



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Science Exactes et de des Sciences de la nature et la vie  
Département des Sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la vie  
Filière de chimie  
Spécialité : Chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :  
BERROUSSSI Kenza & CHEMINI Lamia

Le : Mercredi 26 Juin 2019

## Synthèse et caractérisation physico- chimique de composite NCF-PGZT

---

Jury :

Dr. F.Z. Sriti	M.C.A	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr. Z. Necira	M.C.B	Université Med Khider de Biskra	Rapporteuse
Dr. F. Djani	M.C.A	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider Biskra.

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier notre encadreur Mme.Zelikha NECIRA pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : Dr. SRITI Fatima Zohra et Dr. DJANI Faysal pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions aussi Mme. Hayate BEN MACHICHE et Saida SEGHIROU, ingénieures responsables du laboratoire de chimie/ physique de l'université de Biskra, pour leurs aide matériels et moyens qu'ils ont mis à notre disposition, leur disponibilité et leur encouragement.

Autre remerciement au technicien de laboratoire de chimie à l'université de Biskra. Mr.Mourad DEKHILI pour son aide.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.

Nous remercions chaleureusement notre famille plus particulièrement nos parents, nos frères et sœurs qui, nous ont toujours aidés et encouragés.

Notre plus grand merci revient naturellement à nos collègues : BEN ABDALLAH Soufiane, BEN MAKHLOUF Aymen, HADJI Fawzi, GHERIB Safa, BOCHTOB Nedjette, MAKHLOUFI Ines, GOUAOUA Amina, pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui nous ont toujours aidés à progresser dans notre travail.

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

**Merci.....  
Chemini Lamia et Berroussi kenza**

# Dédicace

**J'ai le grand plaisir de dédie ce modeste travail  
à :**

**Ceux qui m'ont encouragé dans la vie qui m'ont  
tout donné leurs sacrifier éternels pour que je  
puisse suivre mes études dans bonnes conditions et  
qui ne cessent pas de mon courager et de veiller à  
mon bien, sans leurs soutient ce travail jamais vue  
le jour.**

**La lumière de mes yeux, mes très chers parents.**

**A mon frère et mes sœurs.**

**A mon binôme dans ce mémoire et notre famille.**

**A mes meilleures amies.**

**A toutes promo « Master 2 » chimie matériaux  
2019.**

**A tous ceux qui me sont chères.**

**A tous ceux qui m'aiment.**

**A tous ceux que j'aime.**

**Je dédie ce travail...**



**Kenza Berroussi**

# Dédicace

**J'ai le grand plaisir de dédie ce modeste travail  
à :**

**Ceux qui m'ont encouragé dans la vie qui m'ont  
tout donné leurs sacrifier éternels pour que je  
puisse suivre mes études dans bonnes conditions et  
qui ne cessent pas de mon courager et de veiller à  
mon bien, sans leurs soutient ce travail jamais vue  
le jour.**

**La lumière de mes yeux, mes très chers parents :  
*Ma mère yamina et mon père Messaoud, Qui ont  
sacrifié leur vie pour  
ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs  
conseils judicieux.***

**A mes frères et mes sœurs.**

**A mon binôme dans ce mémoire et notre famille.**

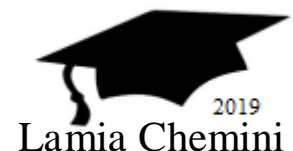
**A mes meilleures amies.**

**A toutes promo « Master 2 » chimie matériaux  
2019.**

**A tous ceux qui me sont chères.**

**A tous ceux qui m'aiment.**

**A tous ceux que j'aime.**



# Sommaire

Listes des figures	
Listes des tableaux	
Listes des abréviations	
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques .....	3
Chapitre I: Rappels bibliographique	
I.1. Introduction : .....	4
I.2. Les matériaux céramiques de type PZT.....	4
I.2.1. La structure .....	5
I.2.2. La microstructure .....	5
I.2.3. Condition de stabilité structurale de la pérovskite .....	6
I.2.4. Solution solide de type PZT.....	7
I.2.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications .....	8
I.3. Les matériaux céramiques de type ferrite.....	9
I.3.1. Définition .....	9
I.3.2. La structure spinelle .....	9
I.3.2. Les types de ferrite et leurs propriétés .....	10
I.3.3. Les domaines d'utilisation de ferrite.....	12
I.4. Application des composites PZT/Ferrite.....	14
Références bibliographiques du chapitre I.....	15
Chapitre II : Procédé de synthèse et techniques de caractérisation	
II.1. Introduction .....	16
II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes .....	16
II.2.1 Synthèse par réaction à l'état solide .....	16
II.2.2. Produits de départs .....	21
II.2.2.1. Les oxydes de bases .....	21
II.2.2.2. Les dopants .....	21
II.2.3. Les composite PGZT-NCF .....	25
II.3 Méthodes de caractérisation.....	26
II.3.1 Analyse de la morphologie et de la microstructure .....	26
II.3.1.1. Masse volumique $\rho$ (ou Densité) .....	26
II.3.1.2. La porosité (P).....	27
II.3.2 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	27
II.3.2.1 Principe de la méthode .....	27

II.3.2.2 Appareil utilisé.....	28
II.3.2.3 Affinement de structure.....	29
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	29
II.3.3.1. L'appareillage .....	30
II.3.4. Spectroscopie UV-visible .....	30
II.3.5 Microscopie électronique à Balayage (MEB) .....	31
II.3.5.1. Principe .....	31
II.3.5.2 Appareillage.....	31
Références bibliographiques du chapitre II.....	33
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1. Introduction .....	34
III.2. Compositions choisies pour l'étude .....	34
III.3. Résultats et discussions.....	34
III.3.1. Caractérisation structurale par DRX.....	34
III.3.2. Caractérisations morphologiques .....	38
III.3.3. Caractérisations spectroscopiques.....	43
III.4. Conclusion.....	45
Références bibliographiques du Chapitre III .....	46
Conclusion Générale .....	47

## Listes des Figures

N°	Figure	Page
I.1	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	5
I.2	Microstructure typique d'une PZT.	6
I.3	Diagramme de phase des solutions solides PZT.	8
I.4	Unité structurale de base de la ferrite spinelle.	10
I.5	Ferrite cylindriques creux.	12
I.6	Ferrite pour câble rond.	14
II.1	Les principales étapes de préparation des céramiques.	17
II.2	Four programmable et Schéma du cycle de calcination.	18
II.3	Presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des pastilles et schéma du moule de pressage.	19
II.4	Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive.	20
II.5	Les principales étapes de préparation des céramiques de type PGZT.	23
II.6	Les principales étapes de préparation des céramiques de type NCF.	24
II.7	Les principales étapes de préparation des composites.	25
II.8	Gravimétrie, poussée d'Archimède.	26
II.9	Principe de la loi de Bragg.	28
II.10	Le diffractomètre des rayons X MiniFlex600 Rigaku".	29
II.11	Spectromètre infrarouge IR de type Perkin Elmer UATR Two.	30
II.12	Photographie du spectromètre UV-visible.	31
II.13	Microscopie Electronique à Balayage MEB.	32
III.1	Diffractogramme de la composition PGZT en poudre calciné à 900°C.	35
III.2	Diffractogramme de la composition NCF en poudre calciné à 1100°C.	35
III.3	Diffractogramme des composés : 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, frittés à 1250°C.	37
III.4	Evolution de la densité en fonction de la composition.	38

## Listes des Figures

---

<b>III.5</b>	<b>Micrographie de MEB pour les composés frittés à 1250°C : (a) 100%PGZT, (b) 100%NCF, (c) 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT.</b>	39
<b>III.6-</b> <b>(a)</b>	<b>Spectre X-EDS du composé 100%PGZT fritté à 1250°C.</b>	41
<b>III.6-</b> <b>(b)</b>	<b>Spectre X-EDS du composé 100%NCF fritté à 1250°C.</b>	41
<b>III.6-</b> <b>(c)</b>	<b>Spectre X-EDS du composé 80%F/PGZT fritté à 1250°C.</b>	42
<b>III.6-</b> <b>(d)</b>	<b>Spectre X-EDS du composé 50%F/PGZT fritté à 1250°C.</b>	42
<b>III.6-</b> <b>(e)</b>	<b>Spectre X-EDS du composé 20%F/PGZT fritté à 1250°C.</b>	42
<b>III.7</b>	<b>Spectre IR de composés : 100%PGZT et 100%NCF après calcination.</b>	43
<b>III.8</b>	<b>Les spectres IR de composés :100%PGZT, 100%NCF, 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT après frittage.</b>	43
<b>III.9</b>	<b>Spectres d'absorption UV-visible de composés : 100%PGZT, 100%NCF, 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, après frittage.</b>	44



**Liste des tableaux**

<b>N°</b>	<b>Tableau</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	<b>Caractéristiques des oxydes de bases.</b>	<b>21</b>
<b>II.2</b>	<b>Les masses molaires et les degrés de puretés de dopant.</b>	<b>22</b>
<b>III.1</b>	<b>Masse volumique (densité) des composés frittés à 1250°C.</b>	<b>38</b>

### Liste des Abréviations

<b>Abréviation</b>	<b>Désignation</b>
<b>PZT</b>	Titanate-Zirconate de plomb. $\text{PbZrTiO}_3$ .
<b>NCF</b>	$\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ .
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X.
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage.
<b>FTIR</b>	Transformée de Fourier Infra rouge.
<b>MC</b>	Méthode conventionnelle.
<b>EDX</b>	Dispersion d'énergie de rayon X.
<b>UV-Visible</b>	Ultraviolet visible.
<b>t</b>	Facteur de tolérance.
<b>80% F</b>	80% ferrite/20% PGZT.
<b>50% F</b>	50% ferrite/50% PGZT.
<b>20% F</b>	20% ferrite/80% PGZT.

# INTRODUCTION GENERALE

*« Le secret d'un bon discours, c'est d'avoir une bonne  
introduction et une bonne conclusion »*

# Introduction Générale

L'étude et la conception de matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la science moderne. Ces composites, avec des structures hétérogènes, présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou radioélectriques) qui leur confèrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses. Parmi ces structures composites, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux inclusions magnétiques de type ferrite ( $\text{Me-Fe}_2\text{O}_4$ ) dans un milieu diélectrique de type PZT [1,2].

Les céramiques titano-zirconate de plomb dites PZT [3,4], de structure pérovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  se distinguent de tous les autres matériaux par la nature covalente et/ou ionique des liaisons entre les atomes qui les constituent, leur conférant une résistance élevée, une grande stabilité thermique et chimique (de l'ordre de  $1400^\circ\text{C}$  à  $1500^\circ\text{C}$ ) (bonne isolation thermique). En effet, elles conservent des propriétés mécaniques acceptables. Les propriétés remarquables des céramiques rendent leurs applications très attractives. En revanche, la fragilité, la faible ténacité et la faible résistance aux chocs de ces matériaux sont les points les plus critiques concernant leur utilisation.

Cependant, devant le potentiel que représente cette classe de matériaux, de nombreux programmes de recherches ont été développés pour tenter de remédier à leur caractère fragile. Une des approches en ce sens est conduite et qui consiste à augmenter leur caractère mécanique et de le renforcer sous forme composite par un matériau de performance mécanique supérieur. La solution consiste donc à fabriquer des matériaux composites à des performances mécaniques supérieures tels que les composites à matrice Ferrite/PZT [5-7]. Les ferrites  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ; ( $\text{Me} : \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \dots$ ), où Me appartenant la plupart du temps à des métaux de transition, de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques étudiés de puis de nombreuses années. Ils présentent un intérêt vis-à-vis des applications à hautes fréquences ( $>1 \text{ MHz}$ ) [8-11].

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un nouveau composite à base de ferrite  $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$  et un matériau de type PZT, puis l'étude structurale principalement par diffraction des rayons X et MEB de leurs caractéristiques.

## Introduction Générale

---

Notre choix de composite s'est porté sur, une céramique PZT dopée par Gadolinium (Gd) de structure pérovskite et une céramique ferrite NCF de structure spinelle : **Ni<sub>0.64</sub> Cu<sub>0.36</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pb<sub>0.94</sub>Gd<sub>0.06</sub> (Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>) O<sub>3</sub>**

L'ensemble de ce travail se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre, composé de deux parties, est un rappel bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce sujet de recherche. La première partie, est un rappel des notions essentielles sur les PZT. La deuxième, est une présentation générale sur les ferrites.
- Le deuxième chapitre, présente le procédé de synthèse à voie solide (méthode conventionnelle) que nous avons utilisée pour l'élaboration des poudres ainsi que leur caractérisation par différentes méthodes d'analyse (DRX, MEB-EDS, FTIR et UV-Visible).
- Le troisième chapitre, présente les résultats tirés de cette étude et leurs discussions.
- Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

### Références bibliographiques

1. **Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan**, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *Journal of Applied Physics*, 103, 031101, (2008).
2. **Przemysław Niemiec, Dariusz Bochenek, Artur Chrobak, Piotr Guzdek, Artur Blachowski**, Ferroelectric–Ferromagnetic Ceramic Composites Based on PZT with Added Ferrite, (2014). <https://doi.org/10.1111/ijac.12260>.
3. **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo**, *J.Res. Natl Bur. Standard* vol.55, 1995, pp. 239-54.
4. **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo**, “Properties of piezoelectric ceramics in solid solution series Lead Titanate-Lead-Zirconate-Lead oxide and Lead Titanate-Lead hafnate”, *J.Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 55, 1955, pp. 239-54.
5. **Junyi Zhai, Ning Cai, Zhan Shi, Yuanhua Lin and Ce-Wen Nan**, Magnetic-dielectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PZT particulate composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 823-827, (2004).
6. **Y L N Murthy, I V Kasi Viwanath, T. Kondala Rao, Rajendra singh**, Synthesis and characterization of nickel Copper Ferrite, *international Journal of ChemTech Research CODEN (USA): IJCRGG*, Vol.1 No.4, pp 1308-1311, (2009).
7. **Dariusz Bochenek, Przemyslaw Niemiec, Joanna Kozekwa, bartlomiej Durtka and Zbigniew Stoklosa**, Microstructure and properties of the Ferroelectric-ferromagnetic PLZT- Ferrite Composites, *Symmetry*, 10, 59, (2018).
8. **Gaëlla FRAJER**, Synthèses, mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites (Ni, Zn, Cu, Co) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fréquence, Thèse de Doctorat, Institut Néel du CNRS, Université de Grenoble France.
9. **R. Lebourgeois**, Ferrites doux pour l'électronique de puissance, *Tech. Ing.*, no. N3260, (2005).
10. **R. Lebourgeois**, Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles, *Tech. Ing.*, no. E1760-v2, (2014).
11. **F. C. Lee and Q. Li**, High-Frequency Integrated Point-of-Load Converters: Overview, *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 9, pp. 4127-4136, (2013).

# CHAPITRE I

## RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

*« Science sans conscience n'est que ruines de l'âme »*

## I.1. Introduction:

Le terme composite, dans le domaine des matériaux, signifie que deux ou plusieurs matériaux sont associés à l'échelle macroscopique afin de développer un matériau ayant de nouvelles propriétés. Un moyen de différencier un composite par rapport aux autres matériaux était l'inhomogénéité sur les propriétés macroscopiques mais aujourd'hui, ce critère devient moins exact compte tenu de l'apparition de nano composites qui sont beaucoup plus homogènes.

Les avantages d'un composite, en général sont de présenter de meilleures performances en de nouvelles propriétés par rapport à ses constituants. Par exemple, dans les composites électro-actif, les propriétés du composite pourront être divisées en trois catégories [1,2] :

- ✓ Propriétés de somme : les deux phases ou constituants ont une propriété « P » en commun, mais de valeurs différentes. Le composite aura cette propriété « P » dont la valeur est la moyenne de celle des deux phases.
- ✓ Propriétés de produit : un même paramètre physique « C » est en relation avec le paramètre A pour une phase et avec le paramètre B pour l'autre. Le composite aura une propriété qui reliera les paramètres physiques « A » et « B ».
- ✓ Propriétés de la combinaison : l'importance de la propriété physique d'une phase est amplifiée lorsque cette phase est associée à une autre. Cette propriété est intéressante parce qu'on peut modifier les propriétés spécifiques d'une céramique par son association avec une ou plusieurs phases passives.

Notre intérêt est basé sur les matériaux composites, constitués de deux matériaux à base d'oxyde dont l'un est de type PZT, des propriétés (Di-, Pi-, Ferro-électriques...etc.) et l'autre de type ferrite  $Fe_2O_4$ , de propriétés électromagnétiques et ce, dans le but d'étudier les caractéristiques physico-chimiques d'un nouveau composite et d'évaluer sa performance.

## I.2. Les matériaux céramiques de type PZT

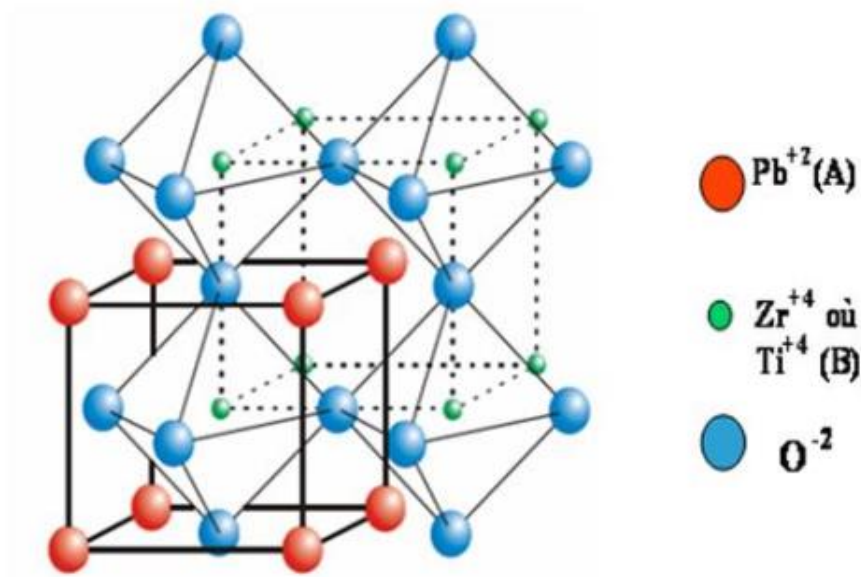
Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono – titanate de plomb notés *PZT* ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés. Elles permettent un net élargissement des applications du phénomène piézoélectrique [3]. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par *JAFFE*, *ROTH* et *MARZULLO* [4]. En effet, à cause de



leur performance, elles ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de titanate de Barium ( $BaTiO_3$ ) [5].

### I.2.1. La structure

Les matériaux *PZT*, de formule générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ , avec  $0 \leq x \leq 1$ , cristallisent dans la structure pérovskite  $ABO_3$ [6,7]. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation (A) de coordinence 12, le centre de la maille par le cation (B) de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion (A) est toujours supérieur à celui de l'ion (B). La figure.1. Représente du réseau tridimensionnel d'octaèdres [8].



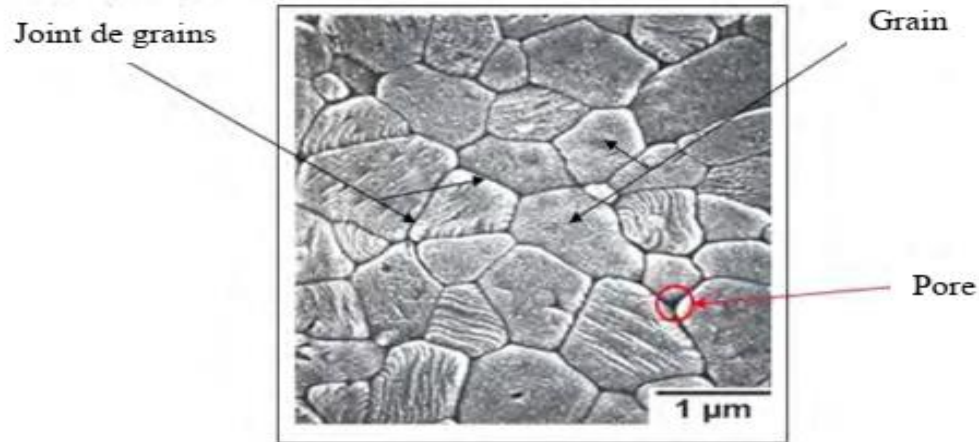
**Figure I.1.** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et/ou B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Ainsi, elles impliquent des modifications profondes des caractéristiques diélectriques et piézoélectriques qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre. La structure pérovskite peut quand même exister. Dans le cas du PZT, la structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie **Pm3m**.

### I.2.2. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont

reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I.2). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en parti de leur fragilité [9].



**Figure I.2.** Microstructure typique d'une PZT [10].

### I.2.3. Condition de stabilité structurale de la pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1A_2A_3...A_n) (B_1B_2B_3... B_n) O_3$ , dont la plus simple est  $ABO_3$ , possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions [11].

#### a) Condition d'électro neutralité

$$\sum_{i=1}^K XA_i Z_{A_j} + XB_i Z_{B_j} = 6$$

Avec :

$X_{A_i}$ : La fraction de moles au cation  $A_i$ .

$X_{B_i}$ : La fraction de moles au cation  $B_j$ .

$Z_{A_j}$ : Nombre de valence de cation  $A_i$ .

$Z_{B_j}$ : Nombre de valence de cation  $B_j$ .

#### b) Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K XA_i = 1; 0 \leq XA_i \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^K XB_j = 1; 0 \leq XB_j \leq 1$$

### c) Condition Géométrique

GOLDSCHMIT définit un facteur de tolérance  $t$ .

$$t = \frac{RA + R_O}{\sqrt{2}(RB + R_O)}$$

Où :

$R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites **A**, **B** et de l'oxygène ; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée.

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons **A-O** et **B-O** et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de **A** qui sont liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons [12].

Dans le cas idéal où  $t = 1$ , la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex : **BaTiO<sub>3</sub>**, **NaNbO<sub>3</sub>**)
- $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex : **BaZrO<sub>3</sub>**)
- $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex : **RbTaO<sub>3</sub>**, **KNbO<sub>3</sub>**)
- $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex : **PbTiO<sub>3</sub>**, **GdFeO<sub>3</sub>**, **LaMnO<sub>3</sub>**)

#### I.2.4. Solution solide de type PZT

Les zircono – titanates de plomb (*PZT*) sont formés d'un mélange binaire de *PbTiO<sub>3</sub>* (ferroélectrique) et de *PbZrO<sub>3</sub>* (anti ferroélectrique). En effet ce mélange, miscible en toutes proportions, forme des solutions solides de *Pb (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>) O<sub>3</sub>* dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [13].

- **Diagramme de phase [14] :**

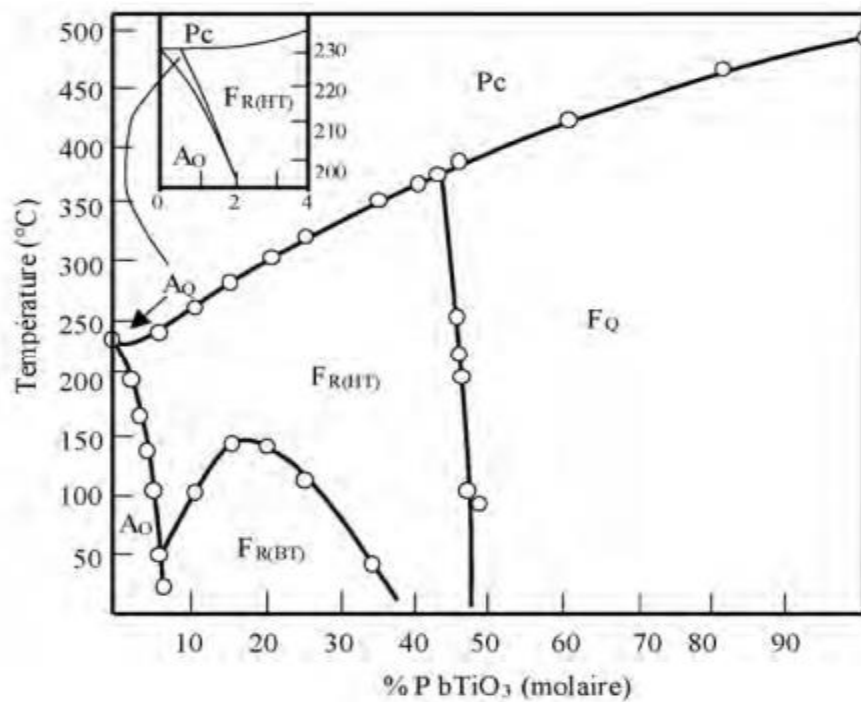
La maille pérovskite du PZT peut être sous trois formes différentes suivant la température et le rapport Zr/Ti :

- ✓ Cubique lorsque la température est supérieure à la température de curie ( $T_c$ ), ce qui correspond à la phase paraélectrique.

- ✓ Quadratique lorsque la température est en dessous de  $T_c$  et  $X < 0.45$  (dominance du titane).
- ✓ Rhomboédrique lorsque la température est en dessous de  $T_c$  et  $X > 0.5$  (dominance du zirconium)

On notera que lorsque  $X$  est compris entre 0.45 et 0.5 environ, la phase obtenue est un mélange de deux phases quadratique et rhomboédrique. Cette phase est nommée morphotropique. Elle est importante car c'est dans cette zone que la PZT présente ses meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

A la température ambiante, la solution solide entre  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  présente deux phases ferroélectriques, une phase quadratique du côté riche en titane du diagramme de phase, et une phase rhomboédrique du côté riche en zirconium. La frontière entre ces deux phases est appelée morphotropique et des caractéristiques électriques améliorées y sont observées.



**Figure I.3.** Diagramme de phase des solutions solides PZT.

### I.2.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on peut citer quelques-unes [18] :

- **Supraconductivité** : Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- **Piézoélectricité** : Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, les circuits d'allumage et les capteurs sous-marins.
- **Catalyseurs** : Elles accélèrent les réactions chimiques car utilisées comme cathodes dans les piles à combustible.
- **Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- **Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur, comme c'est le cas du BaTiO<sub>3</sub> et du PZT.

### I.3. Les matériaux céramiques de type ferrite

#### I.3.1. Définition

La ferrite est une céramique ferromagnétique obtenue par moulage à forte pression et à haute température (>1 000 °C) à partir d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>XO (où X : manganèse, zinc, cobalt, nickel, etc.). Il est très utilisé en électronique et permet de mettre en œuvre des applications diverses et variées grâce à ses propriétés.

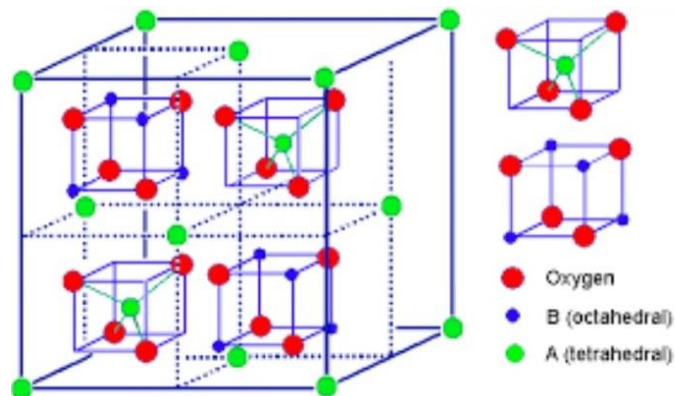
La ferrite est un matériau très dur, difficile à usiner et assez fragile, de couleur grise à noire. La température de Curie (propriété caractéristique des matériaux magnétiques) de ce matériau est généralement comprise entre 125 et 350 °C.

**Préparation** : Les préparations des ferrites sont particulièrement difficiles à cause des nombreux paramètres qui interfèrent : état physico-chimique des poudres, pression d'agglomération, température et temps de chauffage, atmosphère de recuit, etc [19].

#### I.3.2. La structure spinelle

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O<sup>2-</sup> forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est

une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme celle-ci n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons par la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$  [20].



**Figure I.4.** unité structurale de base de la ferrite spinelle.

### I.3.2. Les types de ferrite et leurs propriétés

Il existe deux grandes familles de ferrites industrielles : les ferrites douces et les ferrites dures que l'on trouve essentiellement à l'état poly cristallin, sous forme de céramique massive. Cette appellation tire son origine des premiers aimants techniques qui étaient fabriqués à partir d'aciers au début du XX<sup>e</sup> siècle. En effet, le fer métallique, lorsqu'il contient des impuretés, comme par exemple des inclusions de carbone, présente à la fois un champ coercitif élevé et une dureté mécanique importante ; lorsqu'il est pur, son champ coercitif est faible et sa dureté mécanique diminue.

Les ferrites dures sont donc employées comme aimants permanents.

Les cristaux des ferrites dures ont la capacité de s'orienter dans un champ magnétique. Les propriétés magnétiques sont alors supérieures dans la direction de l'orientation. Cependant, les cristaux correspondant à des mono-domaines de Weiss et ayant un certain degré de liberté les uns par rapport aux autres sont les seuls à pouvoir s'orienter. Avec les différentes techniques de broyage (d'où l'appellation ferrites frittés), le taux d'orientation des cristaux peut être supérieur à 90%, tout en n'entraînant aucune augmentation de la rémanence. Les ferrites sont alors dites anisotropes.

Cependant, si lors de la préparation, aucun champ extérieur n'est appliqué sur la ferrite, il s'agira alors de ferrite isotrope.

Les ferrites dures frittés sont des céramiques, ils sont alors très stables chimiquement et temporellement par les éléments les composants.

Les ferrites douces sont utilisées comme noyaux magnétiques faibles pertes pour la réalisation de transformateurs et d'inductances en électronique de puissance. Leur résistivité électrique élevée ( $> 1 \Omega \cdot m$ ) et leur faible coût de fabrication sont à l'origine des nombreuses applications industrielles de ces matériaux. Leur polarisation magnétique à saturation  $J_s$  est inférieure à 0,60 T donc plus faible que celle des métaux tels que le fer ou le cobalt. Les champs coercitifs les plus faibles sont proches de 10 A/m, donc 10 fois plus grands que les alliages métalliques les plus douces. Malgré cela, leurs performances à fréquence élevée ( $f > 100$  kHz) sont nettement supérieures à celles de tous les autres matériaux magnétiques.

- **Les ferrites douces regroupent trois familles de matériaux :**

- La 1<sup>ère</sup> famille est celle des ferrites spinelles de manganèse-zinc (Mn-Zn) utilisés pour des fréquences allant de 10 kHz à 1 MHz. Ces matériaux sont principalement utilisés dans les domaines de la conversion d'énergie ou le traitement du signal. Leur résistivité électrique vaut typiquement  $1 \Omega m$ .
- La 2<sup>ème</sup> famille est celle des ferrites spinelles de nickel-zinc et de nickel-zinc-cuivre utilisés entre 1 et 500 MHz. Leur résistivité électrique peut atteindre  $10^8 \Omega m$ . Comme les ferrites Mn-Zn, ils sont utilisés pour la réalisation de transformateurs ou d'inductances.
- Enfin, la 3<sup>ème</sup> famille est celle de ferrites dites « hyperfréquences » (0,1 à 100 GHz). On trouve dans ce groupe des ferrites de type spinelle et de type grenat. Ils sont utilisés pour la réalisation de composants hyperfréquences spécifiques tels que les circulateurs (ou isolateurs), les filtres accordables et les déphaseurs.

Si aujourd'hui les ferrites spinelles de manganèse-zinc constituent la plus grande partie de la production mondiale des ferrites douces, il faut se rappeler qu'avant l'avènement des alimentations à découpage et la montée en fréquence des

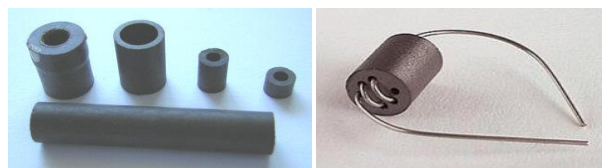
télécommunications, les ferrites « haute fréquence » de nickel-zinc étaient les plus utilisés. L'industrie de ferrites douce évolue comme le monde de l'électronique et on peut penser que les années qui viennent verront encore des mutations profondes dans ce secteur.

Outre leur bas coût de fabrication, le succès industriel des ferrites est dû aux innombrables compositions chimiques qu'il est possible de réaliser et qui conduisent à autant de propriétés magnétiques différentes. Pour chaque type d'application (niveau de puissance, gamme de fréquence, gamme de température...), il existe un matériau optimisé et son optimisation passe par une analyse détaillée de son environnement électrique [21].

### I.3.3. Les domaines d'utilisation de ferrite

#### ➤ Ferrite cylindriques creux :

Généralement de tailles modestes, les ferrites sont souvent utilisées pour la réalisation de « selfs de choc » destinées à s'opposer au passage de signaux hautes fréquences tout en laissant passer des signaux basses fréquences. Ce genre de self peut ainsi servir à la réalisation de filtres RF. On en trouve tout fois de taille plus imposante, qui prend place autour d'un bobinage ou d'un transformateur.



**Figure I.5.** Ferrite cylindriques creux.

#### ➤ Ferrite en batton (cylindrique ou plat) :

On en trouve dans les récepteurs radio possédant une gamme de fréquence GO, PO ou OC (Grandes Ondes, Petites Ondes ou Ondes Courtes). Dessus peuvent y être bobinées une ou plusieurs selfs, comme on peut le voir sur la photo en haut de cette page. Ce type de ferrite est aussi appelée cadre ferrite.



➤ **Torre de ferrite :**

Les tores ferrite sont le plus souvent utilisés pour la réalisation de selfs d'antiparasitage (antiparasitage de montages à triac par exemple), de filtres audio LC, de bobinages HF, on les emploie aussi dans les alimentations à découpage. En général, on trouve peu de spires de fil autour de ce genre de ferrite, mais il arrive parfois que la ferrite soit tout de même entièrement recouverte. On peut aussi utiliser de telles ferrites pour la réalisation de petits transformateurs HF utilisables dans des oscillateurs ou pour assurer le couplage entre plusieurs étages. Les tores ferrite permettent de fortement miniaturiser un transformateur ou une inductance.

Les tores ferrite sont de préférence utilisés pour des applications en « large bande », c'est-à-dire pour un fonctionnement sur une plage de fréquence assez étendue. Les tores en poudre de fer seront préférés pour les circuits à bande étroite (circuits sélectifs). La puissance que peut transmettre un transformateur réalisé sur tore ferrite dépend principalement de la section du tort. Le diamètre extérieur peut ainsi s'échelonner de 4 mm à 26 mm, par exemple.

➤ **Ferrites pleins filetés :**

Appelés aussi « noyau ferrite », ils permettant de jouer sur le facteur de couplage ou sur l'accord de circuits RF, en s'enfonçant plus ou moins dans une bobine ou dans un transformateur. Pour les faire tourner dans leur support, l'usage d'un tournevis entièrement en plastique (padding) est requis.

➤ **Ferrites pour câble :**

Il existe des ferrites dites « pour câble rond », que l'on peut ouvrir et fermer (par clipsage) pour permettre la pose sur un câble déjà doté de sa connectique.

Ces ferrites sont destinées à diminuer les parasites véhiculés dans le câble, qu'il s'agisse d'un câble d'alimentation ou d'un câble reliant la sortie d'une carte vidéo à une entrée de moniteur informatique. Il en existe de différentes tailles, prévues pour des câbles d'un diamètre généralement compris en 4 et 9 mm. Ce genre de ferrite est parfois moulé dans le câble lui-même (cordons vidéo, cordons de liaison informatique RS232, câble basse tension de l'alimentation secteur de PC portable, par exemple) [22].



Figure I.6. Ferrite pour câble rond

#### I.4. Application des composites PZT/Ferrite

Dans un premier temps, les matériaux composites ont été utilisés pour le développement des différents types de condensateurs. Ces dernières années, de nouvelles applications des matériaux composites sont apparues dans différents domaines.

Si aujourd'hui les céramiques composites de PF trouvent une large application c'est grâce à leurs remarquables propriétés et à leur couplage piézoélectrique/piézomagnétique sont utilisées comme : capteurs, résonateurs, moteurs électromagnétiques, selfs de chocs, etc.

Les PF font l'objet également d'études de développement important à leur couplage diélectrique/magnétoélectrique utilisée dans les câbles basse tension de l'alimentation secteur de PC portable, les cordons de liaison informatique RS232, etc.

Comme nous trouvons des diverses applications à composite PF, Citons : les substrats multicouches, systèmes de protection thermique pour les véhicules spatiaux, la réutilisabilité pour de multiples rentrées, les clapets ou ventilateurs pour le réglage ou la mise en mouvement des courants de gaz chauds dans diverses installations peuvent être faits en céramique composite PZT et ferrite de même forme que ceux en métal [23].

**Références bibliographiques du chapitre I**

1. **V.Loyau, V.Morin, J.Fortineau, M.Lobue, and F.Mazaleyrat**, A method to decrease the harmonic distortion in Mn-Zn ferrite/PZT and Ni-Zn ferrite/PZT layered composite rings exhibiting high magnetoelectric effects, vol.118, n°.15, (2015)
2. **S.Lopatin, I.Lopatin, and I.Lisnevskaya**, Magnetoelectric PZT/ ferrite composite material, *Ferroelectrics*, vol.162, p 63-68, (1994)
3. **J. H. KOH, S. J. JEONG, M. S. HA, J. S. SONG**, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  multilayer ceramic actuators, *Ceramics International*, vol.30, p 1863–1867. (2004)
4. **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MAZULLO**, Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics. *J. Appl. Phys.*, vol.25, p 809,810, (1954)
5. **M.E. LINES and A.M.GLASS**, principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford, (1977)
6. **G. H. HAERTLING**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, J. Amr. Soc, Vol 82, N°4, P 797-818, (1999)
7. **GALASSO**, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds (First edition)* - Pergamon Press Inc, (1969)
8. **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications*; pp. 101-210, North Holland (1991)
9. **I.Redjimi&R.Boulanouar**, synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour application industrielles, Mémoire de master, Université de Biskra, (2013).
10. **H.Allal**, *Elaboration, Identification et Caractérisation de la solution solide PZT*, Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine, (2010).
11. **A.kharief**, 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 magister, Université de Mentouri-Constantine, (2012).
12. **M.ABBA**, synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$ , Mémoire de doctorat, Université de Biskra, (2013).
13. **A.MEKLID**, *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate- Titanate de plomb (PZT)*, Mémoire de doctorat, Université de Biskra, (2018).

14. **K.Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Mémoire de doctorat, Université de Biskra, (2015).
15. **TATSUMI ISHIHARA**, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer Dordrecht Heidelberg London New York. ISBN 978-0-387-77707-8. DOI 10.1007/978-0-387-77708-5, (2009)
16. **BERLINCOURT D**, piezoelectric ceramic compositional development, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 91, No.5, pp.3034-3040, (1992)
17. **G. HELKE and K. LUBITZ**, Piezoelectric PZT ceramics, Piezoelectricity, pp. 89-130, (2008)
18. **H.Miloudi**, synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$  ( $x=0,1-0,2-0,3$ ), Mémoire de master, Université de Biskra, (2016).
19. **Jean-Marie LE BRETON, Luc LECHEVALIER, Philippe TENAUD, Antoine MOREL**, Aimants permanents –Matériaux et propriétés, Techniques de l'Ingénieur, (Mai 2009).
20. **François LEPRINCE-RINGUET**, Aimants permanents – Matériaux et applications, Techniques de l'Ingénieur, (Juin 1996).
21. **Charles Guillaud**, Propriétés magnétiques des ferrites, J. Phys. Radium, vol.12, pp.239-248, (1951).
22. **GUILLAUD Ch et CREVEAUX H**, C. R. Acad. Sc. 1950, vol.230, pp.1459, (2014).
23. **V.Loyau, V.Morin, G.Chaplier, M.LObue, and F.Mazleyrat**, Manetoelectriceffet in layered ferrite/PZT composites.Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior, vol.61, p.28

CHAPITRE II  
PROCEDE DE SYNTHESE ET  
TECHNIQUE DE  
CARACTERISATION

*« L'expérience est la mère de la science »*

### **II.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré, en premier lieu, à la description des méthodes de préparation et en deuxième lieu, aux techniques de caractérisation.

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité... etc.) [1].

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène pendant la mise en forme et d'autre part d'assurer une densification satisfaisante au frittage [2].

La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode conventionnelle (voie solide).

### **II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes**

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro-catalytiques des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlores, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

#### **II.2.1 Synthèse par réaction à l'état solide**

C'est le mode de préparation le plus classique utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure aux températures de fusion respectives, de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [3]:

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.



**Figure II.1:** Les principales étapes de préparation des céramiques.

**a) Matières premières :**

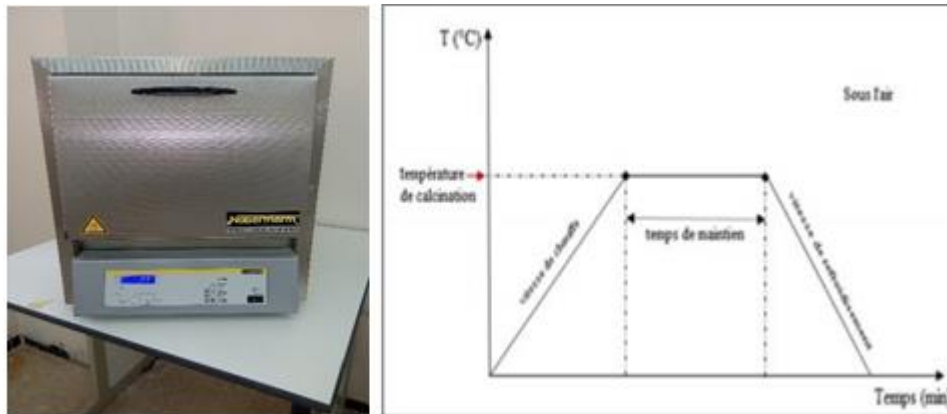
Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ ), de forme régulière et avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés [4].

**b) Mélange et broyage :**

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs des poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs qui sont pesée et mélangées en quantités stœchiométriques, ce mélange peut se faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans ce flacon. Cette opération est en générale associée à un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

**c) Calcination :**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.



**Figure II.2 :** Four programmable et Schéma du cycle de calcination.

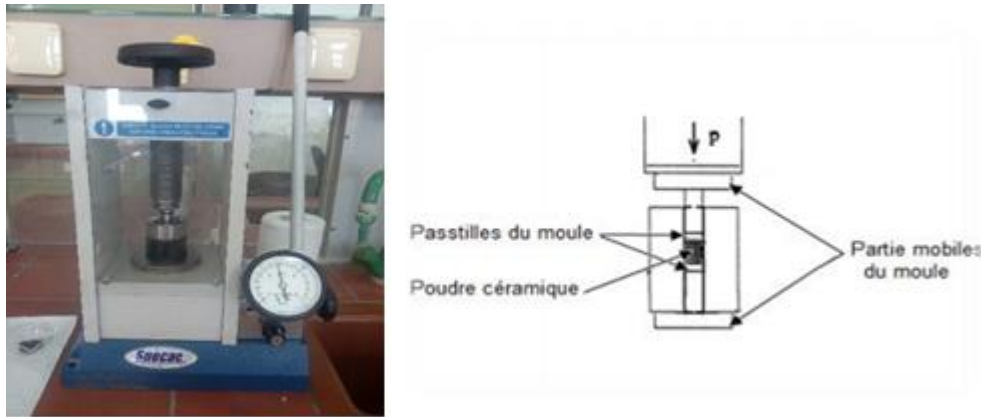
**d) Rebroyage :**

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température afin d'obtenir les phases recherchées [5].

**e) Mise en forme:**

La mise en forme de nos échantillons est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale et en utilisant une presse hydraulique de type Retsch PP29 avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par  $\text{cm}^2$  (Fig. II.3). Un liant organique, (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau), est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme [6]. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique.



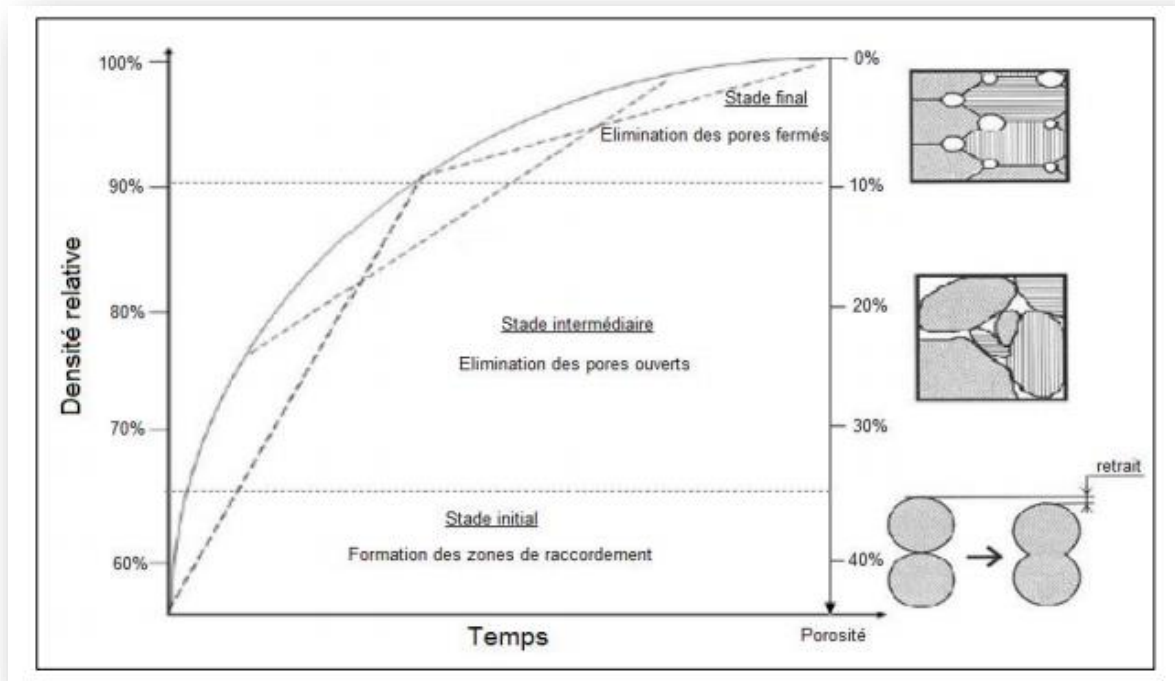


**Figure II.3 :** Presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des pastilles et schéma du moule de pressage.

**f) Frittage:**

Le procédé le plus général, pour l'obtention des pièces massives en céramique, est le frittage. C'est une étape centrale dans la fabrication des composés céramiques, en raison de l'impact important de ce procédé sur la plupart des propriétés. Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. La température appliquée est normalement inférieure à la température de fusion du constituant principal. Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier la céramique, en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité [7].

Trois stades, dont chacun recouvre partiellement le suivant, peuvent être distingués, durant la montée en température et le palier de frittage afin de décrire l'évolution de la densification de la céramique (Fig. II.4) [8] :



**Figure II.4:** Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive [8].

- **Stade initial :** dans ce stade, il se forme des zones de raccordement entre les grains. Ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement, joints de grains, devient proche de 50% du rayon de grain (la densité relative  $dr < 65\%$ ) (élimination de la porosité ouverte).
- **Stade intermédiaire :** durant ce stade, les pores ouvertes diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés. Il y a ainsi, densification suite à l'élimination des pores ouvertes ( $65\% < dr < 92\%$ ).
- **Stade final :** enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées ( $92\% < dr < 100\%$ ). Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grains. Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, la densification et la croissance des grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement des grains étant inévitable.

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la PZT préparée et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants [8].

La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode classique (voie solide).

### II.2.2. Produits de départs

La solution solide [ $\text{Pb}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ] abrégé PGZT et [ $\text{Ni}_{0.64}\text{Cu}_{0.36}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] abrégé NCF est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

#### II.2.2.1. Les oxydes de bases

Les oxydes de bases utilisés dans la solution solide PGZT et NCF, sont : PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau (II.1). Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 20g sont calculées, pesées et mélangée.

**Tableau II.1:** Caractéristiques des oxydes de bases.

Oxydes de bases	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
PbO	223.19	99
TiO <sub>2</sub>	79.87	99
ZrO <sub>2</sub>	123.22	99
NiO	74.71	99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68	98

#### II.2.2.2. Les dopants

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

Notre choix est porté sur l'oxyde de Gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de cuivre (CuO) pour les PZT et NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivement.

**Tableau II.2:** les masses molaires et les degrés de puretés de dopant.

<b>Le dopant</b>	<b>La masse molaire (g/mol)</b>	<b>Degré de pureté (%)</b>
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	362.50	99.99
<b>CuO</b>	79.55	98

Les différentes étapes de la méthode de synthèse de nos échantillons par la voie solide peuvent être résumées dans les organigrammes suivants (figure II.5 et figure II.

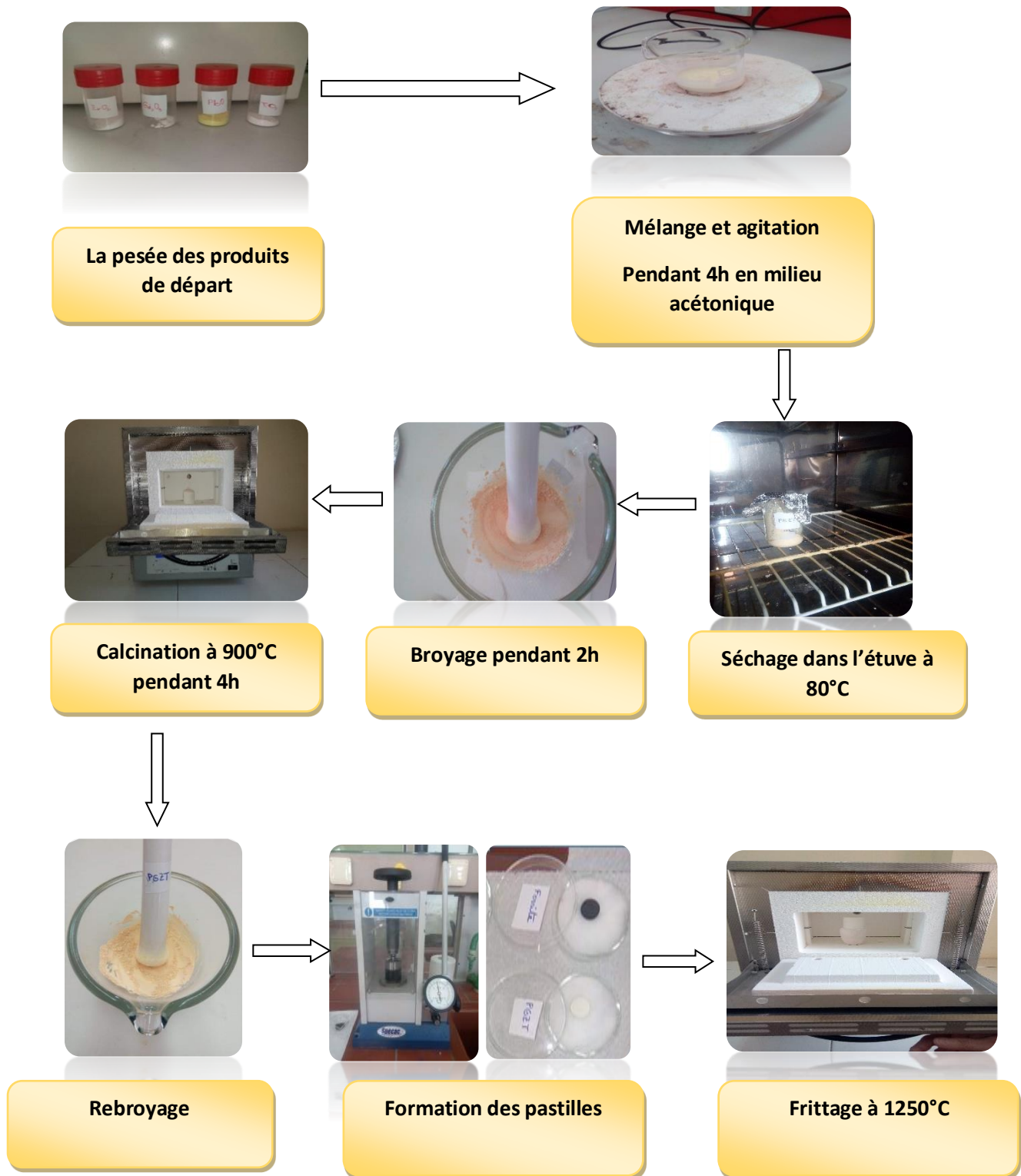


Figure II.5: Les principales étapes de préparation des céramiques de type PGZT.

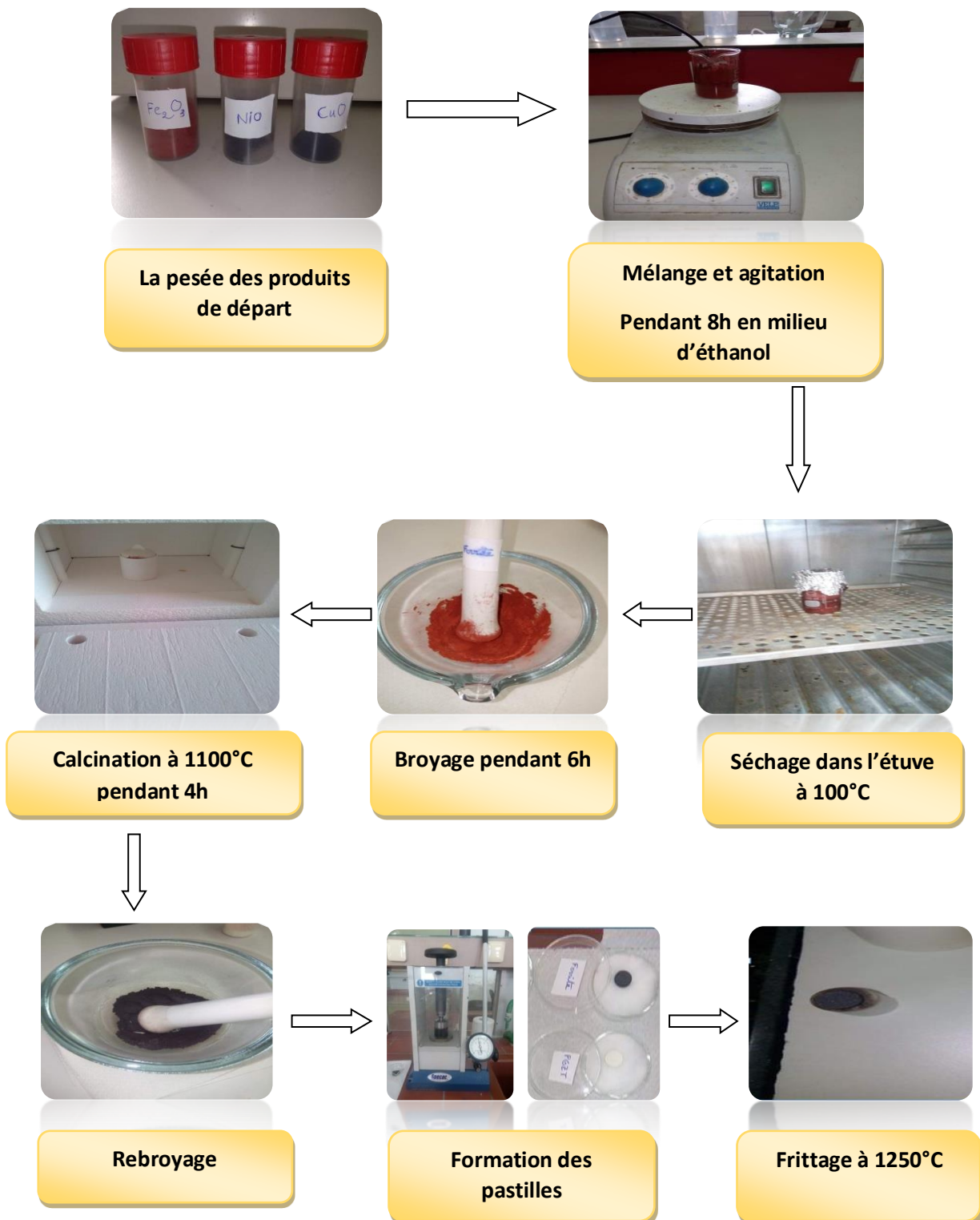


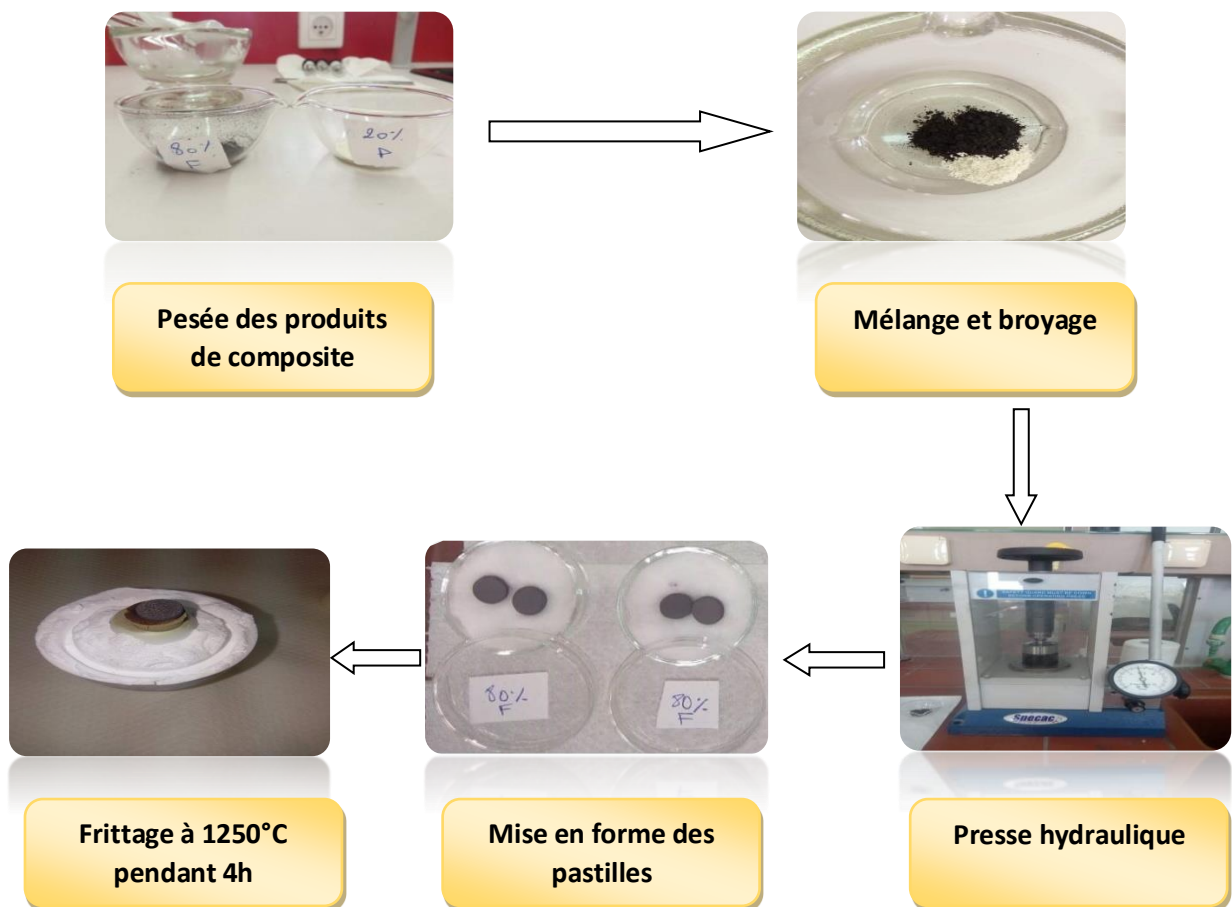
Figure II.6: Les principales étapes de préparation des céramiques de type NCF.

### II.2.3. Les composite PGZT-NCF

Le terme composite dans le domaine des matériaux signifie que deux ou plusieurs matériaux sont associés à l'échelle macroscopique afin de développer un matériau ayant de nouvelles propriétés.

Les avantages d'un composite, en général, sont de présenter de meilleures performances en de nouvelles propriétés par rapport à ses constituants.

Le but de ce travail est la synthèse d'un composite PGZT-NCF à base de ferrite NiCuferrite et un matériau de PZT. Ce composite est préparé selon les étapes suivantes :



**Figure II.7:** Les principales étapes de préparation des composites.



### II.3 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

#### II.3.1 Analyse de la morphologie et de la microstructure

##### II.3.1.1. Masse volumique $\rho$ (ou Densité)

Définie comme masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [9]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage. Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir d'un Gravimétrie, poussée d'Archimède au laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnelles l'université de Biskra.

Le corps solide est pesé dans l'air (A), puis dans un liquide auxiliaire (B) de masse volumique connue.

Notons bien que, la température du liquide doit être prise en compte, car elle peut entraîner des variations de la masse volumique de l'ordre de 0,001 à 0,1 par 28°C, un effet qui devient manifeste dès la troisième décimale du résultat.

Les mesures de la densité de nos échantillons solides, sous forme de pastilles, ont été réalisées à l'aide d'un Gravimétrie, poussée d'Archimède de type OHAUS Figure II.8.



**Figure II.8 :** Gravimétrie, poussée d'Archimède.



Par contre la densité théorique est définie par la relation suivante [10] :

$$d_{th} = \frac{\Sigma A/N}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Avec :

A : la masse atomique.

N : nombre d'Avogadro.

V : Le volume de la maille

### II.3.1.2. La porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue, en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT. La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{th}}$$

Avec :

d : Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>).

d<sub>th</sub> : Densité théorique (g/cm<sup>3</sup>).

### II.3.2 Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

#### II.3.2.1 Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique, on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille et distribution des atomes au sein de la maille

élémentaire), texturales (dimension des cristallites et tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre, on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires.

La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayon X illumine un jeu de plans (hkl), sous un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant l'équation de Bragg (Figure II.9).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où :

$d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs.

$\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.

$\lambda$  est longueur d'onde du faisceau incident

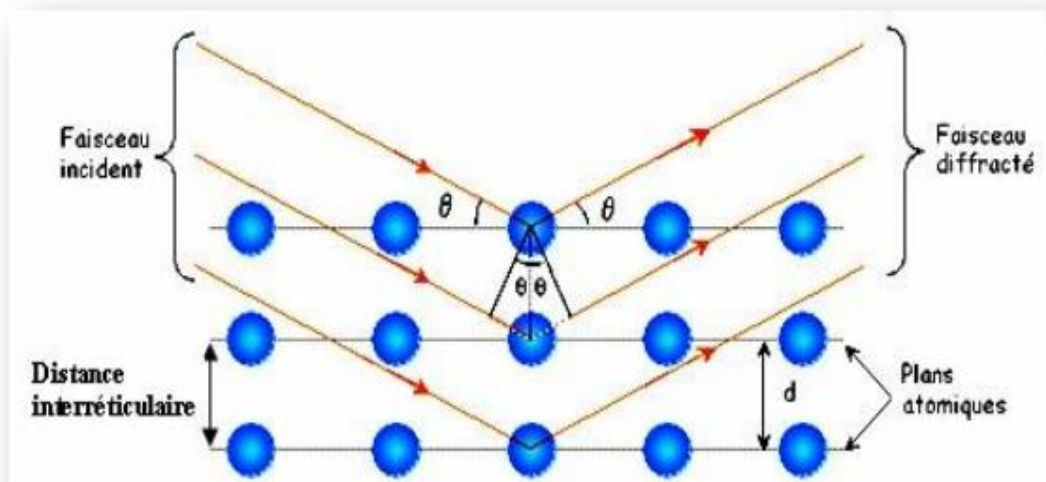


Figure II.9: principe de la loi de Bragg.

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile, muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible [11].

### II.3.2.2 Appareil utilisé

L'appareil est un diffractomètre de type MiniFlex600 RigaKu, au laboratoire de physique des couches minces et applications l'Université de Biskra (figure II.10). Le faisceau

incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements  $K\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ), elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$ , pendant un temps de comptage de 2 sec, sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ - 90^\circ$ .



**Figure II.10** : Le diffractomètre des rayons X MiniFlex600 RigaKu".

### II.3.2.3 Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles, en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondantes aux intensités les plus élevées.

On fait une indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées de  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités.

Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF [12] qui se trouve dans le CD NEXUS.

Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

### II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

- b) **Quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [13].

### II.3.3.1. L'appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de type PerKinElmer UATR Two, au laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnelles de l'Université de Biskra (figure II.11), dont l'étendue est située entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de poudre.



**Figure II.11:** Spectromètre infrarouge IR de type PerKinElmer UATR Two.

### II.3.4. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV repose sur le principe d'interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Une molécule absorbera une radiation de fréquence  $\nu$  s'il existe des transitions nécessitant une énergie. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

L'énergie de gap des systèmes étudiés a été déterminée par le spectrophotomètre d'absorption type Lambda 1050 UV/VIS/NIR (spectromètre Perkin Elmer 150 mm InGaAsInt. Sphère) opérant dans la gamme de longueur d'onde 175-3200 nm (Figure II.12).

L'objectif de cette analyse est de classer électriquement les matériaux étudiés (conducteur, semi-conducteur et isolant). Le système fonctionne en double faisceau, permettant de mesurer  $\log I/I_0$ , avec  $I_0$  l'intensité du faisceau incident et  $I$  celle du faisceau transmis. Les

échantillons, préalablement polis avec des faces parallèles, sont introduits dans le spectrophotomètre [14]. Leur densité optique  $A$ , définie par la relation ci-après, est mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente :

$$A = \log I/I_0$$

A partir de cette densité optique, on peut obtenir le coefficient d'absorption  $\alpha$  qui permet de comparer des échantillons de même nature entre eux puisqu'on s'affranchit du paramètre de l'épaisseur  $e$  :

$$\alpha = \frac{A}{e}$$

Pour classer électriquement les matériaux étudiés, nous calculons la largeur de bande interdite (la valeur de l'énergie de gap) à l'aide de la loi de Tauc:

$$(\alpha E)^2 = A^2(E - E_g)$$

Avec  $E$  est l'énergie du photon.



**Figure II. 12 :** photographie du spectromètre UV-visible.

### **II.3.5 Microscopie électronique à Balayage (MEB)**

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

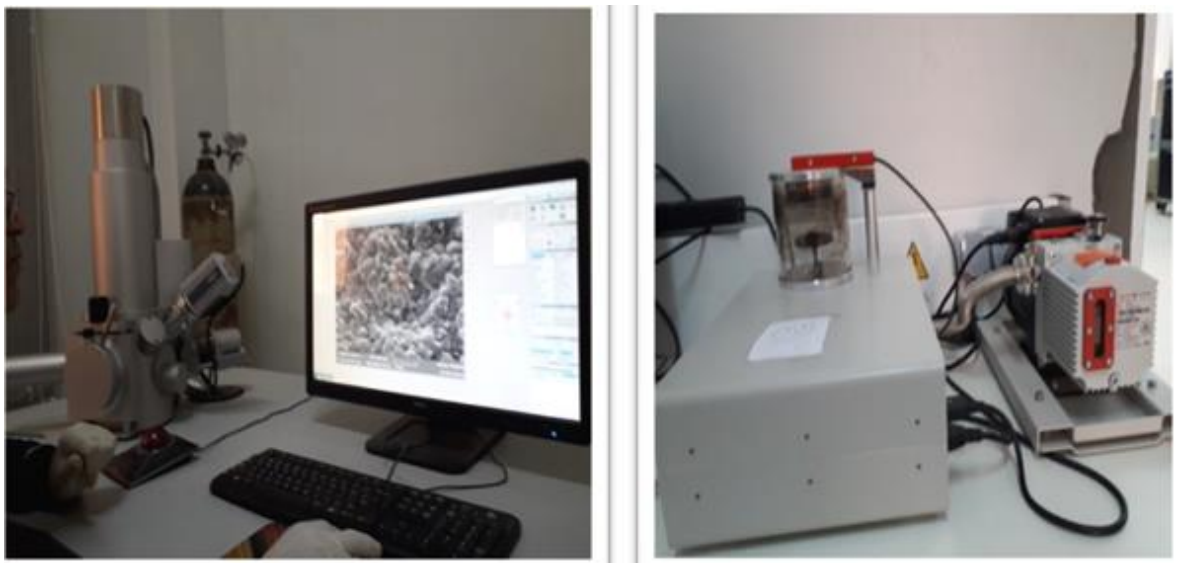
#### **II.3.5.1. Principe**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

#### **II.3.5.2 Appareillage**

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré

par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire  $E_p$  variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille  $\Phi$  très réduite, le paramètre  $\Phi$  est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [15]. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type JSM.6390LV (figure II.13).



**Figure II.13 :** Microscopie Electronique à Balayage MEB.

➤ **Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX)**

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques présents dans les polymères, ainsi que leur gradient). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB).

Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, ou apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

## Références bibliographiques du chapitre II

1. **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, vol.107, paris, (1997).
2. **P. Boch**, Matériaux et processus céramique, Hermes science Europe LTD, vol. 143, (2001).
3. **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
4. **Abdelhadiaydi**, Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M=Ba, Ca), thèse doctorat, Bordeaux1, (2005).
5. **H. Mostaghaci, R.J. Brook**, Kinetics of Hot-Pressing of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics, Br.Ceram.Trans.J, 84, p203, (1985).
6. **FERES BENABDALLAH**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3\text{-}x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés, Thèse Doctorat, Univ. BORDEAUX 1 (France) et Univ. SFAX (Tunisie), (2013).
7. **F. Djedid**, "Elaboration et caractérisation diélectrique des matériaux ferroélectriques de type PZT ", Mémoire de Magister, université de m'silla, (2009).
8. **D. BERNACHE-ASSOLANT**, Chimie-physique du frittage, Edition Hermès FORCERAM Paris, pp. 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306, (1993).
9. **Zekri**, "Synthèse, caractérisation par la DRX, et l'étude des propriétés piézoélectriques de la solution solide  $[0.51\text{PbZrO}_3\text{-}0.47\text{PbTiO}_3\text{-}0.01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  ", Mémoire de magister, Université de Biskra, (2004).
10. **S. Dutta, R. N. P. Chaudary, P. K. Sinha**, "Studies on structural, electrical and electromechanical properties of  $\text{Sb}^{3+}$  modified PLZT", J. Mat. Scie and Eng, B, vol. 113, pp. 215-223, (2004).
11. **G. Pecchi et sescoll**, "Structural, magnetic and catalytic properties of perovskitetype mixed oxides  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ )", J of Mol.Ctaly. A., Chem. 282, pp. 158-166, (2008).
12. **G. Bereti et sescoll**, "standarisation of X-ray powder diffraction methods", J. Mater scie from, vol. 443-444, 2004, pp. 31-34.
13. **R. Ouahes**, element de radiocristallographie, (1984).
14. **M. Ben Ali**, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabat, (2016).
15. **J. P. Eberhart**, "Analyse structurale et chimique des matériaux ", Paris, Dunod, (1997).



# CHAPITRE III

# RESULTATS ET

# DISCUSSIONS

*« Le monde est un matériau qu'il faut modeler et maîtriser ! »*



### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons l'étude détaillée de l'effet du taux de composition (x%NCF et y%PGZT) sur les caractéristiques physico-chimiques du nouveau composite NCF/PGZT. Nous présenterons également, les résultats de sa caractérisation par ; DRX, MEB/X-EDS, FTIR et UV-Visible.

### III.2. Compositions choisies pour l'étude

Dans cette étude, nous avons choisis deux solutions solides pour former notre nouveau composite ; l'une de type PZT dopée, qui est une céramique synthétique largement utilisée grâce à ses propriétés multifonctionnelles (ferro, piézo, diélectriques, ...etc.) [1,2] et l'autre, est une céramique de type ferrite  $XOFe_2O_3$  (où X: nickel, cuivre, manganèse, zinc, cobalt,.. etc.) qui est très utilisée en électronique grâce à ses propriétés électromagnétiques [3-5]. Le nouveau composite a été choisi sur la base des résultats obtenus antérieurement [6-10].

Nous avons opté pour une seule approche ; faire varier le taux NCF/PGZT dont le but est de voir l'effet de la proportion de chacun d'eux sur les propriétés physico-chimiques du nouveau composite.

Les compositions, synthétisées par voie solide suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le Chap. II, répondent aux compositions chimiques (en matrice) présentées comme suite :

**Comp1** :  $Pb_{0,96}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3$ , désignée PGZT;

**Comp2** :  $Ni_{0,64}Cu_{0,36}Fe_2O_4$ , désignée NCF ;

**Comp3** : 80%NCF-20%PGZT ;

**Comp4** : 50%NCF-50%PGZT ;

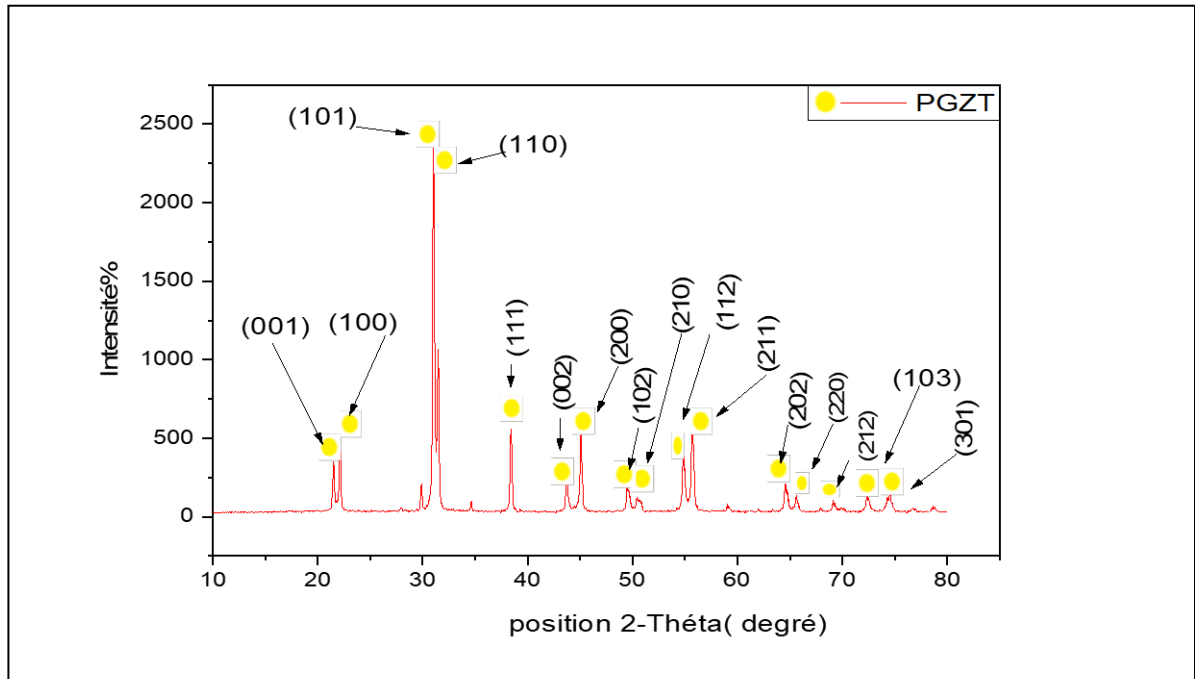
**Comp5** : 20%NCF-80%PGZT.

### III.3. Résultats et discussions

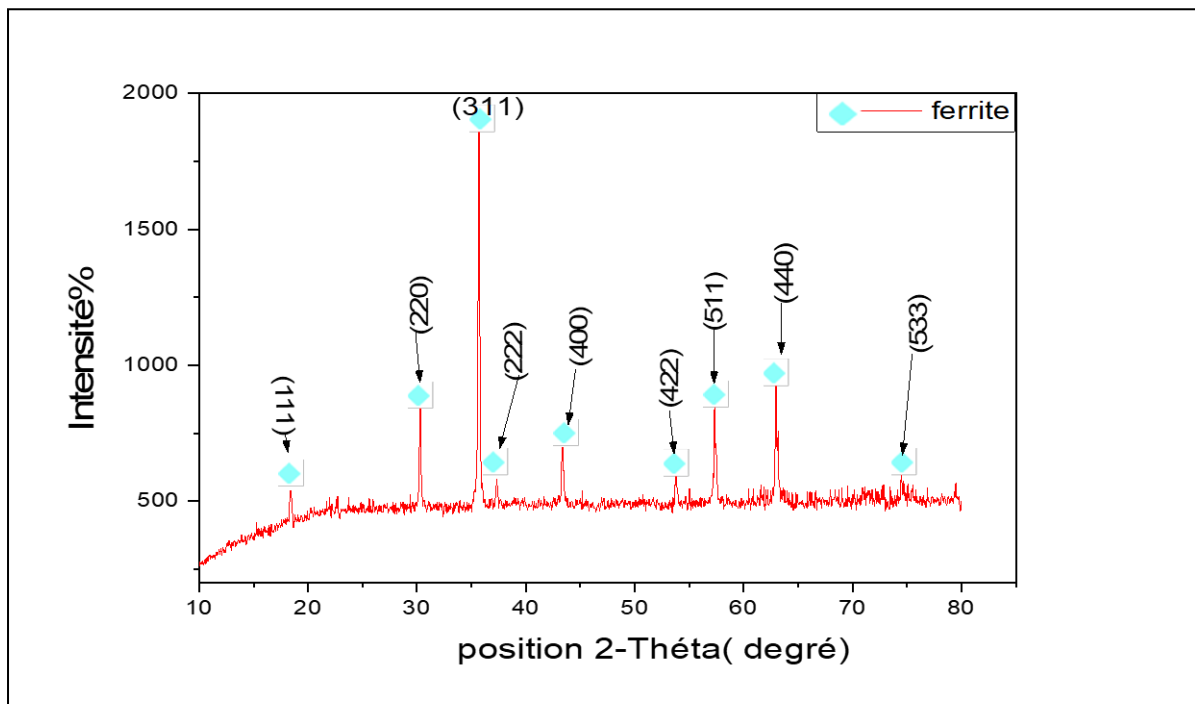
#### III.3.1. Caractérisation structurale par DRX

Nous avons effectué nos analyses DRX sur une série d'échantillons en poudre en deux temps :

Dans **un premier temps**, nous avons enregistré, les Diffractogramme des deux solutions solides de NCF et PGZT calcinées à une température donnée (1100°C ; 900°C respectivement), puis les comparer avec ceux des fiches ASTM comme c'est illustré sur les **Figures III.1 et III.2**.



**Figure III.1:** Diffractogramme de la composition PGZT en poudre calcinée à 900°C.



**Figure III. 2 :** Diffractogramme de la composition NCF en poudre calcinée à 1100°C.

D'après ces figures, nous avons constaté que les phases synthétisées sont bien celles recherchées d'après l'apparition totale des raies caractéristiques de chaque phase :

- ✓ La phase pérovskite pour la composition PGZT comparant avec celle reportée dans la fiche JCPDS N° 00-050-0346 (voir **Annexe**). Cette phase pérovskite est de structure tétragonale avec le groupe d'espace  $P_{4mm}$  et les paramètres de maille :  $a=b=4,0172 \text{ \AA}$ ,  $c=4,1391 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

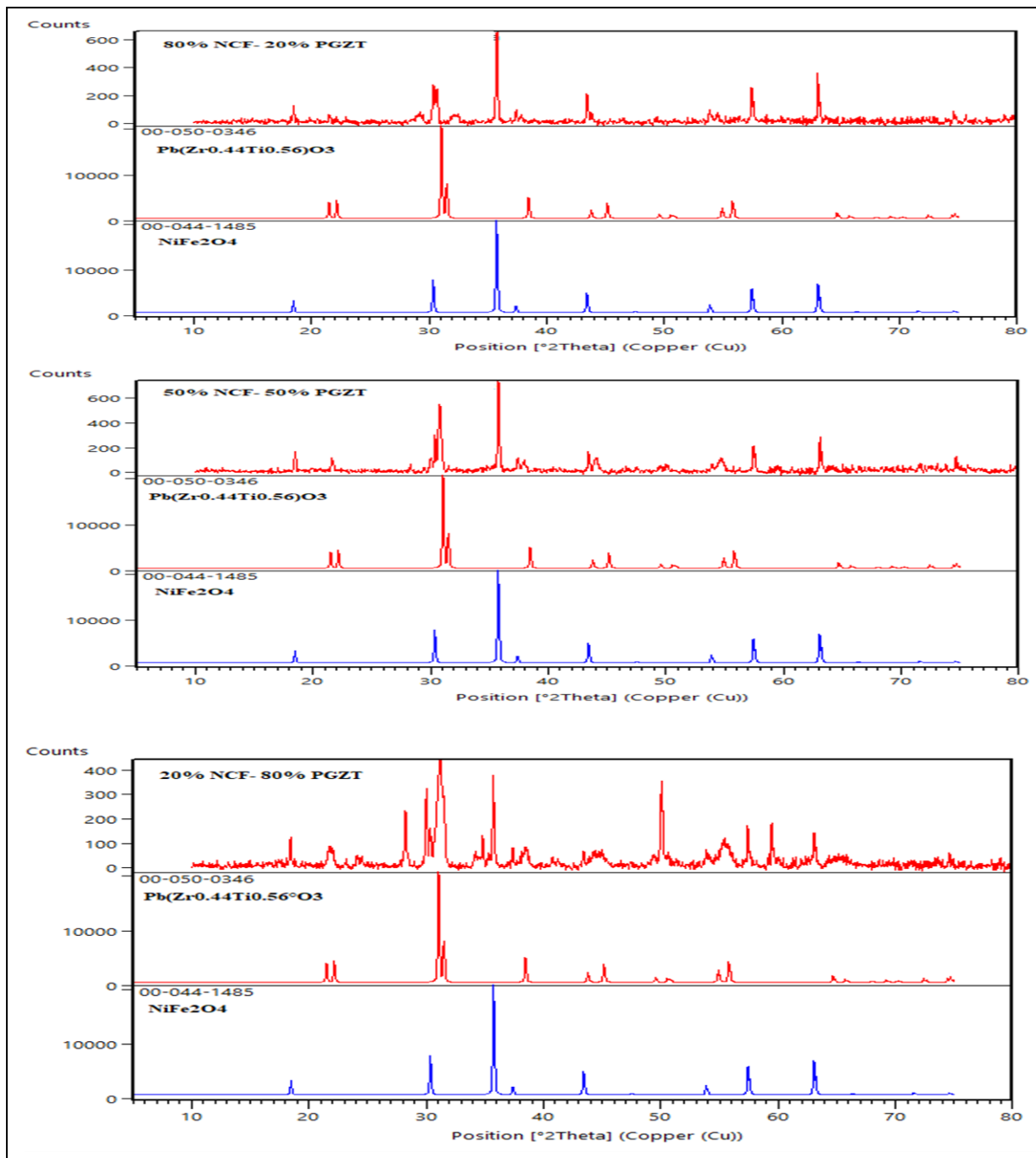
Notons ici que ;

↳ La composition de la céramique  $Pb_{0,96}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3$  (PGZT) a été choisie initialement, selon Zr/Ti, près de la frontière morphotropique (FMP) qui est de structure biphasique (tétragonale et rhomboédrique (T+R)). Après la synthèse et d'après son diffractogramme, comparé à ce de référence, sa structure a été identifiée une phase tétragonale. Ceci nous laisse dire que, le dopage de 6% de Gadolinium (Gd) fait décaler la FMP vers une phase tétragonale. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés dans d'autres travaux de recherche, utilisant le même dopant avec des pourcentages différents [11-13].

↳ Aucune phase parasite n'a été observée sur le diffractogramme du PGZT à part une petite trace ( $2\theta=29^\circ$ ) non notable qui est peut-être dû au PbO qui est très volatil à  $T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$  [14].

- ✓ La phase spinelle pour la composition NCF comparant avec celle reportée dans la fiche JCPDS N° 00-044-1485 (voir **Annexe**). Cette phase spinelle est de structure cubique avec le groupe d'espace  $Fd-3m$  et les paramètres de maille :  $a=b=c=8,3393 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

Dans *un second temps*, nous avons enregistré, les Diffractogrammes des trois composés en poudre : 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, frittés à  $1250^\circ\text{C}$  sur la même **Figure III.3** et séparés pour chaque composé comparant avec celles de références.



**Figure III.3:** Diagrammes de rayons X des composés : 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, frités à 1250°C.

Les Diffractogramme de la **Figure III.3**, indiquent l'apparition partielle des raies caractéristiques des deux phases ; la phase pérovskite de PGZT et la phase spinelle de NCF, selon le taux de la phase majoritaire dans chaque composé. Les deux phases existantes, obtenues à partir de leurs intensités relatives localisées dans les trois Diffractogramme, sont confirmées par leurs raies caractéristiques dans les fiches ASTM.

Notons ici que, le diffractogramme du composé 20%F/PGZT été male enregistré dû à la petite quantité (insuffisante) analysée.

### III.3.2. Caractérisations morphologiques

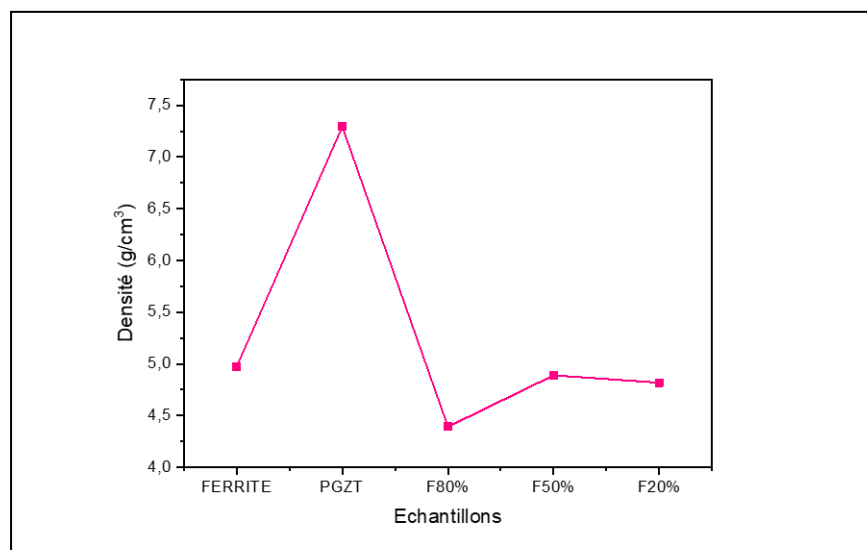
#### a) Masse volumique $\rho$ (ou Densité)

Les mesures de la masse volumique sont effectuées sur des échantillons en pastilles par la poussée d'Archimède décrite dans le Chap. II. La masse volumique ou la densité de nos composés, frittés à 1250°C, est directement donnée par l'appareil de mesure. Les résultats ainsi donnés sont présentés dans le **Tableau III.1**.

**Tableau III.1:** Masse volumique (densité) des composés frittés à 1250°C.

Composé	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{th}$ (g/cm <sup>3</sup> )
100% PGZT	7,2936	8,0944
100% NCF	4,9721	5,3891
80% ferrite	4,3924	5,9124
50% ferrite	4,8888	6.7003
20% ferrite	4,8003	7,5301

La **Figure III.4** illustre également, l'évolution de la masse volumique de différents composés.

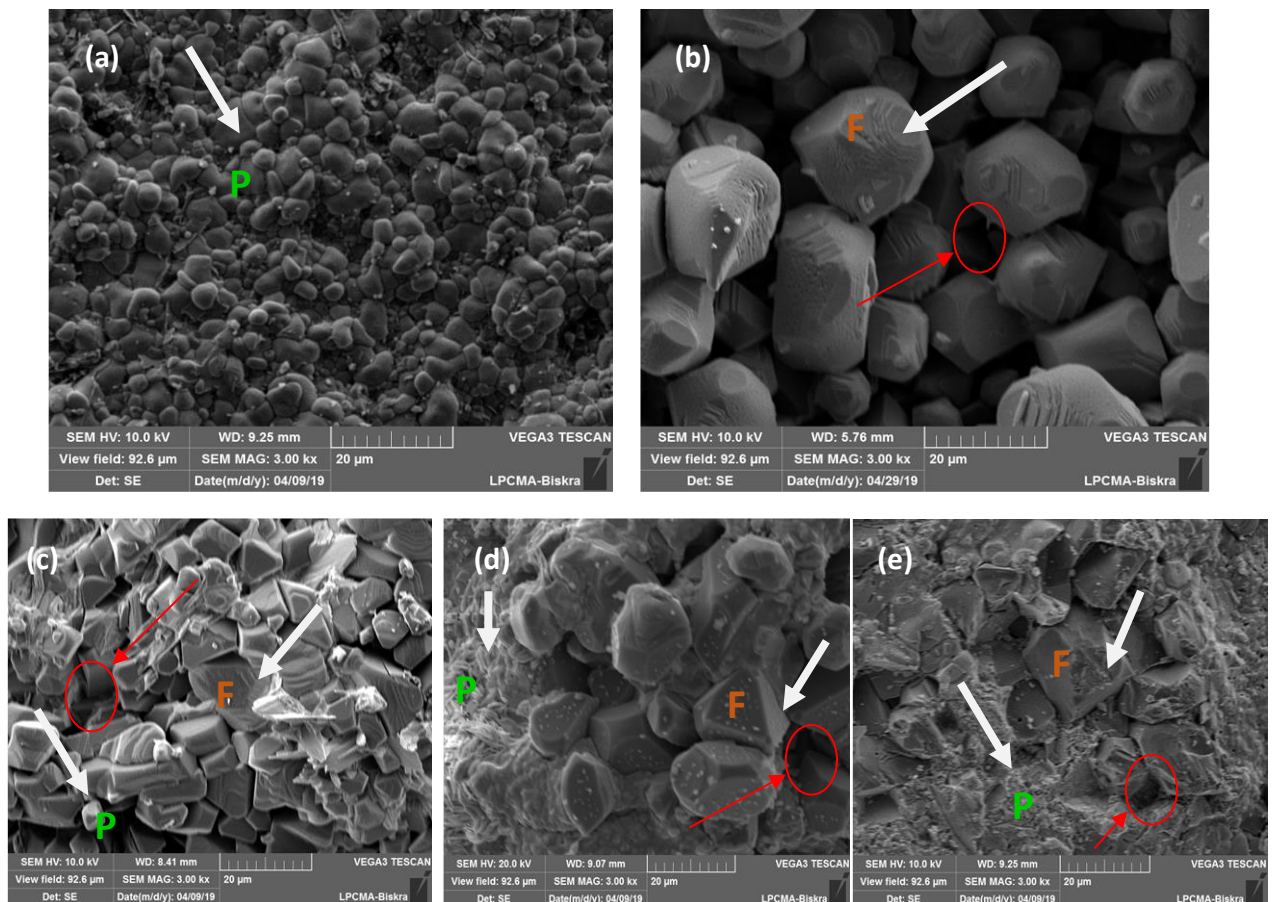


**Figure III .4 :** Evolution de la densité en fonction de la composition.

D'après ces résultats, on remarque généralement que, la masse volumique du nouveau composite diminue quand le taux de la ferrite augmente. Ceci est dû à la petite valeur de la masse volumique du composé ferrite (100%NCF) comparant à celle du composé 100% PGZT. Ces résultats, qui sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres chercheurs [8], vont être confirmés par l'analyse suivante (MEB).

### b) Observations au MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) nous donne des informations supplémentaires sur la qualité microstructurale de nos composés frittés. Elle permet d'estimer la taille moyenne des grains et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de la porosité. Ainsi, la morphologie, la pureté, l'uniformité et l'homogénéité de nos échantillons sont évaluées et justifiées d'après les micrographies MEB illustrées dans la **Figure III.5**.



**Figure III.5 :** Micrographies de MEB pour les composés frittés à 1250°C:

(a) 100%PGZT, (b) 100% NCF,(c) 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et (e) 20% F/PGZT.

Cette figure montre clairement la distribution granulométrique de chaque composé fritté à 1250°C, avant mélange : (a) 100% PGZT et (b) 100% NCF :

- ✓ Pour le composé céramique PGZT, la microstructure est constituée de petits grains, de forme plus ou moins sphérique et homogènes avec des tailles moyennes relativement de l'ordre de  $\leq 3$  micron ( $\sim 2,73 \mu\text{m}$  ; calculée par le logiciel Visiometre). De plus, on remarque que ce composé à l'aspect de céramique massive mais densifiée (absence de la porosité).
- ✓ Pour le composé ferrite NCF, la microstructure est constituée de gros grains, de différentes caractéristiques de la ferrite [14], avec des tailles moyennes relativement de l'ordre  $> 10$  micron ( $\sim 14,94$  ; calculée par le logiciel Visiometre). De plus, on remarque que ce composé a l'aspect de céramique massive moins densifiée (présence de la porosité motionnée avec cercle sur le cliché MEB).
- ✓ Pour les trois composés frittés à 1250°C: (c) 80% F/PGZT, (d) 50%F/PGZT et (e) 20%F/PGZT, les observations au MEB de leurs clichés, ont révélées une hétérogénéités de leurs morphologies, avec la présence des grains caractéristiques des deux composés PGZT et NCF selon le taux de chacun deux montrant ainsi, une microstructure relativement poreuse pour le composite 80%F/PGZT ce qui, a provoquer la diminution de la masse volumique du nouveau composite confirmant alors les résultats des observations gravimétriques de leurs densités motionnées précédemment.

Il est important de signaler, que des études citées dans la littérature ont signalées qu'une relation étroite lie la microstructure avec les différentes propriétés électromagnétiques du composite [5,8,9] et qui, reste à définir avec des méthodes plus avancées dans les perspectives.

Ainsi, les tailles moyennes des trois composés sont de l'ordre de  $\sim 10,46 \mu\text{m}$ ,  $\sim 9,74 \mu\text{m}$  et  $\sim 6,14 \mu\text{m}$  pour 80%F, 50%F et 20%F respectivement.

### c) Microanalyse X-EDS (dispersion d'énergie de rayons X)

Les **Figures III.6-(a)-(e)** présentent les résultats de la microanalyse X-EDS de nos échantillons frittés à 1250°C, montrant la quantité relative des éléments constituant nos composés.

Dans un premier constat, et d'après les figures III. 6-(a)-(e) on peut conclure l'absence totale d'impureté dans les compositions synthétisées par la méthode à voie solide démontrant ainsi, une grande pureté des matières premières et la fiabilité de cette dernière.



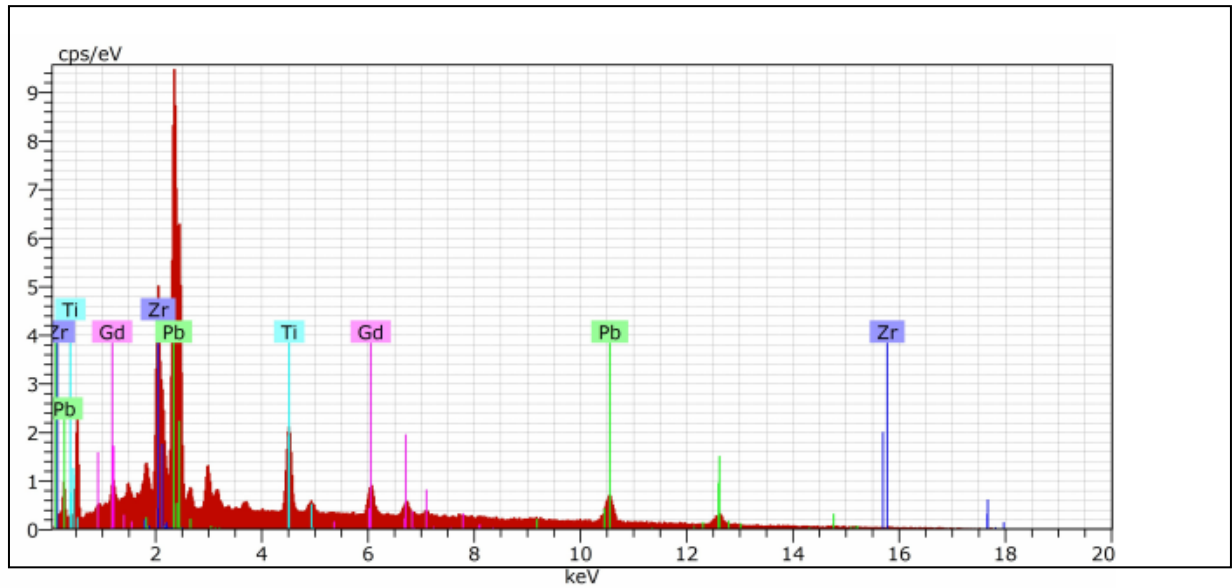


Figure III. 6-(a): Spectre X-EDS du composé 100%PGZT fritté à 1250°C.

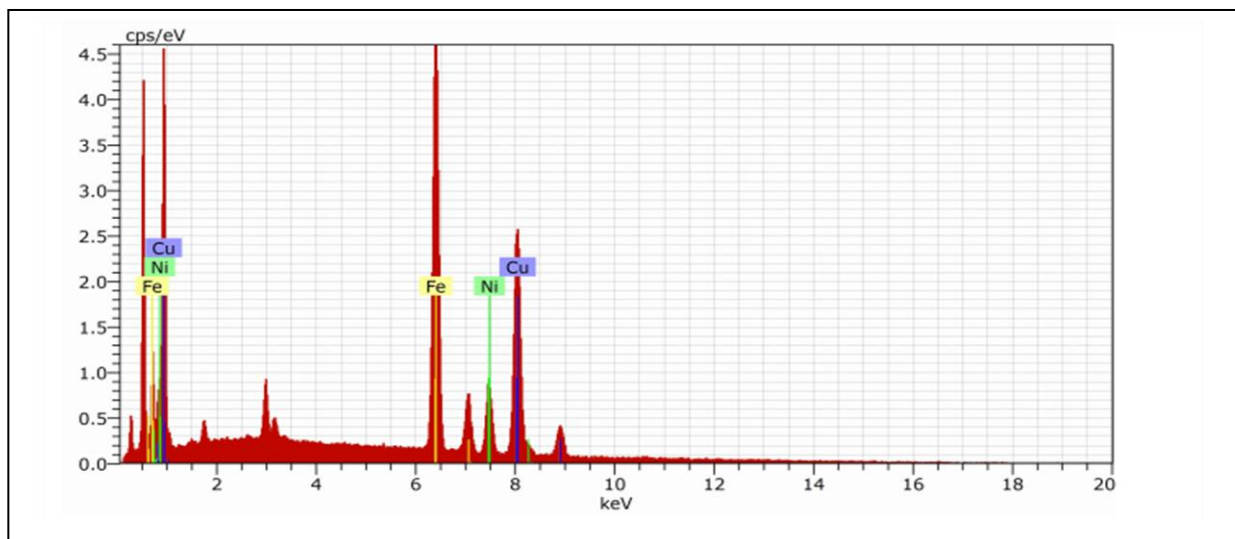


Figure III. 6-(b) : Spectre X-EDS du composé 100% NCF fritté à 1250°C.



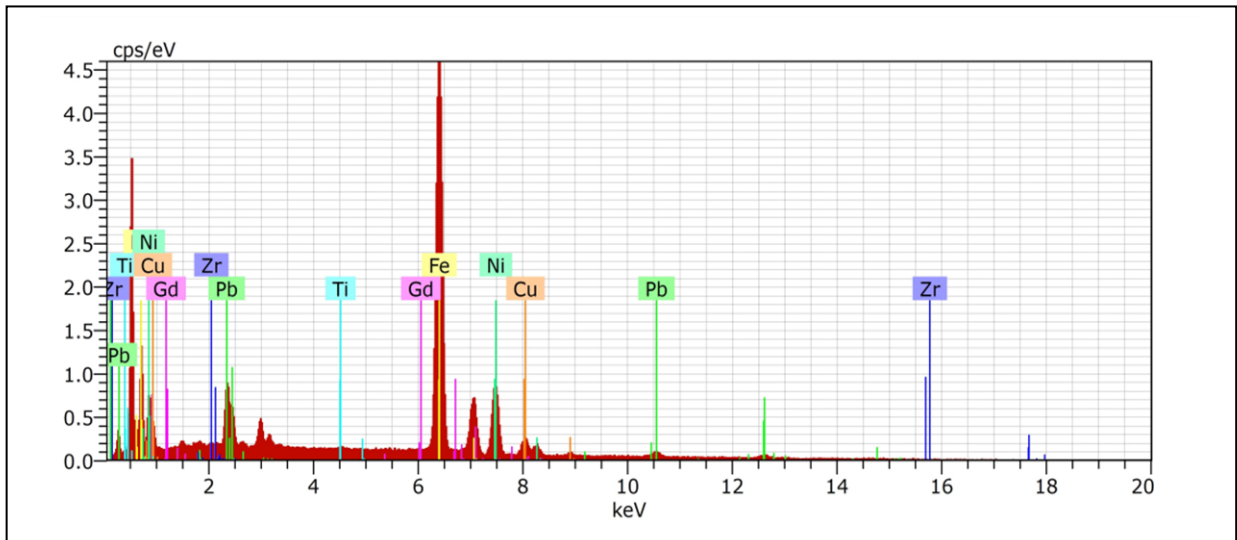


Figure III. 6-(c): Spectre X-EDS du composé 80% F/PGZT fritté à 1250°C.

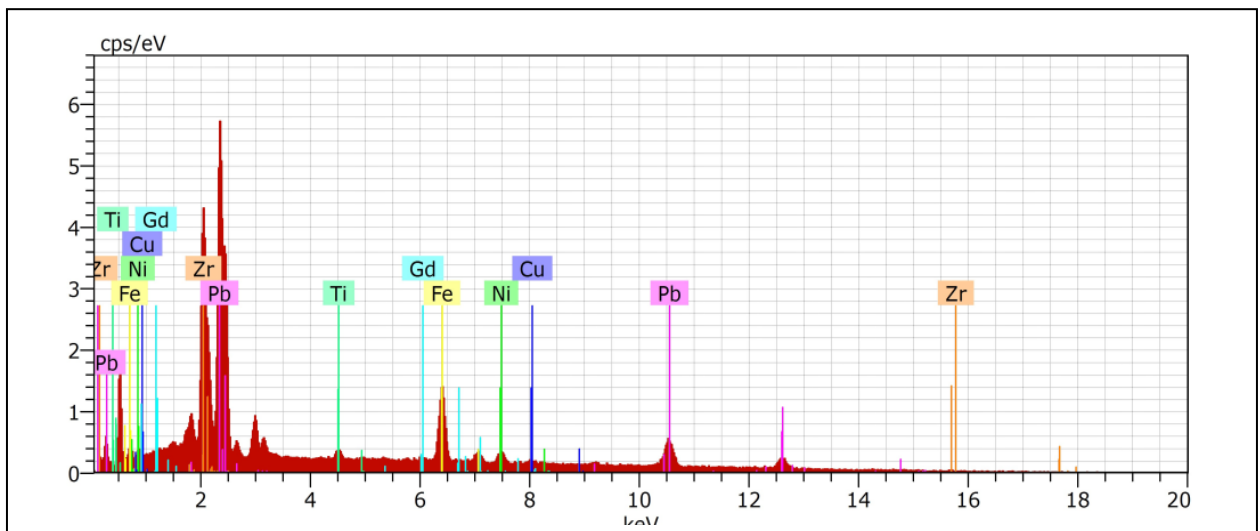


Figure III.6-(d): Spectre X-EDS du composé 50% F/PGZT fritté à 1250°C.

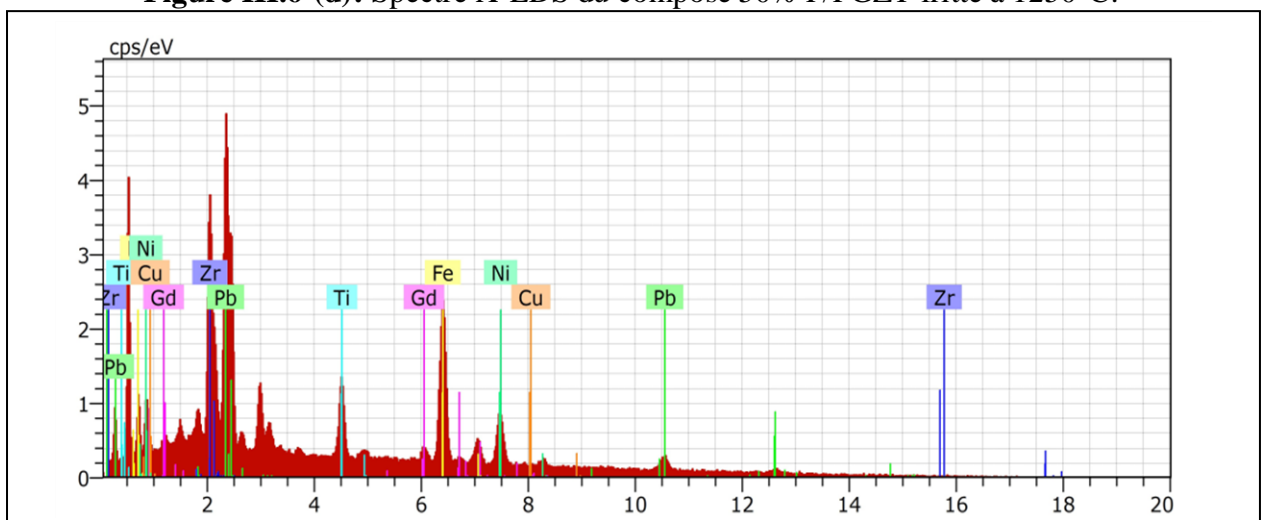
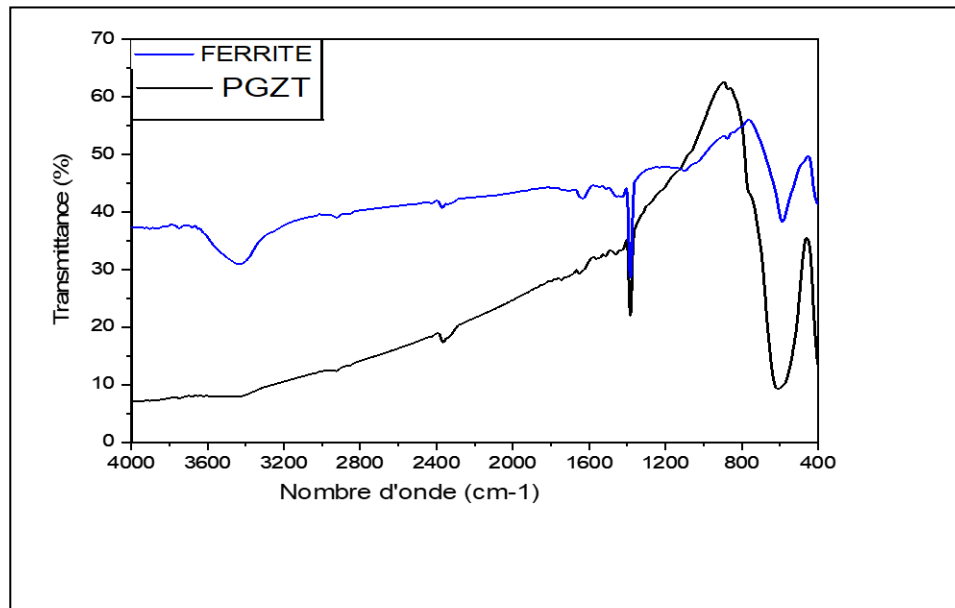


Figure III. 6-(e) : Spectre X-EDS du composé 20% F/PGZT fritté à 1250°C.

## III.3.3. Caractérisations spectroscopiques

## a) Par FTIR

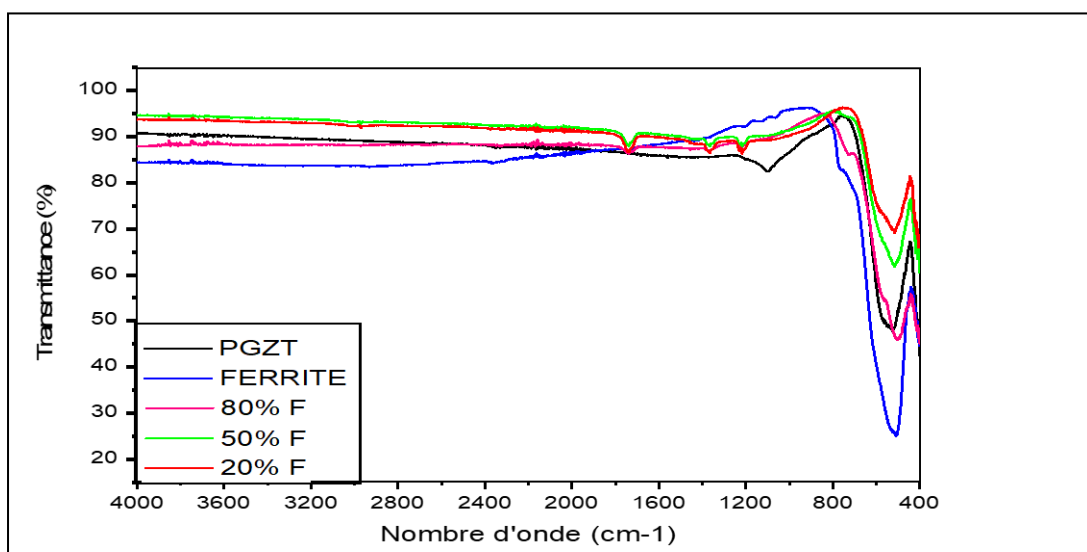
## ➤ Après Calcination :



**Figure III.7:** Spectres IR de composés : 100%PGZT et 100%NCF après calcination.

- Les spectres FTIR illustrés dans la figure III.7, nous révèle la bande d'absorption, de vibration et d'élongation caractéristique pour chaque phase (pérovskite et spinelle) [15-18]. Elle se situe à la même longueur d'onde où le nombre d'onde est de l'ordre de  $\sim 586 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1383 \text{ cm}^{-1}$ , dû à la vibration des liaisons O-M-O et M-O respectivement dans les deux composés PGZT et NCF confirmant ainsi, la formation de chaque phase herchée.

## ➤ Après Frittage :

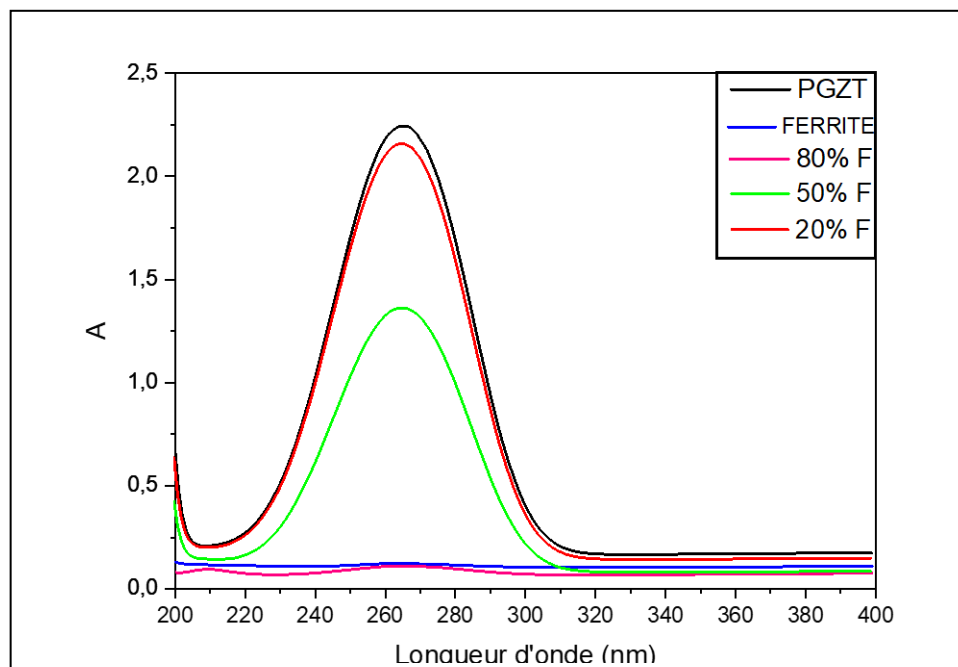


**Figure III.8 :** Spectres IR de composés : 100%PGZT, 100%NCF, 80% F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT,

D'après la figure III.8, on peut conclure que tous les spectres relatifs aux composés 100% PGZT, 100%NCF, 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, présentent une bande de vibration d'élongation de O-M-O situé entre  $(522-503) \text{ cm}^{-1}$  en nombre d'ondes caractérisant ainsi, la stabilité des deux phases en présence ; la phase pérovskite  $\text{ABO}_3$  et la phase spinelle  $\text{MFe}_3\text{O}_4$  avec des écarts dues aux taux de chaque phase présente.

#### b) Par UV-Visible :

La **Figure III.9** présente les spectres d'absorption UV-Visible (graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ) de nos composés frittés à  $1250^\circ\text{C}$ . Rappelant que la couleur du composé ferrite NCF est noir, qui peut absorber tous les rayons incidents, et que la couleur du PGZT est jaune pâle, qui peut reflète relativement les rayons incidents.



**Figure III.9 :** Spectres d'absorption UV-Visible de composés : 100%PGZT, 100%NCF, 80% F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT, après frittage.

D'après ces résultats on constate que ;

- ☞ L'absorbance du composé 100%PGZT est d'une valeur maximale. L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$ . Dans ce composé, celle-ci est de  $\sim 260 \text{ nm}$ . On remarque que le spectre est constitué d'une bande large, et non de pic. De transitions énergétiquement proches sont donc réalisées. Or si les transitions électroniques sont bien responsables de cette absorption, les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles des octaèdres de la pérovskite peuvent conduire à des transitions énergétiques conduisant alors à la bande d'absorption (typiquement A inférieure à 1,5-2,5). De nombreuses transitions

sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible.

- ☞ L'absorbance du composé ferrite 100%NCF est d'une valeur minimale (presque nulle).
- ☞ Une diminution de l'absorbance au fur et à mesure que, le taux du composé ferrite augmente et presque s'annule quand le taux du composé ferrite, dans le composite, est de 80%.

#### III.4. Conclusion

À partir de tous ces résultats par les différentes analyses et méthodes de caractérisations disponibles, il est également possible de conclure que la différence entre les résultats des trois composites est intéressante et confirme l'effet du taux NCF/PGZT sur les caractéristiques physico-chimiques de chaque composé.

Enfin, Il est utile de noter que, pour mieux comprendre les liens entre les différentes caractéristiques (microstructurale, structurale ou encore électrique, mécanique ou magnétique) du nouveau composite, il est indispensable d'essayer d'autres techniques d'analyses telles que ; l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et d'autres mesures de caractérisation telles que ; les mesures électriques, mécaniques et magnétiques, pour confirmer ou compléter nos résultats.

## Références bibliographiques du Chapitre III

1. **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MAZULLO.** (1954), Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramic ware, J. Appl. Phys., vol.25, p. 809,813.
2. **M. E. LINES AND A. M. GLASS.** (2010), Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Published to Oxford Scholarship Online, ISBN-13: 9780198507789. DOI:10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
3. **Charles Guillaud**, Propriétés magnétiques des ferrites, J. Phys. Radium, 12 (3), pp. 239-248, (1951). [https:// hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234375](https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234375).
4. **Ben Ali Meriem**, Elaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse Doctorat, Université Mohamed V de Rabat, Maroc (2016).
5. **Sylvain HALLYNCK**, Elaboration et caractérisation de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes, Thèse Doctorat, ECPM, Université de Strasbourg I- Louis Pasteur, France (2005).
6. **SEGEY MATERIALS**, Magnetolectric PZT/FERRITE Composite Materials, Ferroelectrics, Vol. 162, pp. 63-68, (1994).
7. **Site internet** : <http://dx.doi.org/10.1080/00150199408245091>.
8. **JUNGHOR RYU, ALFREDO VAZQUEZ CARAZO, KENJI UCHINO, HYOUN-EE KIM** , Piezoelectric and Magnetolectric Properties of Lead Zirconate (Titane/ Ni-Ferrite Particulate Composites) », N°7, p. 17-24, (2001).
9. **Dariusz Bochenek, Przemyslaw Niemiec, Joanna Kozekwa, bartłomiej Durtka and Zbigniew Stokłosa**, Microstructure and properties of the Ferroelectric-ferromagnetic PLZT- Ferrite Composites, Summetry, 10, 59, (2018).

Doi: 10.3390/sym10030059.

10. **Junyi Zhai, Ning Cai, Zhan Shi, Yuanhua Lin and Ce-Wen Nan**, Magnetic-dielectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PZT particulate composites, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 823-827, (2004).
11. **Y L N Murthy, I V Kasi Viwanath, T. Kondala Rao, Rajendra singh**, Synthesis and characterization of nickel Copper Ferrite, international Journal of ChemTech Research CODEN (USA): IJCRGG, Vol.1 No.4, pp 1308-1311, (2009).
12. **L. PDUNGSAP, S. BOONYEUN, P. WINOTAI, N. UDOMKAN, AND P. LIMSUWAN**. Effects of Gd<sup>3+</sup> doping on structural and dielectric properties of PZT

(Zr:Ti = 52:48) piezoceramics, Eur. Phys. J. B 48, 367–372, (2005). DOI: 10.1140/epjb/e2005-00407-9.

13. **S.C. PANIGRAHI . PIYUSH R. DAS. B. N. PARIDA .H. B. K. SHARMA . R. N. P. CHAUDHARY.** Effect of Gd-substitution on dielectric and transport properties of lead zirconate titanate ceramics, J Mater Sci: Mater Electron, (2013), DOI 10.1007/s10854-013-1243-x.
14. **SALWA MANSOUR, AHMED EID, LAMYAA ABD EL-LATIF, MOHAMED RASHAD, MOHAMED AFIFI, JOSEPH TURNER.,** Dielectric and piezoelectric performance of gadolinium-doped Lead Lanthanum Zirconate Titanate., Int J Appl Ceram Technol.;1-9, (2017).
15. **Zelikha NECIRA,** Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase (FPM), Thèse Doctorat, Université de Biskra (2018).
16. **Johan Moulin,** Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences, Thèse Doctorat, ENSC Cachan, France, (2001).
17. **GINA PECCHI., CLAUDIA CAMPOS., OCTAVIO PENA, LUIS E. CADUS,** Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ ). J of Mol. Catal. A., Chem. 282, p158-166, (2008).
18. **S. S. Bhatt, S. C. Chaudhry, Neeraj Sharma, Sonia Gupta,** Synthesis of nano crystalline spatulae of lead zirconate titanate ( $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ), J.of Natural Science, Vol.2, No.1, 12-17 (2010).
19. **J.T. LAST,** Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials, Phys. Rev. 105, pp.1740–1750, (1957).

# CONCLUSION GENERALE

# Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique d'un matériau composite formé ; d'une céramique PZT, dopée avec Gd de formule générale  $Pb_{0,94}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  abrégée PGZT, de structure pérovskite et d'une céramique ferrite  $NiFe_2O_4$ , dopée avec Cu de formule générale  $Ni_{0,64}Cu_{0,36}Fe_2O_4$  abrégée NCF, de structure spinelle.

Pour atteindre cet objectif et voir l'effet du taux de chaque céramique sur les propriétés morphologiques et structurales du composite PZGT/NCF, une série d'échantillons en poudre, correspondant aux compositions :

Comp1 : 100%PGZT ;

Comp2 : 80%PGZT-20%NCF ;

Comp3 : 50%PGZT-50%NCF ;

Comp4 : 20%PGZT-80%NCF ;

Comp5 :100%NCF,

A été synthétisée par la méthode conventionnelle (à voie solide). Le point important de cette étude concerne donc l'influence de la composition sur les caractéristiques physico-chimiques du nouveau composite. Dans un premier temps, chaque poudre préliminaire de PGZT et de NCF, a subi un traitement thermique de calcination, à 900°C et à 1000°C, afin de former la phase cherchée ; pérovskite et spinelle respectivement. Dans un second temps, les différents composés ont subi un traitement thermique de frittage à une température de 1250°C. Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier ces composés. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la poussée d'Archimède, la microscopie électronique à balayage (*MEB*), la diffraction des rayons X (*DRX*), la spectroscopie FTIR et l'UV-Visible.

Les résultats ainsi obtenus, par ces techniques, nous ont permis d'évaluer la morphologie et la structure de phase de nos composés.

- ✓ Les diagrammes de diffraction des rayons X des trois composés 80%F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%PGZT ont indiqués la pureté des deux phases cherchées existantes ; la phase pérovskite du PGZT et la phase spinelle du NCF, selon le taux de la phase majoritaire dans chaque composé.
- ✓ La masse volumique du nouveau composite x%NCF/y%PGZT diminue quand le taux de la ferrite augmente. Ceci est dû à la petite valeur de la masse volumique du composé ferrite



## Conclusion Générale

---

100%NCF ;  $\rho = 4,9721(\text{g/cm}^3)$  comparant à celle du composé 100% PGZT ;  $\rho=7,2936(\text{g/cm}^3)$ .

- ✓ La caractérisation morphologique de nos trois composés frittés à 1250°C: 80% F/PGZT, 50%F/PGZT et 20%F/PGZT ont révélées une hétérogénéité de leurs morphologies, avec la présence des grains caractéristiques des deux composés PGZT et NCF. La microstructure du nouveau composite devient relativement poreuse quand le taux de la ferrite est de 80%F. Ainsi, pour ne pas dégrader les propriétés microstructurales, qui influe sur la majorité des propriétés physique de la composite, il faut que le taux de la ferrite ne dépasse pas les 50%.

À partir de tous ces résultats, il est également possible d'extraire que la différence entre les résultats des trois composites est intéressante et confirme l'effet du taux NCF/PGZT sur les caractéristiques physico-chimiques du nouveau composite.

Enfin, Il est utile de noter que, pour mieux comprendre les liens entre les différentes caractéristiques (microstructurale, structurale ou encore électrique, mécanique ou magnétique) du nouveau composite, il est indispensable d'essayer d'autres techniques d'analyses telles que ; l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et d'autres mesures de caractérisation telles que ; les mesures électriques, mécaniques et magnétiques, pour confirmer ou compléter des résultats satisfaisants.

**Annexe**  
**Annexe**

Fiche ASTM num :00-050-0346

**Name and formula**

Reference code: 00-050-0346

Compound name: Lead Titanium Zirconium Oxide

PDF index name: Lead Titanium Zirconium Oxide

Empirical formula:  $O_3PbTi_{0.56}Zr_{0.44}$

Chemical formula:  $Pb ( Zr_{0.44}Ti_{0.56} ) O_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal

Space group: P4mm

Space group number: 99

a (Å): 4,0172

b (Å): 4,0172

c (Å): 4,1391

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 8,00

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 66,80

Z: 1,00

RIR: -

## Annexe

---

### Subfiles and quality

Subfiles: Ceramic  
Corrosion  
Inorganic  
Quality: Star (S)

### Comments

Color: Black  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Black.

### References

Primary reference: Jin, Z., Testing & Analysis Centre, Suzhou Univ., P.R.China., *ICDD Grant-in-Aid*, (1998)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,14060	21,443	16,0
2	1	0	0	4,01950	22,097	18,0
3	1	0	1	2,88290	30,995	100,0
4	1	1	0	2,84240	31,448	37,0
5	1	1	1	2,34240	38,398	24,0
6	0	0	2	2,06890	43,718	10,0
7	2	0	0	2,00900	45,092	18,0
8	1	0	2	1,83980	49,503	5,0
9	2	0	1	1,80650	50,479	4,0
10	2	1	0	1,79720	50,759	3,0
11	1	1	2	1,67240	54,851	13,0
12	2	1	1	1,64800	55,733	21,0
13	2	0	2	1,44130	64,613	7,0
14	2	2	0	1,42060	65,672	3,0

## Annexe

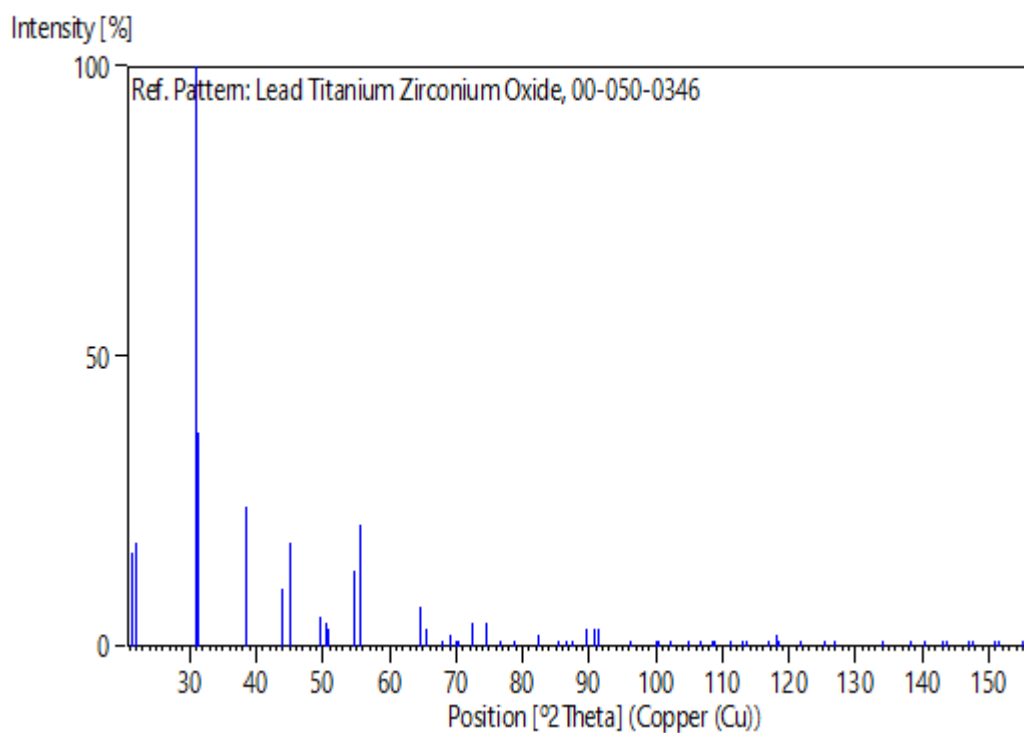
---

15	0	0	3	1,37940	67,895	1,0
16	2	1	2	1,35690	69,179	2,0
17	2	2	1	1,34310	69,993	1,0
18	3	0	0	1,33900	70,238	1,0
19	1	0	3	1,30470	72,371	4,0
20	3	0	1	1,27400	74,405	4,0
21	3	1	0	1,27050	74,644	4,0
22	1	1	3	1,24120	76,721	1,0
23	3	1	1	1,21440	78,737	1,0
24	2	2	2	1,17120	82,250	2,0
25	2	0	3	1,13750	85,248	1,0
26	3	0	2	1,12420	86,502	1,0
27	3	2	0	1,11410	87,484	1,0
28	2	1	3	1,09450	89,464	3,0
29	3	1	2	1,08260	90,719	3,0
30	3	2	1	1,07600	91,433	3,0
31	0	0	4	1,03470	96,227	1,0
32	4	0	0	1,00430	100,171	1,0
33	1	0	4	1,00220	100,458	1,0
34	2	2	3	0,98980	102,199	1,0
35	1	1	4	0,97220	104,807	1,0
36	3	0	3	0,96110	106,543	1,0
37	4	1	1	0,94830	108,642	1,0
38	3	3	0	0,94700	108,861	1,0
39	3	1	3	0,93460	111,016	1,0
40	3	3	1	0,92310	113,122	1,0
41	2	0	4	0,91980	113,747	1,0
42	4	0	2	0,90350	116,985	1,0
43	4	2	0	0,89820	118,097	2,0
44	2	1	4	0,89680	118,396	1,0
45	4	1	2	0,88160	121,795	1,0
46	3	2	3	0,86690	125,388	1,0
47	3	3	2	0,86100	126,929	1,0
48	2	2	4	0,83640	134,137	1,0

## Annexe

49	4	2	2	0,82400	138,401	1,0
50	3	0	4	0,81880	140,362	1,0
51	4	0	3	0,81200	143,116	1,0
52	1	0	5	0,81080	143,628	1,0
53	4	3	0	0,80340	146,992	1,0
54	3	1	4	0,80230	147,527	1,0
55	4	1	3	0,79590	150,857	1,0
56	1	1	5	0,79480	151,474	1,0
57	5	0	1	0,78870	155,199	1,0
58	5	1	0	0,78790	155,734	1,0

### Stick Pattern



Fiche ASTM num :00-044-1485

**Name and formula**

Reference code: 00-044-1485

Mineral name: Trevorite, syn

Compound name: Nickel Iron Oxide

PDF index name: Nickel Iron Oxide

Empirical formula: Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>

Chemical formula: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic

Space group: Fd-3m

Space group number: 227

a (Å): 8,3393

b (Å): 8,3393

c (Å): 8,3393

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,37

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 579,95

Z: 8,00

RIR: 3,50

## Annexe

---

### Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Common Phase

Corrosion

Forensic

Inorganic

Mineral

Quality: Star (S)

### Comments

Color: Black

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

Color: Black

Sample Preparation: Sample was prepared by firing NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1200 C for 24 hours.

Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 12.5%

Additional Patterns: Validated by calculated pattern

Optical Data: B=2.3

Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-010-0325 which is satisfactory.

### References

Primary reference: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1992)

Optical data: Winchell, A., Winchell, H., *Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.*, 85, (1964)

### Peak list

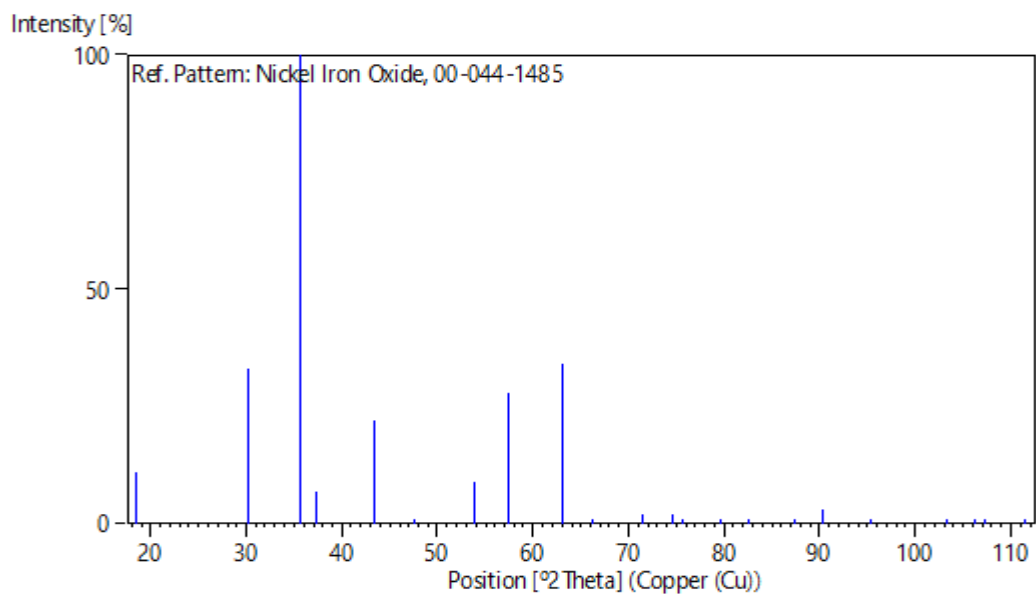
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,81300	18,419	11,0
2	2	2	0	2,94800	30,294	33,0



## Annexe

3	3	1	1	2,51400	35,685	100,0
4	2	2	2	2,40700	37,329	7,0
5	4	0	0	2,08500	43,363	22,0
6	3	3	1	1,91400	47,464	1,0
7	4	2	2	1,70200	53,819	9,0
8	5	1	1	1,60470	57,374	28,0
9	4	4	0	1,47420	63,003	34,0
10	5	3	1	1,40950	66,255	1,0
11	6	2	0	1,31860	71,490	2,0
12	5	3	3	1,27180	74,555	2,0
13	6	2	2	1,25700	75,586	1,0
14	4	4	4	1,20370	79,575	1,0
15	7	1	1	1,16780	82,541	1,0
16	6	4	2	1,11450	87,444	1,0
17	7	3	1	1,08560	90,399	3,0
18	8	0	0	1,04230	95,299	1,0
19	6	6	0	0,98280	103,216	1,0
20	7	5	1	0,96280	106,272	1,0
21	6	6	2	0,95640	107,301	1,0
22	8	4	0	0,93236	111,417	1,0

### Stick Pattern



# المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو اصطناع وتحدد الخصائص الفيزيو-كيميائية لنوع مركب من سيراميك من فصيلة PZT ذو بنية البيروفسكيت. والتوصيف الفيزيائي الكيميائي لمادة مركبة مركبة ؛ لخزف PZT مضاف اليها Gd ذو الصيغة العامة  $Pb_{0,94}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  مختصر PGZT ، ذو بنية بيروفسكيت

سيراميك من الفريت  $NiFe_2O_4$  ذو الصيغة العامة  $Ni_{0,64}Cu_{0,36}Fe_2O_4$  اختصار NCF ، ذو بنية سبينل. لمعرفة تأثير معدل كل سيراميك على الخواص المورفولوجية والهيكلية لمركب PZGT / NCF ، تم تحضير تركيبات مختلفة بطريقة الاصطناع للمواد الصلبة: 100%PGZT, 100%NCF, 80%F/PGZT, 50%F/PGZT, 20%F/PGZT. تم تطبيق المعالجة الحرارية على هذه التركيبات عند  $1250^{\circ}C$ . تم استخدام تقنيات مختلفة لهذه الدراسة مثل طريقة أرخميدس ، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ، حيود الأشعة السينية (DRX) ، مطيافية FTIR و UV-Visible. سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها ، من خلال هذه التقنيات ، بتقييم معدل الفريت اللازم للحفاظ على خصائص فيزيائية كيميائية أفضل لمركبنا.

**الكلمات المفتاحية:** مركب ، PZT ، الفريت ،  $NiFe_2O_4$  ، XRD ، MEB.

## Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse et la caractérisation physico-chimique d'un matériau composite formé ; d'une céramique PZT dopée de formule générale  $Pb_{0,94}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  abrégée PGZT de structure pérovskite et d'une céramique ferrite  $NiFe_2O_4$ , dopée de formule générale  $Ni_{0,64}Cu_{0,36}Fe_2O_4$  abrégée NCF, de structure spinelle.

Pour voir l'effet du taux de chaque céramique sur les propriétés morphologiques et structurales du composite PZGT/NCF, différentes compositions ont été préparé par la méthode de synthèse à voie solide : 100%PGZT, 100%NCF, 80%F/PGZT, 50%F/PGZT, 20%F/PGZT. Un traitement thermique de frittage a été appliqué sur ces compositions à  $1250^{\circ}C$ . Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la poussée d'Archimède, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FTIR et l'UV-Visible. Les résultats ainsi obtenus, par ces techniques, nous ont permis d'évaluer le taux nécessaire de la ferrite pour garder de meilleures caractéristiques physico-chimiques de notre composite.

**Mots clés :** Composite, PZT, Ferrite  $NiFe_2O_4$ , DRX, MEB.

## Abstract

The main objective of this work is based on the synthesis and physico-chemical characterization of a composite material formed of a PZT ceramic doped, with the general formula  $Pb_{0,94}Gd_{0,06}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  abbreviated PGZT of perovskite structure and ferrite  $NiFe_2O_4$  ceramic doped of the general formula  $Ni_{0,64}Cu_{0,36}Fe_2O_4$  abbreviated NCF of spinel structure.

To see the effect of the rate of each ceramic on the morphological and structural properties of the PZGT / NCF composite, different compositions were prepared by the solid-state synthesis method: 100% PGZT, 100% NCF, 80% F / PGZT, 50% F / PGZT, 20% F / PGZT. Sintering heat treatment was applied to these compositions at  $1250^{\circ}C$ . Various characterization techniques were used for this study such as Archimedes' thrust, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy and UV-Visible. The results thus obtained, by these techniques, allowed us to evaluate the necessary rate of ferrite to keep better physicochemical characteristics of our composite.

**Key words:** Composite, PZT,  $NiFe_2O_4$  ferrite, XRD, SEM.