

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la recherche Scientifique

Ecole normale supérieure
Département de physique

Thèse

Présentée par

BENYAGOUB Hicham Ameer

Pour l'obtention du grade de
Magistère en **PHYSIQUE APPLIQUEE**
Option :Electronique

Thème

**ETUDE ET SIMULATION NUMERIQUE DU MODELE A
SIX ETATS DE LA PHASE β DU PVDF .COMPARAISON
AVEC LE MODELE DES ROTATIONS LIBRES**

Soutenu le 21/09/02 devant la commission d'examen composée de :

MM.

D. KENDIL

Maître de conférences à l'ENS

Président

M. HOUARI

Chargé de cours à l'ENS

Examineur

K. DJELLABI

M.C. à l'Université Ferhat Abbas (Sétif)

Examineur

K. CHEGROUNE

Chargé de cours à l'ENS

Examineur

S. ABAIDIA

M.C. à l'Université de Boumerdes

Invité

M. SAIDI

C. C. à l'Université de Boumerdes

Invité

E. BOUSBIAT

Maître de conférences à l'ENS

Rapporteur

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DU DIFLUORURE DE PLYVINYLIDENE	3
--	----------

I-I-INTRODUCTION	4
I-I-1-Modèle pseudospin	5
I-I-2-Coefficient piézo-électrique	7
I-I-3-Coefficient pyroélectrique	7
I-I-4-Définitions	8
I-II-STRUCTURE MICROSCOPIQUE DU PVDF	9
I-II-1-Structure cristalline	11
I-III-LES DONNEES EXPERIMENTALES	15
I-III-1-Les hystérésis diélectriques	15
I-III-2-Etude par diffraction des RX	23
I-III-3-Etude par spectroscopie IR	24
I-III-4-Relaxation piézo-électrique	26
I-IV-ETUDES THEORIQUES ET MODELISATIONS	28
I-IV-1-Modèle théorique de BROADHURST et al.	28
I-IV-2-Simulation des courbes diélectriques	31
I-V-CONCLUSION	35

CHAPITRE II

COMPARAISON DU PVDF AVEC D'AUTRES MATERIAUX... ..	36
--	-----------

II-I-INTRODUCTION	37
II-II-LES MATERIAUX ETUDIES	38
II-II-1-Les copolymères P(VDF-TFE)	38
II-II-2-Les céramiques PZT	43
II-II-3-Les cristaux pyroélectriques	48
II-III-COMPARAISON AVEC LE PVDF	51
II-IV-CONCLUSION	53

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE ET PRINCIPE SIMULATOIRE	54
--	-----------

III-I-INTRODUCTION	55
III-II-POLARISATION DU PVDF	56
III-II-1-Diélectrique sous un champ extérieur	56

III-II-2-Modèle de BROADHURST et al.	58
III-II-3-Modèle à six états	61
III-II-4-La susceptibilité diélectrique	63
III-II-5-Le courant électrique	64
III-II-6-La polarisation rémanente	65
III-II-7-Les coefficients pyroélectriques	66
III-II-8-Les coefficients piézo-électriques	66
III-II-9-Le spectre d'absorption IR	68
III-III-SIMULATION NUMERIQUE DU TYPE MONTE-CARLO	69
III-IV-CONCLUSION	74
 CHAPITRE IV 	
RESULTATS ET COMPARAISON	75
IV-I-INTRODUCTION	76
IV-II-DETERMINATION DU PRODUIT $\tau \cdot f_{HT} \cdot f_{\beta}$	77
IV-III-COMPARAISON ENTRE LE MODELE DE ROTATIONS LIBRES ET LE MODELE A SIX ETATS	82
IV-III-1-Les hystérésis diélectriques	82
IV-III-2-Les courbes $P_r(T)$	86
IV-III-3-Conclusion	88
IV-III-4-Susceptibilité diélectrique et densité de courant	88
IV-III-5-Coefficients piézo-électriques	90
IV-III-6-Coefficients pyroélectriques	92
IV-III-7-Spectre d'absorption IR	93
IV-IV-SIMULATION NUMERIQUE DU TYPE MONTE-CARLO	96
IV-IV-1-Modèle à deux états	96
IV-IV-1-Modèle à six états	98
IV-V-CONCLUSION	100
CONCLUSION GENERALE	101
ANNEXES	104
BIBLIOGRAPHIE	117

ملخص

الهدف الأول من هذه الدراسة هو تحديد الخصائص الكهربائية ، الكهروحرارية والكهروضغطية، للتعرف فيما بعد على البنية الداخلية لمتعدد ألفيني ليدين فليوريد في الطور β وذلك باستعمال طريقة التحاكي الرقمي. بالفعل فإن مقارنة النتائج المحصل عليها باستعمال بعض الفرضيات مع النتائج التجريبية، ستسمح لنا بالحكم على هذه الفرضيات من ناحية الشكل و المضمون.

النتائج الجيدة التي أعطاها لنا نموذج الست مواضع (MODELE A SIX ETATS) تؤدي بنا إلى القول أن ثنائيات القطب في حالة الانقلاب سوف تقوم بعدة دورات بزاوية 60° داخل الخلية الأولية ذات التناظر الأرتورمي، ولا تقوم بدورة واحدة من 180° ؛ تبعاً لهذا النموذج تمكنا من حساب المعاملات الكهروضغطية و الكهروحرارية لمتعدد ألفيني ليدين فليوريد β . كما تمكنا من حساب القيم المتوسطة $\langle \cos^2 \theta \rangle$ و $\langle \sin^2 \theta \rangle$ و التي تعطينا شكل شدة المستويات الطيفية في مجال الأشعة تحت الحمراء، و في نفس الوقت تعلمنا عن اتجاه ثنائيات القطب داخل الطور β لمتعدد ألفيني ليدين فليوريد .

يجب أن نحدد أن هذه النتائج المحصل عليها كانت في حالة انعدام الكثافة الشحنة الحرة، و هذا يعني أن استقطاب المتعدد ألفيني ليدين فليوريد β ناتج بصفة كاملة عن استدارة ثنائيات القطب. هذه النتيجة تتوافق مع عدة دراسات نظرية وتجريبية.

النقطة الثالثة المهمة التي نستخلصها من هذه النتائج، تعطينا لنا عن طريق التحاكي الرقمي، الذي يأخذ بعين الاعتبار طاقة التفاعل لقوى الترتيب و عزم الفتل داخل السلاسل البوليمرية. هذه الطريقة تعطينا قيمة تقريبية للتفاعلات المذكورة بدراسة تأثير الوسيط $U_0/k_B T$ على منحنيات التشنج للمادة المدروسة.

يكتسي الفصل الثاني من هذه المذكرة أهمية خاصة، بحيث يسمح لنا بتحديد مكانة المتعدد ألفيني ليدين فليوريد ضمن المواد الكهروضغطية والكهروحرارية و مجالات استعماله، كما يسمح لنا بمقارنة ميزاته الخاصة مع المواد الأكثر استعمالاً حالياً. القيم الكبيرة للمعاملات الكهروضغطية والكهروحرارية لمتعدد ألفيني ليدين فليوريد β تعود إلى ارتفاع معامل الضغط في هذه المادة كما أشرنا إليه في الفصل الرابع، وكما تظهره مختلف الدراسات التجريبية.

في الأخير نلفت الانتباه إلى أن النتائج الجيدة المعطاة عن طريق النموذج المستعمل، تؤدي بنا إلى القول أن البنية الداخلية لمتعدد ألفيني ليدين فليوريد في الطور β مماثلة للفرضيات المتعلقة بتوجه ثنائيات القطب و الشحنات الكهربائية الحرة في نموذج الستة مواضع، إلا أن فرضية التجانس الميكانيكي للمادة لا يعطي نتائجاً توافق القيم التجريبية.

Résumé long de la thèse de Monsieur : BENYAGOUB Hicham Ameer

Intitulée : *Etude comparative du modèle de rotations libres et du modèle à six états du PVDF β phase et simulation numérique.*

MOTIVATIONS

En tant que matériaux ferroélectriques le Polyvinylidène Fluoride occupe de plus en plus de place dans les études théoriques et expérimentales. Cet intérêt est dû par les propriétés peu communes que présente ce type de matériau. En ce qui concerne les propriétés diélectriques le Polyvinylidène fluorure dans la phase β est intéressant à plus d'un titre. En effet il possède des valeurs élevées des coefficients piézo-électriques et pyroélectriques, ainsi qu'une grande polarisation rémanente à température ambiante, ce qui lui permet de concurrencer les matériaux transducteurs les plus performants tel que le Quartz, les PZT, ou encore le PBN. Et si on ajoute à ses qualités diélectriques d'autres qualités mécaniques intrinsèques liées à sa facilité de conception donnant des surfaces de différentes formes, son poids relativement léger, sa stabilité dans le temps, et sa thermoformabilité, alors nous pouvons concevoir aisément les avantages que peut procurer l'utilisation d'un tel matériau.

L'étude théorique du PVDF est tout aussi intéressante car elle nous donne accès à la compréhension des processus microscopiques agissant à l'intérieur des polymères ferroélectriques semicristallins. Ce matériau largement modélisé nous fournit un nombre considérable de renseignements sur la conformation des chaînes macromoléculaires dans les différentes phases cristallines des polymères de même type. Il nous informe aussi sur la nature et les magnitudes des forces mises en jeu à l'échelle atomique dans ces matériaux.

Dans le cadre de ces recherches le laboratoire des systèmes intégrés à base de capteur de l'Ecole Normale Supérieure d'Alger se propose d'intensifier la prospection et l'étude de différents matériaux polymères ferroélectriques, et en particulier l'étude du PVDF et de ces copolymères. Dans cette optique l'étude menée par R. Belouadah avait pour but de modéliser le comportement diélectrique du PVDF β phase afin de cerner ces différentes propriétés. L'étude suivante se donne pour objectif de traiter d'autres propriétés piézoélectriques et pyroélectriques en complément à l'étude précédente. En plus nous voulons dans cette thèse simuler un système de dipôles en rotation représentant la phase cristalline β du PVDF.

PRESENTATION DES CHAPITRES

Donc nous commencerons dans le premier chapitre par l'étude bibliographique du matériau, cette étude résume les différents travaux sur la structure et le comportement du PVDF. Ce chapitre est axé sur trois grandes directions, la première traite de la structure du matériau étudié, la seconde expose les différents travaux expérimentaux, et la troisième résume les publications théoriques et les modélisations concernant le PVDF β phase en particulier.

Nous en concluons que le Polyvinylidène Fluoride (PVDF) est un matériau semi-cristallin i.e. : Qu'il présente une coexistence des phases cristalline et amorphe (ou quasi-liquide) avec des proportions presque égales. Les phases cristallines du PVDF ont différentes formes (phases α , β , γ et α_p). Les films de PVDF étirés sont constitués de fines lamelles cristallines β

phase d'épaisseur typique 10 nm séparées par des phases quasi-liquides. On note aussi l'existence de cristaux α phase résiduels dans les films étirés et même compressés.

Le PVDF présente une forte activité ferroélectrique qui a été observée expérimentalement par différentes techniques de mesure et qui a été aussi modélisée numériquement.

La polarisation rémanente des films de PVDF étirés a été calculée expérimentalement et par des modèles théoriques. Elle est d'environ 40~60 mC/m². La polarisation rémanente à température ambiante est due essentiellement à la réorientation des dipôles moléculaires comme il a été démontré par transmission IR. Les contrecharges d'espace ne jouent un rôle apparent dans la polarisation qu'à des températures élevées à cause de l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

Les fortes activités piézo-électrique et pyroélectrique du PVDF sont dues en premier lieu aux grandes valeurs des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité, relativement aux autres matériaux. Cette forme d'activité est généralement appelée piézoélectricité ou pyroélectricité triviale. La valeur du coefficient piézo-électrique est de $e_{31} = 25 \text{ pC.N}^{-1}$, quant au coefficient pyroélectrique, il est de $4 \times 10^{-5} \text{ C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Les modèles théoriques et numériques sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux, bien qu'ils soient d'apparence assez simple. La plupart sont basés sur l'orientation dipolaire dans le cadre de la symétrie quasi-hexagonale de la maille élémentaire du PVDF β phase.

Enfin, nous noterons que la caractérisation du Polyvinylidène Fluoride est très instructive quant à l'étude des phénomènes ferroélectriques dans les polymères semi-cristallins. Son intérêt est aussi pratique car le PVDF entre dans plusieurs applications technologiques tel que les capteurs piézo-électriques et pyroélectriques.

Au second chapitre nous avons préféré aborder à part la comparaison du PVDF avec d'autres matériaux piézo-électriques et/ou pyroélectriques. Parmi les matériaux étudiés, il existe des matériaux proches du PVDF de par leur structures, tel que son copolymère dit Poly(vinylidène-tetrafluoroéthylène) et noté P(VDF-TFE), ainsi que d'autres matériaux qui ne sont pas des polymères – tel que le PZT ou le PBN – mais qui présentent des propriétés piézo-électriques et pyroélectriques intéressantes à étudier, car elles nous donnent une idée sur les qualités relatives du PVDF en tant que matériaux utilisés dans la conception des détecteurs piézo-électriques et pyroélectriques. Nous tenterons de comparer non seulement les qualités dites diélectriques des matériaux mais aussi leurs qualités physiques tel que leurs plasticités, leurs densités, leurs stabilités thermiques, et leurs températures de transition de phases (solide/liquide et ferroélectrique/paraélectrique pour les matériaux ferroélectriques).

En conclusion nous portons l'attention sur le fait que le polyvinylidène-fluoride représente un matériau polyvalent capable de concurrencer dans des domaines différents plusieurs types de matériaux. Cette polyvalence ne diminue en rien ces qualités car les valeurs des constantes piézo-électriques, pyroélectriques et celles des polarisations rémanente et de saturation sont du même ordre que les matériaux les plus performants connus.

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

Parmi ces qualités une structure souple et de façonnage facile permettant d'obtenir de multiples formes adaptées à l'utilisation et à moindre frais. Aussi, une faible densité ce qui le rend relativement léger par rapport à d'autres composés.

Dans le troisième chapitre nous nous proposons d'étudier la polarisation du PVDF β phase par un champ électrique extérieur de forte amplitude, et de ce qui peut en découler comme propriétés diélectriques (polarisation rémanente, susceptibilité diélectrique, ...etc...);

piézo-électriques et pyroélectriques (coefficients). Le modèle théorique adopté pour ceci se base essentiellement sur le modèle de BROADHURST et ses collaborateurs, et qui tient compte des rotations des monomères dans les chaînes de macromolécules ainsi que des charges d'espace dans les phases cristallines (la phase amorphe étant considérée comme apolaire). Nous calculerons à la base de ce modèle les expressions de la susceptibilité diélectrique, du courant électrique, et des coefficients piézo-électriques et pyroélectriques à partir de la polarisation qui sera fonction du champ électrique appliqué, de la température de l'échantillon considéré, et de son volume $P = f(E, T, V)$.

La résolution de la fonction précédente et de ses différentes dérivées nécessite un calcul numérique que nous avons traité de deux manières différentes :

Le modèle de rotation libre où les monomères peuvent prendre des angles de valeurs continues de 0 à 2π (sans considérer les interactions élastiques de torsion entre deux monomères successifs) ce modèle nécessite le calcul d'intégrale numérique assez lourd.

Le modèle à six états où le dipôle CF_2 ne prend que six valeurs possibles $\theta_i = (i-1)\pi/3$ avec $i=1, \dots, 6$, cette restriction permet de ramener le calcul de l'intégrale numérique au problème de la résolution d'un système de six équations non linéaires, ce qui simplifie considérablement les calculs.

A partir de ces deux modèles 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 susceptibilité diélectriques avec les densités de courant de polarisation, et les coefficients pyroélectriques. A partir du modèle à six états nous avons aussi calculé les moyennes $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\langle \sin^2 \theta \rangle$ qui donnent l'allure des intensités des raies IR transmises à 512 et 446 cm^{-1} respectivement ainsi que les coefficients piézo-électriques qui sont proportionnels à la polarisation de l'échantillon, nous avons expliqué cette proportionnalité sur la base d'études théoriques et expérimentales.

La comparaison des résultats des deux modèles théoriques dans le chapitre IV (RESULTATS ET COMPARAISON) nous permettra de vérifier la fiabilité du modèle à six états.

Enfin nous avons essayé dans ce chapitre de décrire un modèle numérique à six états, qui simule la rotation de 10^4 dipôles par une méthode du type Monte-Carlo. L'intérêt et l'exactitude d'une telle simulation seront discutée dans le chapitre suivant.

Nous noterons ici la différence d'approche entre le modèle théorique qui décrit la rotation des dipôles dans la statistique de Maxwell-Boltzman d'une part, et la simulation numérique d'une autre, car cette dernière ne tient compte que du fait que la configuration la plus probable est celle qui possède la plus basse énergie libre. Cette dernière dépend du potentiel d'interaction et de l'agitation thermique dans le système. En d'autre terme, la première approche n'est pas une simulation, mais plutôt une résolution numérique d'une équation qui n'a pas pu être résolue analytiquement. La seconde par contre est une vraie simulation qui tient compte- nous le verrons plus tard- du nombre de dipôles simulés et des conditions limites de surface.

Le quatrième chapitre est consacré au traitement et à l'analyse des résultats obtenus à la lumière du développement théorique du chapitre III, ainsi qu'à la comparaison entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux du chapitre I.

Dans ce chapitre nous avons pu obtenir numériquement les courbes d'hystérésis diélectriques (*fig.1*), les susceptibilités diélectriques (*fig.2*), la densité de courant de polarisation (*fig.3*), les coefficients piézo-électriques et pyroélectriques (*fig.4*) en fonction d'un champ électrique cyclique extérieur de grande amplitude, ainsi que les courbes de polarisation rémanente en fonction de la température de l'échantillon, et ce pour deux modèles de polarisation :

- Le modèle de rotations libres de Broadhurst et al.
- Le modèle à six états.

En plus nous avons recalculé quelques-uns de ces paramètres en se basant sur le modèle à deux états.

La comparaison des deux premiers modèles entre eux, ensuite avec le modèle à deux états nous a permis de tirer plusieurs conclusions quant à la nature microscopique du PVDF β phase.

Avec le modèle à six états nous avons aussi pu tracer les courbes $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (fig.5) et $\langle \sin^2 \theta \rangle$ qui représentent à un facteur près les intensités des raies d'absorption IR à 512 cm^{-1} et 446 cm^{-1} du PVDF β phase, leur étude nous a permis de mieux comprendre le mécanisme de réorientation dipolaire.

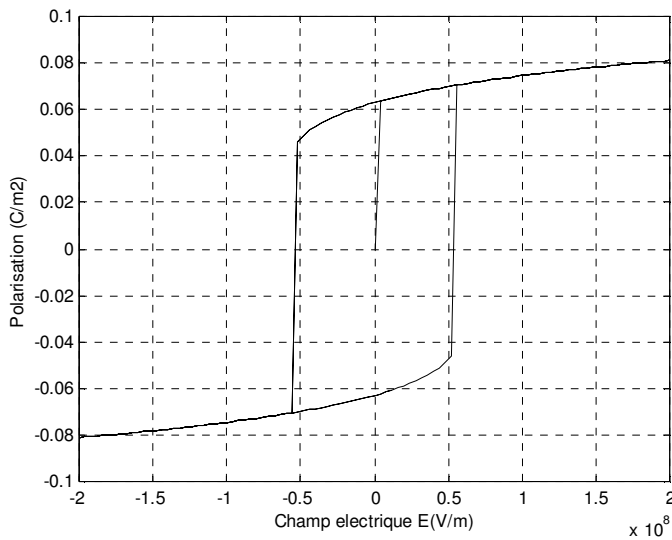


Fig. 1. Courbe d'hystérésis P(E) du PVDF β phase à 300 K fonction dans le modèle à six états. champ à 300 K dans le modèle à six états.

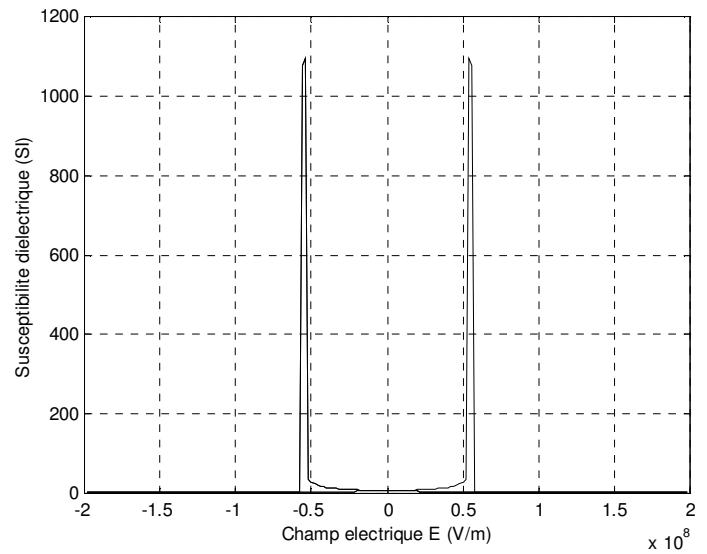


Fig. 2. Susceptibilité diélectrique en du

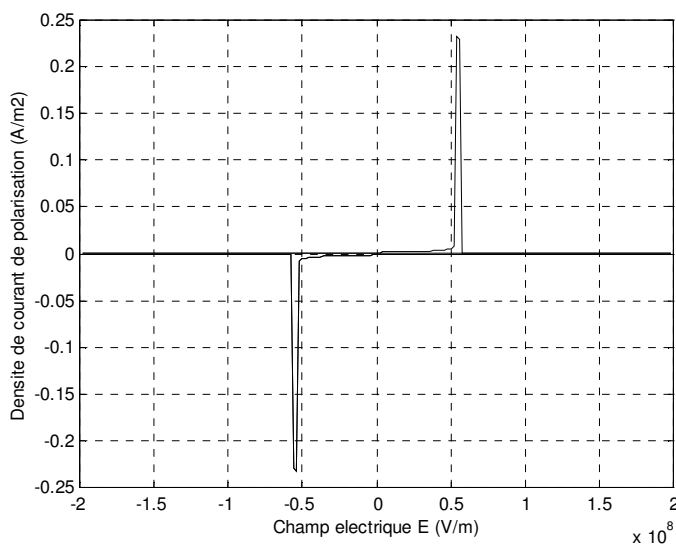


Fig. 3. Densité de courant de polarisation en fonction de du champ à 300 K dans le modèle à six états. le modèle à six états.

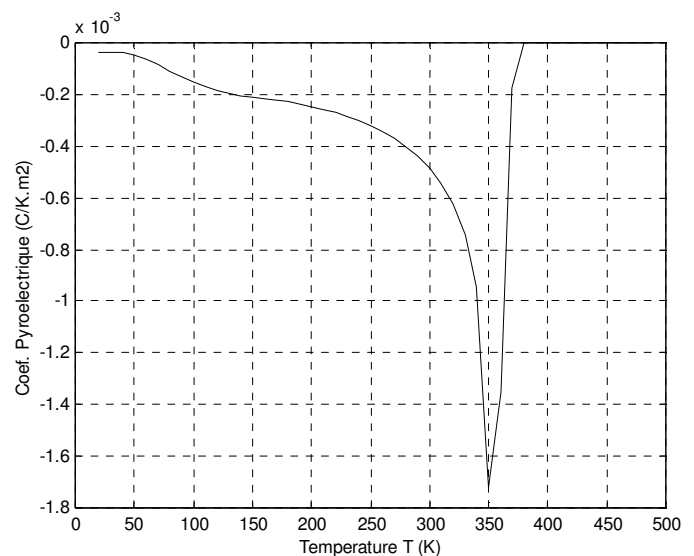


Fig. 4. Coefficient pyroélectrique en la température dans

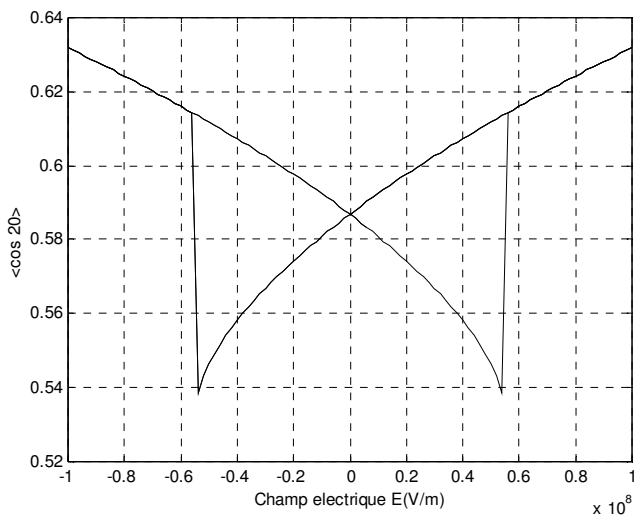


Fig. 5. $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du champ électrique à 300 K numérique dans le modèle à six états.

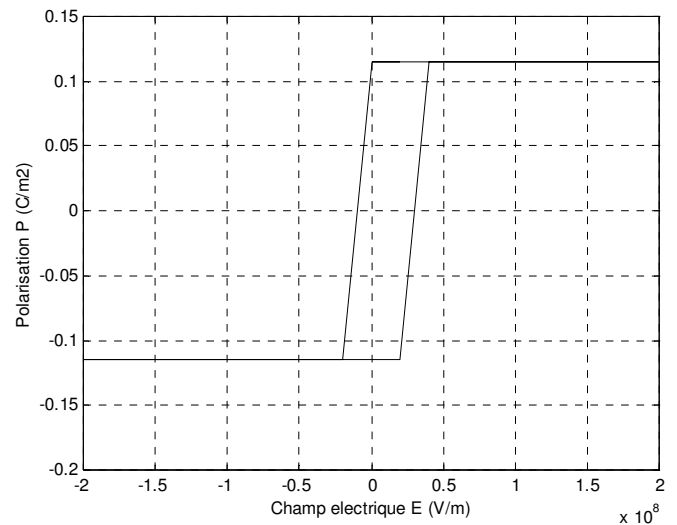


Fig. 6. Résultat de la simulation à six états.

Enfin une simulation du type Monte-Carlo d'un système de 10^4 dipôles en rotation, nous a permis d'introduire les forces d'interaction stériques et les moments de torsion angulaires par le biais de l'énergie libre du système. Une étude des différents cycles d'hystérésis (**fig.6**) pour des valeurs de $U_0/k_B T$ données nous informe sur l'ordre de grandeur de ces forces à l'intérieur de la phase cristalline β du PVDF.

CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude n'est pas tant de déterminer les valeurs des paramètres diélectriques, piézo-électriques, ou pyroélectriques que de connaître la structure interne du PVDF β phase à travers la méthode simulateur. En effet la comparaison des résultats obtenus sous certaines considérations avec les résultats expérimentaux nous permet de dire si les considérations et suppositions en question sont fondés ou non.

Les bons résultats donnés par le modèle à six états nous mènent à croire que les dipôles effectuent plusieurs rotations à 60° à l'intérieur de la maille orthorhombique, lors du basculement, et non pas une seule rotation à 180° . D'après ce modèle nous avons pu calculer les coefficients piézo-électriques, pyroélectriques, mais aussi les moyennes $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\langle \sin^2 \theta \rangle$ qui nous donnent l'allure de l'intensité des raies spectrales dans IR et par la même occasion nous informe sur l'orientation des dipôles à l'intérieur de la phase cristalline β du PVDF.

Il faut noter que les résultats n'ont été obtenus que pour le cas d'une densité de charge d'espace négligeable, ce qui veut dire que la polarisation du PVDF β phase est intégralement assurée par l'orientation dipolaire. Résultat confirmé par plusieurs études théoriques et expérimentales.

Le troisième point important obtenu de ces résultats, nous est fournis par la simulation numérique, qui tient compte de l'énergie d'interaction des forces stériques et des moments de torsion à l'intérieur des chaînes macromoléculaires. Elle nous donne un ordre de grandeur de ces interactions en étudiant l'influence du paramètre $U_0/k_B T$ sur les courbes d'hystérésis du matériau.

Le chapitre II de cette thèse revêt une importance particulière, car il nous permet de situer le PVDF en tant que matériaux à la fois piézo-électrique et pyroélectrique dans différents domaines d'application, et nous permet aussi de comparer ses performances et ses qualités intrinsèques avec les matériaux les plus utilisés sur le marché.

Les grandes valeurs des coefficients piézo-électriques et pyroélectriques du PVDF β phase sont dues –nous le savons à présent –à la compressibilité élevée de ce matériau, et donc au terme trivial, comme nous l'avons souligné au chapitre IV, et comme le montre les diverses études expérimentales.

Enfin nous notons que les bons résultats donnés par les modèles utilisés, nous portent à croire que la structure microscopique du PVDF β phase est conforme aux suppositions faites dans le modèle à six états, concernant l'orientation dipolaire, et les charges d'espaces, elle est en revanche moins évidente pour la supposition d'isotropie mécanique du matériau.

PERSPECTIVES D'ETUDES

Nous voulons attirer l'attention du lecteur sur l'importance de l'étude de la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique du PVDF β phase, d'autant plus que cette étude est inabordable du point de vue expérimental car le point de fusion du PVDF est inférieur à la température de Curie de la phase β . L'étude théorique et/ou simulatoire est donc le moyen le plus approprié pour mieux cerner le phénomène. Si nous avons abordé sommairement cette transition à travers l'étude des boucles d'hystérésis, c'est parce que son étude exhaustive nécessite une thèse à part entière. Nous conseillons dans ce cas de porter un intérêt particulier au phénomène de relaxation des constantes de permittivité diélectrique, d'électrostriction, et d'élasticité au voisinage de la température de transition T_c pour un système virtuel ayant les propriétés du PVDF β phase.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, un autre projet d'étude est relatif à la prospection de la structure du PVDF β phase aux très basses températures, où nous nous attendons à un changement vers une plus grande symétrie cristalline notamment une structure hexagonale possible, ce qui pourrait induire un changement (minime à première vue) de ses propriétés macroscopiques.