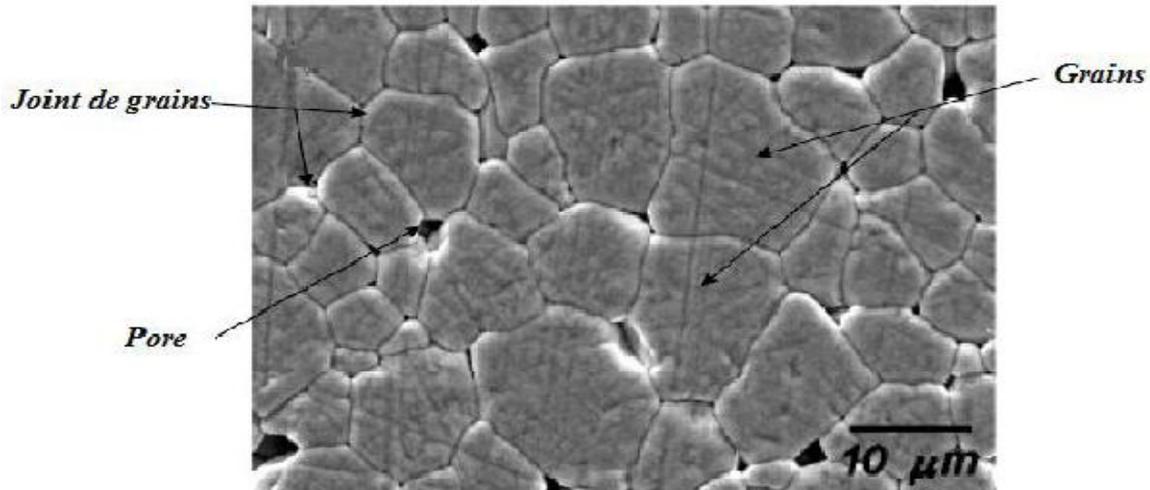
Les céramique piézoélectrique de zircon titanate de plomb PZT de formulation générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ont été les plus étudiées, elles sont utilisées dans de très nombreuses application comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézoélectrique...etc. Dans des divers domaines, tels que la médecine l'application et due à leurs propriétés diélectriques très intéressante et à leurs propriétés de coupage électromécanique particulièrement au voisinage de la frontière morpho tropique de phase ou coexistent les deux phases, rhomboédrique (riche en Zr) et tétragonale (riche en Ti) [8].

### I.2.2. Définition de Céramique

Une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure de grains et de joints de grains (Figure I.3) [2,9]. Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux...) ou que celui des céramiques dites techniques à applications thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement) [2,10].

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autre matériaux: les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes) [2,11].

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [2, 12,13].



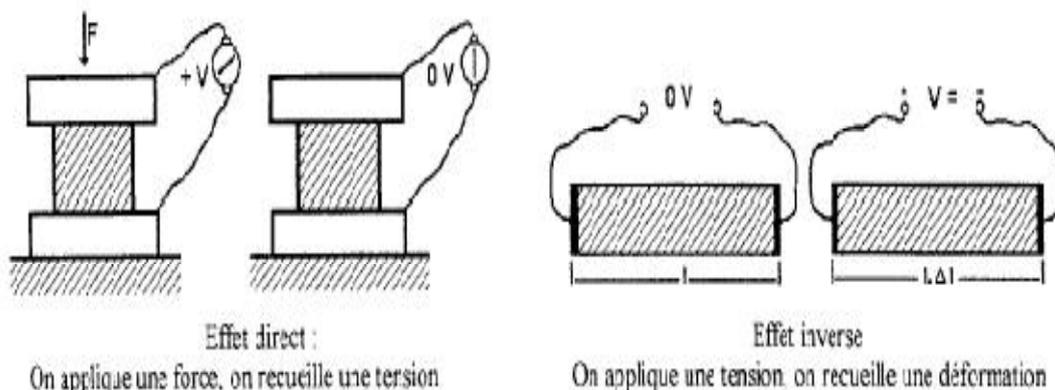
**Figure I.3:** Microstructure de céramique [14].

### I.2.3. Définition de Piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [15,16]. Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet appelé (effet piézoélectrique direct). Est réversible: l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est l'effet piézoélectrique inverse [15,17].

Ce sont frères Pierres et Jacques Curie en qui expliqués l'effet direct 1880 [15,18]. L'existence de l'effet inverse a été suggérée par Lippmann l'année suivante et confirmée expérimentalement par les frères curie.

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la (Figure I.4).



**Figure I.4:** Présentation de l'effet directe et inverse de la piézoélectricité [15,17].

#### I.2.4. Matériaux pyroélectriques

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques [14].

#### I.2.5. Matériaux ferroélectriques

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [14].

#### I.2.6. Céramiques piézoélectriques de type PZT

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono–titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

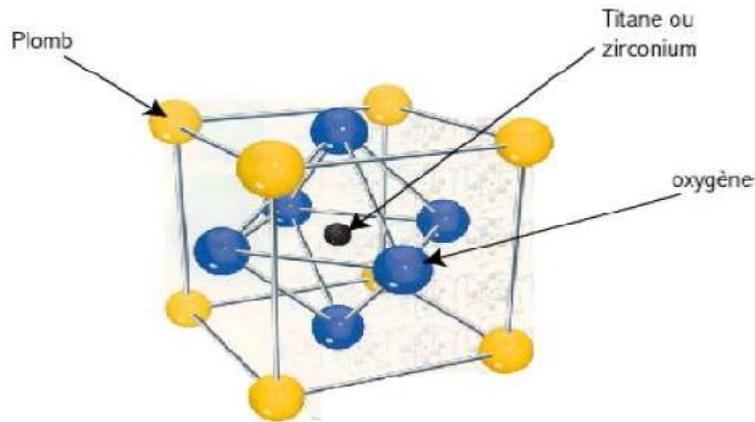
Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (anti ferroélectrique) [19, 20, 21,22]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x},\text{Ti}_x)\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [19, 23].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52 %,  $\text{PbTiO}_3$  48%, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [19, 24].

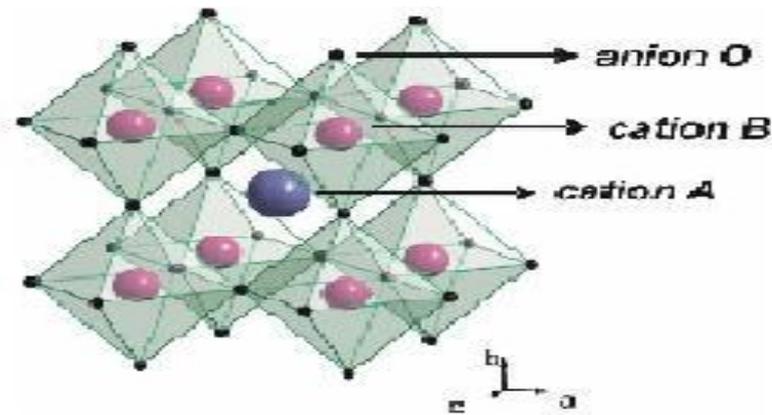
##### ❖ Structure de la maille pérovskite

La structure de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six. Dans le cas du PZT le cation A est  $\text{Pb}^{2+}$  de rayon 119 pm, le cation B est soit un ion  $\text{Zr}^{4+}$  (84pm), soit un ion  $\text{Ti}^{4+}$  (61pm) (Figure I.5) [19].



**Figure I.5:** Maille cubique de PZT [19].

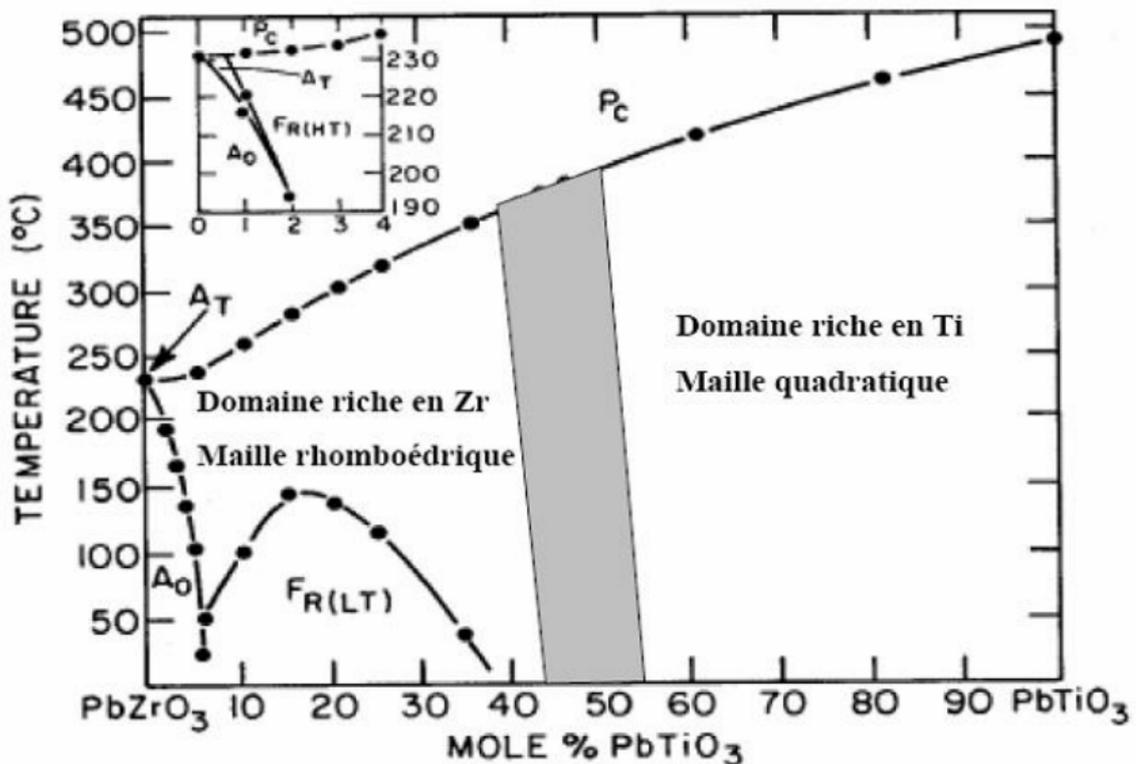
Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est para électrique (Figure I.6).



**Figure I.6:** Présentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres [19].

### I.2.7. Diagramme des phases de PZT

La (figure I.7) montre le diagramme binaire de phase du  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  proposé par Jaffe en fonction de que le PZT cristallise quelque soit la composition, la ligne de température de Curie ( $T_c$  pourcentage et de la température [14, 25]. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique de groupe ponctuelle  $m3m$  et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent.

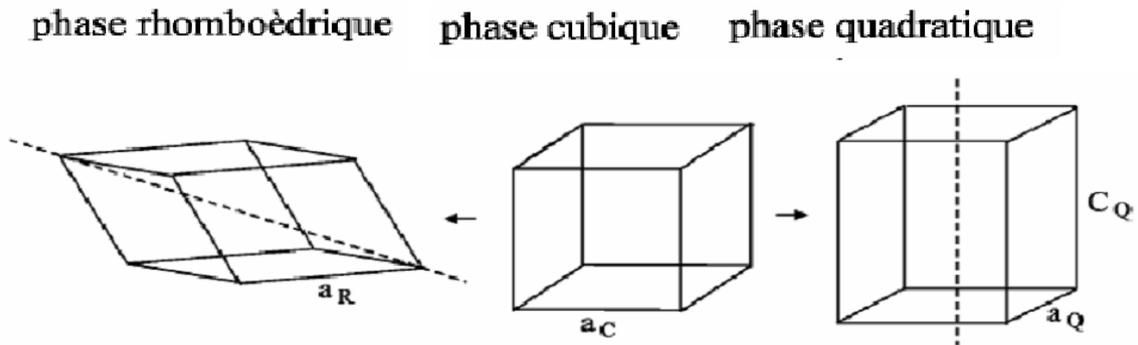


**Figure I.7:** Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , la région grise est la phase morpho tropique [14,26].

Classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté  $\langle x \rangle$  dans la formule général  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

- $X < 0.55$  : Dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique.
- $X > 0.45$  : Dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- $X$  entre **0.45** et **0.55**: Mélange des deux structures (quadratique /rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique, dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures [14,26].

Dans la région ou  $\text{Zr}/\text{Ti}$  est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.



**Figure I.8:** Phase possibles de la structure PZT [14, 26].

### I.2.8. Classification des matériaux piézoélectriques

On distingue deux groupes des matériaux piézoélectriques :

➤ Matériaux naturellement piézoélectriques (quartz, tourmaline) : classe qui comprend les matériaux piézoélectriques dans leur état para électrique.

- Le sel de seignette ( $\text{NaKC}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ) et ces sels isomorphes.
- Le KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et un certain nombre de composé de formule analogue.

➤ Matériaux dit ferroélectriques et qui présentent un phénomène piézoélectrique après polarisation, ceci conduit en se basant sur la symétrie: à classe qui comprend des matériaux ayant une structure cubique ou presque dans leur état para électrique. Ceci possède plusieurs directions équivalentes de polarisation et par suite une structure en domaine assez compliqué [27].

### I.2.9. Quelques matériaux piézoélectriques

Pendant la deuxième guerre mondiale, des recherches sont menées sur le phénomène piézoélectrique. Elles montrent que certains matériaux piézoélectriques ont des constants diélectriques importants. Parmi ces différents matériaux trois types sont distingués [28]:

#### I.2.9.1. Polymères piézoélectriques

Les polymères ou les copolymères comme respectivement le Poly-Vinyl-DiFluoridene ou PVDF et le P(VDF-TrFE)<sub>v</sub> partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF en est le représentant le plus connu, les chaînes de polymère peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique [28, 29].

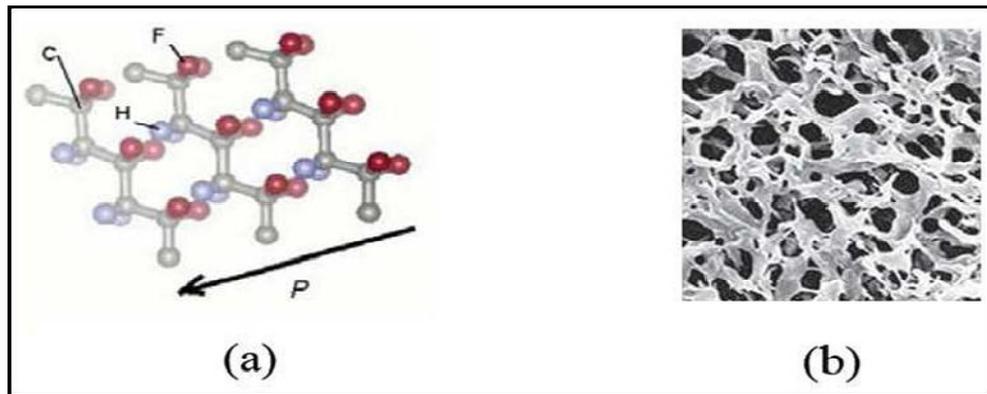


Figure I.9: Structure de PVDF [28,30].

### I.2.9.2. Céramiques massives

Les céramiques piézoélectriques se sont vite imposées par leurs forts coefficients piézoélectriques. La famille des céramiques comporte de nombreux éléments, citons entre autres, les titanates de baryum qui sont les ancêtres des céramiques actuelles: les titanates de plomb ou les métaniobates de plomb utilisés pour l'imagerie haute résolution. La famille des PZT (plomb, zirconite, titanate) compte à elle seule cinq à six compositions différentes sans compter les structures dopées de type PLZT [28].

### I.2.9.3. Cristaux (quartz et niobates de lithium)

Nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de Bismuth et de Lithium (comme le Niobat « $\text{LiNbO}_3$ » de Lithium et le Tantalate de Lithium « $\text{LiTaO}_3$ ») découverts respectivement par Matthias et Aurivillius en 1949 (Figure I.9.b). Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses [28].



Figure I.10: Structure de quartz [28,30].

### I.2.10. Caractéristiques physique d'une céramique PZT

Le tableau suivant présente quelque caractéristique des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques. Le PZT est apprécié pour ses meilleures propriétés piézo-électriques par rapport aux autres composites. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectrique [19].

**Tableau I.1:** Caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électrique [19].

	Quartz SiO <sub>2</sub>	LiNbO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PVDF	PZT
Densité [g/cm <sup>-3</sup> ]	2.65	4.64	5.7	1.76	7.5
Constante diélectrique $\epsilon_{11}$	4.5	40	12	12	200-400
Constante de charge $d_{33}$	2	6	20	20	40-750
Constante de tension $g_{33}$ (Vm/N)	50	20	190	190	15-40
Température de curie [°C]	573	1210	130	180	<350
Coefficient de couplage $K_t$ (%)	10	10	40		40-70

### I.2.11. Applications des matériaux piézoélectriques

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916-1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous marine en utilisant le quartz.

Les différentes applications sont utilisées telles que la télécommunication, l'automobile l'aérodynamique, Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct ou effet inverse qui est mis en jeu. Quelque application des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau suivant en fonction de l'effet utilisé [19].

Tableau I.2: Application des matériaux piézoélectrique [19].

Application basées sur l'effet piézoélectrique direct	Application basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur deux effets
<p><b>Générateurs d'impulsion haute tension :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Allumage des explosifs</li> <li>❖ Allumage des gaz</li> <li>❖ Brique</li> </ul>	<p><b>Traducteurs ultrasonores de puissance :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Perçage et soudage ultrasonore</li> <li>❖ Nettoyage ultrasonore</li> <li>❖ Projecteur sonore</li> </ul>	<p><b>Traducteurs ultrasonores de faible puissance :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle non destructif</li> <li>❖ Diagnostic médical</li> <li>❖ Lignes à retard</li> </ul>
<p><b>Capteur :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Microphone, hydrophones</li> <li>❖ Télécommandes accéléromètres</li> <li>❖ Jauges et dureté de contraintes</li> </ul>	<p><b>Dispositifs de positionnement :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle des petits mouvements en mécanique.</li> <li>❖ Actuateurs pour positionnement des miroirs.</li> </ul>	<p><b>Filtres électromécaniques :</b></p>
	Moteurs piézoélectrique	Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

### I.2.12. Autres exemples des applications

L'effet piézo-électrique trouve un très grand nombre d'applications dans la vie quotidienne et dans l'industrie:

- ❖ Le briquet piézoélectrique : est un exemple de création d'un arc. En appuyant sur le bouton, l'élément piézoélectrique reçoit une pression [32].

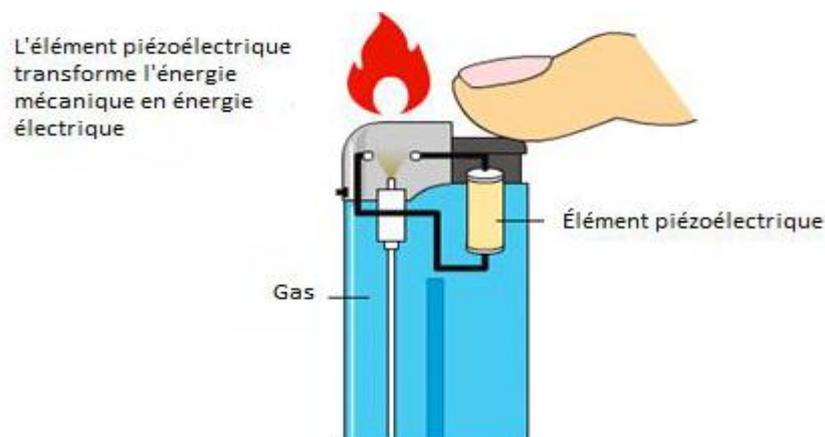


Figure I.11: Briquet piézoélectrique [32].

❖ Le Capteur de pression piézoélectrique: est une application industrielle, ils sont notamment utilisés pour l'automobile (mesure de la pression des pneus...), l'aéronautique (mesure de la pression dans les tuyères...), ainsi que pour les mesures de niveau [31].



**Figure I.12:** Capteur de pression piézoélectrique [31].

❖ La piézo-électricité est également utilisée en acoustique pour transformer des ondes acoustiques en signal électrique : microphones, haut-parleurs...



**Figure I.13:** Microphone [31].

❖ Les Moteurs et actionneurs piézo-électriques utilisent l'effet inverse: transformation de la tension appliquée en déplacement.

On les trouve par exemple dans les autofocus d'appareil photo, dans les mécanismes de vitres électriques des voiture [31].

### I.2.13. Avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit:

- Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- Leur température de Curie, d'environ 320°C, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- Les céramiques PZT possèdent un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.
- Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.

- Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

À cause des tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs. Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux [19].

- Il faut noter aussi que les céramiques piézoélectrique à base de PZT ont un effet indésirable sur l'environnement à cause de la toxicité du plomb.

*Deuxième chapitre :*

*Dopage des  
matériaux semi  
conducteurs*

## II. Dopage des matériaux semi conducteurs

### II.1. Matériaux diélectrique

#### II.1.1. Définition d'un matériau diélectrique

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent 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. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique [14,33].

#### II.1.2. Propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [2,34, 35].

##### II.1.2.1. Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage.

Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [2,36]

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue.

La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

##### II.1.2.2. Résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température,...etc.

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [2.37].

### II.1.2.3. Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Le constant diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (Figure II.1). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [2,38].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d)$$

**S** : Représente la surface des armatures.

**d** : Distance entre

Celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m) et donc de capacité:

$$C_0 = \epsilon_0(S/d)$$

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur du constant diélectrique relatif du matériau :

$$C/C_0 = \epsilon_r$$

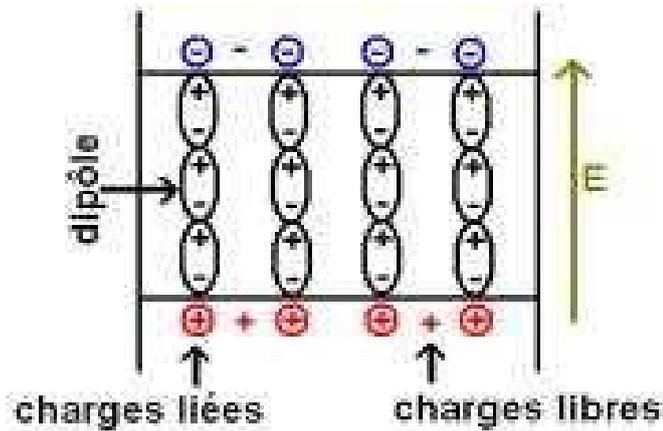
Le constant diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer le constant diélectrique relatif sous la forme complexe suivante:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \epsilon_r''$$

$\epsilon_r'$ : la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique).

$\epsilon_r''$ : la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu.

$\epsilon_r''$  traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte  $\tan \delta$ .



**Figure II.1:** Présentation de la polarisation d'un matériau diélectrique [2].

#### II.1.2.4. Angle de perte ( $\tan \delta$ )

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 [2].

## II.2. Dopage

### II.2.1. Définition de dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [39].

### II.2.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau :

#### II.2.2.1. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

➤ **Source solide:** l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.

➤ **Source liquide:** le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide.

➤ **Source gazeuse :** le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four.

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1 150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper) [39].

### II.2.2.2. Dopage par implantation ionique

Le dopage par implantation ionique consiste à accélérer des impuretés ionisées avec un champ électrique, afin de leur conférer l'énergie nécessaire pour rentrer dans le matériau à doper. Cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants. Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent possible une grande reproductibilité et des dopages localisés.

Plus un ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et donc plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristallin du substrat que l'on dope. Ainsi, en contrôlant la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage.

L'un des inconvénients du dopage par implantation ionique est le fort désordre cristallin engendré par les chocs entre les ions incidents et les atomes du matériau. Cela engendre des défauts qui augmentent les probabilités de collision, et diminuent la mobilité des porteurs de charge [39].

### II.2.2.3. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimer induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de  $10^{-8}$ s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques [39].

### II.2.3. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques

En chimie du solide, on peut procéder à des dopages ou des substitutions atomiques dans les matériaux afin de modifier leurs propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...).

Dans les PZT purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenue pour le rapport  $Zr/Ti=52/48$ . En pratique, on n'utilise jamais le Zircon-Titanate de Plomb pur. Les compositions  $Pb (Zr_xTi_{1-x})O_3$  sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la pérovskite ou a couple  $(Zr^{4+}/Ti^{4+})$  en site

B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. Ces substituants plus couramment appelés dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué).

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [2, 40,41].

### **II.2.3.1. Substitution par un dopant isovalent**

Elle diminue généralement la température de Curie  $T_C$ , augmente la permittivité  $\epsilon_r$  et le caractère ionique de la maille et enfin stabilise la structure [2].

### **II.2.3.2. Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace**

Elle provoque la création de lacunes d'oxygène (Figure II.2) induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité  $Q$ , le champ coercitif  $E_C$  et diminue les pertes diélectriques  $\tan \delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage électromécanique  $k$ . Ce sont des matériaux dits durs. Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. Cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines [2].

### **II.2.3.3. Substitution par un ion de valence supérieure à l'ion substitué**

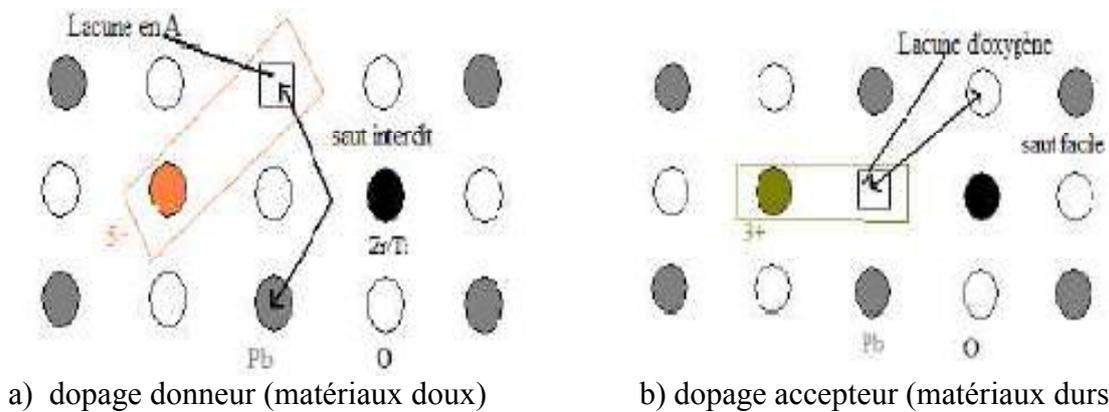
Il est dit donneur et provoque la création de lacunes en plomb en site A. les pertes diélectriques  $\tan \delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage  $k$  augmentent. Il en résulte une diminution du facteur de qualité  $Q$ , de champ coercitif  $E_C$  et de la température de Curie  $T_C$ . Ce sont des matériaux qui ont un caractère dit doux. Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie,...etc.) et de large bande.

Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau. Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieure, des lacunes d'oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'oxygène.

Cette mobilité des lacunes d'oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques. Dans le cas d'un donneur, ce sont des lacunes en site A qui sont créées. La distance entre ces lacunes et les sites A est tellement importante que le saut est interdit sans apport d'énergie.

D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par des accepteurs ne sont pas affectés pour ceux dopés par des donneurs [2].

La figure (II.2) est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.



**Figure II.2:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs [2].

## II.2.4. L'alumine

### II.2.4.1. Définition de L'alumine

L'alumine est une céramique largement utilisée grâce à l'association de bonnes propriétés (résistance mécanique, dureté élevée, résistance à la corrosion, stabilité thermodynamique) et d'avantages économiques. Par ailleurs, l'alumine sans transformation de phase est souvent choisie comme matériau modèle pour représenter le comportement des céramiques monolithiques. Pour ce matériau, les propriétés dépendent fortement de la taille des grains [42].

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule  $Al_2O_3$ , Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés [43].

L'alumine est un composé très dur: seul le diamant et quelque produit de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de  $2000^{\circ}C$  [44.45]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à  $1700^{\circ}C$ . Elle est étanche aux gaz jusqu'à  $1300^{\circ}C$  [46.47]. La combinaison d'un coefficient thermique élevé; d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermique. On l'utilise donc comme matériaux réfractaire, par exemple pour revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également

une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage [46].

#### II.2.4.2. Propriété de l'alumine

Le Tableau (II.1) présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques.

**Tableau II.1:** Quelques propriétés: mécaniques, physiques, thermiques, électriques et les résistances chimiques pour l'alumine [46].

Propriétés	Valeurs	Symboles
<b><u>Propriétés physiques</u></b>		
-Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3.9	$\rho$
-Poids moléculaire (g/mole)	102	M
-Température maximale d'utilisation sous air °C	1700-1800	-
<b><u>Propriétés mécaniques</u></b>		
-Dureté (Mohs)	9	
-Module d'Young (GPa)	300-400	E
-Coefficient de Poison	0.25	$\nu$
-Résistance à la flexion (MPa)	380	$\sigma_f$
-Ténacité (Ppa.m <sup>1/2</sup> )	2-3	$K_{Ic}$
<b><u>Propriétés électriques</u></b>		
-Constante diélectrique	9-10	$\epsilon_r$
-Résistivité électrique à 20°C (Ohm.cm)	$> 10^{14}$	$\sigma$
-Résistance diélectrique (KV/mm)	10-20	-
<b><u>Résistance chimiques</u></b>		
-Acides- concentrés	Bonne	
-Acides- dilués	Bonne	
-Alcalins	Bonne	
-Halogènes	Bonne	
-Métaux	Bonne	
<b><u>Propriétés thermiques</u></b>		
-Chaleur spécifique (J/K/Kg)	900	Cp
-Conductivité thermique (W/m/K)		
à 20°C	26-35	$\lambda$
à 500°C	10-15	
-Dilatation linéaire ( $\times 10^{-6}$ ) de 20 à 100	8-9	$\alpha$
-Point de fusion (°C)	2050	-

### II.2.4.3. Revêtements d'alumine

Les revêtements d'oxyde d'aluminium sont employés dans de nombreux domaines industriels, avec des applications diverses suivant les formes allotropiques. Les films amorphes sont principalement utilisés pour la protection contre la corrosion chimique ou l'isolation électrique. Les phases  $\kappa$  et  $\alpha$  sont utilisées en microélectronique, comme revêtements durs contre l'usure, mais aussi comme barrière d'oxydation sur les turbines à gaz. A cause de sa grande surface spécifique, la phase  $\gamma$  est très utilisée pour des applications catalytiques, soit comme catalyseur, soit comme support de catalyseur [46].

### II.2.4.4. Applications d'alumine

Les différentes applications des films minces d'alumine concernent les domaines suivants:

- **Chimique:** utilisation comme barrière anti diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- **Mécanique:** protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides.
- **Thermique:** couche de protection thermique.
- **Corrosion et oxydation:** protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- **Electronique:** couche de passivation, oxyde de grille, masquage photolithographie.
- **Optique:** réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.
- **Biomatériau:** films biocompatibles pour des applications orthopédiques [46].

### II.2.4.5. Autres application de l'alumine

✓ isolant électrique et/ou composant de résistance à la corrosion pour lasers à états gazeux, et pour équipements de procédés des semi-conducteurs (Chuck, bras de manipulation et bague d'étanchéité)

✓ isolant électrique pour tubes électroniques, spectromètres de masse, détecteurs ioniques

✓ substrat isolant pour diodes lasers

✓ réflecteur/ cavité diffusante pour lasers à état solide (YAG) et équipements de photothérapie (lumière pulsée)

✓ pièce de structure pour les équipements de vide poussé et/ou cryogénique, pour les installations de rayonnements nucléaires, pour les équipements travaillant à hautes températures

✓ pièce d'usure, d'étanchéité et/ou de résistance à la corrosion, piston pour pompes, vannes et systèmes de dosages, vannes d'échantillonnage sanguin [47].

*Troisième chapitre:*

*Partie*

*expérimentale*

### III. Partie expérimentale

#### III.1. Synthèse d'un matériau piézoélectrique (PZT)

En général, la synthèse de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties:

- ❖ Synthèse ou préparation de poudre.
- ❖ Calcination.
- ❖ Mise en forme.
- ❖ Frittage.

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique [48,49].

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de PZT type: par la méthode classique (voie solide). Les différentes techniques de caractérisation sont aussi présentées.

#### III.2. Mode de préparation des échantillons

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux: PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Le dopage de ce matériau (PZT) a été fait par l'incorporation de l'oxyde de l'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

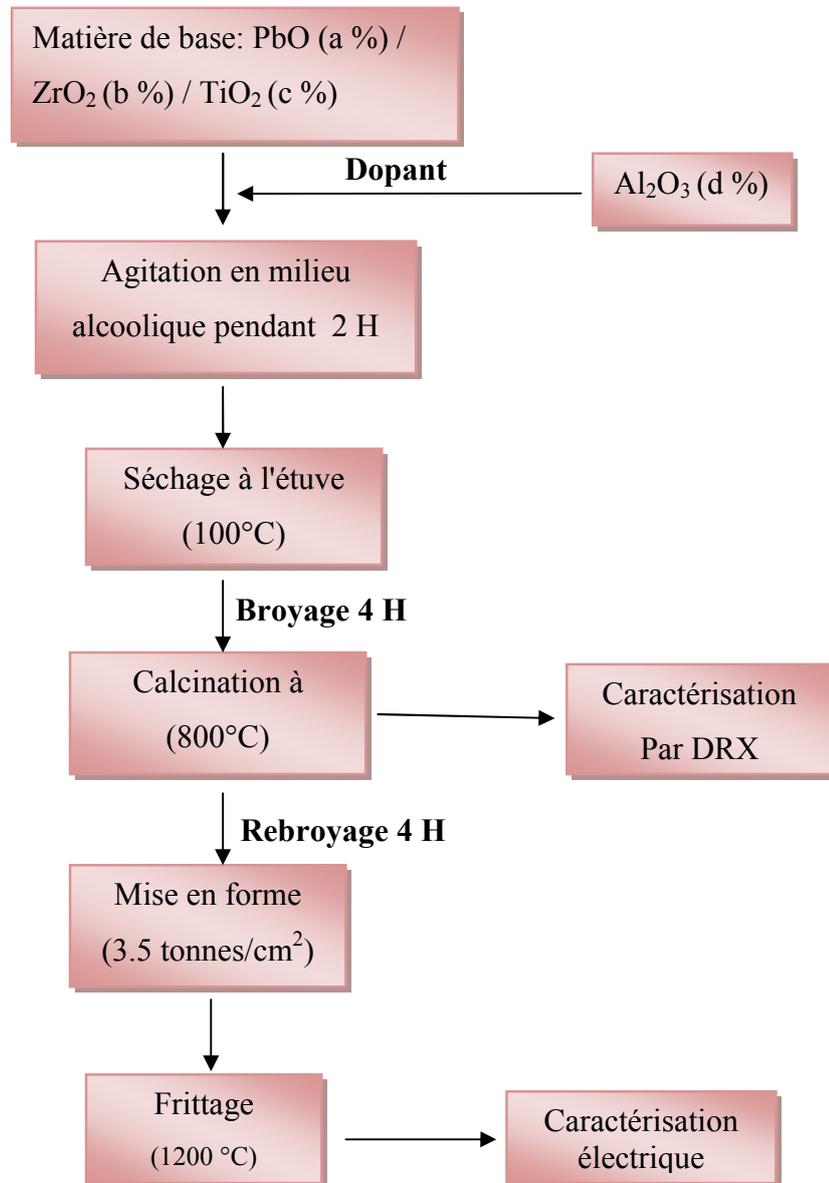
Le tableau ci-dessous (III.1) résume les caractéristiques des produits utilisés. Ces composés sont des produits purs «pour analyse» pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable [27].

**Tableau III.1:** Produits utilisés pour la synthèse.

Oxydes		Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Pourcentage (%)
Matières de base	PbO	99	223.19	68.81
	ZrO <sub>2</sub>	99	123.22	18.23
	TiO <sub>2</sub>	99	83.996	12.32
Dopant	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	74	0.63

### III.3. Etapes du procédé voie solide

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur un organigramme (Figure III.1).



**Figure III.1:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

#### III.3.1. Matière de base

##### ❖ Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge 40 (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^{\circ}\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^{\circ}\text{C}$  [2, 50,51].



**Figure III.2:** Oxyde de plomb

❖ **Dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000 °C. Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètre  $a = 4.59\text{\AA}$  et  $c = 2.96\text{\AA}$  [2,52].



**Figure III.3:** Dioxyde de Titane

❖ **Oxyde de Zirconium  $\text{ZrO}_2$**

Zirconium (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [2,52].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80.45^\circ$ . Sa température de fusion est de 2700 °C.



**Figure III.4:** Oxyde de Zirconium

### III.3.2. Agitation en milieu alcoolique

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de  $\pm 0,0001$  gr. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence l'éthanol ( $T_{eb} = 56,05^{\circ}\text{C}$ ).

Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

### III.3.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $100^{\circ}\text{C}$  pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation d'alcool. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.



**Figure III.5:** Etuve

### III.3.4. Broyage

On a fait le broyage à l'aide d'un mortier en verre pendant 4 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.

### II.3.5. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique [48]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

La calcination a été faite à l'aide d'un four (Figure II.6) de la marque «Heraeus». après la calcination le produit obtenu a été de PZT broyée.



**Figure III.6:** Four

### III.3.6. Mise en forme

Pour préparer les pastilles. La poudre a été comprimée à l'aide d'une presse hydrostatique de type «Specac» (figure III.7). Les pastilles obtenues ont été réalisées par un moule de 11mm de diamètre et 1.5mm d'épaisseur où la pression utilisée est de 3.5 tonnes/cm<sup>2</sup>.

La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage [48,49].



**Figure III.7:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

### III.3.7. Frittage des échantillons compactés

Le but du frittage dans ce travail est rendre les échantillons rigide pour les utiliser dans le montage de mesure de la résistance électrique et la conductivité (l'autre propriété ne sont pas pris en considération comme la densité – effet des pertes massique - les propriétés piézoélectrique et diélectrique.

## III.4. Caractérisations des échantillons

### III.4.1. Diffraction des rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline.

#### III.4.1.1. Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [2,50,51].

Quand l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre

fournie une série de couples  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance inter réticulaire [2,52] par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin \theta)$$

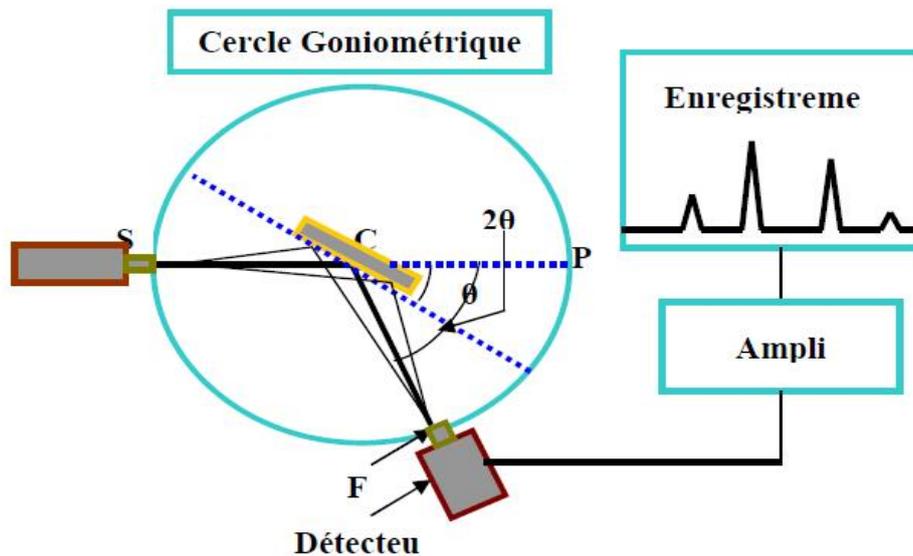
$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$ : Nombre entier.

$\theta$ : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : Distance entre les plans inter réticulaire (hkl) du réseau cristallin.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ . Le principe de diffraction est représenté sur la (figure III. 8) Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER) en collaboration avec le laboratoire de chimie appliquée de l'université de BISKRA, utilisant les radiations  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ ).



**Figure III.8:** Principe du diffractomètre à poudre [2].

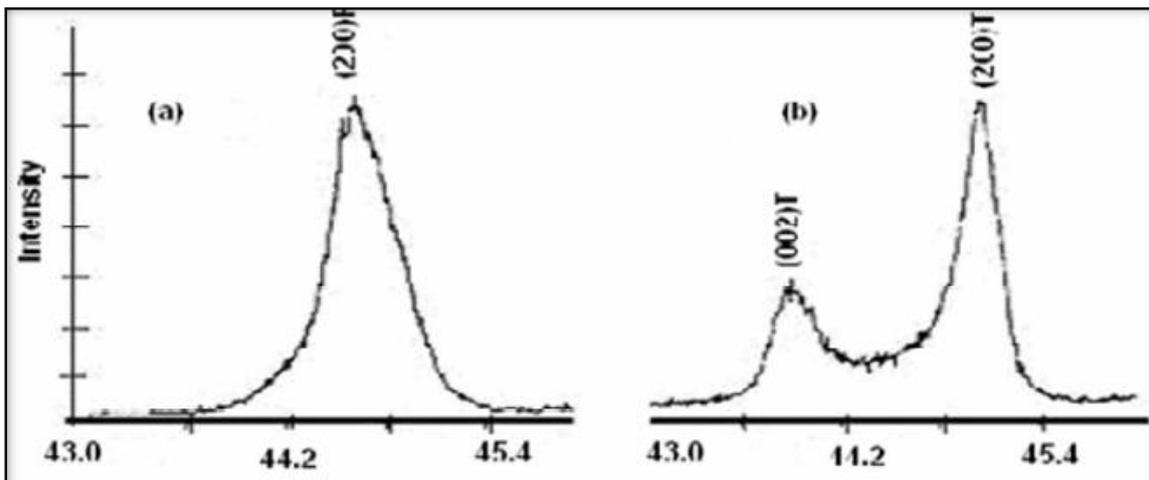
#### III.4.1.2. Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

La technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions).

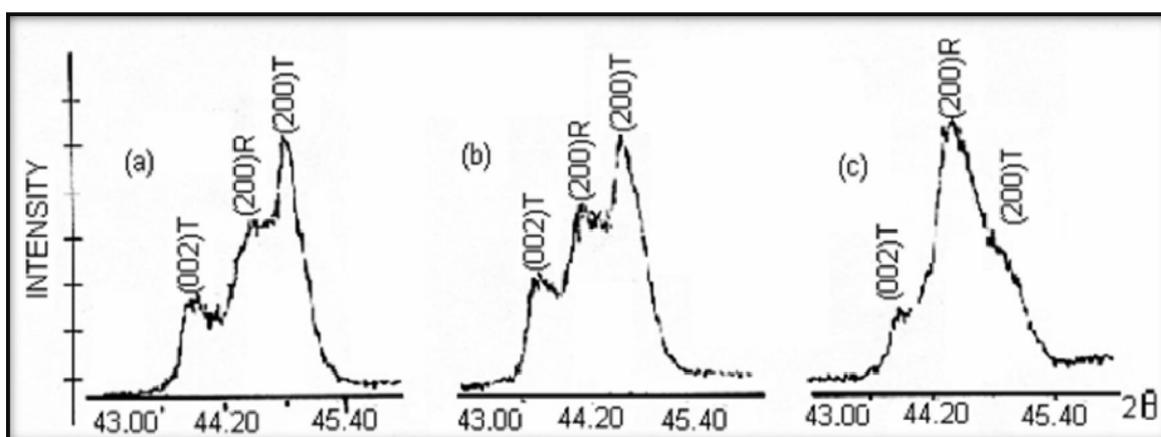
### III.4.1.3. Spectres typiques de PZT (DRX)

La figure (III.9) montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $\text{PbTiO}_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $\text{PbZrO}_3$ . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé (Figure III.9.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure III.9.b) [53].



**Figure III.9:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T) [53].

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon la (Figure III.10) [53].



**Figure III.10:** Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale + Rhomboédrique (T+R) [53].

## III.4.2. Caractérisations électriques

### III.4.2.1. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )

La résistivité de nos échantillons est calculée à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre, four, thermocouple, thermomètre, porte échantillon).

La résistance du matériau ( $R_x$ ) de la solution solide de type PZT dopé est donnée par la relation suivante [21] :

Avec :

$$R_x = \rho \phi / s$$

$R_x$ : résistance du matériau (Ohm).

$\rho$ : résistivité du matériau (Ohm.cm).

$\phi$ : Diamètre de l'échantillon (cm).

$S$ : surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

Donc :

$$\rho = R_x S / \phi$$

On a :

- **1<sup>er</sup> cas** : PZT non dopé.

$R_x$  : (dans le tableau IV.5)

$\phi$ : 1.2 cm= 12 mm

$r$  = 6 mm

$$S: \pi r^2 \quad \longrightarrow \quad S= 3.14 (6)^2$$

$$S= 113.09 \text{ mm}^2$$

- **2<sup>ème</sup> cas**: PZT dopé avec l'oxyde d'aluminium.

$R_x$  : (dans le tableau IV.5)

$\phi$ : 1.1cm= 11mm

$r$  = 5.5mm

$$S: \pi r^2 \quad \longrightarrow \quad S= 3.14 (5.5)^2$$

$$S = 95.03 \text{ mm}^2$$

*Quatrième chapitre:*

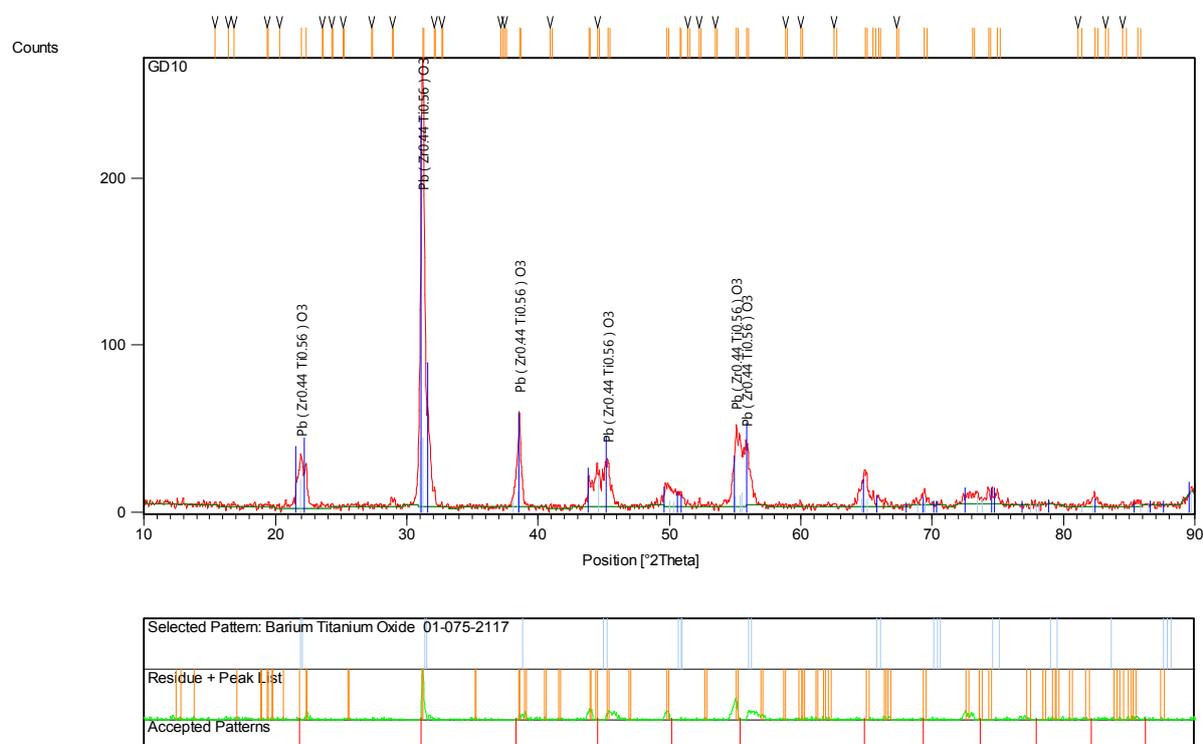
*Résultats*

*et discussion*

## IV. Résultats et discussion

### IV.1. Diffraction des rayons

Le résultat de diffraction des rayons X des échantillons de PZT dopé par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont calcinés à la température de  $800^\circ\text{C}$  est illustrés dans la (figures IV). La diffractogramme montre qu'il ya une orientation préférentielle suivant le plan (hkl) (002) situé à l'angle de diffraction  $2\Theta=31.5^\circ$ . On note aussi la présence d'une microstructure monophasique qui est  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ . Et d'après les spectres typiques et la fiche JCPDS (joint comitée of powder diffraction standards) montre la formation d'une phase tétragonale situé à  $2\Theta$  entre  $43^\circ$  et  $47^\circ$ . On observe aussi la présence d'un pic très petit situé à  $2\Theta=29^\circ$  ce pic montre la présence d'une phase de l'oxyde d'aluminium qui ajouté comme un dopant (petite quantité).



**Figure IV.1:** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé avec l'alumine

Les tableaux IV.1 et IV.2 montrent les phases les plus importantes apparues dans le diffractogramme précédant.

**Tableau IV.1:** Identification des phases apparues dans l'échantillon préparé (PZT)

$2\theta$	Intensité pic	Produit
22.2	41.86	Pb ( Zr <sub>0.44</sub> Ti <sub>0.56</sub> ) O <sub>3</sub>
31	265.12	
38.5	58.14	
45	51.16	
55.5	53.48	
56	55.81	

**Tableau IV.2:** Identification de la phase présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typique

Interval	Intensité	Phase
21-22	41.86	Tetragonale
43 - 45.5	51.16	
52-54	53.48	

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pert Highscore et Celref (ou X powder). le (tableau IV.4) montre les paramètres cristallins de notre échantillon PZT après calcination à la température de 800°C.

**Tableau IV.3:** Paramètre cristallins réels de maille d'après la fiche JCPDS:

Type de phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)
Tetragonal	4,0172	4,0172	4,1391	90	90	90

**Tableau IV.4:** Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PZT.

Type de phase	Les paramètres cristallins corrigés						density (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de cellule (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Z
Tetragonal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	8	65.70	1
	3.9976	3.9976	4.1114	90	90	90			

D'après la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). On a identifié le aussi le volume de la maille de cet échantillon est Volume de la maille (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>) :65.70

## IV.2. propriétés électriques

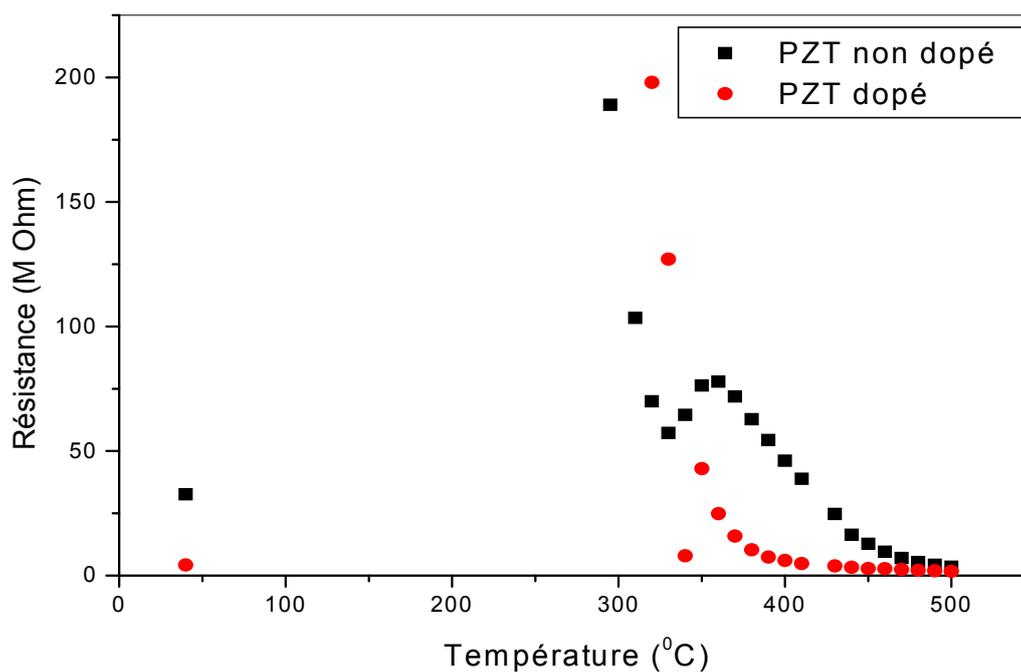
### ➤ Résistance

Le tableau IV.5. Montrent les résultats de la résistance électrique en fonction de la température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

**Tableau IV.5:** Variation de résistance électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

Température (T °C)	Résistance (M Ohm)	
	PZT non dopé	PZT dopé
295	189	-
310	103.4	-
320	69.9	198
330	57.2	127
340	64.5	72.9
350	76.3	42.9
360	77.8	24.8
370	71.9	15.8
380	62.7	10.3
390	54.4	7.4
400	46.1	6
410	38.8	4.8
420	32.6	4.2
430	24.7	3.8
440	16.3	3.3
450	12.7	2.8
460	9.5	2.7
470	7	2.4
480	5.4	2.1
490	4.3	1.9
500	3.5	1.7

La figure IV.2 montre la variation de la résistance électrique de l'échantillon PZT dopé par  $Al_2O_3$  et non dopé en fonction de la température du chauffage. Les résultats obtenus montrent clairement que la résistance électrique de l'échantillon PZT dopé par l'oxyde de l'aluminium diminue d'une façon remarquable par rapport aux valeurs de la résistance électrique de PZT non dopé, ce qui permet de dire que l'incorporation d' $Al_2O_3$  dans le matériau PZT améliore la conductivité électrique par ce que la résistance électrique est inversement proportionnelle avec la conductivité électrique.



**Figure IV.2:** Variation de résistance électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine

### ➤ Résistivité

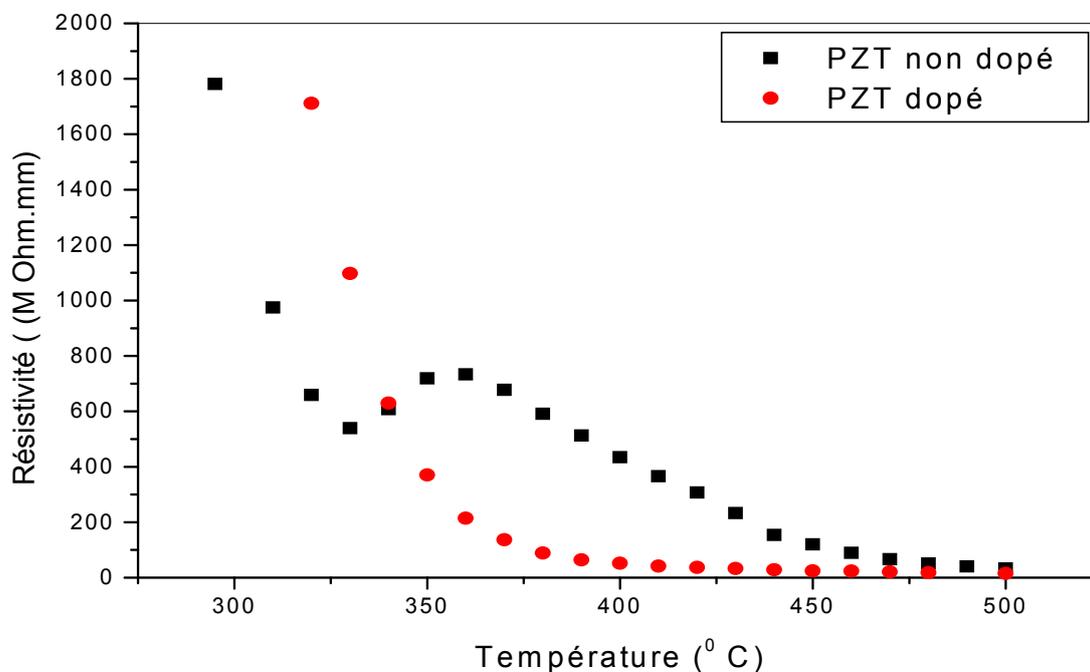
Le tableau IV.6. Montrent les résultats de la résistivité électrique en fonction de la température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

**Tableau IV.6:** Variation de résistivité électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

Température (T °C)	Résistivité (M Ohm.mm)	
	Non dopé	Dopé
295	1781.16	-
310	974.45	-
320	658.74	1711.62
330	539.06	1097.16
340	607.85	629.78
350	719.06	370.61
360	733.20	214.25
370	677.59	136.49
380	590.89	88.98
390	512.67	63.93
400	434.45	51.83
410	365.65	41.47
420	307.23	36.83
430	232.78	32.83
440	153.61	28.51
450	119.69	24.18
460	89.53	23.33
470	65.97	20.73
480	50.89	18.14
490	40.52	16.41
500	32.98	14.69

La figure IV.3 montre la variation de la résistivité électrique de l'échantillon PZT dopé par  $Al_2O_3$  et non dopé en fonction de la température du chauffage. Les résultats obtenus montrent clairement que la résistance électrique de l'échantillon PZT dopé par l'oxyde de l'aluminium diminue avec l'augmentation de la température de chauffage dans les deux échantillons soit l'échantillons dopé ou non dopé, ce qui explique par l'augmentation de la conductivité électrique lorsqu'on provoque le matériau PZT thermiquement et lorsque on compare les valeurs de résistivité électrique de l'échantillon PZT dopé par  $Al_2O_3$  et ceux qui

non dopé on trouve que il ya une augmentation très marquée sur le comportement électrique de PZT dopé donc on peut dire que la présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la matrice de PZT favorise la conductivité électrique de PZT.



**Figure IV.3:** Variation de résistivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

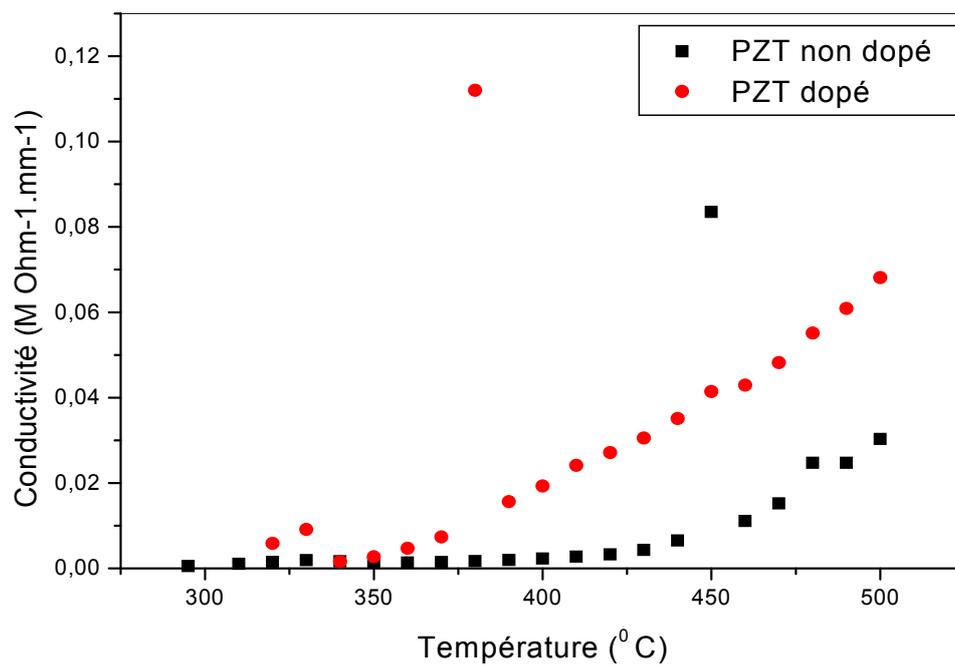
### ➤ Conductivité

La conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité. Le tableau IV.7 illustre la Variation de conductivité électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

**Tableau IV.7:** Variation de conductivité électrique et les températures de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine.

Température (T °C)	Conductivité (M Ohm <sup>-1</sup> )	
	Non dopé	Dopé
295	0.00056	-
310	0.00103	-
320	0.00152	0.000584
330	0.0019	0.00911
340	0.00164	0.00158
350	0.00139	0.00269
360	0.00136	0.00467
370	0.00147	0.00733
380	0.00169	0.112
390	0.00195	0.0156
400	0.00230	0.0193
410	0.00273	0.0241
420	0.00325	0.0271
430	0.00429	0.0305
440	0.00650	0.0351
450	0.0835	0.0414
460	0.0111	0.0429
470	0.0152	0.0482
480	0.0247	0.0551
490	0.0247	0.0609
500	0.0303	0.0681

Les résultats de la conductivité électrique de PZT dopé et non dopé eu dopé en fonction de la température de chauffage sont présentes dans la (figure IV.4). Ces résultats confirme les résultats précédents par ce que on constate que la conductivité de l'échantillon PZT dopé par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est augmente par rapport au celle de l'échantillon PZT non dopé ou on peut dire que l'addition de l'aluminium sous forme d'oxyde dans la matrice de PZT amélioré la conductivité électrique de ce matériau qui se est considéré comme un matériau semi conducteur mais la présence d'un dopant comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendre se matériau conducteur.



**Figure IV.4:** Variation de conductivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé avec l'alumine

*Conclusion  
générale*

## **Conclusion générale**

Au cours de ce mémoire, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse d'un nouveau matériau de type céramique à base de PZT selon la formule  $(\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3)$ . Ce dernier est considéré comme un matériau semi-conducteur. Pour améliorer la conductivité électrique de ce type de céramique on a additionné un dopant qui est l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) selon la formule  $(\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.5}, \text{Al}_{0.02})\text{O}_3)$ .

Cette étude traite donc, deux parties principales :

La première partie concerne la synthèse un nouveau matériau de type céramique piézoélectrique à base de PZT non dopé et PZT dopé par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous forme poudre). Les caractéristiques structurales ont été analysées à l'aide d'un DRX.

La deuxième partie on a étudié le comportement électrique (mesure de la résistance électrique, la conductivité et la résistivité électrique) et on a comparé les résultats obtenus.

Les résultats obtenus permet de conclure que:

- Les résultats de diffraction des rayons X montrent clairement la formation de PZT (on a comparé les résultats obtenus par les spectres typiques) où ce matériau est une céramique sa structure est tétragonale.
- Les mesures de la résistance électrique, la résistivité électrique et la conductivité électrique de notre matériau PZT préparé sans dopant et l'autre qui a été dopé par l'oxyde de l'aluminium montre d'une façon très claire que le chauffage de matériau PZT améliore la conductivité électrique et cette dernière a une augmentation très marqué avec l'incorporation d'un dopant à base de métal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Donc on peut dire qu'on peut rendre le matériau semi-conducteur la céramique un matériau conducteur par l'addition d'un dopant à base de métal.

*Référence*

## Référence

- [1] **D. Galayko** ; [en ligne] ; disponible sur le site : [http://www.soc.lip6.fr-galaykolec\\_infopolyspoly\\_cours7.PDF](http://www.soc.lip6.fr-galaykolec_infopolyspoly_cours7.PDF) ; (date de consultation 20/04/2015).
- [2] **F. Kahoul** ; «Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morpho tropique (FMP)» ; thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra Algérie ; (2013).
- [3] [en ligne] ; disponible sur le site : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>; (date de consultation 02/03/2015).
- [4] **N. B. Benabdallâh** ; «Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et Si Ge» ; thèse de Magistère ; Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen Algérie ; (2006).
- [5] **A. Beiser** ; « Physique Appliquée : Cours et Problèmes. McGrawHill, série Schaum ».
- [6] [en ligne] ; disponible sur le site : <http://dduk.free.fr/Repository/Articles/SemiCond>, (date de consultation: 15/02/2015)
- [7] [en ligne] ; disponible sur le site : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage\\_%28semi-conducteur%29](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_%28semi-conducteur%29); (date de consultation 03/02/015).
- [8] **K. Hanani** ; « coexistences de la phase tétragonale et la phase rhomboédrique à la frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système  $\text{XPbZrO}_3\text{-YPbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  » ; thèse de magister ; Université Mohammed Khider de Biskra Algérie ; (2005).
- [9] **V. M. Ferreira, F. Azough, R. Free et J. L. Baptista**; «The effect of Crand La on  $\text{MgTiO}_3$  and  $\text{MgTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$  microwave dielectric ceramic»; (1997).
- [10] **E. R. Kipkoech et call**; «Structural study of  $\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$  dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction»; (2003).
- [11] **L. Zhou, P. M. Vilarinho et J. L. Baptista** ; «Solubility of Bismuth oxide in Barium Titanate»; (1999)

- [12] **K. D. Madal, L. Behera et K. Ismail**; «Electrical conduction and dielectric behavior of the  $Gd_{1-x}Ca_xCoO_3$  system synthesized by chemical route ( $x = 0.10, 0.20, 0.30$ ) »; (2003).
- [13] **N. J. Shaw**; «Densification and coarsening during solid-state sintering of ceramics – areview of the models»; (1989).
- [14] **A. Kherif** ; «Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_xCa_x[(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$ », Mémoire de Magistère, Université Mentouri de Constantine Algérie ; (2012).
- [15] **S. Kennour** ; «Synthèse par technique PAR sol-gel et caractérisation de compositions diélectriques de formulation  $(1-x)Na_0.5Bi_0.5TiO_3-xBaTiO_3$ », Mémoire de magistère Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou Algérie ; (2011).
- [16] **B. Jaff**; «Piezoelectric ceramics»; London; Academic Press ; (1971)
- [17] **E. Boucher**; "Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique" ; Thèse de doctorat ; Institut national des sciences appliquées de Lyon, France ; (2002).
- [18] **P. Curie et J. Curie** ; « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédres à faces inclinées »; C.R. Acad. Sci. Vol. 91; Paris; France (1880).
- [19] **L. Hamioui** ; «Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{+5}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage» ; Université Mohamed Khider Biskra Algérie ; (2013).
- [20] **J.H. Koh , S.J. Jeeng, M.S. Ha et J.S. Song** ;«Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $Pb(Mg,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$  multilayer ceramic actuators, Ceramics International»; (2004).
- [21] **R. Jaffe, S. Roth et S. Maullo**; «Piezoelectric properties of lead zirconate titanatesolid solution ceramics»; Journal of Apllied Physics, Vol. 25, (1954).

- [22] **M. E. Lines et A.M. Glassi**; «Principles and applications of ferroelectrics and related materials»; Clarendon Press; Oxford , (1977).
- [23] **K. Carl et K.H. Hartl**; «Electrical after effects in Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics, ferroelectrics»; (1978).
- [24] **H. Thomann et W. Wersing**; «Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters»; (1982).
- [25] **R. Bounoui**; thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).
- [26] **B. Guifard**; « Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Fluoré » ; Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (1999).
- [27] **M. Abba**; «Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: Pb<sub>1-y</sub> La<sub>y</sub> [Zr<sub>x</sub> Ti<sub>z</sub> (Mo<sub>1/3</sub> In<sub>2/3</sub>)<sub>1-(x+z)</sub>]<sub>1-y/4</sub> O<sub>3</sub>»; thèse de doctorat ;Université Mohamed Khider Biskra Algérie ; (2013).
- [28] **M. A. Benaissa**; «Analyse de la modélisation et le contrôle d'une pompe piézoélectrique»; Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie ; (2011).
- [29] **L. Petit** ; «Conception d'un micro-générateur pour l'alimentation électrique des microsystèmes » ; Rapport de DEA Instrumentation et Microélectronique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Strasbourg ; (2003).
- [30] **M. L. Sahli** ; « modélisation et contrôle de sante des matériaux composites hybrides à propriété adaptables » ;(2009).
- [31] **S. Poirel**; «l'effet piézo-électrique»; (17/03/2015).
- [32] **A. Susana, G. Ariel et S. Mauricio**; «étude de l'effet piézoélectrique» ; Olympiades de physique France ; (2013).
- [33] **A. Aydi** ; « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> (M =Ba,Ca) » ; thèse doctorat ; université de Limoges-France ; (2005).
- [34] **R. Guo, C-A. Wang et A. K. Yang**; «Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics»; (2011).

- [35] **G. Aliprandi**; « Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition Septima » ; Paris ; (1979).
- [36] **J. M. Haussonne**; « Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique »; presses polytechniques et universitaires Romandes ; (2002).
- [37] **R. Bouaziz**; «Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  »; Mémoire magister ; université Frères Mentouri-Constantine ; (2002).
- [38] **K. M. Ralls, T. H. Courtney et J. Wulff**; «Introduction to materials science and engineering»; Wiley, New York; (1976).
- [39] [en ligne]; disponible sur le site :[http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage\\_%28semi-conducteur%29](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_%28semi-conducteur%29) (date de consultation 08/02/0/015)
- [40] **M.Shuaib et D. A. Hall**; «Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics, Key. Engineering»; (2010).
- [41] **D. Berlincourt**; «Piezoelectric ceramics compositional development»; (1992).
- [42] **M. Azar** ; « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructures: Cas d'une alumine de transition », thèse de doctorat, Ecole doctorale : Matériaux de Lyon N° d'ordre 2009-ISAL-0065.
- [43] **M. M. Şovar** ; “Docteur de l'institut national polytechnique de Bucarest”, thèse de doctorat, École doctorale: Matériaux, Structure, Mécanique (2006).
- [44] **KH. Bendada et M. W.Boulakradche** ; “ Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds ”; Mémoire de master, Université Houari Boumediene (U.S.T.H.B) Algérie ; (2011).
- [45] [en ligne] ; disponible sur le site : <http://aluminium.hot.lu/alumine>,(date de consultation 14/02/2014).
- [46] [en ligne] ; disponible sur le site:  
<http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Alumine.HTML>, (date de consultation 02/04/014).
- [47] [en ligne] ; disponible sur le site : <http://www.microcertec.com/fiche-materiaux-fr-1-alumine-al2o3.html>, (date de consultation).

- [48] **H. Menasra**; « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  »; thèse de doctorat, université Mohamed khider - Biskra Algérie ; (2015) .
- [49] **J. M. Hassonne** ; « Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique »; French Edition (2002).
- [50] **B. Jaff, W. R. Cook, H. Jaffe**; «Piezoelectric Ceramics»; Academic press, London and New York; (1971).
- [51] **A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser et S. E. Bouaoud**; « Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction, Ceramics International», (1995).
- [52] **A. Boutarfaia et S. E. Bouaoud** ; «Tetragonal and Rhombohedral Phase Co- Existence in the System:  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ , Ceramics International»; (1996).
- [53] **A. Sakri**; «Étude du système  $:(1-x) \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques» ; thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie ; (2015).