



N° d'ordre:

**UNIVERSITE DE M'SILA**

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Département de physique

**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister**

**Spécialité : physique**

**Option : Sciences des matériaux**

**Par:**

***Bahache Messaouda***

***SUJET***

**Etude et simulation des phénomènes  
diélectrique dans les matériaux ferroélectriques  
PZT de formule  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$**

**Soutenu publiquement le .../...../..... Devant le jury composé de :**

Mairèche Abdelmadjid  
NOUIRI Abdelkader  
Latelli H'mida  
OUALI Aneur  
BELOUDAH Rabah

M.C, Université de M'Sila  
Pr, Université de Oum Elbouaghi  
M.C, Université de M'Sila  
M.C, Université de M'Sila  
M.A, Université de M'Sila

Président  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Membre Invité

Promotion : 2005/2006

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Généralités</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	4
<b>I.2. Généralités sur la polarisation</b> .....	5
<b>I.2.1. Moment dipolaire</b> .....	5
<b>I.2.2. polarisation</b> .....	6
<b>I.2.3. Type de polarisabilité</b> .....	7
<b>I.2.4. Diélectrique</b> .....	9
<b>I.2.4.1. Effet piézo-électrique</b> .....	10
<b>I.2.4.2. Effet pyroélectrique</b> .....	12
<b>I.2.4.3. Effet ferroélectrique</b> .....	12
<b>I.2.4.3.a. Cycle d'hystérésis</b> .....	12
<b>I.2.4.3.b. Température de Curie</b> .....	13
<b>I.2.4.3.c. Les domaines d'un matériau ferroélectrique</b> .....	14
<b>I.2.4.3.d. Classification des ferroélectriques</b> .....	15
<b>I.2.5. Céramique</b> .....	17
<b>I.3. Généralité sur le PZT</b> .....	17
<b>I.3.1. Structure de PZT</b> .....	17
<b>I.3.1.1. Structure microscopique</b> .....	17
<b>I.3.1.2. Structures cristallines: structure perovskite</b> .....	20
<b>I.3.1.2.a. Solution solide de PZT</b> .....	21
<b>I.3.1.2.b. Diagramme de phase des solutions</b> solide de $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbTiO}_3$ .....	21
<b>I.3.2. Domaines ferroélectriques dans les PZT</b> .....	24
<b>I.3.3. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques</b> .....	26
<b>I.4. Les données expérimentales</b> .....	27
<b>I.4.1. Les hystérésis diélectriques</b> .....	27
<b>I.4.2. Etude par diffraction des RX</b> .....	30
<b>I.5. Comparaison du Zircono-titanates de plomb avec d'autres matériaux</b> .....	32

I.5.1. Les céramiques BaTiO <sub>3</sub> .....	32
I.5.2. Les polymères PVDF .....	34
I.5.3. Comparaison avec le PZT .....	36
I.6. Conclusion .....	39
<b>CHAPITRE II : Les modèles d'hystérésis microscopiques</b>	
II.1. Introduction .....	42
II.2. Les modèles microscopiques .....	43
II.2.1. Modèle LANGEVIN .....	43
II.2.2. Modèle BROADHURST et al. ....	45
II.2.3. Théorie de LANDAU .....	50
II.2.3.1. Transition du premier ordre .....	51
II.2.3.2. Transition du deuxième ordre .....	53
II.2.4. Modèle de Pseudospin ou Unidimensionnelle .....	54
II.3. Conclusion .....	61
<b>CHAPITRE III : Etude théorique et principe simulateur avec les résultats</b>	
III.1. Introduction .....	63
III.2. Comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales .....	64
III.2.1. Modèle Pseudospin ou Unidimensionnelle .....	64
III.2.2. Polarisation rémanente .....	66
III.2.3. La permittivité diélectrique .....	67
III.2.4. Le champ électrique coercitif .....	68
III.3. Résultats et comparaison .....	69
III.3.1. Les hystérésis diélectriques .....	69
III.3.2. Polarisation rémanente .....	74
III.3.3. La permittivité diélectrique .....	76
III.3.4. Champ électrique coercitif .....	79
III.4. Conclusion .....	81
<b>CHAPITRE IV : Les modèles d'hystérésis macroscopiques</b>	
IV.1. Introduction .....	83
IV.2. Théorie constitutive pour matériaux ferroélectriques .....	84

IV.2.1. Cellules non interaction.....	85
IV.2.1.1. Modèle Langevin.....	86
IV.2.1.2. Modèle de Spin Ising.....	87
IV.2.1.3. Modèle Préféré d'orientation.....	88
IV.2.2. interactions de cellules.....	89
IV.3. Modélisation de l'hystérésis par un élément non linéaire type	
<< Frottement sec >>.....	92
IV.4. Conclusion.....	99

## **Conclusion générale**

## *Dédicace*

Je dédie –ce modeste- travail à ma mère qui ma portée neuf mois et a veille sur moi, elle était la lumière qui a éclairé mon chemin.

Amon père qui a toujours été un appui et m'a encouragée à poursuivre mes études.  
Amon chéri mari qui m'a en courage également et qui était très patient et attentif et m'a beaucoup aidé.

**A mes chers enfants, les fleurs le ma vie Dounia al raihan, anès.**

Je dédie aussi ce travail à mes frères et mes sœurs: Farés, Maher, Hamza, Houda, Islam, Amir, à Fatiha et son mari Aissa, ses enfants Yasser, Djihad, Mohamed et la petite Aridje.

Je dédie ce travail à ma belle famille qui m'a accueillie chaleureusement chez elle ma beau père ISmail, ma belle mère Khadîdja et mes beaux frères ainsi que mes belles sœurs: Marouane, Samir, Hanane, Youssef, Abdelwahab, Hadda et son mari et ses enfants, Melaka. Sans ou blier mon amie et ma compagnon dans ce domaine ma belle sœur Ftiha.

# Remerciements

Je présente mes vastes et profonds remerciements pour tous ceux qui ont participé à faire cette recherche et à accomplir ce travail. On citant le Maître de Conférences OUALI AMEUR qui ma fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse, et j'adresse mes remerciements pour son suivi et pour son aide et ses conseils

Je présente mes remerciements particulièrement M.R. BELOUADH qui a été mon guide et ses fructueux conseils qui m'a suivi tout au long pour finir cette recherche, et pour le qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Je remercie aussi les membres du jury ont accepté d'examiner ce travail, je cite :

MAIRECHE Abdelmadjid Maître de Conférences à l'Université de M'sila.

NOUIRI Abdelkader Professeur à l'Université de Oum Elbouaghi.

LATELLI H'mida Maître de Conférences à l'Université de M'sila.

BELOUDAH Rabah M. A à Université de M'sila.

Je remercie tous les membres de la Faculté des Sciences et de l'Institut de physique et l'Université de M'sila.

## Introduction générale:

Piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont connues depuis de nombreuses années[1]. Le phénomène de piézoélectricité fut observé qualitativement pour la première fois en 1817 par L'Abbé René Just Haüy. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct, l'effet inverse fut énoncé théoriquement par Lipman en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères Curie. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul Langevin. A partir de 1943 les progrès technologique permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum. Dans les années 1950-1960 est découvert des céramiques formées de solutions solides de Zircono-titanate de plomb, plus généralement appelés PZT de formulation générale  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ . Les techniques d'élaboration ont évolué et ces céramiques piézoélectriques sont actuellement utilisées pour leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques comme transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons, générateurs d'impulsion, et les actionneurs. Cette matériau possède d'excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, en particulier dans la phase morphotropique (PMB) pour  $(0.45 < x < 0.55)$  entre les régions quadratique et rhomboédrique [1].

L'objet de l'étude est l'essai de compréhension des phénomènes physiques qui causent quand réactivation le matériau PZT (manifeste de polarisation rémanente), et ensuite calculer quelques propriétés principales qui l'objet pour faire par travail expérimental qui vient comme deuxième étape dans le domaine des activités de l'élaboration.

Pour la compréhension du phénomène dans le matériau PZT et les matériaux diélectriques polaires nous faisons d'abord une étude complète des diélectriques et de leurs propriétés et par conséquent surtout le matériau PZT, et nous cherchons surtout les coefficients diélectriques.

Les coefficients concernés par l'étude et l'analyse dans ce travail sont:

- 1- La courbe de la polarisation en fonction le champ électrique appliquée  $\vec{E}_a$ , soit la courbe d'hystérésis qui nous considérons comme norme principale pour succès la méthode traditionnel par ce que a trouve les résultats expérimentale a dépendants.
- 2- La courbe de la polarisation rémanente en fonction de la température de l'échantion.
- 3- La courbe de permittivité relatif a diélectrique.
- 4- La courbe champ coercitif en fonction de la température.

Le présent travail structuré a quatre chapitres.

Nous commencerons dans le premier chapitre par l'étude générale sur les diélectriques, et l'origine de phénomène de polarisation et les propriétés a par résultante comme la pyroélectrique, la piézoélectrique, la ferroélectrique, la seconde traite la structure et les caractéristiques et propriétés générales du matériau étudié (PZT), et la troisième expose les différents travaux expérimentaux. Et la quatrième nous avons préféré aborder à part la comparaison du PZT avec d'autre matériaux piézoélectriques et/ou pyroélectrique, tel que les polymères PVDF, les céramiques BaTiO<sub>3</sub>.

Au second chapitre est présente les modèles microscopique avec analyse les résultats qui obtient de la matériau PZT par les modèles pour corollaire le modèle préféré et le travaille pour bonification.

Dans le troisième chapitre, pour introduisons les bases théoriques de la modélisation du PZT, et le calcul des phénomène diélectriques a partir de modèle qu'est choix avec utilise la méthode numérique par ce que ne utiliser pas la méthode analytique, ainsi qu'à la comparaison entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la modélisation non linéaire du comportement des céramiques en champ électrique.

En fin, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travaille.

# Chapitre I:

*Généralités.*

## I.1. Introduction

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux diélectriques possédant une polarisation spontanée (appelée généralement polarisation rémanente) à certaines températures allant de l'ordre du Kelvin, ce comportement disparaît cependant à une température  $T_c$  dite température de Curie [1-6], et tous les matériaux ferroélectriques sont piézoélectriques et pyroélectriques, qui font de lui un matériau largement utilisé pour la conception, entre autres de capteurs pyroélectriques et piézoélectriques [4].

Les Zircono-titanates de plomb ou PZT font partie des matériaux ferroélectriques, on l'obtient d'abord sous forme de poudre puis sous forme de céramique massive [7,8]. Dans la première partie nous allons rappeler les définitions du moment dipolaire et la polarisation et les types de polarisation, puis les matériaux diélectriques et leur classification qu'ainsi la principale majeure propriété qui apparaissent (comme l'effet piézoélectrique, pyroélectrique, ferroélectrique).

Pour étudier les propriétés de matériau PZT il faut d'abord faire l'étude de la structure microscopique et macroscopique, comment adopter leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques aux applications requises, par de multiples substitutions, et on va exposer les différents travaux expérimentaux. Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons comparé sommairement le PZT avec d'autres matériaux dans le but de donner une idée générale sur les qualités de ce matériau.

Dans l'étude qui suit nous allons proposer de comparer en détail la structure, ainsi que les applications du Zircono-titanates de plomb avec d'autres matériaux. Parmi les matériaux étudiés, il existe des matériaux proches du PZT de par leur structure, tel que la céramique dite Titanate de baryum et noté  $BaTiO_3$ , ainsi que d'autres matériaux qui ne sont pas des céramiques –tel que le PVDF- mais qui présentent des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques intéressantes à étudier, car elles nous donnent une idée sur les qualités relatives du PZT en tant que matériaux utilisés dans la conception des détecteurs piézoélectriques et pyroélectriques. Nous tenterons de comparer non seulement les qualités dites diélectriques des matériaux mais aussi leurs qualités physiques, leurs densités, leurs stabilités thermiques, et leurs températures de transition de phases (solide/liquide et ferroélectrique/paraélectrique pour les matériaux ferroélectriques).

## I.2. Généralités sur la polarisation :

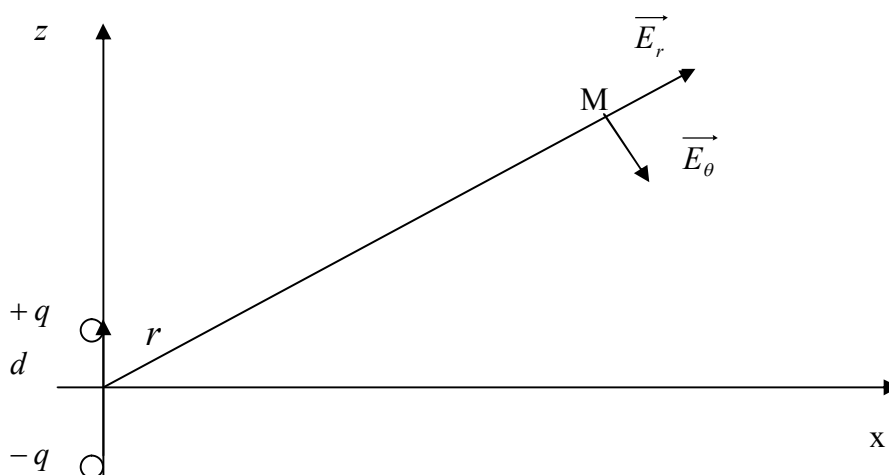
### I.2.1. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire est constitué de deux charges électriques  $-q$ ,  $+q$  séparées par une distance  $\vec{d}$ , prend l'expression suivante [4,6,17,18] :

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d} \quad (\text{I.1})$$

### -Potentiel électrostatique et composantes du champ électrique pour moment dipolaire :

Deux charges électriques placées dans des points séparées par une distance  $d$ .



Si la distance  $r$  est très grande devant  $d$  il est possible de trouver les expressions du potentiel électrostatique et les composantes du champ électrique au le point M sous la forme suivante :

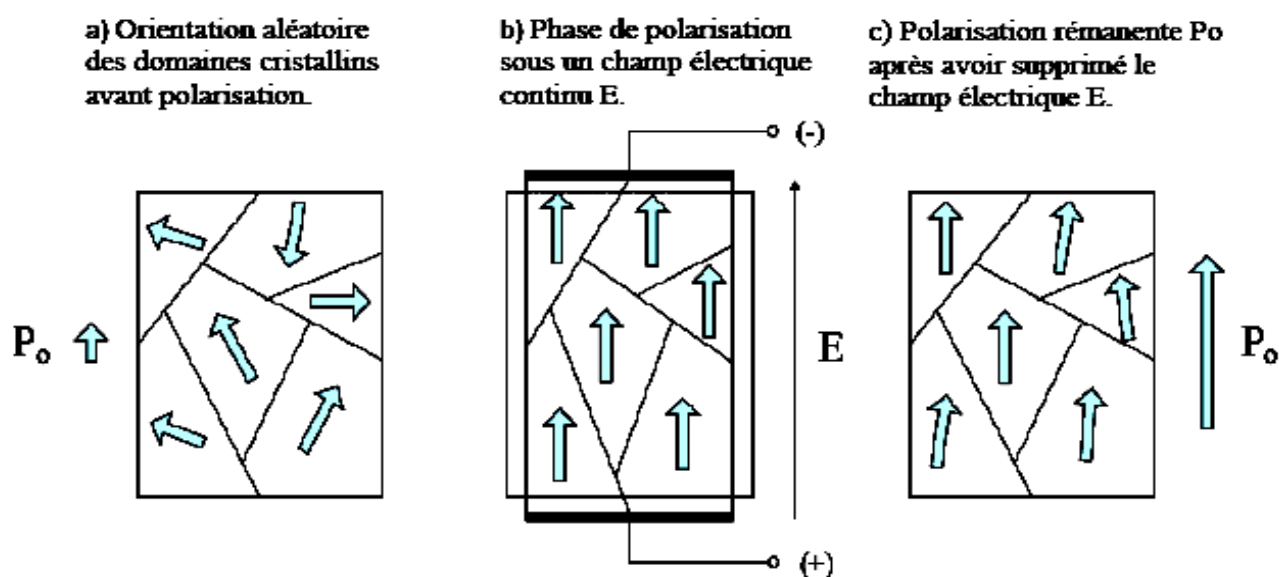
$$V = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (\text{I.2})$$

$$\begin{aligned} E_r &= -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\mu}{2\pi\epsilon_0} \frac{\cos\theta}{r^3} \\ E_\theta &= -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin\theta}{r^3} \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

### I.2.2. Polarisation :

A l'échelle cristallin, la plus petite particule ayant les propriétés piézoélectriques est appelée maille. La piézoélectricité se manifeste par une polarisation de cette maille [9].

A l'échelle de celle-ci, la polarisation résulte de la création de dipôles internes des charges électriques générées par les déformations de la maille sous l'action de contraintes (figure I.1) [9,13].



**Figure I.1 :** Dipôles électriques dans une céramique piézoélectrique

La polarisation est un phénomène physique qui engendre l'orientation des dipôles, est par définition alors comme la somme des moments dipolaires  $\vec{\mu}$  par unité de volume, soit [4, 8, 9, 16,19].

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (I.4)$$

Où  $\vec{\mu}$  : vecteur de moment dipolaire.

$V$  : Le volume qui contient les moments dipolaires considérés.

-La polarisation est régulière si elle a la même intensité on tous points du diélectrique. Dans le cas général il est possible d'écrire son expression sous la forme suivante [4, 8,16] :

$$\vec{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_{i=1}^{n\Delta v} \vec{\mu} \quad (I.5)$$

-pour des moments dipolaires diélectriques à distribution aléatoire et en absence de champ électrique externe, la polarisation résultante est nulle. L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ [8].

-la polarisation est le résultat de plusieurs contributions :

- une contribution électrique.
- une contribution ionique.
- une contribution dipolaire.
- une contribution inter-facial.

### I.2.3. Type de polarisation :

#### I.2.3.1. Polarisation électronique :

Résulte du déplacement des électrons dans un atome relativement au noyau ; c'est-à-dire le déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau résultant d'un champ électrique d'une intensité élevée figure I.2 [4, 8, 16,19].

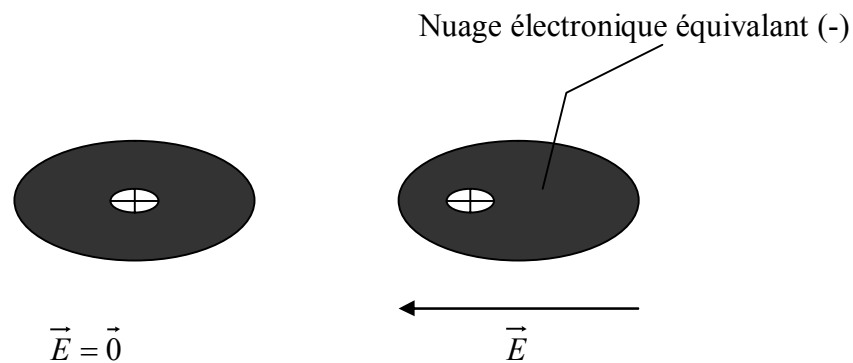


Figure I.2 : phénomène de la polarisabilité électronique.

#### I.2.3.2. Polarisation ionique ou atomique :

Résulte du déplacement et la déformation d'un ion chargé par rapport aux autres ions sous l'action d'un champ électrique externe est donné par la figure I.3[4,8,16,19].



Figure I.3 : phénomène polarisabilité ionique ou atomique.

### I.2.3.3. Polarisation dipolaire :

Elle se manifeste dans les diélectriques constituées des molécules polaires ayant un moment dipolaire électrique permanent qui s'orientent selon parallèle le champ électrique appliqué comme le montre la figure I.4 [4, 8, 16,19] :



Figure I.4 : phénomène de la polarisabilité dipolaire.

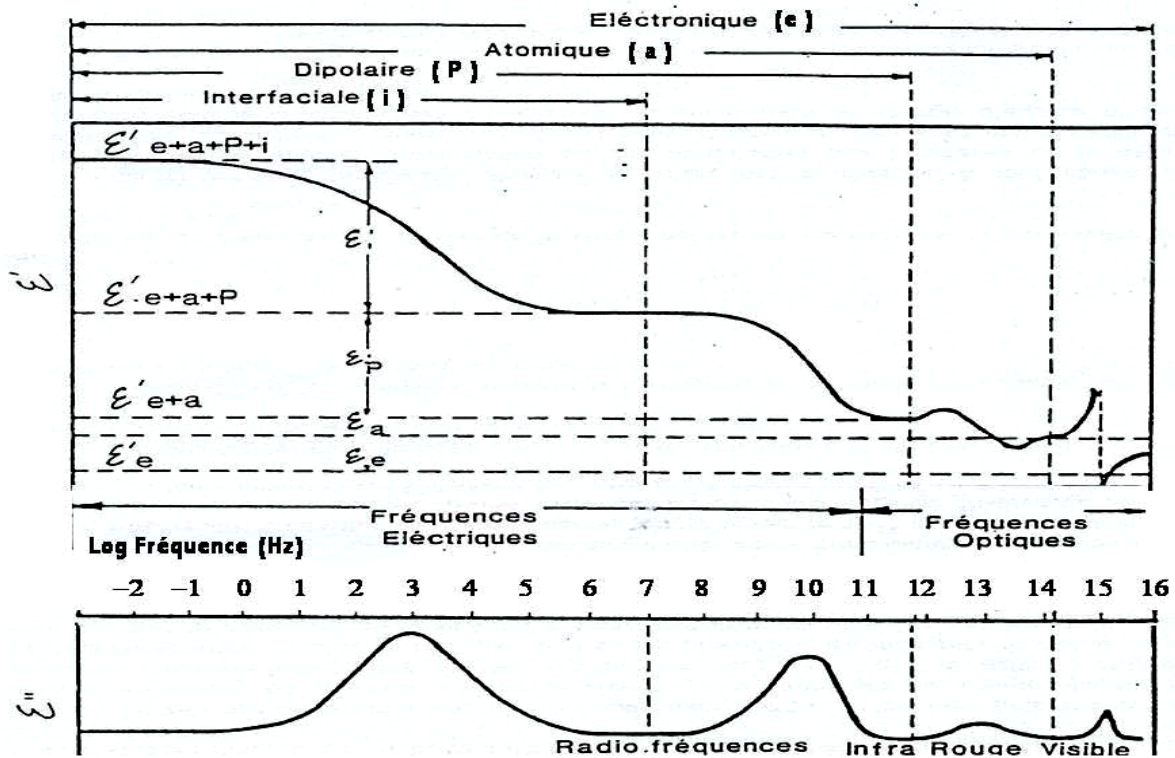
### I.2.3.4. Polarisation inter-faciale :

Dans les matériaux diélectriques réelles et hétérogènes, et à de très basses fréquences, ce manifeste la polarisation résulte de l'accumulation des charges aux interfaces, et entre les joints de grains sous l'influence d'un champ électrique externe figure I.5 [4, 8,19].



Figure I.5 : phénomène polarisabilité de l'interfaciale.

En particulier les variations de la permittivité complexe  $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$  avec la fréquence figure I.6.



**Figure I.6 :** phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité d'après [8].

### I.2.4. Diélectrique :

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous effet d'un champ électrique extérieur, la totalité des charges sont liés aux atomes et les molécules du matériau, mais dans les diélectriques réelles on peut trouver deux types des charges [6,8,16,19] :

- des charges liés aux atomes ou molécules du réseau cristallin.
- des charges libres qui résultent des impuretés et les défauts du diélectrique et qui peuvent se déplacé sous l'effet d'un champ électrique externe.

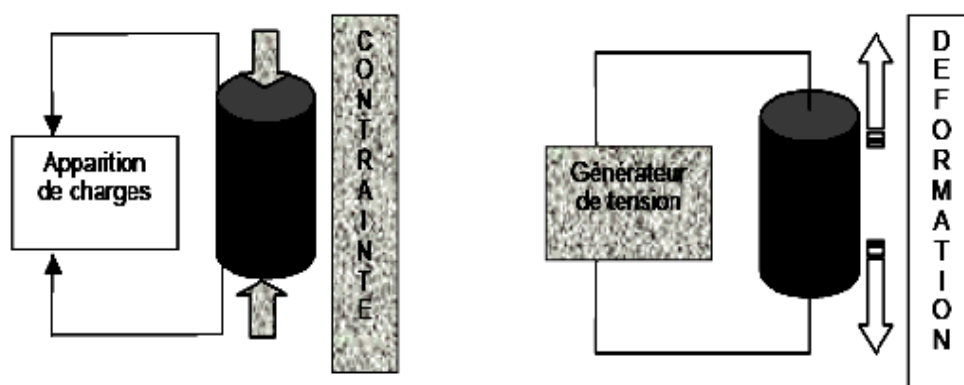
La propriété principale qui décrit le diélectrique et appelle la permittivité relative au constant diélectrique  $\varepsilon_r$  [16]. Les diélectriques peuvent se classer en trois groupes [4,10] :

- Les diélectriques qui possèdent les molécules non polaires par exemple ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ).
- Les diélectriques qui possèdent les molécules polaires par exemple ( $H_2O$ , ...ect)
- Les diélectriques cristallins qui possèdent la structure ionique par exemple (KCl, NaCl, ...ect)

Les matériaux de deux dernières classes peuvent avoir les effets particuliers suivants :

### I.2.4.1. Effet piézo-électrique :

La piézo-électricité est un phénomène extrêmement commode pour coupler énergie électrique est énergie mécanique. Permet de transformer une contrainte ou une pression en un signal électrique, la piézo-électricité est un phénomène réciproque. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée: c'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque, (effet inverse) correspond à la déformation résultante d'une tension appliquée comme la figure I.7 suivante [1, 2, 5, 13, 16, 19, 20] :



**Effet direct** : Sous l'effet d'une contrainte, il apparaît des charges

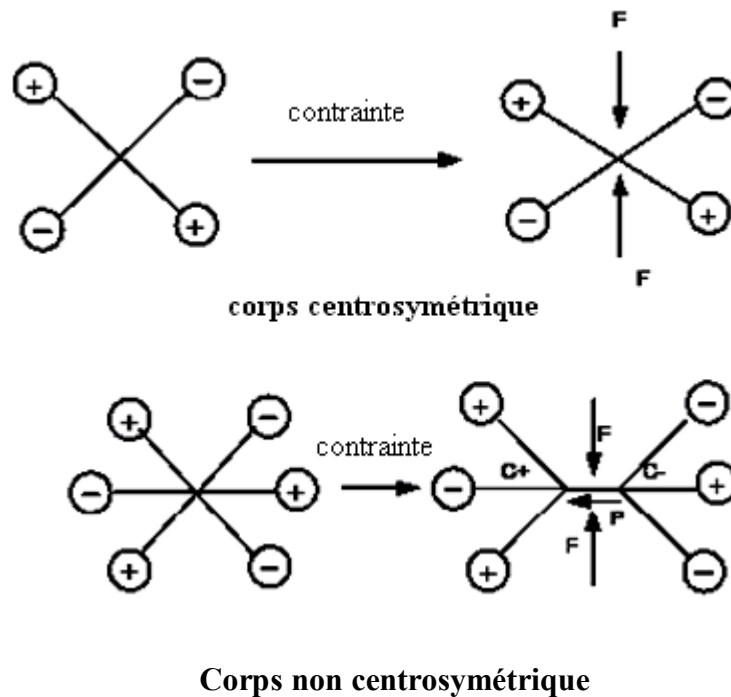
**Effet indirect** : L'application d'une tension engendre une déformation

**Figure I.7** : Illustration des effets piézoélectriques.

### Symétrie et piézoélectricité :

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par l'application d'une force de compression sur la maille cristalline qui va se déformer, de sorte que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives vont s'écarter. On voit qu'en l'absence de barycentre les charges positives sont confondues avec celui des charges négatives [1,7,9,13,16,20].

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité [1,13]. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure I.8).



**Figure I.8 :** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

La figure I.9 montre qu'il existe 32 classes de symétrie cristalline dont 21 ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi ces 21, 20 présentent l'effet piézoélectrique dont 10 qui sont polaires, c'est-à-dire qui possèdent une polarisation en l'absence de champ électrique externe. La direction privilégiée de la polarisation est l'axe polaire du cristal [1,2,5,7-9,16,19].

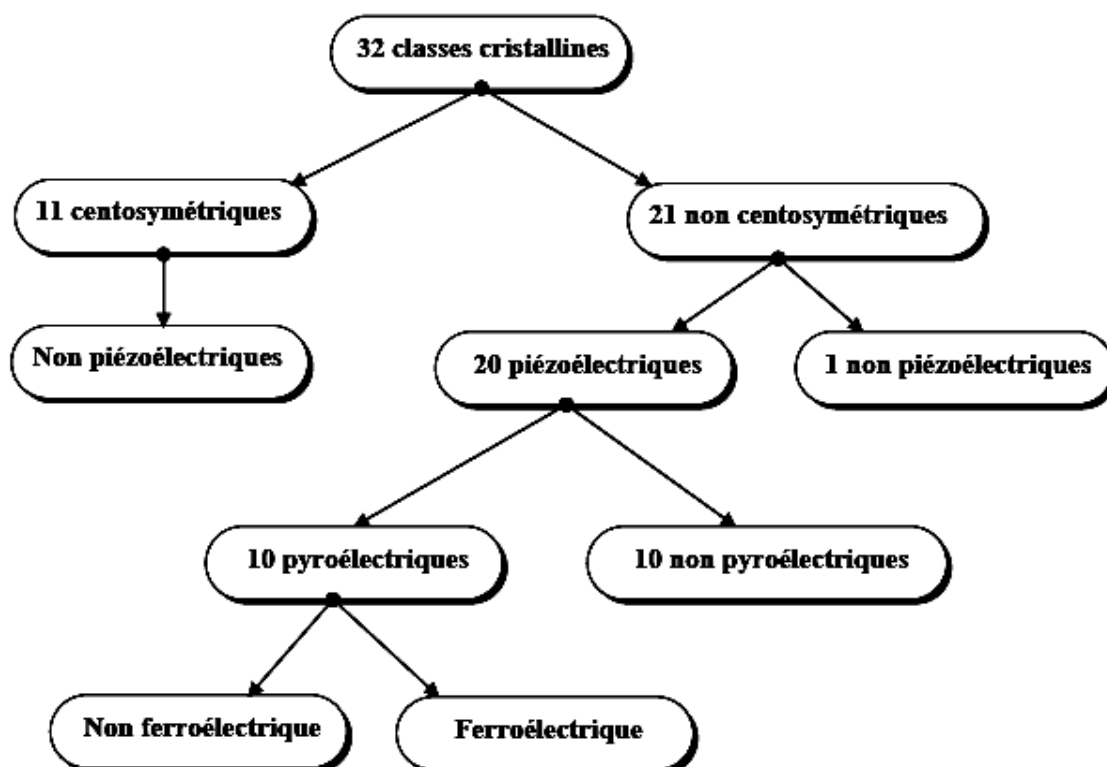


Figure I.9 : Organisation des 32 classes cristallines.

#### I.2.4.2. Effet pyroélectrique :

Correspond à la variation de la polarisation spontanée lors d'un changement de température [1,2,4,8,19].

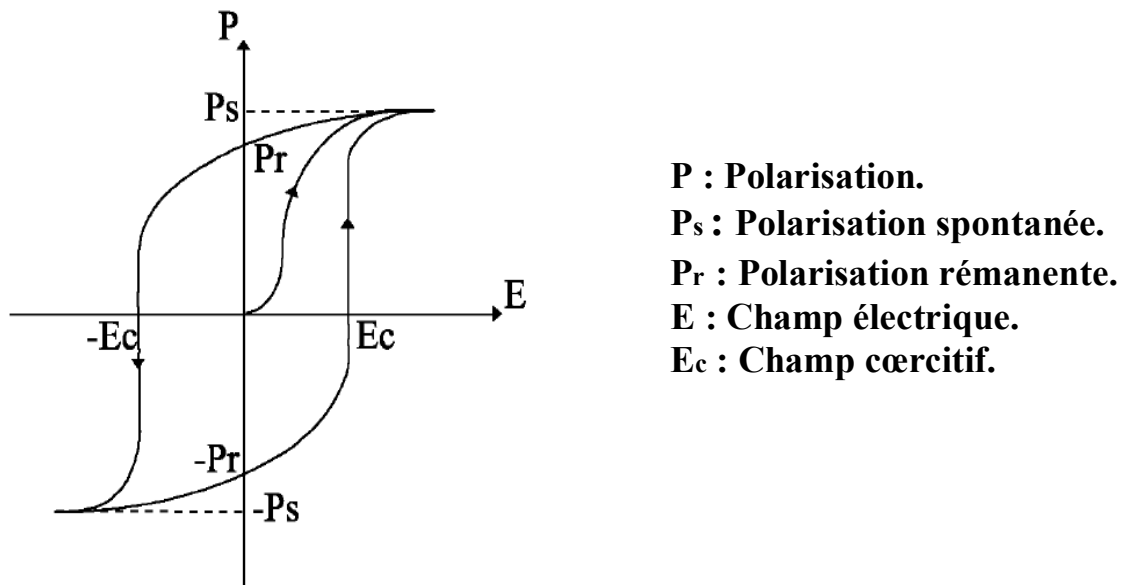
#### I.2.4.3. Effet ferroélectrique :

La polarisation spontanée du matériau varie en fonction de l'application d'un champ extérieur. Si le champ est suffisamment intense, il est possible d'inverser le sens de l'axe polaire. La variation de leur polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis pour une courbe  $P = f(E)$  (voir figure I.10) [1,2,4-10, 14,15,19].

##### I.2.4.3.a. Cycle d'hystérésis :

Ce cycle représente la variation de la polarisation  $\vec{P}$  en fonction du champ  $\vec{E}$  (figure I.10). Le cycle est caractérisé par la polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevé, la polarisation est saturée (polarisation spontanée) à  $\pm P_s$ . La valeur du champ à polarisation nulle est le champ coercitif

noté  $E_c$  qui définit un nouvel axe de polarisation (c'est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique) [1,2,7-9,12,16].



**Figure I.10:** cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé, il existe une température nommée point de Curie et notée  $T_c$ : de ferroélectrique, le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique [1,3].

#### **I.2.4.3.b. Température de Curie :**

Température de Curie qui correspond à un changement de phase structurale qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente et sépare l'état ferroélectrique ( $T \leq T_c$ ) de l'état paraélectrique non polaire ( $T > T_c$ ). Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température [1,2,4,7,16,18], Les températures de Curie pour quelques ferroélectrique sont données dans le tableau .I.1 [4].

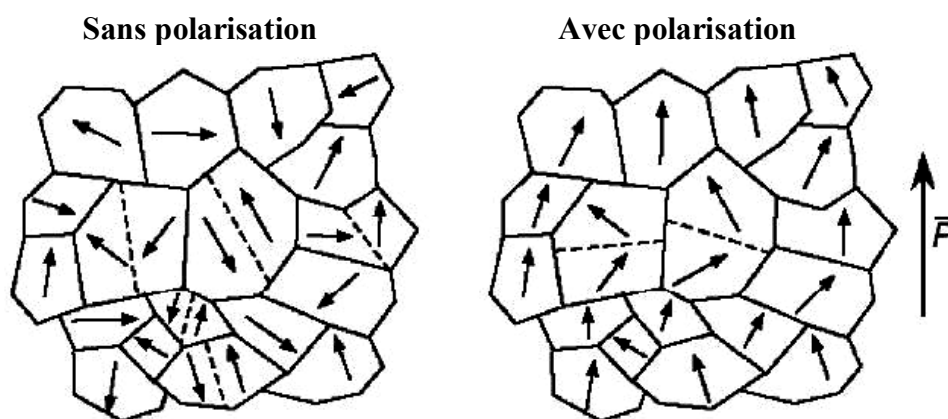
Composé ferroélectrique	Température du Curie $T_c$ (°C)
BaTiO <sub>3</sub>	130
KNbO <sub>3</sub>	435
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-150
Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	163
PVDF	180
PZT	150 à 500

**Tableau I.1.** Température de Curie  $T_c$  pour quelques ferroélectriques[4].

### I.2.4.3.c. Les domaines d'un matériau ferroélectrique :

Domaine ferroélectrique est une région homogène, au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. La frontière entre les domaines est appelée mur de domaine. Chaque domaine présente une polarisation microscopique spontanée mais leur répartition dans le matériau est aléatoire [1,2,4,5,7-9,18,21].

La polarisation résultante peut varier avec le volume de domaine, et le moment total pour le domaine varie avec les déplacements du mur de domaine qui ne donne de nouveaux domaines comme le montre la figure I.11 suivant [1,18]:



**Figure I.11 :** Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

Les ferroélectriques possèdent des propriétés électrique, mécanique, thermique, optique considérables par comparaison à d'autres matériaux, et tout les ferroélectriques a joui des propriétés pyroélectriques et piézoélectriques mais l'inverse n'est pas toujours vrai [1,30].

#### **I.2.4.3.d. Classification des ferroélectriques :**

##### **I.2.4.3.d.1. Ferroélectrique à une dimension :**

Les ferroélectriques à une dimension (classe1) sont ceux pour lesquels les ions déplacés lors du basculement décrivent des segments de droites parallèles à l'axe polaire, comme (  $\text{PbZrO}_3$ , PZT, ... ). Ces ferroélectrique ont en général une polarisation rémanente élevée supérieure à  $25.10^{-2} \text{C/m}^2$  [10].

##### **I.2.4.3.d.2. Ferroélectrique à deux dimensions :**

Dans les ferroélectriques à deux dimensions, les ions déplacés lors du basculement de la polarisation parcourent des lieux situés dans des plans parallèles à la direction de la polarisation comme ( $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,...ect ), le polymère semi cristallin (PVDF,  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ , ...ect) ces ferroélectriques ont en général une polarisation rémanente inférieure à celles des matériaux de la classe précédente, mais toutefois supérieure ou égale à  $5.10^{-2} \text{C/m}^2$  [10].

##### **I.2.4.3.d.3. Ferroélectrique à trois dimensions :**

On classe ici les ferroélectriques pour lesquels le basculement de la polarisation entraîne de mouvements ioniques dans une direction qui n'est ni parallèle à l'axe polaire ni comprise dans un plan parallèle à l'axe polaire. Comme ( $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,...ect) dans cette classe de ferroélectrique, la polarisation rémanente est en général inférieure ou égale à  $5.10^{-2} \text{C/m}^2$  [10].

Composés	Tc (°C)	Pr (C/m <sup>2</sup> )	εr	Ec En10 <sup>5</sup> v.m <sup>-1</sup>	Classe *
BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> PZT KNbO <sub>3</sub> KTaO <sub>3</sub>	130 -163 <b>150à500</b> 435 -270	0.26 - <b>0.2 à 0.50</b> 0.30 -	160(//Pr) 400 <b>50 à 2500</b> 130 250	1 - <b>0.5 à 2</b> 1 -	(1)
LiNbO <sub>3</sub> LiTaO <sub>3</sub>	1210 665	0.70 0.50	48 48	> 10	(1)
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba <sub>2</sub> Na Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	100 560	0.30 0.40	400 250	0.5 > 2	(1)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-150 -60	0.05(à-170°C) 0.04(à-100°C)	45 100	0.6 (à-200°C) 2 (à-100°C)	(3)
Sulfate de glycolle (TGS) Fluoberyllate de glycolle (TGFB)	49 75	0.030 0.032	50 12	0.4 1.2	(3)
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	675	> 0.30	18	7	(1)
Gd <sub>2</sub> (Mo O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	163	0.02	10	5	(3)
Cristaux liquides	-	< 0.01	6	-	(3)
Polymères PVDF P(VDF-TrFE)	180 60 à 140	0.06 < 0.10	12 8 à 12	10 1 à 10	(2)
<p><b>Pr, εr, Ec</b> à la température ambiante et à la fréquence de 1KHz</p> <p>*(ferroélectriques à une dimension 1 ; à deux dimensions 2 ; à trois dimensions 3)</p>					

**Tableau I.2.** Caractéristiques des ferroélectriques les plus utilisées[10].

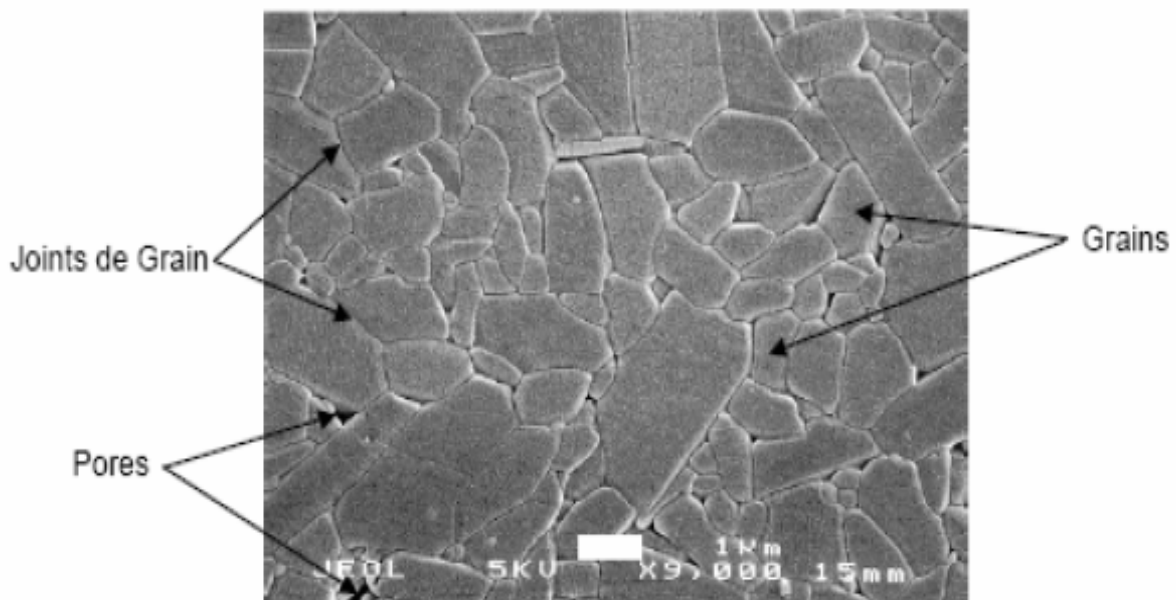
## I.2.5. Céramique :

### Définition :

Le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme [17]) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [28,29].

. Une céramique est un matériau inorganique polycristallin présentant une structure complexe de grains et de joints de grains comme le montre la figure I.12 [8,17,21,29].

. Les céramique polyoxydes utilisés comme diélectrique sont obtenus par combinaison d'oxydes divers, comme : les PZT (oxydes de plomb, de zirconium et de titanate) [24-27].



**Figure I.12:**Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [14].

## I.3. Généralité sur le PZT :

### I.3.1. Structure de PZT :

#### I.3.1.1. Structure microscopique:

Les matériaux PZT sont des céramiques ferroélectriques polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme l'illustre la figure I.13 [5].

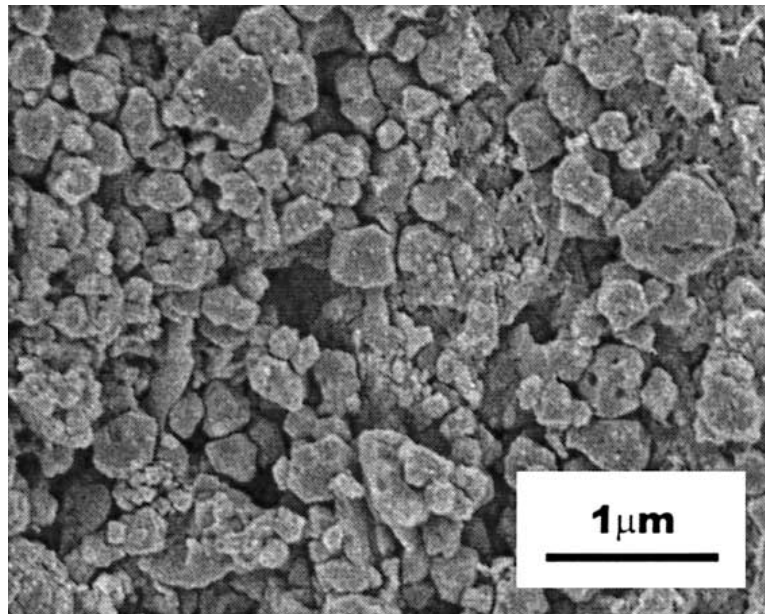
- Sa formule chimique est  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , avec  $x$  variant entre  $0 \leq x \leq 1$  [1].

.Dans chaque matériau il apparaît un moment dipolaire de forte valeur due à la différence d'électronégativité entre les atomes de O et les atomes de Zr, Ti et Pb [7,10,16].

La structure microscopique de PZT dépend en grande partie des synthèses et des conditions de sa préparation (taux de la composition Ti/Zr, la pureté de l'homogénéité, température et du temps de frittage, température du calcination, temps de broyage, ...) [1,7].

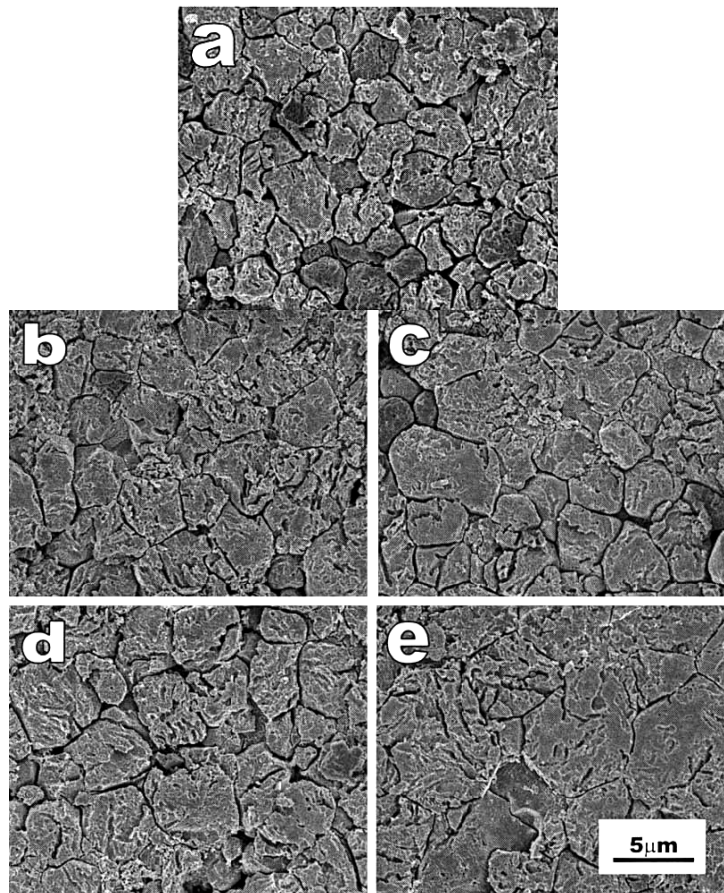
-Par exemple la synthèse par voie solide [15], c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT, et les conditions de sa préparation, les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ), l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le traitement thermique est réalisé a  $900^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures, et broyage des grains formés à haute température et la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition de plus la calcination à haute température [15,31].

-comme la montre la figure I.13. Le PZT préparé par voie solide, le mélange d'oxydes est broyé pendant 4h et calciné à  $850^\circ\text{C}$  pendant 2h, le volume de particules est entre  $0.2$  et  $0.5 \mu\text{m}$  [11].



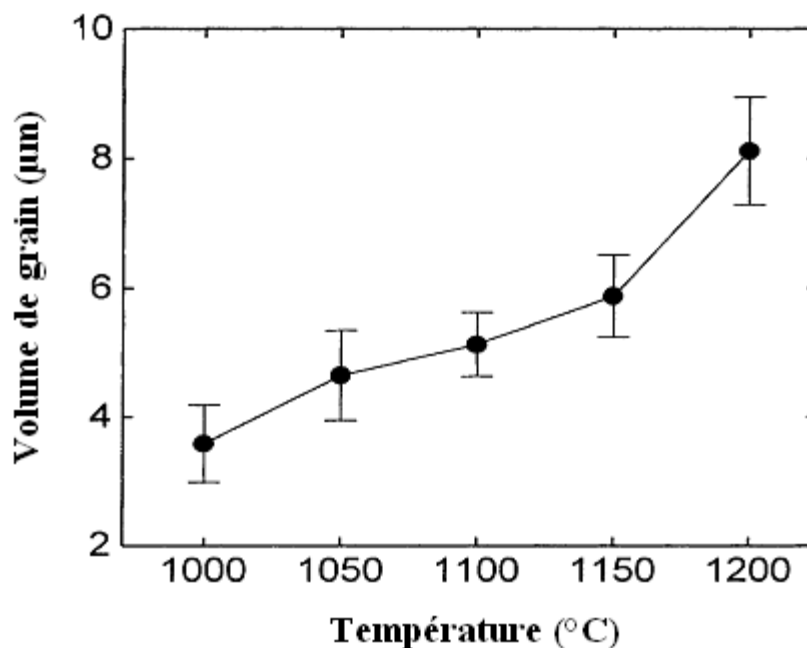
**Figure I.13** : Profil de MEB du mélange d'oxydes après broyage pendant 4 h [11].

Figure I.14 est une microstructure des surfaces de PZT à différentes températures de frittage (variation volume de grain) [11].



**Figure I.14 :** Profils de MEB pour la céramique frittée de PZT : (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C et (e) 1200°C pour 1h [11].

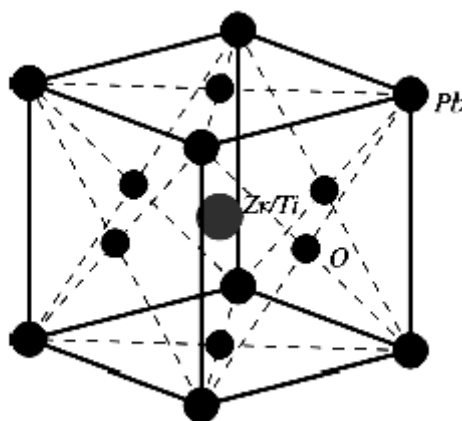
La variation du volume de grain moyen est estimé à partir des graphiques de MEB (microscope électronique à balayage) de la céramique de PZT en fonction de la température de frittage est illustrée sur la Figure I.15. Le volume des grains se développe avec l'augmentation de la température de frittage où il arrive à 8.1 $\mu$ m et la densité relative de cette céramique atteint à 98% de la densité théorique [11].



**Figure I.15 :** Variation du taille de grain de la céramique de PZT en fonction de la température de frittage [11].

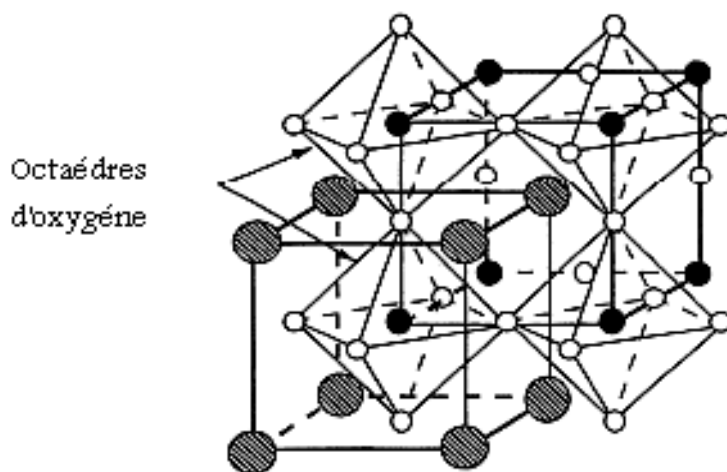
### I.3.1.2. Structures cristallines :

Le matériau PZT, cristallise dans la structure de type pérovskite  $ABO_3$ . Dans sa forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12 bivalent de grand rayon, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et de rayon ionique inférieur à celui de l'ion A, et les oxygènes sont situés au centre des faces. Dans le cas du PZT (figure I.16.) le cation A est  $Pb^{+2}$  de rayon 119 pm, le cation B est soit un ion  $Zr^{+4}$  (84pm), soit un ion  $Ti^{+4}$  (61pm) [1,3,7,14].



**Figure I.16 :** maille pérovskite cubique du PZT.

Les ions oxygènes forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'ion B ( $\text{BO}_6$ ). Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  comme la montre figure I.17 [1].



**Figure I.17** : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

### **I.3.1.2.a. Solution solide de PZT :**

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  et de  $\text{PbZrO}_3$ . Les 2 composés de  $\text{PbTiO}_3$  ferroélectriques et de  $\text{PbZrO}_3$  antiferroélectrique sont miscibles en toute proportion et des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celle des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52% /  $\text{PbTiO}_3$  48% qui correspond à la transition de phase entre le système quadratique et le système rhomboédrique [1].

### **I.3.1.2.b. Diagramme de phase des solutions solide de $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbTiO}_3$ :**

La figure I.18 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb et de la température proposée par Jaffe [1,7].

Au-dessus de la température de Curie c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quelle que soit la composition. En dessous de cette température  $T_c$  différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti et de la température.

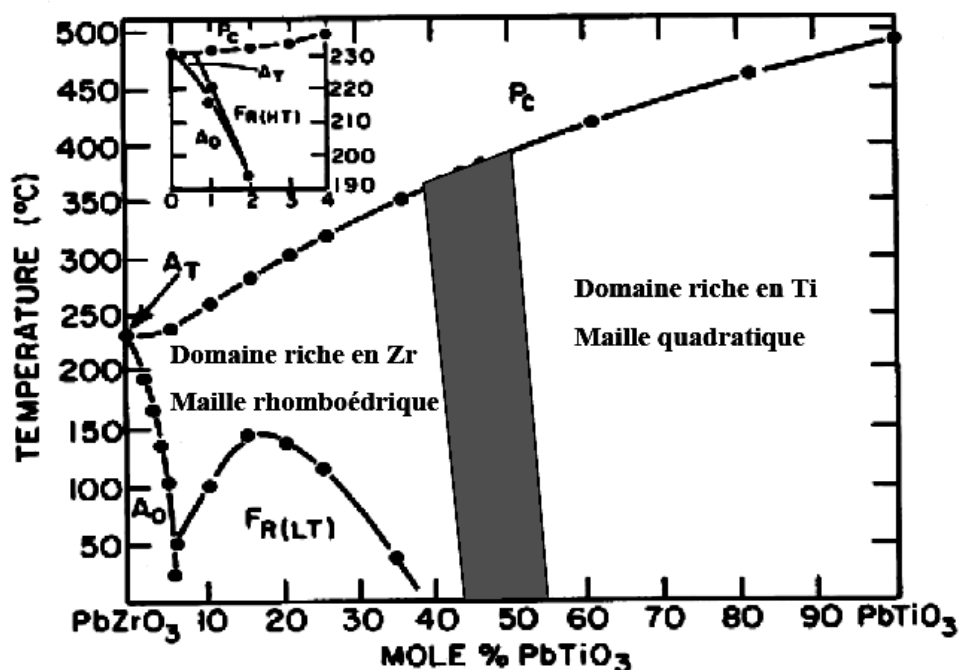
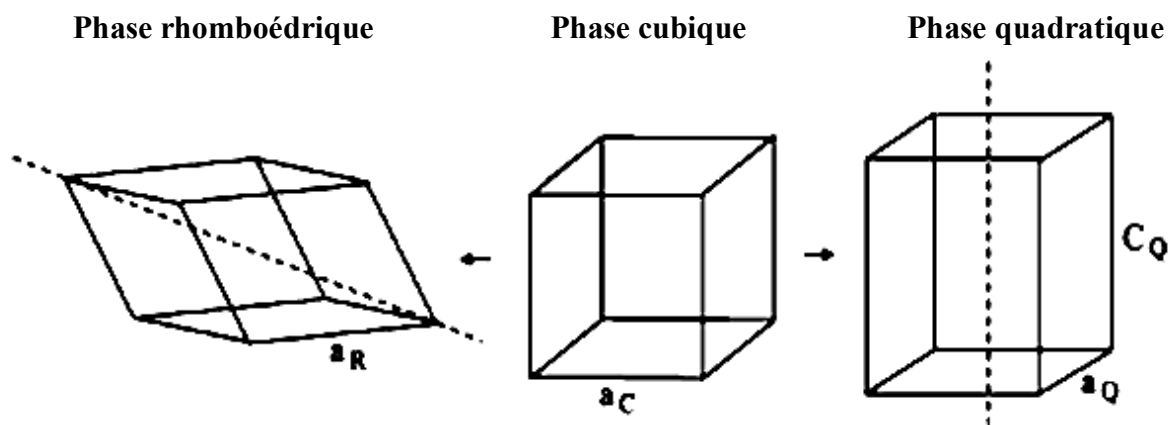


Figure I.18: Diagramme de phase du mélange  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  d'après [7]

La zone grésée est la zone morphotropique.

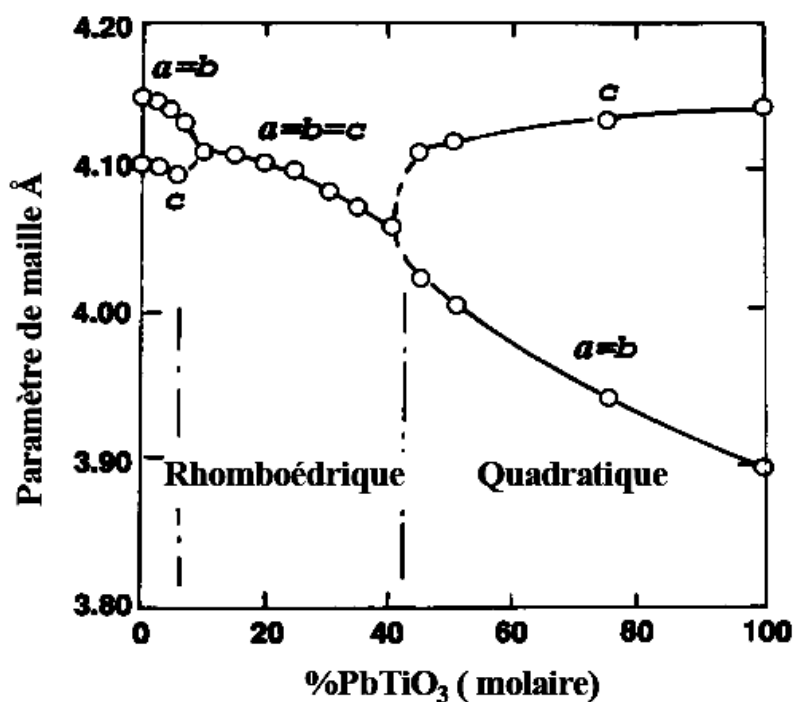
Nature des phases :  $P_C$  paraélectrique cubique,  $F_R$  ferroélectrique rhomboédrique (basse température),  $A_O$  antiferroélectrique orthorhombique,  $A_T$  antiferroélectrique tétragonale.

- La ligne  $T_c$  représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (groupe ponctuel :  $m\bar{3}m$ ) et la phase ferroélectrique. La symétrie cristalline de la phase non polaire ou paraélectrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire.
- Une région de symétrie quadratique (groupe ponctuel :  $P4mm$ ) pour  $x < 0.45$  (composition riche en titane).
- Une région de symétrie rhomboédrique (groupe ponctuel :  $R3m$ ) pour  $x > 0.55$  le PZT possède un moment dipolaire permanent (composition riche en zirconium), figure (I.19) [1,7].



**Figure I.19:** Distorsions de la structure perovskite, représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques [26].

Pour une valeur de  $x$  entre 0.45 et 0.55, cette phase nommée morphotrope, c'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures. La phase morphotrope (PMB) correspond à un mélange biphasique quadratique / rhomboédrique. Cette largeur de frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques figure (I.19). Les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proches de la frontière de phase morphotrope figure (I.20) [1].

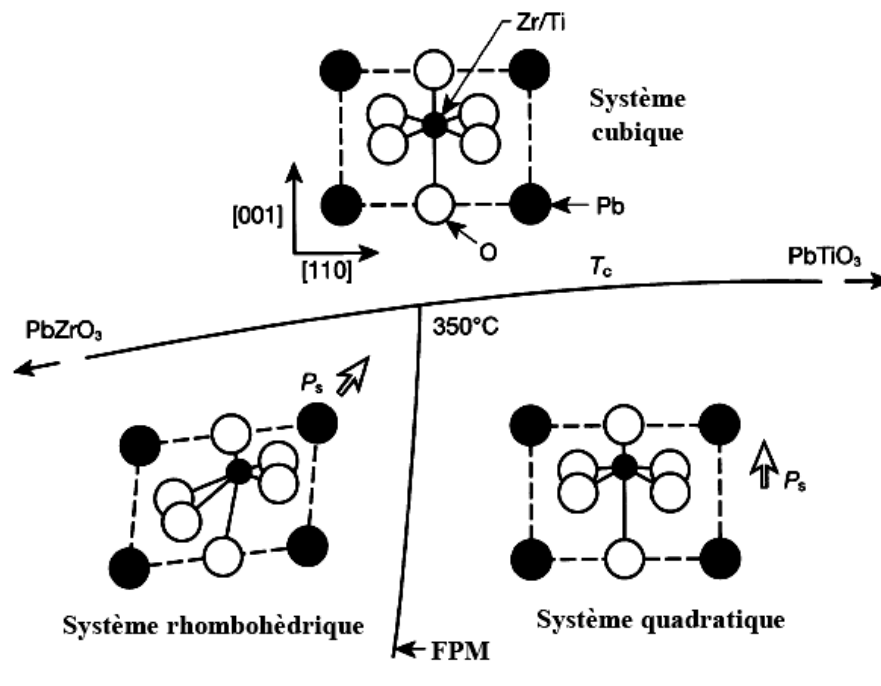


**Figure I.20 :** Evolution des paramètres de maille en fonction du rapport Zr/Ti [1].

Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin.

### I.3.2. Domaines ferroélectriques dans les PZT :

Dans le cas des matériaux PZT, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est de type displacif. Les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti. La distorsion de la structure perovskite s'accompagne d'un déplacement relatif des ions cette déformation conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives, qui induisent la formation du dipôle permanent suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même figure (I.21) [1,5,21].



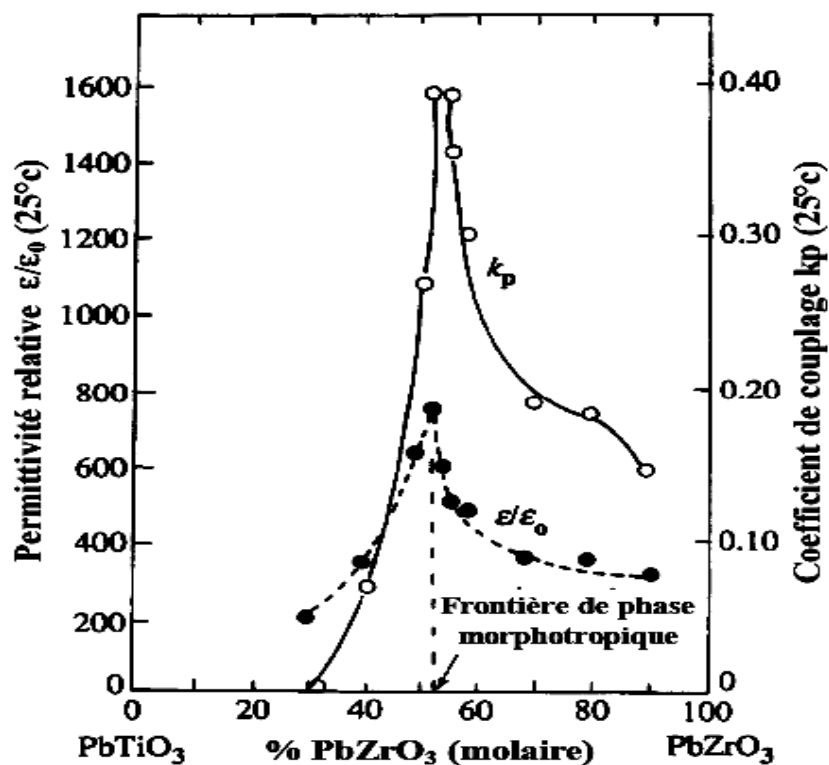
**Figure I.21:** Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti [1].

Ainsi, dans la phase quadratique la polarisation spontanée  $P_s$  suivant l'axe  $c$  [001] de la maille cubique originale. L'axe polaire peut être suivant les six directions ( $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$ ,  $[00\bar{1}]$ ) qui forment à l'échelle du réseau un sixième de domaines pré-orientés dans le sens de la polarisation un sixième de domaines à  $180^\circ$  et deux tiers de domaines à  $90^\circ$ .

-Dans la phase rhomboédrique, la polarisation spontanée  $P_s$  se développe suivant les huit directions ( $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[11\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) qui forment à l'échelle du réseau un huitième des domaines pré-orientés dans le sens de la polarisation, un huitième de domaines à  $180^\circ$ , trois huitièmes de domaines à  $70^\circ$  et trois huitièmes de domaines à  $109^\circ$

-Dans la zone morphotropique, présentent une polarisation rémanente importante car il existe quatorze directions possibles de  $P_s$  en raison du mélange de phase rhomboédrique/quadratique, ou la présence de la phase monoclinique à température ambiante.

La permittivité relative  $\epsilon_r$ , et le facteur de couplage électromécanique qui est un paramètre important pour décrire l'activité piézoélectrique augmentent brutalement et présentent un maximum pour un rapport  $Zr/Ti=52/48$  (figure I.22). Les coefficients piézoélectriques, la polarisation rémanente des céramiques PZT passent par un maximum dans la région de la phase morphotropique mais pas nécessairement pour le même rapport  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  quoiqu'il en soit, les compositions PZT de la zone morphotropique ou proches de celle-ci sont d'un grand intérêt sur le plan technologique car elles présentent des fortes activités diélectriques et piézoélectriques [1,7].



**Figure I.22** : la variation de permittivité relative et le coefficient de couplage pour les solutions solides de  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  [1].

### **I.3.3. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques :**

Dans les PZT purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenu pour le rapport  $Zr/Ti = 52/48$ . Les céramiques PZT n'ont pas toutes les mêmes propriétés ; elle est généralement modifiée par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la perovskite ou au couple  $(Zr^{4+}/Ti^{4+})$  en site B. on parle alors de **dopage** du matériau, le rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué [1,7].

-suivant leur rayon ionique et leur valence. Les dopants sont généralement classés en trois catégories [7].

#### **I.3.3.1. Les dopants de valence égale celle de l'ion substitué (dopants isovalents ou valence compensée) :**

Par exemple de  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en site A et  $Ce^{4+}$  en site B. ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par un abaissement du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante.

#### **I.3.3.2. les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs) :**

C'est le cas par exemple  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Se^{3+}$  en site B. Ces ions sont accepteurs et provoquent la création des lacunes d'oxygène et une contraction de la maille perovskite. Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits **dure** car augmentent la dureté des propriétés des PZT et ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte. En effet ces dopants font augmenter le facteur de qualité mécanique et du champ coercitif, mais abaissent la permittivité, les pertes diélectriques, le coefficient de couplage et la température du Curie.

#### **I.3.3.3. les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs) :**

On cite  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  et d'autres terres rares en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B. Les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont dit **doux** car facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage. Les pertes diélectriques, une grande permittivité, on observe une diminution du facteur de qualité mécanique, température de Curie et le champ coercitif.

Enfin, il est aussi dopé avec plusieurs dopants donneurs et/ou accepteur, l'influence du dopage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant.

Propriétés		Valeurs	Unités
Température de Curie	$T_c$	180-350	°C
Masse volumique	$\rho$	7.5-7.6	g/cm <sup>3</sup>
Coefficients de couplage piézoélectrique	$K_p$	25-65	%
	$K_{31}$	15-39	%
Permittivité électrique	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	460-3400	
Angle de perte	$\tan\delta$	1.4-2.0	%
Coefficients piézoélectriques	$d_{33}$	71-590	$10^{-12}$ C/N
	$d_{31}$	(-27)- (-274)	$10^{-12}$ C/N
Coefficient piézoélectrique	$g_{33} = d_{33} / \epsilon_{33}$	(-5.2)- (-16)	$10^{-3}$ Vm/N

**Tableau I.3:** On présente dans le tableau précédent les principales propriétés de céramique piézoélectrique (PZT) [17] :

#### I.4. Les données expérimentales :

L'étude expérimentale du PZT a donné de nombreuses informations sur la structure et les réponses ferroélectriques de ce matériau, cette étude comprend l'étude des boucles d'hystérésis diélectriques et piézo-électriques, la diffraction des RX.

##### I.4.1. Les hystérésis diélectriques :

Le montage d'étude de base permettant d'observer les boucles d'hystérésis d'un échantillon ferroélectrique est décrit sur la figure I.23, dans notre cas le PZT est un condensateur de valeur très supérieure à celle du ferroélectrique est placé en série avec celui-ci. L'entrée horizontale  $A_h$  mesure le potentielle  $V_h$  qui est proportionnel au champ appliqué, les charges des deux capacités étant égales, donc la tension aux bornes de C est donnée par  $V_V$  et collectée à l'entrée verticale  $A_V$  est à un constant pré égal à la polarisation de l'échantillon. Lorsque  $V_h$

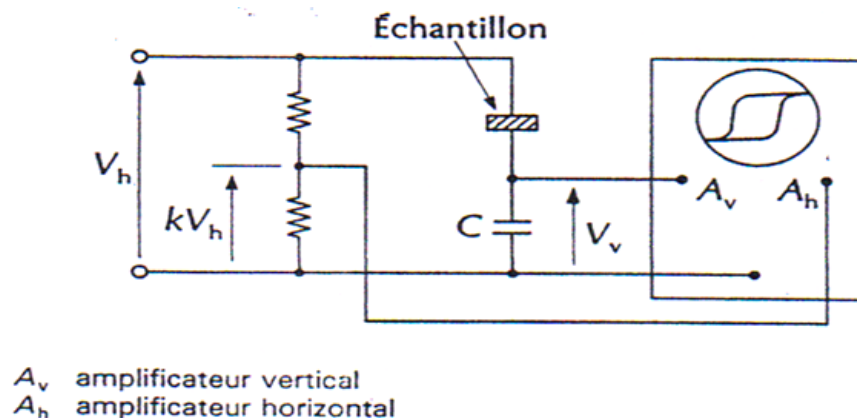
est une tension alternative, on obtient sur l'oscilloscope le tracé de la courbe polarisation / champ électrique (des boucles d'hystérésis), sous réserve des conditions suivantes [3,10].

-La connaissance de la température avec précision au voisinage de la température transition (température de Curie) et pour ce on utilise des sondes thermiques reliées très proche de la température réelle de l'échantillon (au  $0.1^{\circ}\text{C}$  près).

-Le champ électrique appliqué doit être assez grand pour pouvoir observer une saturation de plus il faut entretenir des fréquences basses pour pouvoir étudier les différentes boucles avec une résolution adéquate.

-Comme tout les ferroélectrique le PZT présente une forte anisotropie, au moins dans leurs phases polaires orientées ; de ce fait, il importe qu'une détermination des axes cristallins ait été effectuée au préalable par diffraction des rayons X ou repérage de faces naturelles cette détection se fait des faces d'études (sur lesquelles on applique les contraintes mécaniques ou électriques).

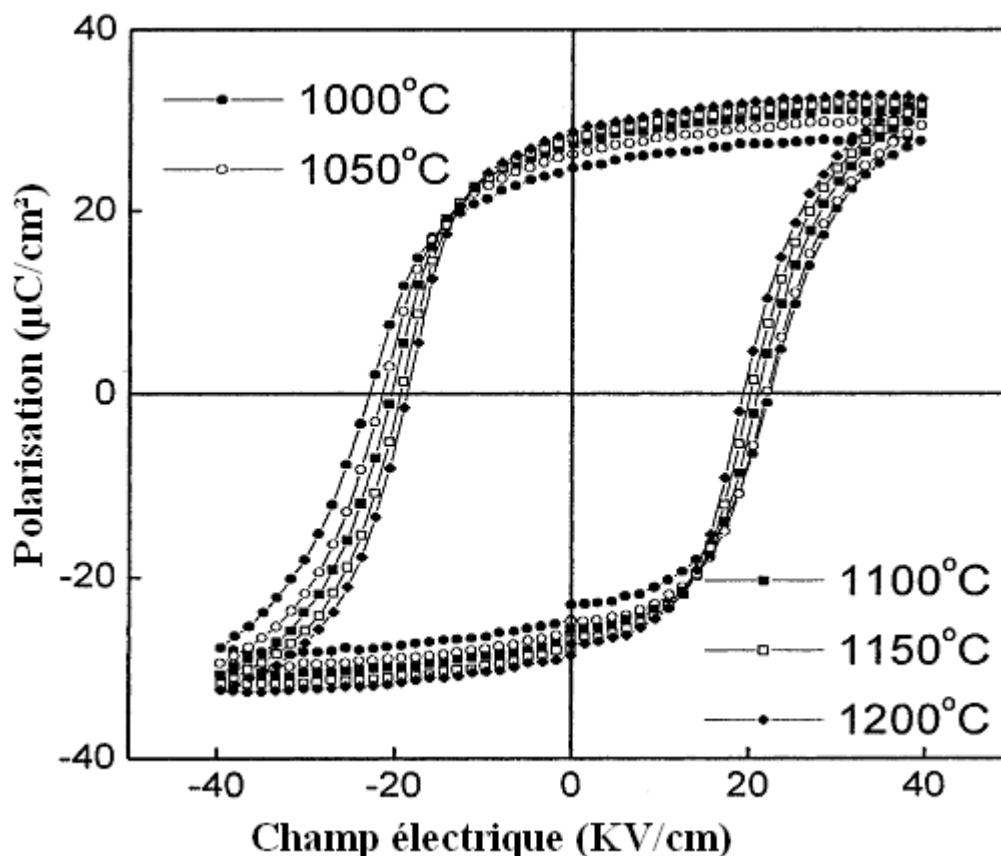
-Pour éviter que les charges à l'interface électrode / échantillon n'affectent le résultat souhaité il est nécessaire d'avoir une bonne qualité de contact entre le PZT et le métal (Ag, Pt). Les meilleurs contacts sont obtenus par évaporation sous vide sur des surfaces chimiquement propres de l'échantillon.



**Figure I.23:** Tracé du cycle d'hystérésis polarisation/champ électrique [10].

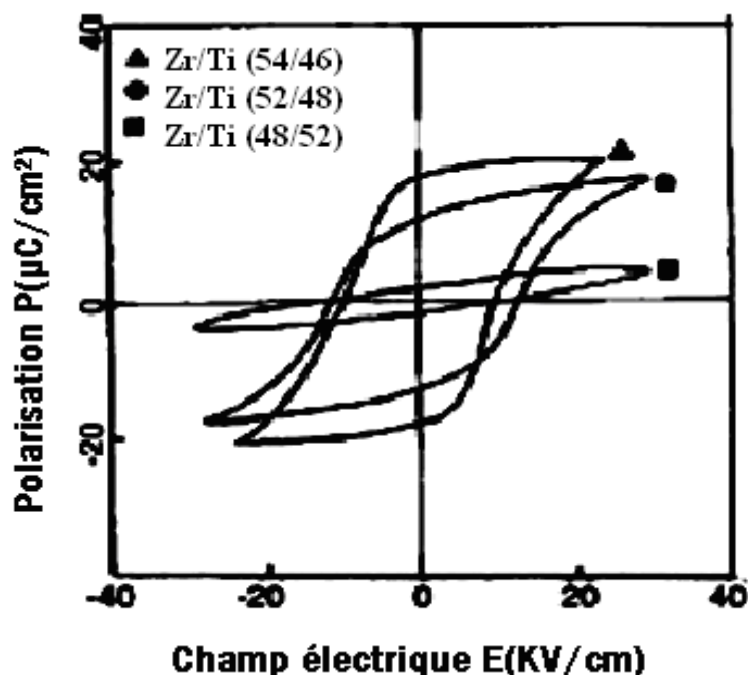
Les boucles d'hystérésis  $P(E)$  représentant les échantillons de PZT frittées aux différentes températures sont montrées dans la figure I.24 les résultats obtenus en travail

actuellement pour la céramique de PZT qui sont préparés par le processus réactif de frittage comparable à ceux largement rapportés en littérature, on observe une variation de la polarisation rémanente qui augmente et le champ coercitif qui diminue suivant la température de frittage de la céramique de PZT, peuvent être expliqués par les changements de volume de grain et le développement de microstructure en fonction de la température de frittage [11].



**Figure I.24 :** Les boucles hystérésis représentatives de la céramique de PZT mesurées à la température ambiante [11].

Dans le cas de PZT, la composition de PMB se situe dans la gamme de 48–54 mole% de zirconium, cependant, la gamme exacte change avec les différents précurseurs, états de traitement,... ect. Par conséquent, afin d'identifier la composition en PMB dans notre système, trois compositions avec des rapports molaires de  $Zr/Ti = 48/52$ ,  $52/48$  et  $54/46$  ont été étudiées et leur boucles d'hystérésis  $P(E)$  tracées sur la figure I.25, on observe que la polarisation rémanente  $P_r$  augmente avec l'augmentation de la concentration de zirconium. L'augmentation de la concentration de zirconium change généralement la nature quadratique du sommet en rhomboédrique. La structure quadratique ne pas varier facilement sous l'influence d'un champ externe [32].



**Figure I.25 :** Les boucles d'hystérésis représentatives de la céramique de PZT en fonction de la composition de PMB Zr/Ti = 48/52, 52/48 et 54/46 [32].

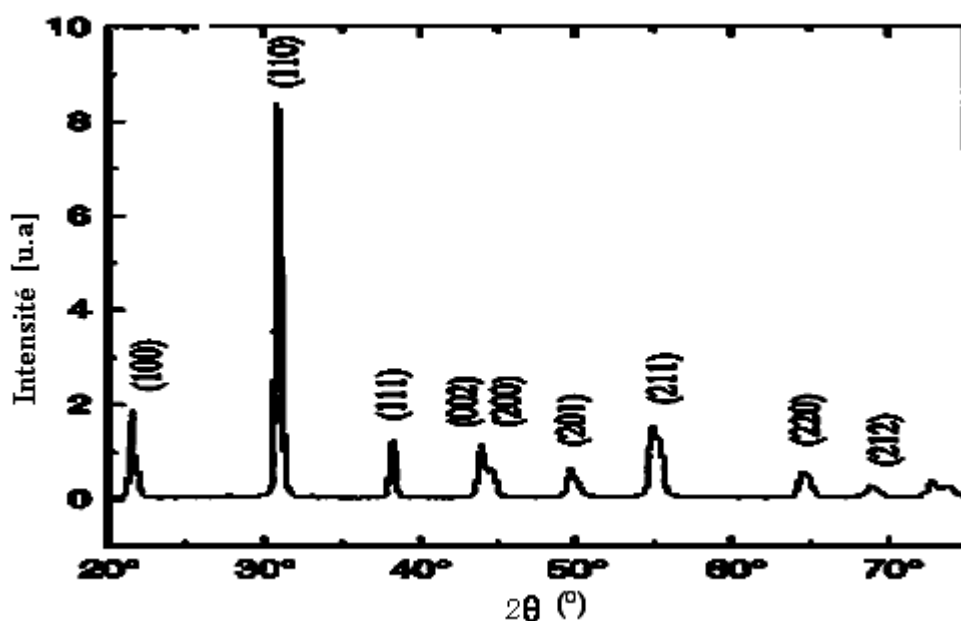
#### I.4.2. Etude par diffraction des RX :

Cette technique d'analyse structurale, complémentaire de la diffraction X, s'est avérée indispensable car elle permet de sonder la structure locale à courte distance dans tous les matériaux : amorphes comme cristallins ou même liquides. Elle renseigne sur l'environnement proche de l'élément sondé (nature chimique, nombre et distance des premiers voisins) [1,30].

#### Observation sur la phase Morphotropique :

La frontière de phase morphotropique représente un changement structural brusque dans une solution solide avec la variation dans la composition mais presque indépendant de la température. Habituellement, il se produit en raison de l'instabilité d'une phase contre des autres à une composition critique où les deux phases sont énergétiquement très semblables mais structurellement différentes et ainsi, la contrainte mécanique préserve une phase contre l'autre est détendue. Ainsi, dans le cas des solutions solides de compositions ferroélectrique, beaucoup de propriétés physiques et électriques peuvent changer nettement au PMB dû aux contributions du plus grand nombre des coefficients piézoélectriques au MPB [1,2,14,19].

Dans le domaine angulaire  $2\theta$  entre ( $40^\circ$ - $50^\circ$ ) où coexistent les réflexions (200)Q et (002)Q de phase quadratique et la réflexion (200)R de phase rhomboédrique [1,34,35]. La figure I.26 donne le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon à la température ambiante et montre que l'échantillon est complètement cristallisé sans n'importe quelle autre phase secondaire ou d'impureté. Puisque la composition de l'échantillon est près de la frontière morphotropique de phase, la structure peut être pseudo cubique ou rhomboédrique. Du diagramme de diffraction des rayons X les pics (200) sont plus larges que les pics (111) de sorte qu'elle se compose de pic (002) et de pic (200). Par conséquent, une structure pseudo cubique de perovskite est obtenue [33].



**Figure I.26 :** Diagramme de diffraction de rayon X du céramique  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  [33].

Par conséquent, afin d'identifier la composition en PMB dans notre système, cinq compositions avec des rapports molaires de  $\text{Zr}/\text{Ti} = 48/52, 50/50, 52/48, 53/47$  et  $54/46$  ont été étudiées. Les modèles de XRD de chacune des cinq compositions ont été montrés dans la figure I.27 Les phases tétraogonales et rhomboédriques de compositions de PZT ont été identifiées en analysant les pics  $[0\ 0\ 2$  (tétraogonal),  $2\ 0\ 0$  (tétraogonal),  $2\ 0\ 0$  (rhomboédrique)] dans la gamme  $2\theta$  de  $43^\circ$ – $46^\circ$ . Dans le modèle de XRD de PZT (48/52), l'absence du pic rhomboédrique ( $2\ 0\ 0$ ) et la fente dans deux pics tétraogonales confirme la présence de la phase tétraogonal pure. A mesure que la concentration en zirconium augmente, le dédoublement tétraogonal diminue et le pic rhomboédrique apparaît, finalement en composition au rapport de  $\text{Zr}/\text{Ti}$  de 54/46, une phase

rhomboédrique pure est observée. La composition 53/47 a la bonne quantité de tétragonal et des phases de rhomboédrique actuelles ont été identifiées comme région de PMB, qui a les propriétés très bonnes. Par conséquent, la (53/47) composition en PZT a été choisie pour davantage d'étude sur les études de diélectrique, piézoélectriques et ferroélectrique de polarisation [32].

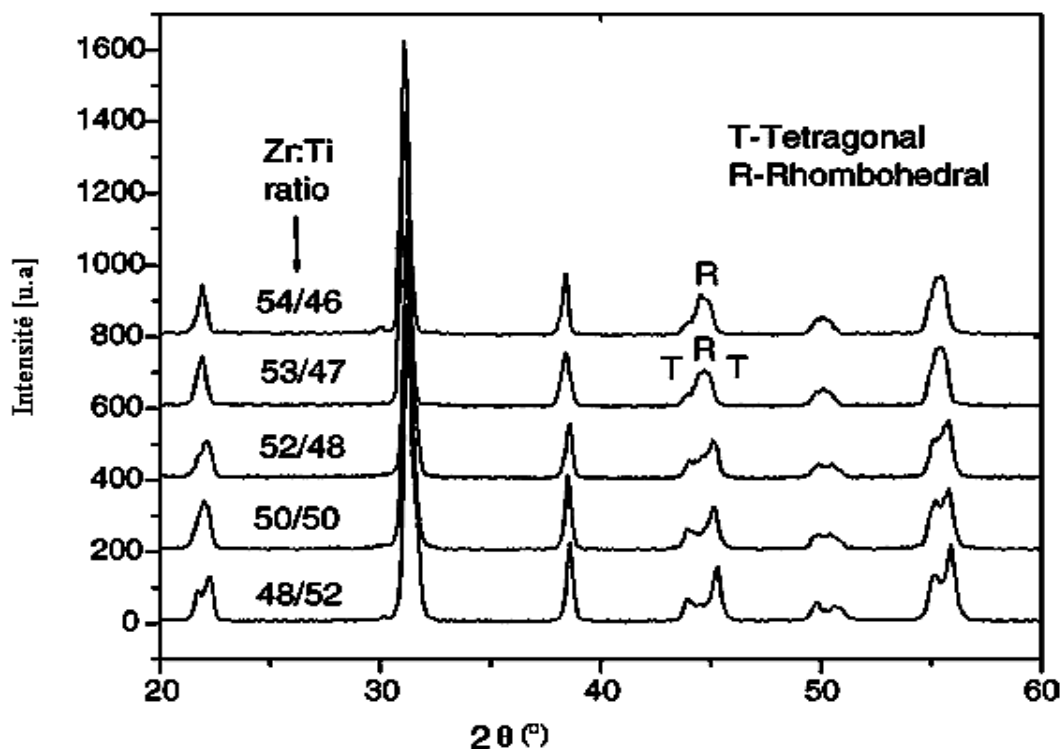


Figure I.27 : Modèles de XRD des échantillons de PZT avec des rapports molaires de Zr/Ti[32].

## I.5. Comparaison du Zircono-titanates de plomb avec d'autres matériaux:

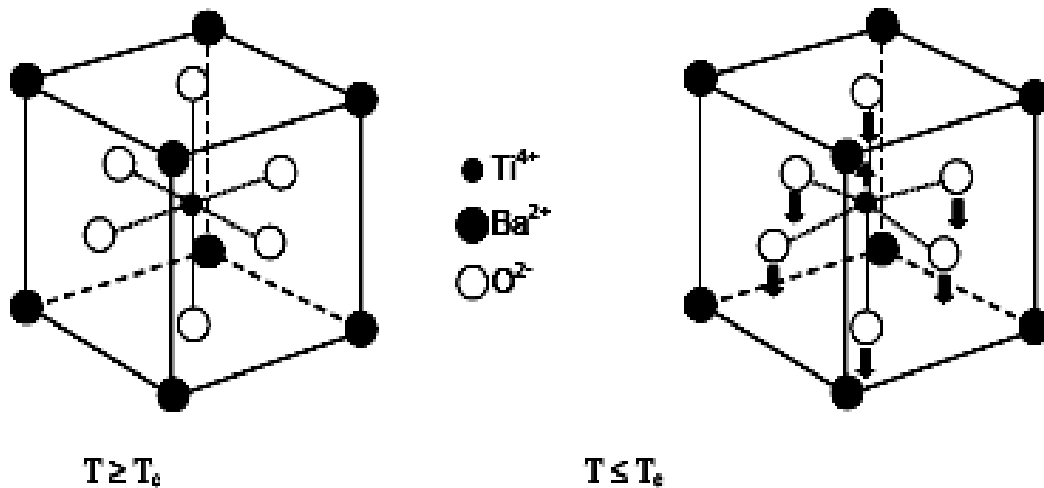
### I.5.1. Les céramiques $\text{BaTiO}_3$ :

L'étude des céramiques à base de Titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) n'est pas seulement importante du point de vue comparatif par rapport au PZT, mais aussi pour déterminer quelques propriétés intrinsèques du PZT lui-même.

$\text{BaTiO}_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de température incluant la température ambiante, et qui peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques [1,14].





**La structure microscopique :** comme PZT les céramiques titanates de baryums de formule chimique  $\text{BaTiO}_3$  (ou  $\text{ABO}_3$ ). Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par les

ions  $\text{Ba}^{2+}$ , aux centres des faces, des ions  $\text{O}^{2-}$ , au centre du cube, un ion  $\text{Ti}^{4+}$ , au-dessous de la température de Curie, la structure est légèrement déformée, les ions  $\text{B}^{++}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  se déplaçant par rapport aux ions  $\text{O}^{2-}$ , pour donner un moment dipolaire [1]. Il est possible que les ions d'oxygène du haut et du bas se déplacent légèrement vers les bas comme le montre la figure II.1.



**Figure I.28 :** Structure perovskite de  $\text{BaTiO}_3$  [1].

.  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique dans une grande gamme de températures comprenant la température ambiante et jusqu'à la température de Curie  $T_c$ , voisine de  $134^\circ\text{C}$  dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline. Il existe sous quatre formes cristallines différentes, ce qui implique des paramètres en fonction de la structure considérée. Ces éléments sont regroupés dans le tableau suivant (tableau I.4) [18].

Formes cristallines	Température d'existence (°C)	Schémas polarisation spontanée
<b>cubique</b>	$> 130$	
<b>quadratique</b>	$10 < T < 130$	
<b>Orthorhombique</b>	$-100 < T < 10$	
<b>Rhomboédrique</b>	$< -100$	

**Tableau I.4 :** la maille élémentaire de  $\text{BaTiO}_3$  dans les 4 phases en fonction de la température [18].

### I.5.2. Les polymères PVDF :

Les polymère PVDF sont surtout utilisées pour les fortes réponses diélectriques de ce matériau sous sa forme  $\beta$  phase. Leur comparaison avec le Zircono-titanates de plomb (PZT) nous donne donc une bonne idée sur les performances relatives de ce dernier, et ses applications possibles dans le domaine des capteurs pyroélectriques et piézoélectriques [3,4,36].

**La structure microscopique :** des polymère -PVDF- et en tête le Polyvinylidène Fluoride pour le Polyvinylidène Fluoride de la formule chimique  $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$ , avec  $n$  variant entre 100 et 150. Et le Polyvinylidène Fluoride PVDF est un polymère thermoplastique semi-cristallin i.e : il présente une succession de phases amorphes et de phases cristallines dont la proportion bien déterminée est notée  $\tau$ . La phase cristalline peut présenter quatre structures distinctes dont trois polaires ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) et une non polaire  $\alpha$ . La phase amorphe est constituée de chaînes moléculaires désordonnées [3,4,36].

Propriétés	valeurs	unités	propriétés	valeurs	unités
<b>Physiques</b>			<b>Mécaniques</b>		
Densité.....d	1.8		Résistance à la traction	200	MPa
Indice de réfraction.....n	1.42		Module d'Young.....Y	1.5-3	GPa
Absorption d'eau	0.04	%	Vitesse du son.....vs	2-2.2	km/s
Température de fusion.....Tf	165-180	°C	Impédance acoustique.....Z (ZH <sub>2</sub> O = 1.5 10 <sup>6</sup> )	4 10 <sup>6</sup>	kg/s.m <sup>2</sup>
Température de Curie.....Tc	180	°C	Souplesse volumique.....Sv	2.44 10 <sup>-3</sup>	1/Pa
Inflammabilité	nulle		Coefficient de poisson.....ν	0.392	
Température limite de fonctionnement.....Tl	90-100	°C	Epaisseur.....e	6 à 200	μm
Température limite de stockage.....Ts	110-120	°C			
Densité dipolaire.....N	1.85 10 <sup>28</sup>	m <sup>-3</sup>			
Energie de la liaison C-F	393-502	kJ/mole			
<b>Electriques</b>			<b>Piézo-pyroélectriques</b>		
Rigidité diélectrique.....Ecl	150-200	MV/m	Coefficients piézoélectriques (d <sub>33</sub> , d <sub>31</sub> , d <sub>32</sub> , d <sub>24</sub> , d <sub>15</sub> )	(30,-25,- 2,32,15)	pC/N
Permittivité électrique.....εr 60Hz-100kHz	12-14		Coefficients piézoélectriques g <sub>3i</sub> = d <sub>3i</sub> / ε <sub>33</sub>	0.1-0.2	V.m/N
Permittivité zone amorphe...εa	23		Coefficient de couplage piézoélectrique .....k	1-5 10 <sup>-2</sup>	%
Angle de perte à Ta (1kHz).tgδ	1	%	facteur de mérite.....g.d	6 10 <sup>-13</sup>	J.m/N <sup>2</sup>
Résistivité .....ρ	10 <sup>13</sup>	Ωm μC/cm <sup>2</sup>	stabilité temporelle à Ta	> 10 ans	
Polarisation rémanente.....Pr	6-9	Debye	Coefficient pyroélectrique.....λ	3-4	nC/cm <sup>2</sup> .K
Moment dipolaire /monomèreμ0	1.9-2.1		Déctivité à 4Hz	10 <sup>11</sup>	cm.Hz <sup>1/2</sup> . W <sup>-1</sup>
<b>Thermiques</b>					
Conductivité thermique.....k	0.13	W/m.K			
Chaleur spécifique.....Cp	1.38	J/g.K			
Coefficient d'expansion thermique.....α	1.4-4.210 <sup>-4</sup>	K <sup>-1</sup>			
chaleur volumique.....Cv	2.4	J/cm <sup>3</sup> .K			

Tableau I.5. Principales propriétés physiques du PVDF [3].

### I.5.3. Comparaison avec le PZT:

Comme il apparaît clairement de ce qui précède nous avons choisi de comparée le PZT avec des matériaux différents mais qui présentent tous un trait de ressemblance particulier avec ce dernier. Ce n'est pas par hasard que ces matériaux sont souvent comparés au PZT dans différentes littératures.

De point de vue structurel le titanate de baryum est le matériau étudié le plus proche du PZT. En effet il est constitué de structure perovskite présentant un moment dipolaire intrinsèque important. Comme le PZT, le  $\text{BaTiO}_3$  est un matériau ferroélectrique, sa ferroélectricité ayant la même origine qui est la réorientation dipolaire dans les phases quadratique et rhomboédrique, comme le PZT, il présente une densité volumique assez grande et une grande compressibilité ce qui permet de croître sa piézoélectricité [18]. En même temps le  $\text{BaTiO}_3$  diffère du PZT en certain point dont les plus importants sont donnés par le tableau I.6.

Matériaux	PZT	$\text{BaTiO}_3$
Densité.....g/cm <sup>3</sup> [14]	7.5	5.7
Constante diélectrique..... $\epsilon_r$ [14]	200 - 4000	1200
Constante piézoélectrique..... $d_{33}$ 10 <sup>-12</sup> (C/N) [14]	40 - 750	180
Constante piézoélectrique..... $g_{33}$ 10 <sup>-3</sup> (Vm/N) [14]	15 - 40	17
Température de Curie.....(°C) [14]	< 350	130
Coefficient de couplage.....K(%) [14]	40 - 70	40
Polarisation rémanente..... $P_r$ (C.m <sup>-2</sup> ) [18]	0.20 - 0.50	0.26
Champ coercitif..... $E_c$ 10 <sup>5</sup> (V.m <sup>-1</sup> ) [18]	0.5 - 2	1

**Tableau I.6 :** caractéristiques piézoélectrique et ferroélectrique de PZT et  $\text{BaTiO}_3$ .

-En considérant ce qui précède on voit que pour le matériau PZT est apprécié pour ses excellentes propriétés piézoélectriques par rapport au  $\text{BaTiO}_3$ . Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques.

- Enfin les applications du  $\text{BaTiO}_3$  sont en général les mêmes que celle du PZT.

-Le second type de matériaux étudiés est les polymères PVDF. Ils sont souvent comparés au PZT surtout par leur caractère piézoélectrique.

-La structure microscopique du PZT très différente du PVDF notamment par le fait que le PZT est beaucoup plus dense que le PVDF, sa température de fusion est plus élevée que celle du PVDF [3,4].

Les caractéristiques comparées du PZT et du PVDF sont données par le tableau (I.7) [3,10].

Matériaux	PVDF	PZT
Epaisseur.....	Quelques $\mu\text{m}$ à 1mm	Difficile à obtenir en dessous de 100 $\mu\text{m}$
Surface.....	Quelques. planes ou thermoformées	<100 $\text{cm}^2$
Module d'Young..... ( $\text{N.m}^{-2}$ )	$3 \cdot 10^9$	$\times 10$
Vitesse du son..... ( $\text{m.s}^{-1}$ )	2000	$\times 3$
Masse volumique..... ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	$1.8 \cdot 10^3$	$\times 3$ à 4
Impédance acoustique..... ( $\text{pa.s.m}^{-3}$ )	$4 \cdot 10^6$	$\times 10$
Permittivité (à température ambiante et à fréquence 1 Hz)	$14 \epsilon_0$	$\times 50$ à 200
Tangente de l'angle de perte diélectrique (à température ambiante et à fréquence 1Hz)	$10^{-2}$	$\times 0.1$ à 1
Résistivité..... ( $\Omega.\text{m}$ )	$10^{13}$	$\times 0.01$ à 0.1
Champ de claquage..... ( $\text{v.m}^{-1}$ )	$10^8$	$\times 0.01$ à 0.1
Champ de dépolarisation..... ( $\text{v.m}^{-1}$ )	$10^6$	$\times 0.1$
Polarisation..... ( $\text{c.m}^{-2}$ )	4 à 6 $10^{-2}$	$\times 5$ à 10
Coefficients piézoélectriques $d_{ij}$ ..... ( $\text{pc.N}^{-1}$ ) ( $d_{33} \cdot d_{31} \cdot d_{32} \cdot d_{15} \cdot d_{24}$ )	(-30 ; 25 ; 3 ; 10 ; 2)	200 à 600 pour $d_{33}$
Coefficients piézoélectriques..... ( $\text{v.m.N}^{-1}$ ) $g_{3i} = d_{3i} / \epsilon_{33}$	$ g_{33}  \approx  g_{31}  \approx 2$ à $3 \cdot 10^{-2}$	$\times 0.1$
Facteur de mérite $g.d$ ..... ( $\text{J.m.N}^{-2}$ )	$6 \cdot 10^{-13}$	$\times 1$
Coefficients pyroélectrique $\Pi$ ..... ( $\text{c.m}^{-2}.\text{k}^{-1}$ )	$4 \cdot 10^{-5}$	$\times 1$ à 10

Stabilité en température de -40à+80°C) d..... (%) g..... (%)	±50 ±10	Selon position de la température de Curie
Température limite de fonctionnement (°C) Température limite de stockage..... (°C)	90 à 100 °C 110 à 120 °C	Jusqu'à plus de 200°C

**Tableau. I.7 :** Propriétés comparées des films de PZT et de PVDF [3,10].

## I.6. Conclusion :

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en oeuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels: carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, ...etc.) [8,14] comme les matériaux Zircono-titanates de plomb.

En conclusion nous avons présenté que les PZT ont une forte activité ferroélectrique (voir tableau II) qui a été observée expérimentalement par différentes technique de mesure.

La polarisation rémanente à température ambiante est due essentiellement à la réorientation des dipôles moléculaires.

Zircono-titanates de plomb (PZT) est un excellent représentant de la catégorie des céramiques ferroélectriques particulièrement dans la phase morphotropique nous avons donné les caractéristiques principales de cette région et les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de PZT dans cette phase.

En conclusion de la comparaison de PZT avec d'autres matériaux, le PZT a une excellente propriété ferroélectrique surtout par leur caractère piézoélectrique et les céramiques piézoélectriques les plus utilisées sont les Zircono-titanate de plomb dopées.

Pour comprendre le phénomène de cycle d'hystérésis dans les matériaux ferroélectrique le prochain chapitre nous montrons les modèles et les théories physiques pour l'étude de la polarisation dans les matériaux ferroélectriques.

On classe généralement les modèles d'hystérésis pour les matériaux piézo-électriques comme suit [52] :

- modèles microscopiques.
- modèles macroscopiques.
- modèles semi-macroscopiques.

**Les modèles microscopiques:** sont basés sur les lois quantiques, classiques, électromagnétiques, relations de l'élasticité, ou thermodynamiques. Bien que ces théories soient

basées sur la physique fondamentale, elles exigent souvent un grand nombre de paramètres. Quelque fois difficile ou impossible à mesurer. En outre, il est difficile d'incorporer quelques contributions telles que joints de grain et le stress inter granulaire dans ces modèles. Pour cette raison, les modèles microscopiques sont actuellement limités et sont difficiles à appliquer en raison du grand nombre de paramètres requis.

**Les modèles macroscopiques :** sont fondés sur des principes empiriques ou phénoménologiques, ils sont considérés avantageux lorsque les phénomènes physiques sont mal compris ou difficiles à caractériser. Dans cette catégorie il y a des modèles qui sont basés sur le déplacement des courbes d'anhystrétiques.

L'inconvénient de cette approche, réside dans le fait qu'il est difficile d'employer directement dans la conception du modèle les connaissances ou les mesures physiques ou de mettre à jour les paramètres du modèle avec le changement des conditions d'exploitation, ainsi il est nécessaire d'employer un grand nombre de paramètres.

**Les modèles semi -macroscopiques :** sont obtenus à l'aide d'une combinaison de ces deux approches. Ils emploient généralement des relations énergétiques pour caractériser les contributions du mécanisme du basculement de la polarisation et ensuite utilisent des moyens macroscopiques pour obtenir les paramètres du modèle et le comportement général des matériaux polycristallins. Par exemple, la théorie de Chen et Lynch [54] emploie les relations de l'énergie pour quantifier la polarisation et la contrainte à l'échelle du grain.

# Chapitre II:

*Les modèles d'hystérésis  
microscopiques.*

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

A la question : pourquoi utiliser le PZT ? Nous répondrons qu'en plus de ces qualités ferroélectriques le PZT possède des qualités physiques qui rendent sa conception et sa fabrication facile même à une échelle industrielle.

Dans le chapitre précédent nous avons tenté de définir les caractéristiques diélectriques majeures du Zircono-titanates de plomb, et sa structure. La plupart de ces caractéristique revient à se possibilité de conserver la polarisation rémanent qui varie selon les condition dans le quelles se trouve l'échantillons comme la variation du champ électrique appliqué, les pression et la température, et pour la compréhension des phénomènes de polarisation nous allons exposé dans ce chapitre les hypothèses et les résultats des modèles comme : modèle Langevin [4], modèle Broadhurst et al [3,4,37], Théorie de Landau [4,38], modèle de Pseudospin ou Unidimensionnelle [6,39], c'est ce dernier qui est choisi comme modèle qui sera appliqué au PZT.

## II.2. Les modèles microscopiques:

Plusieurs modèles ont été effectués pour compréhension du phénomène de la polarisation en se basent sur la statistique de Maxwell-Boltzmann comme ces parmi modèles on cite:

### II.2.1. Modèle LANGEVIN :

#### -Hypothèses :

Ce modèle suppose que les molécules diélectriques a un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}$  (plus grand que le moment dipolaire induit par le champ électrique appliqué), qui fait un angle  $\theta$  avec un champ locale  $\vec{E}_a$  et qui influe sur se moment et qui lui permet d'avoir une énergie, son expression est de la forme [6]:

$$w = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_a = -\mu \cdot E_a \cos \theta \quad (\text{II.1})$$

#### - Résultats :

La distribution des moments dipolaires dans le matériau diélectrique obéi a la statistique de Maxwell-Boltzmann comme l'a étudié précédemment, lorsqu'on a dN moments dipolaires leur directions qui sont limitées par l'angle solide  $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi$  donc on peut exprimer le nombre de dipôle dN se trouvant a l'intérieur de cet angle solide par la relation:

$$dN = C \exp\left(\frac{-w}{K.T}\right) d\Omega \quad (\text{II.2})$$

Où C : est une constante de norme qui peut être déterminé le fait que le nombre total des moments dipolaires N est connu :

$$N = C \int \exp\left(\frac{-w}{K.T}\right) d\Omega \quad (\text{II.3})$$

- la polarisation  $d\vec{P}$  pour dN molécules c'est  $d\vec{P} = \vec{\mu} \cdot \cos(\theta)dN$ , alors on peut écrire :

$$\vec{P} = C \int \vec{\mu} \cos(\theta) \exp\left(\frac{-w}{K.T}\right) d\Omega \quad (\text{II.4})$$

$$\begin{aligned} & N \vec{\mu} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos(\theta) \exp\left(\frac{\mu E_a \cos(\theta)}{K.T}\right) \sin(\theta) d\theta \\ &= \frac{N \vec{\mu} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos(\theta) \exp\left(\frac{\mu E_a \cos(\theta)}{K.T}\right) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu E_a \cos(\theta)}{K.T}\right) \sin(\theta) d\theta} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

On pose :  $a = \frac{\mu E_a}{K.T}$  (II.6)

$$J = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp^{(a \cdot \cos(\theta))} \sin(\theta) d\theta = \frac{4}{a} sh(a) \quad (\text{II.7})$$

On obtient :

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial a} = N \vec{\mu} \langle \cos(\theta) \rangle \Rightarrow P = P_0 \left( -\frac{1}{a} + \coth(a) \right) \quad (\text{II.8})$$

$P_0$  : c'est la polarisation maximal, où tous les moment dipolaires se dirigent selon la direction du champ électrique appliqué, on peut écrire la fonction de LANGEVIN sous la forme suivante:

$$L(a) = \left( \coth(a) - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{II.9})$$

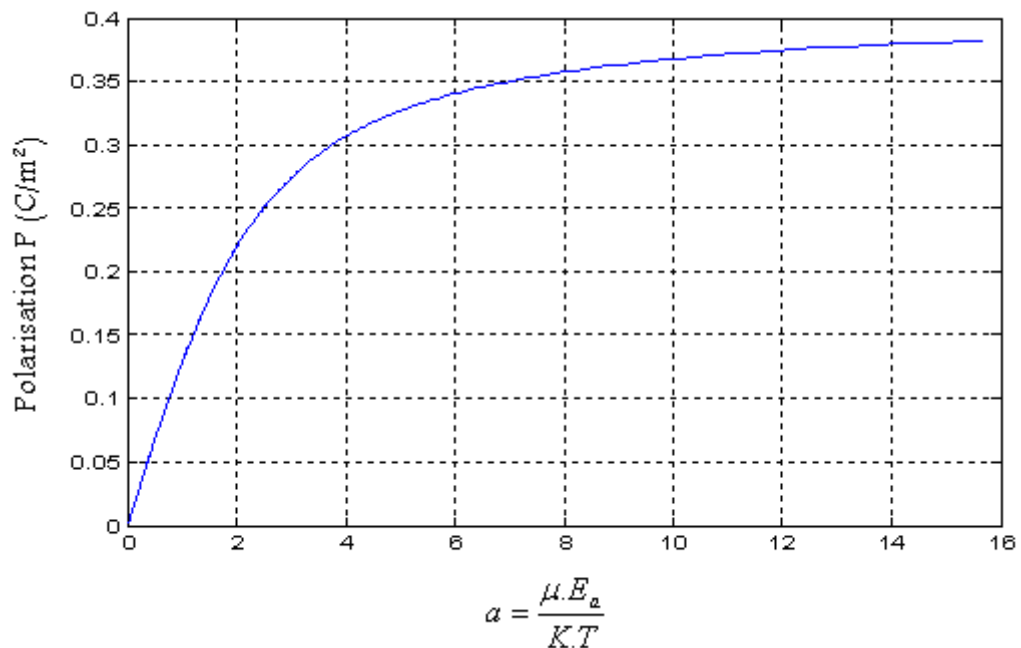
$$P = P_0 L(a) \quad (\text{II.10})$$

Pour  $a \ll 1$  on a  $L(a) \cong \frac{a}{3}$  se qui nous permet d'écrire l'expression de la polarisation de la forme:

$$P \cong \frac{N \mu^2 E_a}{3KT} = \frac{C}{T} E_a \quad (\text{II.11})$$

On appelle  $C$  : la constante de Curie :  $C = \frac{N\mu^2}{3K}$

On peut représenter la courbe de la polarisation en fonction de (a) par la façon suivante:



**Figure II.1:** la polarisation en fonction du coefficient  $a$ .

### Discussion :

Par ce modèle qui n'impose pas des restrictions sur le mouvement des dipôles, on peut observer la polarisation de saturation, mais il n'aborde pas la structure microscopique du matériau, et ne traite pas le problème du dipôle qui a des restrictions imposées sur son mouvement comme les céramiques PZT, et il a négligé l'effet du champ électrique appliqué sur la valeur du moment dipolaire, en plus, il a donné une relation qui ne permet pas d'en déduire analytiquement coefficients ferroélectriques.

### II.2.2. Modèle BROADHURST et al :

#### -Hypothèses :

le modèle Broadhurst et al, considère qu'est un cristal constitué de mailles moléculaires répétées ayant un moment dans le vide  $\vec{\mu}_0$ , la réaction du champ du milieu autour de  $\vec{\mu}_0$

apportera une polarisation supplémentaire qui augmentera son moment [4,37,40], il deviendra alors :

$$\vec{m} = \frac{1}{3} (\varepsilon_c + 2) \vec{\mu}_0 \quad (\text{II.12})$$

Où  $\varepsilon_c$  : est la permittivité relative isotrope du cristal pour un champ faible.

-Tous les moments dipolaires dans le cristal ont une même orientation moyenne  $\theta_0$  à cause de l'énergie d'activation thermique.

D'où, le moment cristallin du a l'alignement dipolaire.

$$\vec{m}_d = \frac{1}{3} n (\varepsilon_c + 2) \mu_0 \langle \cos(\phi) \rangle \vec{u} \quad (\text{II.13})$$

Où  $\phi$  : est l'angle entre l'orientation moyenne et instantanée d'un dipôle donné.

$n$  : est le nombre de moment dipolaire dans la maille cristalline.

$\vec{u}$  : est vecteur unitaire dans la direction  $\vec{m}_d$ .

-ce moment dipolaire crée un champ électrique qui produit un mouvement des charges libres d'espace qui ce positionnent sur les surfaces du cristal juste à l'interface cristal /amorphe produisant un moment.

$$\vec{m}_q = q l_c \vec{u} \quad (\text{II.14})$$

Où  $q$  : les charges libres sur l'interface.

$l_c$  : séparation moyenne entre les charges positives et négatives sur le cristal.

On peut alors écrire le moment total du cristal à l'équilibre [3].

$$\vec{m}_c = \vec{m}_d + \vec{m}_q \quad (\text{II.15})$$

$$\vec{m}_c = \left[ \frac{1}{3} n (\varepsilon_c + 2) \mu_0 \langle \cos \phi \rangle + q l_c \right] \vec{u} \quad (\text{II.16})$$

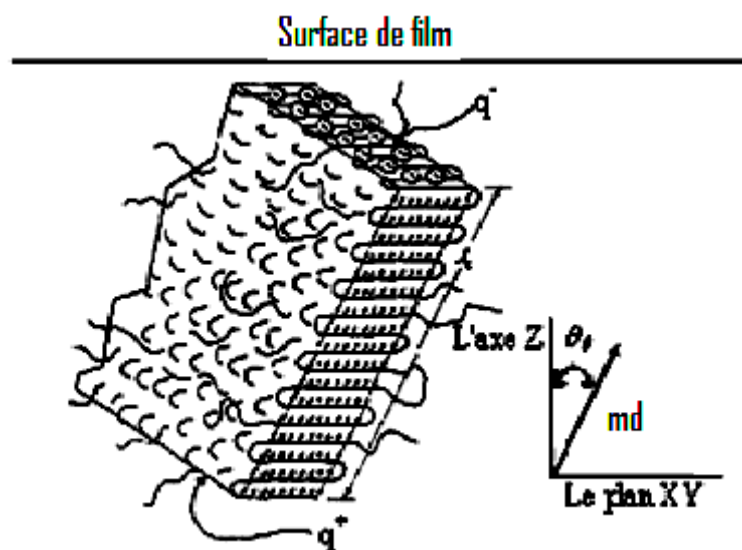
-Le moment de l'échantillon diélectrique  $\vec{m}_s$  constitué de fines lamelles cristallines parallèles dépend de la forme, les dimensions, des directions, la permittivité des lamelles ainsi que la conductivité de l'échantillon ce qui nous permet d'écrire  $\vec{m}_s$  par :

$$\vec{m}_s = f. \vec{m}_c \quad (\text{II.17})$$

$f$  dépend de la structure géométrique de la phase cristalline pour un échantillon sphérique on peut écrire la fonction précédente par [3]:

$$\vec{m}_s = \frac{3\varepsilon_c}{2\varepsilon_c + \varepsilon_s} \vec{m}_c \quad (\text{II.18})$$

Où  $\varepsilon_s$  : la permittivité relative de l'échantillon.



**Figure II.2:** Schéma d'une lamelle, montrant les dipôles et les charges inter-lamellaires [53].

Dans le cas d'une lamelle cristalline comme la figure .II.2  $\varepsilon_s = \varepsilon_c$  on a  $\vec{m}_s = \vec{m}_c$  alors l'expression du moment  $m_s$  c'est écrire sous la forme :

$$m_s = m_d \langle \cos(\theta) \rangle + m_q \cos(\theta_0) . \quad (\text{II.19})$$

Où  $\theta$  : est l'angle entre le moment dipolaire et le champ instantané.

$\theta_0$  : est la valeur moyenne de l'angle  $\theta$  par rapport au temps.

$\langle \cos(\theta) \rangle$  : C'est la valeur moyenne pour de l'angle  $\theta$  pour tous les moments dipolaires contenus dans lamelle.

En utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique classique sue la fluctuation des dipôles, on montre que.

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \cos(\theta_0) J_0(\phi_0) \quad (\text{II.20})$$

Où  $J_0(\phi_0)$  est la fonction de Bessel de premier type à l'ordre zéro.

D'où on peut écrire la fonction précédente sous la forme :

$$m_s = \left[ \frac{1}{3} n(\varepsilon_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + q l_c \right] \cos(\theta_0) \quad (\text{II.21})$$

Pour un échantillon contenant plusieurs lamelles cristallines, la fonction du moment dipolaire total est donnée par :

$$M_s = \sum m_s = \left[ \frac{1}{3} N(\varepsilon_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + Q l_c \right] \langle \cos(\theta_0) \rangle \quad (\text{II.22})$$

Avec  $N = \sum n$  sur tout l'échantillon.

$Q = \sum q$  sur tout l'échantillon.

La valeur moyenne de  $\langle \cos(\theta_0) \rangle$  est donnée par la formule:

$$\langle \cos(\theta_0) \rangle = \frac{\int_0^\pi n(\theta_0) \cos(\theta_0) d\theta_0}{\int_0^\pi n(\theta_0) d\theta_0} \quad (\text{II.23})$$

Où  $n(\theta_0)$  est le nombre de dipôles ayant une orientation entre  $\theta_0$  et  $\theta_0 + d\theta_0$ .

Donc la polarisation totale de l'échantillon est donnée par.

$$P_s = \frac{Q_s}{A_s} = \frac{M_s}{A_s l_s} \quad (\text{II.24})$$

Avec  $l_s$  : l'épaisseur de l'échantillon et  $A_s$  : la surface du contact échantillon électrode, et la charge induite par  $M_s$  sur les électrodes est donnée par:

$$Q_s = \frac{M_s}{l_s} = \frac{\left[ \frac{1}{3} N(\epsilon_c + 2) \mu_0 J_0(\phi_0) + Q l_c \right] \langle \cos(\theta_0) \rangle}{l_s} \quad (\text{II.25})$$

### Les coefficients piézoélectrique et pyroélectrique:

En pratique le coefficient piézo-électrique est défini par [3,4] :

$$d_p = A_s^{-1} \left( \frac{\partial Q_s}{\partial p} \right)_T \quad (\text{II.26})$$

De même le coefficient pyroélectrique:

$$P_y = A_s^{-1} \left( \frac{\partial Q_s}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.27})$$

Où  $p$  et  $T$  sont, respectivement, la pression et la température.

- on obtient dans le cas où les charges contraires à l'interface cristal/amorphe sont négligeables.

$$d_p = P_0 \beta_c \left( \frac{1}{3} (\epsilon_c - 1) + \frac{1}{2} \phi_0^2 \gamma + \frac{\partial (\ln l_c)}{\partial (\ln v_c)} \right) \quad (\text{II.28})$$

$$P_y = -P_0 \alpha_c \left( \frac{1}{3} (\epsilon_c - 1) + \frac{1}{2} \phi_0^2 \left[ \gamma + (2T \alpha_c)^{-1} \right] + \frac{\partial (\ln l_c)}{\partial (\ln v_c)} \right) \quad (\text{II.29})$$

Avec la polarisation maximale dans les deux cas prend la forme suivante:

$$P_0 = \frac{\tau (\epsilon_c + 2) N \mu_0 J_0(\phi_0) \langle \cos(\theta_0) \rangle}{3V_c} \quad (\text{II.30})$$

Où  $\tau = V_c/V_s$  est la fraction de volume cristallin.

$V_c$  : est le volume cristallin.

$\gamma = -\partial(\ln \omega)/\partial(\ln v_c)$  : Le coefficient de Gruneisen.

$\alpha_c$  : est le coefficient de dilatation thermique.

$\beta_c$  : est la compressibilité de volume.

Et pour les petites valeurs de  $\phi_0$  :

$$\frac{1}{2}\phi_0^2 \approx \phi_0 \frac{J_1(\phi_0)}{J_0(\phi_0)} \quad (\text{II.31})$$

### Discussion :

Ce modèle représente un mouvement des moments dipolaires, les charges des surfaces, la fraction du volume cristallin, mais ces hypothèses ne sont pas valides pour tous les ferroélectriques, (voir la classification des ferroélectriques dans le premier chapitre).

### II.2.3. Théorie de LANDAU:

Nous supposons que la densité unidimensionnelle d'énergie libre de Landau  $F$  peut se développer sous la forme [4, 6,12]:

$$F(P, T, E_a) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots \quad (\text{II.34})$$

Où les coefficients  $g_n$  dépendent de la température.

Nous pouvons obtenir une polarisation à des valeurs minimum de l'énergie libre :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = -E_a + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots \quad (\text{II.35})$$

$E_a$  : est le champ électrique appliqué.

La polarisation d'équilibre dans un champ électrique  $E_a$  satisfait à :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = -E_a + g_2P + g_4P^3 + \dots \quad (\text{II.36})$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right|_{P=0} = g_2 \quad (\text{II.37})$$

En se basant sur cette théorie on peut distinguer deux types des transitions de phase.

-Transition du premier ordre : la transition entre l'état ferroélectrique et paraélectrique se distingue par une variation discontinue de la polarisation de saturation à la température de transition.

-Transition du deuxième ordre : la transition entre l'état normale et l'état supraconducteur.

-Pour obtenir un état ferroélectrique, nous devons supposer que le coefficient de  $P^2$  dans la fonction de l'énergie libre s'annule pour une température  $T_0$ .

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \quad (\text{II.38})$$

Où  $\gamma$  : est une constante positive et pour les valeurs négatives de cette constante les réseaux amorphes sont instables.

$T_0$  : est égale ou inférieure à la température de transition.

-Pour calculer les coefficients  $g_0, g_2, g_4 \dots$  ect, nous utilisons l'approximation de modèle unidimensionnel parce qu'il a donné la fonction d'énergie libre sous la forme la plus simple :

$$F(P, T) - F_0 = \beta \frac{T - T_c}{T_c} \frac{P^2}{2} + \frac{\beta T}{N^2 \cdot \mu^2 \cdot T_c} \frac{P^4}{12} + O(P^2) \quad (\text{II.39})$$

Par comparaison on obtient :

$$g_2 = \beta \frac{T - T_c}{2T_c} \quad \text{et} \quad g_4 = \frac{\beta T}{12 \cdot N^2 \cdot \mu^2 \cdot T_c} \quad (\text{II.40})$$

### II.2.3.1. Transition du premier ordre :

La transition est de premier ordre si  $g_4 < 0$  et nous devons considérer  $g_6 > 0$  afin d'empêcher la fonction  $F$  de tendre vers moins l'infini, la condition d'équilibre pour  $E=0$  est donnée par [6] :

$$\begin{aligned} & \gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0 \\ \Rightarrow & \begin{cases} P_s = 0 \\ \gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Il existe deux solutions à l'équation :

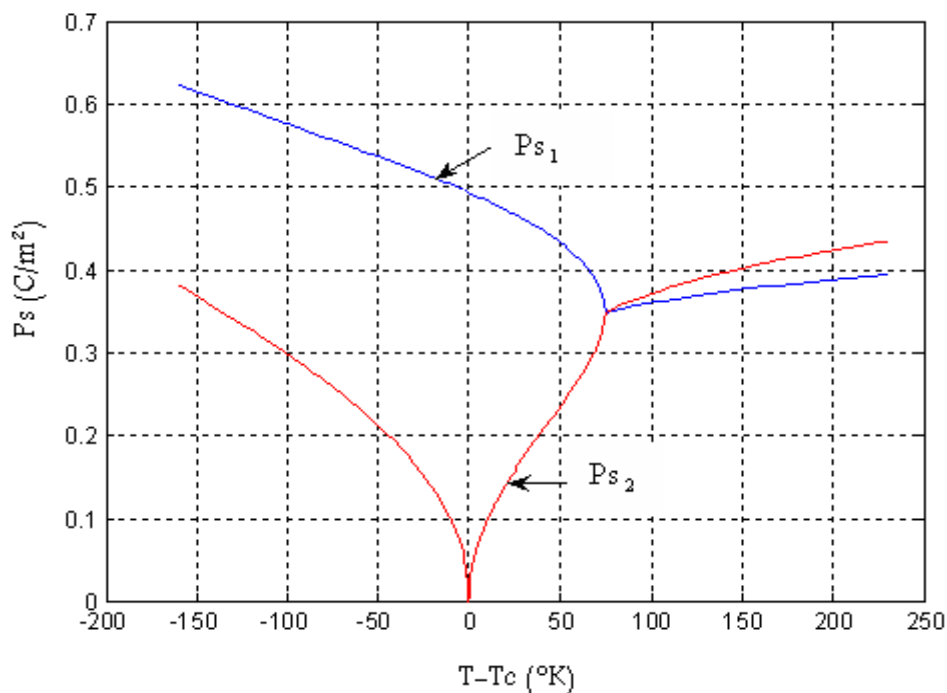
$$P_{s1} = \frac{1}{2g_6} (g_4 + \sqrt{(g_4^2 - 4g_6\gamma(T - T_c))}) \quad (\text{II.42})$$

$$\text{Ou} \quad P_{s2} = \frac{1}{2g_6} (g_4 - \sqrt{(g_4^2 - 4g_6\gamma(T - T_c))}) \quad (\text{II.43})$$

La représentation de deux solutions dans un même repère en fonction de  $(T - T_c)$  (figure II.3) donne les résultats suivants

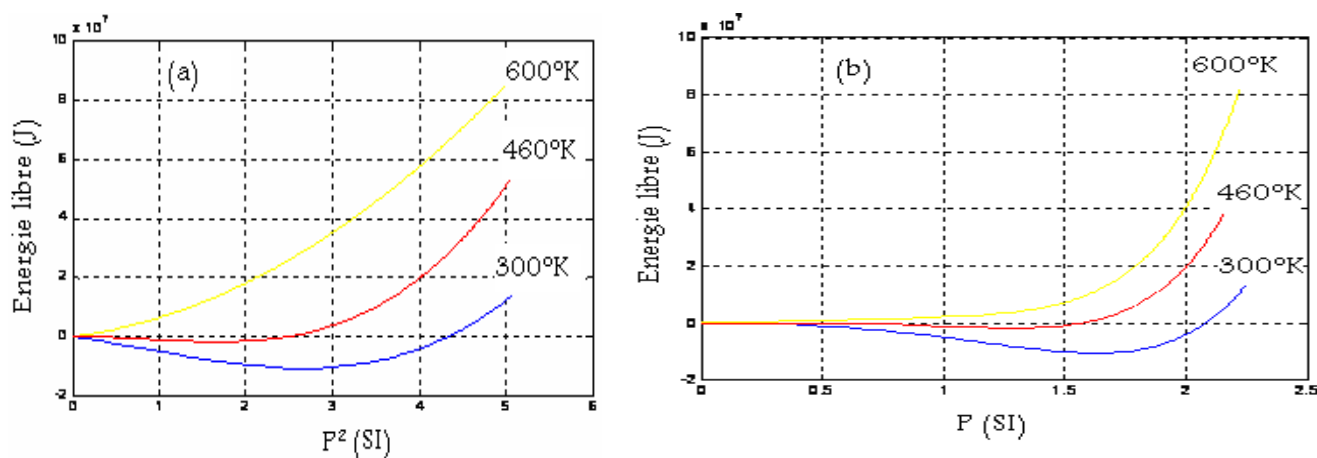
La première solution:  $Ps_1 > 0.35(C/m^2)$ , c'est-à-dire que la polarisation est plus grande que la valeur maximale qui peut donner le PZT où tous les moments dipolaires sont orientés vers le champ, cette solution n'est pas admise physiquement.

La deuxième solution: dans cette solution nous prenons la solution déterminée par les températures inférieures à la température de Curie, cette courbe est très semblable aux courbes expérimentales.



**Figure II.3:** représentation de  $Ps_1$  et  $Ps_2$  en fonction de  $(T-T_c)$ .

Les courbes d'énergie libre sont illustrées dans les figures suivantes:



**Figure II.4:** énergie libre de Landau (a) en fonction du carré de la polarisation et (b) en fonction de la polarisation pour les températures  $T=600^{\circ}K$ ,  $T=460^{\circ}K$  et  $T=300^{\circ}K$ .

### - Calcul de la permittivité :

A l'équilibre et aux températures supérieures à la température de transition, les termes en  $P^4$  et  $P^6$  peuvent être négligés :

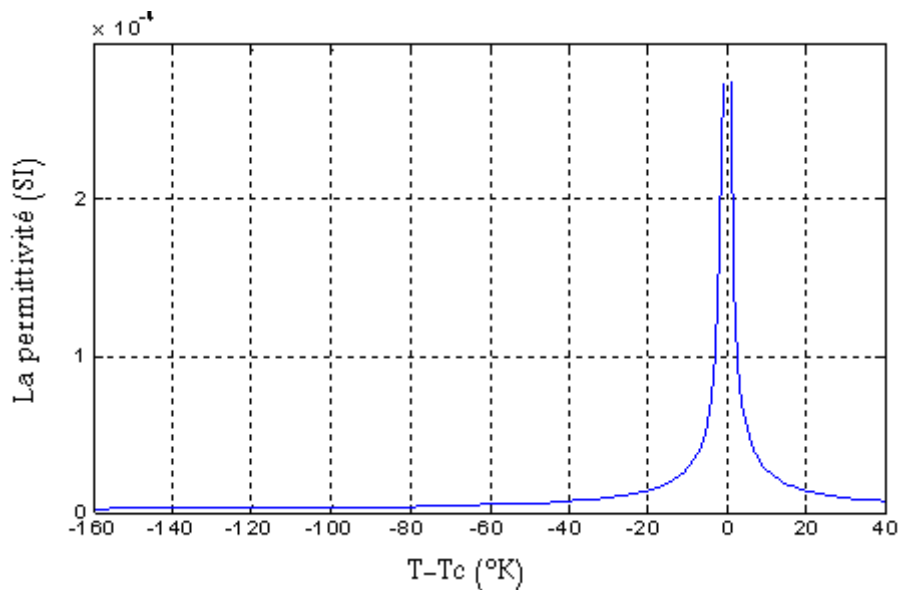
D'où

$$\begin{aligned} E &= \gamma (T - T_0) P \\ D &= \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{P}{E} \quad (\text{II.45})$$

$$\Rightarrow \varepsilon(T > T_c) = \varepsilon_0 + \frac{P}{\gamma(T - T_c)P} = \varepsilon_0 + \frac{1}{\gamma(T - T_c)} \quad (\text{II.46})$$

La courbe suivante illustre les variations de la permittivité de PZT en fonction de  $(T - T_c)$  par la théorie de Landau.



**Figure II.5:** La permittivité de PZT en fonction de  $(T - T_c)$ .

#### II.2.3.2. Transition du deuxième ordre :

Si  $g_4$  est positif, le terme en  $g_6$  n'ajoute rien de plus et il peut être alors négligé. La polarisation correspondant à un champ électrique appliqué nul est donnée d'après (II.36):

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0 \quad (\text{II.47})$$

Il existe deux solutions à l'équation :

$$\begin{aligned} P_s &= 0 \\ P_s^2 &= \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)(T_0 - T) \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

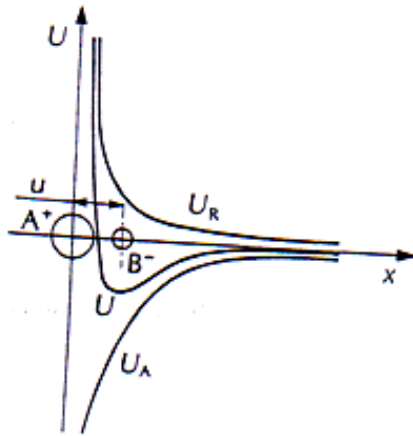
Pour  $T \geq T_0$  la seule racine réelle est  $P_s = 0$  car  $\gamma$  et  $g_4$  sont positifs.

Pour  $T < T_0$  la polarisation spontanée existe. Donc  $T_0$  est la température de curie

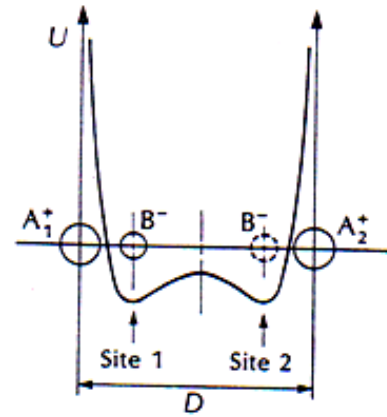
#### II.2.4. Modèle Unidimensionnel :

- Le modèle unidimensionnel, impose que chaque entité élémentaire (maille ou dipôle au autre) ne peut prendre que deux valeurs différentes [3,10].

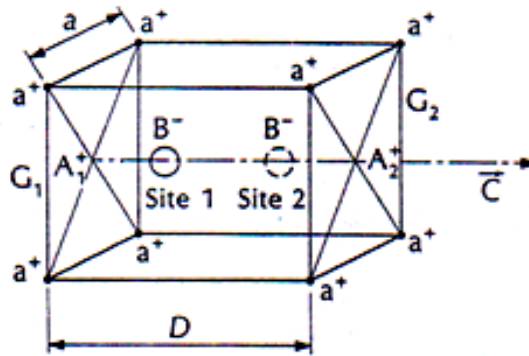
La figure II.6(a) montre une explication qualitative des interactions atomiques, l'ion  $A^+$  étant fixe de charge  $+Q$  et l'ion  $B^-$  de charge  $-Q$  est susceptible de se déplacer et il occupe une position qui résulte de l'équilibre entre force de répulsion et force d'attraction interioniques. La figure II.6(b) montre deux ions  $A^+$  du réseau, notés  $A_1^+$  et  $A_2^+$  et distants de  $D$ . Par extension de la situation précédente le potentiel de l'ion  $B^-$  présente alors deux minimums, à proximité respectivement des ions  $A_1^+$  et  $A_2^+$ , de même niveau d'énergie par rapport au niveau de référence ; ces deux minimums définissent deux sites équivalents pour  $B^-$ , notés site1 et site2. Un réseau ionique réel, c'est-à-dire tridimensionnel, comenant deux sites équivalents par maille peut être construit à partir du modèle précédent : il suffit de considérer  $A_1^+$  soit  $B^-$ , soit  $A_2^+$  et  $B^-$  comme centres de gravité de groupements ioniques à trois dimensions ; pour simplifier on considérera le cas d'un ion  $B^-$  mobile, entre les deux centres de gravité  $A_1^+$  et  $A_2^+$  de groupements ioniques identiques  $G_1$  et  $G_2$  ;  $G_1$  et  $G_2$  sont représentés sur la figure II.6(c), par des carrés portant un ion  $a^+$  à chacun des sommets .La formule représentative de ce composé est  $a^+B^-$  . La symétrie cristalline est quadratique, l'ion  $B^-$  pouvant prendre deux positions équivalentes sur l'axe quaternaire  $\vec{C}$  sans changer la symétrie de la maille cristalline [10].



(a) Position d'équilibre de  $B^-$  au voisinage de  $A^+$  au minimum du potentiel  $U$  et somme des énergies d'attraction  $U_A$  et de répulsion  $U_B$  à la distance  $x=u$ .



(b) Sites équivalents pour l'ion  $B^-$  des ions  $A^+$ .



(a) maille cristalline quadratique, déduite du modèle à une dimension de la figure b, où les ions  $A_1^+$  et  $A_2^+$  sont remplacés par les centres des groupements ioniques carrés  $G_1$  et  $G_2$ .

Figure II.6 : Sites d'équilibre d'un ion dans son réseau.

Le volume de la maille est :  $V = D.a^2$

Le nombre de maille par unité de volume est :  $N = \frac{1}{D.a^2} = \frac{1}{V}$

- lorsque  $B^-$  occupe le site 1 et le site 2 ayant deux moments dipolaires de même module et de signes opposés est alors :

$$\mu_1 = -\mu_2 = e.u - e(D - u) = e(2u - D). \quad (\text{II.49})$$

Où  $u$  : Distance entre  $A^+$  et  $B^-$ .

$e$  : Charge élémentaire.

$D$  : Distance entre  $A_1^+$  et  $A_2^+$ .

- Il faut qu'il existe une différence de potentiel entre les deux sites, cette différence de potentiel peut être provoquée par l'établissement d'un champ électrique  $E$  le long de l'axe quaternaire : l'énergie  $U$  due à ce champ est  $-\mu E$  par maille avec  $\mu = \mp \mu_1$ .

-Les sites 1 seront peuplés de  $N_1$  ions  $B^-$ , puisque l'énergie y sera  $U_m - \mu E$ , et les sites 2 seront peuplés de  $N_2$  ions  $B^-$ , leur énergie étant  $U_m + \mu E$ . Il y a donc polarisation du réseau par le champ  $E$  :

$$P = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 \quad (\text{II.50})$$

Et 
$$N = N_1 + N_2 \quad ; \quad \mu_1 = -\mu_2 \quad (\text{II.51})$$

D'où 
$$P = (2N_1 - N)\mu \neq 0 \quad (\text{II.52})$$

-Les populations  $N_1$  et  $N_2$  d'entités ayant un moment  $+\mu$  et  $-\mu$  respectivement, en présence d'un champ extérieur  $E$  sont données par les facteurs de Maxwell-Boltzmann ils sont proportionnels à  $\exp(-U/K_B T)$ .

$$N_1 = A \cdot \exp(-(U_m - \mu E)/(K_B T)). \quad (\text{II.53})$$

$$N_2 = A \cdot \exp(-(U_m + \mu E)/(K_B T)).$$

Où  $K_B$  : est la constante de Boltzmann.

On peut calculer la constante  $A$  en utilisant  $N_1 + N_2 = N$  d'où :

$$A = \frac{N}{\exp(-(U_m - \mu E)/(K_B T)) + \exp(-(U_m + \mu E)/(K_B T))}$$

$$N_1 = \frac{N \cdot \exp(\mu E / K_B T)}{\exp(-\mu E / K_B T) + \exp(\mu E / K_B T)}$$

(II.54)

$$N_2 = \frac{N \cdot \exp(-\mu E / K_B T)}{\exp(-\mu E / K_B T) + \exp(\mu E / K_B T)}$$

Où  $N$  : est le nombre total de dipôles par unité de volume.

La polarisation du réseau est :

$$P = (N_1 + N_2)\mu = N\mu \cdot \tanh(\mu E / K_B T). \quad (\text{II.55})$$

Où  $E = E_a + \beta P$  tel que  $\beta P$  est le champ coopératif ou champ de Weiss et  $\beta$  est de l'ordre de  $1/3\epsilon_0$ .

Donc la polarisation est :

$$P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right). \quad (\text{II.56})$$

La solution de l'équation est résolue graphiquement, et on obtient la valeur de la polarisation rémanente pour  $E_a = 0$ .

On obtient des solutions pour  $\frac{N\mu^2\beta}{K_B T} > 1$ , donc la température de Curie est  $T_C = \frac{N\mu^2\beta}{K_B}$ .

### Calcul de la polarisation rémanente :

- de l'équation suivante:

$$P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right). \quad (\text{II.57})$$

$$\Rightarrow \mu\left(\frac{E_a + \beta P}{K_B T}\right) = \operatorname{argth}\left(\frac{P}{N\mu}\right). \quad (\text{II.58})$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{K_B T}{\mu} \operatorname{argth}\left(\frac{P}{N\mu}\right) - \beta P. \quad (\text{II.59})$$

Dans laquelle on développe l'argument th pour  $P \ll N\mu$  :

$$E_a = \left(\frac{K_B T}{N\mu^2} - \beta\right)P + \frac{K_B T}{N^3\mu^4} \frac{P^3}{3} + 0(P^5). \quad (\text{II.60})$$

$$E_a = \beta \frac{T - T_C}{T_C} P + \frac{\beta}{3} \frac{T}{T_C} \frac{P^3}{N^2\mu^2} + 0(P^5). \quad (\text{II.61})$$

-pour un champ électrique appliqué nul ( $E_a = 0$ ) les solutions de l'équation sont:

$$P=0 \quad \text{pour } T \geq T_C .$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P = 0 \\ \text{ou} \\ P_r^2 = 3N^2 \mu^2 \frac{T_C - T}{T} \end{array} \right. \quad \text{Pour } T < T_C . \quad (\text{II.62})$$

### Calcul de la permittivité diélectrique :

La relation entre le déplacement électrique D, le champ électrique E et la polarisation P est :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E}. \\ \vec{P} &= \chi \varepsilon_0 \vec{E}. \end{aligned} \quad (\text{II.63})$$

Où  $\varepsilon_0$  : est la permittivité du vide.

$\chi$  : est la susceptibilité.

Dans un cristal non cubique, la réponse diélectrique est décrite par les composantes du tenseur de susceptibilité ou du tenseur de constante diélectrique :

$$\begin{aligned} P_i &= \chi_{ij} \varepsilon_0 E_j \\ \varepsilon_{ij} &= 1 + \chi_{ij} \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

La permittivité relative  $\varepsilon_r$  pour le diélectrique linéaire est donnée par la relation :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi. \quad (\text{II.65})$$

-Dans les ferroélectriques où la relation entre la polarisation et le champ électrique est extrêmement non linéaire (cycle d'hystérésis), la susceptibilité s'écrit :

$$\chi = \frac{dP}{\varepsilon_0 dE}. \quad (\text{II.66})$$

-En l'absence de champ appliqué  $E_a = 0$  :

$$\chi = \frac{dP}{\varepsilon_0 dE} \Big|_{E_a=0} = \frac{T_C}{\varepsilon_0 \beta (T_C h^2 \frac{\mu \cdot \beta \cdot P}{K_B T} - T_C)} . \quad (\text{II.67})$$

Pour  $T > T_C$  : et  $E_a = 0$  donc  $P=0$  la susceptibilité se réduit à :

$$\chi = \frac{T_C}{\varepsilon_0 \beta (T - T_C)} = \frac{C}{\varepsilon_0 (T - T_C)} . \quad (\text{II.68})$$

Où  $C$  : est la constante de Curie  $C = \frac{T_C}{\beta}$ .

Pour  $T < T_C$  : on obtient pour  $\chi$  encore une loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{2\varepsilon_0 (T_C - T)} . \quad (\text{II.69})$$

### Les coefficients piézoélectriques:

La polarisation rémanente est [10]:

$$P_r^2 = 3N^2 \mu^2 \frac{T_C - T}{T} . \quad (\text{II.70})$$

En pratique le coefficient piézoélectrique est défini par :

$$d = \frac{dP_r}{dX} \Big|_T . \quad (\text{II.71})$$

Où  $X$  : est la contrainte appliquée au matériau.

$$d = \frac{N}{2} \mu \frac{\Gamma \sqrt{3}}{\sqrt{T(T_C - T)}} - P_r S . \quad (\text{II.72})$$

Avec  $S$  : module d'élasticité normal et  $\Gamma = S.T_C$ .

$$d = \underbrace{\frac{N\mu.T_C.S\sqrt{3}}{2\sqrt{T(T_C - T)}}}_{\text{Effet primaire}} - \underbrace{P_r.S}_{\text{Effet secondaire}} . \quad (\text{II.73})$$

Effet primaire      Effet secondaire

L'effet primaire diverge à  $T = T_C$ , alors que l'effet secondaire s'annule à la température de Curie. Si le premier est spécifique à certains matériaux, le second en revanche se manifeste dans tous les diélectriques polaires sous l'effet du changement de volume.

### Coefficient pyroélectrique :

De même le coefficient pyroélectrique est défini par [10]:

$$\Pi = \left. \frac{dP_r}{dT} \right|_p \quad (II.74)$$

$$\Pi = \underbrace{\frac{-N\mu T_C}{2 T}}_{\text{Effet primaire}} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{T(T_C - T)}} - \underbrace{\alpha P_r}_{\text{Effet secondaire}} \quad (II.75)$$

Avec  $\alpha$  : est le coefficient de dilatation thermique.

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dT} \quad (II.76)$$

L'effet primaire est prépondérant, du fait de la proximité de la température de Curie. L'effet secondaire est faible car la polarisation rémanente est faible.

### Discussion :

Ce modèle représente une description énergétique du phénomène d'hystérésis électrique pour la polarisation et nous permet de savoir l'expression de la température de Curie et les coefficients piézoélectriques et ferroélectriques et les effets inverses, il prend en compte la plupart des propriétés microscopique et macroscopique du matériau PZT.

### II.3. Conclusion

Nous avons exposés dans ce chapitre les modèles et la théorie qui étudient le phénomène de la polarisation dans les matériaux ferroélectriques et qui nous permet d'en déduire les coefficients diélectriques comme le coefficient piézoélectrique, la variation de la polarisation rémanente en fonction du champ électrique appliqué ...ect.

Nous avons commencé par l'étude du modèle classique de Langevin et que n'impose pas des restrictions sur le mouvement des moments dipolaires dans le diélectrique, puis nous avons exposé le modèle Broadhurst et al qui impose que Les moments dipolaires dans le cristal ont une même orientation moyenne  $\theta_0$  à cause de l'énergie d'activation thermique, mais cette hypothèse n'est pas valable pour tout les matériaux ferroélectriques comme le matériau PZT parce que les moments dipolaires de ce matériau sont orientés vers le champ électrique, puis nous avons abordé la théorie de Landau et le modèle Pseudospin ou Unidimensionnelle qui fait intervenir la plupart des propriétés microscopiques et macroscopiques du matériau PZT.

Après tout ce qui précède nous allons choisir le modèle Unidimensionnelle dans le prochain chapitre prochain parce qu'il prend la plupart des propriétés microscopiques et macroscopiques du matériau PZT qui font le sujet d'étude de notre travail.

# Chapitre III:

*Etude théorique et principe simulateur  
avec les résultats.*

### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier la polarisation du PZT par un champ électrique extérieur de forte amplitude, et de ce qui peut en découler comme propriétés diélectriques (polarisation rémanente, permittivité électrique,...ect). Le modèle théorique adopté pour ceci se base essentiellement sur le modèle Unidimensionnel, puisque il prend en considération la majorité des propriétés microscopiques du PZT et qui donne la fonction de polarisation sous la forme suivante :

$$P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right).$$

Pour la résolution de la fonction précédente nous utilisons la méthode dichotomie [41,42] parce qu'il donne la meilleure approximation, pour trouver la valeur de la polarisation à toutes les valeurs du champ électrique pour obtenir le cycle d'hystérésis et le comparer aux courbes expérimentales.

On traite et on compare les résultats obtenus à partir des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux.

## III.2. Comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales:

### III.2.1. Modèle Unidimensionnelle :

La composition de PZT qu'on a choisie dans ce travail est  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ , puisque ce pourcentage se trouve dans la frontière de la phase morphotropique (PMB), cette phase a des excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, et la PMB correspond à un mélange biphasique quadratique/rhomboédrique [1], dans ce travail nous choisissons la maille quadratique.

Les paramètres de la maille quadratique de matériau  $\text{Pb}((\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  qu'on a choisi et utilisé dans ce travail sont [43]:

$$a_Q = b_Q = 4.044 \text{ \AA}, \quad c_Q = 4.138 \text{ \AA}$$

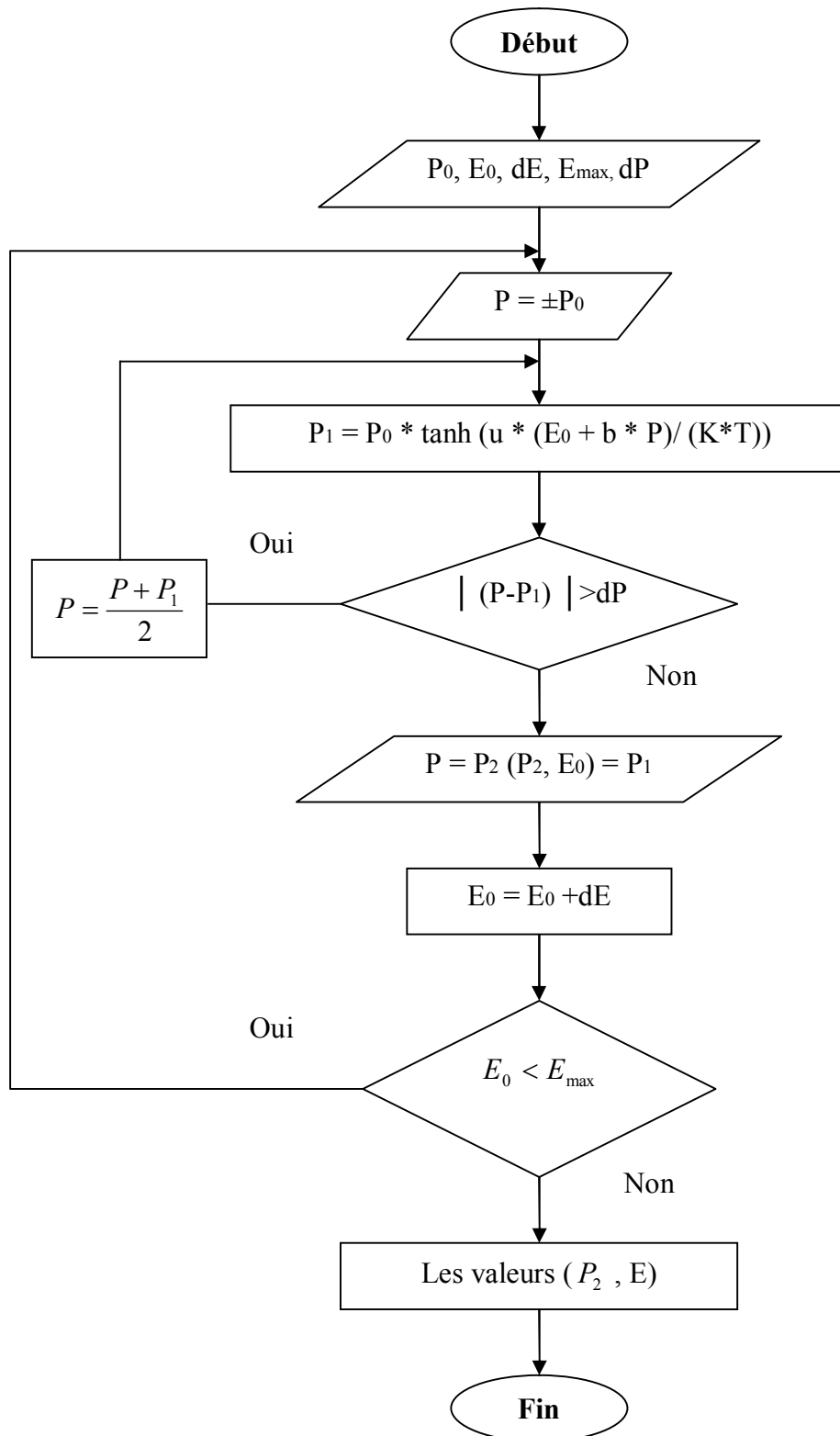
La polarisation étant donnée par l'équation (II.56) du chapitre II pour la polarisation dans la direction du champ est donnée par :

$$P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right). \quad (\text{III.1})$$

Nous voyons que P est une fonction de  $P, E_a$  et de T d'où la résolution de l'équation (III.1) s'effectue par l'organigramme suivant.

L'organigramme du programme numérique (méthode dichotomie) utilisé est donné dans la figure III.1.

Cette méthode calcule la polarisation P pour chaque valeur du champ électrique appliqué et de la température. D'où pour une température T constante on obtient un cycle d'hystérésis P(E).



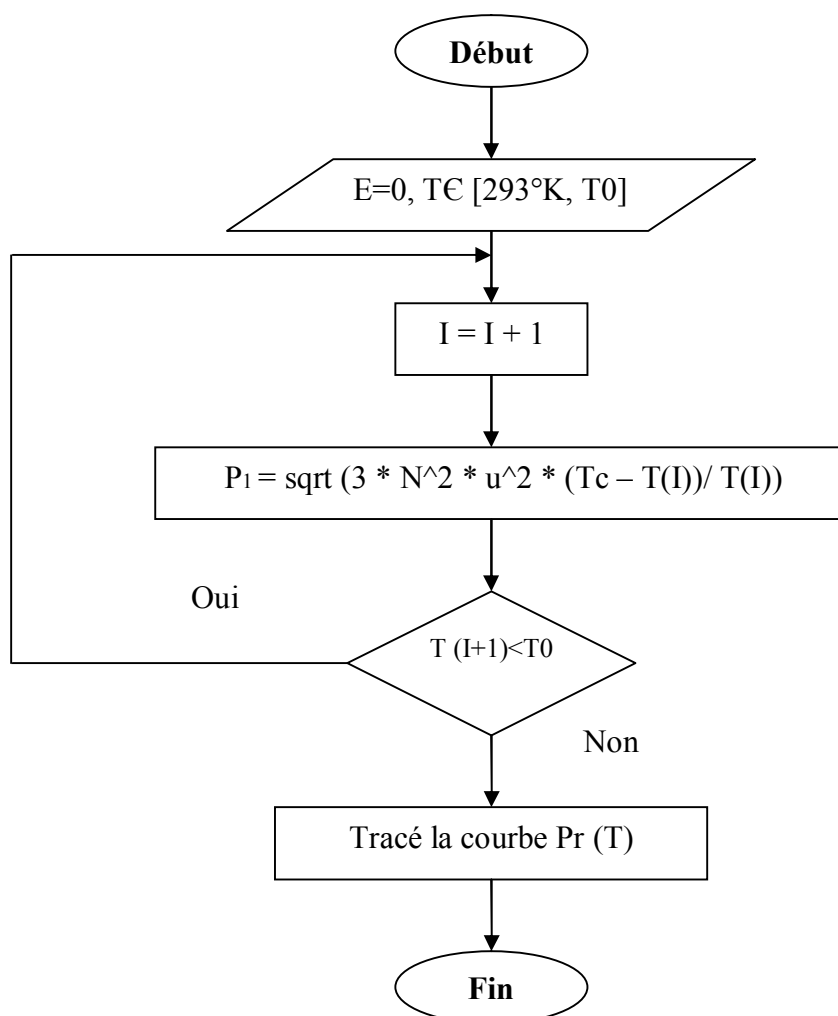
**Figure III.1** : Organigramme utilisé pour obtenir la courbe d'hystérésis pour un matériau ferroélectrique PZT

### **III.2.2. Polarisation rémanente:**

La polarisation rémanente est une polarisation qui reste dans le matériau après la suppression du champ électrique, elle varie en fonction de la variation de la température qui fait agiter les moments dipolaires et les dévier de leur position initiale, et lorsque l'énergie d'agitation thermique est supérieure à l'énergie de cohérence des moments dipolaires ( la température dans ces état est égale à la température de Curie ) ces derniers auront une distribution aléatoire ce qui implique une polarisation nulle et à des températures supérieures à la température de Curie le matériau passe à l'état paraélectrique.

La polarisation rémanente pour une température donnée est obtenue par la résolution de l'équation (II.55) à  $E_a = 0$ .

Le programme suivant (figure III.2) réalisé par MATLAB qui permet de calculer la polarisation rémanente pour différentes températures allant de quelques kelvins jusqu'à l'obtention de la température de Curie (environ 623°K).



**Figure III.2 :** Organigramme donnant la polarisation rémanente en fonction de la température.

Pour tous les matériaux ferroélectriques  $P_r$  est nulle pour une température égale ou supérieure à la température de Curie  $T_c$ , d'où la courbe  $P_r(T)$  nous permet d'obtenir la température de Curie du PZT.

### III.2.3. La permittivité diélectrique :

Dans un diélectrique cristallin quelconque la polarisation est fonction du champ électrique appliqué et de la température  $P = P(E_a, T)$ . Donc à température constante le développement en série entière de  $P$  en fonction de  $E$  donne :

$$\vec{P} = \vec{E}_0 + \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right) \cdot \vec{E} + \dots \quad (\text{III.2})$$

Si on considère le terme linéaire de cette dépendance, le facteur  $(\partial P / \partial E)_r$  est appelé tenseur susceptibilité diélectrique. C'est un tenseur d'ordre deux ayant pour composantes.

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \times \frac{\partial P_i}{\partial E_j}$$

A partir de l'équation (II.64) et l'équation (II.72) la permittivité relative  $\epsilon_r$  pour le diélectrique linéaire est donné par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi. \quad (\text{III.3})$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{C}{2\epsilon_0(T_C - T)} \quad (\text{III.4})$$

### III.2.4. Le champ électrique coercitif :

A partir de l'équation. (III.1) on à:

$$P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right). \quad (\text{III.5})$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{K_B T}{N\mu} \operatorname{argth}\left(\frac{P}{N\mu}\right) - \beta \cdot P \quad (\text{III.6})$$

Le champ électrique coercitif correspond au basculement  $\left(\frac{\partial E_a}{\partial P} = 0\right)$

$$\frac{\partial E_a}{\partial P} = \frac{K_B T}{N \cdot \mu} \left( \frac{1}{1 - \left(\frac{P_C}{N \cdot \mu}\right)^2} - \frac{T_C}{T} \right) = 0 \quad (\text{III.7})$$

Avec 
$$P_C = N \cdot \mu \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (\text{III.8})$$

$P_C$  est la valeur de la polarisation correspond au champ coercitif, où les dipôles basculent de l'état positive à l'état négative de polarisation ou l'inverse.

$$|E_C| = \frac{K_B T}{\mu} \left[ \operatorname{argth} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right) - \frac{T_C}{T} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{III.9})$$

La développement à premier ordre de cette formule donne:

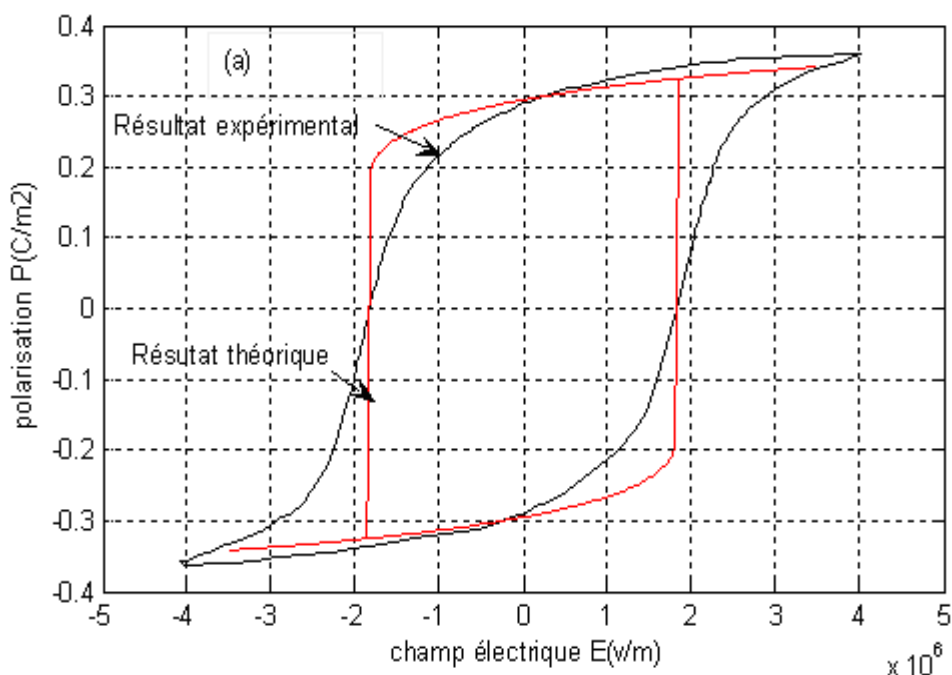
$$|E_C| = \frac{K_B T}{\mu} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} = N \mu \beta \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (\text{III.10})$$

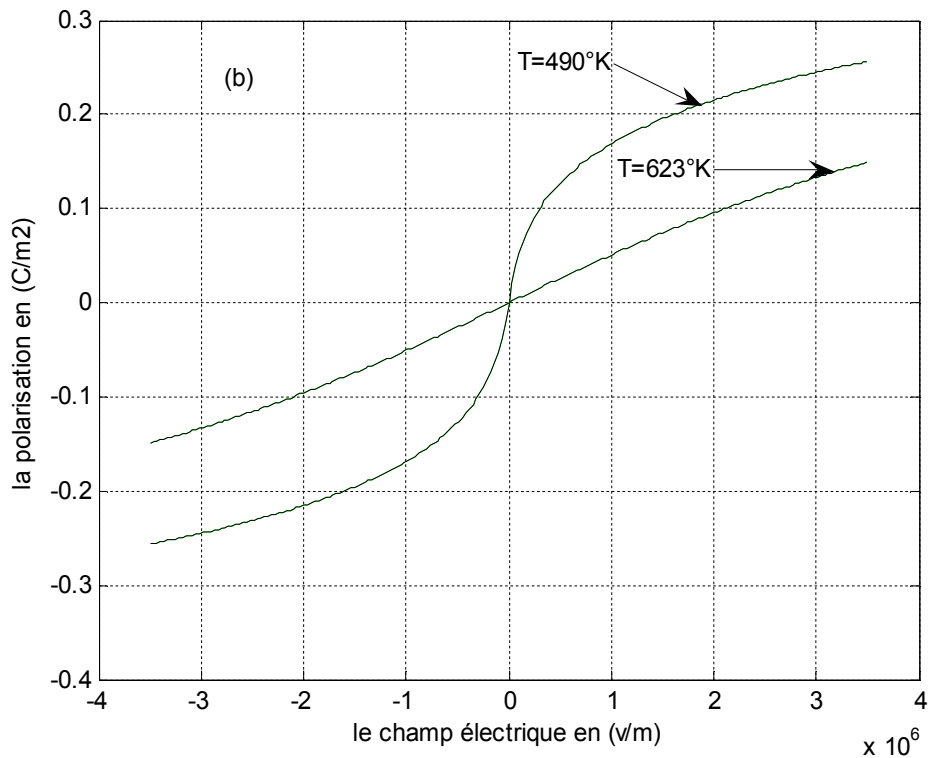
Pour tous les matériaux ferroélectriques  $E_c$  est nulle pour une température égale ou supérieure à un température de Curie  $T_C$ , d'où la courbe  $E_c(T)$  nous permet d'obtenir la température de Curie du PZT.

### III.3. Résultats et comparaison:

#### III.3.1. Les hystérésis diélectriques :

La figure III.3.(a) montre deux boucles d'hystérésis  $P=f(E)$ , la première est tracée à partir des données du modèle théorique Unidimensionnelle et la deuxième est tracée à partir des résultats expérimentaux à la température  $T=373^\circ\text{K}$  et la figure III.3.(b) montrent les boucles d'hystérésis  $P=f(E)$  tracées à partir du modèle théorique Unidimensionnelle pour différentes températures, le champ appliqué est de  $35\text{KV/cm}$ , le moment dipolaire est  $\mu = 2.6 \times 10^{-28} \text{ C.m}$ , la valeur de constante  $\beta = \frac{1}{3\varepsilon_0\varepsilon_r} = 6341 \times 10^4 \text{ F}^{-1} \cdot \text{m}$  et la polarisation maximale  $P=0.4\text{C/m}^2$ .

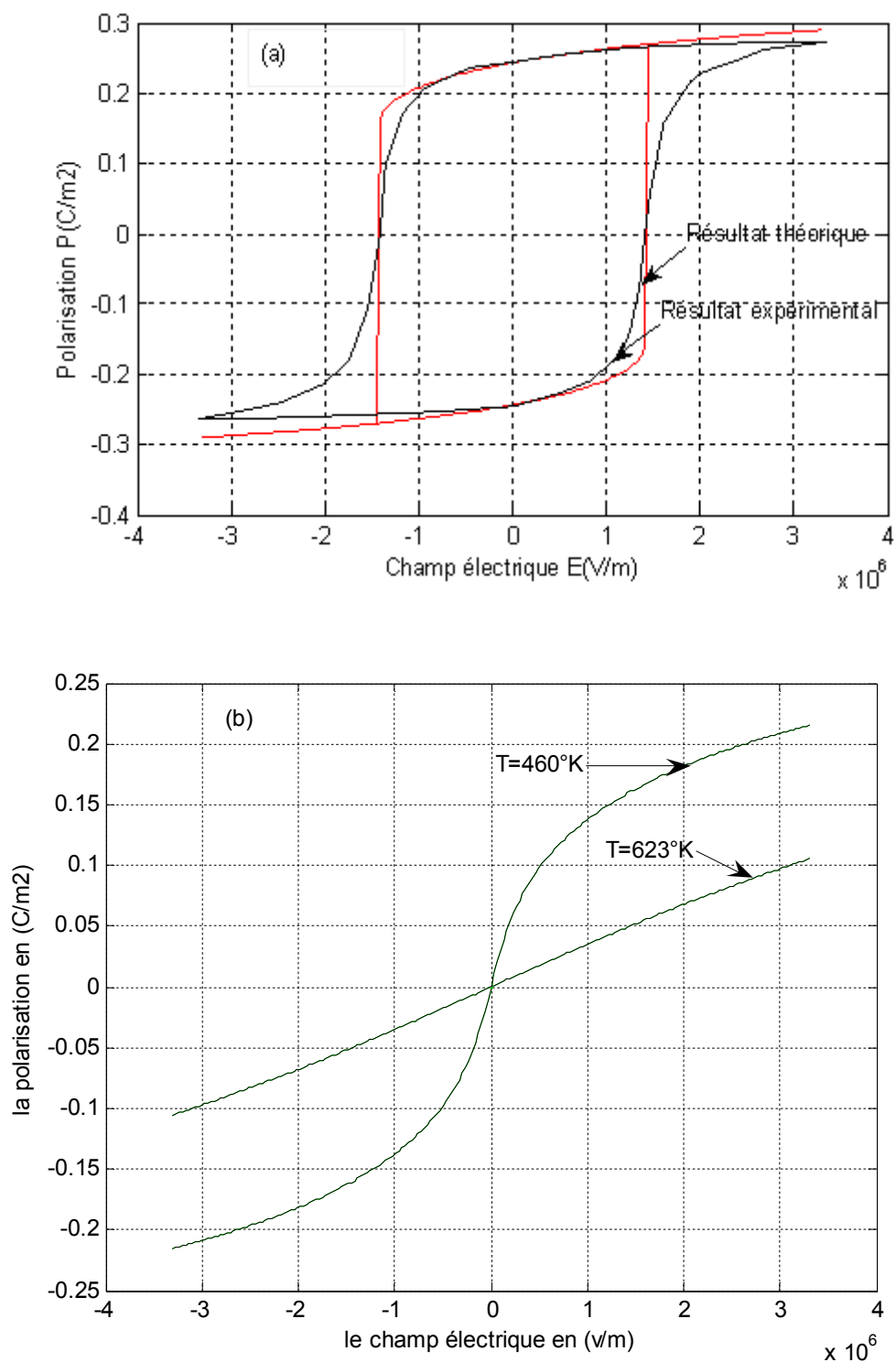




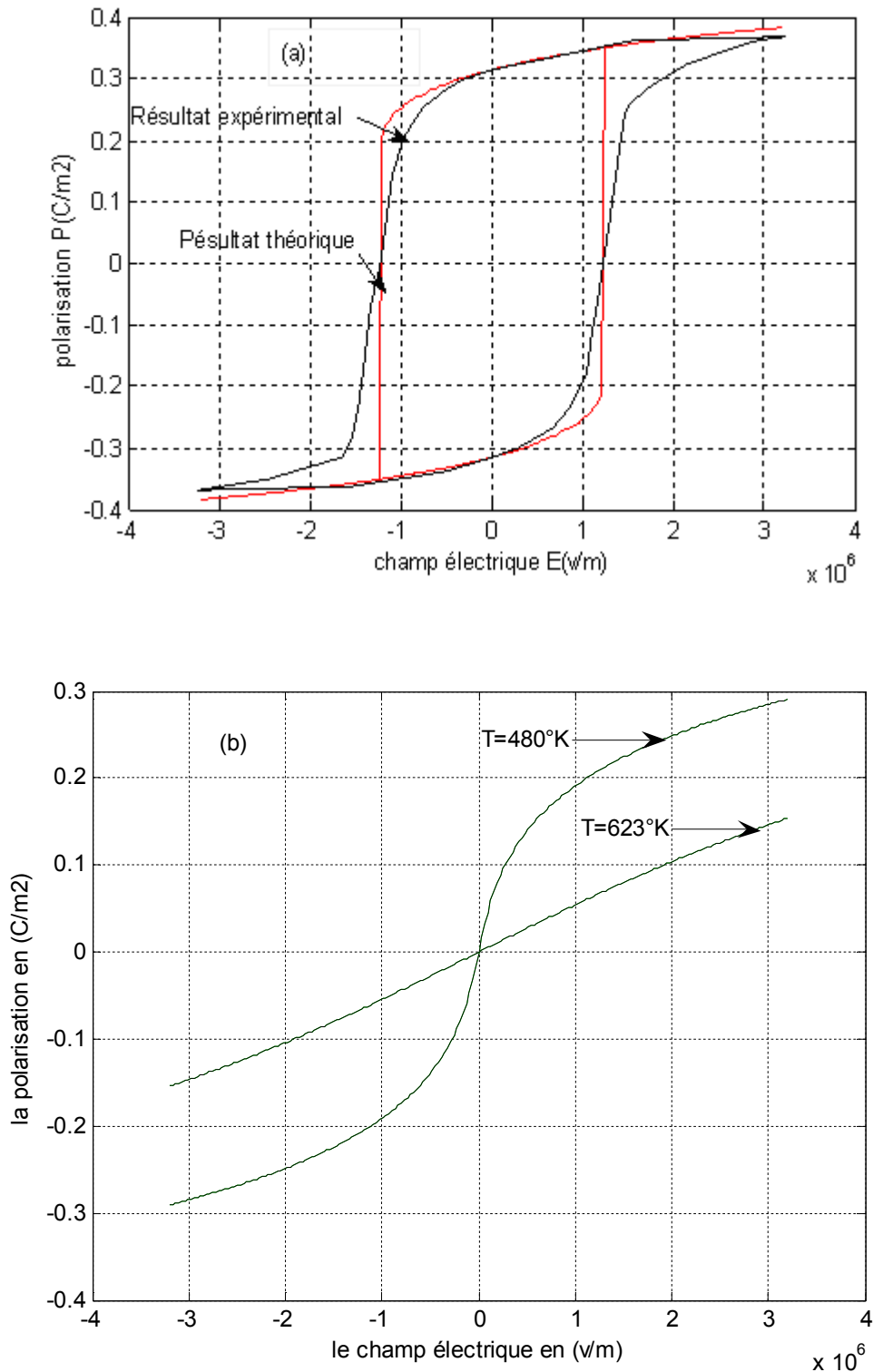
**Figure III.3 :**(a) Boucles d’hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle et le résultat expérimental [25] à température  $T=373^{\circ}\text{K}$ , et boucles d’hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle à une température  $T$  de  $490^{\circ}\text{K}$ , et  $620^{\circ}\text{K}$  (b), et le champ appliqué est de  $35\text{KV/cm}$ .

On voit que le comportement hystérésis diminue au fur et à mesure que la température augmente jusqu’à ce qu’il disparaisse complètement à une température de  $623^{\circ}\text{K}$  qui est supérieure à la température de Curie  $T_c$  connue pour le PZT, ce qui reflète la transition ferroélectrique/paraélectrique du PZT.

Les figureIII.4 (a), (b), et les figureIII.5 (a), (b), nous donnent les courbes d’hystérésis  $P=f(E)$  du même modèle précédent, pour différentes températures et différentes les valeurs de constantes  $\beta$  pour la figureIII.4 (a),(b)  $\beta = 676.88888 \times 10^5 F^{-1}.m$  et la figureIII.5 (a), (b)  $\beta = 523 \times 10^5 F^{-1}.m$ , et là aussi nous constatons la transition ferroélectrique/paraélectrique de l’échantillon de PZT.



**Figure III.4 :**(a) Boucles d'hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle et le résultat expérimental [33] à température  $T=353^\circ K$ , et boucles d'hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle à une température  $T$  de  $460^\circ K$ , et  $560^\circ K$  (b), et champ appliqué est de  $33KV/cm$ .



**Figure III.5 :**(a) Boucles d'hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle et le résultat expérimental [7] à température  $T=383^{\circ}K$ , et boucles d'hystérésis  $P=f(E)$  données le résultat calculé par le modèle théorique Unidimensionnelle à une température  $T$  de  $480^{\circ}K$ , et  $630^{\circ}K$  (b), et champ appliqué est de  $32KV/cm$ .

En comparant les deux courbes théoriques et expérimentale on remarque que pour  $T=373^{\circ}\text{K}$  les courbes d'hystérésis théorique et expérimentale sont quasi-similaires c-à-d : présentent la même polarisation rémanente et la même valeur du champ coercitif, le tableau III.1 montre ces valeurs :

	$E_c$ (KV/cm)	$Pr$ (C/m <sup>2</sup> )
Les résultats de simulation.	18.4	0.29
Les résultats expérimentaux.	18.4	0.29

**Tableau III.1** : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de  $E_c$  et  $Pr$  à  $T=373^{\circ}\text{K}$  et le résultat expérimental d'un échantillon du PZT polarisé sous champ électrique 35KV/cm.

La même remarque peut être faite pour les courbes d'hystérésis à  $T=353^{\circ}\text{K}$  et à  $T=383\text{K}$  avec similitude presque parfaite des données caractéristiques dans le tableau III.2 :

	$T$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$E_c$ (KV/cm)	$Pr$ (C/m <sup>2</sup> )	$E_a$ (KV/cm)
Les résultats de simulation.	353	14.1	0.25	33
	383	12.3	0.314	32
Les résultats expérimentaux.	353	14	0.25	33
	383	12	0.315	32

**Tableau III.2** : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de  $E_c$  et  $Pr$ .

Cependant une légère disparité apparaît à  $T= 620^{\circ}\text{K}$ ,  $T= 560^{\circ}\text{K}$ , et  $T=630^{\circ}\text{K}$  où nous remarquons que dans la courbe théorique l'échantillon est déjà dans l'état paraélectrique.

A  $T=490^{\circ}\text{K}$ , à  $T=460^{\circ}\text{K}$ , et à  $T=480^{\circ}\text{K}$  les trois courbes ont franchi le seuil de transition ferroélectrique/paraélectrique.

Les valeurs de  $T_c$  obtenues pour ces trois courbes sont respectivement :

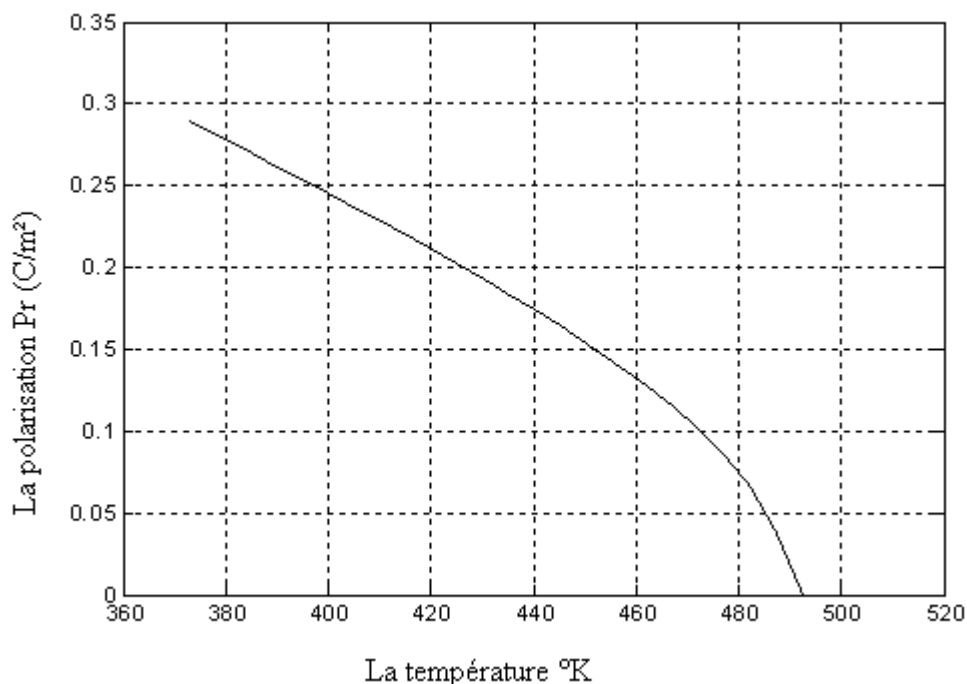
	$T_c$ ( $^{\circ}\text{K}$ )
Figure III.3 (b)	490
Figure III.4 (b)	460
Figure III.5 (b)	480

**Tableau III.3** : Les valeurs de  $T_c$ .

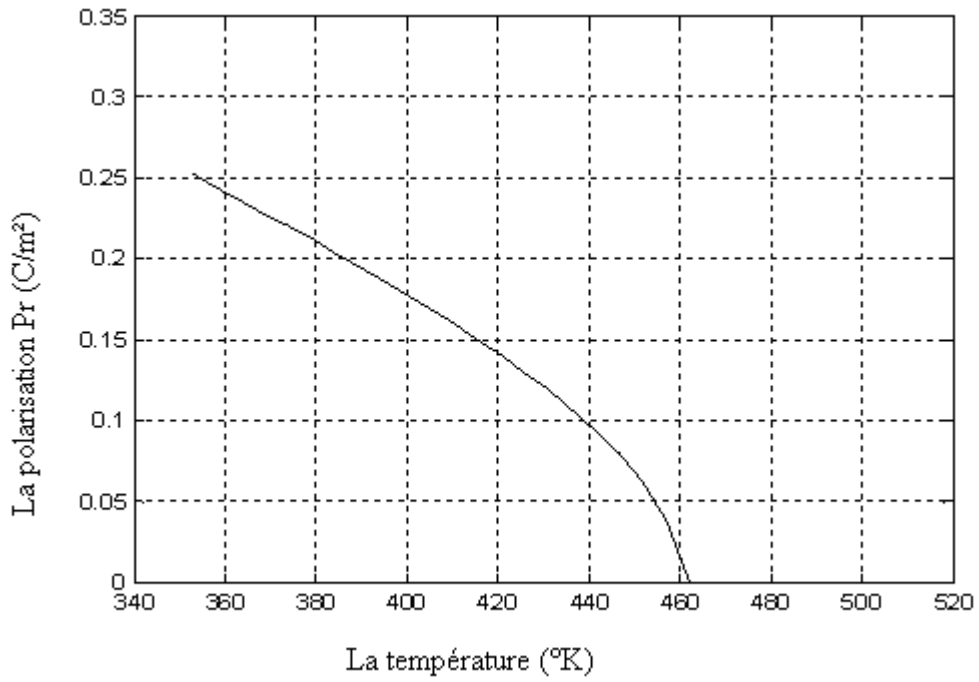
Cependant on a pu déterminer un point de Curie virtuel pour le PZT en extrapolant les courbes des températures de Curie pour différentes valeurs de la concentration molaire du Zr et Ti dans le PZT (voir chapitre I) [32], la température de Curie ainsi obtenue a une valeur approximative de  $T_c < 623^\circ\text{K}$  [7].

### III.3.2. Polarisation rémanente :

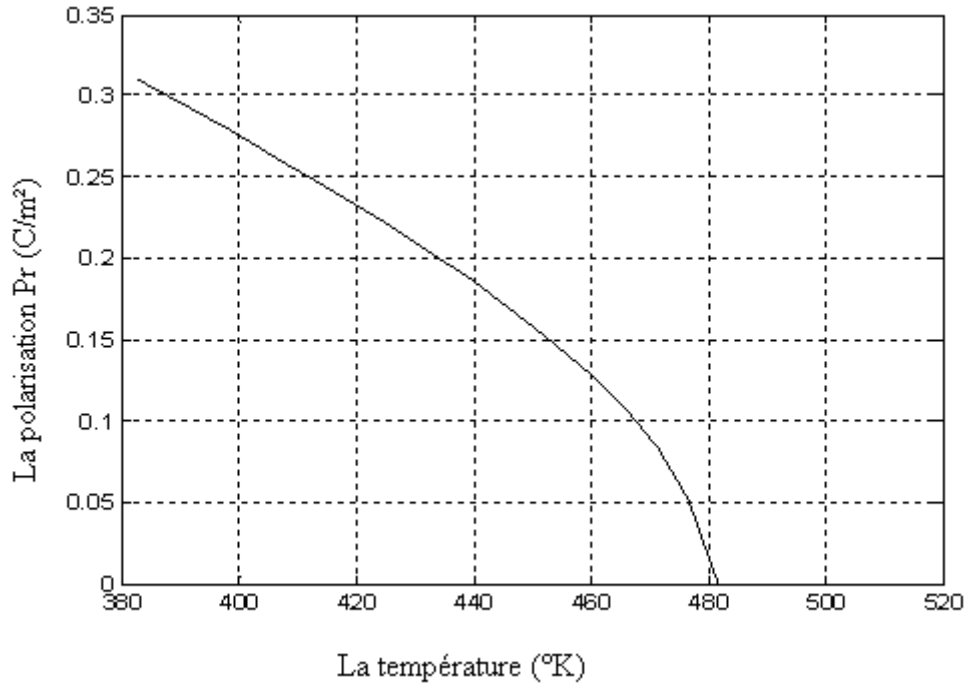
Les courbes de la polarisation rémanente en fonction de la température des figures III.(6,7, et 8) pour les températures inférieures à  $450^\circ\text{K}$  la décroissance de la valeur de la polarisation est lente parce que l'énergie emmagasinée par le matériau est plus grande que l'énergie produite par l'agitation thermique, et à chaque fois que la température s'approche de la valeur critique (appelée la température de Curie) la décroissance est plus rapide jusqu'à l'énergie de cohésion des dipôles ce qui amène à désordre de ces dipôles à l'intérieur et qui rend la polarisation nulle [3].



**Figure III.6 :** Courbe  $P_r(T)$  du PZT à partir du modèle Unidimensionnel à  $T_c = 490^\circ\text{K}$  et à  $E=35\text{kV/cm}$ .

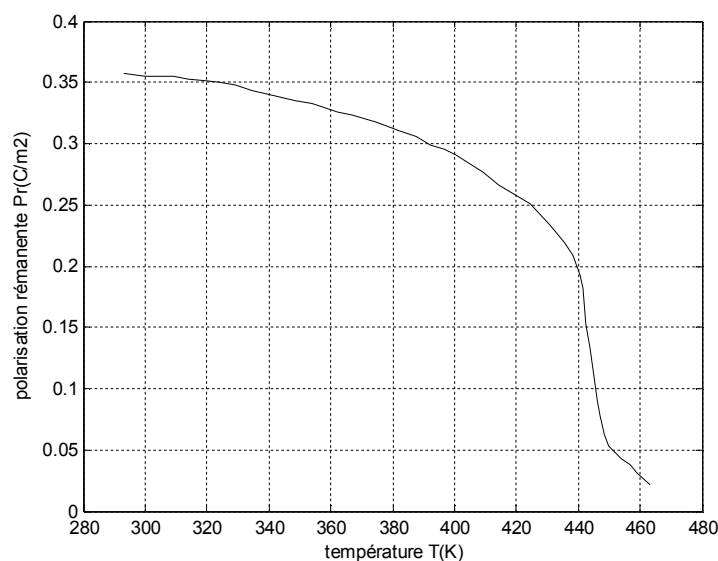


**Figure III.7 :** Courbe  $P_r(T)$  du PZT à partir du modèle Unidimensionnelle à  $T_c = 460^{\circ}K$  et à  $E=33kV/cm$ .



**Figure III.8 :** Courbe  $P_r(T)$  du PZT à partir du modèle Unidimensionnelle à  $T_c = 480^{\circ}K$  et à  $E=32kV/cm$

### La courbe expérimentale :



**Figure III.9 :** Courbe  $P_r(T)$  du PZT expérimentale à  $E=25$  kV/cm [44].

Par regard à la forme des deux courbes théorique et expérimentale nous remarquons qu'elles sont très proches ce qui donne véracité à la méthode suivie pour résoudre ce problème.

Les courbes de la polarisation rémanente obtenues ci-dessus résultent à partir des hypothèses suivantes:

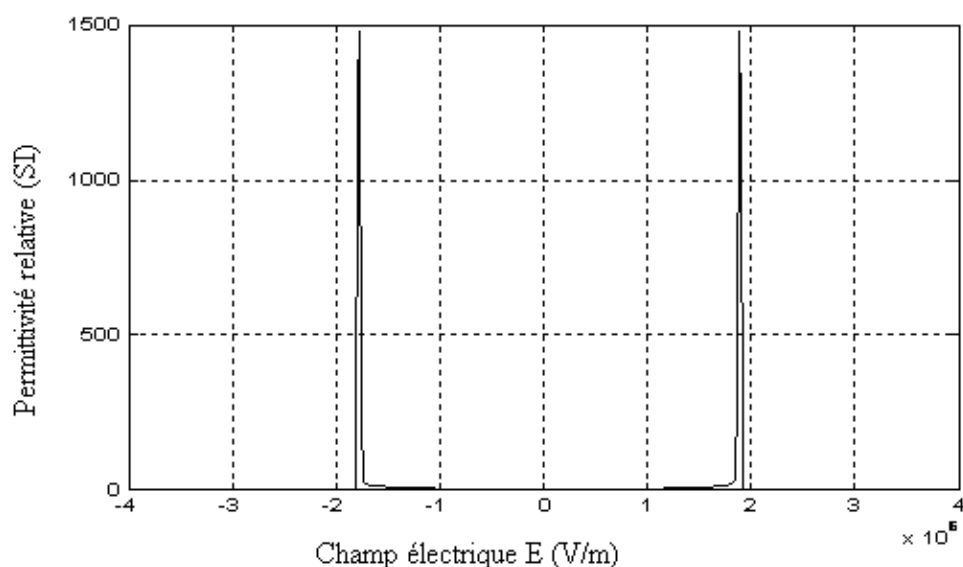
- la densité des moments dipolaires est constante dans l'intervalle des températures considérées.
- la permittivité relative  $\epsilon_r$  est constante par rapport à la température.

### III.3.3. La permittivité diélectrique :

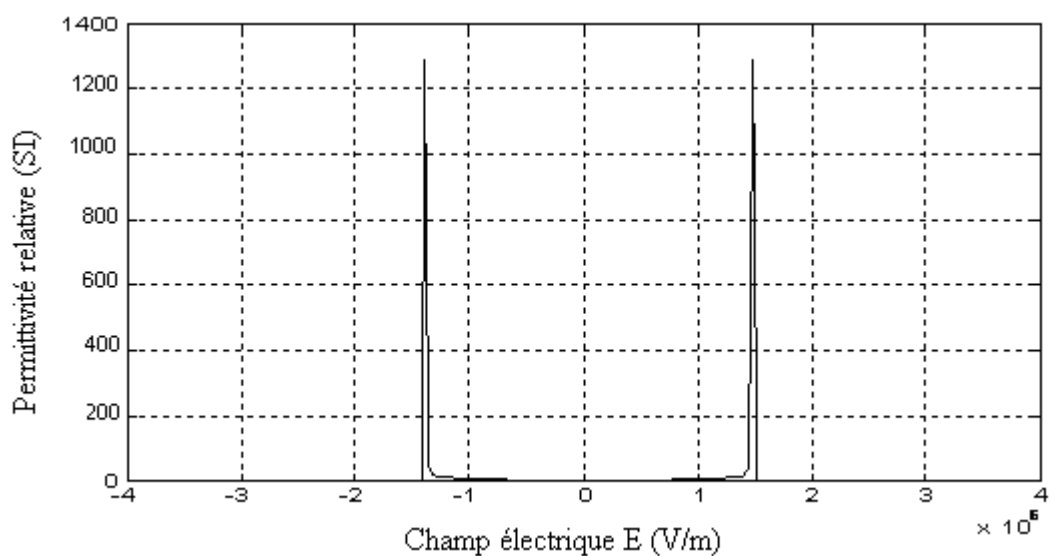
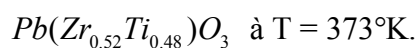
Le PZT comme tous les ferroélectriques présente de grandes valeurs de la permittivité diélectrique relative au voisinage du basculement (50 à 2500), les figures III.(10,11, et 12) nous montrent le tracé de la permittivité du  $Pb(Zr_{48}Ti_{52})O_3$  dans le cadre du modèle Unidimensionnelle pour les températures  $T = 373^\circ\text{K}$ ,  $353^\circ\text{K}$ , et  $383^\circ\text{K}$  dans l'ordre respectif, ont tendance à s'aplatir et à se rapprocher du point d'origine au fur et à mesure que le caractère ferroélectrique du matériau diminue.

Pour les figures III.10, 11, et 12 nous remarquons l'existence de deux pics distincts au voisinage du champ coercitif  $E_c$ , elles sont dues au changement brusque dans la polarisation du matériau.

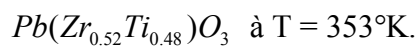
Nous avons aussi – à titre de comparaison – comme montre la figure III.13. La permittivité diélectrique relatif à 300°K expérimentalement. Le résultat est semblable aux résultats donnés par les figures III.10,11, et 12.

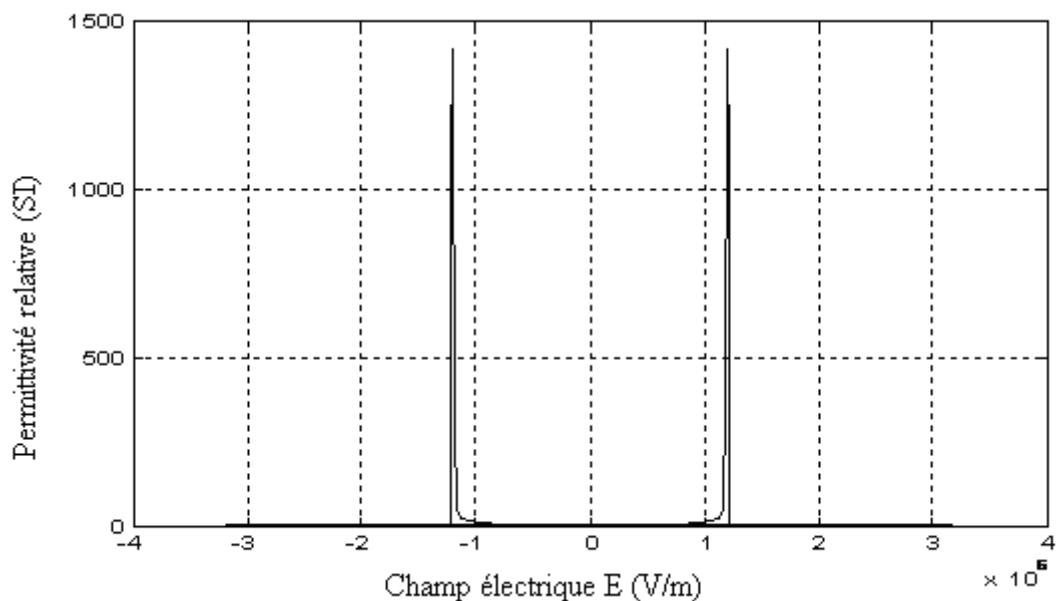


**Figure III.10 :** Permittivité diélectrique relatif en fonction du champ électrique du



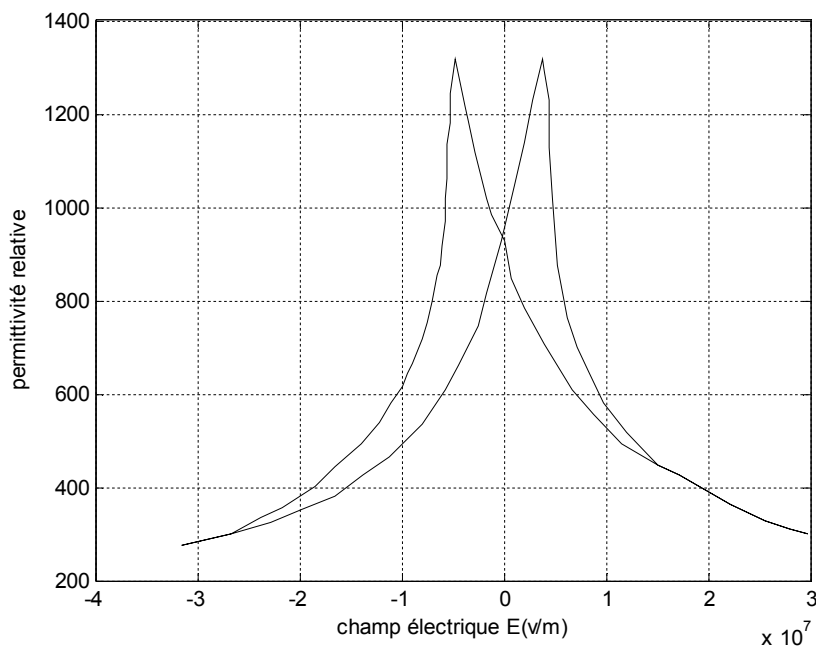
**Figure III.11 :** Permittivité diélectrique relatif en fonction du champ électrique du





**Figure III.12 :** Permittivité diélectrique relatif en fonction du champ électrique du  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  à  $T = 383^{\circ}K$ .

**La courbe expérimentale :**

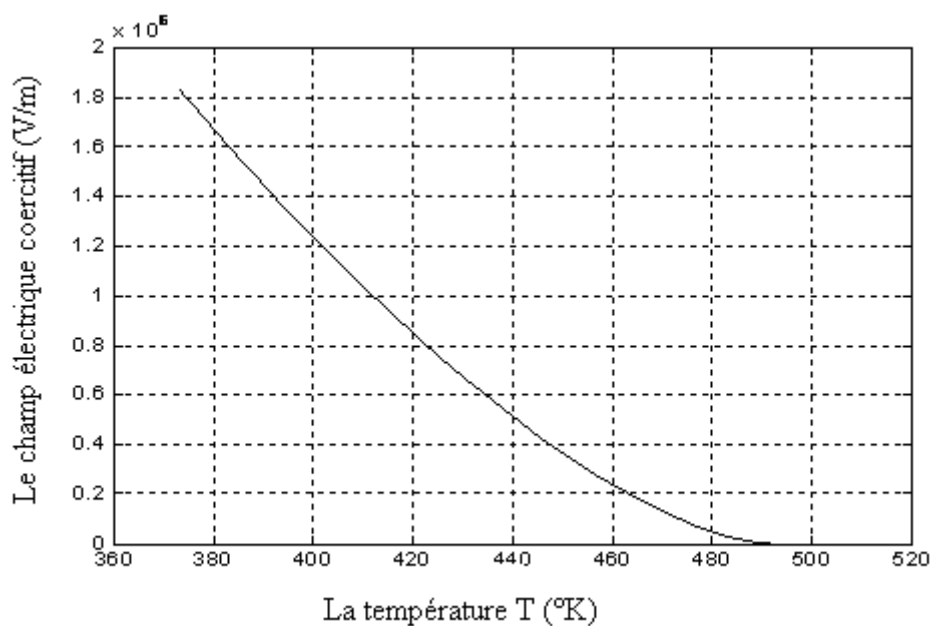


**Figure III.13 :** Permittivité diélectrique relative en fonction du champ électrique du  $Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$  (dans la phase morphotropique) expérimentalement [45].

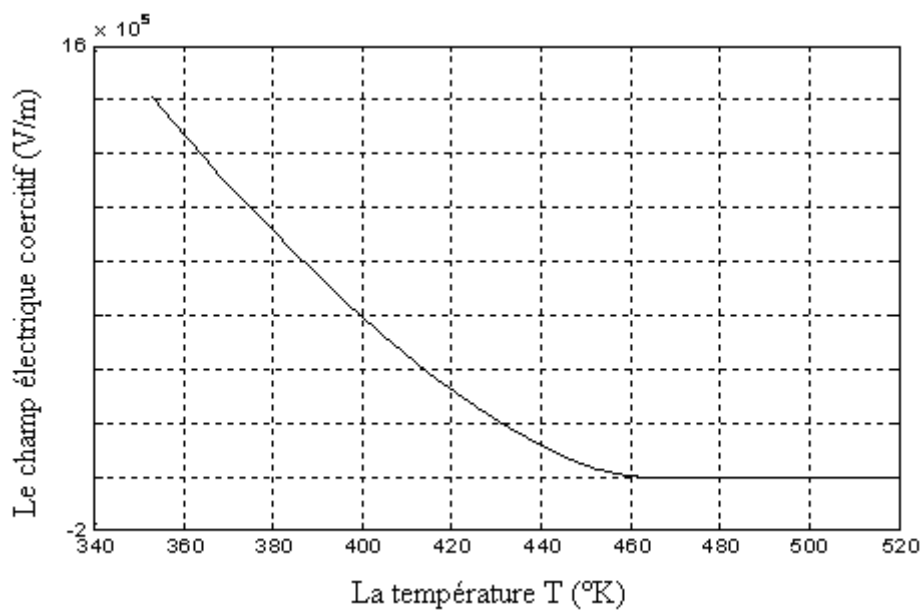
### III.3.4. Champ électrique coercitif :

A champ électrique coercitif la polarisation rémanente est nulle.

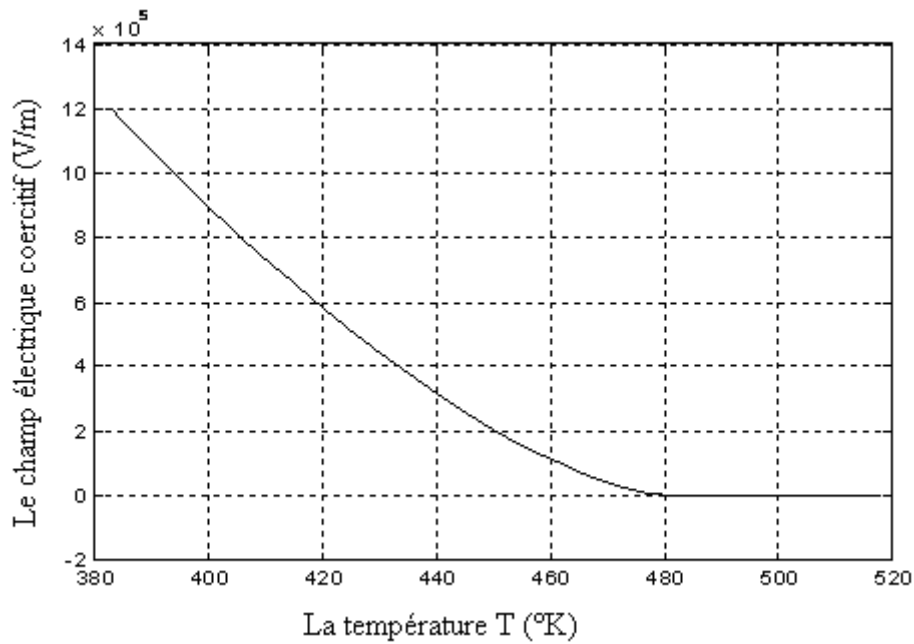
Les figures III.14, 15 et 16 représentent les courbes du champ coercitif en fonction de la température, on remarque que pour températures inférieures à la température de Curie le champ décroît très vite jusqu'à ce qu'il s'annule à la température de Curie  $T_c$ .



**Figure III.14 :** Champ coercitif  $E_c$  en fonction de température à  $T_c=490^\circ\text{K}$

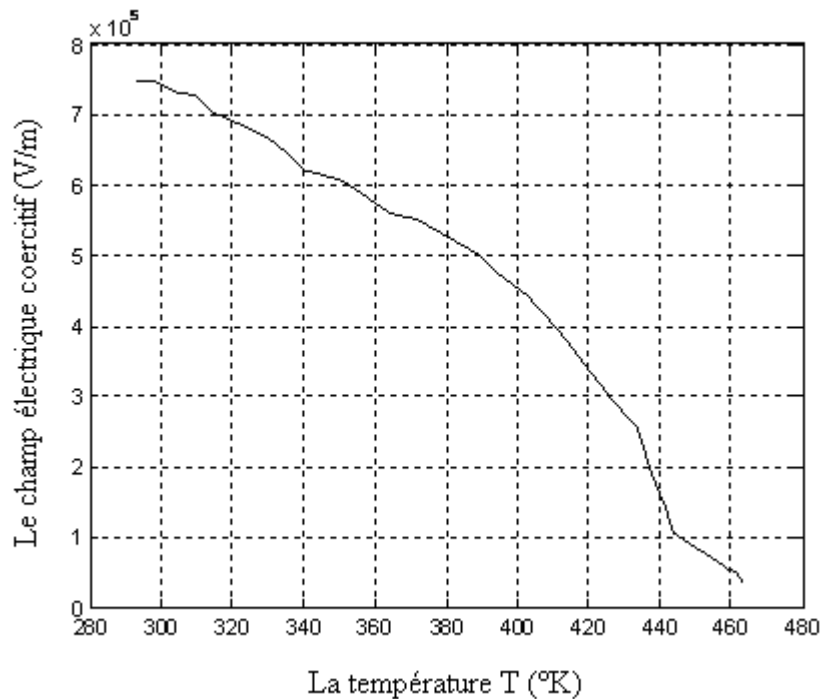


**Figure III.15 :** Champ coercitif  $E_c$  en fonction de température à  $T_c=460^\circ\text{K}$



**Figure III.16 :** Champ coercitif  $E_c$  en fonction de température à  $T_c=480^\circ\text{K}$

**La courbe expérimentale :**



**Figure III.17 :** Champ coercitif  $E_c$  en fonction de température du PZT à  $T_c = 443^\circ\text{K}$  [44].

Par regard à deux courbes théorique et expérimentale on remarque presque semblable entre deux parce que le champ coercitif décroît et quand on s'approche de la température de Curie il s'annule.

### **III.4. Conclusion:**

Dans ce chapitre nous avons posé les bases théoriques du calcul numérique modélisant le PZT. Le modèle de base étant donné par l'étude théorique Unidimensionnelle et qui a été appliqué par la méthode numérique dichotomie à partir de ce modèle nous avons calculé les courbes d'hystérésis  $P(E)$ , les courbes de la polarisation rémanente  $P_r$  en fonction de la température, les constantes de permittivité diélectriques relatif en fonction du champ électrique, et les champs électriques coercitif en fonction de la température de l'échantillon.

Nous avons pu obtenir numériquement les courbes d'hystérésis diélectriques, la polarisation rémanente, et les permittivités diélectriques, ainsi que les courbes de champ électrique, et nous avons expliqué ces résultats sur la base d'études théoriques et expérimentales.

# Chapitre IV:

*Les modèles d'hystérésis macroscopiques.*

## **IV.1. Introduction :**

Les céramiques piézoélectriques sont massivement utilisées dans de nombreux actionneurs piézoélectriques. A bas niveau de champ électrique et de contrainte, le comportement de ces actionneurs est décrit par les équations constitutives de la piézoélectricité.

Dans le chapitre précédent nous avons étudié les hypothèses et les modèles microscopiques et dans ce chapitre nous allons exposer les modèles comme : modèle Langevin, modèle d'Ising Spin [49,50], puis nous proposerons un modèle macroscopique plus général, basé également sur des éléments non linéaires, permettant de modéliser les effets d'hystérésis en champ électrique [1,5,46-48]. Les résultats théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux.

## IV.2. Théorie constitutive pour matériaux ferroélectriques :

Dans cette partie nous considérons le développement des équations constitutives qui décrivent le comportement anhystérétique (hystérésis libre) mécanique et diélectrique de certains matériaux ferroélectriques.

Après des développements classiques pour les matériaux d'électrostriction on assume que les relations constitutives sont de la forme [49] :

$$\begin{aligned}\sigma &= Y(e - Q_{33}P^2) \\ E &= -2Q_{33}P\sigma + F(T, P)\end{aligned}\tag{IV.1}$$

Où  $\sigma$  : est l'effort axial,  $e$  est la contrainte longitudinale,  $Y$  est le coefficient élastique a circuit fermé,  $T$  est la température,  $P$  est la polarisation et  $Q_{33}$  le coefficient d'accouplement longitudinal d'électrostriction. Nous notons que ces relations constitutives peuvent être modifiées pour les matériaux piézoélectriques en remplaçant le terme quadratique de polarisation dans la relation mécanique par un terme linéaire.

Nous résumons trois techniques pour modeler la fonction  $F$  qui mesure la dépendance du champ électrique  $E$  à la température et la polarisation. Les trois modèles sont basés sur l'application de la loi de Boltzmann à diverses orientations de dipôle dans le cristal ferroélectrique.

### IV.2.1. Cellules non interaction :

Nous regardons un cristal ferroélectrique comme réseau des cellules où chaque cellule possède un moment dipolaire permanent avec une direction associée. Normalement la cellule a un nombre fini des orientations possibles (huit pour un système quadratique). Si en absence du champ électrique et à la température au-dessus de la température de Curie, l'agitation thermique crée une distribution aléatoire des orientations des moments dipolaires et pour les céramiques on a une polarisation moyenne égale zéro, l'application d'un champ électrique, quelques moments dipolaires à commuter une orientation plus près de la direction du champ électrique, donc la distribution résultante n'est pas aléatoire et une polarisation macroscopique se développe. Nous précisons que des collections de cellules voisines ayant la même forme de polarisation à la structure de domaine du cristal, le degré de commutation augmente avec l'augmentation du champ jusqu'à la polarisation globale saturé par la suite quand toutes les cellules ont de façon optimale orienté leurs moments dipolaires relativement au champ. Pour le développement de cette partie, nous supposons que ces cellules n'interagissent pas l'une sur l'autre et utilisent la mécanique statistique pour dériver trois modèles non-linéaires pour la réponse diélectrique de ce système. Les modèles diffèrent seulement dans les prétentions faites au sujet de l'orientation possible des cellules. Les effets de l'interaction entre cellules sont considérés dans la deuxième partie [49].

Pour un moment dipolaire  $P_0$  dans un champ électrique  $E$ , l'énergie potentielle est donnée par [49,51]:

$$U = -\vec{P}_0 \cdot \vec{E} = -P_0 E \cos \theta \quad (\text{IV.2})$$

Où  $P_0 = |\vec{P}_0|$ ,  $E = |\vec{E}|$  Pour les cellules et les moments dipolaires non interactif, les statistiques classiques de Boltzmann peuvent être utilisées pour exprimer la probabilité des moment dipolaires occupant certains états d'énergie,  $K_B$  est constante de Boltzmann, l'énergie thermique est  $K_B T$  et la probabilité de ce dipôle occupe l'état d'énergie  $U$  est [49,51]:

$$\mu(U) = C e^{-U/K_B T} \quad (\text{IV.3})$$

Où le paramètre  $C$  est choisi pour assurer cette intégration au-dessus de toutes les configuration possibles égale au nombre total des moments  $N$  par unité volumique.

Nous considérons maintenant trois modèles fondés sur des hypothèses différentes au sujet des orientations de moment.

### IV.2.1.1. Modèle Langevin :

Ce modèle impose que le matériel est isotrope et l'orientation des cellules peut être dans n'importe quelle direction, cette situation est équivalente où les moments dipolaires sont libres pour se déplacer dans n'importe quelle direction en application d'un champ électrique [49,51].

Sous la supposition d'un matériel isotrope, le nombre a priori de moments entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est proportionnel au secteur de surface  $2\pi \sin \theta d\theta$  par unité de sphère. Avec la probabilité d'occuper cet état donné par (IV.3), le nombre de moments dans cette configuration est donné par :

$$dN = 2\pi \sin \theta d\theta C e^{P_0 E \cos \theta / K_B T} \quad (\text{IV.4})$$

Pour évaluer C, nous notons que l'intégration de dN au-dessus de toutes les configurations possibles égale au le nombre total de moments N par unité volumique, donc :

$$C = \frac{N}{2\pi \int_0^\pi e^{P_0 E \cos \theta / K_B T} \sin \theta d\theta} \quad (\text{IV.5})$$

$$= \frac{N}{\frac{2\pi K_B T}{P_0 E} \sinh\left(\frac{P_0 E}{K_B T}\right)} \quad (\text{IV.6})$$

Puisque chaque cellule contribue à la polarisation  $P_0 \cos \theta$ , la polarisation totale est :

$$P = 2\pi \int_0^\pi P_0 C e^{P_0 E \cos \theta / K_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (\text{IV.7})$$

$$= r\pi P_0 C \left[ \frac{K_B T}{P_0 E} \cosh\left(\frac{P_0 E}{K_B T}\right) - \left(\frac{K_B T}{P_0 E}\right)^2 \sinh\left(\frac{P_0 E}{K_B T}\right) \right]$$

En utilisant (IV.6) pour éliminer C, nous obtenons la relation de Langevin entre le champ et la polarisation :

$$P = P_0 N \left[ \coth\left(\frac{P_0 E}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{P_0 E} \right] \quad (\text{IV.8})$$

### IV.2.1.2. Modèle de Spin Ising :

C'est un modèle à deux état c'est-à-dire il y a deux orientations possibles pour une cellule : un dans la direction du champ électrique et l'autre dans la direction opposée du champ, est  $N_+$  le nombre de cellules qui ont la même orientation que de champ et  $N_-$  le nombre de cellules dans l'orientation inverse, le nombre de cellules est [49,51]:

$$N = N_+ + N_- \quad (\text{IV.9})$$

L'application de l'équation de Boltzmann est :

$$N_+ = Ce^{-P_0E/K_B T} \quad , \quad N_- = Ce^{P_0E/K_B T} \quad (\text{IV.10})$$

Pour la distribution des cellules dans chaque orientation à (IV.9) et (IV.10) nous obtenons :

$$N = 2C \cosh\left(\frac{P_0E}{K_B T}\right) \quad (\text{IV.11})$$

La polarisation est la somme de contribution de chaque cellule.

$$P = -P_0N_+ + P_0N_- = 2P_0C \sinh\left(\frac{P_0E}{K_B T}\right) \quad (\text{IV.12})$$

L'utilisation de (IV.11) pour éliminer le paramètre C et on obtient le modèle de Spin Ising.

$$\frac{P}{N} = \frac{2P_0C \sinh\left(\frac{P_0E}{K_B T}\right)}{2C \cosh\left(\frac{P_0E}{K_B T}\right)} \quad (\text{IV.13})$$

$$P = P_0N \tanh\left(\frac{P_0E}{K_B T}\right) \quad (\text{IV.14})$$

### IV.2.1.3. Modèle d'orientation Préférée:

Ce modèle suppose qu'une cellule a deux orientations possibles des directions opposées comme le modèle de Spin Ising [49]:

$$\begin{aligned} N^+(\theta) &= C(\theta)e^{P_0E \cos \theta / K_B T} \\ N^-(\theta) &= C(\theta)e^{-P_0E \cos \theta / K_B T} \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

Où  $N^+(\theta)$  et  $N^-(\theta)$  sont le nombre de cellules dans les deux orientations possibles, le total nombre de cellules avec cet axe est :

$$\begin{aligned} N(\theta) &= N^+(\theta) + N^-(\theta) \\ N(\theta) &= 2C(\theta) \cosh(P_0E \cos \theta / K_B T) = \frac{N}{4\pi} \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

Où  $N$  : est tout le nombre des cellules dans la réseau, la polarisation du réseau est alors :

$$\begin{aligned} P &= 2\pi \int_0^\pi [N^+(\theta) - N^-(\theta)] P_0 \cos \theta \sin \theta d\theta \\ P &= \frac{P_0 N}{2} \int_0^\pi \tanh(P_0E \cos \theta / K_B T) \cos \theta \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

En utilisation (IV.14) et (IV.15), nous obtenons:

$$\begin{aligned} P &= \frac{P_0 N}{2} \left\{ \frac{K_B T}{EP_0} \left[ \log(1 + e^{-2EP_0/K_B T}) + \log(1 + e^{2EP_0/K_B T}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{K_B T}{EP_0} \right)^2 \left[ Li(-e^{2EP_0/K_B T}) - Li(-e^{-2EP_0/K_B T}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

Où  $Li$  : représente la fonction de dilogarithm donnée par :

$$Li(Z) = \int_Z^0 \frac{\log(1-x)}{x} dx \quad (\text{IV.19})$$

Le modèle (IV.17) fournit une caractérisation de la relation E-P qui incorpore des attributs des modèles de Langevin et d'Ising Spin.

Les trois modèles sont formulés en termes des paramètres microscopiques tels que  $P_0$  et  $N$ . Nous supposons d'abord que chacun de ces trois modèles a une polarisation saturée commune  $P_S$ . Deuxièmement, nous supposons qu'ils montrent le même constant diélectrique initiale.

$$\varepsilon = \frac{P_S E_0 T}{ET_C} \quad (\text{IV.20})$$

Où  $E_0$  et  $T_C$  sont le champ électrique et la température de Curie respectivement.

Les fonctions diélectriques pour les modèles de Langevin, Ising Spin et d'orientation Préférée sont respectivement donnés par :

$$P = P_s \left[ \coth\left(\frac{3T_C E}{E_0 T}\right) - \frac{E_0 T}{3T_C E} \right] \quad (\text{IV.21})$$

$$P = P_s \tanh\left(\frac{T_C E}{E_0 T}\right) \quad (\text{IV.22})$$

Et

$$P = P_s \left\{ \frac{2E_0 T}{3ET_C} \left[ \log(1 + e^{-3ET_C/E_0 T}) + \log(1 + e^{3ET_C/E_0 T}) \right] \right. \\ \left. + \frac{2}{9} \left( \frac{E_0 T}{ET_C} \right)^2 \left[ \text{Li}(-e^{3ET_C/E_0 T}) - \text{Li}(-e^{-3ET_C/E_0 T}) \right] \right\} \quad (\text{IV.23})$$

## IV.2.2. Interactions de cellules :

Le développement théorique de la sous-section précédente ignore l'interaction mutuelle entre les moments dipolaires des cellules. Ces interactions sont souvent significatives et peuvent mener aux deux transitions de phase du deuxième ordre du type décrit par Devonshire [49]. Pour incorporer dû aux domaines voisins, on considère typiquement le champ local agissant sur la cellule plutôt que de se concentrer seulement sur le champ appliqué  $E$  [49].

### Champ local :

Le champ local agissant sur le domaine. Ce modèle mesure les changements du champ électrique local dû à la polarisation dans le diélectrique environnant par l'approximation du champ intérieur d'une sphère avec une charge extérieure équivalente à la polarisation. Le champ local résultant est [49-51]:

$$E_e = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (\text{IV.24})$$

Où  $\epsilon_0$  : est la constant diélectrique de l'espace libre.

$$E_e = E + \alpha P + P_\sigma \quad (\text{IV.25})$$

Le paramètre  $\alpha$  mesure le degré d'accouplement interdomain tandis que  $P_s$  incorpore des contributions de champ d'un effort  $\sigma$  appliqué, le paramètre  $a$  mesure une forme de la température-dépendance due à l'énergie thermique [49]. Pour la caractérisation matérielle, les paramètres  $P_s$ ,  $\alpha$  et  $a$  sont estimés à partir des relations asymptotiques ou d'un ajustement des moindres carrés [52].

Comme détaillé [49], la polarisation anhystérétique se sature à la valeur  $P_s$  pour les entrées croissantes de champ. En outre la relation (IV.21) ignore l'interaction avec les domaines voisins, donc la polarisation anhystérétique est obtenu par la relation [49,51]:

$$P_{an} = P_s \tanh\left(\frac{E_e}{a}\right) \quad (\text{IV.26})$$

Un deuxième polarisation anhystérétique est obtenu avec la supposition que les dipôles peuvent s'orienter uniformément dans toutes les directions, l'intégration et la graduation pour ce cas : c'est le modèle de Langevin :

$$P_{an} = P_s \left[ \coth\left(\frac{E_e}{a}\right) - \left(\frac{a}{E_e}\right) \right] \quad (\text{IV.27})$$

Comme illustré précédemment, le modèle de Langevin se sature rapidement que le modèle de Spin d'Ising puisque les dipôles ont plus de liberté au sujet des directions dans lesquelles ils peuvent s'orienter. Les deux modèles ont été utilisés pour caractériser le comportement anhystérétique et piézocéramique.

Le deuxième composant du modèle d'hystérésis incorpore l'énergie requise pour traduire et plier des murs des domaines aux inclusions inhérentes au matériel, comme détaillé dedans [49], ceci rapporte respectivement  $P_{irr}$  composant irréversible et  $P_{rev}$  composant réversible à la polarisation, la quantification de l'énergie requise pour détruire les sites de réseau obtenu l'équation différentielle par [49-51]:

$$\frac{dP_{irr}}{dE} = \tilde{\delta} \frac{P_{an} - P_{irr}}{K\delta - \alpha(P_{an} - P_{irr})} \quad (\text{IV.28})$$

Spécification de la polarisation irréversible, le paramètre  $\sigma = \text{sign}(dE)$  assure que l'énergie requise pour détruire les sites de réseau, s'oppose toujours aux changements de polarisation. L'observation physique est que la polarisation change après une inversion dans la direction du champ sont réversibles ce qui motive l'incorporation du paramètre :

$$\tilde{\delta} = \begin{cases} 1, \{dE > 0 \text{ et } P < P_{an}\} \text{ or } \{dE < 0 \text{ et } P > P_{an}\} \\ 0, \text{ autrement} \end{cases} \quad (\text{IV.29})$$

Finalement, le paramètre  $K$ , qui mesure l'énergie moyenne requise pour réorienter les domaines, rapproché asymptotiquement par le champ coercitif  $E_C$  dans les matériaux doux.

Le deuxième composant de la polarisation est la polarisation réversible qui modélisé les effets du recourbement du mur du domaine. A la première approximation, ceci est modèle par la relation :

$$P_{rev} = c(P_{an} - P_{irr}) \quad (\text{IV.30})$$

Où  $c$  : est un paramètre qui doit être estimé pour l'application spécifique.

La polarisation totale est alors donnée par :

$$P = P_{rev} + P_{irr} \quad (\text{IV.31})$$

Le modèle dépendant du temps à partir d'entrée le champ  $E(t)$  et il donne la polarisation  $P(t)$  est résumé par les relations suivantes [49,51]:

$$E_e(t) = E(t) + \alpha P_{irr}(t) \quad (\text{IV.32})$$

$$P_{an}(t) = P_S \left[ \coth\left(\frac{E_e(t)}{a}\right) - \left(\frac{a}{E_e(t)}\right) \right] \quad (\text{IV.33})$$

$$P_{an}(t) = P_S \tanh\left(\frac{E_e(t)}{a}\right) \quad (\text{IV.34})$$

$$\frac{dP_{irr}(t)}{dt} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{\tilde{\delta}[P_{an}(t) - P_{irr}(t)]}{K\delta - \alpha[P_{an}(t) - P_{irr}(t)]}$$

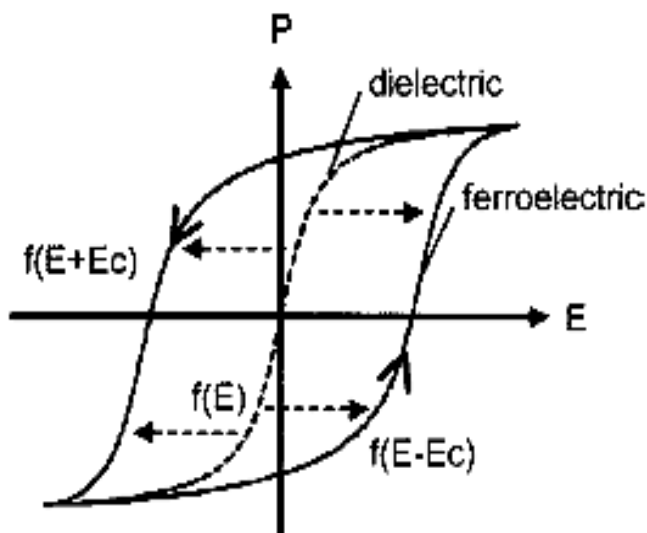
$$P_{rev}(t) = c[P_{an}(t) - P_{irr}(t)] \quad (\text{IV.35})$$

$$P(t) = P_{rev}(t) + P_{irr}(t)$$

La relation de modèle de Langevin est (IV.32), et le modèle d'Ising spin est (IV.33).

### IV.3. Modélisation de l'hystérésis par un élément non linéaire type «frottement sec» :

L'hystérésis de la figure (IV.1), caractéristique du comportement d'un matériau ferroélectrique (trait plein), peut être obtenu à partir du comportement d'un matériau diélectrique pur (trait pointillé). Par diélectrique pur, on entend un matériau dont la polarisation  $P$  est une fonction parfaitement réversible (et donc non-hystérétique) du champ électrique  $E$  [1,5].



**Figure IV.1:** Différence entre un comportement réversible d'un diélectrique et d'un ferroélectrique [1,5].

On obtient le cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique pur par simple translation de la courbe représentant le comportement du diélectrique. Cependant cette translation dépend du signe de la variation temporelle de  $P$  [1,5,48].

$$\text{Si } \frac{dP}{dt} > 0 \quad \text{alors} \quad P = f(E - E_C) \quad (\text{IV.36})$$

$$\text{Si } \frac{dP}{dt} < 0 \quad \text{alors} \quad P = f(E + E_C) \quad (\text{IV.37})$$

Où  $E_C$  représente le champ coercitif.

Le diélectrique parfait est décrit d'après Guyomar et al [46].

$$f(E) = \sigma \cdot \tan^{-1}\left(\frac{E}{\gamma}\right) \quad (\text{IV.38})$$

La fonction 'tangente' permet de traduire la saturation aux forts champs électriques, mais on peut prendre n'importe quelle fonction qui se sature à l'infini et qui passe par  $P = 0$  pour  $E = 0$ , et qui est de plus impaire et monotone croissante [1,5,46,48].

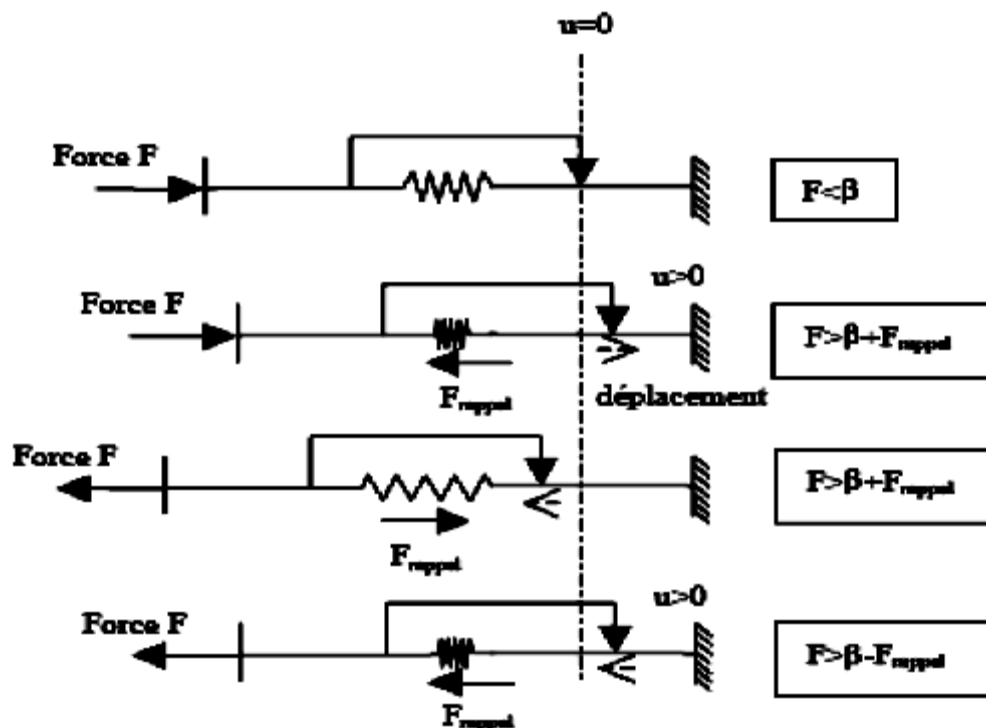
On peut aussi exprimer le comportement ferroélectrique avec l'équation suivante :

$$E = E_c \cdot \sin g\left(\frac{dP}{dt}\right) + \gamma \tan\left(\frac{P}{\sigma}\right) \quad (\text{IV.39})$$

La comparaison entre  $f(E)$  et la courbe anhytérétique du matériau ferroélectrique permet d'obtenir les coefficients  $(\sigma, \gamma)$ . Cette équation est très similaire à l'équation mécanique d'un frottement sec en parallèle avec un ressort de rappel figure (IV.2) l'analogie suivante  $E = F$  (force) et  $P = u$  (déplacement), et permet de définir un cycle élémentaire caractérisé par la polarisation de saturation  $P_s$ , la polarisation rémanente  $P_r$ , et le champ coercitif  $E_c$  si les paramètres  $\sigma$  et  $\gamma$  sont définis comme étant :

$$\sigma = \frac{2P_s}{\pi} \quad (\text{IV.40})$$

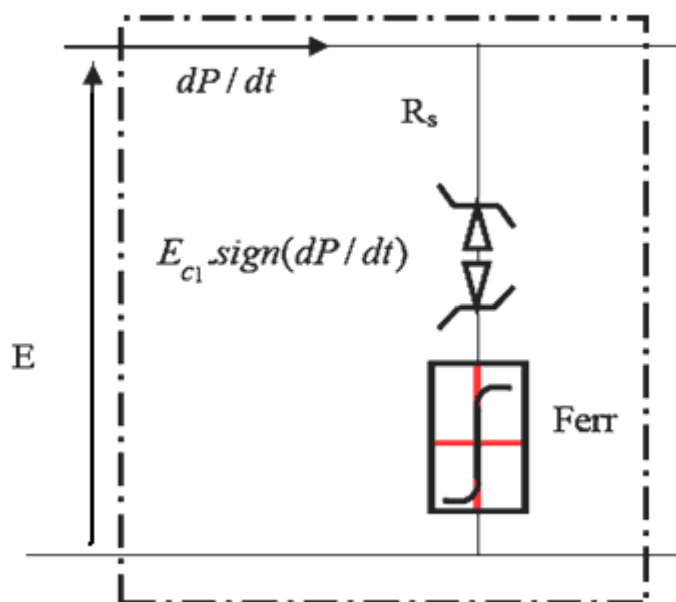
$$\gamma = \frac{E_c}{\tan\left(\frac{\pi \cdot P_r}{2 \cdot P_s}\right)} \quad (\text{IV.41})$$



FigureIV.2: Schéma de principe du frottement sec [1].

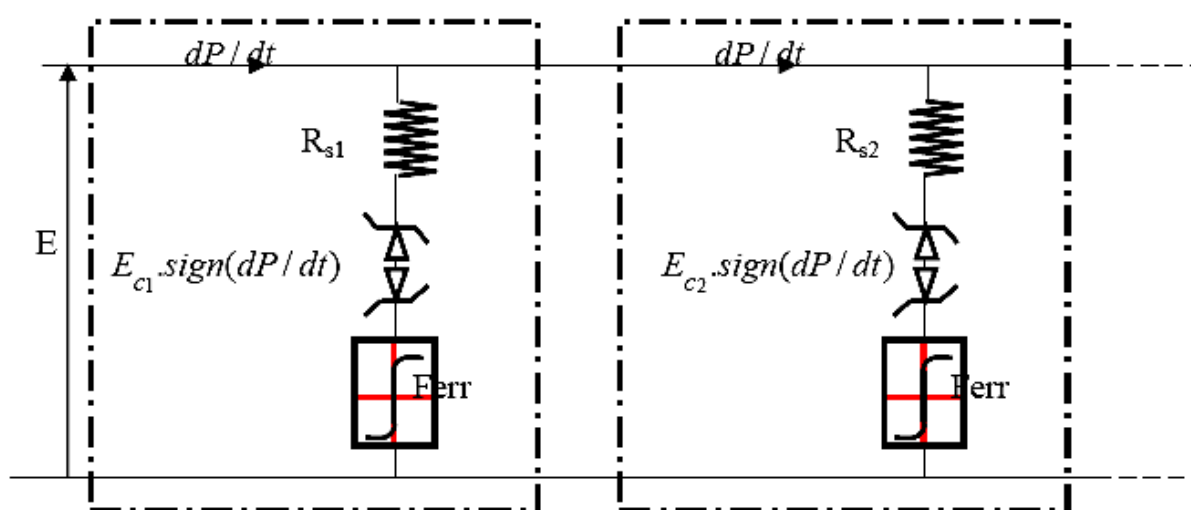
Tant que la force  $F$  appliquée est insuffisante, l'objet ne se déplace pas. Dès qu'on dépasse la force critique, l'objet se met en mouvement ( $u \neq 0$ ) en comprimant le ressort de rappel. Si on ôte alors la force incidente, l'objet s'immobilise dans une position différente de la position initiale. Il reviendra en arrière lorsqu'on appliquera une force qui, ajoutée à la force de rappel ( $F_{\text{rappel}}$ ) du ressort supérieure à la force critique.

On notera que le champ coercitif joue le même rôle que la force de frottement sec. Le circuit équivalent de la structure est un élément non linéaire représentant le comportement du diélectrique pur, en série avec deux diodes Zener tête-bêche. La représentation schématique de cet élément est donnée par la figureIV.3 [1,5,46,48] :



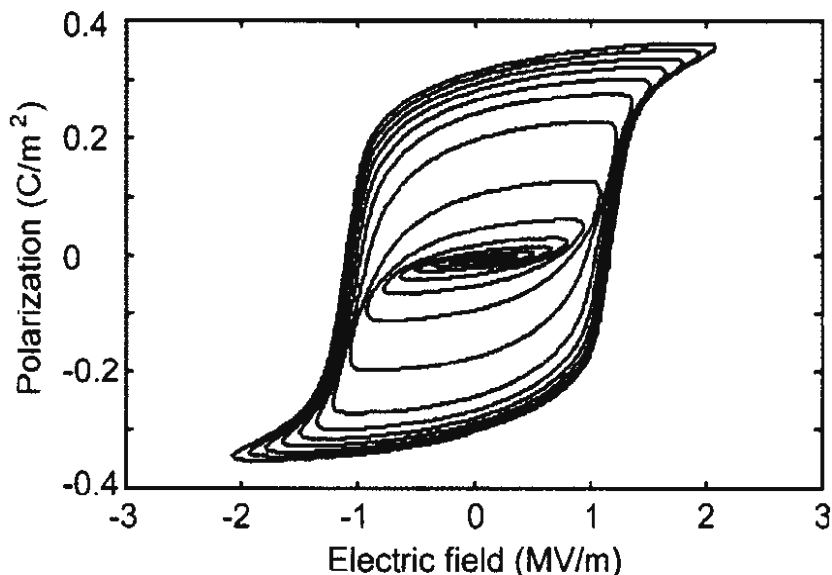
FigureIV.3: Le schéma électrique équivalent de l'élément de base.

En partant de l'état  $P=0$  et en appliquant un champ croissant la polarisation reste nulle jusqu'à ce que le champ dépasse la valeur critique  $E_C$ . Or, expérimentalement, on observe qu'une polarisation rémanente peut être obtenue pour des champs très inférieurs au champ coercitif principal  $E_C$ . Dans ce cas on ne peut plus considérer un seul champ critique ( $E_C$ ) mais une distribution de champ coercitif. Ce spectre de  $E_C$  traduit la polarisation partielle à bas niveau, ce qui amène à une structure de type comme le montre la figure IV.4 [48].



FigureIV.4 : Structure schématique de modèle sans courant de conduction ajouté [48]

Les résultats expérimentaux et simulés de la figure (IV.5) [1,5] montre que le modèle est capable de simuler des cycles d'hystérésis aussi bien pour des petits champs électriques que pour de forts champs.



**Figure IV.5 :** Boucle d'hystérésis avec l'augmentation de champ électrique [1,5].

Des pertes visqueuses sont ajoutées en série du couple de diodes, ferroélectrique permettent d'introduire les effets de fréquence dans le modèle.  $E_{C_i}$  représente les champs coercitifs.

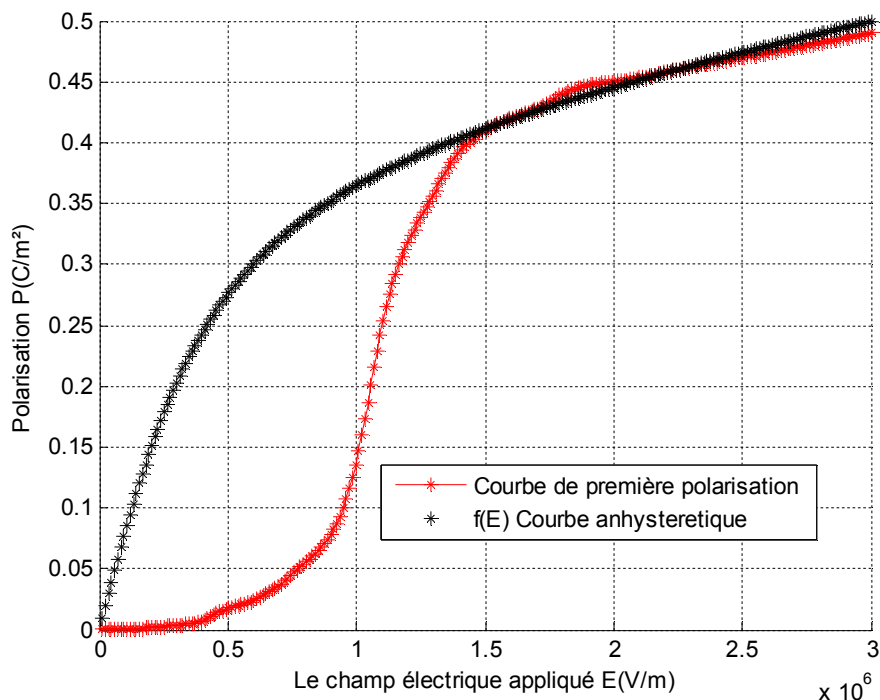
L'équation globale du modèle devient :

$$\sum_i \alpha_i f \left( \left( E - \frac{R_{S_i} \cdot S}{e} \cdot \frac{dP}{dt} \right) - E_{C_i} \cdot \text{sign} \left( \frac{dP}{dt} \right) \right) = P = \sum_i P_i \quad (\text{IV.42})$$

Avec  $\alpha_i$  est la distribution des cycles élémentaires (chaque cycle est caractérisé par son propre champ coercitif),  $S$  et  $e$  sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

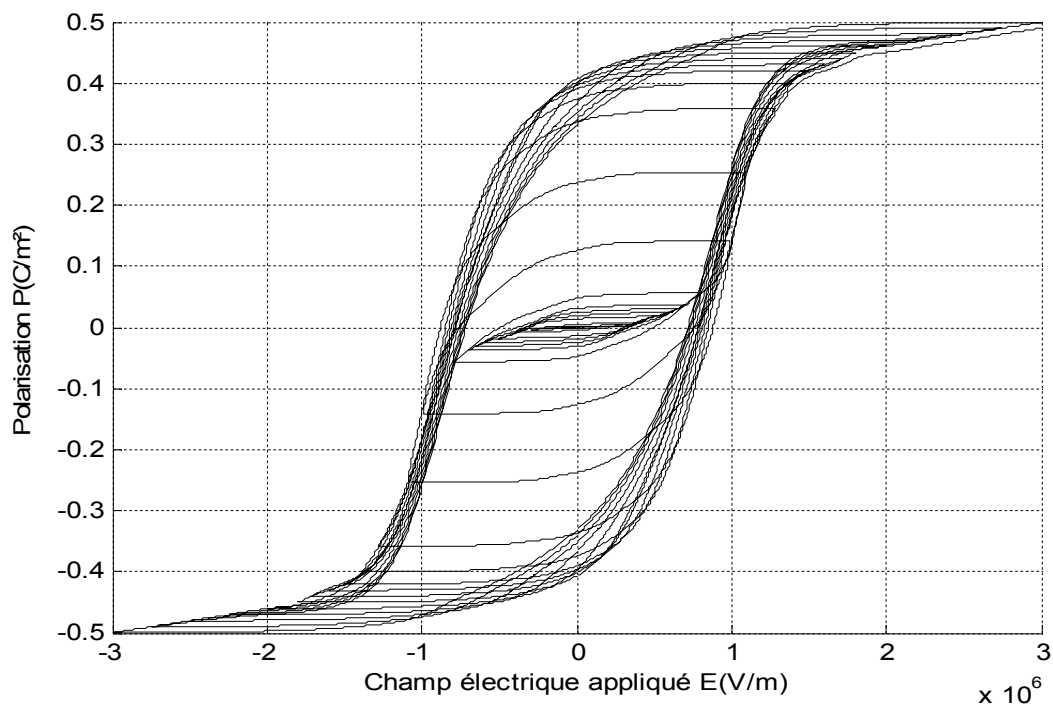
$\alpha_i$  : est calculé par la déconvolution de la courbe de la première polarisation et la fonction de l'élément de base  $f^{-1}(P)$  figure (IV.6).

$f^{-1}(P)$  : est la courbe de diélectrique pur (ou la courbe anhystérétique).

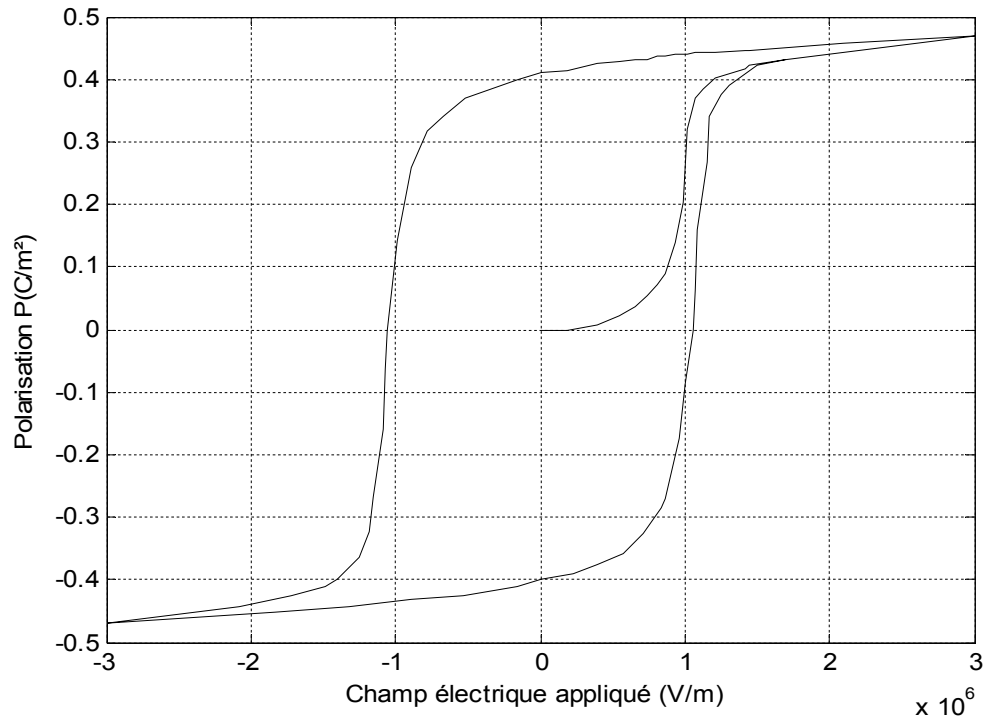


**Figure IV.6 :** Courbe de première polarisation et la courbe d'anhystérétique.

Le circuit global du modèle est présenté dans la figure (IV.4), la figure (IV.7) montre le résultat de simulation obtenu par ce modèle.



**Figure IV.7 :** La courbe simulation de la polarisation en fonction du champ appliqué  $E=3\text{KV/mm}$ .



**FigureIV.8** : La courbe expérimentale de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué  $E=3KV/mm$  [47].

La comparaison entre les résultats de simulation et expérimentaux montrent la validité de ce modèle.

#### **IV.4. Conclusion :**

Les trois premiers modèles macroscopiques, modèle de Langevin, modèle Spin Ising et modèle d'orientation Préférée présentés dans ce chapitre permettent de décrire partiellement le comportement des céramiques ferroélectriques.

Ces modèles nous donnent les caractérisations de l'énergie requise et la translation des murs des domaines des réseaux et par conséquent du matériau. Le développement des modèles est déterminés par les relations constitutives appropriées qui caractérisent la courbe anhystérétique  $P(E)$ . Le composant important des ces modèles anhystérétique est l'inclusion des interactions dues aux domaines voisins par une approximation moyenne du champ, mais ils ne peuvent pas simuler le comportement de la polarisation en fonction du champ coercitif.

Le quatrième modèle présenté dans ce chapitre est un modèle macroscopique basé sur le principe de frottement sec : présenté par un circuit qui contient une diode Zener tête-bêche, un élément ferroélectrique et une résistance. Le modèle simule avec une grande précision les cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ appliqué.

## Conclusion générale:

L'ensemble des travaux présentés a été axé sur l'étude et la simulation des phénomènes diélectriques dans les matériaux ferroélectriques PZT de formule  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

Dans le premier chapitre, nous avons procédé à l'étude bibliographique du PZT. Cette étude comprend la structure, les différentes formes de la phase cristalline du PZT. En plus nous avons étudié théoriquement et expérimentalement le comportement diélectrique du PZT à travers les différentes publications, puis la comparaison du PZT avec différents matériaux ferroélectriques, piézoélectrique, et pyroélectriques. Comparaison qui comprend la structure et les caractéristiques.

Nous avons poursuivi cette étude dans le chapitre II et on a modéliser les caractéristiques diélectriques de ce matériau par des modèles existants (modèle de Langevin, modèle de Broadhurst et al, Théorie de Landau, modèle Unidimensionnelle), nous présenterons les résultats de ses modèles, et on remarque que le modèle Unidimensionnelle, c'est le plus réaliste à partir de ce modèle nous étudions les caractéristiques de PZT.

Au troisième chapitre nous avons introduit les bases théoriques des modèles utilisés pour l'étude numérique du  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  la phase quadratique en particulier, avec les résultats obtenus et leur discussion étant exposés dans ce chapitre.

Le but de cette étude est en effet la comparaison des résultats obtenus sous certaines considérations avec les résultats expérimentaux.

Enfin nous notons les bons résultats donnés par le modèle utilisé sur le  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  phase quadratique, comparativement avec les résultats expérimentaux.

Les trois premiers modèles, modèle de Langevin, modèle Spin Ising et modèle d'orientation Préférée présentés dans ce chapitre permettent de décrire partiellement le comportement des céramiques ferroélectriques. Mais ils ne permettent pas de décrire le cycle d'hystérésis au voisinage du champ coercitif. Ce qui nous a obligé à utiliser un modèle macroscopique basé sur le principe du frottement sec et sur des circuits électriques équivalents

composés des éléments de type (diode, ferroélectrique, résistance). Ce modèle simule avec une grande précision les cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ appliqué,

## -Références bibliographiques.

- [1]-**Eric Boucher**; Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.13 Décembre 2002
- [2]-**Abdelmadjid Benayad**, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application. Thèse doct. Année 2005.
- [3]-**H.A.Benyagoub**, Etude et simulation numérique du modèle Six états de la phase  $\beta$  du PVDF. Comparaison avec le modèle des rotations libres. Thèse magistère. ENS Kouba-Alger.
- [4]-**R. Belouadah**, Thèse de magistère, ENS Kouba-Alger 2002.
- [5]-**Gaël Sebald**, Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation. Thèse doct. 20 Septembre 2004
- [6]-**Charles Kittel**, physique de l'état solide 5<sup>e</sup> édition p399 ch : diélectrique et ferroélectriques.
- [7]-**Benoit Guifard**, Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct .01October 1999.
- [8]-**Abdelhedi Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $MSnO_3-NaNbO_3$  (M = Ba, Ca), Thèse doct.5 Mars 2005.
- [9]-**Boulila Mohamed**, Modélisation d'une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique. Thèse de Magistère .2006-2007.
- [10]-**F.Michron**, ferroélectrique, Technique de l'ingénieur E1870.
- [11]-**L. B. Kong, J. Ma**, PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. Materials Letters 51Ž2001.95–100
- [12]-**Lam Kwok Ho**, Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application. Thesis doct. August 2005.
- [13]-**Matteo Bullo**, Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive. , thèse doct.2005.
- [14]-**Zahira Ghalmi**, Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace, Mars 2006.
- [15]-**Cristiano A. Guaranya, Eudes B. Araujo, Paulo R. J. Silvab, Henrique Saitovitchb**, Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited. Science Direct Physica ,2006.

16- عقيل عزيز داخل , مقدمة في فيزياء الجسم الصلب – الجزء الثالث - . ديوان المطبوعات الجامعية – الجزائر-

- [17]-**Carma, Rapport**, Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Centre D'animation Régional en matériaux avances. Octobre 1999.
- [18]-**Diouma Kobor**, Synthèse Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques Type PZN-PT par la méthode de Flux .Thèse doct. 15 décembre 2005.
- [19]-**Pr. Welter**, Matériaux Diélectriques, Master Matériaux, Institut le bel.
- [20]-**F. Giroud**, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doc 2002.
- [21]-**William Summer Oates**, Fracture of ferroelectric materials; A Thesis presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology July, 2004.
- [22]-**Masahiko Tamura, Sumio Hagiwara, Susumu Matsu moto and Nobuyuki ono**, Some aspects of piezoelectricity and pyroelectricity in uniaxially stretched poly (vinylidene fluoride). Journal of appl.Phys.Vol.48, N°2, Februry 1977.
- [23]-**Q. M Zhang, Wenwngao, H, wang and L.E.Cross**, Characterization of the performance of 1-3 type piezocomposites for low-frequency applications. J.Appl.Phys.73 (3), 1 February 1993.pp1403-1409.
- [24]-**Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang**, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, pp. 2633± 2639, 1999.
- [25]-**L. B. Kong a, J. Maa, H. T. Huang a, W. Zhu b, O. K. Tanb**, Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process. Materials Letters 50(2005).129–133
- [26]-**Thomas Schneider**, Élaboration étude et analyse par spectroscopie m-lines de guide d'onde composites multicouches .Thèse doct Année 2006.
- [27]- **H. Brunckova L'Medvecky, J. Brianc in, K. Saksl**, Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol–gel process on the stoichiometry of PZT powders. Ceramics International 30 (2004) 453–460.
- [28]-**Kazuyuki Kakegawa, Tamami Kato, Yoshinori Sasaki**, Homogenization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> by use of molten phase. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1599-1602
- [29]- Rapport. Les Céramiques techniques en RHONE-ALPES. Avril 2002.
- [30]-**Emmanuel DEFAY**, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes. Thèse doct. 9 Novembre 1999.
- [31]-**Syh-Yuh Cheng, Shen-Li Fu and Chung-Chuang Wei**, Low-temperature Sintering of PZT Ceramics, Ceramics International 13 (1987) 223-231.

- [32]-**B. Sahoo, V. A. Jaleel, P. K. Panda**, Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators. 6 September 2005.
- [33]-**X. B. Chen, C.H.Li, Y. Ding, Z. F. Zhang, H. M. Shen, J. S. Zhu, and Y. N. Wang**, Dielectric relaxation and internal friction related to the mobility of domain wall in PZT ferroelectrics. March 2, 2000.
- [34]-**Wanwilai Chaisan, Rattikorn Yimnirun , Supon Ananta , David P. Cannb**, Phase development and dielectric properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics.
- [35]-**R. Tipakontitikul, S. Ananta, R. Yimnirun**, Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate–lead zirconate titanate system. *Current Applied Physics* 6 (2006) 307–311
- [36]-**Norbert NOURY**, Du signal à l'information: le capteur intelligent Exemples industriels et en médecine. 12 avril 2002.
- [37]-**M. G. Broabhurst, G. T. Davis, and J. E. Mckinny, R.E- Collins**, Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. *J. Appl. Phys.* 49(10) October 1978.
- [38]-**J.F Scott**, Soft-mode spectroscopy: experimental studies of structural phase transitions. *Reviews of modern physics*, vol. 46. N°1 JANUARY 1974.
- [39]-**Roland Briot**, Thèse: caractérisation Des matériaux piézo-électriques modélisation Des pertes aux joints De grains et aux parois de Domaines. 14 mars 1991.
- [40]-**Partouche Elie**, Thèse: Etude et réalisation d'un capteur de pression et d'accélération utilisant un polymère piézo-électrique (PVDF), 12 mars 1991.
- [41]-**I. Chtcherbatski**, Analyse numérique cours et problèmes. TEC-614. TM-010.
- [42]-**M. Boumahrat, A. Gourdin**, Méthodes numériques appliquées (avec nombreux problèmes résolus en fortran IV)
- [43]-**B. Noheda, J. A. Gonzalo**, The monoclinic phase in PZT: New light on morphotropic phase boundaries.
- [44]-**T.M. Kamel, F.X.N.M. Kools, G. de With**, Poling of soft piezoceramic PZT. 9 October 2006.
- [45]-**D. Bolten, U. Bottger, R. Waser**, Reversible and irreversible piezoelectric and ferroelectric response in ferroelectric ceramics and thin films. 27 April 2003.
- [46]-**B. Ducharne, D. Guyomar, G. Sébald**, Low frequency modeling of hysteresis behaviour and dielectric permittivity in ferroelectric ceramics under electric field. 5 January 2007.
- [47]-**G. Sebald, E. Boucher, D.Guyomar**, A model based on dry friction for modeling hysteresis in ferroelectric materials. 18 May 2004.
- [48]- **R. Belouadah**, Automatisation du banc de polarisation des films PVDF et caractérisation du matériau obtenu. Thèse doct. 16 Septembre 2009.

- [49]-**R. C. Smith, G. L. Hom**, A domain wall theory for ferroelectric hysteresis. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 10 mars 1999, pp. 195-213.
- [50]-**R. C. Smith, Z. Ounaies**, A model for asymmetric hysteresis in piezoceramic materials. January 2000.
- [51]-**R. C. Smith, Z. Ounaies, R. Wieman**, A model for rate-dependent hysteresis in piezoceramic materials operating at low frequencies. September 2001.
- [52]-**R. C. Smith, Z. Ounaies**, A domain wall model for hysteresis in piezoelectric materials, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 11 January 2000, pp. 62-79.
- [53] -**M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney and R. E. Collins**, Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. October 1978, J.Appl.Phys Vol.49(10), pp 4992-4997.
- [54]-**W. Chen, and C.S. Lynch**, A Model for Simulating Polarization Switching and AF-F Phase Changes in Ferroelectric Ceramics. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 1998. Vol. 9 pp427–431.

## Résumé :

L'objectif principal de ce travail est l'étude des phénomènes diélectriques dans les matériaux ferroélectriques et d'une façon particulière dans les céramique de type PZT (solution solide de Zircono-Titanate de Plomb) de formule générale  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ , et par la suite recherche des méthodes mathématiques pour calculer la en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué c-à-d le cycle d'hystérésis, et quand on obtient l'expression de la polarisation c'est à partir de la courbe la plus adaptée avec les courbes expérimentaux qu'on cherche les différents paramètres diélectriques comme la courbe de la courbe de la polarisation rémanente et la courbe du champ coercitif en fonction de la température, la courbe de la permittivité relative en fonction de l'intensité champ électrique appliqué.

Dans la première partie on a abordé les différents modèles existants qui étudient la polarisation comme le modèle de Langevin, le modèle Pseudospin ou Unidimensionnel, le modèle Broadhurst et al, et la théorie de Landau. On a présenté les résultats de ces modèles en détail et on a remarqué que le modèle unidimensionnel est le plus proche de la réalité microscopique de la céramique PZT qui est l'objet de notre étude. Dans ce modèle la polarisation prend la forme suivante :  $P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right)$ , et pour obtenir la courbe de la courbe de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué il faut résoudre l'équation de la forme  $P=f(P,E_a)$ , pour cela on a utilisé la méthode de dichotomie pour sa convergence.

Dans la seconde partie on a utilisé la méthode citée ci-dessus et on a pu obtenir le cycle d'hystérésis et les différents paramètres diélectriques, un bon accord est généralement constaté entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Dans la troisième partie, les modèles microscopiques ne permettent pas de décrire et de suivre le cycle d'hystérésis au voisinage du champ coercitif. Ce qui nous a obligé à développer un modèle macroscopique, basé sur le principe de frottement sec et sur les éléments type (diode, élément ferroélectrique, résistance), ce modèle simule avec une grande précision les cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

**Mots-clés :** Diélectrique, Ferroélectrique, PZT, Polarisation, Cycle d'hystérésis.

## Abstract:

The purpose of this work is to study the dielectric phenomena in the ferroelectric materials and in special case the ceramic include to this type as PZT material and its chemical formula  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ . Then to search about mathematic methods to account polarization as a function of the applied electric field which means hysteresis loop as in these materials, that we don't find any theoretic study which reach its results. In the conuection of the expression polarization, this gives correspondent loop more than experimental loops; we search about it on the different effects dielectric as remnant polarization loop as a function of temperature, the relative permittivity curve as a function the applied electric field, the coercive field curve as function of temperature.

In the first stage we treat by due to study these models which examine the polarization as Langevin model, Unidimensionnle model, Broqdhurst et al, Landau theorize, is present the models microscopic with analysis the results which obtains material PZT by the models for corollary the preferred model and works it for allowance. This model which present to study maximal polarization by the following formula  $P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right)$ . We use the dichotomy method's for obtaining the hysteresis cycle P(E).

In the second stage we use the previous method and we are able to get hysteresis loop and the various coefficients effects which are named up which we find them move near experimental results which have.

The microscopic models do not make it possible to describe and follow the hysteretic loop in the vicinity of the coactive force. What obliged us to develop a macroscopic model, based on the principle of solid friction and the elements standard (ferroelectric diode, element and resistance), this model simulates with a high degree of accuracy the hysteretic loops of polarization in function one of the electric field applied.

**Key words :** Dielectric, Ferroelectric, PZT, Polarization, hysteretic loop.

## الخلاصة:

الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة ظواهر العزل في المواد الكهروحريرية و بصفة خاصة في السيراميك و من ثم البحث عن طرق رياضية  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ذو الصيغة الكيميائية PZT المنتمية لهذا الصنف مثل مادة لحساب الاستقطاب بدلالة شدة الحقل الكهربائي المطبق الذي يعني منحنى التشنج في مثل هذه المواد، والذي لم نجد أي دراسة نظرية توصلت لإيجاده. وعند التوصل لعبارة الاستقطاب التي تعطي المنحنى المتوافق أكثر مع المنحنيات التجريبية، نبحت استنادا عليها على عوامل العزل المختلفة مثل منحنى الاستقطاب التلقائي بدلالة درجة الحرارة، منحنى النفاذية النسبية بدلالة شدة الحقل الكهربائي المطبق، منحنى الحقل القسري بدلالة درجة الحرارة.

(، النموذج Langevin في المرحلة الأولى تطرقنا بدراسة وافية لأهم النماذج التي تدرس الاستقطاب مثل نموذج لانجفين ) (، نظرية Broadhurst et al.)، نموذج برود رست (Unidimensionnelle ou pseudospin) الأحادي البعد (، Landau) و قدمنا نتائج هذه النماذج بالتفصيل و لاحظنا أن النموذج الأحادي البعد (Landau) التي هي محور دراستنا. هذا النموذج الذي قام (PZT)، هو الأقرب للحقيقة المجهرية لمادة السيراميك pseudospin ، و رأينا  $P = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu(E_a + \beta P)}{K_B T}\right)$  بالدراسة الوافية لحد الاستقطاب الأعظمي في العبارة الإجمالية التي تأخذ الشكل  $P = f(P, E_a)$  أنه للحصول على منحنى الاستقطاب بدلالة شدة الحقل الكهربائي المطبق يجب حل معادلة من الشكل فاستعملنا لهذا الغرض طريقة التصنيف التكرارية المضمونة التقارب.

و في المرحلة الثانية استعملنا الطريقة المذكورة سابقا و تمكنا من الحصول على منحنى التشنج و على مختلف عوامل العزل المذكورة أعلاه والتي وجدناها متقاربة كثيرا مع النتائج التجريبية التي هي بحورتنا. و في المرحلة الثالثة لم نتمكن باستعمال النماذج الميكروسكوبية من رسم منحنى التشنج بجوار الحقل القسري. هذا الأمر أدى بنا إلى العمل على دراسة نموذج ماكروسكوبي المعتمد على مبدأ الاحتكاك الجاف و بواسطة عناصر من الطبيعة ( صمام ثنائي، عنصر يعطي تصرف العازل الصرف و مقاومة ). مطابقة نتائج المحاكاة بالنتائج التجريبية بينت أن النموذج يحاكي بدقة كبيرة منحنى التشنج للاستقطاب بدلالة الحقل الكهربائي المطبق.

إن مختلف البرامج المنجزة في هذه الدراسة تمت على برمجيات *MATLAB* لسرعتها في الحساب الرقمي و احتوائه على توابع مسبقا تنقص من عدد البرامج التي يجب القيام بها، و كذا لتمكنها من إنجاز المنحنيات البيانية دون اللجوء إلى برنامج آخر مما ينقص من الجهد و الوقت اللازمين لأداء عملية معينة.