

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 chrome ( $Cr_2O_3$ )*

Présenté par :

**DJAFRI Dhiya Elhak**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr S. DJEKHABA**

**Encadreur : Dr C. BOURMEL**

**Examineur : Dr A. SAKRI**

**Promotion 2015/2016**

# Remerciement

*Tout d'abord, nous devons remercier **ALLAH** qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

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

*Je tiens également à remercier mon encadreur **Dr C. BOUREMEL**, 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.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à **Dr S. DJEKHABA** de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.*

*Ainsi, je voulais exprimer mes sincères remerciements à **Dr A. SAKRI**, pour les efforts extraordinaires afin de nous faire découvrir, ce qui expriment l'amour qu'il ait envers leur étudiants et pour avoir consacré de son temps d'examiner ce travail et participer au jury.*

*Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes cher collègues : **Djaber, Islam, Mounira, Selma, Imen**, pour les beaux souvenirs, les belles moments qu'on a passé ensemble.*

*Enfin, je remercier toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à réalisé ce travail.*

## Résumé

L'objectif de ce travail est consisté à synthétisé un matériau céramique piézoélectrique de type PZT. Pour améliorer la conductivité électrique de ce matériau on a incorporé un dopant tel que l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Pour la caractérisation structurale on a utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX), et pour les études électriques on a mesuré : la résistance, la résistivité et la conductivité électrique du. Les résultats obtenus montrent que l'addition du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à un matériau semi-conducteur de type PZT améliore sa conductivité électrique.

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

## Abstract

The objective of this work is synthesis a piezoelectric ceramic material PZT-type. To improve the electrical conductivity of this material we are incorporated a dopant such as chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). For structural characterization was used an X-ray diffractometer (XRD), and for electrical studies was measured: resistance, resistivity, and electrical conductivity. The results show that the addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in a semiconductor material PZT-type improves electrical conductivity.

**Keywords :** PZT, piezoelectric ceramic, doping, electrical properties, XRD.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد مادة السيراميك كهروضغطية من نوع PZT. لتحسين الناقلية الكهربائية لهذه المادة قمنا بإضافة أكسيد الكروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). للخصائص الهيكلية إستخدامنا ديفراكتوميتر الأشعة السينية (XRD) ، ولأجل الدراسات الكهربائية تم قياس: المقاومة، المقاومة، والناقلية الكهربائية. أظهرت النتائج أن إضافة  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  في المواد الشبه ناقلية من نوع PZT يحسن ناقليتها الكهربائية.

**الكلمات المفتاحية:** PZT، كهروضغطية السيراميك، المنشطات، الخصائص الكهربائية، (XRD).

## *Sommaire*

Remerciement	i
Résumé	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	01

### *Chapitre I*

I. Généralités sur les semi-conducteurs et les céramiques piézoélectriques	03
I.1. Semi-conducteurs	03
I.1.1. Définition des matériaux conducteurs - isolants - semi conducteurs	03
I.1.2. Propriétés générales d'un semi conducteur	03
I.1.2.1. Bandes d'énergie	03
I.1.2.2. Conduction par électron ou par trou	04
I.1.3. Différents types de semi-conducteurs	05
I.1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèque (non dopé)	05
I.1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèque (dopé)	05
a) Semi-conducteurs de type N	06
b) Semi-conducteurs de type P	06
I.2. Céramiques piézoélectriques	07
I.2.1. Piézoélectricité	07
I.2.2. Pyroélectricité	09
I.2.3. Ferroélectricité	09
I.2.3.1. Polarisation des matériaux ferroélectriques	09
I.2.3.2. Température de Curie	10
I.2.4. Applications des matériaux piézoélectriques	11
I.2.5. Autres exemples des applications	11

### *Chapitre II*

II. Matériaux diélectriques et dopage de PZT	13
II.1. Matériaux diélectriques	13
II.1.1. Définition d'un matériau diélectrique	13
II.1.2. Propriétés diélectriques	13

II.2. Céramique piézoélectrique (PZT)	15
II.2.1. Structure pérovskite	15
II.2.2. Diagramme des phases de PZT	16
II.3. Dopage de PZT	17
II.3.1. Définition	17
II.3.2. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques	17
II.3.2.1. Substitution par un dopant isovalent	18
II.3.2.2. Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace	18
II.3.2.3. Substitution par un ion de valence supérieure à l'ion substitué	18
II.4. L'oxyde de chrome	20

### ***Chapitre III***

III. Partie expérimentale	22
III.1. Synthèse d'un matériau piézoélectrique (PZT) par voie solide	22
III.2. Mode de préparation des échantillons	22
III.2.1. Matière de base	22
III.2.2. Dopage par l'oxyde de chrome	23
III.3. Etapes du procédé voie solide	24
III.3.1. Pesée et agitation	25
III.3.2. Etuvage	25
III.3.3. Broyage	25
III.3.4. Mise en forme	26
III.3.5. Calcination	26
III.4. Caractérisations des échantillons	27
III.4.1. Diffraction des rayons X	27
III.4.1.1. Spectres typiques de PZT (DRX)	28
III.4.2. Caractérisations électriques	29
III.4.2.1. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )	29

### ***Chapitre IV***

IV. Résultats et discussion	30
IV.1. Diffraction des rayons X	30

IV.2. propriétés électriques	34
Conclusion générale	41
Références	42

***Liste des figures***

- Figure I.1 :** Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.
- Figure I.2 :** Transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.
- Figure I.3 :** Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente.
- Figure I.4 :** Silicium dopé au phosphore. a.  $T = 0$  K. b.  $T \neq 0$  K.
- Figure I.5 :** Silicium dopé au bore a.  $T = 0$  K. b.  $T \neq 0$  K.
- Figure I.6 :** Exemple de microstructure d'une surface céramique.
- Figure I.7 :** Présentation de l'effet directe et inverse de la piézoélectricité.
- Figure I.8 :** Cristal possédant un centre de symétrie.
- Figure I.9 :** Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le barycentre des charges déplace, créant une polarisation  $P_0$ .
- Figure I.10 :** Classement des classes cristallines selon leurs propriétés.
- Figure I.11 :** Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.
- Figure II.1 :** Présentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.
- Figure II.2 :** Maille cubique de PZT.
- Figure II.3 :** Présentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.
- Figure II.4 :** Diagramme de phase du  $Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O_3$ , la région grise est la phase morphotropique.
- Figure II.5 :** Phases possibles de la structure PZT.
- Figure II.6 :** 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 :** Dioxyde de zirconium.
- Figure III.4 :** Oxyde de chrome.
- Figure III.5 :** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.
- Figure III.6 :** Agitation en milieu alcoolique.
- Figure III.7 :** Etuve.
- Figure III.8 :** Broyage pendant 6 heures.
- Figure III.9 :** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.
- Figure III.10 :** Four.

**Figure III.11 :** Diffraction rayon X.

**Figure III.12 :** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T).

**Figure III.13 :** 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 chrome.

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

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

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

**Figure IV.5 :** Paramètre de maille « c » en fonction de pourcentage de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure IV.6 :** Paramètre de maille « a » en fonction de pourcentage de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figure IV.7 :** Variation de résistance électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.

**Figure IV.8 :** Variation de résistivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.

**Figure IV.9 :** Variation de conductivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.



*Liste des tableaux*

**Tableau I.1 :** Quelque application des matériaux piézoélectrique.

**Tableau II.1:** Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT.

**Tableau II.1 :** Quelques propriétés physique-chimiques de l'oxyde de chrome.

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

**Tableau III.2 :** Surfaces des échantillons.

**Tableau IV.1 :** Identification des phases des échantillons de PZT dopé par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Tableau IV.2 :** Paramètres cristallins selon la fiche JCPDS des échantillons de PZT dopé par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Tableau IV.3 :** Paramètres cristallins corrigés des échantillons de PZT dopé par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Tableau IV.4 :** Effet de pourcentage de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur les paramètres de maille.

**Tableau IV.5 :** Variation de résistance électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.

**Tableau IV.6 :** Variation de résistivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.

**Tableau IV.7 :** Variation de conductivité électrique en fonction de température de chauffage des échantillons de PZT non dopé et de PZT dopé par 2, 4, 6 et 8% de l'oxyde de chrome.

*Introduction*  
*générale*

## *Introduction générale*

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Il existe une énorme liste de semi-conducteurs différents, laquelle se divise en différents types de semi-conducteurs à des fins d'ingénierie. Certains existent en tant qu'éléments purs, parmi les plus célèbres sont le silicium **Si** et le germanium **Ge**. Certains semi-conducteurs sont des alliages de divers matériaux, binaires comme GaAs, ternaires comme InGaP, quaternaires comme AlGaAsP.

Les semi-conducteurs combinent les propriétés des conducteurs et des isolateurs dans leur constitution. Pour permettre l'ajout des propriétés conductrices, un processus appelé dopage est utilisé pour modifier la configuration de l'atome qui constitue le matériau semi-conducteur. La plupart des semi-conducteurs ont une structure cristalline. En ajoutant un agent dopant dans le matériau, qui est essentiellement un corps étranger, les propriétés conductrices du semi-conducteur peuvent être augmentées [1,2].

Il est possible de considérer les céramiques piézo-électriques de zircono titanate de plomb (PZT) de formulation générale  $Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O_3$  comme des matériaux semi-conducteurs, qui 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 [3].

Divers dopants sont généralement ajoutés dans PZT pour améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques pour une technologie d'application des plus exigeantes [4].

Ce projet de fin d'étude a pour but de synthétisé un nouveau matériau de type céramique piézoélectrique à base de PZT, et pour améliorer la conductivité de ce matériau on a incorporé un oxyde de métal ( $Cr_2O_3$ ) comme dopant (sous forme d'une poudre). Les échantillons ont été élaborés par voie solide à la température de calcination (900°C). Pour caractériser le produit obtenu on a fait : une étude structurale à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX) et une étude électrique qui a été suivi par les mesures de la résistance électrique, la conductivité et la résistivité électrique.

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

Dans le premier chapitre on a donné des généralités sur les semi conducteur et les matériaux piézoélectriques.

Dans le deuxième chapitre on a montré un aperçu sur les matériaux diélectriques et l'effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de matériaux piézoélectriques de formule générale  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-x\text{Cr}_2\text{O}_3$  où x prend les valeurs 0.02 ; 0.04 ; 0.06 ; 0.08 successivement, et les différentes méthodes de caractérisation qui on a utilisé pour analyser le produit obtenu.

Dans le quatrième chapitre nous présentons avec discussion les résultats obtenus.

En fin, on termine par une conclusion générale.

***P**remier chapitre :*

*Généralités sur les semi-  
conducteurs et les matériaux  
piézoélectriques*

## **I. Généralités sur les semi-conducteurs et les matériaux piézoélectriques**

### **I.1. Semi-conducteurs**

#### **I.1.1. Définition des matériaux conducteurs - isolants - semi conducteurs**

##### **❖ Matériaux conducteurs**

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant [5].

##### **❖ Matériaux isolants**

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant [5].

##### **❖ Matériaux Semi-conducteurs**

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 [6].

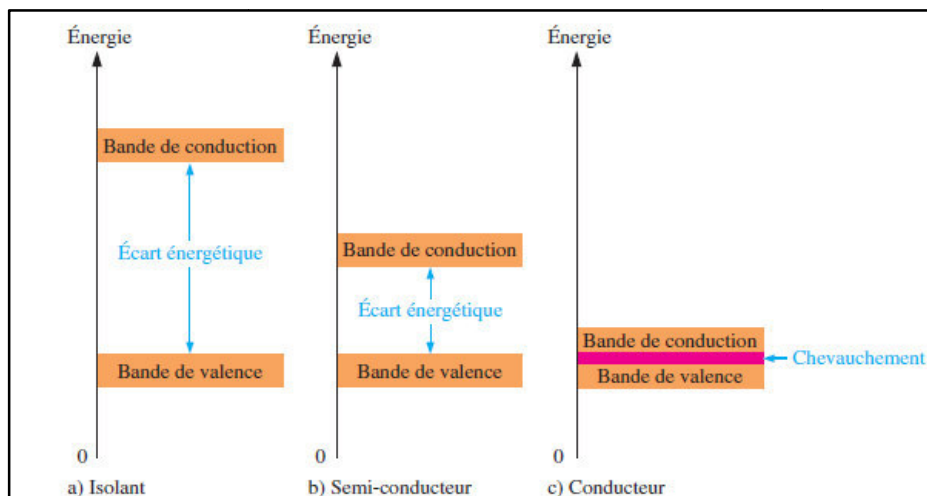
#### **I.1.2. Propriétés générales d'un semi-conducteur**

##### **I.1.2.1. Bandes d'énergie**

Rappelons-nous que la couche de valence d'un atome représente une bande d'un certain niveau énergétique et que les électrons de valence sont confinés à cette bande. Lorsqu'un électron acquiert assez d'énergie additionnelle d'une source externe, il peut quitter la couche de valence, devenir un électron libre et exister dans ce qu'il désigne comme étant la bande de conduction.

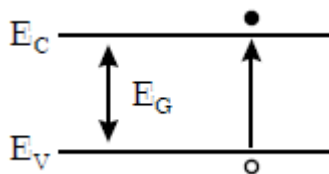
En terme d'énergie, la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique. Il s'agit en fait de la quantité d'énergie que doit avoir un électron pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, l'électron est libre de se déplacer à travers le matériau et n'est plus lié à aucun atome particulier.

La figure I.1 montre les diagrammes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. À la partie a) l'écart énergétique entre les bandes est vaste. Les électrons de valence ne peuvent sauter vers la bande de conduction sauf lors d'une détérioration provoquée par des tensions extrêmement élevées appliquées au matériau. À la partie b) un semi-conducteur possède un écart énergétique plus restreint, permettant à quelques électrons de sauter vers la bande de conduction et de devenir des électrons libres. Par contraste, la partie c) illustre les bandes énergétiques se chevauchant dans un conducteur. Dans un matériau conducteur, il existe toujours un grand nombre d'électrons libres [5].



**Figure I.1:** Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [5].

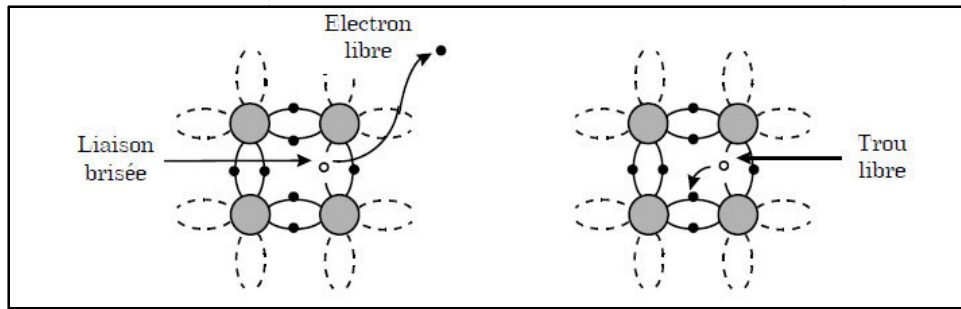
### I.1.2.2. Conduction par électron ou par trou



**Figure I.2 :** Transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [7].

Il peut briser une liaison de valence s'il apporte une énergie (thermique ou lumineuse) suffisante : il arrache ainsi un ou plusieurs électrons. Ceci revient, dans le modèle de bandes d'énergie utilisé, à faire passer ce ou ces électrons de la bande de valence à un état situé dans la bande de conduction, l'électron donc est "libre" (il ne participe plus à une liaison cristalline) et peut, par contre, participer à la conduction électrique.

Dans le même temps qu'apparaît un électron libre dans la bande de conduction (devenu libre en brisant une liaison), apparaît une case (place) vide dans la bande de valence qui peut être occupée par un autre électron de la bande de valence. Ce phénomène est illustré à la figure I.3. À cette place vide (qu'elle appelle trou) est affectée une charge positive [7].



**Figure I.3** : Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente [7].

### I.1.3. Différents types de semi-conducteurs

#### I.1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèque (non dopé)

Un semi-conducteur dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué (volontairement ou non) par des impuretés pouvant changé la concentration de porteurs libres. Pour une température différente 0 K, des électrons peuvent devenir "libres" c'est-à-dire passés de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée  $n$ . Ces électrons laissent des trous dans la bande de valence (avec une concentration notée  $p$ ). Pour ce cas particulier on définit une concentration intrinsèque  $n_i$  (égale aux concentrations  $n$  et  $p$ ) par la relation suivante :

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2}\exp(-E_G/2kT)$$

Où : A est un constant spécifique de matériau.

$E_G = E_C - E_V$  : largeur de "gap", avec  $E_C$  est le bas de la bande de conduction et  $E_V$  est le haut de la bande de valence [7].

#### \* Remarque sur la génération et la recombinaison des porteurs

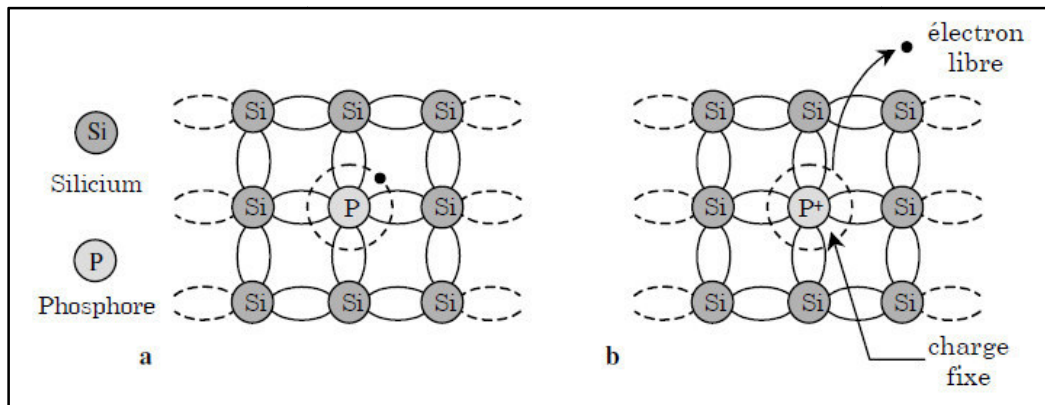
Si, à une température donnée différente de 0 K, il y a création (ou génération) thermique permanente de paires électron-trou conduisant à une concentration intrinsèque  $n_i(T)$ , c'est parce que, en régime stationnaire, il existe un phénomène inverse de disparition de porteurs (par paire) appelé "recombinaison" : il correspond au passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence, où l'électron va occuper case vide (l'électron libre va être bloqué dans une liaison de valence). Il y a donc disparition d'une paire électron-trou [7].

#### I.1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèque (dopé)

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité électrique. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques [7].



## a) Semi-conducteurs de type N

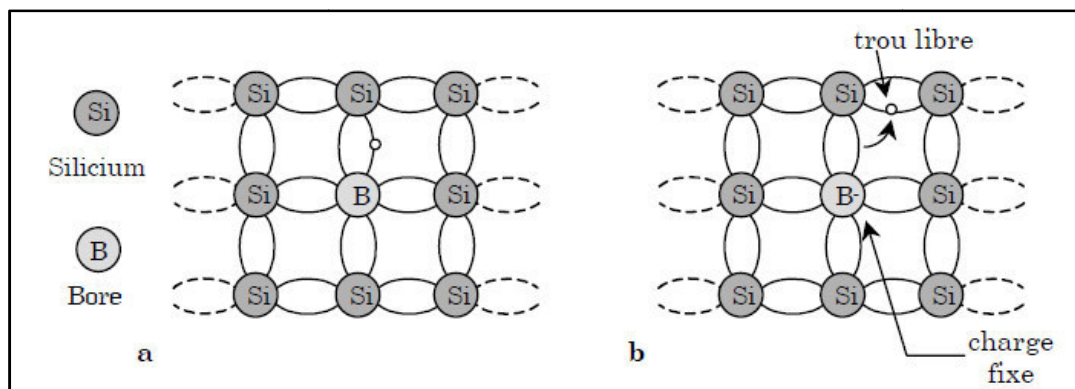


**Figure I.4 :** Silicium dopé au phosphore. a.  $T = 0$  K. b.  $T \neq 0$  K [7].

Pour un tel matériau, des atomes (ou impuretés) de type donneur (d'électrons) ont été introduits (en générale en faible quantité) afin de privilégier la conduction par électrons plutôt que par trou. Les atomes peuvent être de la colonne V si le cristal initial est constitué d'atomes de la colonne IV. La figure I.4 donne l'exemple de silicium dopé au phosphore qui possède cinq électrons sur la couche externe.

Les quatre atomes voisins de silicium "prêtent" un électron chacun à l'atome de phosphore qui lui-même met en commun de ses cinq électrons périphériques. Un faible apport d'énergie (0.04 eV), par exemple dû à une température différent de 0 K, peut libérer le cinquième électron de l'atome de phosphore (Figure I.4.a) [7].

## b) Semi-conducteurs de type P



**Figure I.5 :** Silicium dopé au bore a.  $T = 0$  K. b.  $T \neq 0$  K [7].

Cette fois les impuretés sont de type accepteur d'électrons ce qui correspond aux atomes de la colonne III pour un cristal constitué d'atomes de la colonne IV. La figure I.5 donne un aperçu de ce qui se passe pour un cristal de silicium dans lequel il a introduit des atomes de bore. L'association avec ses quatre voisins confère à l'atome de bore sept électrons sur la couche externe ce qui est insuffisant pour le rendre stable et il est alors tenté d'en subtiliser un à un proche voisin qui lui-même peut en prendre un à un de ses voisins

et ainsi de suite. Pour cela il faut un apport minimum d'énergie qui peut être fourni par les vibration thermiques du cristal : le bore se trouve ionisé négativement (charge fixe) et il assiste au déplacement d'un trou (libre) d'atome en atome [7].

## I.2. Céramiques piézoélectriques

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.

Souvent, les céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joins des grains comme illustré sur la figure I.6 [8].

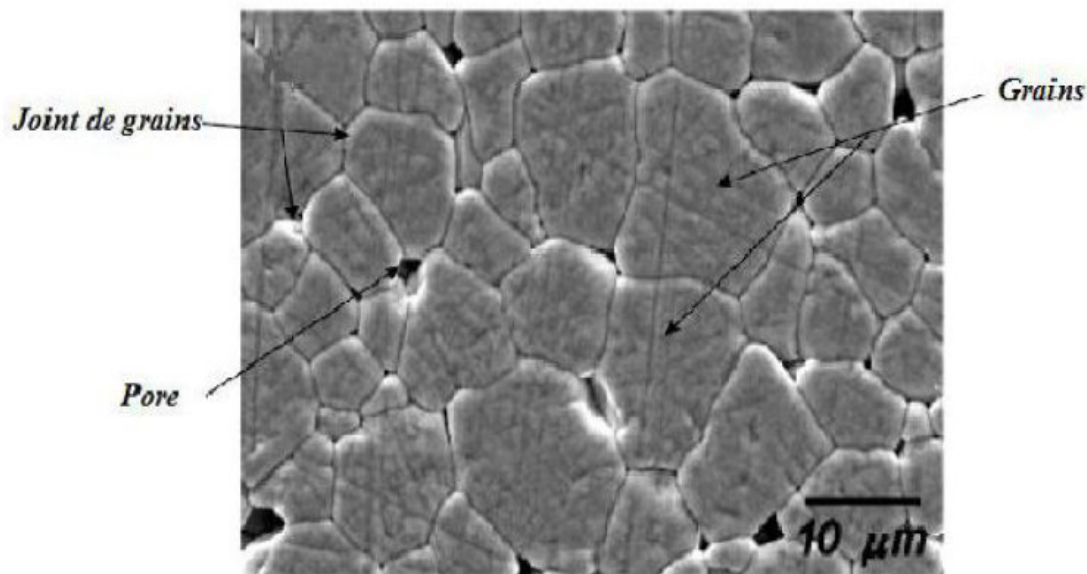


Figure I.6: Exemple de microstructure d'une surface céramique [3].

### I.2.1. Piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme (effet piézoélectrique direct). L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierres et Jacques Curie en 1880. L'effet piézoélectrique est réversible, c'est-à-dire l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet piézoélectrique inverse) [9].

L'existence de l'effet inverse fut suggérée par Lippmann et vérifiée par les frères Curie en 1881 [3]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la figure I.7 [9].

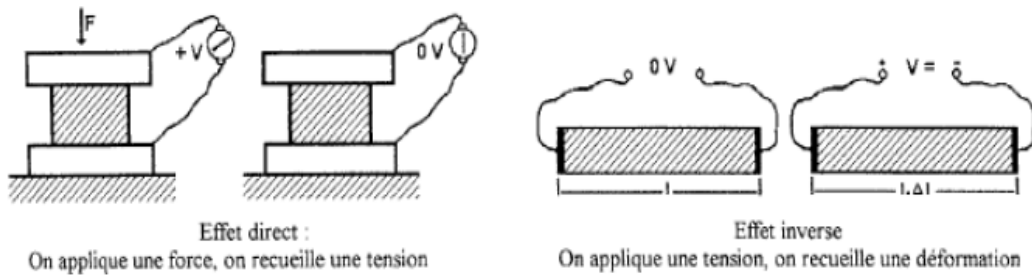


Figure I.7: Présentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité [9].

➤ Symétrie et piézoélectricité

Pour qu'un corps soit piézoélectrique, il faut qu'il soit non centro-symétrique, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille. Ainsi, seuls les cristaux ne présentant pas de centre de symétrie possèdent des caractéristiques piézoélectriques [10]. Ceci est illustré dans les figures I.8 et I.9.

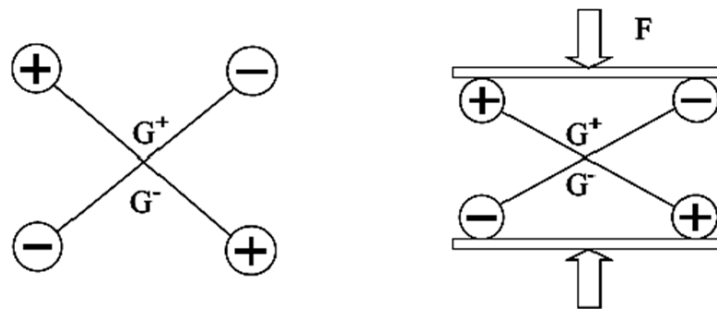


Figure I.8: Cristal possédant un centre de symétrie [8].

Dans ce cas (Figure I.8), l'application d'une contrainte mécanique, si elle engendre une déformation du matériau, n'induit pas de déplacement des barycentres positif et négatif ( $G^+$  et  $G^-$ ), si bien qu'aucune polarisation n'apparaît [10].

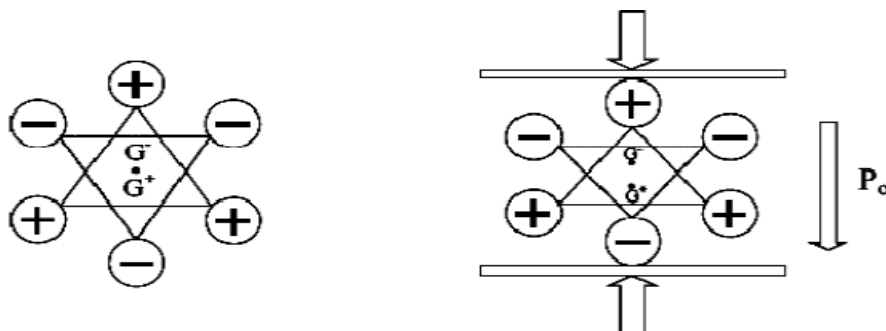


Figure I.9: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le barycentre des charges déplace, créant une polarisation  $P_o$  [8].

Pour ce cristal (Figure I.9), la déformation entraîne un déplacement des barycentres, et une polarisation électrique  $P_0$  apparaît. Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent ces caractéristiques (non centro-symétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [10].

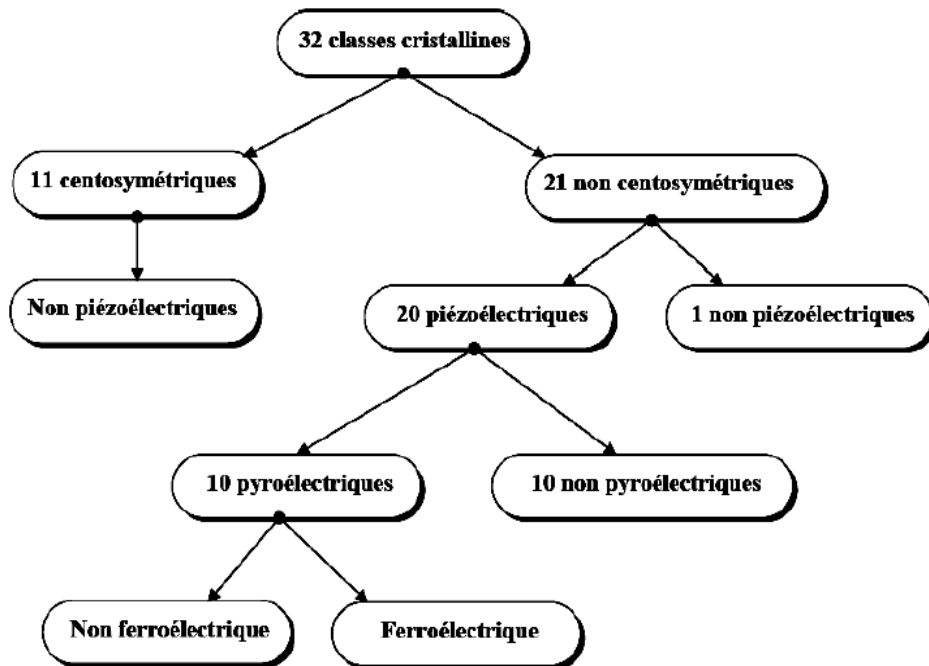


Figure I.10: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés [8].

### I.2.2. Pyroélectricité

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 [3,8].

### I.2.3. Ferroélectricité

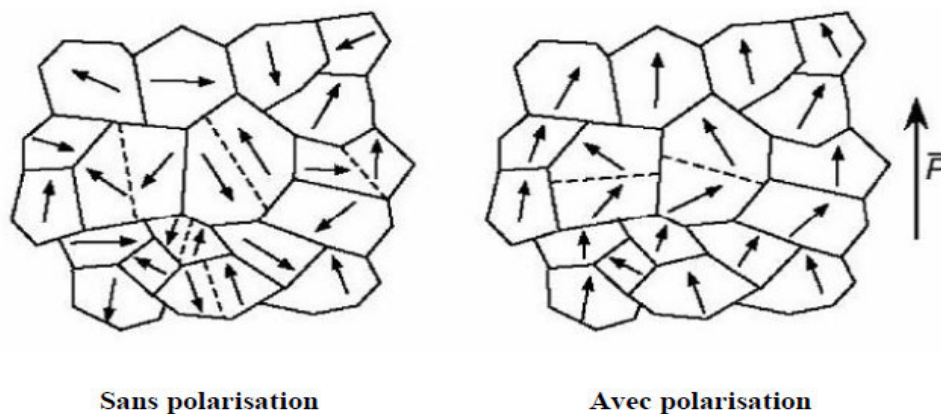
Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [3,8,9].

#### I.2.3.1. Polarisation des matériaux ferroélectriques

La plupart des matériaux ferroélectriques sont élaborés sous forme de céramiques polycristallines qui sont des ensembles de grains soudés entre eux après l'étape de frittage. Pour des raisons énergétiques chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction, deux domaines adjacents possédant des directions de polarisations différentes, et sont séparés par une frontière appelée « mur

de domaine ». Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans les céramiques. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaine sont moins mobiles.

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. Il doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans la direction de polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. La figure I.11 donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique [8,11,12].



**Figure I.11** : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [8].

### I.2.3.2. Température de Curie

La température de Curie  $T_C$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase vers un état où la polarisation spontanée disparaît. La transition de phase correspond à un changement dans la structure cristalline.

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ ) atteint une valeur maximale. Au delà de la température de Curie, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie :

$$\epsilon_r = C/T - T_0$$

Où  $T_0$  est la température de Curie Weiss (K),  $T$  la température absolue (K) et  $C$  la constante de Curie [8].

### I.2.4. 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. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau suivant en fonction de l'effet utilisé [9].

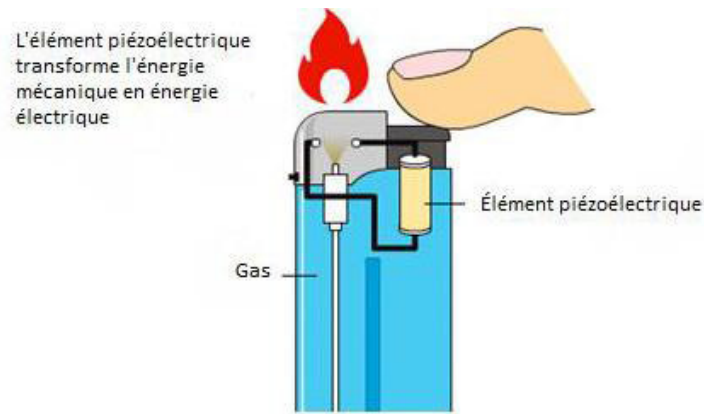
**Tableau I.1:** Quelques applications des matériaux piézoélectriques [9].

Application basées sur l'effet piézoélectrique direct	Application basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension : ❖ Allumage des explosifs ❖ Allumage des gaz ❖ Brique	Traducteurs ultrasonores de puissance : ❖ Perçage et soudage ultrasonore ❖ Nettoyage ultrasonore ❖ Projecteur sonore	Traducteurs ultrasonores de faible puissance : ❖ Contrôle non destructif ❖ Diagnostic médical ❖ Lignes à retard
Capteur : ❖ Microphone, hydrophones ❖ Télécommandes accélérâmes ❖ Jauges et dureté de contraintes	Dispositifs de positionnement : ❖ Contrôle des petits mouvements en mécanique. ❖ Actuateurs pour positionnement des miroirs.	Filtres électromécaniques :
	Moteurs piézoélectrique	Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

### I.2.5. Autres exemples des applications

L'effet piézoélectrique 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 [3].



**Figure I.12 :** Briquet piézoélectrique [3].

➤ 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 [9].



**Figure I.13 :** Capteur de pression piézoélectrique [9].

➤ La piézoélectricité est également utilisée en acoustique pour transformer des ondes acoustiques en signal électrique : microphones, haut-parleurs...[9].



**Figure I.14 :** Microphone [9].

➤ Les moteurs et actionneurs piézoélectriques 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 [9].

***D**euxième chapitre :*

*Matériaux diélectriques  
et dopage de PZT*



## II. Matériaux diélectriques et dopage de PZT

### II.1. Matériaux diélectriques

#### 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 d'un champ électrique, ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique [8].

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 [3,13].

#### II.1.2. Propriétés diélectriques

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

- ❖ rigidité diélectrique.
- ❖ résistivité.
- ❖ permittivité diélectrique et facteur de pertes [14].

##### ❖ 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 [14].

##### ❖ Résistivité ( $\rho$ ) et la conductivité ( $\gamma$ ) 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 [14].

#### ❖ 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.

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

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

Dans cette expression,  $S$  : représente la surface des armatures et  $d$  : la 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:

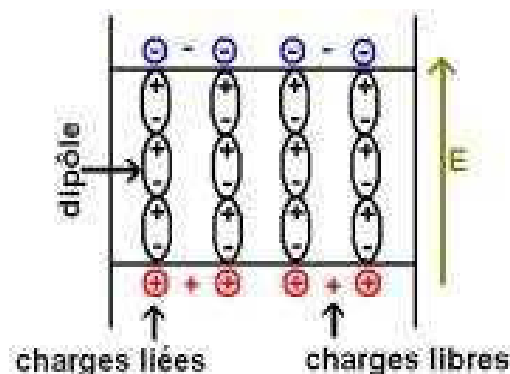
$$C_0 = \epsilon_0(S/d)$$

En comparant ces deux expressions, donne 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. 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:  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$ . Où  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$  sont, respectivement, la partie réelle (constante diélectrique) et 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. Il quantifie les pertes par la tangente de perte  $\tan\delta$  [14].



**Figure II.1:** Présentation de la polarisation d'un matériau diélectrique [13].

### ❖ Angle de perte ( $\tan \delta$ )

Les pertes diélectriques appelées 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 [14].

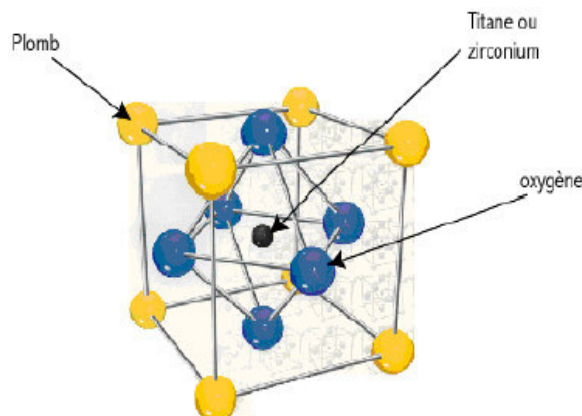
## II.2. Céramique piézoélectrique (PZT)

Les céramiques de zircono-titanate de plomb de formule générale  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  et de zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$ . Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [14].

### II.2.1. Structure pérovskite

Les PZT élaborées sous forme de céramiques polycristallines, ont une structure pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$ . Le nom de la structure vient du minéralogiste russe L. A. Perovski et la formulation est celle de l'oxyde de calcium et de titane ( $\text{CaTiO}_3$ ) [15].

L'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A bivalent de grand rayon ionique et de coordinance douze. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui est tétravalent de faible rayon ionique entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance six). Dans le cas du PZT le cation A est  $\text{Pb}^{2+}$  de rayon ionique 119 pm, le cation B est soit un ion  $\text{Zr}^{4+}$  (84pm), soit un ion  $\text{Ti}^{4+}$  (61pm) (Figure II.2) [3,8,14].



**Figure II.2:** Maille cubique de PZT [3,14].

Il peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure II.3) [16].

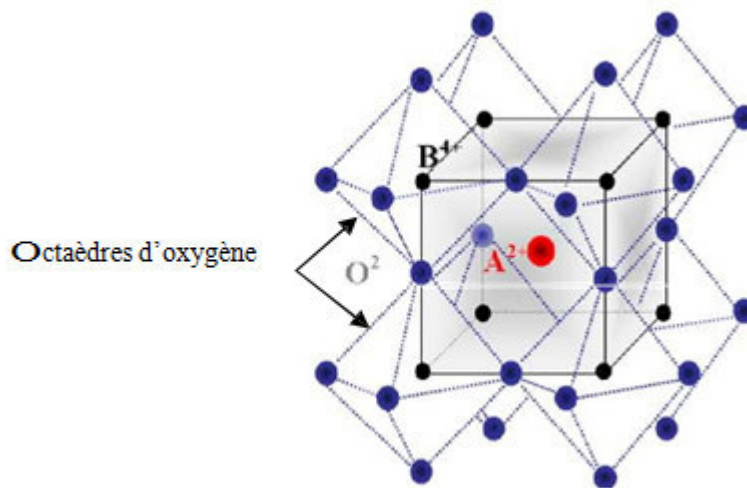


Figure II.3: Présentation du réseau tridimensionnel d'octaédres [10].

### II.2.2. Diagramme des phases de PZT

La figure II.4 montre le diagramme binaire de phase du  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie ( $T_C$ ), c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quelque soit la composition, la ligne de température de Curie ( $T_C$ ) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent [3].

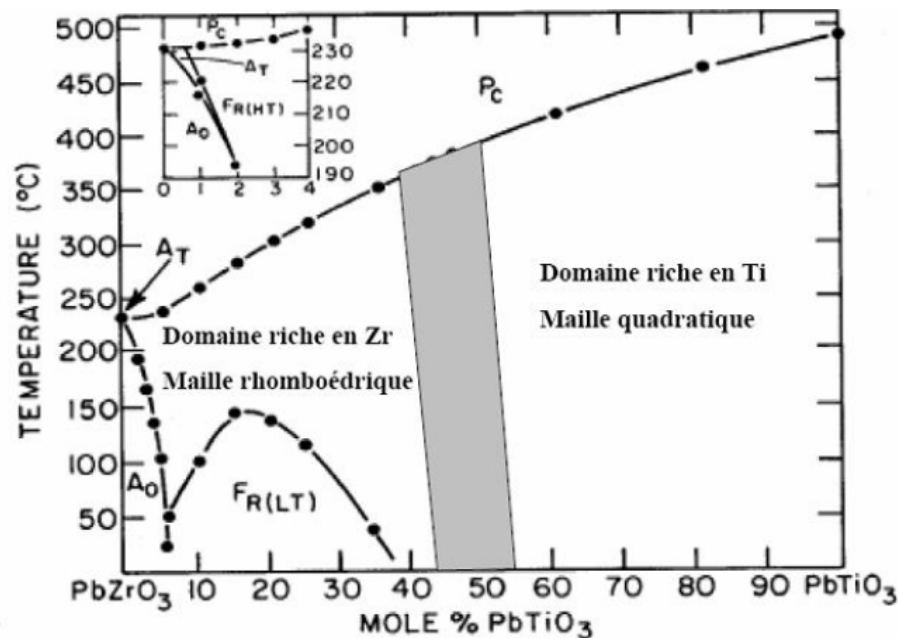


Figure II.4: Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , la région grise est la phase morphotrope [3].

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

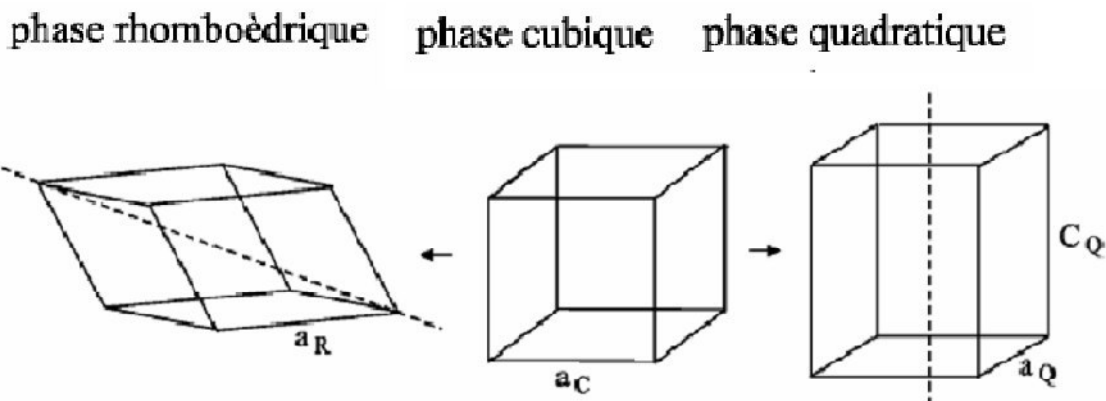
➤ Pour  $x > 0.55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique.

➤ Pour  $x < 0.45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

➤ Pour une valeur de  $x$  entre **0.45** et **0.55** nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.

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 [8].

Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la figure II.5.



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

## II.3. Dopage de PZT

### II.3.1. Définition

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités dans un matériau afin de modifier ses propriétés de conductivité.

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 [17].

### II.3.2. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques

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 zircono-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 au 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 [14].

### **II.3.2.1. 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 [14].

### **II.3.2.2. 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.6) 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 [14].

### **II.3.2.3. 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.

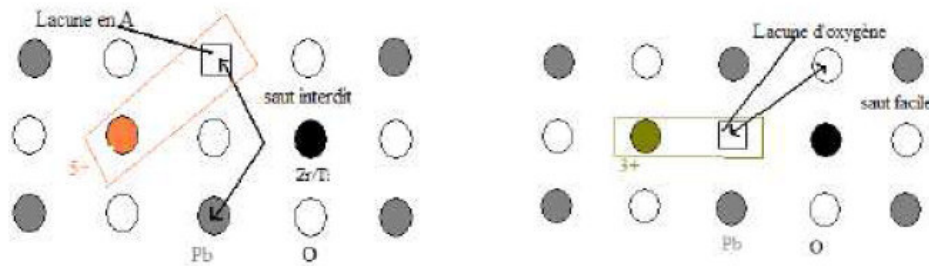
Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau.

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 affecté pour ceux dopés par des donneurs [14].

La figure II.6 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.



a) dopage donneur (matériaux doux)

b) dopage accepteur (matériaux durs)

**Figure II.6:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs [3,14].

L'influence des différentes substitutions sur le comportement du PZT dépend de la valence et de la concentration de chaque substituant. Le tableau II.1 résume les propriétés du matériau obtenues avec chaque type de substitution, au voisinage de la zone morphotropique [18].

**Tableau II.1 :** Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT (les rayons ioniques, en nanomètre, des dopants sont donnés entre parenthèses)[18].

Dopant	Principaux effets
<b>Dopant isovalent</b> $Ba^{2+}$ (0,134), $Sr^{2+}$ (0,112) à la place de $Pb^{2+}$ (0,132) $Sn^{4+}$ (0,071) à la place de $Zr^{4+}$ (0,068) ou $Ti^{4+}$ (0,079)	- Diminution du point de Curie - Augmentation de la permittivité
<b>Dopant accepteur</b> $K^+$ (0,133) ou $Na^+$ (0,094) à la place de $Pb^{2+}$ (0,132) $Fe^{3+}$ (0,067), $Al^{3+}$ (0,057), $Sc^{3+}$ (0,083), $In^{3+}$ (0,092) ou $Cr^{3+}$ (0,064) à la place de $Zr^{4+}$ (0,068) ou $Ti^{4+}$ (0,079)	- Diminution de la permittivité - Diminution de $tg \theta$ - Diminution de $k_p$ - Augmentation de $Q_m$
<b>Dopant donneur</b> $La^{3+}$ (0,122), $Nd^{3+}$ (0,115), $Sb^{3+}$ (0,090), $Bi^{3+}$ (0,114) ou $Th^{4+}$ (0,110) à la place de $Pb^{2+}$ (0,132) $Nb^{5+}$ (0,069), $Ta^{5+}$ (0,068), $Sb^{5+}$ (0,063) ou $W^{6+}$ (0,065) à la place de $Zr^{4+}$ (0,068) ou $Ti^{4+}$ (0,079)	- Augmentation de la permittivité - Augmentation de $k_p$ - Diminution de $Q_m$ - Augmentation de la résistivité ( $\times 10^3$ )

## II.4. L'oxyde de chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Le nom dérive du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome. Très répandu dans la nature. C'est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0.035%. Ses minéraux les plus importants sont: la chromatite  $\text{CaCrO}_4$ , la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  la crocoïte. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que: sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde depuis sa découverte [19].

L'oxyde de chrome est une poudre fine de couleur verte. C'est l'un des principaux oxydes du chrome. Il se trouve naturellement dans un minéral rare, l'eskolaïte. Il est utilisé comme pigment [20]. Le tableau II.2 présente ses principales propriétés physico-chimiques.

**Tableau II.1:** Quelques propriétés physico-chimiques de l'oxyde de chrome [20].

<b>propriétés chimiques</b>	
Formule brute	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Masse molaire	$151,9904 \pm 0,0021 \text{ g/mol}$
<b>propriétés physique</b>	
Etat Physique	Poudre vert
Odeur	inodore
Température de fusion	$2\,435 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$4\,000 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité	Insoluble
Masse volumique	$5\,220 \text{ kg.m}^{-3}$

### ➤ Quelques applications de l'oxyde de chrome

Grâce à sa résistance aux alcalins et à son pouvoir colorant, ce pigment est parfaitement adapté pour les produits suivants :

- ❖ Produits à base de ciment tels que les sols industriels, les blocs de béton, les briques cuites en béton, les tuiles, les dalles, le mortier de joint, le terrazo,...



- ❖ Produits à base de chaux tels que la peinture minérale, les fresques, les enduits, les ornements,...
- ❖ Matières synthétiques telles que le plastic, le bitume, l'asphalte, le caoutchouc, les résines, les sols de quartz,...
- ❖ Peinture telle que la peinture à l'huile et à l'eau,...
- ❖ Produits en céramique et émail.
- ❖ Polissage des métaux [21].

***T***roisième chapitre :

***Partie expérimentale***

### III. Partie expérimentale

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

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT [8,9].

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

La formule générale des échantillons préparés est comme suit:



Où x prend les valeurs 0.02; 0.04; 0.06; 0.08 successivement et les conditions de stabilité de la structure pérovskite (Tolérance, Electroneutralité) sont vérifiées.

Le tableau III.1 ci-dessous résume les caractéristiques des produits utilisés. Ces composés sont des produits purs pour la synthèse.

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

Oxydes	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
PbO	99	223.19
ZrO <sub>2</sub>	99	123.22
TiO <sub>2</sub>	99	83.996
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	151,99

##### III.2.1. 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 °C. Il y a une transition de l'oxyde rouge au jaune à 587 °C [14].



**Figure III.1:** 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 de paramètre  $a = 4.59\text{Å}$  et  $c = 2.96\text{Å}$  [14].

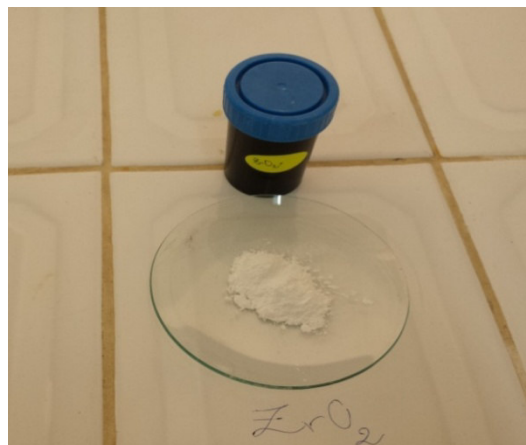


**Figure III.2:** Dioxyde de titane.

➤ **Dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$**

Zirconia (Dioxyde 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.

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{Å}$ ,  $b = 5.20\text{Å}$  et  $c = 5.21\text{Å}$ ,  $\beta = 80.45^\circ$ . Sa température de fusion est de 2700 °C [14].



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

### III.2.2. Dopage par l'oxyde de chrome

Les zircono-titanate de plomb (PZT) sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques [16,22].

Notre choix est porté sur l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en différent pourcentage.



Figure III.4: Oxyde de chrome.

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

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur un organigramme (Figure III.5).

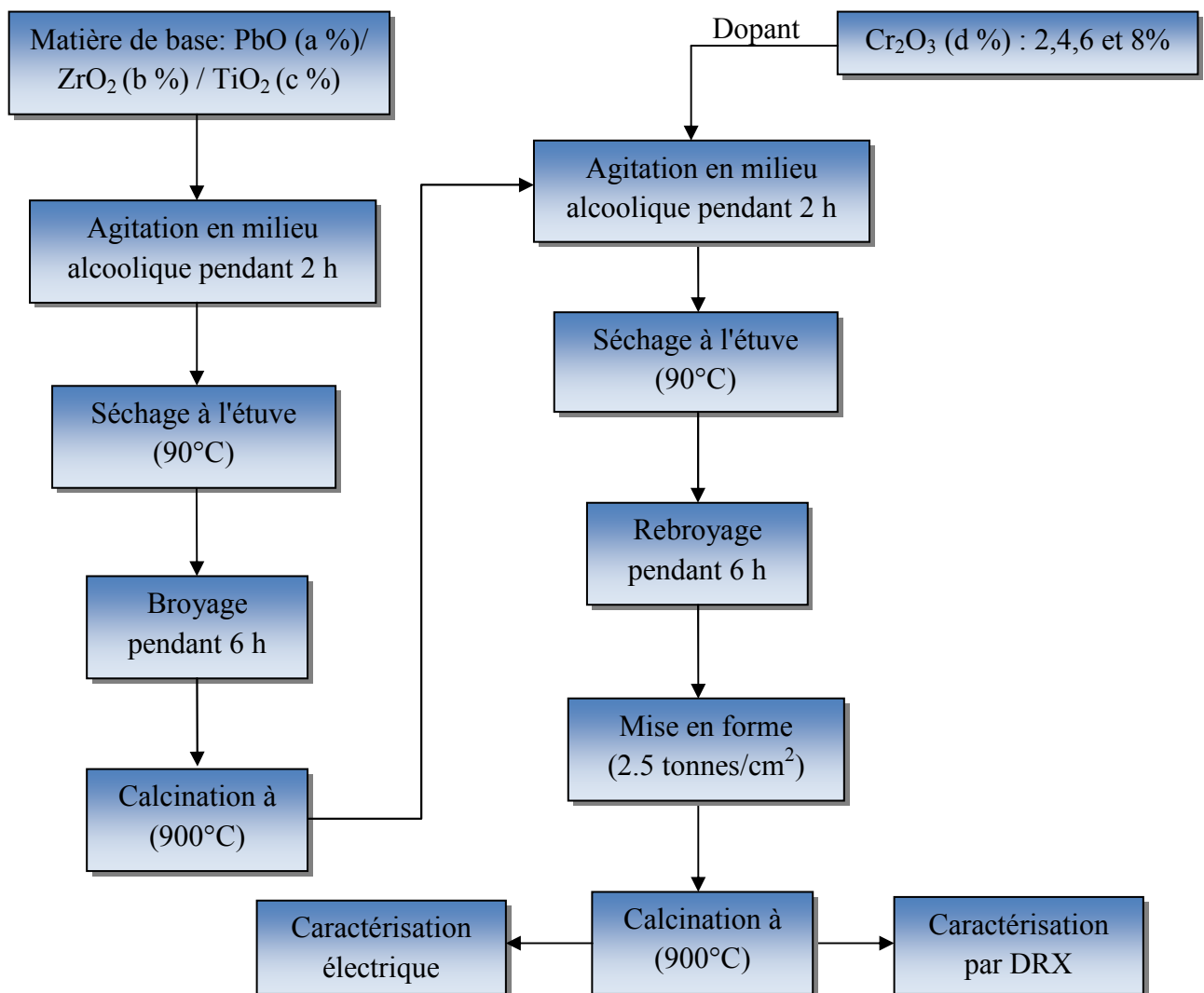


Figure III.5: Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

### III.3.1. Pesée et agitation

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 stoechiométriques, 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 de l'éthanol ( $T_{eb} = 79^{\circ}\text{C}$ ) pendant 2 heures.



Figure III.6: Agitation en milieu alcoolique.

### III.3.2. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 7 heures jusqu'à l'évaporation d'alcool. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.



Figure III.7: Etuve.

### III.3.3. Broyage

On a fait le broyage à l'aide d'un mortier en verre pendant 6 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.



**Figure III.8:** Broyage pendant 6 heures.

### III.3.4. Mise en forme

Pour préparer les pastilles, la poudre a été comprimée à l'aide d'une presse hydrostatique (Figure III.9) avec une pression de 2.5 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 [3,22].



**Figure III.9:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

### III.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 [3,22]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. La température de calcination qu'on a choisie est de 900°C.

La calcination a été faite à l'aide d'un four (Figure III.10) de la marque «Heraeus».



Figure III.10: Four.

### III.4. Caractérisations des échantillons

#### III.4.1. Diffraction des rayons X

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 en configuration Bragg-Brentano  $2\theta$  équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) d'une anticathode de cuivre [10].

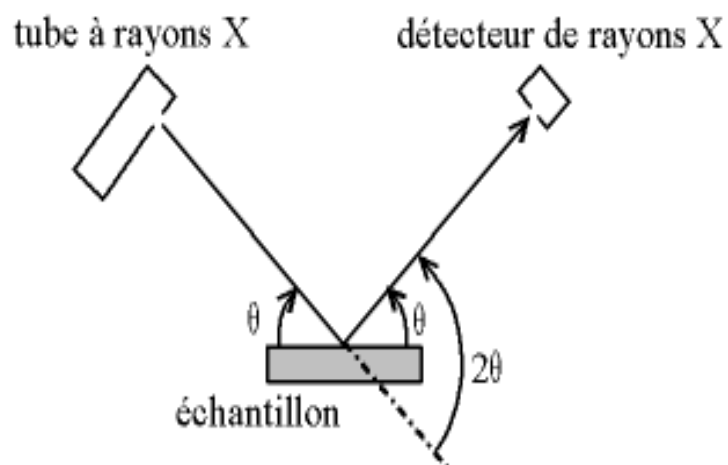


Figure III.11: Diffraction rayon X [10].



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 [10] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

$d_{hkl}$ : la distance réticulaire caractéristiques des plans atomiques (hkl)

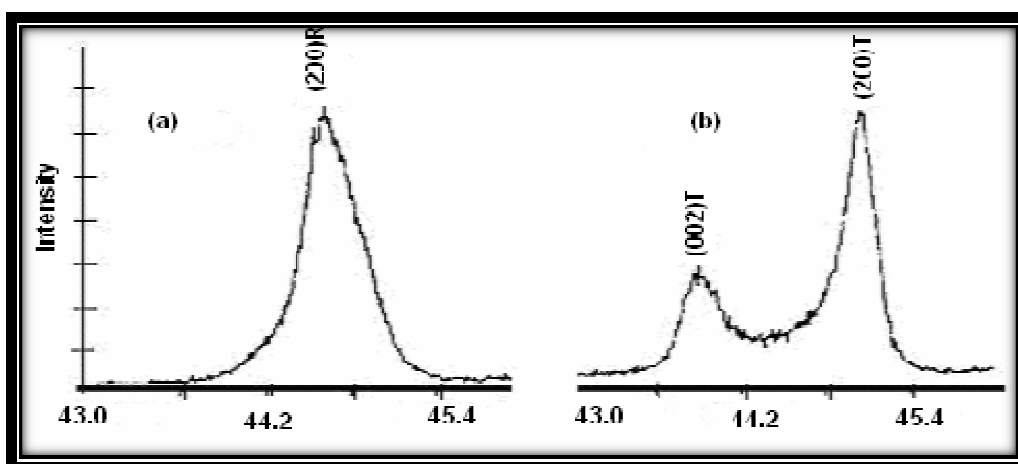
$n$  : l'ordre de l'interférence (nombre entier)

$\lambda$  : la longueur d'onde de rayonnement

$\theta$  : est l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl)

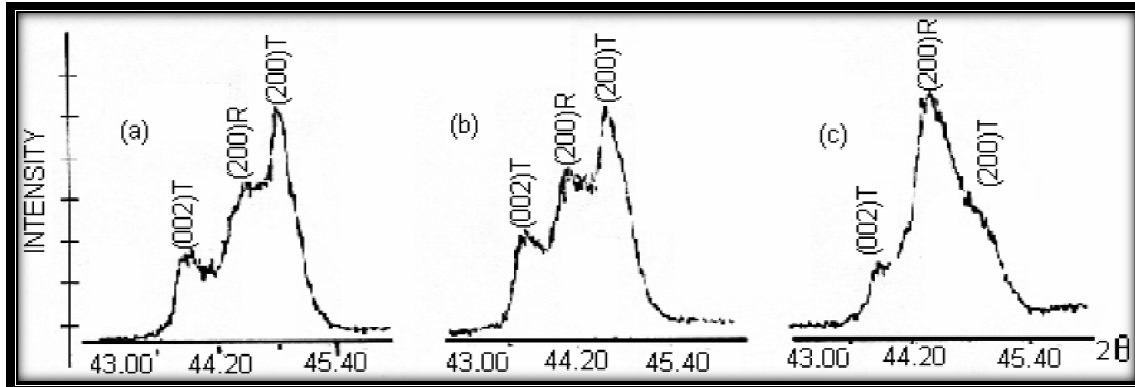
#### III.4.1.1. Spectres typiques de PZT (DRX)

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.12.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure III.12.b) [11,22].



**Figure III.12:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T) [11].

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.13) [11].



**Figure III.13:** Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale + Rhombohédrique (T+R) [10].

### 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 de l'appareillage suivant : (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 [3] :

$$\text{Avec :} \quad R_x = \rho \Phi / S$$

$R_x$ : 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>).

$$\text{Donc :} \quad \rho = R_x S / \Phi$$

Le tableau III.2 ci-dessous résume les différentes surfaces des échantillons obtenus.

**Tableau III.2:** Surfaces des échantillons.

Parameters	PZT non dopé	PZT dopé par			
		2%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diamètre (mm)	12	10.5	11	11.5	11
Surface (mm <sup>2</sup> )	113.04	86.54	94.98	103.81	94.98

*Conclusion  
générale*

### ***Conclusion générale***

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'une céramique piézoélectrique de type PZT et d'étudier l'influence d'ajouter l'oxyde de chrome comme dopant en différents pourcentages sur la structure et les propriétés électriques de ce matériau.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

**A)** Au niveau de l'étude structurale par diffraction des rayons X :

→ On a trouvé que la structure formée de cette céramique est rhomboédrique dans tous les échantillons dopés par l'oxyde de chrome.

→ Ainsi, on a remarqué que les paramètres de maille de l'échantillon  $x= 2\%$  et  $4\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  sont plus élevés que ceux des échantillons  $x= 6\%$  et  $8\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  qui peut être exprimé par une substitution d'un atome à un rayon atomique supérieur par un atome de faible rayon atomique.

**B)** Au niveau de la caractérisation électrique :

→ L'augmentation de la température provoque une diminution de la résistivité et une croissance de la conductivité. Cela est dû à l'excitation et la perturbation des molécules causée par le transfert de l'énergie thermique.

→ L'ajout du chrome sous forme d'oxyde dans la matrice de PZT améliore la conductivité électrique de ce matériau qui a été considéré comme un semi-conducteur, lorsque l'on augmente le taux du dopant ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), le matériau sera plus conducteur (sous l'effet de la température de chauffage).

## *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 de consultation 04/05/2016).
- [2] [En ligne], disponible sur le site : <http://fr.rs-online.com/web/generalDisplay.html?file=electroniques/semi-conducteurs-ont-ils-change-notre-vie&id=infozone>, (date de consultation 04/05/2016).
- [3] 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 Khider-Biskra, Algérie (2015).
- [4] L. Hamzioui, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2013.
- [5] Introduction aux semi-conducteurs, disponible sur le site : [http://www.goulet.ca/media/other/349829Extrait\\_Composants\\_Floyd.pdf](http://www.goulet.ca/media/other/349829Extrait_Composants_Floyd.pdf), (date de consultation 03/10/2015).
- [6] [En ligne], disponible sur le site : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>, (date de consultation 03/10/2015).
- [7] A. Chovet, P. Masson, « Physiques des semi-conducteurs », Ecole polytechnique, Universitaire de Marseille, 2004-2005.
- [8] A. Kherif, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$  », mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2012).
- [9] H. Kholadi, « Synthèse et caractérisation d'une céramique industrielle de type PLZT », mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2015).
- [10] 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 Khider-Biskra, Algérie (2015).
- [11] M. ABBA, « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$  », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2013).

- [12] A. Aouragh, « Effet du rapport du Zr/Ti sur les propriétés piézoélectriques dans le système ternaire  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.88}]\text{O}_3$  avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48 », mémoire de magistère, Université De Kasdi Merbah-Ouargla, Algérie (2012).
- [13] [En ligne], disponible sur le site : <https://www.univ-tlemcen.dz/~benouaz/memoires/ourrad.pdf>, (la date de consultation 23/02/2016).
- [14] 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).
- [15] A. Hizebry, « Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effet de dopage au potassium et au niobium », thèse de doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon, France (2007).
- [16] I. Redjimi et R. Boulanouar, « Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles », mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2013).
- [17] [En ligne], disponible sur le site : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage\\_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)), (date de consultation 19/01/2016).
- [18] M. D. Benzebeiri, « Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$  », mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2012).
- [19] D. Begrich, « Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent », mémoire de magistère, Université Mouloude Mammeri De Tizi-Ouzou, Algérie (2011).
- [20] [En ligne], disponible sur le site : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_chrome\(III\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_chrome(III)), (date de consultation 30/03/0/2016).
- [21] [En ligne], disponible sur le site : <http://www.stoopen-meeus.com/files/cms/pig-soorten-fra/bijlage-94---chromoxide-groen-fr.pdf>, (date de consultation 10/02/0/2015).
- [22] H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z},\text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  »; thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2015).