

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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 électrique d'un matériau composite  
dopé par l'oxyde de fer**

**Présenté par :**

**Bouaziz Mounira**

**Devant le jury composé de :**

**President : Dr A. Sakri**

**Encadreur : Dr C. Bouremel**

**Examineur : M<sup>me</sup> D. Smail**

**Promotion Juin 2016**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie tout d'abord le grand puissant Dieu qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon Encadreur : Docteur **Chérifa Bouremel** pour m'avoir accepté, de me proposer ce sujet et m'orienter pour réaliser ce travail, pour son encadrement scientifique, sa grande disponibilité, son soutien et à la confiance qu'elle m'a manifesté tout au long de ce travail.*

*Je remercie particulièrement le président de jury **D<sup>r</sup> Adel Sakri**, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance, et Je tiens à remercier **M<sup>me</sup> Dalila Smail** pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice.*

*Je remercie aussi tous les responsables de notre département de génie des procédés.*

*Et Je n'oublie pas de remercier mes amies : Imen, Selma, Dïaa El Hak, Mounir, Jaber, Islem, Narimen, Houria, Laïla et tous mes amis et mes collègues.*

*Je remercie amplement : monsieur **Ibrahim Guesmi** le responsable de laboratoire de DRX et MEB,*

*Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

### Résumé

Au cours de ce travail, des échantillons de céramique piézoélectrique de type PZT dopé par 2, 4, 6, et 8% d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) ont été élaborées par voie solide pour le but d'améliorer les propriétés électrique du produit obtenu. La caractérisation structurale a été analysée par la diffraction de rayon X (DRX). Etude électrique a été suivi par les mesures de la résistance électrique des échantillons. Les résultats obtenus permettent de dire que le dopage du matériau de céramique piézoélectrique par l'oxyde de fer améliore leur conductivité électrique.

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

### ملخص

خلال هذا العمل، قمنا بتحضير مادة من نوع سيراميك كهرو ضغطي PZT بإضافة 2، 4، 6 و 8 % من أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) بالطريقة الصلبة بهدف تحسين الناقلية الكهربائية لهذا المركب. قمنا باستعمال الأشعة السينية (DRX) لدراسة الخصائص الهيكلية، كما قمنا بدراسة الخصائص الكهربائية عن طريق قياس المقاومة الكهربائية للعينات، حيث أظهرت النتائج أن إضافة أكسيد الحديد لهذا السيراميك يحسن ناقلية الكهربائية.

**الكلمات مفتاحية:** تحضير، سيراميك كهروضغطي، الخصائص الكهربائية، DRX.

## Sommaire

Remerciement	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Introduction générale	01
Références	02

### Chapitre I : Généralités sur les matériaux semi-conducteurs

I. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs.	03
I.1. Introduction	03
I.2. Conductivité des matériaux	03
I.2.2. Théorie des Bandes d'énergie	03
I.3. Matériaux semi-conducteurs	04
I.3.1. Définition	05
I.3.2. Gap direct ou indirect	05
I.3.3. Types des semi-conducteurs	05
I.3.3.1. Semi-conducteur intrinsèque	06
I.3.3.2. Semi-conducteur extrinsèque	06
I.3.4. Dopage	06
I.3.4.1. Définition	06
I.3.4.2. Types de dopage	06
A. Dopage de type N	06
B. Dopage de type P	07
I.3.5. Quelques méthodes de dopage	08
I.3.5.1. Dopage par diffusion	08
I.3.5.2. Implantation ionique	09
I.4. Matériaux diélectrique	09
I.4.1. Définition	09
I.4.2. Propriétés diélectriques	09
I.4.2.1. Rigidité diélectrique	09

## Sommaire

---

I.4.2.2. Résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique	09
I.4.2.3. Constante diélectrique	10
I.4.2.4. Pertes diélectriques	10
Références	11
<b>Chapitre II : Généralités sur les matériaux piézoélectriques</b>	
II. Généralités sur les matériaux piézoélectriques	13
II.1. Introduction	13
II.2. Céramique	13
II.2.1. Définition	13
II.3. Matériaux piézoélectriques	14
II.3.1. Définition de la piézoélectricité	14
II.3.2. Matériaux pyroélectriques	14
II.3.3. Matériaux ferroélectriques	14
II.3.4. Quelques matériaux piézoélectriques	15
II.3.4.1. Polymères	15
II.3.4.2. Cristaux	15
II.3.4.3. Céramiques piézoélectriques	16
II.4. Céramiques piézoélectriques de type PZT	16
II.4.1. Définition	16
II.4.2. Structure de la maille pérovskite	16
II.4.3. Diagramme de phase de PZT	18
II.5. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	19
II.6. Application des matériaux piézoélectriques	21
II.7. Avantages et les inconvénients des céramiques PZT	21
III.8. Oxyde de fer	22
III.8.1. Définition	22
III.8.2. Quelques propriétés de l'oxyde de fer	22
III.8.3. Applications de l'oxyde de fer	23
Références	24

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation de PZT dopé

III. Synthèse et caractérisation de PZT dopé	26
III.1. Introduction	26
III.2. Matière première	26
III.2.1. Oxyde de Plomb PbO	26
III.2.2. Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>	27
III.2.3. Oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub>	27
III.3. Préparation des échantillons	28
III.4. Etapes du procédé voie solide	28
III.4.1. Mélange	29
III.4.2. Etuvage	30
III.4.3. Broyage	30
III.4.4. Mise en forme	30
III.4.5. Calcination	31
III.5. Caractérisation des échantillons	31
III.5.1. Caractérisation structurale par DRX	31
III.5.1.1. Spectres typiques de PZT (DRX)	32
III.5.2. Caractérisations électriques	33
III.5.2.1. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )	33
Références	35

### Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions	36
IV.1. Diffraction des rayons X	36
IV.2. Propriétés électriques	39
Conclusion générale	46

### Liste des figures

**Figure I.1 :** Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie.

**Figure I.2 :** **a.** Semi-conducteurs à gap direct **b.** Semi-conducteurs à gap indirect.

**Figure I.3 :** Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de phosphore, dopage donneur de type N (a.  $T=0K$ , b.  $T \neq 0K$ ).

**Figure I.4 :** Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de Bore, dopage accepteur de type P (a- $T=0K$ , b-  $T \neq 0K$ ).

**Figure II.1 :** Exemple de Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores.

**Figure II.2 :** Schématisation de l'effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite) sur un barreau muni d'électrodes.

**Figure II.3 :** Classement des classes cristallines selon leurs propriétés.

**Figure II.4 :** Structure de quartz.

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

**Figure II.6 :** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

**Figure II.7 :** Diagramme de phase du  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , la région grise est la phase morphotrope.

**Figure II.8 :** Phases possibles de la structure PZT.

**Figure II.9 :** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs

**Figure III.1 :** Oxyde de Plomb.

**Figure III.2 :** Dioxyde de titane.

**Figure III.3 :** Oxyde de Zirconium.

**Figure III.4 :** Différentes étapes de préparation des échantillons par voie solide.

**Figure III.5 :** Etuve.

**Figure III.6 :** Mortier.

**Figure III.7 :** Four.

**Figure III.8 :** Diffraction rayon X.

**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 + Rhomboédrique(T+R).

**Figure IV.1 :** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé par 2% d'oxyde de fer.

**Figure IV.2 :** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé par 4% d'oxyde de fer.

## Liste des figures

---

**Figure IV.3 :** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé par 6% d'oxyde de fer.

**Figure IV.4 :** Diffractogramme des rayons X de PZT dopé par 8% d'oxyde de fer.

**Figure IV.5 :** Paramètre de maille « a » en fonction du taux de dopage.

**Figure IV.6 :** Variation de la résistance électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et PZT dopé par l'oxyde de fer.

**Figure IV.7 :** Variation de la résistivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et PZT dopé par l'oxyde de fer.

**Figure IV.8 :** Variation de la conductivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et PZT dopé par l'oxyde de fer.



### Liste des tableaux

**Tableau II.1 :** Applications des matériaux piézoélectriques.

**Tableau II.2 :** Quelques propriétés de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

**Tableau III.1 :** Caractéristiques des produits de départ.

**Tableau III.2 :** Les échantillons préparés.

**Tableau III.3 :** Diamètres et surfaces des échantillons de PZT non dopé et dopé.

**Tableau IV.1 :** Identification des phases apparues dans les échantillons préparés et dopés par l'oxyde de fer.

**Tableau IV.2:** Paramètres cristallins des échantillons du PZT dopé par l'oxyde de fer selon la fiche JPCD.

**Tableau IV.3:** Paramètres cristallins corrigés des échantillons du PZT dopé par l'oxyde de fer.

**Tableau IV.4:** Variation de la résistance électrique des échantillons de PZT non dopé et dopé par l'oxyde de fer en fonction de la température de chauffage.

**Tableau IV.5:** Variation de la résistivité électrique des échantillons de PZT non dopé et dopé par l'oxyde de fer en fonction de la température de chauffage.

**Tableau IV.6:** Variation de la conductivité électrique des échantillons de PZT non dopé et dopé par l'oxyde de fer en fonction de la température de chauffage.

# **Introduction générale**

### Introduction générale

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle [1]. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans l'industrie. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunication, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers...etc [2].

On distingue plusieurs classifications des matériaux semi-conducteurs. Les céramiques qui jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [3].

Les zircono-titanates de plomb dits PZT, de structure pérovskite  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ , font partie des céramiques ferroélectriques. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézo-électriques, ce qui explique leur rôle important dans le domaine de matériaux adaptatifs. Ces céramiques sont de loin les plus étudiés. Il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions (dopage) appropriées. Ils sont utilisés dans de très nombreuses applications comme les générateurs d'impulsion, les transducteurs ultrasonores, les capteurs, les actionneurs, les dispositifs de positionnement ou les moteurs piézoélectriques [4].

L'objectif de ce travail est consisté à élaborer un matériau piézoélectrique de type PZT dopé par l'oxyde de fer. Le produit de PZT obtenu est préparé par voie solide. Effet de dopage sur le matériau synthétisé a été suivi par : une analyse structurale par diffraction des rayons X et une étude électrique (mesure de la résistivité et la conductivité).

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

- Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs.
- Chapitre II : Aperçu sur les matériaux piézoélectrique et le dopage de PZT.
- Chapitre III : Présentation des techniques expérimentales de la synthèse de PZT dopé.
- Chapitre IV : Présentation des résultats et discussions.

En fin : Une conclusion générale.

# Références

## Références

- [1] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{[http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Grain\\_OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_1.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html)} (date: 12/05/2016, heure 21 :16)
- [2] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{<http://www.universalis.fr/encyclopedie/semiconducteurs/>} (date:12/05/2016, heure : 23 :40)
- [3] **H. Nzouat**, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Cuivre », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).
- [4] **F. Kahoul**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) », thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2013).

**Chapitre I :**  
**Généralités sur les matériaux**  
**semi-conducteurs**

## I. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs

### I.1. Introduction

Le succès industriel des dispositifs à semi-conducteurs est en grande partie dû aux technologies de pointe qui ont été développées pour leur préparation. Les semi-conducteurs ont pris une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques utilisés dans les systèmes informatiques, la télécommunication, la télévision, les voitures et les appareils électroménagers...etc [1].

### I.2. Conductivité des matériaux

#### I.2.1. Définition

Les matériaux ayant les plus faibles résistivités à température ambiante typiquement inférieur à  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , sont les matériaux (cuivre, or, argent, aluminium...). La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres, dont la concentration diffère pour un métal à l'autre quelle que soit sa pureté. Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissante avec la température) des atomes du métal.

Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  sont considéré comme isolant : c'est le cas pour le verre, le mica, la silice le carbone. L'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de trous) qui peuvent participer à la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température. Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs (SC) dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs.

Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit « intrinsèque », soit dopé par des impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) auquel cas il est dit « extrinsèque ». Si on prend, par exemple, du Silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour  $10^5$  atomes de Silicium, sa résistivité passe de  $10^8$  à environ  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [2].

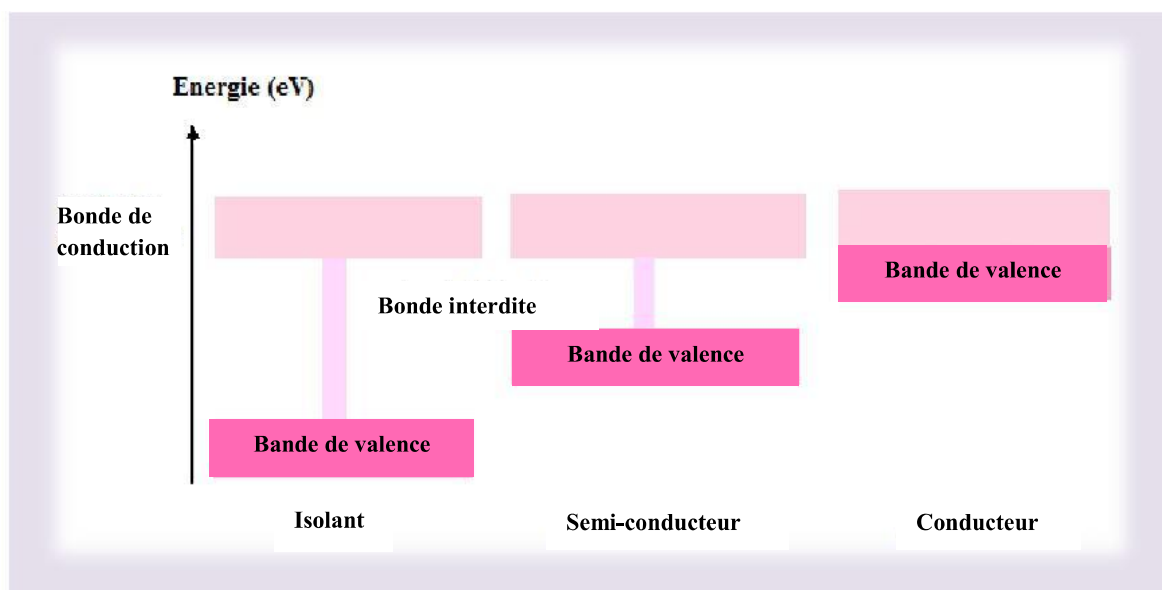
#### I.2.2. Théorie des Bandes d'énergie

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme

« bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites. Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, on distingue deux bandes d'énergie permises :

1. La dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence ».
2. La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction ».

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide [3].



**Figure I.1:** Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie [3].

Du point de vue électronique, un semi-conducteur ou un isolant se distingue d'un métal par sa structure de bande (figure I.1) :

- Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0°K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide.

Les deux bandes d'énergie sont séparées par une "bande interdite" dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction. Lorsque la température augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction.



Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse en effet quelques eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique [3].

### I.3. Matériaux semi-conducteurs

#### I.3.1. Définition

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 [4].

#### I.3.2. Gap direct ou indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. On distingue deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$ , et les semi-conducteurs pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$ , les premiers sont dits à gap indirect et les seconds sont dits à gap direct. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques[5].

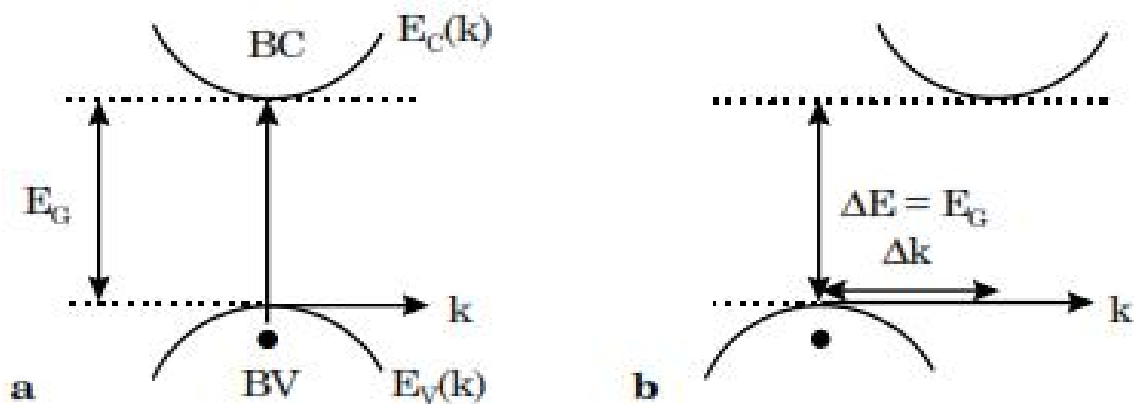


Figure I.2: a. Semi-conducteurs à gap direct b. Semi-conducteurs à gap indirect[3].

### **I.3.3. Types des semi-conducteurs**

#### **I.3.3.1. Semi-conducteur intrinsèque**

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur. Il n'a pas été dopé et son comportement électrique ne dépend que de la structure électrique du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défaut structural ou impureté chimique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur. Les porteurs sont tous créés par génération thermique, c'est-à-dire en excitant des électrons dans la bande de conduction grâce à une hausse de la température. En conséquence, un nombre égal d'électrons et de trous est créé. A l'équilibre et au zéro absolu, la bande de valence est occupée complètement par les électrons (pas de trous) tandis que la bande de conduction est vide. Ces semi-conducteurs ne conduisent pas, ou très peu, le courant, excepté si on les porte à haute température [6].

#### **I.3.3.2. Semi-conducteur extrinsèque**

Les semi-conducteurs extrinsèques sont créés en ajoutant des atomes d'impuretés dans les matériaux intrinsèques. Heureusement, ajouter des impuretés dans un matériel peut être bénéfique aux performances du semi-conducteur. L'ajout des impuretés dans la substance avec l'intention de contrôler ses caractéristiques de fonctionnement est connu sous le nom de dopage, ce processus peut engendrer des changements des propriétés électriques [1].

### **I.3.4. Dopage**

#### **I.3.4.1. Définition**

Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés nommés impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques [7].

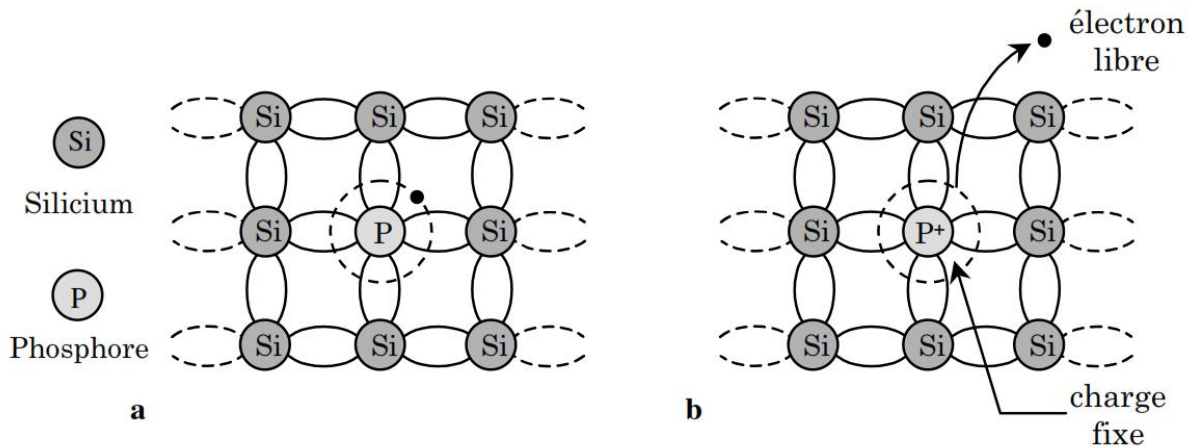
La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [8].

#### **I.3.4.2. Types de dopage**

##### **A. Dopage de type N**

Le dopage de type N consiste à augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur intrinsèque, pour ce faire[8], on introduit des impuretés de type

donneur. Ces impuretés ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur [7].



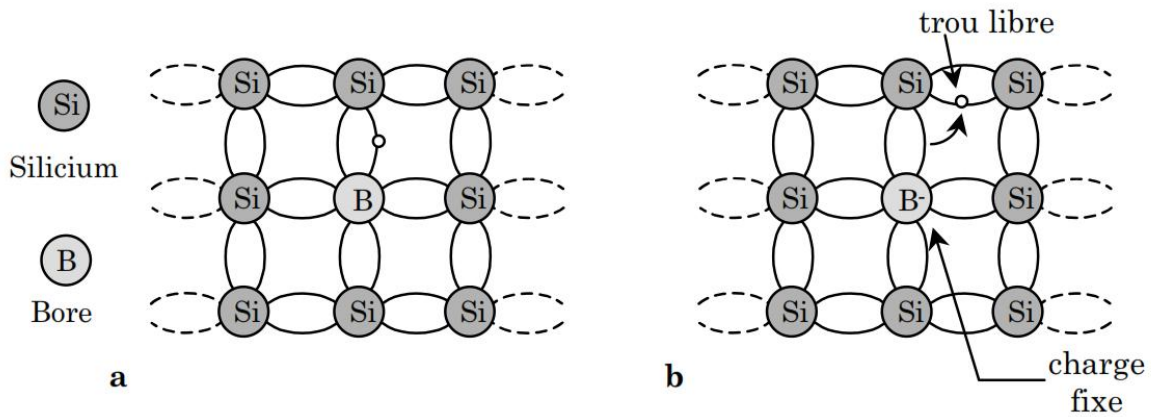
**Figure I.3 :** Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de phosphore, dopage donneur de type N (a.  $T=0K$ , b.  $T \neq 0K$ ) [2].

Dans le matériau de type-n, les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires[1]. Soit un semi-conducteur de la colonne IV (silicium) dopé par des atomes de la colonne V (phosphore). Dans le réseau, l'atome de phosphore remplace un atome de silicium et établit quatre liaisons de valence avec ses quatre voisins (figure I.3). Son cinquième électron périphérique se retrouve avec une énergie de liaison de l'ordre de quelques dizaines de MeV, il est localisé sur l'atome pentavalent uniquement aux très basses températures.

A la température ambiante, cet électron est libéré dans le réseau par agitation thermique et occupe un état dans la bande de conduction. Parallèlement, le phosphore a une charge positive excédentaire et devient un ion  $p^+$ . On dit que le phosphore dans le silicium est un atome donneur en raison du fait qu'il donne un électron de conduction dans le réseau[10].

## B. Dopage de type P

Le dopage de type P consiste à augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Pour ce faire [8], on introduit des impuretés de type accepteurs. Ces impuretés ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur [7].



**Figure I.4 :** Dopage d'un monocristal de silicium par un atome de Bore, dopage accepteur de type P (a.  $T=0K$ , b.  $T \neq 0K$ ) [2].

Les matériaux de type-p ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires[1]. Prenons un cristal de silicium dans lequel on a introduit des atomes trivalent (Bore).un atome trivalent possède trois électrons périphériques, il ne peut effectuer que trois liaisons avec trois atomes de silicium voisins (figure I.4). Le quatrième silicium n'est pas lié avec l'atome d'impureté, mais dès qu'une liaison de valence voisine se brise, libérant un électron, cet électron peut venir saturer la quatrième liaison, on obtient la création simultanée d'un trou. Les atomes trivalents sont des atomes accepteurs puisqu'ils captent les électrons de la bande de valence en créant des trous [9].

### I.3.5. Quelques méthodes de dopage

Les différentes méthodes de dopage utilisées peuvent être divisées en deux groupes: les méthodes basées sur la diffusion thermique et les méthodes utilisant le bombardement de la cible avec des atomes accélérés[10].

#### I.3.5.1. Dopage par diffusion

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

##### A. D'une 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, à partir du composé solide qui se sublime [11].

##### B. D'une source liquide :

On utilise un four, dans le quelle on injecte un gaz avec une solution dopante pour l'échantillon à doper avec la chaleur, le dopant a une énergie suffisante pour entrer dans l'échantillon à doper [9].

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau [11].

### **1.3.5.2. Implantation ionique**

L'implantation ionique est une technique de dopage sélectif de matériaux semi-conducteurs [10]. 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 une ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et donc plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristal du substrat que l'on dope. Ainsi, en contrôlant la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage [11].

## **I.4. Matériaux diélectriques**

### **I.3.1. Définition**

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique[12].

### **I.4.2. Propriétés diélectriques**

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons :

- Rigidité diélectrique.
- La résistivité électrique.
- Constante diélectrique.
- Pertes diélectrique [12].

#### **I.4.2.1. 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. 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[12].

#### **I.4.2.2. Résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique**

Généralement, les céramiques possèdent une résistivité très élevée. Elle peut diminuer sous l'effet du dopage, de la température,...etc.

- La conductibilité électrique n'est que l'inverse de la résistivité[13].

#### **I.4.2.3. Constante diélectrique**

Les propriétés diélectriques d'un matériau comportant des charges électriques déduisent des déplacements à courte distance de ces dernières sous l'effet d'un champ électrique, continue ou alternatif. Le déplacement de ces charges électriques a pour conséquence le stockage d'une quantité de l'électricité (d'une énergie électrique), le matériau est alors caractérisé par sa capacité. La constante diélectrique est souvent déterminée expérimentalement en mesurant la capacité d'un circuit électrique avec et sans le solide. Le rapport des deux capacités est la permittivité relative ou constante diélectrique du solide  $\epsilon_r$  :

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad (I.1)$$

$C$  : La capacité en Farads en présence du solide.

$C_0$ : La capacité en Farads en absence du solide [13].

#### **I.4.2.4. Pertes diélectriques**

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 [13].

# Références

## Références

- [1] **A. Bali**, « Etude comparative entre les cellules solaire de type  $p^+-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs$  et une autre de type  $n^+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs$  », mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2014).
- [2] **A. Chovet et P. Masson**, « Physique des semi-conducteurs », école polytechnique universitaire de Marseille, France (2005)
- [3] **S. Ait Ali Yahia**, « Elaboration et caractérisation de nanotubes de  $TiO_2$  », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie(2012).
- [4] **S. Djerou**, « Effet de la géométrie et du dopage sur la caractéristique du transistor BMFET à base 4H-SiC », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2012).
- [5] **H. Mathieu**, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », 5<sup>ème</sup> édition, France (2005).
- [6] **A. Slimani**, « Etude de la non stœchiométrie dans le système  $CeMO_2$  », mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2008).
- [7] **Z. Bouruidjel**, « Dispositif de réalisation de couches antireflets à base de  $TiO_2$  sur le Silicium monocristallin », mémoire de master, université de Tlemcen, Algérie (2011).
- [8] **K. Deigheeh**, « Fabrication et caractérisation électriques et piézoélectriques des céramiques piézoélectriques de la solution solide :  $Pb_{1-x}La_x[(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{0.975}(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$  », mémoire de magister, université de Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2009).
- [9] **B. Boittiaux**, « les composants semi-conducteurs », 2<sup>ème</sup> édition, France (1995).
- [10] **S. Abadli**, « Etude des propriétés technologiques des films de Si-LPCVD fortement dopés au bore : Modélisation de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED », Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2009).
- [11] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{[www.wikipédia.com](http://www.wikipédia.com)} , (date : 26/11/2015, heure : 20 :12).
- [12] **H. Rahali**, « Etude l'effet de zno sur la structure et sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide:  
 $Pb_{0.96} Ca_{0.02} Ba_{0.02} [(Zry, Ti_{1-y})_{0.94}(In_{1/3}. Ta_{2/3})_{0.03}(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.03}]O_3$  », mémoire de magister, université de Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2009).
- [13] **F. Bekiri**, « Effet de  $Nd_2O_3$  sur la structure et les propriétés diélectriques



et piézoélectriques de la solution solide :

$\text{Pb}_{(0.975-x)}\text{Nd}_x\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{(1-y)}, \text{Ti}_y)_{0.75}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$  », mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2009).

**Chapitre II :**  
**Généralités sur les matériaux**  
**piézoélectriques**

## II. Généralités sur les matériaux piézoélectriques

### II.1. Introduction

Les céramiques piézoélectriques se retrouvent aujourd'hui dans beaucoup d'appareils (transducteurs, capteurs, transformateurs, etc.). Depuis des dizaines d'années les composés utilisés dans ces dispositifs sont les céramiques PZT [1].

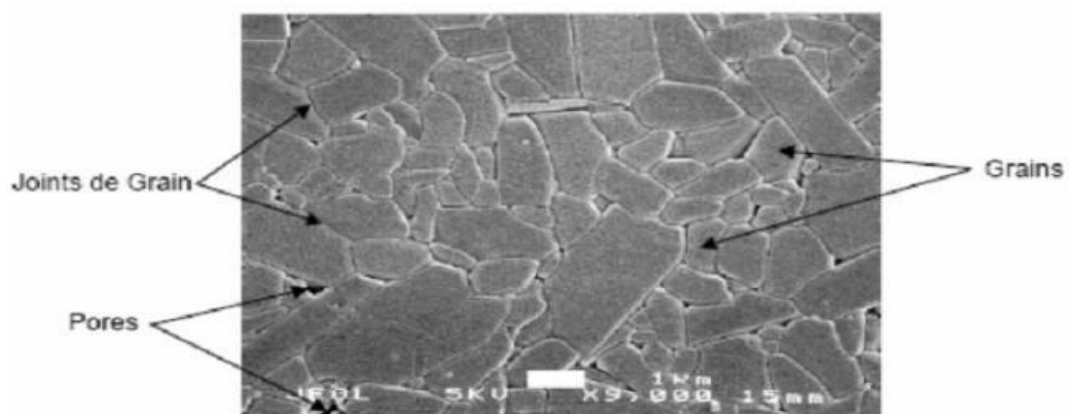
Ce chapitre comporte une synthèse bibliographique portant sur des notions théoriques fondamentales des matériaux piézoélectriques, en outre un bref aperçu est donné sur l'influence des dopants sur les propriétés de ces matériaux avec l'effet de quelques dopants [2].

### II.2. Céramique

#### II.2.1. Définition

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifié plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage).

La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme il est illustré dans la figure II.1 [3].



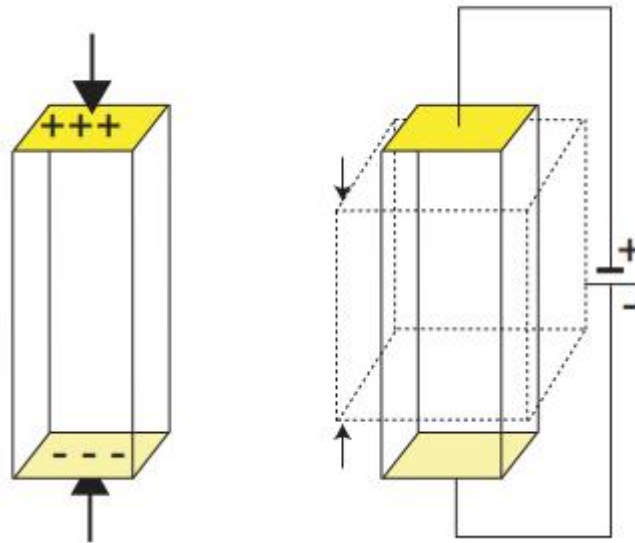
**Figure II.1:** Exemple de Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores [3].

## II.3. Matériaux piézoélectriques

### II.3.1. Définition de la Piézoélectricité

Piézoélectricité Contraction des mots grec piezein (pression) et elektron, la piézoélectricité est la capacité de certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique (et vice-versa). La piézoélectricité a été observée qualitativement pour la première fois par l'abbé René Just Haüy en 1817, mais on en attribue la découverte à Pierre et Jacques Curie qui ont été les premiers à en faire l'étude en 1880.

On distingue les effets piézoélectriques direct et inverse. L'effet direct est le phénomène d'apparition de charges électriques lorsqu'on soumet un matériau à une contrainte mécanique. Et l'effet inverse correspond à l'apparition d'une déformation mécanique du matériau lorsqu'on le soumet à un champ électrique (figure II.2) [4].



**Figure II.2:** Schématisation de l'effet piézoélectrique direct (à gauche) et inverse (à droite) sur un barreau muni d'électrodes [4].

### II.3.2. 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 [2,5,6].

### II.3.3. Matériaux ferroélectriques

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques [2,5] comme le montre la figure II.3, la direction de polarisation d'un cristal

ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorienter voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense [7].

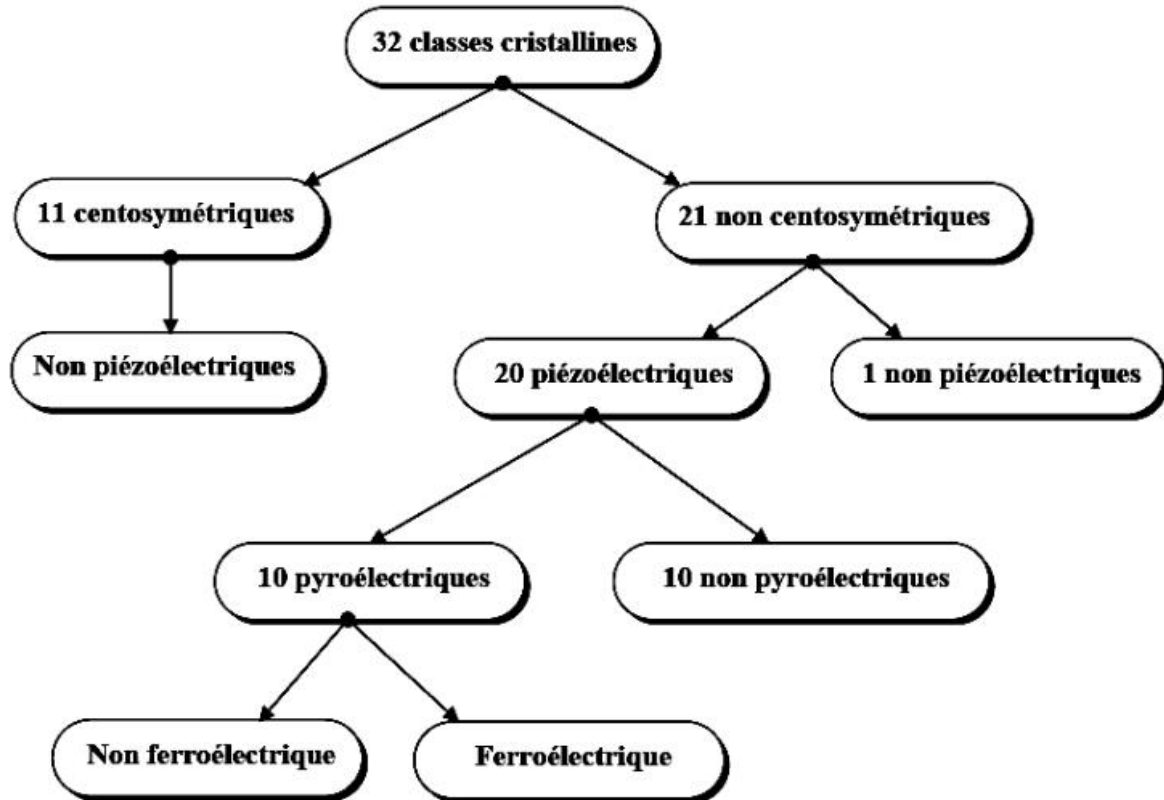


Figure II.3: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés [7].

### II.3.4. Quelques matériaux piézoélectriques

#### II.3.4.1. Polymères

Les polymères piézoélectriques Ces matériaux ont été découverts en 1969. Les films polymères piézoélectriques de type fluorure de polyvinylidène (PVDF) sont apparus sur le marché au début des années quatre-vingts. C'est une chaîne organique qui possède des caractéristiques piézoélectriques. Ces polymères sont très flexibles et peuvent subir de grandes déformations [8].

#### II.3.4.2. Cristaux

Le quartz et la tourmaline sont sans doute les cristaux naturels les mieux connus découverts respectivement par Matthias et Aurivillius en 1949. Ils ont des caractéristiques stables dans le temps, mais ils présentent des impédances acoustiques relativement élevées et des coefficients de couplage très faibles. Ainsi qu'il faut couper les cristaux le long de certaines directions cristallographiques, ce qui limite le nombre possible de figures géométriques. Il existe d'autres monocristaux synthétisés en laboratoire comme le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou le tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ ) qui affichent des valeurs

de coefficient plus élevées. Le coût élevé et la fragilité de ces cristaux expliquent qu'on ne les retrouve que très peu dans les produits actuels [9].



Figure II.4: Structure de quartz [5].

### II.3.4.3. Céramiques piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques sont apparues dans les années quarante. Par leurs coefficients piézoélectriques bien supérieurs à ceux des cristaux, elles ont permis un élargissement des applications du phénomène de piézoélectricité. Les céramiques piézoélectriques sont incontestablement les matériaux les mieux adaptés à l'heure actuelle [9].

## II.4. Céramiques piézoélectriques de type PZT

### II.4.1. Définition

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  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique). Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

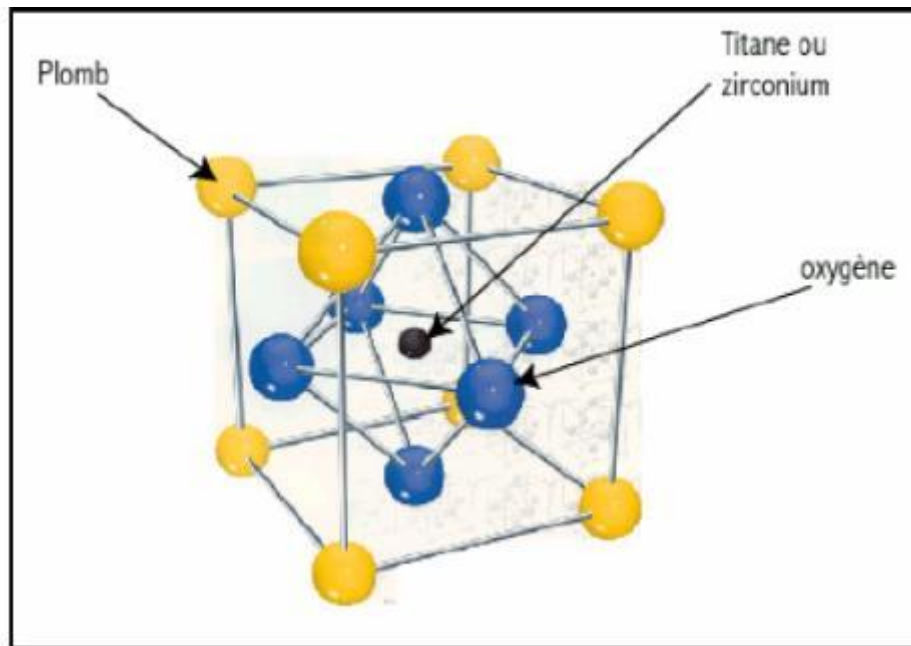
Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux.

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 [10].

### II.4.2. Structure de la maille pérovskite

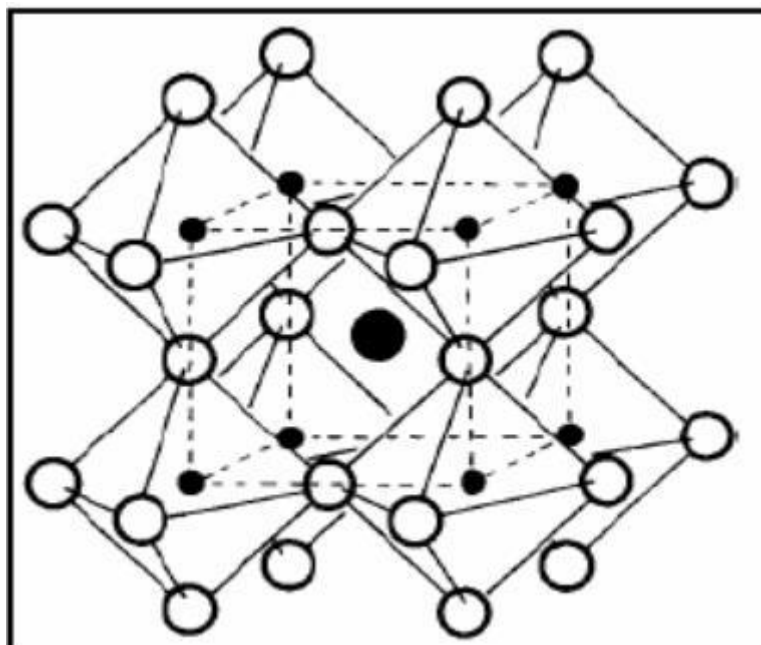
La structure de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène 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 (figure I.5), le cation A est  $Pb^{2+}$  de rayon 119 pm, le cation B est soit un ion  $Zr^{4+}$  (84 pm), soit un ion  $Ti^{4+}$  (61 pm) [11].



**Figure II.5:** Maille cubique de PZT [11].

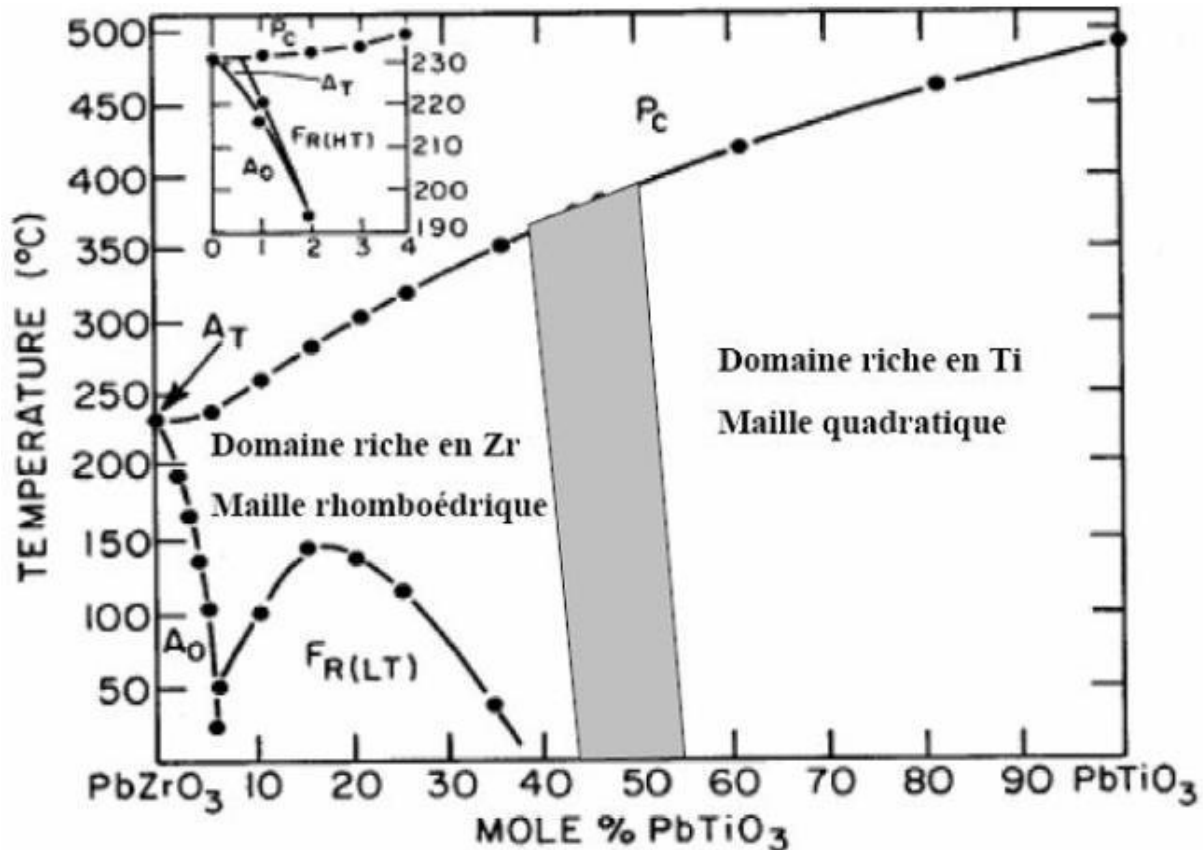
Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique [11].



**Figure II.6:** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres [11].

### II.4.3. Diagramme de phase de PZT

La (figure II.7) montre le diagramme binaire de phase du  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  proposé par Jaff en fonction de que le PZT cristallise quel que soit la composition, la ligne de température de curie  $T_c$ . La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti [5].



**Figure II.7:** Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x},\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , la région grise est la phase morphotrope [5].

Il peut classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté  $\langle x \rangle$  dans la formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x},\text{Ti}_x)\text{O}_3$  :

- $x > 0.55$  : 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 morphotrope, dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du **PZT** sont les meilleures.



Dans la région où  $Zr/Ti$  est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique [5].

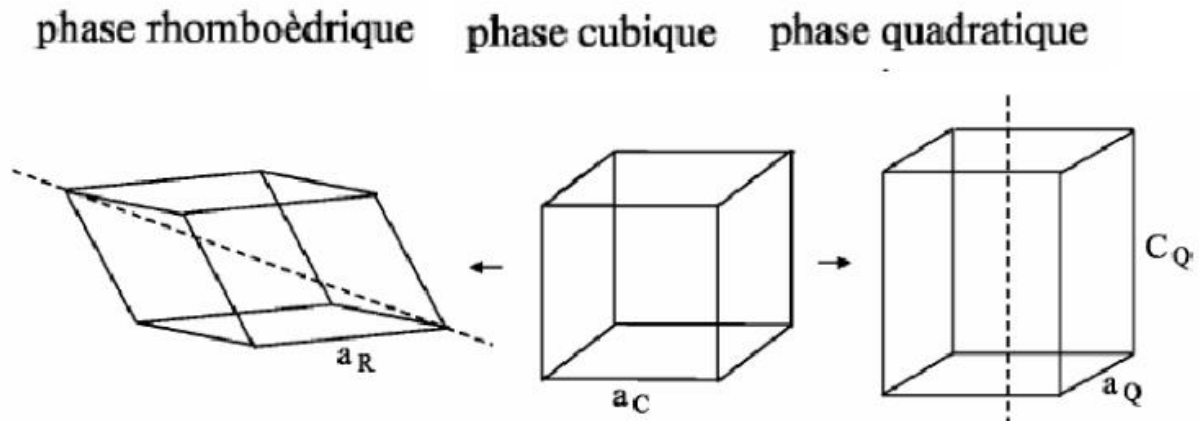


Figure II.8: Phases possibles de la structure PZT [5].

## II.5. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur formulation simple. Elle est généralement modifiée par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple ( $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ ) en site B. On parle alors de dopage du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories :

### ➤ Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopant isovalents)

Dans les PZT, une partie des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. C'est le cas par exemple de  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en site A et  $Ce^{4+}$  en site B de la pérovskite. Ces dopants provoquent une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante et une diminution du point de Curie.

### ➤ Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  en site B de la structure pérovskite. Ces dopants provoquent une augmentation :

- Du champ coercitif.
- Du facteur de qualité mécanique.

- De la conductivité.

Et une diminution :

- De la permittivité.

- Des pertes diélectriques.

- Des coefficients de couplage.

➤ **Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué inférieure (dopants donneurs)**

On peut citer  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B.

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- De la permittivité.

- Des pertes diélectriques.

- Des coefficients de couplage.

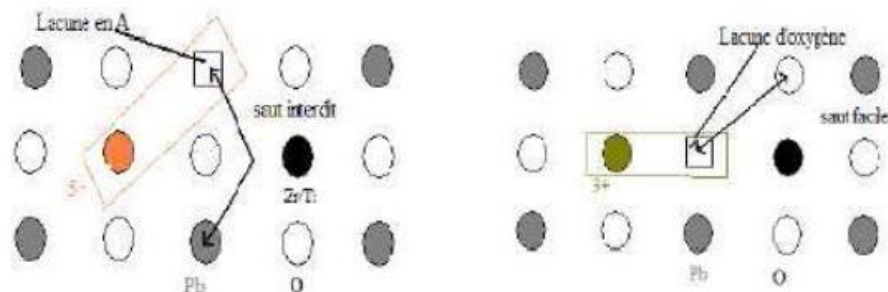
Et une diminution :

- Du champ coercitif.

- Du facteur de qualité mécanique.

- De la conductivité.

- Du point de Curie [12].



a) dopage donneur (matériaux doux)

b) dopage accepteur (matériaux durs)

**Figure II.9:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs [5].

### II.6. Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau II.1 en fonction de l'effet utilisé [13].

**Tableau II.1:** Applications des matériaux piézoélectriques [13].

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension: <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Allumage des explosifs</li> <li>➤ Allumage des gaz</li> </ul>	Traducteurs ultrasonores de puissance : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Perçages et soudage ultrasonore</li> </ul>	Traducteurs ultrasonores de faible puissance : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Contrôle non Destructif</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Briquets</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Nettoyage ultrasonore</li> <li>➤ Projecteur sonore</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Diagnostic médical</li> <li>➤ Lignes à retard</li> </ul>
Capteurs : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Microphones</li> <li>➤ hydrophones</li> <li>➤ Télécommandes</li> <li>➤ Accéléromètres</li> <li>➤ Jauges et dureté de contraintes</li> </ul>	Dispositifs de positionnement : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique</li> <li>➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs</li> </ul>	Filtres électromécaniques
		Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

### II.7. 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  $k$  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 [13].

## III.8. Oxyde de fer

### III.8.1. Définition

L'oxyde de fer (III) également appelé oxyde ferrique, est la composé chimique de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [14] Appartenant à la famille des oxydes résultant de la combinaison d'oxygène et de fer [15], dont la forme minérale est l'hématite. Il est l'un des trois oxydes principaux du fer, les deux autres étant [14] l'oxyde de fer(II)  $\text{FeO}$  (oxyde ferreux) et l'oxyde de fer (II,III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (oxyde magnétique) [15].

### III.8.2. Quelques propriétés de l'oxyde de fer

Le tableau II.2 illustre quelques propriétés chimiques, physiques et thermochimiques de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Tableau II.2: Quelques propriétés de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [14].

Propriétés	Valeurs	Symboles
<b>Propriétés chimiques</b>		
- Formule brute		$\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Masse molaire (g/mol)	159.688	M
<b>Propriétés physiques</b>		
- Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1565	$T_f$
- Solubilité dans l'eau	nulle	S
- Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	5240	$\rho$
<b>Thermochimie</b>		
- Enthalpie à $25^{\circ}\text{C}$ ( $\text{Kcal.mol}^{-1}$ )	-198.5	$\Delta_f H_{\text{solide}}$
- Chaleur spécifique à $25^{\circ}\text{C}$ ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )	103.9	$C_p$

### III.8.3. Applications de l'oxyde de fer

L'oxyde de fer a une utilisation très vaste dans les domaines industriels, parmi ses applications:

- L'oxyde de fer est utilisé comme pigment rouge-brun en peinture.
- Pour le polissage des miroirs [16].
- En imagerie médicale [14,17].
- Produits céramiques.
- Produits à base de ciment tels que les sols industriels, les blocs de béton, les briques [17].

# Références

## Références

- [1] [En ligne] disponible sur le site :  
{<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2003/millon/chapitre1.pdf>} (date : 05/02/2016, heure: 22 :30).
- [2] **A. Sakri**, « Etude du système  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}0.98\text{La}0.02(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques », thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).
- [3] **A. kharief**, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$  » mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2012).
- [4] **A. Parent**, « Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants » thèse de doctorat, Université de Paris, France (2008).
- [5] **F. Gadi**, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT- $\text{Al}_2\text{O}_3$  », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).
- [6] **I. Redjimi et R. Boulanouar**, « synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2013).
- [7] **M. Hamrit**, « procédés de synthèse et d'analyse structurale d'un matériau intelligent », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2013).
- [8] [En ligne] disponible sur le site :  
{<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00688340/document>} date :15/04/2016, heure : 14 :17).
- [9] [En ligne] disponible sur le site :  
{[http://www.memoireonline.com/01/12/5201/m\\_Conception-et-modelisation-d-un-capteur-acoustique10.html](http://www.memoireonline.com/01/12/5201/m_Conception-et-modelisation-d-un-capteur-acoustique10.html)} (date : 16/04/2016, heure : 23 :10).
- [10] **S. Basrou**, « Conception et caractérisation de microgénérateurs piézoélectriques pour microsystèmes, autonomes », Thèse de doctorat, université de Grenoble, France (2011).
- [11] **M. EL Kamla**, « Les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-z}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sr}_{2/3})\text{O}_3\text{-zPb}(\text{In}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  », mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2009).
- [12] **H. Fodil**, « Etude de la structure des défauts et des propriétés physiques des oxydes

- Sr Fe<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub> O<sub>3-δ</sub>Al,Ga) », mémoire de magister, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2011).
- [13] **H. Louanes**, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>,Ta<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub> effet du dopage », Thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2013).
- [14] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{[https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_fer\(III\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_fer(III))} (date : 05/05/2016, heure : 13 :24).
- [15] **F. TOURI**, « Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes », mémoire de magister, université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [16] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{[https://www.google.dz/?gws\\_rd=cr,ssl&ei=ybuhVKO3C5G8acyxgOgJ](https://www.google.dz/?gws_rd=cr,ssl&ei=ybuhVKO3C5G8acyxgOgJ)},(date: 05/05/2016, heure: 16 :00).
- [17] **[En ligne]** disponible sur le site :  
{<http://www.stoopen-meeus.com/files/cms/pig-soorten-fra/ok-bijlage-91---dragon-pigmenten-fr.pdf>} (date: 05/05/2016, heure: 15 :00).



**Chapitre III :**  
**Synthèse et caractérisation**  
**de PZT dopé**

### III. Synthèse et caractérisation de PZT dopé

#### III.1. Introduction

Les céramiques piézoélectriques sont généralement fabriquées par la voie solide qui est une technique de fabrication présentant l'avantage d'être simple, rapide, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse [1].

Ce chapitre a pour but de détailler les différentes étapes du procédé d'élaboration par voie solide des échantillons de PZT dopé par l'oxyde de fer selon la formule :



Les conditions de stabilité de la structure pérovskite (tolérance et électroneutralité) sont vérifiées.

#### III.2. Matière première

Les oxydes de base et le dopant sont des poudres commerciales, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits de départ.

Composés		Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
Matière de base	PbO	99	223.19
	ZrO <sub>2</sub>	99	123.22
	TiO <sub>2</sub>	99	83.996
Dopant	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	159.688

##### III.2.1. Oxyde de Plomb PbO

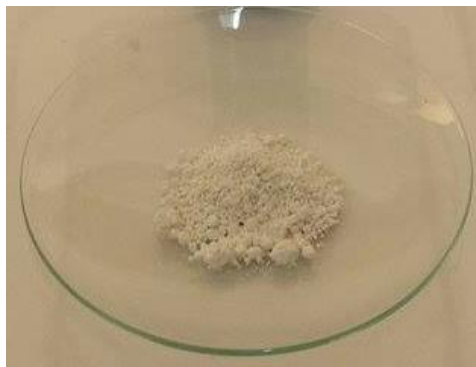
L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge 40 (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente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



**Figure III.1:** Oxyde de Plomb.

### III.2.2. Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

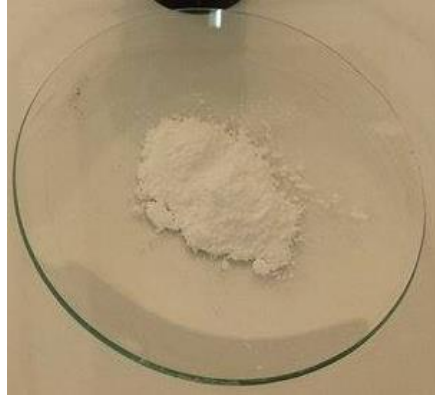
C'est une poudre cristalline incolore à blanche, Dans la nature, le titane est présent sous la forme de rutil. Il s'agit d'un minéral tétragonal ayant pour paramètres de maille:  $a = 4,5933 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,9592 \text{ \AA}$ . Sa température de fusion est de  $1855^\circ\text{C}$  [3].



**Figure III.2:** Dioxyde de titane.

### III.2.3. Oxyde de Zirconium $\text{ZrO}_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [8]. 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 [11]. 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  $270^\circ\text{C}$  [2].



**Figure III.3:** Oxyde de Zirconium.

### III.3. Préparation des échantillons

Les échantillons préparés sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.2:** Les échantillons préparés.

Echantillons	Taux du dopant ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (%)
01	02
02	04
03	06
04	08

### III.4. Etapes du procédé voie solide

Le procédé d'élaboration des céramiques par voie solide (columbite) se résume dans l'organigramme suivant :

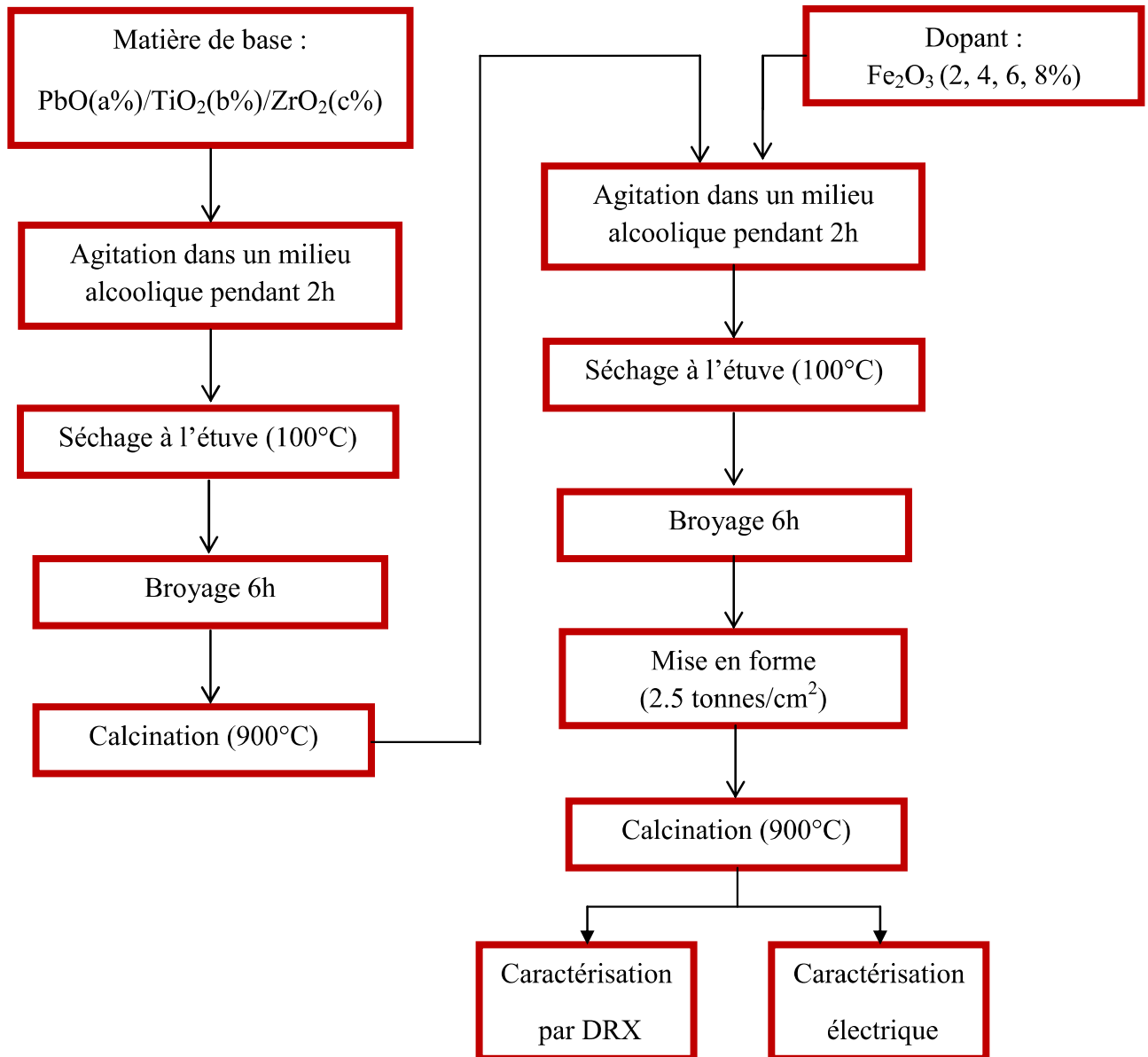


Figure III.4 : Différentes étapes de préparation des échantillons par voie solide.

### III.4.1. Mélange

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les produits de départ sont pesés. Puis, l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence de l'éthanol pendant deux heures qui permettent de l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite. Le mélange obtenu est séché à l'étuve, broyé, et calciné. Ensuite le PZT obtenu est mélangé avec certain pourcentage d'oxyde de fer.

### III.4.2. Etuvage

Le mélange obtenu séché à une température de 100°C pendant 8 heures afin d'évaporer l'éthanol.



Figure III.5 : Etuve.

### III.4.3. Broyage

La poudre obtenue est broyée dans un mortier en verre pendant six heures à pour but d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide /solide plus rapide.



Figure III.6 : Mortier.

### III.4.4. Mise en forme

La poudre élaborée est comprimée dans une presse sous forme des pastilles à une pression de 2.5 tonnes/cm<sup>2</sup> à l'aide d'un liant organique (polyvinyle) pour faciliter

la mise en forme et le compactage. Le but du pressage est d'augmenter fortement la densité des échantillons élaborés pour les renforcer [1].

### III.4.5. Calcination

Elle consiste à un traitement thermique du mélange à 900 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique ou la transformation de la poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis qui est la phase pérovskite.

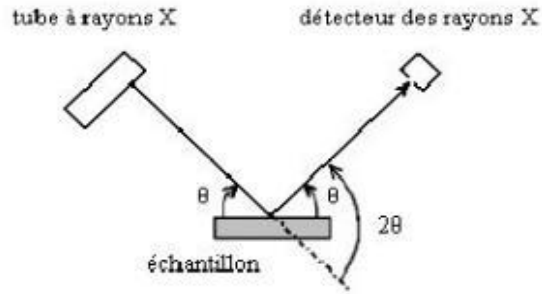


Figure III.7 : Four.

## III.5. Caractérisation des échantillons

### III.5.1. 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) à l'aide d'un diffractomètre  $2\theta$  équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) d'une anticathode de cuivre [4].



**Figure III.8:** Diffraction rayon X [4].

Dans la configuration dite  $2\theta$ , le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle  $\theta$  (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. On obtient ainsi des diffractogrammes ( $I=f(2\theta)$ ) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous laquelle l'échantillon a cristallisé. La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés [4].

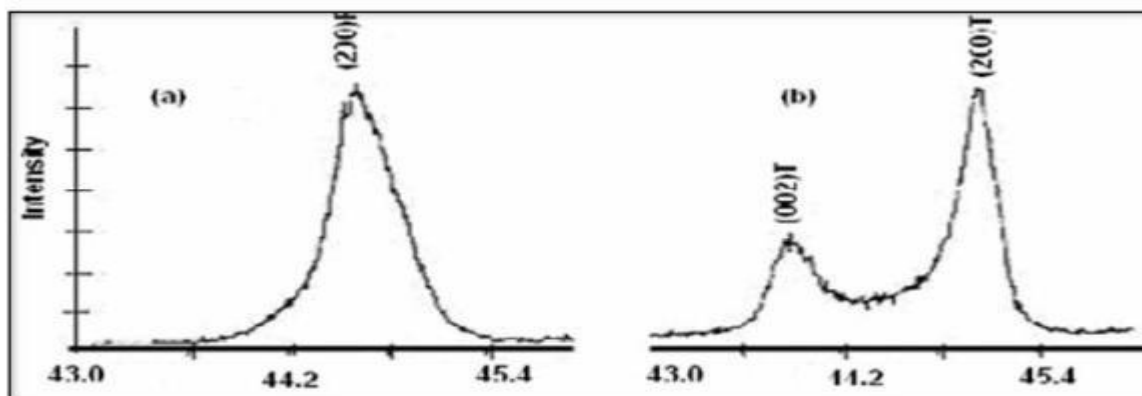
$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

- $d_{hkl}$  : la distance réticulaire caractéristique des plans atomiques (hkl).
- $n$  : l'ordre de l'interférence (nombre entier).
- $\lambda$  : la longueur d'onde de rayonnement.
- $\theta$  : est l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl) [4].

### III.5.1.1. Spectres typiques de PZT (DRX)

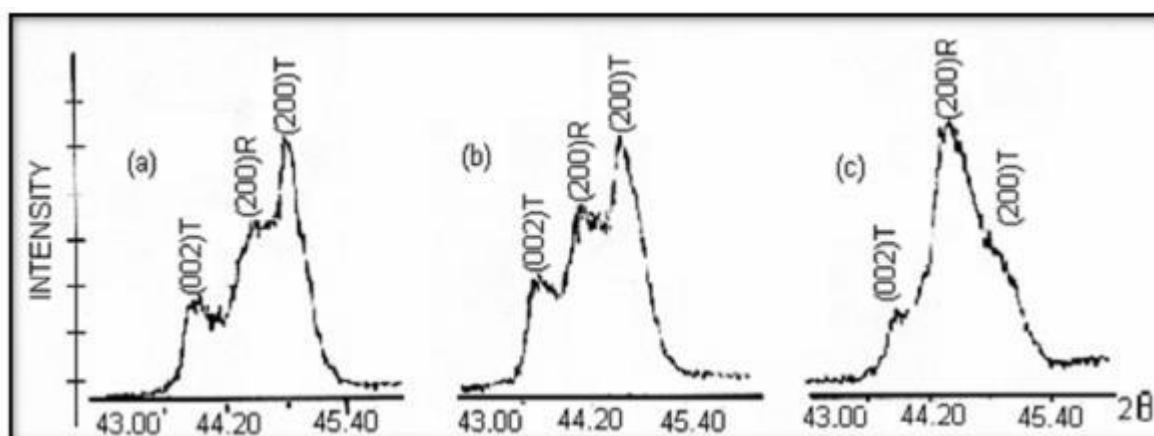
La figure (III.9) montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition 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) [5].





**Figure III.9:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R),  
b) Tétraogonale (T) [5].

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) [5].



**Figure III.10:** Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale + Rhomboédrique  
(T+R) [5].

## III.5.2. Caractérisations électriques

### III.5.2.1. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )

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

La résistance des échantillons ( $R_x$ ) de la solution solide de type PZT dopé est donnée par la relation suivante [5,6] :

$$R_x = \rho \phi / s \quad (\text{III.2})$$

$R_x$ : Résistance du matériau (Ohm).

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

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

$S$ : Surface de l'échantillon (cm).

Donc :

$$\rho = R_x.S / \phi \quad (III.3)$$

**Tableau III.3:** Diamètres et surfaces des échantillons de PZT non dopé et dopé.

Echantillons	Diamètre (mm)	Surface (mm <sup>2</sup> )
0% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	113.09
2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	122.72
4% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	122.72
6% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	122.72
8% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	122.72

# Références

### Références

- [1] **S. Choukair**, « Elaboration, dopage et caractérisations de matériaux types PMN-PT et PZN-PT à activités piézo-électriques, électro-optiques et acoustooptiques géantes », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2009).
- [2] **F. Kahoul**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) », thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2013).
- [3] **D. Benzebeiri**, « Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})0.75Sb_{0.25}]O_3$  », mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine, Algérie (2012).
- [4] **A. Sakri**, « Etude du système  $(1-x)Pb(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})O_3 - xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48}, Ti_{0.52})O_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques », thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).
- [5] **F. Gadi**, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT- $Al_2O_3$  », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).
- [6] **H. Nzouat**, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Cuivre », mémoire de master, université Mohamed Kheider de Biskra, Algérie (2015).

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, on a élaboré par voie solide un nouveau matériau céramique piézoélectrique à base de PZT dopé par 2, 4, 6, et 8% d'oxyde de fer pour améliorer leur conductivité électrique.

Les résultats obtenus permet de conclure que:

- ✓ Les résultats de diffraction des rayons X montrés que le produit de départ qui a été préparé est un matériau céramique de type PZT de structure rhombohédrique.
- ✓ Le chauffage du matériau PZT améliore sa conductivité électrique d'après les mesures de la résistance électrique, la résistivité, et la conductivité électrique de notre matériau.
- ✓ L'addition des impuretés (dopants) à base des oxydes de métaux comme l'oxyde de fer au PZT améliore sa conductivité électrique.

Donc on peut dire qu'on peut améliorer les propriétés électriques d'un matériau piézoélectrique de type PZT qui est considéré comme un matériau semi-conducteur par l'addition de l'oxyde de fer comme un dopant.