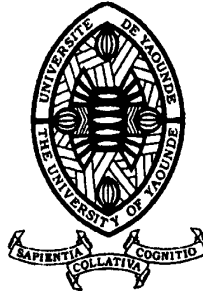


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix – Travail – Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
ECOLE NORMALE SUPERIEURE  
DEPARTEMENT DE DEPARTEMENT DE  
PHYSIQUE  
\*\*\*\*\*



REPUBLIC OF CAMEROUN

*Peace – Work – Fatherland*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE  
DEPARTMENT OF DEPARTEMENT OF  
PHYSICS  
\*\*\*\*\*

## **EFFETS DE LA PRESSION SUR LE COMPORTEMENT FERROELECTRIQUE DU $\text{SrTi}_{18}\text{O}_3$ : TRAITEMENT DU MODELE QUASI-HARMONIQUE**

Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur de  
l'Enseignement Secondaire deuxième Grade (D.I.P.E.S.II)

Par :

**NGOUADJEU JIOFACK Ines**  
**Master és Science**

Sous la direction  
**Dr MKAM TCHOUOBIAP**  
Chargé de Cours à l'Université de Buéa



**Année Académique**  
**2015-2016**



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

## WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

---

---

## Dédicace

---

*À la famille NGOUADJEU*

---

## Remerciements

---

Ce travail n'aurait été possible sans un ensemble d'aides et de conseils précieux. C'est pourquoi je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce mémoire. Mes remerciements vont :

- je remercie le DIEU tout puissant qui m'a offert la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à terme ce travail ;
- Au **Dr. MKAM TCHOUOBIAP Serges Eric**, mon Directeur de mémoire qui s'est montré à l'écoute et a suivi mon travail tout au long de la réalisation de ce mémoire ;
- Au **Pr Aurelien KENFACK JIOTSA** qui nous a reçu dans son laboratoire et encadré durant cette longue période.
- Au Chef de Département de l'Ecole Normale Supérieur **Pr Beguidé** pour ses conseils et son soutien sans cesse manifeste pour tous les jeunes du département ;
- À tous les Enseignants du Département de Physique pour les Enseignements de qualité qu'ils ont su nous donner durant ces deux années .
- Aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de mémoire ;
- Aux aînés du Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale de Yaoundé I plus principalement Mr MBONSOU Nicolas et Mr FENDZI pour leurs conseils, aide et encouragement sans fin ;
- À ma famille ;
- À mes camarades HEUTEU Crepin, Dimo Houpa, SIEWE Bertran, KANA, YOUTCHOM et KOUATCHA Cédric pour la disponibilité et l'aide qu'ils m'ont

apporté ;

- À mes amis et toutes les autres personnes qui m'ont épaulé afin que ce travail prenne forme.

Que ceux dont les noms ne sont pas ici ne se sentent pas oubliés.

---

# Table des matières

---

Dédicace	i
Remerciements	ii
Table des matières	v
Liste des figures	vii
Résumé	viii
Abstract	ix
Introduction Générale	1
<b>1 GENERALITES SUR LA STRUCTURE PEROVSKITE</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction	3
1.2 Les oxydes de structure pérovskite $ABO_3$	3
1.2.1 Structure cristalline	3
1.2.2 La structure électronique	6
1.2.3 Distorsions de la structure idéale	7
1.2.4 Propriétés des pérovskites	8
1.3 Structure de $SrTiO_3$	10
1.3.1 propriétés générales de $SrTiO_3$	11
1.3.2 Propriétés diélectriques	13
1.4 Etude des transitions de phases	13
1.4.1 Transition de phases dans les ferroélectriques	18
1.4.2 Etude des changements de phases dans la molécule de $SrTiO_3$	18
1.5 Etude des lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$	21

<b>2</b>	<b>EFFET DE LA PRESSION SUR LE <math>SrTi^{18}O_3</math></b>	<b>22</b>
2.1	Introduction . . . . .	22
2.2	La théorie de Landau . . . . .	22
2.3	Phénomènes critiques . . . . .	24
2.4	Interactions mises en jeu . . . . .	24
2.5	La haute pression et stabilité des pérovskites . . . . .	25
2.6	Etude théorique de la molécule de titanate de strontium . . . . .	26
2.7	Etude de la stabilité dans le titanate de strontium . . . . .	29
2.8	Etude de la transition de phase dans le $SrTi^{18}O_3$ . . . . .	32
2.9	Transition de phase induit par l'effet isotopique dans le titanate de strontium . . . . .	33
2.10	Présentation du logiciel . . . . .	34
<b>3</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>35</b>
3.1	Introduction . . . . .	35
3.2	Précision des simulations . . . . .	36
3.3	Etude effet de la pression sur les paramètres physiques du $SrTi^{18}O_3$ lors de la transition de phase . . . . .	37
3.4	Etude des variations du potentiel V . . . . .	40
3.5	Etude des variations de la susceptibilité . . . . .	42
3.6	Discussion et conclusion . . . . .	44
<b>4</b>	<b>IMPLICATION PEDAGOGIQUE</b>	<b>46</b>
4.1	Introduction . . . . .	46
4.2	Intérêt didactique . . . . .	46
4.3	Fiche pédagogique . . . . .	48
	<b>Conclusion générale</b>	<b>49</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>50</b>

---

# Table des figures

---

1.1	<i>La structure pérovskite idéale (a). Empilement des couches <math>AO_3</math> suivant une succession de plan (b)</i> . . . . .	4
1.2	<i>Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.</i> . . . . .	6
1.3	<i>Directions de déformations.</i> . . . . .	7
1.4	<i>Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.</i> . . . . .	10
1.5	<i>Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la pérovskite.</i> . . . . .	11
1.6	<i>Titanate de strontium.</i> . . . . .	12
1.7	<i>Allure du potentiel pour une transition de phase displacive.</i> . . . . .	15
1.8	<i>Déplacement des ions de <math>BaTiO_3</math> lors de la transition de phase displacive cubique <math>\rightarrow</math> tétragonale.</i> . . . . .	16
1.9	<i>Allure du potentiel pour une transition de phase ordre-désordre.</i> . . . . .	17
1.10	<i>les orientations possibles des tétraèdres <math>NH_4^+</math> de <math>NH_4AlF_4</math></i> . . . . .	17
1.11	<i>Maille quadratique élémentaire mais non primitive. Les boules rouges représente les atomes de strontium, les vertes, les atomes d'oxygène et les bleues les atomes de titane.</i> . . . . .	19
1.12	<i>Les 9 mailles du plan( <math>0\ 0\ 1/2</math>), dans la phase cubique.</i> . . . . .	19
1.13	<i>Représentation de la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan ( <math>0\ 0\ 1/2</math>), la maille quadratique est représentée par les axes rouges.</i> . . . . .	20
3.1	<i>Représentation de le distance d de séparation du potentiel en fonction de la pression .</i> . . . .	37
3.2	<i>Représentation de la température de transition de phase classique <math>T_O</math> en fonction de la pression .</i> . . . .	38
3.3	<i>Représentation de la température critique <math>T_c</math> en fonction de la pression.</i> . . . . .	39
3.4	<i>Représentation de <math>T_c</math> et <math>T_0</math> en fonction de la pression .</i> . . . .	40
3.5	<i>Représentation du potentiel <math>V</math> en fonction du paramètre d'ordre <math>Q</math> .</i> . . . .	42
3.6	<i>Variation de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes pressions inférieures à la pression critique.</i> . . . . .	43



---

3.7	<i>Variation de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes pressions supérieures à la pression critique.</i>	44
4.1	<i>Représentation de la maille de NaCl.</i>	47

---

## Résumé

---

Ce travail s'intéresse à l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$  pour un traitement du modèle quasi-harmonique. Pour réaliser ce travail nous avons fixé plusieurs paramètres tels que : le paramètre de maille "a", la masse de la molécule de titanate de strontium substitué à l'oxygène 18 et la force d'interaction  $v$ . Au cours de cette étude, nous avons déterminé l'expression de plusieurs grandeurs physiques comme l'énergie potentielle, la distance (d) qui sépare le potentiel, la susceptibilité, la température critique  $T_c$  et la température de transition de phase classique et pour étudier leurs comportements lorsqu'elles sont soumises à une pression, nous avons réalisé des simulations en utilisant le logiciel MATLAB. Nous avons constaté que lorsqu'on augmente la pression, la distance d qui sépare le potentiel diminue exponentiellement, les minima se rapprochent du puit de potentiel devient de plus en plus profond ce qui conduit à une faible barrière de potentiel. A travers ces tracés nous avons compris que l'effet d'une contrainte sur une structure permet de modifier ses propriétés et que les fluctuations quantiques gouvernes la transition de phase.

**Mots clés** : *isotope, modèle quasi-harmonique, température critique, fluctuations quantiques*

---

## Abstract

---

This work is interested in the effect of the pressure on the behavior ferroelectric of  $SrTi^{18}O_3$  for a treatment of the model quasi-harmonic. To complete this work we fixed several parameters such as : the cell parameter "a", the mass of the strontium titanate molecule substituted for oxygen 18 and the interaction force v. During this study, we determined the expression of several physical sizes like energy potential, the distance d which separates it potential, the Susceptibility, the critical temperature  $T_c$  and the temperature of classic transition from phase and to study their behaviors when they are subjected to a pressure, we carried out simulations by using software MATLAB. We noted that when the pressure is increased, the distance d which separates the potential decreases exponentially, the minimas approach the well potential becomes increasingly deep what leads to a weak barrier of potential. With through these layouts we understood that the effect of a constraint on a structure makes it possible to modify its properties and that the quantum fluctuations control the phase transition.

**Keywords** : *isotope, quasi-harmonic models, critical temperature, quantum fluctuation, phase transition.*

---

## Introduction Générale

---

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Un intérêt particulier a été porté sur l'étude des matériaux à travers des propriétés exceptionnelles telles que les ferroélectriques relaxeurs où les matériaux plus communs tels que les ferroélectriques classiques, la pression se révèle être un outil d'analyse original qui permet de scruter la matière à toutes les échelles afin d'en extraire des informations structurales et, dans certains cas, d'accéder à des phénomènes physiques inattendus comme la piézoélectricité et la pyroélectricité qui trouvent leurs origines dans la compétition entre ces instabilités locales.

Les matériaux peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction et essayer de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et changent de structure sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température ou la pression en montrant d'autres propriétés particulières.

Les matériaux diélectriques les plus utilisés actuellement sont principalement à base d'oxyde métallique tels que les titanates, les niobates ou zirconates à structure pérovskite. Ces oxydes sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageable. Il est ainsi impossible de modifier aisément les propriétés physiques des composés, par des substitutions appropriées. Le composé  $\text{SrTiO}_3$  par exemple a été largement étudié pour de applica-

tions technologiques ainsi que pour la science fondamentale en raison de ses propriétés électroniques, la stabilité chimique et comportement structurale. La plupart des travaux sur ce composé ont été liées à des applications de température ambiante ou basse comme les condensateurs et le substrat supraconducteur. Les premières études furent réalisées pour la première fois en 1830 par le géologue GUSTAV ROSE et bien d'autres suivirent apportant successivement des explications remarquables. C'est le cas de Mitsuru. Itoh et Ruiping Wang (proposé en 2004), de S.E. Mkam Tchouobiap et H.Mashiyama (proposé en 2008)

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$  pour un traitement du modèle quasi-harmonique. Pour y parvenir, nous avons utilisé la condition de stabilité partant de l'expression de l'énergie libre ensuite nous avons déduit l'expression des équations qui traduisent la stabilité. De ces équations, nous avons déterminé l'expression de plusieurs grandeurs physiques caractéristiques de notre système et nous avons effectué des simulations afin d'évaluer l'effet de la pression sur ces grandeurs physiques.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres réparties comme suit.

Le premier chapitre est consacré à la généralité sur la structure pérovskite. Il décrit la structure et les propriétés des composés à structure pérovskite ainsi que les applications de la molécule de titanate de strontium.

Le deuxième chapitre intitulé effet de la pression sur le  $SrTi^{18}O_3$  présente la méthode utilisée pour évaluer la condition de stabilité ainsi que les équations qui nous permettrons de réaliser nos simulations numériques.

Le troisième chapitre est basé sur les résultats numériques et discussions concernant l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$ .

Le dernier chapitre quant-à lui est basé sur l'implication pédagogique de l'étude de l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$  pour le système éducatif et une conclusion générale viendra parachever notre travail.

---

## GENERALITES SUR LA STRUCTURE PEROVSKITE

---

### 1.1 Introduction

La structure pérovskite forme l'une des familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral  $CaTiO_3$  qui représente une structure cristalline analogue ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue GUSTAV ROSE qui l'a nommé en honneur d'un grand minéralogiste russe Lev Aleksevich Von Petrovski. La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celle -ci présente des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est plus souvent constitué des cations A et B et des anions oxyde.

### 1.2 Les oxydes de structure pérovskite $ABO_3$

#### 1.2.1 Structure cristalline

La structure pérovskite idéale est cubique, de paramètre de maille  $a_p$  ( $\simeq 4$ ) de groupe d'espace  $pm\bar{3}m$  et de formule générale  $ABX_3$  où A est le plus fréquemment un alcalin ou un alcalino-terreux, B un métal de transition et X un anion, généralement  $O^{2-}$  ou  $F^-$ . De nombreuses possibilités de couple cation A - cation B engendrent une grande diversité de composé réalisables et selon leur nature, il est possible d'observer une multitude de propriétés intéressantes comme les propriétés diélectriques,

électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices.

Cette structure peut être décrite comme un enchaînement, dans les trois dimensions de l'espace, d'octaèdres liés par les sommets. Elle est représentée par un empilement de type ABC selon la direction  $[111]$ , sur la figure (1.1) le cation B est situé au centre de la maille. Dans cette séquence d'empilement, chaque couche est entourée de deux couches différentes. De telles couches sont notées C (comme cubique), par analogie à l'empilement de référence cubique à face centrées (ABC). Aussi, la présence d'une couche C dans un empilement de couches  $[AO_3]$  implique l'existence d'un motif où deux octaèdres sont reliés par un sommet.

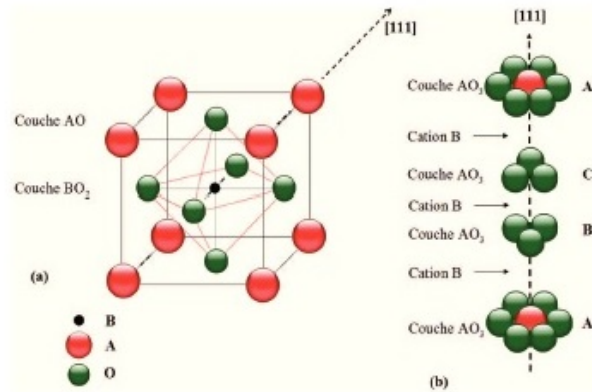


FIGURE 1.1 – La structure pérovskite idéale (a). Empilement des couches  $AO_3$  suivant une succession de plan (b)

[1]

L'existence et la stabilité de cette structure pour une large gamme de rayons ioniques sont déterminées de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et former ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les

liaisons entre les atomes A et B étant iono-covalentes V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité[1] ,dit facteur de tolérance t, qui permet de relier les rayons des cations A et B par la relation suivante :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

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

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons  $A - O$  et  $B - O$  et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons. Dans le cas idéal où  $t = 1$ , la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit des distorsions suivantes :

\*  $t > 1$  : la distorsion hexagonale (ex  $BaTiO_3$ ,  $NaNbO_3$ )

\*  $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex :  $BaZrO_3$ )

\*  $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex :  $RbTaO_3$ ,  $KNbO_3$ )

\*  $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex :  $PbTiO_3$ ,  $GdFeO_3$ ,  $LaMnO_3$ )

La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et de anions, mais également de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. En effet une structure est d'autant plus stable thermiquement que si le caractère ionique des liaisons cations - anions est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1.2)$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.



### 1.2.2 La structure électronique

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies, celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement du solide : isolant, métallique ou semi-conducteur. Les pérovskites  $ABO_3$  peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'un élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxyde et de l'élément de transition. Ce dernier, de par son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieur d composée de 5 orbitales ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieur 2p composée de 3 orbitales ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ).

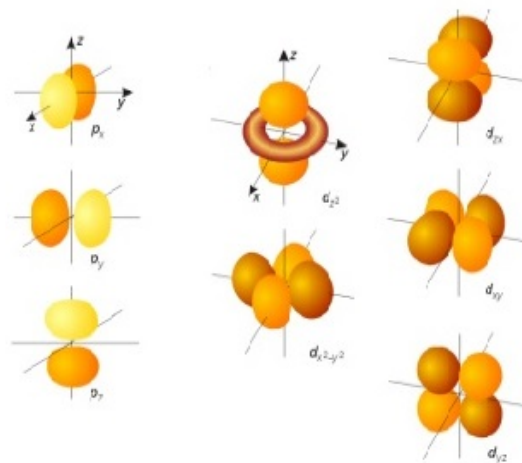


FIGURE 1.2 – Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

### 1.2.3 Distorsions de la structure idéale

La structure cristalline est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ [4]. Leurs mailles présentent alors des légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces distorsions sont les suivantes (figure.1.3) :

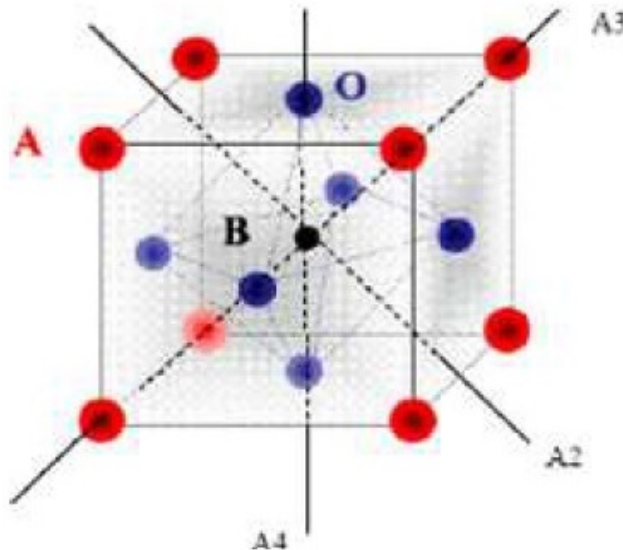


FIGURE 1.3 – Directions de déformations.

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaison B-O dans l'octaèdre des oxygènes.

Par exemple, en prenant le même ion A soit le baryum on obtient  $BaTiO_3$  qua-

dratique et ferroélectrique parce que l'ion  $Ti^{4+}$  est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, (ceci induit la présence d'un moment électrique permanent, dans le solide, à l'origine des propriétés ferroélectrique du matériau). Tandis que  $BaSnO_3$  est cubique et paraélectrique parce que l'ion  $Sn^{4+}$  plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et paraélectriques ( $CaTiO_3$ ,  $BaSnO_3$ , etc...).

### 1.2.4 Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à manomètres et l'électronique ultrarapide. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison **A.Reller** et **T.Williams** les ont appelés les caméléons chimique «**pérovskites-chemical chameleons**».

La majorité des pérovskites présente des propriétés non linéaires telles que la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité.

#### \* Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possède certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse. Cette

propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Une application parmi les plus familières est l'allume-gaz. Dans un allume-gaz, la pression exercée produit une certaine tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles : c'est une application de l'effet direct. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression etc.) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs (injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nonomanipulateur...)

### \* **Pyroélectricité**

La pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique. Cette variation peut générer un courant électrique, ce qui rend ces matériaux utiles pour la détection de radiations ou la production d'électricité. Ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouges. L'effet pyroélectrique ne doit pas être confondu avec l'effet thermoélectrique, où un gradient de température fixé donne naissance à une tension permanente.

### \* **Ferroélectricité**

On appelle ferroélectricité la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'une contrainte mécanique qui la déforme. L'application des charges de polarisation par déformation peut se détecter en sollicitant le cristal sous forme d'un condensateur entre des électrodes métalliques dans la direction perpendiculaire à l'axe de la polarisation. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Les ferroélectriques sont sous-groupe des pyroélectriques. L'état ferroélectrique dans le cristal est dû aux déplacements des ions métalliques des ions oxygènes dans des directions opposées. Ce déplacement réduit le système du cristal.

Les ferroélectriques sont des matériaux très performants pour divers types d'appli-

cations : diélectriques pour condensateurs, convertisseurs électroniques, détecteurs infrarouge, modulateurs électro-optiques, générateurs du seconde harmonique, mémoire.

### 1.3 Structure de $SrTiO_3$

Le titanate de strontium fait partie de la famille des pérovskites de type  $ABO_3$  où les cations peuvent occuper les sites A et B. La structure pérovskite idéale  $ABO_3$  a une symétrie cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ). Elle cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille  $a = 0.3905\text{nm}$  et possède une structure pérovskite idéale à pression et température ambiantes[2]

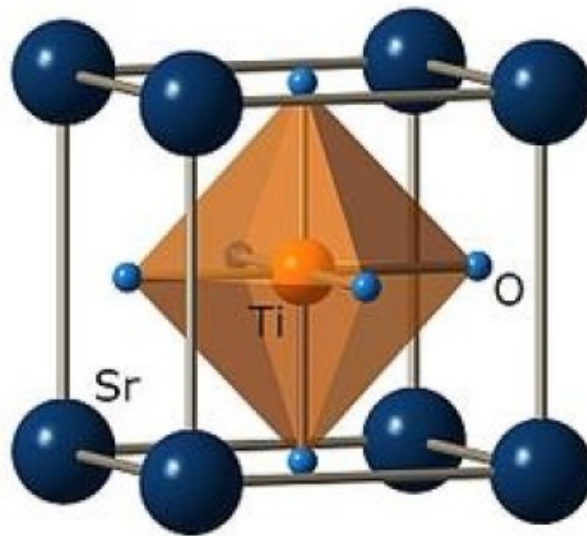


FIGURE 1.4 – Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.

La figure (1.4) représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Les atomes de strontium occupent les sommets de la maille cubique, l'atome de titane se trouve au centre de la maille et les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centré sur l'atome de titane. La structure pérovskite peut être représentée par un empilement régulier de ces octaèdres reliés par leurs sommets, les

atomes de strontium occupent les cavités inter-octaédriques figure( 1.5).

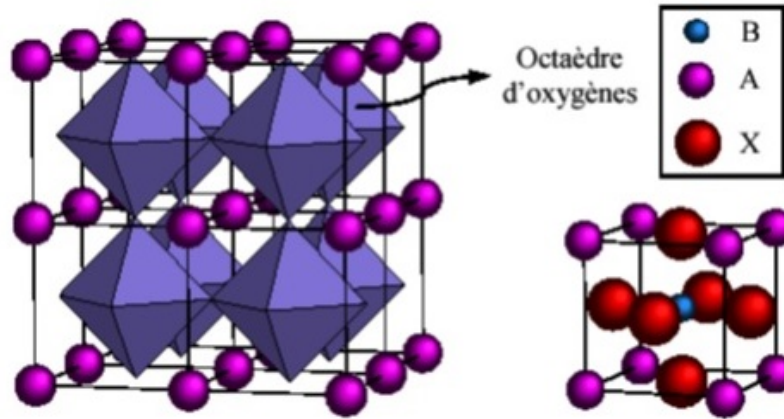


FIGURE 1.5 – Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la pérovskite.

### 1.3.1 propriétés générales de $SrTiO_3$

$SrTiO_3$  existe à l'état naturel (appelé dans ce cas la tausonite). A température et pression ambiante, il se présente sous forme d'un cristal transparent, incolore, et translucide mais il peut être coloré lorsqu'il est dopé par certains éléments des terres rares ou certains métaux de transition. Dopés avec du niobium c'est un semi-conducteur de type n. la tausonite présente une couleur sombre (figure 1.6) qui dépend des impuretés qu'elle contient.

FIGURE 1.6 – *Titanate de strontium.*

Cette molécule est un isolant électrique qui peut devenir conducteur quand il est électriquement " dopé " (en y créant des lacunes d'oxygéné par exemple). Les interfaces entre le  $SrTiO_3$  et certains oxydes (  $LaTiO_3$  ou  $LaAlO_3$ ) sont par exemple naturellement conductrices, bien que ces matériaux soient tous isolant pris séparément. De plus, leurs rendements en terme de supraconductivité, magnétorésistance et thermo-électricité sont parmi les meilleurs à température ambiante. Une difficulté à résoudre est que les oxydes sont difficiles à interfacer.

$SrTiO_3$  est chimiquement et relativement stable et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température il est utilisé en microélectronique sous forme de monocristal en tant que substrat ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300. A très basse température (inférieure à 0.25K), il devient piézoélectrique (propriétés que possèdent certain corps de se déformer électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique) certains et supraconducteur. Sa température de fusion est en effet de 2350K environ[2-3]

$SrTiO_3$  est à la fois plus dense et plus mou (6 à 6.5 sur l'échelle de mohs, pour le titanate de strontium naturel, et 5.5 pour le titanate de strontium synthétique) que

le diamant. Il est cubique avec un indice de réfraction presque identique à celui du diamant[2]

### 1.3.2 Propriétés diélectriques

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique.

Le titanate de strontium est cubique et paraélectrique à température ambiante. Dans sa phase quadratique, de 105 à 50K, sa susceptibilité électrique suit une loi de Curie- Weiss à partir de laquelle on peut extrapoler une température de transition vers un état ferroélectrique aux alentours de 36k. Toutefois, cette transition n'est pas observée dans la pratique. A basse température, sa constante diélectrique augmente considérablement en s'écartant de la loi de Curie-Weiss mais le cristal reste paraélectrique. L'explication couramment admise est qu'une des fluctuations quantiques empêchent cette transition : on parle d'un paraélectrique quantique.

Cet état paraélectrique est très fragile et très sensible à la composition de l'oxygène  $^{16}O$  par son isotope  $^{18}O$  suffit à rendre le cristal ferroélectrique à basses températures[3]. La substitution du strontium par d'autres cations (calcium, baryum, plomb, cadmium) permet également d'obtenir un état ferroélectrique pour des taux très faibles de substitution[4].

## 1.4 Etude des transitions de phases

Une transition de phase est un changement de valeur d'une variable décrivant l'état d'un système lors qu'un paramètre extérieur tel que la température ou la pression atteint une valeur seuil.

Lors de ce changement de phase il y a brisure de symétrie. On distingue dans ce cas deux types de transitions de phases :



- Les transitions de phase structurale (displacive et ordre- désordre),
- Les transitions de phase magnétique

Parlant des transitions de phase structurale elles se produisent dans un solide lorsque, au cours de la variation d'une grandeur intensive extérieure telle que la température, la pression, le champ électrique,...; la phase qui minimisait l'énergie libre du système devient moins favorable qu'une autre phase d'énergie libre inférieure. Le système adopte alors cette nouvelle structure pour se trouver dans la configuration d'énergie minimale.

Lors de ce changement de phase on a une faible distorsion de la maille cristalline (on parle de transition non destructive), on distingue deux cas limites :

★ Transition de phase displacive

Dans ce type de transition, la barrière de potentiel est inférieure à  $k_B T_c$  ( $\Delta E \ll k_B T_c$ ). Les atomes ne sont pas soumis à un potentiel à plusieurs minimas. Loin de la transition, les ions sont soumis à un potentiel de type harmonique présentant un seul minimum. C'est la position d'équilibre des atomes qui change progressivement avec la température. Cette transition résulte également des petits déplacements des atomes de la maille.

Une transition displacive est caractérisée par la décroissance de la fréquence de vibration du mouvement des atomes. Elle s'annule même complètement au point de transition de phase, si cette dernière est du second ordre (correspondant à un certain mode de phonon dont on dit qu'il  $\ll$  induit la transition  $\gg$ ) le paramètre d'ordre est alors associé à la valeur moyenne du déplacement atomique et le mode présent dans la haute température pour  $T > T_c$ , est appelé mode mou

Dans le cas où la transition de phase de type displacive est du premier ordre, la fréquence ne s'annule pas, la température où elle s'annulerait étant située en dessous du point où la transition se produit effectivement.

◇ Pour  $T > T_c$ , l'atome oscille dans un potentiel quasi-harmonique, son état d'équilibre stable correspond à  $U = 0$

◇ Quand la température décroît, l'harmonicité du potentiel se fait sentir ;  $U = 0$  n'est plus un état d'équilibre stable et pour  $T \leq T_C$ , l'atome se stabilise dans un des puits  $\pm U_{eq}$

La figure ci-dessous représente l'allure du potentiel.

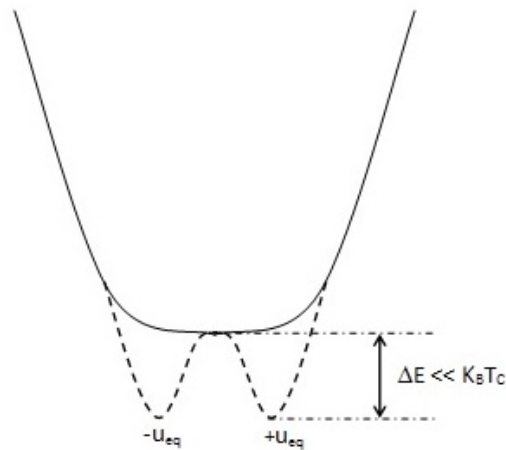


FIGURE 1.7 – Allure du potentiel pour une transition de phase displacive.

Du point de vue dynamique, ce type de transition se décrit par la condensation d'un mode de vibration appelé mode « mou » : les déplacements atomiques induits par ce mode se font de plus en plus lentement et finissent par se figer quand la fréquence du mode devient nulle à  $T = T_c$

Un exemple bien connu de ce type de transition est celui du titanate de baryum  $BaTiO_3$

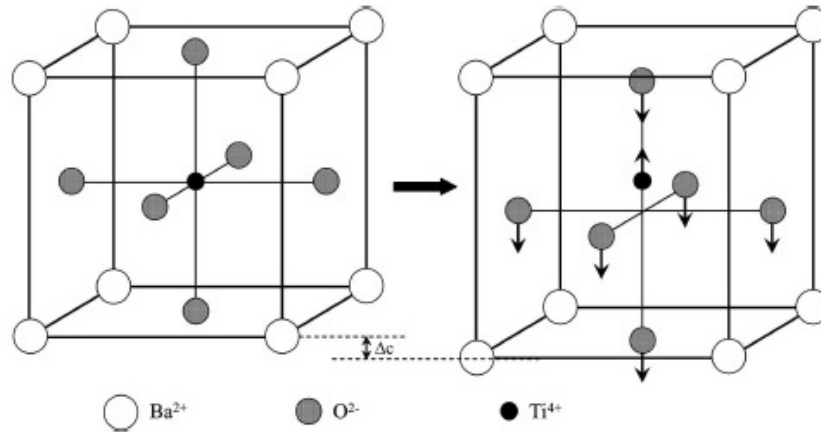


FIGURE 1.8 – Déplacement des ions de  $BaTiO_3$  lors de la transition de phase displacive cubique  $\rightarrow$  tétragonale.

[3]

★ Transition de phase ordre-désordre

Les transitions de phase de type ordre-désordre dans lesquelles la nouvelle phase correspond à un arrangement des atomes entre les différentes positions équivalentes de la maille. Dans la phase haute température ( $T > T_c$ ), l'agitation thermique  $k_B T$  est insuffisant ( $\Delta E \ll k_B T_c$ ) pour franchir la barrière de potentiel et les atomes peuvent ainsi sauter indifféremment d'un puits à l'autre : les positions  $\pm U_{eq}$  correspondantes sont alors équivalentes

A la transition, l'énergie d'agitation thermique est inférieure à la barrière de potentiel ( $\Delta E \ll k_B T_c$ ) et un des deux états  $\pm U_{eq}$  devient statistiquement prépondérant. La durée de vie  $\tau$  d'un atome dans un puits caractérise la dynamique de la transition :  $\tau$  augmente à l'approche de la transition et diverge à la transition.

Les transitions de phase ordre-désordre, se traduisent par un mode de relaxation caractérisé par le temps de relaxation  $\tau$  qui est le temps que la particule pour sauter d'un puits à l'autre.

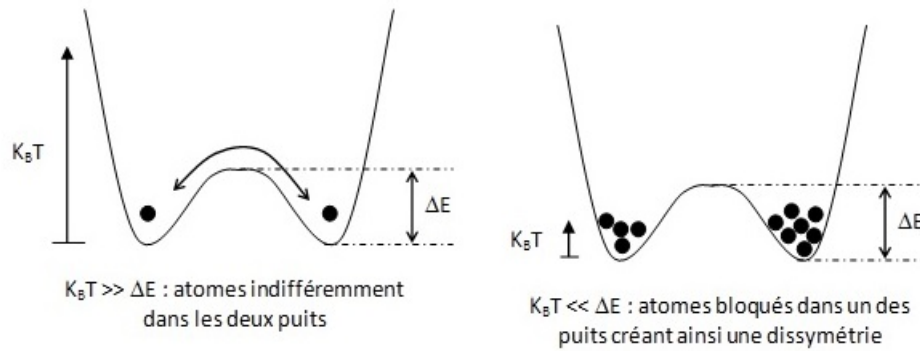
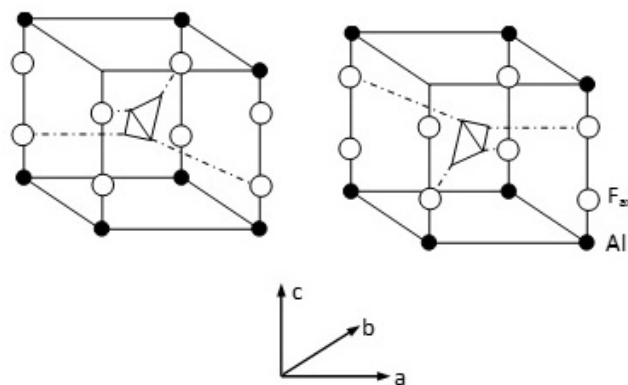


FIGURE 1.9 – Allure du potentiel pour une transition de phase ordre-désordre.

[3]

Un exemple de transition de phase ordre-désordre est la transition résultant de l'ordre orientationnelle du composé  $NH_4AlF_4$ .

L'intérêt particulier de  $NH_4AlF_4$  réside dans la présence des tétraèdres d'ammonium qui peuvent occuper à température ambiante deux orientations également probables, qui se correspondent par rotation  $y$  autour de l'axe  $[001]$ .

FIGURE 1.10 – les orientations possibles des tétraèdres  $NH_4^+$  de  $NH_4AlF_4$ .

[3]

### 1.4.1 Transition de phases dans les ferroélectriques

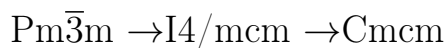
Les variétés polymorphes ferroélectriques dérivent généralement d'une variété « parente » de plus haute symétrie, nommée variétés prototypes, stable à haute température. Cette variété est paraélectrique et de symétrie cubique dans le cas des pérovskites. La plupart des composés ferroélectriques présentent donc une température de transition de phase encore nommée température de curie ( $T_c$ ). Une telle transition de phase est donc à la fois associée à un changement de symétrie cristalline et un changement de l'état électrique.

Un composé dit ferroélectrique ne l'est en général que dans un domaine de température et de pression donné. La plupart des ferroélectriques présente à haute température une phase paraélectrique.

Une transition de phase ferroélectrique peut être étudiée expérimentalement par des mesures de constante diélectrique ou de polarisation. Habituellement on observe des anomalies des propriétés diélectriques à la température de curie  $T_c$ .

### 1.4.2 Etude des changements de phases dans la molécule de $SrTiO_3$

Il est à noter que  $SrTiO_3$  subit trois transitions de phases. Ces transitions de phase structurales du premier ordre donnent un bon exemple de transitions displacives, provoquant ainsi un changement de symétrie (la symétrie change du cubique au tétragonale puis du tétragonale à l'orthorhombique :



a) Transition de phase cubique-tétragonale

Sous haute pression, le titanate de strontium subit deux transitions connues. La première se produit entre 5-7 Gpa. Cette transition de phase est bien déterminée, elle est du cubique  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h^1$ ) au tétragonale  $I4/mcm$  ( $D_{4h}^{18}$ ). Elle implique la rotation des octaèdres  $TiO_6$  autour de l'axe  $[001]$  qui contient l'atome de titane. Cela conduit à avoir les nouveaux paramètres d'une maille tétragonale ayant pour volume  $\sqrt{2a} \cdot \sqrt{2a} \cdot 2a$  où

$a$  est le paramètre de maille cubique originale ; donc le volume de la maille élémentaire tétragonale est 4 fois celui de la maille cubique.

Cette structure correspond à un empilement de 2 mailles élémentaires cubiques légèrement distordues dans la direction cristallographique de l'axe  $c$  et dans le plan  $(a, b)$  - figure (1.7). La rotation en opposition de phase des octaèdres de 2 mailles voisines correspond à un mode de vibration de bord de zone de Brillouin de la structure cubique et à un mode de centre de zone dans la structure quadratique. La rotation en opposition de phase des octaèdres de 2 mailles voisines correspond à un dédoublement de la maille entre la maille cubique et la maille quadratique primitive. Les coupes dans le plan  $(0 0 1/2)$  figures(1.7, 1.8, et 1.9 ) permettent de visualiser la rotation des octaèdres [5].

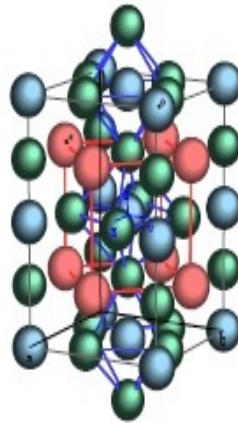


FIGURE 1.11 – Maille quadratique élémentaire mais non primitive. Les boules rouges représente les atomes de strontium, les vertes, les atomes d'oxygène et les bleues les atomes de titane.

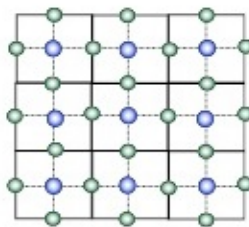


FIGURE 1.12 – Les 9 mailles du plan  $(0 0 1/2)$ , dans la phase cubique.

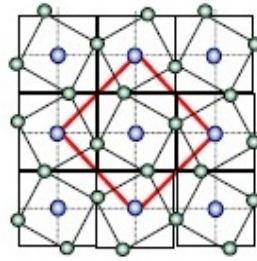


FIGURE 1.13 – *Représentation de la rotation des octaédres d'oxygène dans le plan ( 0 0 1/2), la maille quadratique est représentée par les axes rouges.*

b) Transition de phase tétragonale - orthorhombique

F.W.Lyttle et al [5] ont constaté des anomalies dans les spectres de diffraction X autour de 60K et de 30K qui laisseraient suggérer des transitions vers des phases dont les symétries n'ont pas été déterminées. GRZECHNIK et al [6] ont constatés des changements d'intensité dans les spectres de diffusion Raman du second ordre autour de 15Gpa qu'ils ont attribués à une transition de la phase quadratique vers une phase dont la symétrie n'a pas été déterminée. Seuls Cabaret et al [7], considèrent cette nouvelle phase et l'identifient comme étant une phase orthorhombique de structure  $CaIrO_3$  et de groupe d'espace  $Cmcm$

A.Hachemi et al[8] tiennent en compte cette dernière caractérisation et se basent sur leurs résultats pour étudier la phase orthorhombique. Ils montrent que sous haute pression les transitions de phase cubique - quadratique - orthorhombique sont des transitions de premier ordre.

Dans cette dernière phase, le volume de la maille élémentaire dans ce cas est  $2a \cdot 2a \cdot 2a$  où  $a$  est le paramètre de la maille originale.

c) Transition de phase orthorhombique - monoclinique

Cette troisième transition de phase identifiée par Hachemi et al [8] se passerait vers 24Gpa de la phase orthorhombique vers la phase monoclinique. Cette dernière phase reste totalement non étudiée.

## 1.5 Etude des lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$

La possibilité de changer les propriétés du  $SrTiO_3$  en faisant varier sa stoechiométrie en oxygène par la création de lacune ( $SrTiO_3^{-\delta}$ ) est bien connue. Plusieurs techniques permettent un tel résultat comme le recuit à haute température (800°C - 1200°C) sous vide [9] ou en présence de titane ou d'hydrogène. L'épitaxie sous basse pression d'oxygène conduit également à un film lacunaire de  $SrTiO_3$  [10]. Il est possible de créer des lacunes dans les premières mailles substrat en bombardant sa surface avec des ions Ar [11]. On peut supposer que comme dans le cas du film lacunaire en oxygène, l'épitaxie de la couche de  $LaAlO_3$  sur le substrat de  $SrTiO_3$  peut influencer l'apparition de lacune d'oxygène en fonction des paramètres de dépôt et favoriser cette conduction de haute mobilité.

Siemons et al ont ainsi mis en évidence une relation entre les conditions de dépôt de la couche  $LaAlO_3$  et la mobilité des porteurs [12]. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons ont clairement montré que les croissances effectuées à basse pression favorisent la présence de lacunes d'oxygène. La densité de porteurs augmente et le système devient conducteur. L'augmentation de la pression d'oxygène lors du retour à la température ambiante de l'échantillon épitaxie diminue le nombre de porteurs et le caractère métallique du système ce qui permet à Siemons et al de conclure que les lacunes d'oxygène influencent de manière significative l'état conducteur et qu'ainsi les conditions de croissance de la couche sont indissociables des propriétés électriques du système.



---

## EFFET DE LA PRESSION SUR LE $SrTi^{18}O_3$

---

### 2.1 Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'effort ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite une compréhension fondamentale de ces propriétés et son comportement sous l'action de certaines contraintes extérieures. Pour cette étude, la méthode appropriée est la simulation numérique. En effet, les simulations jouent un rôle important dans la détermination des propriétés des matériaux et permet de minimiser les dépenses.

Notre travail porte sur l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$  pour un traitement du modèle quasi-harmonique. Toutefois l'étude de cette molécule nécessite au préalable une connaissance appropriée sur ces propriétés.

### 2.2 La théorie de Landau

Les changements des propriétés entre divers états de la matière se produisent généralement sous les effets de la modification des grandeurs telles que la température, la pression, etc.

Afin de déterminer le caractère universel des transitions de phases, Landau a développé en 1937 une théorie phénoménologique et macroscopique basée sur des considérations thermodynamiques résultant de l'existence de symétrie du système au point

de transition. Cette théorie permet de relier d'une part les propriétés de symétrie et les caractéristiques physiques de la transition telles que :

- les relations entre la symétrie des phases
- la cohérence entre la nature du changement de symétrie et celle des propriétés physiques ayant un comportement singulier lors de la transition.

Elle permet également de décrire une transition supposée initialement continue et caractérisée par un paramètre d'ordre  $Q$  qui est nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température. A une température  $T$  donnée, l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de  $Q$  qui minimise l'énergie libre  $F(T, Q)$ . Si on considère une température de transition  $T_0$  on aura :

$$Q = 0 \text{ si } T > T_0 \text{ et } Q \neq 0 \text{ si } T < T_0$$

L'énergie libre est donnée par :

$$F(T, Q) = F_0(T) + A_0(T)Q + A(T)Q^2 + B(T)Q^3 + C(T)Q^4 + \dots \quad (2.1)$$

Pour  $T > T_0$ , l'énergie libre est minimale pour  $Q = 0$

Pour  $T < T_0$ , l'énergie libre minimale pour  $Q \neq 0$

Une remarque importante est que, pour un système concret, le développement de l'énergie libre est déterminé par la brisure de symétrie, un terme cubique est-il autorisé dans le développement de l'énergie libre : la transition ne peut alors être continue, en terme de théorie des groupes, car il est possible de former un terme d'ordre 3 qui est invariant par les opérations de symétrie de la phase de haute température (le critère dit de Landau n'est pas satisfait). Dans cette expression de l'énergie libre, les termes d'ordre supérieurs ont été éliminés lors des minimisations préliminaires. Les conditions de stabilité sont données par les relations :

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial Q} = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial Q^2} < 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

Ces relations montrent qu'au voisinage inférieur de la température  $T_0$  de la transition, le paramètre d'ordre évolue comme  $(T_0 - T)^{1/2}$

L'équilibre d'un système correspond donc à un minimum de l'énergie libre. L'état d'équilibre du système est caractérisé par un minimum stable de l'énergie libre  $F$  où  $F$  est une fonction du paramètre d'ordre, de la température et de la pression.

## 2.3 Phénomènes critiques

La théorie de Landau permet d'expliquer les grandes lignes du comportement des transitions de phases structurales. Elle donne une image de la transition bien avant et bien après le point de transition. Mais c'est une théorie phénoménologique qui néglige le rôle important des fluctuations au voisinage du point de transition. En effet, des études autant théoriques (modèle de Landau-Ginzburg-Wilson (L.G.W)) qu'expérimentales ont montré ces dernières années, les limites de cette théorie. Les fluctuations gouvernent en général le comportement du système près de la transition.

## 2.4 Interactions mises en jeu

L'équilibre des atomes dans la matière condensée est le résultat de la compétition entre des forces à courte portée, des forces à longue portée et de l'agitation thermique. Cet équilibre souvent très précaire peut être obtenu pour des configurations différentes selon les conditions de température et de pression imposées par le milieu extérieur.

★ Quand le phénomène prépondérant est entre des forces à courte portée et des forces à longue portée, les liaisons entre atomes sont fortes (couplage fort), les atomes sont bloqués dans une position bien déterminées créant ainsi une anisotropie ou dissymétrie, les transitions de phases qui en résultent sont dites displacives. Ces types de transitions de phases se traduisent par la condensation d'un mode de vibration (mode mou)

★ Quand la compétition ne met que la température et les forces de rappel, les

couplages sont faibles et les atomes sautent de part à d'autre sans se soucier de ce que fait le voisin ; il n'y a donc pas de phénomène collectif, on assiste à des transitions de phases ordre - désordre. Ces transitions de phases se traduisent par un mode de relaxation caractérisé par le temps de relaxation  $\tau$  qui est le temps que met une particule pour sauter d'un puit à un autre.

## 2.5 La haute pression et stabilité des pérovskites

Dans le cas des transitions de phase displacives, comme pour  $SrTiO_3$ , pour caractériser la transition cubique-quadratique on décrit les petits déplacements des positions atomiques moyennes qui apparaissent en dessous de la température critique. On sait que tout écart par rapport aux positions atomiques moyennes de la phase symétrique peut se décomposer en champ de déplacements de phonons. Autrement dit les déplacements associés aux phonons constituent une base complète permettant de décrire n'importe quel champ de déplacements atomiques [15]. Il s'agit de phonons statiques, puisqu'on parle ici de déplacements statiques des positions des atomes moyennes. Un phonon, statique ou dynamique, se décrit à l'aide d'un vecteur propre  $e(q_j)$  qui représente la géométrie des déplacements à l'intérieur de la maille cristalline, d'un vecteur d'onde  $q$  qui fixe la relation de phase entre les déplacements des différentes mailles, d'un facteur général d'amplitude  $Q(q_j)$  et d'une fréquence propre  $w(q_j)$  égale à 0 dans le cas statique

La grande idée qui a été peu à peu confirmée et qui s'est donc imposée à partir des années 60, consiste à faire l'hypothèse que l'analogie entre les déplacements statiques observés dans la phase basse température et les déplacements de phonons de la phase haute température, n'est pas seulement une analogie géométrique, mais qu'elle correspond à un mécanisme physique réel. Autrement dit, si des déplacements statiques des phonons apparaissent pour  $T < T_C$ , c'est que la force de rappel associée à ce mode de phonon, ou à cet ensemble de modes de phonons dégénérés doit s'annuler à  $T_C$ .

Qui dit force de rappel dit fréquence propre et donc au-dessus de  $T_C$  on doit s'attendre à observer un mode propre avec un comportement très fortement anharmonique, dont la fréquence doit tendre vers 0 quand  $T \rightarrow T_C$ . C'est la théorie du mode mou ; soft mode en anglais, formulée indépendamment par W.Cochran[16] et P.W.Anderson [17].

La transition vers 105K du titanate de strontium,  $SrTiO_3$ , est très loin la mieux connue de toutes les transitions de ce type et même de toutes les transitions structurales, en général.  $SrTiO_3$  présente de bons exemples de modes mou de centre de zone ( $q=0$ ) [17-18] et de modes mous en bord de zone de Brillouin : la transition antiferrodistortive de  $SrTiO_3$  [19].

## 2.6 Etude théoriques de la molécule de titanate de strontium

Le comportement paraélectrique est bien connu dans  $SrTiO_3$  Avec  $^{16}O$  (en abrégé STO16) à la température de 40K parce qu'il garde la phase paraélectrique jusqu'à  $T = 0K$  par les fluctuations quantiques qui semblent diminuer en l'occurrence l'ordre ferroélectrique[14]. En outre, la ferroélectricité est induite pas dopage de l'ion  $Ca^{2+}$  ou par un champ électrique. Des études récentes ont montré qu'elle est également induite par échange de  $^{16}O$  dans le STO16 par son isotope  $^{18}O$  ceci à une température de transition  $T_C$  autour de 24K. Cet échantillon d'isotope d'oxygène  $^{18}O$  induit la ferroélectricité à basse température ceci pour un taux d'échange de  $x \geq 0.33$ [20]. Ces études ont également permis de constater que la température de transition de phase ferroélectrique a pour expression  $T_C = A(x - x_C)^{1/2}$  où  $A=30.4K$  et  $x_C=0.33$  [21] il montre également que les fluctuations quantiques et la ferroélectricité quantique sont sensible à la pression  $P$  et que le rôle unique de la pression dans l'étude des systèmes de mode mou avec les impuretés aléatoires diminue l'emplacement. Ainsi l'étude des effets de la pression sur la ferroélectricité dans la  $SrTi(^{16}O_{1-x}^{18}O_x)$  permet une meilleure compréhension du mécanisme responsable de l'échange d'isotope  $^{18}O$  qui induit la ferroélectricité dans le STO16. Cependant un certain nombre d'expérience à haute pression sur le STO16

pur ont été réalisés[22], ces investigations ont été exécutés pour une gamme de haute température et de basse pression et elle a permis de trouver que les effets de la pression sur le comportement paraélectrique reste encore incompréhensible.

Pour étudier ces effets de la pression dans le STO18, nous avons considéré un cristal comportant N sites, le paramètre d'ordre est Q et l'hamiltonien décrivant le système quantique est donné par la relation :

$$H = \sum_l \left\{ \frac{P_l^2}{2m} + V(Q_l) \right\} + \frac{1}{4} \sum_{l'} v_{ll'} (Q_l - Q_{l'})^2 \quad (2.3)$$

Où m est la masse effective associée à la coordonnée locale  $Q_l$ ,  $p_l$  le moment conjugué et  $v_{ll'}$  la constante d'interaction. Ici le double potentiel de Morse  $V(Q_l)$  qui fait l'objet de notre étude est une superposition de deux potentiels de Morse.

Le potentiel  $V(Q_l)$  est donné par la relation :

$$V(Q_l) = 2D \{ \exp(-2ad) \cosh(2aQ_l) - 2 \exp(-ad) \cosh(aQ_l) \} \quad (2.4)$$

Où D, a et d sont les paramètres propres à la fonction initiale de Morse. La distance entre deux potentiels est de 2d. Ce potentiel local possède une propriété importante : tous les points caractéristiques du potentiel changent en même temps. De même lorsque d augmente, la barrière de potentiel augmente également et le minima des potentiels change sans interruption avec d. La barrière entre les deux puits est beaucoup inférieure quand les deux minima (voisins) sont proches. C'est un ingrédient essentiel qui facilite la migration de la particule [13].

D'après l'approximation quasi-harmonique, nous adoptons l'oscillateur harmonique comme un hamiltonien d'essai  $H^{tr}$  :

$$H^{tr} = \sum_l \left[ \frac{P_l^2}{2m} + \frac{1}{2} m \Omega^2 (Q_l - \langle Q_l \rangle)^2 \right] \quad (2.5)$$

Ici, La parenthèse  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne thermique. Le déplacement spontané

$Q = \langle Q_l \rangle$  est équivalent au paramètre d'ordre de la transition de phase ferroélectrique, il est déterminé en minimisant l'énergie libre du système.

La relation vibrationnelle de l'énergie libre de notre système est donnée par la relation :

$$F = \langle H \rangle - \langle H^{tr} \rangle - k_B T \ln[\text{Tr}\{\exp(-H^{tr}/k_B T)\}] \quad (2.6)$$

Dans cette expression, la valeur moyenne du hamiltonien décrivant le système quantique est donnée par la relation :

$$\langle H \rangle = \sum_l \left\{ \langle \frac{P_l^2}{2m} \rangle + \langle V(Q_l) \rangle \right\} + \frac{1}{4} \langle \sum_{l'} v_{l'} (Q_l - Q_{l'})^2 \rangle \quad (2.7)$$

Où la valeur moyenne du potentiel est donnée par :

$$\langle V(Q_l) \rangle = 2D \left\{ e^{(-2ad)} \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - 2e^{-ad} \exp\left(\frac{a^2\sigma}{2}\right) \cosh(aQ) \right\} \quad (2.8)$$

De plus

$$\sum_{l'} v_{l'} (Q_l - Q_{l'})^2 = \sum_l v (Q_l - Q_{l'})^2 \quad (2.9)$$

car

$$\sum_{l'} v_{l'} = \sum_l v \quad (2.10)$$

D'où

$$\langle H \rangle = \sum_l \left\{ \langle \frac{p_l^2}{2m} \rangle + 2D \left\{ e^{(-2ad)} \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - 2e^{-ad} \exp\left(\frac{a^2\sigma}{2}\right) \cosh(aQ) \right\} + \frac{v}{4} \langle (Q_l - \langle Q_l \rangle)^2 \rangle \right\} \quad (2.11)$$

l'hamiltonien d'essai à pour valeur moyenne

$$\langle H^{tr} \rangle = \sum_l \left\{ \langle \frac{P_l^2}{2m} \rangle + \frac{1}{2} m \Omega \langle (Q_l - \langle Q_l \rangle)^2 \rangle \right\} \quad (2.12)$$

## 2.7 Etude de la stabilité dans le titanate de strontium

Dans l'approximation quasi-harmonique d'Einstein la description de la mécanique statistique donne la variation suivante de l'énergie libre du système

$$F = \sum_l \{ 2D [e^{(-2ad)} \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - 2e^{-ad} \exp(\frac{a^2\sigma}{2}) \cosh(aQ)] + \frac{v}{4} \langle (Q_l - Q_{l'})^2 \rangle - \frac{1}{2} m\Omega^2 \langle (Q_l - \langle Q_l \rangle)^2 \rangle - k_B T \ln[Tr] \} \quad (2.13)$$

sachant que

$$\langle (Q_l - Q_{l'})^2 \rangle = 2\sigma \quad (2.14)$$

et

$$\langle (Q_l - \langle Q_l \rangle)^2 \rangle = \langle (Q_l - Q)^2 \rangle = \sigma \quad (2.15)$$

$$tr \exp[H^{tr}/k_B T] = 2 \sinh \frac{\beta \hbar \Omega}{2} \quad (2.16)$$

On retrouve la relation vibrationnelle suivante de l'énergie libre

$$F = N \{ 2D [e^{-2ad} \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - 2e^{-ad} \exp(\frac{a^2\sigma}{2}) \cosh(aQ)] + \frac{1}{2} v\sigma - \frac{1}{2} m\Omega^2 \sigma - k_B T \ln(2 \sinh \frac{\beta \hbar \Omega}{2}) \} \quad (2.17)$$

pour évaluer la stabilité dans le titanate de strontium, nous allons étudier l'équilibre du système correspond au minimum stable de l'énergie libre F où F est fonction du paramètre d'ordre, de la température et de la pression.

les conditions de stabilité

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial Q} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \Omega} = 0. \end{cases} \quad (2.18)$$

conduisent aux solutions stables suivantes :

$$\{ 2 \exp(-ad) \exp(2a^2\sigma) \cosh(aQ) - \exp(\frac{a^2\sigma}{2}) \} \sinh(aQ) = 0 \quad (2.19)$$



$$2D[2a^2 \exp(-2ad) \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - a^2 \exp(-ad) \exp\left(\frac{a^2\sigma}{2}\right) \cosh(aQ)] + \frac{1}{2}v - \frac{1}{2}m\Omega^2 = 0 \quad (2.20)$$

En se servant de la relation (2.19) on obtient l'expression d'oméga ( $\Omega$ ) qui est donnée par la relation :

$$m\Omega^2 = v + 4Da^2\{2 \exp(-2ad) \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - \exp(-ad) \exp\left(\frac{a^2\sigma}{2}\right) \cosh(aQ)\} \quad (2.21)$$

En considérant les relations précédentes nous avons déduit quelques paramètres physiques caractéristiques du système tel que la variance ( $\sigma$ ), la température critique ( $T_c$ ), la température de transition classique ( $T_0$ ), la susceptibilité  $\chi$ .

La variance est une grandeur physique qui représente le carré d'amplitude de vibration moyenne du paramètre d'ordre. Elle est liée à la température et la fréquence d'Eintein  $\Omega$  par la relation :

$$\sigma = \{(\delta Q_l)^2\} = \frac{\hbar}{2m\Omega} \coth\left(\frac{\hbar\Omega}{2k_B T}\right) \quad (2.22)$$

A la transition, c'est-à-dire lorsque  $T \rightarrow T_c$  la variance  $\sigma$  devient  $\sigma_c$  et sachant que  $\Omega = v/m$  on obtient

$$\sigma_c = \frac{k_B \theta_S}{v} \coth\left(\frac{\theta_S}{T_C}\right) \quad (2.23)$$

En considérant la relation (2.18) on obtient l'expression suivante :

$$\cosh(aQ) = \frac{1}{2} e^{-ad + \frac{a^2\sigma}{2} - 2a^2\sigma} \quad (2.24)$$

A la transition de phase, c'est-à-dire lorsque  $T \rightarrow T_C$  alors  $Q = 0$  D'où

$$\sigma_c = \frac{k_B \theta_S}{v} \coth\left(\frac{\theta_S}{T_C}\right) = \frac{2}{3a^2} (ad - \ln 2) \quad (2.25)$$

Dans cette expression  $\theta_s$  représente la température de saturation liée à l'énergie de l'état fondamental  $E_O = k_B\theta_s$  et la transition est caractérisée par deux températures :  $\theta_s$  et  $T_C$

Si nous appliquons un champ extérieur  $E$  à notre model, un terme supplémentaire - NEQ s'ajoutera sur l'expression de l'énergie libre. En dérivant cette nouvelle expression de l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre  $Q$  on obtient :

$$E = 4Da \exp(-ad) \sinh(aQ) \left\{ \exp(-ad) \exp(-2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - \exp\left(\frac{-a^2\sigma}{2}\right) \right\} \quad (2.26)$$

Afin d'évaluer la polarisation créée par ce champ nous avons calculé la susceptibilité électrique en faisant la dérivée seconde de l'expression précédente en  $Q=0$  et nous avons obtenu l'expression suivante :

$$\chi^{-1} = 4Da \exp(-ad) \left\{ 2 \exp(-ad) \exp(-2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - \exp\left(\frac{-a^2\sigma}{2}\right) \right\} \quad (2.27)$$

En inversant cette expression on obtient l'expression de la susceptibilité  $\chi$

$$\chi = \frac{\exp(-ad)}{4Da} * \frac{1}{2 \exp(-ad) \exp(-2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - \exp\left(\frac{-a^2\sigma}{2}\right)} \quad (2.28)$$

Pour rendre cette expression encore plus simple, nous avons constaté qu'en considérant la relations (2.20) et (2.27) on retrouve que

$$m\Omega^2 - v = \frac{1}{\chi} \quad (2.29)$$

D'ou

$$\chi = \frac{1}{m\Omega^2 - v} \quad (2.30)$$

En multipliant le dénominateur et le numérateur de l'équation précédente par  $\hbar^2/m$  on obtient :

$$\chi = \frac{\lambda^2}{\hbar^2 \Omega^2 - \lambda^2 v} \quad (2.31)$$

avec  $\lambda = \hbar/m$

## 2.8 Etude de la transition de phase dans le $SrTi^{18}O_3$

C'est une molécule ayant plusieurs applications dans la vie courante. Il est utilisé en micro-électronique comme isolant électrique qui peut devenir conducteur quand il est dopé. A température ambiante, dans une structure pérovskite, mais à basse température elle subit des transitions de phase : tétragone (108K), orthorhombique (65K) et rhomboédrique.

Au cours d'une transition de phase le système change continuellement en passant de la phase paraélectrique ( $Q = 0$ ) à une phase ferroélectrique ( $Q \neq 0$ ). Pendant cette transition la température diminue progressivement jusqu'à une température  $T_C$  appelé température critique. C'est une température à laquelle les deux phases prédominent et au-delà duquel les propriétés du matériau sont complètement modifiées. Pour évaluer cette quantité, on se sert de la relation (2.23) et on trouve que :

$$T_C = \frac{\theta_s}{\coth^{-1}\left(\frac{T_C^{(\theta_s=0)}}{\theta_s}\right)} \quad (2.32)$$

où  $T_c^{(\theta_s=0)}$  représente la température de transition classique définie par :

$$T_c^{(\theta_s=0)} = \frac{v\sigma_c}{k_B} = T_0$$

Cette température de transition est valable pour toutes les solutions cohérentes. Pour améliorer notre compréhension sur le mécanisme de transition de phase et sur les effets quantiques, nous allons introduire les paramètres suivants :

$$\eta = \hbar/(2m\Omega_0\sigma_c); \quad T_1 = 2\eta T_0 = 2\theta_s \quad (2.33)$$

Ici  $\eta$  permet de mesurer les fluctuations quantiques et  $T_1$  est un nouveau paramètre caractéristique de la température. En ce servant de ces relations on obtient une nouvelle expression de la température critique  $T_c$ .

$$T_C = \frac{2v\sigma_c}{k_B} \eta / \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} = 2T_0 \eta / \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad (2.34)$$

Cette équation nous permet de montrer l'influence des effets de la mécanique quantique sur le comportement du système et l'effet d'augmentation de la masse à la température de transition à travers l'effet quantique de la grandeur  $\eta$ .

## 2.9 Transition de phase induit par l'effet isotopique dans le titanate de strontium

Pour l'étude des transitions phase induite par les effets isotopiques nous allons étendre un rapprochement quasi-harmonique en utilisant un traitement de champ moyen à ce modèle, nous l'appliquerons ensuite à l'étude de la transition de phase ferroélectrique induit dans  $\text{STO}18 - x$  afin d'expliquer le fait qu'une transition de phase de l'état paraélectrique ( $\text{STO}16$ ) vers l'état ferroélectrique ( $\text{STO}18$ ) est induite par un remplacement de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  par  $^{18}\text{O}$ . nous supposons que le déplacement  $d$  diminue avec la pression. L'introduction d'isotope dans une molécule a des effets très importants : il modifie sa masse, son volume et ses propriétés. Dans ce cas le calcul de la masse du cristal ainsi que la détermination de ces propriétés dépendent de la pression. Ainsi pour évaluer l'évolution de la ferroélectricité dans le  $\text{SrTiO}_3$  il est nécessaire de voir comment les paramètres seront affectés lorsqu'on exercera une pression sur notre matériau. Pour évaluer cet effet de la pression dans  $d$  nous avons réalisé une étude expérimentale et nous avons retrouvé l'expression suivante de  $d$ .

$$d = d_0 + d_1 \exp(-pd_2) \quad (2.35)$$

ici d s'exprime en  $\text{\AA}$  la force d'interaction utilisé dans cette étude est  $v= 0.133 \text{ V \AA}^{-2}$

Cependant le changement de masse d'ions constitutifs provoque un changement de fréquence de vibration des paires ions concernés. Dans la molécule de  $SrTiO_3$ , le déplacement d'oxygène provoque une modification de l'énergie potentiel et la masse effective équivalente est réduite à la masse du système vibrant. Ainsi la masse effective du système est estimé à 45.78uma pour STO16 et à 47.11uma pour le STO18 [22]. ceci represente la masse reduite correspondant au système, vibrant constitué de Sr de masse  $M_{Sr} = 87.62 \text{ uma}$  et de  $TiO_3$  de masse  $M_{TiO_3} = 95.9 \text{ uma}$  pour le STO16 et 109uma pour le STO18. Selon la mécanique quantique si la constante de force change par remplacement de  $^{16}O$  par  $^{18}O$  alors l'énergie du point zéro est proportionnelle à  $1/m^{1/2}$ .

## 2.10 Présentation du logiciel

Notre travail porte sur l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$ . cette soumission de la pression à notre molécule provoque une modification de ses propriétés et pour observer ces modifications nous avons déterminé plusieurs grandeurs physiques caractéristiques du système. Afin d'observer l'allure des courbes de ces grandeurs physiques, nous avons utilisé le logiciel MATLAB pour effectuer nos simulations numériques. En effet le logiciel MATLAB est utilisé pour effectuer les commandes très simples il nous permet d'obtenir les résultats en un temps très court. C'est également un langage de programmation de quatrième génération il est utilisé à des fins de calculs numériques et permet de manipuler des matrices, des interfaces utilisateurs et peut s'interfacer avec d'autres langages comme le C, C++, Java et Fortran. MATLAB est un langage de programmation utilisé dans plusieurs domaines tel que en ingénierie, en économie, en industrie...

---

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

### 3.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressé aux généralités sur la structure pérovskite plus principalement celle de la molécule de titanate de strontium ainsi que ses propriétés générales, son importance et ses applications. Nous nous sommes également attardé sur le fait que l'application d'une contrainte à un matériau provoque une déformation élastique et un changement des propriétés élastiques ce qui accompagne les transitions de phase structurale. Dans ce chapitre, nous allons utiliser la pression comme une contrainte mécanique sur la molécule de titanate de strontium et étudier les déformations que cela peut engendrer à travers l'étude du comportement des grandeurs physiques caractéristiques de notre système telles que :

- la susceptibilité électrique( $\chi$ ) et son inverse
- Le potentiel(V)
- La distance séparant le potentiel(d)
- La température critique( $T_c$ )
- La température de transition classique ( $T_0$ )

A travers ces grandeurs physiques nous allons évaluer l'effet de la pression sur le  $SrTi^{18}O_3$  .

pour y parvenir nous avons considéré un réseau de paramètre de maille  $a=3.9 \text{ \AA}$ , de masse réduite  $m=47.11 \text{ uma}$  et la force d'interaction  $v= 0.133 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$

Dans la suite de notre travaille nous allons considérer que L'énergie libre décrivant

notre système physique est

$$F = N \left\{ 2D \left[ e^{-2ad} \exp(2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - 2e^{-ad} \exp\left(\frac{a^2\sigma}{2}\right) \cosh(aQ) \right] + \frac{1}{2}v\sigma - \frac{1}{2}m\Omega^2\sigma - k_B T \ln(2s) \right\} \quad (3.1)$$

Et que l'énergie potentiel est

$$V(Q_l) = 2D \{ \exp(-2ad) \cosh(2aQ_l) - 2 \exp(-ad) \cosh(aQ_l) \} \quad (3.2)$$

### 3.2 Précision des simulations

Pour la réalisation de nos simulations numériques, nous utiliserons le logiciel MATLAB avec lequel nous étudierons d'une part le comportement de nos grandeurs physiques en fonction de la température et en faisant varier la pression d'autre part en fonction de la pression uniquement. Pour réaliser ces simulations numériques nous devons nous rassurer que les dimensions de nos grandeurs sont bien respectées.

Notre idée de base repose sur le comportement des paramètres physiques du titanate de strontium  $SrTi^{18}O_3$  lorsqu'ils sont soumis à une pression. Pour ce fait nous avons considéré le potentiel  $V(Q)$  défini précédemment. La distance  $d$  qui sépare ce potentiel est définie par :

$$d = d_0 + d_1 \exp(-pd_2) \quad (3.3)$$

avec  $d_0=0.186$ ;  $d_1 = 0.106$ ;  $d_2 =0.57$

Pour étudier les effets de la pression sur cette distance, nous avons fait varier la pression  $P$  entre 0 à 10 Kbar et nous avons consigné sur la figure (3.1) les résultats obtenus

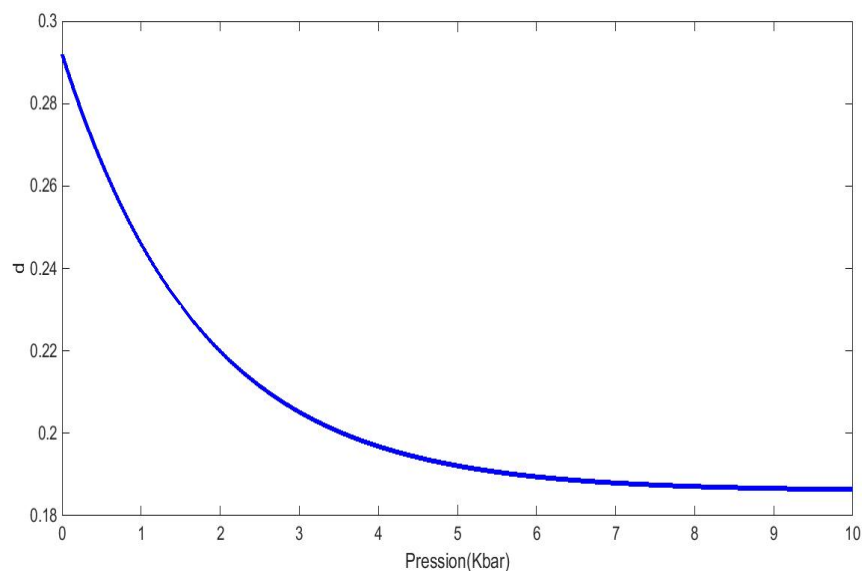


FIGURE 3.1 – Représentation de la distance  $d$  de séparation du potentiel en fonction de la pression .

De cette étude nous avons constaté que pour  $p=0$ ,  $d=0.286$  et lorsque la pression augmente on observe une décroissance exponentielle de la distance  $d$ . Cette décroissance induit une augmentation de la profondeur du puit de potentiel et un rapprochement des minimas. Ce rapprochement des minimas conduit à une modification de la distance interatomique d'où le changement de la structure de la molécule.

### 3.3 Etude effet de la pression sur les paramètres physiques du $SrTi^{18}O_3$ lors de la transition de phase

La transition de phase est généralement caractérisée par changement d'état d'un système physique lorsqu'on lui soumet à une contrainte extérieure telles que la température, la pression, le champ magnétique. Pour étudier ce phénomène dans le  $SrTi^{18}O_3$  nous avons soumis la molécule à une pression quelconque et nous avons étudié ses effets sur les températures critique  $T_c$  et  $T_O$

Concernant la température de transition classique  $T_O$ , la figure (3.2) montre qu'elle décroît lorsque la pression augmente et pour  $P = 0$  on observe une température  $T_O$



= 30K qui marque le début de la transition de phase. Puisque notre température de transition classique est fonction de la distance  $d$  séparant le potentielle, une étude comparative nous permet de dire qu'elle est proportionnelle à  $d$ . ainsi lorsque la température  $T_O$  décroît, la distance  $d$  décroît également.

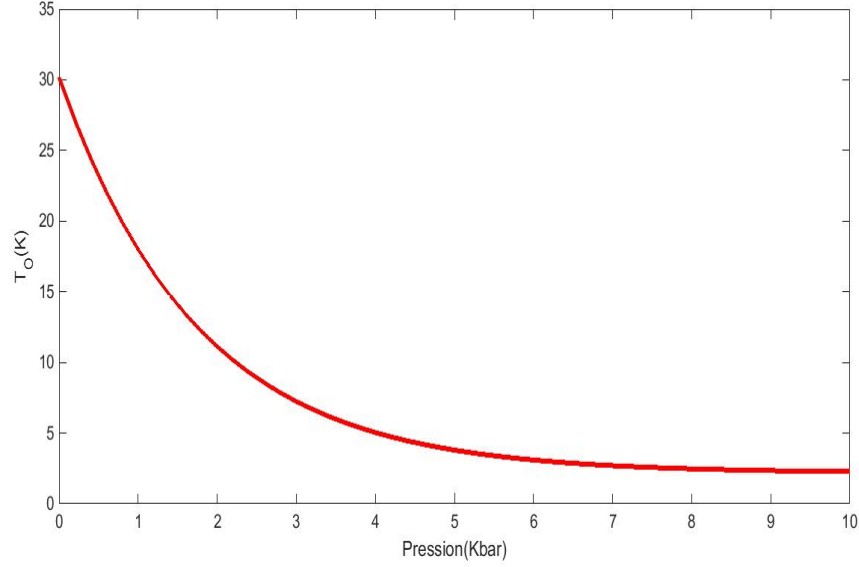


FIGURE 3.2 – Représentation de la température de transition de phase classique  $T_O$  en fonction de la pression .

La température critique  $T_c$  qui marque la température à partir de laquelle il y'a changement d'état dans le  $SrTi^{18}O_3$ . Elle est définie par la relation suivante :

$$T_C = \frac{2v\sigma_c}{k_B} \eta / \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} = 2T_0 \eta / \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad (3.4)$$

Ici  $\eta$  est un paramètre utilisé pour réduire notre équation.

Mais pour faciliter le travail nous avons posé les grandeurs suivantes :

$$\eta = \hbar / (2m\Omega_0\sigma_c); \quad T_1 = 2\eta T_0 = 2\theta_s \quad (3.5)$$

$$\eta = \frac{T_1}{T_0}$$

d'où

$$T_c = \frac{T_1}{\ln\left(\frac{T_0 + \frac{1}{2}T_1}{T_0 - \frac{1}{2}T_1}\right)} \quad (3.6)$$

Pour la réalisation du comportement de  $T_c$  nous avons fait varier la pression de 0 à 10Kbar et nous avons consigné sur la figure (3.3)les résultats obtenus.

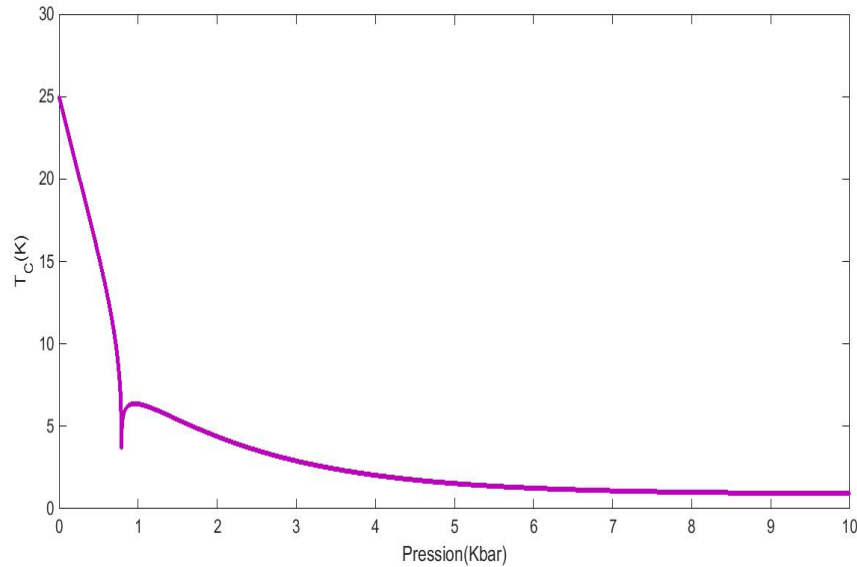


FIGURE 3.3 – Représentation de la température critique  $T_c$  en fonction de la pression.

Cette figure montre que la température critique décroît lorsque la pression augmente et que pour une certaine valeur de la pression on observe un point de rebroussement de première espèce qui caractérise la zone critique. En effet en ce point la pression est égale à la pression critique ( $P=P_c=0.68\text{Kba}$ ) qui marque la domination du comportement de la phase ferroélectrique. Au dessus de cette pression critique, les effets quantiques dominent les effets ferroélectriques. Sur cette figure la ferroélectricité est induite pour une température de transition autour de  $T_c=25\text{K}$  et une pression critique autour de  $0.68\text{Kbar}$ .

Pour réaliser une étude comparative entre la transition de phase quantique et la transition de phase classique nous avons représenté sur la figure (3.4) les résultats obtenus et nous observons une décroissance des deux courbes. De plus la courbe de  $T_0$  est

complètement décroissante par contre celle de  $T_c$  présente un point de rebroussement de premier espèce. Ceci est dû au fait que la physique classique ne tient pas compte des fluctuations quantiques observées à la transition de phase de plus, les effets quantiques dominent les effets ferroélectriques. Nous constatons également que pour la courbe de  $T_c$  la transition intervient plus vite pour une température autour de 25Kbar alors que pour une transition de phase classique elle intervient autour de 30Kbar. Ce décalage est également dû aux fluctuations quantiques observées à la transition de phase.

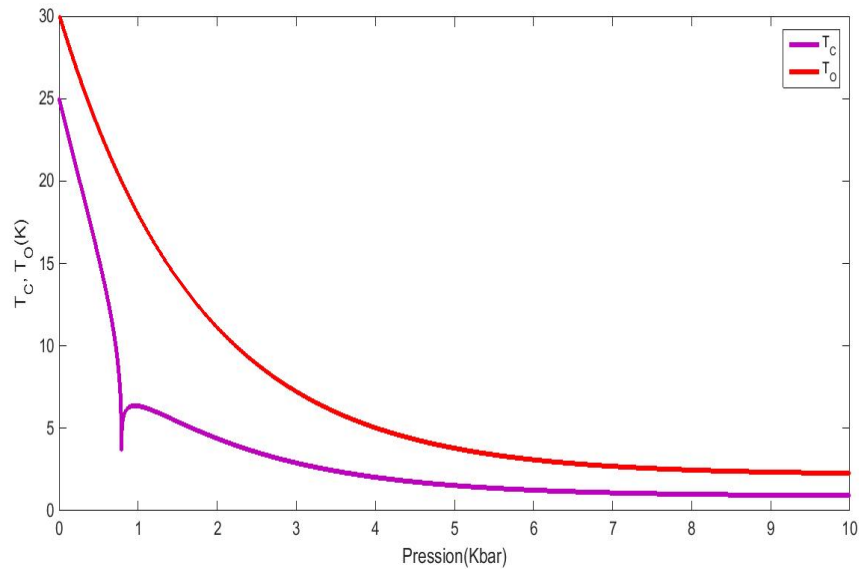


FIGURE 3.4 – Représentation de  $T_c$  et  $T_0$  en fonction de la pression .

### 3.4 Etude des variations du potentiel V

Pour l'étude de la molécule de titanate de strontium nous avons considéré un potentiel à double puit de Morse défini par :

$$V(Q_l) = 2D\{\exp(-2ad) \cosh(2aQ_l) - 2 \exp(-ad) \cosh(aQ_l)\} \quad (3.7)$$

Le potentiel de Morse ici est un modèle pratique d'énergie potentielle pour une molécule diatomique. C'est une meilleure approximation pour la structure vibration-

nelle de la molécule que celle de l'oscillateur harmonique quantique car il comprend de manière explicite des effets de rupture de liaison, comme l'existence des états non liés il prend aussi en compte l'anharmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques et les bandes de combinaison.

Ce potentiel étant fonction de  $d$  qui lui-même dépend de la pression ceci nous permet ainsi d'étudier le comportement de  $V$  sous l'effet de la pression. Pour réaliser cette étude nous avons fait varier le paramètre d'ordre  $Q$  entre  $[-0.4 ; 0.4]$  et nous avons fixé la pression  $P$ . pour plusieurs valeurs de  $P$  nous avons consigné sur la figure (3.5) les résultats obtenus. Nous constatons à travers ces courbes que lorsque la pression augmente, la distance qui sépare le potentiel diminue, les minimas se rapprochent et le puit de potentiel devient plus profond. Lorsque ces minimas se rapprochent la barrière de potentiel entre les deux puits devient plus faible. Pour certaines valeurs les paramètres  $a$ ,  $d$  et  $D$  de notre potentiel à double puit, on observe un puit simple, cela induit une modification des propriétés de notre matériau. Ainsi le potentiel qui fait l'objet de notre étude et un potentiel déformable car il adopte un comportement en fonction des paramètres qui lui sont affecté. D'où pour chaque matériau la position des minimas diffère ainsi que les paramètres  $a$ ,  $d$  et  $D$ . Ceci est donc un élément essentiel pour facilite la transition des particules.

C'est ce procédé qu'on utilise généralement pour fabriquer nos clés USB. En effet nous avons parfois des clés USB fait avec le même matériau mais qui ne possède par les mêmes capacités ceci est tout simplement dû au fait que certains paramètres du matériau on été modifiés dans l'optique de changer la capacité de nos clés.

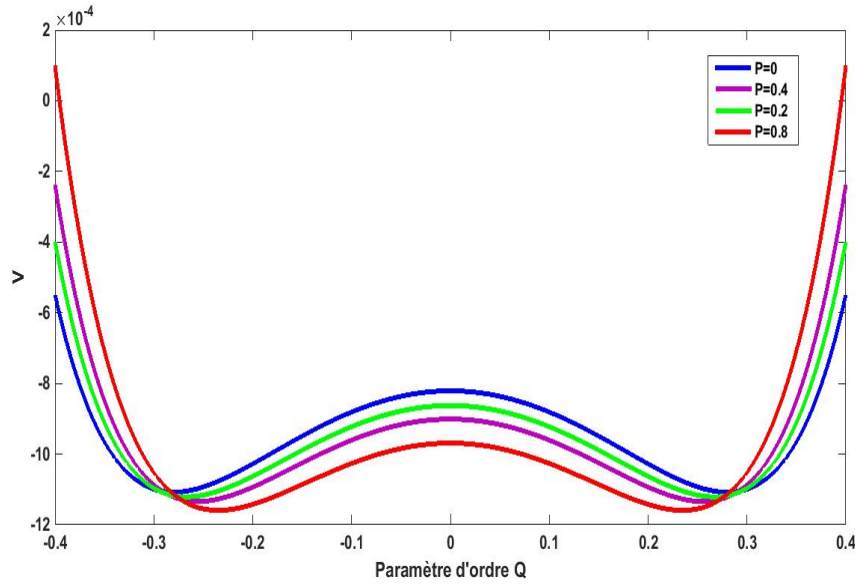


FIGURE 3.5 – Représentation du potentiel  $V$  en fonction du paramètre d'ordre  $Q$ .

### 3.5 Etude des variations de la susceptibilité

la susceptibilité électrique  $\chi$  est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique. Elle est donnée par la relation

$$\chi = \frac{\exp(-ad)}{4Da} * \frac{1}{2 \exp(-ad) \exp(-2a^2\sigma) \cosh(2aQ) - \exp(\frac{-a^2\sigma}{2})} \quad (3.8)$$

Pour étudier les variations de cette grandeur lorsque la pression est inférieure à la pression critique, nous avons fait varier la température entre 0 et 60 et nous avons fixé la pression. Pour plusieurs valeurs de la pression on a obtenu les résultats suivants :

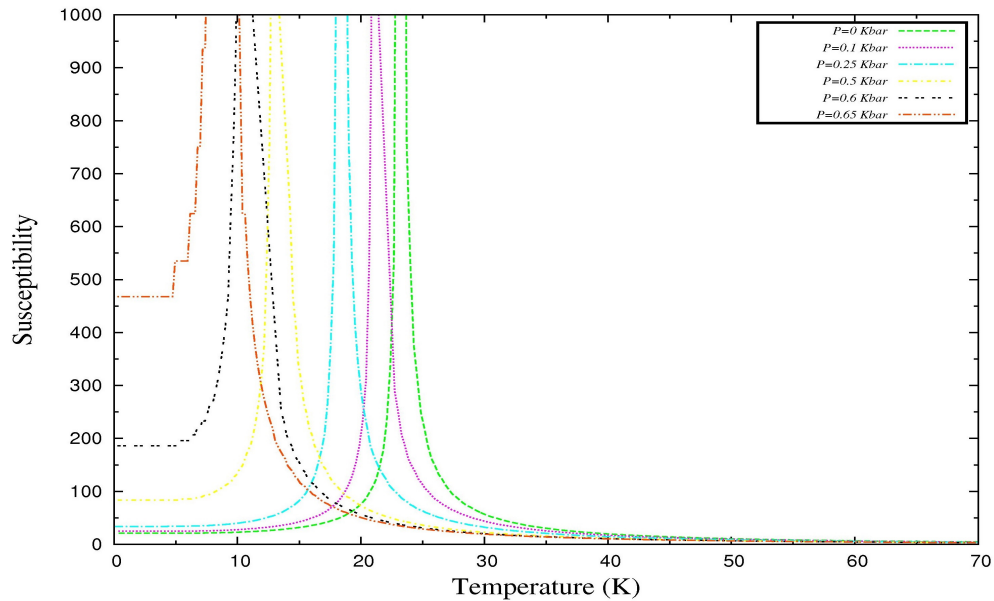


FIGURE 3.6 – Variation de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes pressions inférieures à la pression critique.

A travers cette figure nous constatons que lorsque la pression augmente, la température de transition diminue. Ceci apparait sur cette figure comme un décalage vers les basses températures avec la pression d'une manière non linéaire. A ce niveau, nous pouvons dire que l'instabilité ferroélectrique est en compétition avec les fluctuations quantiques mais cette instabilité ferroélectrique reste dominatrice. Le comportement divergent de la susceptibilité caractérise la transition de phase.

Pour déterminer le comportement de la susceptibilité lorsque la pression est supérieure à la pression critique nous avons représenté sur la figure(3.7) les résultats obtenus.

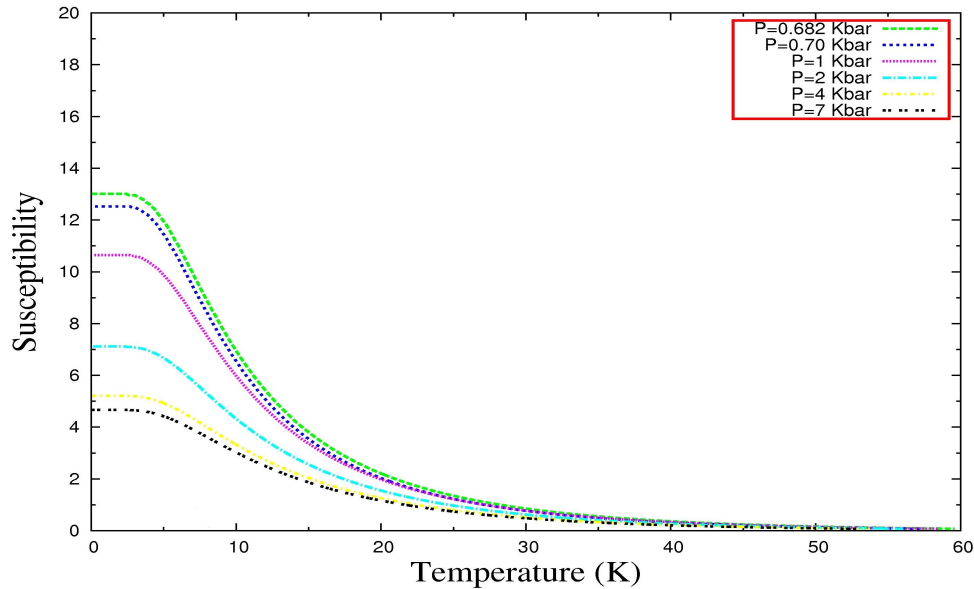


FIGURE 3.7 – Variation de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes pressions supérieures à la pression critique.

Nous constatons à travers cette courbe que lorsque la pression est supérieur à la pression critique, il y a disparition de la transition de phase, la susceptibilité a un maximum arrondi et fini au niveau des basses températures. Ces maximums décroissent avec la pression. Le fait que la susceptibilité croît avec la décroissance de la température et de manière monotone pour finalement devenir indépendant de la température ( basse température proche du 0K ) démontre la totale domination des effets quantiques sur l'instabilité ferroélectrique. Ceci entraine l'apparition de la paraélectricité quantique .

### 3.6 Discussion et conclusion

Dans notre travail, nous avons montré l'importante de l'influence des fluctuations quantiques sur la transition de phase à basse température. Une particule quantique se trouvant dans un potentiel local de type double morse est considérée par une interaction de champ moyen sous l'approximation quasi-harmonique. Et ce modèle permet de décrire les transitions de phase structurale de plus elle permet de mettre en évidence

les effets quantiques pour les transitions à basses températures.

Le titanate de strontium est le premier système dans lequel la paraélectricité quantique a été identifiée et est l'un des matériaux le mieux étudié dans la littérature actuelle vu ses multiples applications qui permettent donc d'induire la ferroélectricité par application d'une contrainte externe à notre matériau [23]. Afin d'expliquer les effets de la pression sur le comportement ferroélectrique il est nécessaire de voir comment les paramètres seront affectés, en effet lorsque nous soumettons un matériau à une contrainte mécanique comme la pression cela modifie sa structure et conduit à une rupture des liaisons entre les atomes. Ceci a été vérifié à travers le tracé de  $d$  et  $V$ . Nous avons également constaté que lorsqu'on exerce la pression sur le STO18 cela diminue la distance qui sépare le potentiel et entraîne également un rapprochement des minimas. Ce rapprochement des minimas stables permet donc de mettre en évidence les modifications des liaisons interatomiques et la formation d'une nouvelle structure.

A travers cette étude nous pouvons conclure que les effets de la pression sur le  $SrTi_{18}O_3$  permettent de modifier sa structure ainsi que ses propriétés ce qui est le même lors que nous effectuons une substitution des isotopes sur le  $SrTiO_3$  car une substitution isotopique induit une transition de phase paraélectrique -ferroélectrique par changement de la masse effective d'oxygène. Cela a été vérifié par plusieurs chercheurs tel que Itoh et al qui ont montré que le passage de l'état paraélectrique vers l'état ferroélectrique dans le STO18-x correspondait à  $x= 0.33$ . Il est à noter que les résultats obtenus sont en accord avec les résultats attendus[22].



## IMPLICATION PEDAGOGIQUE

---

### 4.1 Introduction

Le titanate de strontium( $\text{SrTiO}_3$ ) a fait l'objet de plusieurs études en science des matériaux et est d'une très grande importance en électronique. L'application de la pression sur le comportement  $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$  a fait l'objet de notre étude et son implication dans le système éducatif constituera le but de ce chapitre.

### 4.2 intérêt didactique

La didactique est l'étude des questions posées par l'enseignement et l'acquisition des connaissances dans les différentes disciplines scolaires. Pour mieux appréhender cette notion dans notre sujet quelques concepts seront mis en exergue. Comme la notion de pression et d'isotopie.

La connaissance de ces termes permet de faciliter la compréhension de la notion de la structure des corps purs et de l'état physique. En effet la matière se présente sous plusieurs états et chaque état possède des propriétés particulières qui permettent de le distinguer des autres. Pour connaître ses propriétés il est nécessaire de connaître la structure d'un corps et sa disposition cristallographique. Connaître cette disposition cristallographique revient à connaître son motif ou sa maille cristalline. Considérons l'exemple du  $\text{NaCl}$ .

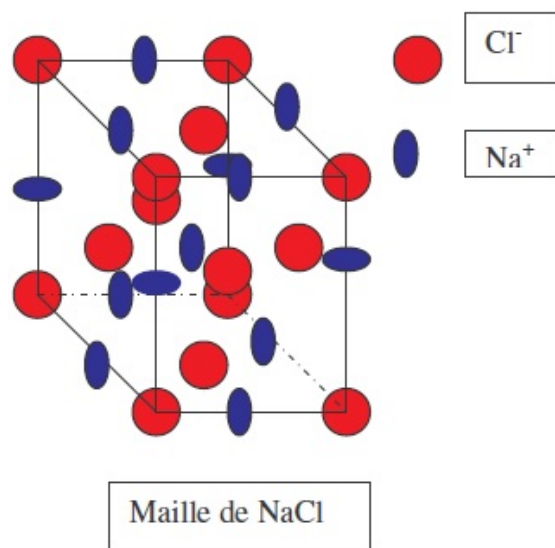


FIGURE 4.1 – Représentation de la maille de NaCl.

Lorsqu'on connaît la structure de cette molécule il est facile de savoir le type d'isotope à substituer ainsi que les modifications que cela peut engendrer car pour effectuer une substitution isotopique il faut tenir compte du rayon de l'isotope et de modification que peut engendrer.

La substitution isotopique permet donc de changer la structure d'une molécule mais également lorsqu'on comprime un objet elle change de forme. Comment expliquer ces phénomènes que nous réalisons chaque jour. En fait il est facile pour un enseignant de ce baser sur la disposition des atomes pour expliquer à un enfant les phénomènes qu'il effectue tous les jours (par exemple la déformation d'un morceau de savon). Lorsqu'on exerce une pression sur un morceau de savon par exemple, le savon se déforme ceci est dû au fait que la distance interatomique est modifiée, l'interaction entre les molécules devient faible et peut parfois être rompue lorsqu'il y a cassure de l'objet.

Pour faciliter la compréhension de la structure d'un corps il est également important pour un enseignant de situer l'élève dans son environnement. L'implication de notre sujet dans le système éducatif permettra à l'enseignant et aux apprenants de comprendre

la science des matériaux. Par exemple pour donner une forme à un objet ferreux il faut lui soumettre à une contrainte mécanique et cette contrainte est la température. Donc l'enseignant doit pouvoir expliquer ce que les élèves ont coutume de voir faire les ferrailleurs. En effet lorsqu'on prend un morceau de fer les atomes qui lui constitue sont lié par des liaisons fortes difficile à rompre mais lorsque nous lui soumettons à une certaine température, cela permet de mettre les molécules en agitation, de rompre les liaisons entre les atomes. Dans cet état il est donc facile pour nous de lui donner une forme quelconque.

### 4.3 Fiche pédagogique

Une fiche pédagogique est une fiche qui nous présente le déroulement des activités pédagogiques. Elle permet à l'enseignant de faciliter la présentation du cours dans une salle de classe. Elle comprend les éléments importants d'un apprentissage telle que :

- Le thème traité : qui dans ce chapitre est l'implication didactique de l'étude des effets de la pression sur les isotopes 18 de l'oxygène échangé dans le  $\text{SrTiO}_3$
- Le niveau des apprenants : connaitre le nom des éléments chimiques
- Les objectifs généraux, le but du processus d'apprentissage : comprendre la structure d'une molécule et les contraintes physiques pouvant s'exercer sur une molécule.
- La méthode de travail : expérimentale
- La démarche pédagogique :

---

## Conclusion générale

---

Parvenu au terme de notre travail dont l'objectif était d'étudier l'effet de la pression sur le comportement ferroélectrique du  $SrTi^{18}O_3$  pour un modèle quasi-harmonique, nous pouvons dire que l'étude du comportement de la matière sous l'influence d'un excitateur extérieur est un point important de la physique. En effet lorsque nous soumettons le SrTiO3 à une pression cela modifie ses propriétés.

Pour étudier les modifications apportées à notre molécule nous avons réalisé des simulations en utilisant le logiciel MATLAB. En partant de l'expression des grandeurs physiques (le potentiel, la distance qui sépare le potentiel, la température critique, la température de transition classique) caractéristiques de notre matériau nous avons obtenu les courbes d'évolutions de ces grandeurs lorsqu'elles sont soumises à une pression et de ces tracés nous avons observé les modifications apportées à la molécule et les effets des fluctuations quantiques observés à la transition de phase.

Des études que nous avons eu à réaliser, nous pouvons désormais comprendre les principes de fonctionnement de certains matériaux et déterminer les grandeurs physiques. Toutefois, notre étude ne nous permet pas de connaître en profondeur les réalités physiques de la pression sur la structure pérovskite du titanate de strontium. Il serait donc judicieux pour nous d'étendre notre travail sur la structure de bande.

---

# Bibliographie

---

- [1] V. M .Goldschmidt, Goechemische Verteilungsgesetze der elemente *tom V* ,P.7-8 (1928).
- [2] V. V .Lemanov « *Improper ferroelastic SrTiO<sub>3</sub> and what we know today about its properties*» ferroélectrics, vol 265 (2002)
- [3] David FOUEJIO. Notes de cours Master. *transition de phase*
- [4] J. B .GOODENOUGH, J.Lango, Landolt-bornstein tabellen. *crystallographie and magnetic propertie and parovskite related compound*, (1970).
- [5] D. T .Iheuseux *non linear elastic properties and phase diagram of stromtium titanate* ,University of paris( N°00PA06)), (2000).
- [6] A. Grzechnik, G. H .WOLF et P. F .Mc Miller, J. Raman . *scat*, vol 28 P(885-889).
- [7] Caberet, B. Couzinet, A. M. Flank, J-P. Itié, P. Lagarde and A. Polianti . *in SrTiO<sub>3</sub> under pressure : experiments and full-potential frist principes calculations proc XAFS13*. P(120-122), (2007)
- [8] A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-hamida and L. Louail. *phys .Scr. 82. 025602*, (2010).
- [9] H. P .R. Federikse, W. R .Thurber and E. R .Hoster. *Electronic transport in trontium titanate. Phys . Rev.* P(134-442), (1964).
- [10] D. A .muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L .Grazul and H. Y. Hwang . *atomic-scale imaging of nonoengineered oxygén vacancy propiles in SrTiO<sub>3</sub>*, p(430-657), (2004)
- [11] V. E .Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger. *surface defect and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces. Phys. Rev.*, p(17), (1978).
- [12] W. Siemons, G. Koster, H. Yamanmoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe. *origin of umusual transport properties obsrved at hetero- interfaces*. Peprint condmat/060398
- [13] Janovitskii. O, Vlastou-tsinganos. G and Flytzanis. N. *Phys. Rev.* B.4812645, (1993).
- [14] Müller. K. A and Burkard. H. *Phys. Rev. B* 193593, (1976).
- [15] S. J. Clark, M. D. segalla, C. J. pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson and M. C. Pagne . *zeitchrift fuer kristallographie* ,220(5-6) 567-270 (2005).
- [16] W. Cochran *Adv. phys.* 9387(1960).

- [17] P. W. Anderson, I. Skanavi *in fizika dielektrikov*, ed Acad.Nauk SSSK, Moscow(1960).
- [18] R. A. Cowley *Phil.trans.R.SOC. London A* 354-2799(1996).
- [19] J. Feder and E. Pytte *phys.Rev.B* 14803(1970).
- [20] M.Itoh and R.Wang *appl phys lett.*76- 221(2000).
- [21] Wang and M.itoh *phys.Rev. B* 64.174104.1(2001).
- [22] S. E .Mkam Tchoubiap and H.Mashiyama *quasiharmonic model for ferro <sup>18</sup>O-isotope exchange SrTiO<sub>3</sub>*, 18janvier(2008).
- [23] Fujii.J, Uwe.H and Sakudo.T *J.phys.soc.Japan*(1987).