

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Physique du solide

Par

HAICHOOR Rachida

THEME

*Étude des propriétés structurales et
élastiques sous haute pression de SrTiO₃*

Soutenu publiquement le 13/01/2011

Devant la commission d'examen:

| | | | | |
|--------------------|-----------------|--------------|------------|----------------|
| Président : | M ^r | L.Louail | Professeur | U. F. A. Sétif |
| Rapporteur: | M ^{me} | A.K. Hachemi | Professeur | U. F. A. Sétif |
| Examineurs: | M ^r | A.Roumili | Professeur | U. F. A. Sétif |
| | M ^r | A.Bouhemadou | Professeur | U. F. A. Sétif |

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier madame Hachemi de m'avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, son suivi, ses conseils et son soutien constant tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Je suis très reconnaissante à monsieur L.Louail d'avoir accepté de présider le jury et d'avoir manifesté de l'intérêt pour nos résultats.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur A.Roumili et A.Bouhemadou de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en qualité d'examineurs.

Toute ma reconnaissance va aussi à tous ceux qui m'ont aidé à effectuer ce mémoire.

Table des matières

| | |
|--|----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 2 |
| CHAPITRE I : Généralités sur les pérovskites – Le Titanate de Strontium | |
| 1. La structure pérovskite..... | 5 |
| 2. Les transitions de phases structurales | 6 |
| 3. Propriétés du Titanate de Strontium..... | 6 |
| 3.1. Structure et transition de phase..... | 6 |
| 3.2. Diagramme de phase du Titanate de Strontium..... | 11 |
| 3.3. Propriétés élastiques du Titanate de Strontium..... | 12 |
| 3.3.1. Constantes élastiques à basse température | 12 |
| 3.3.2. Constantes élastiques sous haute pression..... | 13 |
| 4. Conclusion..... | 15 |
| Bibliographie du chapitre I..... | 16 |
| CHAPITRE II : Méthodologie et mise en œuvre | |
| 18 | |
| 1. Introduction..... | 19 |
| 2. Equation de Schrödinger des états stationnaires..... | 19 |
| 3. Bases de la théorie | 21 |
| 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité..... | 23 |
| 4.1. Les fonctionnelles d'échange –corrélation..... | 24 |
| 4.1.1. Fonctionnelle locale LDA..... | 24 |
| 4.1.2. Fonctionnelle semi locale GGA..... | 25 |
| a) Correction du terme d'échange..... | 26 |
| b) La fonctionnelle GGA-PW91..... | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.3. Fonctionnelle hybrides..... | 28 |
| 4.2.. Les pseudo-potentiels | 28 |
| 5. Logiciel CASTEP..... | 29 |
| Bibliographie du chapitre II..... | 30 |
| CHAPITRE III: Propriétés élastiques et mécaniques des solides..... | 33 |
| 1. Introduction..... | 34 |
| 2. Tenseur de contrainte | 34 |
| 3. Tenseur de déformation..... | 37 |
| 4. Elasticité, loi de Hooke..... | 39 |
| 5. Cas général (anisotrope)..... | 40 |
| 5.1. Loi de Hooke..... | 40 |
| 5.2. Notation matricielle..... | 41 |
| 5.3. Relations de symétrie..... | 42 |
| 6. Quelques définitions..... | 44 |
| 6.1. Module d'Young..... | 44 |
| 6.2. Coefficient de Poisson..... | 44 |
| 6.3. Module de Cisaillement..... | 46 |
| 6.4. Coefficients de Lamé..... | 47 |
| 6.5. Module d'élasticité isostatique..... | 48 |
| Bibliographie du chapitre III..... | 49 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE IV : Résultats et discussions..... | 50 |
| 1. Introduction..... | 51 |
| 2. Méthode de calculs..... | 53 |
| 3. Résultats et discussions. | 53 |
| 3.1. Détermination des pressions de transition de phase..... | 53 |
| 3.2. Phase cubique..... | 56 |
| 3.2.1 Variation du volume en fonction de la pression..... | 56 |
| 3.2.2. Les Constantes élastiques | 57 |
| 3.2.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement..... | 60 |
| 3.2.4. Module de Young et coefficient de poisson | 61 |
| 3.3. Phase tétragonale. | 64 |
| 3.3.1. Variation du volume en fonction de la pression..... | 64 |
| 3.3.2. Les Constantes élastiques | 66 |
| 3.3.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement..... | 69 |
| 3.3.4. Module de Young et coefficient de poisson..... | 69 |
| 3.4. Phase orthorhombique..... | 70 |
| 3.4.1. Variation du volume en fonction de la pression..... | 70 |
| 3.4.2. Les Constantes élastiques. | 71 |
| 3.4.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement..... | 73 |
| 3.4.4. Module de Young et coefficient de poisson..... | 74 |
| 4- Rotation octaédrique dans les pérovskites cubiques..... | 74 |
| Bibliographie du chapitre IV..... | 76 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 79 |

Liste des tableaux

Tableau III.1: Nombre de composantes indépendantes suivant la symétrie de SrTiO₃..... 43

Tableau III.2: Les trois systèmes de bravais considérés dans cette étude.....43

Tableau IV.1 : positions d'atomes et paramètres de mailles dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique52

Tableau IV.2 : Paramètre de maille, tenseurs d'élasticité (C_{ij}), module de compressibilité (B) et module de cisaillement (G) dans la phase cubique sur un intervalle de pression de 0 à 26 GPa , comparés avec d'autres travaux.....58

Tableau IV.3 : Module d' Young (en GPa) et coefficient de Poisson de SrTiO₃ dans les phases cubique, tétragonale et orthorhombique.....63

Tableau IV.4: Mesure de l'angle de rotation en comparaison avec les données bibliographiques65

Tableau IV.5 : Paramètres de maille a et c en Å, tenseur d'élasticité (C_{ij}), module de compressibilité (B_V, B_R) et module de cisaillement (G_V, G_R) en GPa dans la phase tétragonale dans la gamme de pression allant de 0 à 26 GPa.....68

Tableau IV.6: Paramètres de maille (a, b, c en Å), modules B_V, B_R, G_V et G_R (en GPa) de SrTiO₃ dans la phase orthorhombique.....72

Tableau IV.7: Tenseur d'élasticité (C_{ij}) en GPa de SrTiO₃ dans la phase orthorhombique.....72

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Deux vues différentes de la structure pérovskite idéale..... | 5 |
| Figure I.2(a) : Maille pérovskite idéale du titanate de strontium..... | 9 |
| Figure I.2(b) : Maille quadratique élémentaire mais non primitive..... | 9 |
| Figure I.2(c) : 9 mailles du plan (00½) dans la phase cubique..... | 9 |
| Figure I.2(d) : Représentation de la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan (00½), la maille quadratique est représentée par les axes rouges..... | 9 |
| Figure I.3 : les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique..... | 10 |
| Figure I.4 : Diagramme de phase de SrTiO ₃ | 12 |
| Figure I.5 : Evolution avec la température du module élastique associé au mode longitudinal dans la direction [100]..... | 13 |
| Figure I.6 : Résultats publiés par Ishidate et al. Les constantes élastiques du titanate de strontium sont mesurées par spectroscopie Brillouin..... | 14 |
| Figure III.1 : Forces au sein d'un objet..... | 35 |
| Figure III.2 : Composantes du tenseur des contraintes..... | 36 |
| Figure IV.1 : représentation de la variation du volume relatif en fonction de la pression hydrostatique dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique.... | 56 |
| Figure IV.2 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique..... | 59 |
| Figure IV.3 : Variation de B et G en fonction de la pression..... | 61 |
| Figure IV.4 : Les orientations des axes cristallographiques pour la maille tétragonale par rapport au système de référence de la maille cubique (XYZ)..... | 64 |
| Figure IV.5 : Les orientations des axes cristallographiques de la maille orthorhombique par rapport au système de référence de la maille cubique (XYZ)..... | 71 |
| Figure IV.6 : Représentation schématique des groupes d'espace dérivables par des rotations octaédriques de la structure mère cube $Pm\bar{3}m$ | 75 |

INTRODUCTION

Introduction générale

Depuis le début des années cinquante, les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique qu'en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. Dans son ensemble, la simulation numérique constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales dans de multiples domaines et permet d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière étudiée.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois que sa structure électronique est déterminée. Plusieurs méthodes *ab initio* ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn en 1964, qui présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux, molécules ou espèces atomiques communément étudiées, d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles et enfin elle permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats précis. Cette méthode s'impose donc aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant.

Ce travail est une contribution à une meilleure compréhension des propriétés structurales et élastiques de la pérovskite SrTiO_3 sous une pression hydrostatique. L'étude des matériaux sous haute pression éprouve une très grande activité, elle peut avoir un effet très large sur les propriétés chimiques et physiques de la matière et les matériaux exposent souvent des nouvelles phases cristallines. Pour le SrTiO_3 on trouve qu'il subit trois transitions de phases.

Depuis les années soixante, SrTiO_3 était intensivement étudié pour comprendre ces propriétés en variant la température dans les deux phases cubique et quadratique, mais pas vraiment explorer sous haute pression. La phase orthorhombique reste totalement inconnue et jusqu'à maintenant il n'y a pas de définitifs datas sous haute pression pour les trois phases.

INTRODUCTION

Le travail de recherche présenté ici a pour premier objectif d'étudier les propriétés structurales, élastiques et mécaniques de SrTiO₃ par simulation numérique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*), en ayant recours au code *ab initio* dit CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) développé dans l'approximation des pseudos potentiels et des ondes planes.

L'ensemble de ce travail se décompose en quatre chapitres que nous allons détailler.

Dans un premier chapitre nous effectuons une analyse bibliographique comportant les principales connaissances actuelles des caractéristiques et des propriétés de SrTiO₃.

Dans le second chapitre, nous présentons les méthodes de calculs théoriques basés sur la théorie de la DFT. On introduit aussi les notions d'approximations généralisées qui sont utiles ultérieurement et du logiciel CASTEP utilisé pour les calculs.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la méthode des déformations de réseau qui permet la déduction de propriétés élastiques et mécaniques comme les modules élastiques, le module d'incompressibilité, le module de cisaillement, le coefficient de poisson et le module d'Young sous pression.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et à leurs interprétations qui permettent la déduction des propriétés structurales, élastiques et mécaniques de SrTiO₃ et de ses mécanismes de déformation sous haute pression.

Enfin une conclusion générale résume notre travail.

CHAPITRE I :

Généralités sur les pérovskites

Le Titanate de Strontium

1. La structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe L.A. Perovski .Mais par extension le nom de pérovskite décrit tout type de composé dans la structure est proche de celle qui est représentée dans la figure 1. La phase pérovskite est peut être la phase ternaire la plus répandue [1].

La structure cristalline pérovskite est cubique, de la forme ABX_3 .Elle peut se présenter de différentes manières selon le cation que l'on choisit comme origine.

De manière simple, on peut présenter ces composés comme ceci : Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'atome B (réseau tridimensionnel d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets) et dont le mouvement est la composante clef des transitions de phase pour ces composées pérovskites.

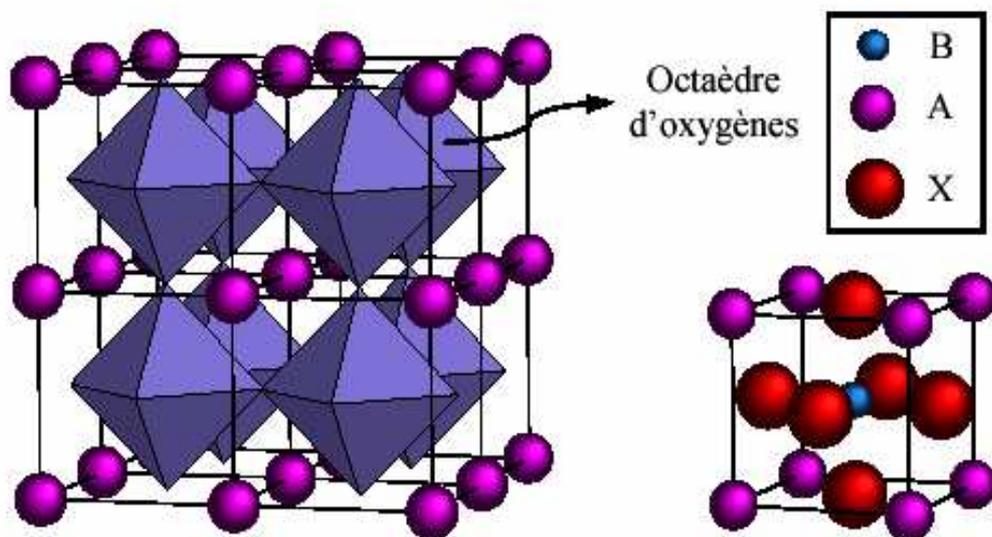


Figure 1 : Deux vues différentes de la structure pérovskite idéale.

Le choix de cette structure est justifié par son importance technologique, pour ces propriétés piézoélectriques, diélectriques, ferroélectriques, de supraconductivité, de magnétorésistance, de conductivité ionique et électronique, mais aussi pour bien comprendre la transition de phase structurale.

2. Les transitions de phase structurales

Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase qui est associée à un changement de structure c'est-à-dire que l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal, au cours de la transition.

Il existe essentiellement deux grandes catégories de transitions structurales : les transitions **ordre/désordre** caractéristique des alliages binaires métalliques, et les transitions **displacives** (ou **déplacives**) qui nous intéresse dans ce mémoire.

Les transitions displacives sont caractérisées soit par le déplacement fini d'un atome dans un réseau cristallin à partir d'une position d'équilibre (sur des distances de l'ordre des distances inter - atomiques), soit par la rotation moléculaire qui provoque la distorsion d'un réseau [2].

3. Propriétés du Titanate de Strontium

3.1 Structure et transitions de phase

Le titanate de strontium (SrTiO_3 ou STO) possède une structure pérovskite idéale (cubique O_h^1) à pression et température ambiantes. 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 occupent les centres des faces du cube. La figure 2(a) représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centré sur l'atome de titane, les atomes de strontium occupent les cavités inter - octaédriques.

Lorsque la température diminue, (ou la pression augmente) ce composé transite dans une structure quadratique (D_{4h}^{18}). 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). La rotation en opposition de phase des octaèdres de 2 mailles voisines – Figure 3 - correspond à un mode de vibration de bord de zone dans la zone de Brillouin de la structure cubique et à un mode de centre de zone dans la structure quadratique. Ce mode de rotation des octaèdres pilote la transition cubique-quadratique [2].

La figure 2 représente la maille quadratique (D_{4h}^{18}) en (b) qui n'est pas la maille primitive. Il y a un dédoublement de la maille entre la maille cubique et la maille quadratique primitive. Les coupes dans le plan (00½) (Figure 2 (c) et (d)) permettent de visualiser la rotation des octaèdres.

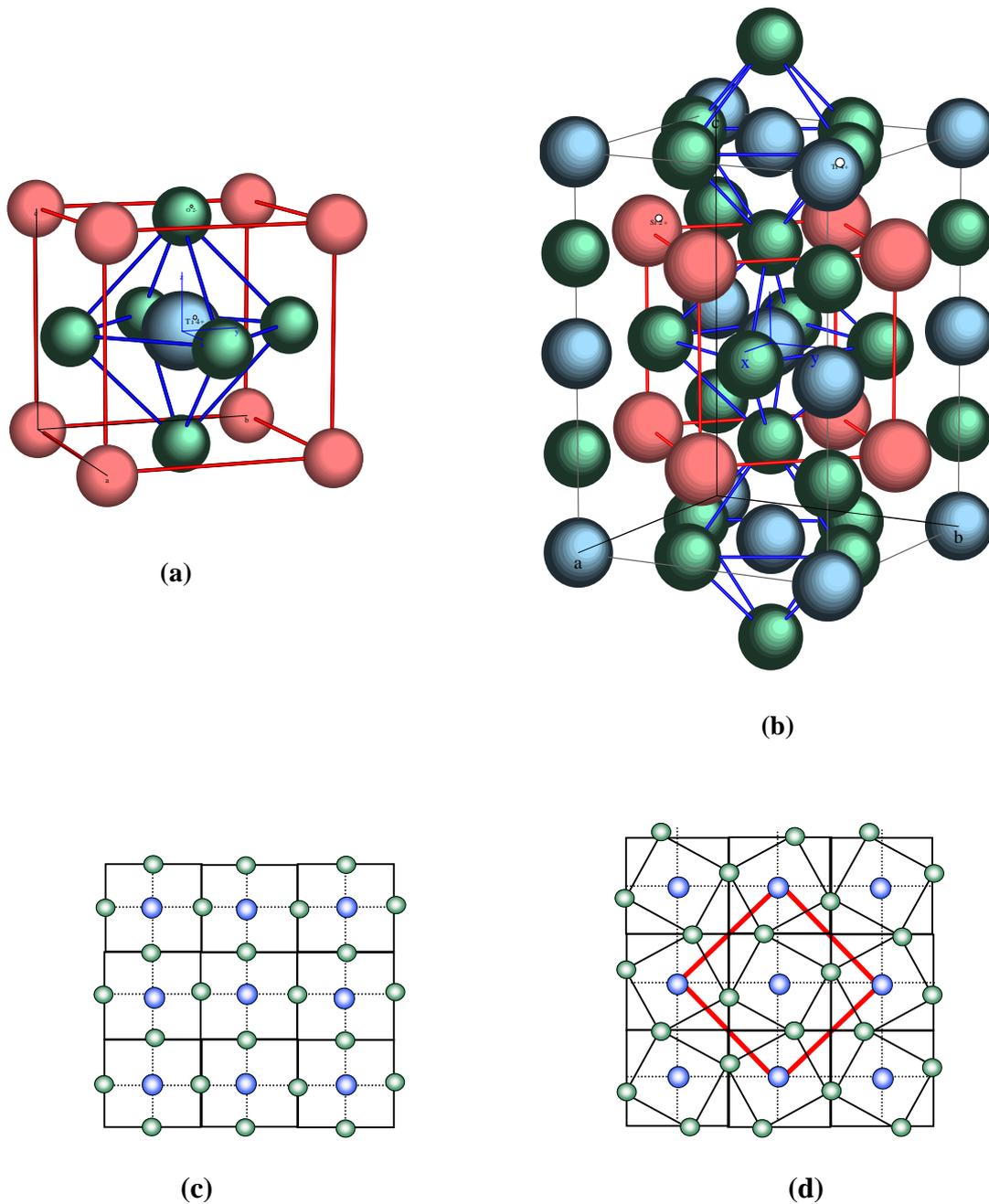
La transition cubique-quadratique a été mise en évidence par différentes techniques expérimentales autour de 105 K à pression ambiante, entre autres par diffraction X [3], par ultrasons [4], ou encore par diffusion Raman [5] [6]. Elle a été également étudiée sous pression et à température ambiante par diffusion Raman [7] [8], par diffusion Brillouin [9] [10], en diffraction X [11] [12] et absorption X [13].

Les mesures de *Fischer et al.* [13] par diffusion Brillouin des propriétés élastiques au passage de la transition de phase sous haute pression montrent des différences importantes avec les résultats ultrasonores à basse température. Il est possible que la transition observée par diffusion Brillouin sous pression ne soit pas la même que celle connue à basse température ou qu'il y aurait d'autres mécanismes qui apparaissent. Les mesures d'EXAFS de *Fischer et al.* [11] vont dans ce sens. Elles montrent que la transition de phase sous haute pression s'accompagne d'une augmentation importante des facteurs de Debye Waller, donc du désordre statique des liaisons Sr-O et Sr-Ti.

Si la rotation des octaèdres O_6 pilotait seule cette transition, la distance Sr-Ti ne devrait pas être affectée et son facteur de Debye Waller non plus. L'évolution avec la pression des constantes élastiques de $SrTiO_3$, notamment à l'approche de la transition de phase (autour de 6 GPa) n'a pas été déterminée par ultrasons. Par contre, Les travaux de Bonello et al [10] ont montré que la transition de phase à environ 6 GPa et à température ambiante est identifiée comme étant celle qui survient à la pression atmosphérique et 105 K.

Les travaux de D. Lheureux et al. [14] sont très consistants et ont montré que la transition cubique – quadratique se passe à environ 9GPa en utilisant une presse Paris-Edimbourg et à température ambiante. Il montre que les constantes élastiques du $SrTiO_3$ varient non linéairement avec la pression P et qu'il faut tenir compte du terme en P^3 pour décrire correctement le comportement de ces constantes élastiques à l'approche de la transition de phase. Ces résultats ont par ailleurs été confirmés par diffusion Brillouin.

Aucune étude complète de la transition cubique-quadratique dans le diagramme de phase n'a été réalisée et il est difficile d'affirmer que les phénomènes transitionnels sous pression et à basse température sont identiques et ne sont pilotés que par la rotation des octaèdres et qu'aucune autre propriété n'apparaît lors de la transition.



Figur2 : (a) Maille pérovskite idéale du titanate de strontium. Les rayons atomiques ne sont pas respectés. Les boules rouges représentent les atomes de strontium, les vertes, les atomes d'oxygène et les bleues les atomes de titane. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique. (b) Maille quadratique élémentaire mais non primitive. Les rotations en opposition de phase des octaèdres d'oxygène pilotent la transition de phase. (c) La figure représente 9 mailles du plan $(00^{1/2})$ dans la phase cubique. (d) Représentation de la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan $(00^{1/2})$, la maille quadratique est représentée par les axes rouges.

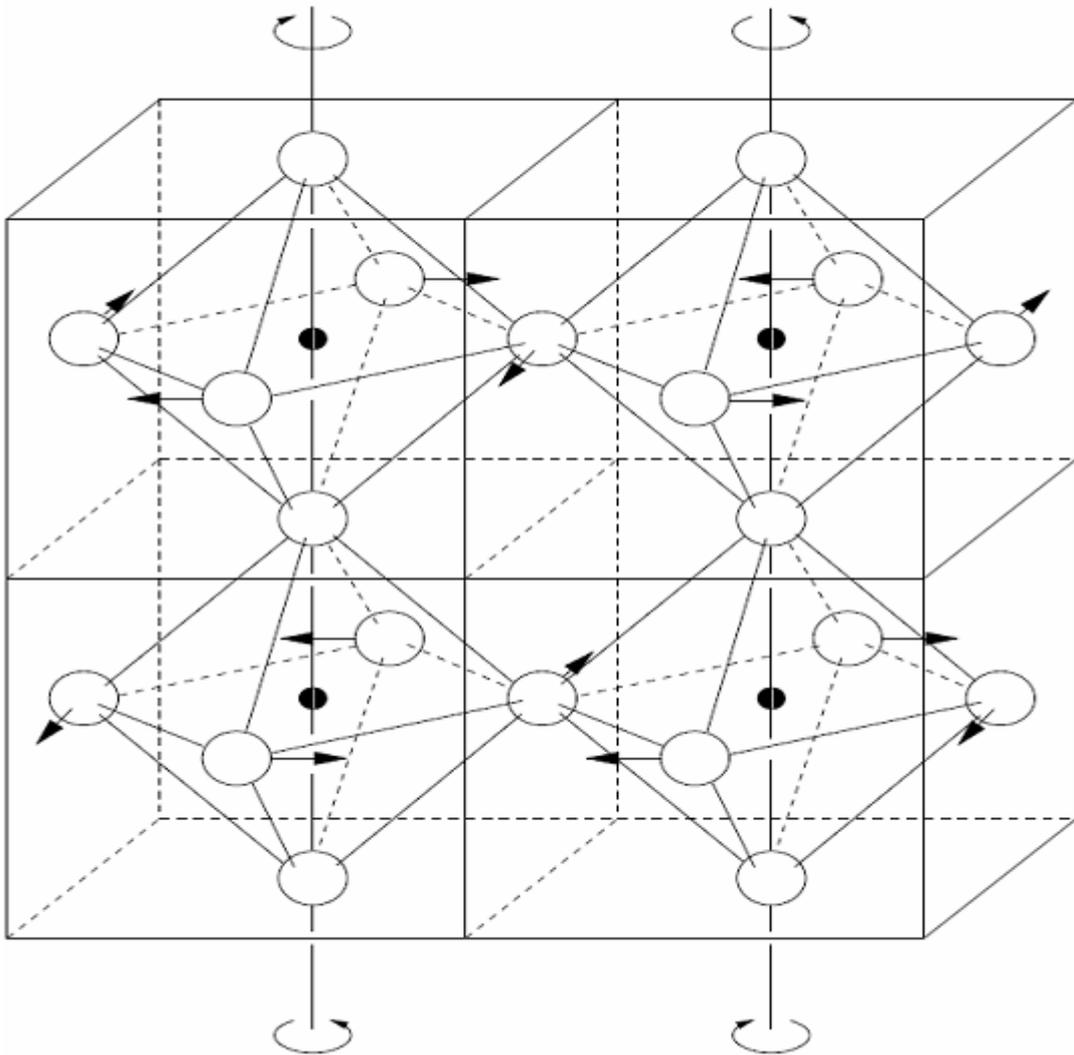


Figure 3 : Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique. La maille quadratique est élémentaire mais non primitive. Les rotations en opposition de phase des octaèdres d'oxygène .

3.2. Diagramme de phase du titanate de strontium

La position de la transition cubique-quadratique dans le diagramme de phase de SrTiO_3 a été déterminée par *Lyttle et al.* (Diffraction X entre 300 et 10K [3]), par *Okay et al.* (ultrasons entre 200 et 100 K et entre 0 et 2GPa [15]), par *Fischer et al.* (Brillouin entre 0 et 20GPa [11]), par *Ishidate et al.* (Brillouin entre 0 et 9GPa [9] et Raman entre 0 et 15GPa [8]) et par *Grzechnik et al.* (Raman entre 0 et 15GPa [7]).

L'ensemble de ces résultats est reporté sur la figure 4. Le diagramme de phase et principalement la ligne de transition cubique-quadratique ne sont pas déterminés de façon satisfaisante, même à température ambiante.

Lyttle et al. ont constaté des anomalies dans les spectres de diffraction X autour de 60K et de 30 K qui laisseraient suggérer des transitions vers des phases dont les symétries n'ont pas été déterminées. *Grzechnik et al.* ont constaté 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 [16], considère cette nouvelle phase et l'identifie comme étant une phase orthorhombique de structure CaIrO_3 et de groupe d'espace $Cmcm (D_{2h}^{17})$.

Notre travail tient en compte cette dernière caractérisation et nous nous basons sur leurs résultats pour étudier la phase orthorhombique.

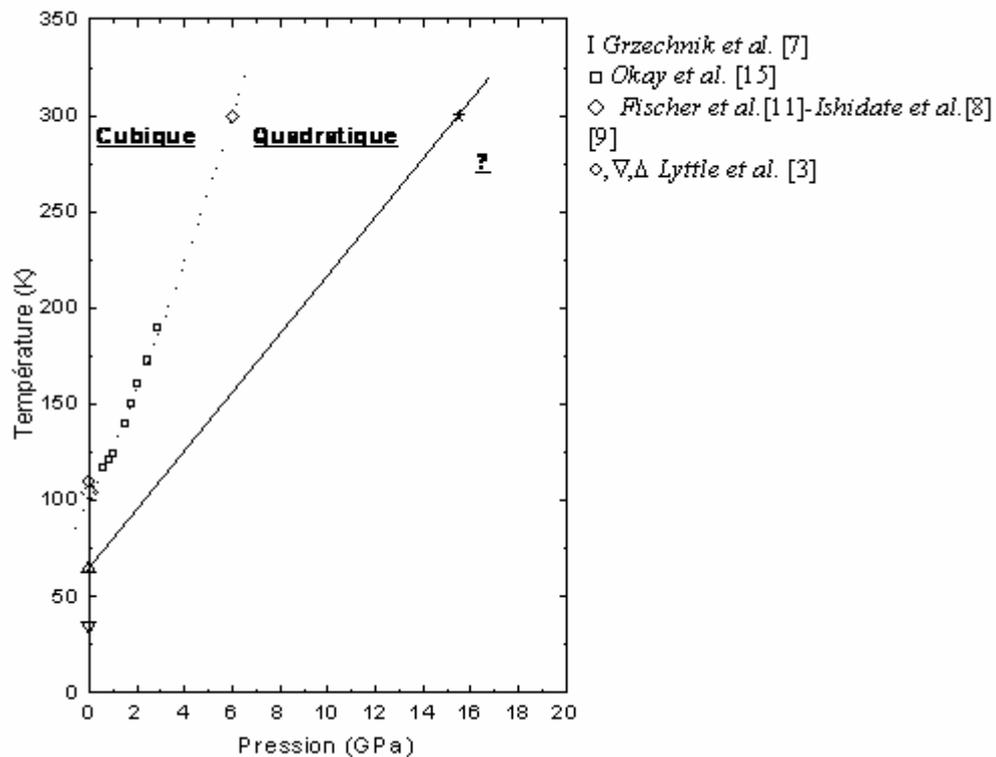


Figure 4: Diagramme de phase de SrTiO₃

Diagramme de phase de SrTiO₃ tel qu'il est supposé aujourd'hui. La courbe en pointillée représente la ligne de transition cubique-quadratique. La courbe en trait plein suggère une ligne de transition de la phase quadratique vers la phase orthorhombique.

3.3. Propriétés élastiques du titanate de strontium

3.3.1. Constantes élastiques à basse température

Plusieurs études ultrasonores ont été réalisées à basse température [4-14-17-18]. Les dernières en date concernent l'évolution avec la température et à pression ambiante des constantes élastiques C_{11} et C_{44} dans un composé rendu mono-domaine par application d'une pression uni-axiale suivant la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ lors du passage de la transition cubique tétragonale [17].

La figure 5 montre l'évolution du module élastique associé au mode longitudinal dans la direction [100]. Ce module correspond à C_{11} dans la phase cubique puis à C_{33} dans la phase quadratique.

Un saut important (15%) de ce module élastique se produit au passage de la transition de phase à 105 K. Ces sauts des constantes élastiques autour de 105 K correspondent dans la théorie de Landau à une transition de phase du second ordre [18-19].

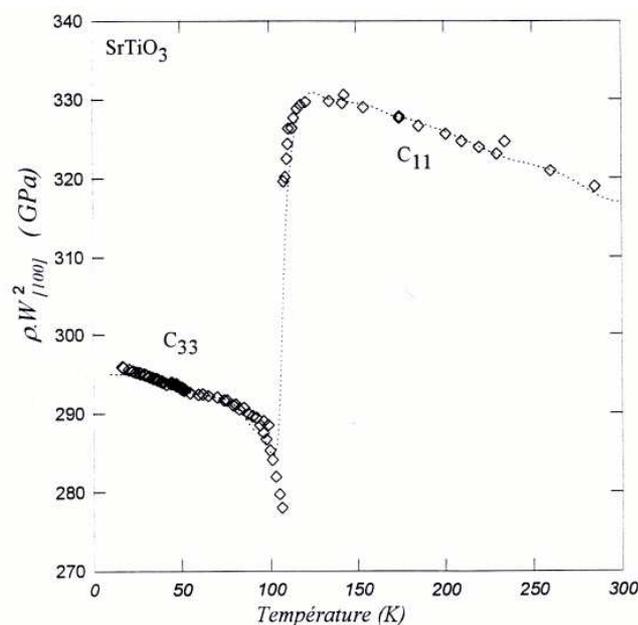


Figure 5 Evolution avec la température du module élastique associé au mode longitudinal dans la direction [100].

3.3.2. Constantes élastiques sous haute pression

Les constantes élastiques ont été mesurées par ultrasons sous basse pression (entre 0 et 0.2 GPa) par *Beattie et al.* [20] et par spectroscopie Brillouin sous haute pression (entre 0 et 9 GPa) par *Ishidate et al.* [9]. Les résultats d'*Ishidate et al.* sont représentés sur la figure 6.

A basse pression, les résultats d'*Ishidate et al.* (Brillouin) sont en bon accord avec ceux de *Beattie et al.* (Ultrasons).

D'après les résultats d'Ishidate, le comportement des constantes élastiques est linéaire jusqu'à 5 GPa environ, puis il constate un saut de la constante élastique C_{11} autour de 6 GPa qu'il attribue à la transition de phase cubique-quadratique. Aucun saut n'est constaté pour les modules élastiques C_{44} et $(C_{11}-C_{12})/2$. Si la transition constatée par *Ishidate et al.* correspond à la transition cubique-quadratique et si le phénomène transitionnel sous pression est supposé identique à celui connu à basse température, il apparaît étonnant que les constantes élastiques C_{44} et C_{12} ne soient pas affectées par le passage de la transition. De plus le saut constaté sur la constante élastique C_{11} est de l'ordre de 6 %, alors que les sauts observés à basse température sont de l'ordre de 15 %. La précision sur les valeurs des constantes élastiques mesurées par diffusion Brillouin est classiquement de l'ordre de 5 %. Malgré l'absence de calcul d'erreur, le saut constaté par *Ishidate et al.* est de l'ordre de la précision de ses mesures. Les mesures des constantes élastiques au passage de la transition de phase d'une part sous pression et d'autre part à basse température conduisent à des résultats très différents.

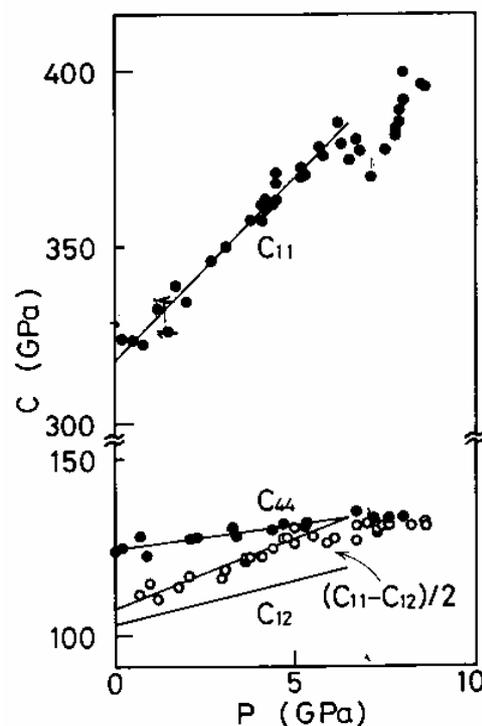


Figure 6 : Résultats publiés par Ishidate et al. [9]. Les constantes élastiques du titanate de strontium sont mesurées par spectroscopie Brillouin.

1. Conclusion

Malgré que SrTiO₃ soit un matériau qui a été intensivement étudié mais uniquement dans la phase cubique, il reste très peu étudié dans sa phase tétragonale. La phase orthorhombique est totalement méconnue et non explorée. Le but de notre travail est d'étudier ses propriétés structurales et élastiques dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique sous haute pression et d'apporter notre contribution à la compréhension des transitions de phases pour SrTiO₃.

Références du chapitre I

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [2] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer. *Physique des transitions des phases*.
Edition Dunod.
- [3] F. W. Lyttle, et al. *J. App. Phys.*, vol. **35**, N° 7, pp. 2212-2215 (1964).
- [4] W. Rehwald, *Solid State Comm.*, vol. **8**, pp 1483-1485 (1970).
- [5] W. G. Nilsen et J. G. Skinner, *J. Chem. Phys.*, vol. **48**, N° 5, pp 2240-2248 (1968).
- [6] T. Rise, E.J. Samuelsen et K. Otnes, *Solid. State Comm.*, vol. **88**, N° 11/12, pp 901-904 (1993).
- [7] A. Grzechnik, G. H. Wolf et P. F. McMillan, *J. Raman Scat.*, vol. **28**, pp. 885-889 (1997).
- [8] T. Ishidate et T. Isonuma, *Ferroelectrics*, vol. **137**, pp. 45-52 (1992).
- [9] T. Ishidate et S. Sasaki, *High Pressure Research*, vol. **1**, pp. 53-65 (1988).
- [10] B. Bonello et M. Fischer, *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. **86**, N°6, pp. 2257-2260 (1989).
- [11] M. Fischer, B. Bonello, A. Polian et J.M. Leger, *American Geophysical Union*, pp.125-129 (1989).
- [12] L.R. Edwards and R.W. Lynch, *J. Phys. Chem. Sol.*, vol. **31**, pp. 573 (1970).
- [13] M. Fischer, B. Bonello, J.P. Itié, A. Polian, E. Dartyge, A. Fontaine et H. Tolentino, *Phys. Rev. B*, vol. **42**, N° 13, pp. 8484-8498 (1990).
- [14] D. Lheureux , M. Fischer, A. Polian, J.P. Itié, M.Gauthier, and G. Syfosse, *G. Ultrasonic set-up. 1999 IEEE Ultrasonics Symposium*, 533–536. (1999)

- [15] Okay, B. et J. Yoshimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. **39**, pp. 162-165 (1975).
- [16] D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié., P. Lagarde. and A. Polian
Ti K Pre-Edge in SrTiO₃ under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations. Proc. XAFS13: 13e conférence Internationale, Stanford (EUA), 9-14 juillet 2006. AIP Conference Proceedings 882: 120-122 (2007). Editors: Britt Hedman and Piero Pianetta.
- [17] A. Lahmar, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1996).
- [18] B. Pietrass, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. **47**, pp. 495-500 (1971).
- [19] W. Rehwald, *Ad. Phys*, vol. **22**, pp.721-755 (1973).
- [20] A.G. Beattie et G. A. Samara, *J. App. Phys.*, vol. **42**, N° 6 (1971).

CHAPITRE II :

Méthodologie et mise en œuvre

1. Introduction

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour « *Density Functional Theory* », fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1], Kohn et Sham [2]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, à été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calcul numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques des groupements atomiques.

Dans ce chapitre nous allons rappeler la base de cette théorie DFT et la mise en œuvre est faite par le logiciel CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*).

2. Equation de Schrödinger des états stationnaires

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger [3] des états stationnaires :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_N\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_N\}) \quad (1)$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, ψ la fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_i le vecteur position de l'électron i et \mathbf{R}_N celui du noyau (ion) N) et E son énergie totale.

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_N(R) + V_{ext}(r, R) \quad (2)$$

Avec T_e et T_N les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_N les potentiels d'interaction entre électrons et entre noyaux, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux (ions). Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad \text{et} \quad T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 \quad (3)$$

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_N(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (4)$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{i, N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} \quad (5)$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ et h est la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau N et Z_N sa charge.

Toutes les propriétés observables du système électrons – noyaux sont contenues dans l'équation (1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé vu la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans V_{ee} , qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer brièvement.

3. Bases de la théorie

En 1927, Born et Oppenheimer [4] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Par conséquent les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position du noyau. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de R . La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born - Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = \Phi_{RN}(\{r_i\}) \cdot \chi(\{R_N\}) \quad (6)$$

Où $\chi(\{R_N\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Phi_{RN}(\{r_i\})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions R_N des noyaux figés.

Bien que les degrés de liberté des noyaux et des électrons soient à présent découplés par cette approximation, elle reste insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree 1928 [5], qui considère les électrons comme indépendants, chacun deux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction du système électronique $\Phi(\{r_i\})$ (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique R_N sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\{r_i\})$:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (7)$$

L'équation de Schrödinger à une particule appelée équation de Hartree s'écrit sous la forme :

$$h_i \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (8)$$

Dans cette théorie de champ moyen, on suppose qu'il n'y a pas une corrélation entre les électrons.

En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree (7) viole le principe d'exclusion de Pauli Parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons quelconques. L'approximation de Hartree-Fock(AHF) [7-9] règle ce problème en remplaçant la fonction d'onde $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e})$ par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques. Cette approximation tient compte plus finement des interactions où un potentiel non local rendant compte de l'échange est ajouté au potentiel de Hartree. En principe cette approximation pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte de corrélation entre électrons de spin antiparallèles. Slater [10] a alors approximer le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. C'est la méthode X_α de Slater (approximation Hartree-Fock-Slater). Cette méthode soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local), de plus il donne une forme simple du terme d'échange – corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

Ces limitations ont été contournées en partie par la (DFT) (*Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contre partie l'accès aux termes d'échange et de corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

4. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn publié en 1964 [1] qui dit que l'énergie de l'état électronique fondamental est complètement déterminée à partir de la densité électronique $\rho(r)$ du système. L'énergie et les termes qui la compose sont alors écrits comme des fonctionnelles de la densité électronique qui est minimale pour la densité électronique exacte.

En 1965 Kohn et Sham [2] proposèrent de ramener la détermination de la fonctionnelle d'énergie à un système d'équation auto cohérentes à un électron, ramenant le problème de N électrons en interaction à la résolution de N équation à un électron. Kohn et Sham ont proposé d'écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité de la façon suivante :

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (9)$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction (dont l'expression analytique est connue), $E_{ne}[\rho]$ est l'énergie d'interaction entre les noyaux et la densité électronique, $J[\rho]$ est l'intégrale de Coulomb et $E_{xc}[\rho]$ est appelé la fonctionnelle d'échange – corrélation. C'est une fonctionnelle universelle (car elle ne dépend pas de la position des noyaux), qui représente les effets négligés dans les autres termes de l'équation (9). Elle est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (10)$$

Où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique exacte du système et $E_{ee}[\rho]$ est l'énergie d'interaction électronique exacte.

Les trois premiers termes de l'équation (9) sont des expressions analytiques simples de la densité électronique. Pour faire un calcul DFT, on se donne alors une expression approchée de la fonctionnelle d'échange - corrélation.

4.1. Les fonctionnelles d'échange – corrélation

Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélation. Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées sont choisies par trois types.

4.1.1. Fonctionnelle locale : LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange–corrélation. Elle stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (11)$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange –corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $\rho(r)$.

Elle peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange (ε_x) et de l'énergie de corrélation (ε_c) :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (12)$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [11] :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

Par contre, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [12].

Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celle proposées par Vosko, Wilk et Nusair [13] et par Perdew et Wang [14].

Dans la pratique, l'approximation à tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules, et aussi à surestimer les énergies de liaison. De plus, les forces de dispersion sont impossibles à décrire dans une approche locale.

La méthode DFT conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron ne peut pas corréler deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. Les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%) [15].

Il devient alors nécessaire d'inclure des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. De nombreuses fonctionnelles existent pour déterminer le terme d'échange-corrélation et sont regroupées sous le nom d'approximations du gradient généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*).

4.1.2. Fonctionnelle semi locale : GGA

Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de tenir compte de la densité locale $\rho(r)$ mais aussi de son amplitude de son gradient $\nabla\rho(r)$. La prise en compte du gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de r . $E_{xc}[\rho(r)]$ est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int d^3r f_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (14)$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On notera en particuliers qu'elles ne peuvent apporter en elles-mêmes aucune aide à la compréhension des principes physiques sous-jacents [16,17, 18].

a) Correction du terme d'échange :

L'énergie d'échange peut être écrite de la manière suivante :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3r \rho_{\sigma}(r)^{3/4} F_x(x_{\sigma}) \quad (15)$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (16)$$

Pour le spin σ , le terme x_{σ} représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour ρ_{σ} a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait, ρ_{σ} peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système, et peut prendre des valeurs importantes à la fois pour un gradient important et aussi lorsque la densité est proche de zéro (dans la queue exponentielle loin des noyaux).

A l'heure actuelle, les fonctionnelles GGA les plus utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang (PW91) [14,19-22], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [23,24], ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [25].

b) La fonctionnelle GGA-PW91

Dans cette thèse nous avons utilisé la fonctionnelle GGA de Perdew – Wang 91 (PW91) dans laquelle l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \left(E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_{\uparrow}] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_{\downarrow}] \right) \quad (17)$$

Car l'énergie d'échange ne concerne que les électrons du même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (15) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_{\sigma})$ est déterminée l'expression suivante :

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{1 + 0.19646 x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956 x_{\sigma}) + (0.2743 - 0.1508 e^{-100 x_{\sigma}^2}) x_{\sigma}^2}{1 + 0.19645 x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956 x_{\sigma}) + 0.004 x_{\sigma}^4} \quad (18)$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (19)$$

Ceci est un raffinement par rapport à l'équation (16).

L'approximation PW91 corrige à la fois l'échange et la corrélation. Elle a été conçue à reproduire les propriétés du trou d'échange-corrélation à la fois dans les limites de faible et forte densité et aussi dans les métaux [26].

Les valeurs des coefficients numériques ont été déterminées avec plus de précision et les données obtenues sur le gaz d'électrons homogène ont été reparamétrées [14]. Cette approximation a été testée pour des atomes, des molécules, des solides et des surfaces. [19,27].

Ceci a permis de démontrer son efficacité dans de très nombreux cas.

4.1.3. Fonctionnelle hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tout types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est B3LYP [27].

4.2. Les pseudo -potentiels

Partant du principe que dans les systèmes à étudier, seul les électrons de valence participent à la formation de liaisons, on peut considérer que les électrons de cœur ne sont pas affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants.

Une approximation consiste donc à regrouper les électrons du cœur avec leur noyau afin de former un ion de cœur dont les états électroniques ne varieront pas avec l'environnement dans lequel l'atome sera placé, c'est l'approximation des cœurs gelés [28].

C'est cette approximation qui est à la base des pseudopotentiels qui représentent le potentiel effectif ressenti par les électrons de valence. A l'intérieur d'un rayon de coupure (généralement une à deux fois plus grand que le rayon ionique)

la fonction d'onde est remplacée par une pseudo fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs ; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : (i) les méthodes de conservation de la norme, (ii) les méthodes de non conservation de la norme.

- (i) Conservation de la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés **pseudopotentiels à norme conservée** (*norm-conserving pseudo potentials*). Ces pseudo-potentiels ont été introduit par Trouiller et Martins [29], Hamman [30].
- (ii) Non conservation de la norme : une autre classe de pseudopotentiels dits «**ultra-mous**» (*ultrasoft potentials*) développés par Vanderbilt [31] ne respectent pas la conservation de la norme.

Ce sont ces pseudopotentiels que nous avons utilisés, dans cette thèse, implémentés dans le code CASTEP.

5. Logiciel CASTEP

Le code CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) [32,33] disponible dans l'interface *Material studio* est originairement développé dans la Théorie de Groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge en Grande Bretagne. C'est un logiciel qui utilise la théorie de la densité fonctionnelle pour fournir une bonne description à l'échelle atomique de toutes sortes de matériaux et des molécules. Il peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

Références du chapitre II

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn ‘Inhomogeneous Electron Gas’ Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham ‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’ Phys. Rev. 140: A, 1133 (1965).
- [3] Schrödinger, E.; Ann. Phys.; 1926; 79, 489; Schrödinger, E.; Ann. Phys.; 1926; 79, 361.
- [4] Born, M.; Oppenheimer, R.; Ann. Physik,; 1927; 84; 457.
- [5] D.R. Hartree. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field” Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, pp 89–110, (1928).
- [6] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [7] V.A. Fock. “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”. Z. Phys., 61, pp 126–148, (1930).
- [8] V.A. Fock. “Self-consistent field mit Austausch für Natrium”. Z. Phys., 62, pp 795–805, 1930.
- [9] J.C. Slater. “Note on Hartree’s Method”. Phys. Rev., 35, pp 210–211, 1930.
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [11] Dirac, P. A. M.; Proc. Cambridge Phil. Soc.; 1930; 26; 376.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic Method. Phys. Rev. Lett. 45, 7 (Aug 1980), 566–569.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. Can. J. Phys. 58, 7 (Aug 1980), 1200–1211.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45, 23 (Jun 1992), 13244–13249.
- [15] Chermette, H.; Coord. Chem. Rev.; 1998; 178-180; 699.

- [16] R.O. Jones, O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”. *Rev. Mod. Phys.*, 61, pp 689–746, 1989.
- [17] M.C. Holthausen W. Koch. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH, Weinheim (Allemagne), 2000.
- [18] R.G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, New York (USA), 1989.
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46, 11 (Sep 1992), 6671–6687.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Erratum : Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 48, 7 (Aug 1993), 4978.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* 54, 23 (Dec 1996), 16533–16539.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Erratum: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [*phys. rev. b* 54, 16 533 (1996)]. *Phys. Rev. B* 57, 23 (Jun 1998), 14999.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 (Oct 1996), 3865–3868.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [*phys. rev. lett.* 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* 78, 7 (Feb 1997), 1396.

-
- [25] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* 59, 11 (Mar 1999), 7413–7421.
- [26] Y. Wang, J.P. Perdew. “Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling”. *Phys. Rev. B*, 44, pp 13298–13307, 1991.
- [27] A.D. Becke. “A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories”. *J. Chem. Phys.*, 98, pp 1372–1377, 1993.
- [28] Grotendorst, J.; "Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods and algorithms of quantum chemistry"; John von Neumann Institute for Computing; NIC series; 2000.
- [29] N. Trouillier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [30] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989).
- [31] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41, 7892 (1990).
- [32] M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. *Condens. Matter* 14; 2717-2744 (2002)
- [33] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson and M.C Payne. *Zeitschrift fuer kristallographie*; 220(5-6), 567-270 (2005).

CHAPITRE III :

Propriétés élastiques et mécaniques des solides

1. Introduction

Les propriétés élastiques et mécaniques des solides traduisent leurs réactions à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, magnétiques, etc.

Ces propriétés sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaisons qui interviennent entre les atomes ou les molécules constitutives d'un solide.

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvue que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit « élastique ».

De plus on constate que la quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Au niveau microscopique cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié aux tenseurs des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke).

Dans ce chapitre nous donnons les définitions de quelques notions élastiques : déformation, contrainte et constantes élastiques, loi de Hooke, en s'appuyant sur deux livres de physique du solide : introduction à la physique du solide du docteur Akil Aziz Dakhil et physique du solide des professeurs P.Pavlov et A.Khokhlov.

2. Tenseur de contrainte :

Si un corps se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points apparaissent des contraintes mécaniques. On dit alors que le corps se trouve à l'état de contrainte. Une contrainte est une mesure de la force exercée par unité de surface.

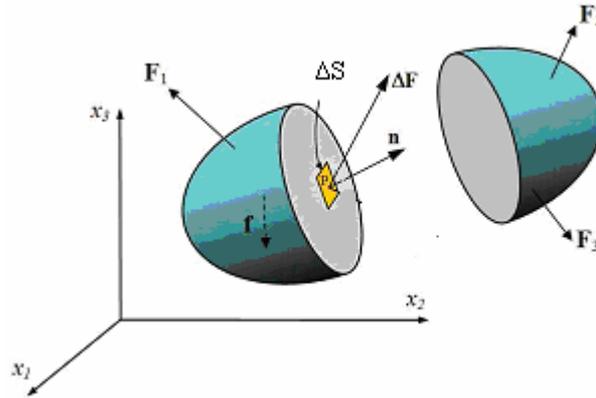


Figure 1 : Forces au sein d'un objet.

Considérons un objet subissant des forces surfaciques F et des forces volumiques f et divisé en deux par un plan imaginaire (figure 1). Un élément de surface ΔS autour du point P et de vecteur normal \mathbf{n} subit une force résultante ΔF . Si ΔS est infiniment petit le rapport $\Delta F/\Delta S$ devient dF/dS . Le vecteur dF/dS est par définition le vecteur de contrainte $T^{(n)}$ au point P associé au plan de vecteur normal \mathbf{n} :

$$T^{(n)} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{dF}{dS} \quad (1)$$

Le vecteur de contrainte $T^{(n)}$ n'est pas nécessairement colinéaire à \mathbf{n} et peut donc être scindé en trois composantes.

L'état de contrainte en un point peut être défini par tous les vecteurs de contrainte $T^{(n)}$ associés à tous les plans qui intersectent ce point. On se satisfait dans la pratique de la connaissance des vecteurs de contraintes associés aux plans orthogonaux de vecteurs normaux e_1, e_2, e_3 .

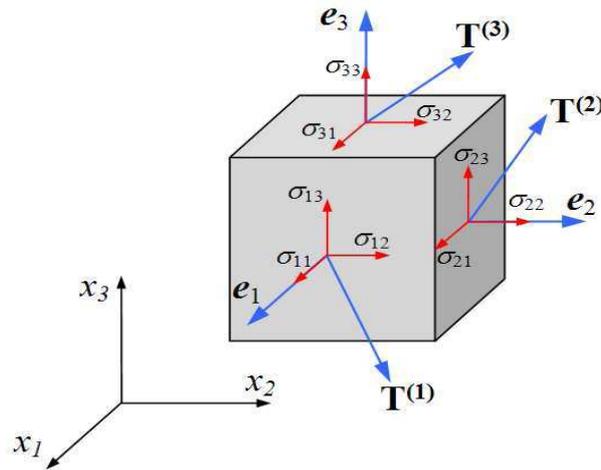


Figure 2: Composantes du tenseur des contraintes

La décomposition des vecteurs de contrainte $\mathbf{T}^{(e_1)}$, $\mathbf{T}^{(e_2)}$, $\mathbf{T}^{(e_3)}$ selon les directions des axes de coordonnées cartésiennes est (figure 2) :

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(e_1)} &= \sigma_{11}\mathbf{e}_1 + \sigma_{12}\mathbf{e}_2 + \sigma_{13}\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{T}^{(e_2)} &= \sigma_{21}\mathbf{e}_1 + \sigma_{22}\mathbf{e}_2 + \sigma_{23}\mathbf{e}_3 \\ \mathbf{T}^{(e_3)} &= \sigma_{31}\mathbf{e}_1 + \sigma_{32}\mathbf{e}_2 + \sigma_{33}\mathbf{e}_3 \end{aligned} \quad (2)$$

On note souvent le tenseur de contrainte \mathbf{T} par $\boldsymbol{\sigma}$, et on aura en notation matricielle $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{ij} \mathbf{e}_j$.

Ainsi, en un point l'état de contrainte est caractérisé par neuf grandeurs σ_{ij} qui sont les composantes du tenseur d'ordre deux, tenseurs des contraintes mécaniques :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Désignons par σ_{ij} la composante de la contrainte subie dans la direction i par la face perpendiculaire à l'axe j . Alors, σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} sont des contraintes normales (traction ou compression), σ_{12} , σ_{23} , σ_{31} etc. des contraintes tangentielles (cisaillement).

3. Tenseur de déformation :

La déformation est une modification du volume ou de la forme d'un corps sous l'action de la force extérieure sans que sa masse change. C'est donc un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps. Les formes les plus simples de la déformation sont : la traction, la compression, la flexion, le cisaillement, la torsion.

Le tenseur de déformation décrit la déformation propre du corps. C'est un tenseur symétrique d'ordre deux ; il compte neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles

($e_{ij} = e_{ji}$) :

$$T_d = \begin{pmatrix} e_{11} & 1/2(e_{12} + e_{21}) & 1/2(e_{13} + e_{31}) \\ 1/2(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & 1/2(e_{23} + e_{32}) \\ 1/2(e_{31} + e_{13}) & 1/2(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

On note T_d par ϵ et on écrit:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Avec $e_{11} = \partial u / \partial x = \epsilon_{11}$ représente l'allongement lors de l'extension du segment Δx projeté sur l'axe X.

Le sens des composantes $e_{22} = \partial x / \partial y = \epsilon_{22}$; $e_{33} = \partial w / \partial z = \epsilon_{33}$ est analogue.

Le composantes $e_{21} = \partial v / \partial x$ et $e_{31} = \partial w / \partial z$ déterminent la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe X : dans le premier cas, autour de l'axe Z dans la direction de Y (dans le sens contraire à l'horloge) ; dans le deuxième cas, autour de l'axe Y dans la direction de l'axe Z (dans le sens contraire à l'horloge).

La composante $e_{12} = \partial u / \partial y$ détermine la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe Y autour de l'axe Z dans la direction de X (dans le sens de l'horloge) ; $e_{13} = \partial u / \partial z$, la rotation de l'élément linéaire autour de l'axe Y dans la direction de l'axe X (dans le sens de l'horloge). Les composantes $e_{23} = \partial v / \partial z$ et $e_{32} = \partial w / \partial y$ déterminent les rotations autour de l'axe X, dans le premier cas dans la direction de l'axe Y (dans le sens de l'horloge), dans le deuxième cas, dans la direction de l'axe Z (dans le sens contraire à l'horloge).

Avec u, v et w sont les composantes du vecteur déplacement suivant les axes X, Y, Z.

Les composantes diagonales ε_{ii} décrivent les allongements ou les compressions, les autres ε_{ij} sont les composantes de la déformation de cisaillement.

Dans le cas d'une traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique la déformation élémentaire est l'allongement. Sous une force de traction appliquée l'éprouvette augmente en longueur et diminue suivant le diamètre. Ordinairement, la déformation est exprimée en unités relatives. Ainsi si l'éprouvette avait une longueur initiale l_0 et l_f , après l'application de la force de traction sa déformation relative :

$$\varepsilon = (l_f - l_0) / l_0 \quad (6)$$

Les cisaillements sont engendrés par les contraintes tangentielles. Dans les essais mécaniques il est d'usage de caractériser les déformations par la variation relative des dimensions linéaires des éprouvettes, ainsi que par l'angle de cisaillement α , c'est-à-dire l'angle auquel a changé l'angle droit initial de l'élément de surface du corps ou de l'éprouvette déformée. On appelle cisaillement relatif γ la tangente de l'angle de cisaillement tel que :

$$\gamma = \Delta l / h = \operatorname{tg} \alpha . \quad (7)$$

Pour de faibles déformations (infinitésimales)

$$\operatorname{tg} \alpha = \alpha = \gamma . \quad (8)$$

Dans l'essai de pression hydrostatique, le solide est soumis au champ de contraintes

$$[\sigma_{ij}] = \begin{pmatrix} -\Delta P & 0 & 0 \\ 0 & -\Delta P & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta P \end{pmatrix}; \quad \sigma_{ij} = -\Delta P \delta_{ij} \quad (9)$$

Sous cette pression, le volume considéré changera de $\Delta V = \Delta X_1 \Delta X_2 \Delta X_3$ vers (supposant les angles ne changent pas). Puisque ϵ_{ii} est la déformation le long de l'axe X_i alors :

$$\epsilon_{ij} = \frac{\Delta X'_i - \Delta X_i}{\Delta X_i} \quad (\text{Cas de compression : } \epsilon_{ii} < 0) \quad (10)$$

Tel que $\Delta X'_i$ est la nouvelle longueur de ΔX_i après la déformation, donc :

$$\Delta X'_i = (1 + \epsilon_{ij}) \Delta X_i \quad (11)$$

Et le nouveau volume après la déformation devient :

$$V' = \Delta X'_1 \Delta X'_2 \Delta X'_3 \doteq V (1 + \epsilon_{11})(1 + \epsilon_{22})(1 + \epsilon_{33}) \quad (12)$$

La déformation volumique est donnée par la relation :

$$\epsilon = \frac{\Delta V}{V} = \frac{V' - V}{V} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ij} \quad (13)$$

(En négligeant les termes contenant le produit des petites déformations tel que $\epsilon_{11} \epsilon_{22}$).

4. Elasticité ; Loi de Hooke

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement

observé pour tous les matériaux est dit « élastique ». Si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [1] :

Matériaux fragiles : le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique. La rupture dite « fragile » est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie.

La rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple : verres, céramiques et à basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

Matériaux ductiles : au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité) apparaît le régime plastique. Le matériau commence à se déformer de manière irréversible. Ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés « dislocations ».

5. Cas général (matériaux anisotropes)

5.1. Loi de Hooke

La loi de Hooke généralisée exprime chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations. La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (14)$$

Ou sous la forme : $\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (15)$

Où i, j, k et l varient de 1 à 3.

σ_{ij} et ε_{ij} sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.

Le tenseur composé de coefficients C_{ijkl} est un tenseur de rang 4 et s'appelle *tenseur de rigidité élastique* ou simplement *tenseur d'élasticité* (les coefficients C_{ijkl} sont appelés constantes élastiques ou de rigidité), et celui composé de coefficients S_{ijkl} tenseur des déformabilités ou des complaisances élastiques (les coefficients S_{ijkl} sont les constantes de déformabilité ou de complaisance). Les tenseurs C et S ont a priori $3^4=81$ composantes (chaque indice varie de 1 à 3). Toutefois nous avons vu que les tenseurs de contrainte et de déformation sont symétriques. Ils n'ont donc chacun que six composantes indépendantes, et leur liaison linéaire peut être alors réalisée à l'aide de 36 termes seulement. (Si on applique le théorème de Poynting, il en résulte :

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (S_{ijkl} = S_{klij}). \quad (16)$$

Le nombre des constantes indépendantes est alors, réduit encore à 21. C'est le nombre maximum des constantes élastiques indépendantes pour toute symétrie structurelle d'un cristal et il peut être encore réduit suivant la symétrie de celui-ci.

5.2 Notation matricielle

Pour résoudre facilement les problèmes relatifs aux composantes des tenseurs des modules d'élasticité, de déformation et de contrainte, il est utile d'employer une écriture matricielle puisqu'elle réduit le nombre d'indices des composantes en utilisant la notation de *Voigt*.

| | | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| <i>Tenseur</i> | 11 | 22 | 33 | 23 | 32 | 13 | 31 | 12 | 21 |
| <i>Matrice</i> | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 6 | 6 |

On aura :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Dans la notation matricielle la loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (18)$$

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (19)$$

Les coefficients de rigidité élastique C_{ij} et de complaisances S_{ij} peuvent être mis sous cette forme :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \quad (20)$$

5.3. Relations de symétrie

En pratique, les cristaux possèdent des symétries supplémentaires qui permettent de restreindre encore le nombre de composantes indépendantes du tenseur de rigidité, certaines d'entre elles sont nulles.

Le tableau 1 résume pour SrTiO₃ le nombre de composantes indépendantes C_{ij} pour les trois phases cubique, quadratique et orthorhombique.

| <i>Symétrie</i> | <i>Nombre de composantes indépendantes</i> |
|-----------------|--|
| Cubique | 3 |
| Tétraгонаle | 6 |
| Orthorhombique | 9 |

Tableau 1: Nombre de composantes indépendantes suivant la symétrie de SrTiO₃.

Dans le tableau 2, on représente les classes de Bravais des réseaux considérés.

| <i>Système de Bravais</i> | <i>Modes possibles</i> | <i>Paramètres</i> |
|---------------------------|------------------------|--|
| <i>Cubique</i> | P, I, F | $a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| <i>Tétraгонаle</i> | P, I | $a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| <i>Orthorhombique</i> | P, C, I, F | $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

Tableau 2: Les trois systèmes de bravais considérés dans cette étude.

Avec :

P : Maille primitive (*maille simple*).

Maille multiples : I : Maille centrée, F : Maille à faces centrées et C : Maille dans deux faces perpendiculaires à l'axe *c* sont centrées.

6. Quelques définitions :

Les paramètres élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par les constantes élastiques, le module d'incompressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson. Ils jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux. Les valeurs de ces paramètres élastiques nous fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacentes et le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle [1-2].

6.1 Le module d'Young

Le module de Young (noté E) ou module d'élasticité longitudinale ou encore module de traction, est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Tant que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte, La loi d'élasticité est la loi de Hooke :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (21)$$

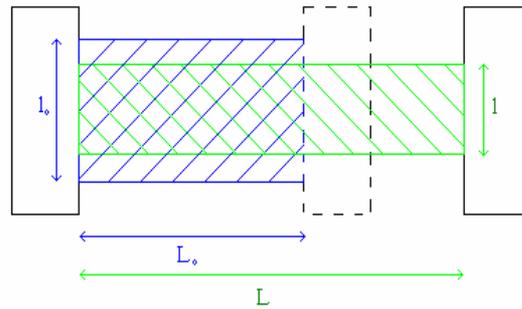
Où : - σ est la contrainte (en unité de pression),

- E est le module de Young (en unité de pression),

- ε est l'allongement relatif

6.2. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson (aussi appelé coefficient *principal* de Poisson) permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.



$$\nu = \frac{\text{contraction transversale unitaire}}{\text{allongement axial unitaire}} = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} \quad (22)$$

Le coefficient de Poisson est défini comme le rapport de la déformation latérale et la déformation axiale. Il mesure la stabilité d'un cristal contre le cisaillement.

Il est compris entre -1 et 0,5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0,3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux auxétiques.

- Le changement de volume $\Delta V/V$ dû à la contraction du matériau peut être donné par la formule (uniquement valable pour de petites déformations):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \frac{\Delta L}{L_0} \quad (23)$$

Le module d'élasticité isostatique (K) est lié au Module de Young (E) par le coefficient de

Poisson au travers de la relation :

$$K = \frac{1}{3} \frac{E}{(1 - 2\nu)} \quad (24)$$

Cette relation montre que ν doit rester inférieur à $1/2$ pour que le module d'élasticité isostatique reste positif (sinon le matériau gonflerait dès qu'on essayerait de le comprimer).

On note également les valeurs particulières de ν :

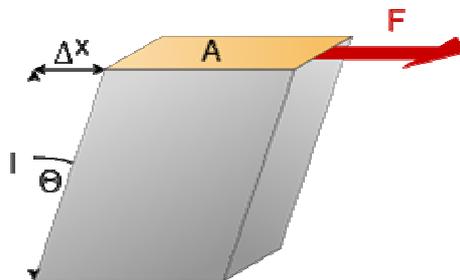
- pour $\nu = 0,33$ on a $K = E$.
- pour $\nu \rightarrow 0,5$ on a $K \rightarrow \infty$ incompressibilité (cas du caoutchouc, par exemple)

6.3. Module de cisaillement

En résistance des matériaux, le module de cisaillement G , aussi appelé module de *glissement*, *module de Coulomb* ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement. Il représente la résistance à la déformation plastique

Par définition le module de cisaillement G est

$$G \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} = \frac{F/A}{\Delta x/l} = \frac{Fl}{A\Delta x} \quad (25)$$



où

- $\tau_{xy} = F / A$ est la contrainte de cisaillement ;
- F est la force ;
- A est l'aire sur laquelle la force agit ;
- $\gamma_{xy} = \Delta x / l = \tan\theta$ est le déplacement latéral relatif, et θ est l'écart à l'angle droit ;
- Δx est le déplacement latéral ;
- l est la longueur initiale.

Le module de cisaillement a la dimension d'une contrainte et est généralement exprimé en Newtons par millimètre carré ou en GPa (gigapascals). À titre d'exemple, le module de cisaillement de l'acier vaut 81000 N/mm² soit 81GPa. Il est relié au module d'élasticité E et au coefficient de Poisson ν par l'expression

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (26)$$

6.4. Les Coefficients de Lamé

En mécanique des milieux continus, et plus précisément en élasticité linéaire, les coefficients de Lamé sont les deux coefficients suivants :

- λ , ou *premier coefficient de Lamé*
- μ , le module de cisaillement, aussi appelé *second coefficient de Lamé*

Ces deux coefficients sont homogènes à une contrainte et ont donc pour unité le Pascal (Pa).

Dans un matériau homogène, isotrope, satisfaisant la loi de Hooke en 3 dimensions :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\boldsymbol{\varepsilon} + \lambda \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{I} \quad (27)$$

Où $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur des contraintes, $\boldsymbol{\varepsilon}$ le tenseur des déformations, \mathbf{I} le tenseur unité et $\text{tr}(\cdot)$ la trace. Le premier paramètre λ n'a pas d'interprétation physique, mais il sert à simplifier la matrice de raideur dans la loi de Hooke, ci-dessus. Les deux paramètres constituent un paramétrage des modules élastiques pour les matériaux homogènes isotropes, et sont donc liés aux autres modules. Selon les cas, on pourra choisir un autre paramétrage.

En particulier, les coefficients de Lamé s'expriment en fonction du module de Young E et du coefficient de Poisson ν :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (28)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (29)$$

6.5. Module d'élasticité isostatique

Le module d'élasticité isostatique ou module d'incompressibilité ("bulk modulus" en anglais) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Généralement noté K (ou B), il permet de mesurer la résistance de la substance à la compression uniforme. Il est défini comme l'augmentation de la pression nécessaire pour causer une diminution relative du volume donné. Il représente donc, la résistance à la fracture. Son unité de base est le pascal. Il est défini par la relation :

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (30)$$

C'est l'inverse du coefficient de compressibilité isotherme défini en thermodynamique

Références du chapitre III

[1] F. Kang, S. Zhong-Ci, *Mathematical Theory of Elastic Structures*,

Springer New York, ISBN 0-387-51326-4, (1981)

[2] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin. *The Rock Physics Handbook*. Cambridge

University Press 2003 (paperback). ISBN 0-521-54344-4

CHAPITRE IV:

Résultats et discussions

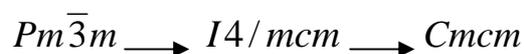
1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés structurales et élastiques de SrTiO₃ sous la pression hydrostatique sur un intervalle de 0 à 26GPa dans les trois phases : cubique, tétragonale et orthorhombique.

Sous haute pression, le titanate de strontium subit deux transitions de phase 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 TiO₆ autour de l'axe [001] qui contient l'atome de Titane (Fig.3 chap. 1.) Cela conduit à avoir les nouveaux paramètres d'une maille tétragonale ayant pour volume $\sqrt{2}a \cdot \sqrt{2}a \cdot 2a$ 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.

La deuxième transition de phase tétragonale -orthorhombique est citée, en variant la température, par beaucoup de références mais non identifiée. Sous haute pression, elle est située à 15.5 GPa d'après Grzechnik et al. [1] et à 14 GPa d'après Cabaret et al. [2].

Les transitions de phase structurales dans le STO 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) :



Cette dernière phase est considérée de structure orthorhombique de type CaIrO₃ de groupe d'espace $Cmc (D_{2h}^{17})$ [2]. Le volume de la maille élémentaire dans ce cas est $2a \cdot 2a \cdot 2a$ où a est le paramètre de maille du cube original.

Les positions d'atomes et les paramètres de mailles sont tous donnés au tableau **1**.

| Phase | Groupe d'espace | Paramètres de maille | Positions d'atomes | Références |
|----------------|-----------------------------------|---|---|-------------------|
| Cubique | $Pm\bar{3}m O_h^1$ (N°221) | $a_c = 3.905 \text{ \AA}$ | Sr(0.0, 0.0, 0.0) Ti(0.5, 0.5, 0.5) O(0.5, 0.5, 0.0) | [3] |
| Tétraгонаle | $I4/mcm - D_{4h}^{18}$ (N°140) | $a_T = b_T = a_c \sqrt{2}$ $c_T = 2c_c = 2a_c$ | Ti(0.0, 0.0, 0.0) Sr(0.0, 0.5, 0.25) O(0.0, 0.0, 0.25) O(x, 0.5+x, 0.0) x=0.244 | [3] [4] [5] |
| Orthorhombique | $Cmcm - D_{2h}^{17}$ (N°63) | $a_{Or} = 2a_c$ $b_{Or} = 2b_c = 2a_c$ $c_{Or} = 2c_c = 2a_c$ | Ti (0.0, 0.0, 0.0) Sr (0.0, 0.2498, 0.25) O (0.0, 0.4331, 0.25) O(0.0, 0.1296, 0.0553) | [2] [6] |

Tableau 1 : positions d'atomes et paramètres de mailles dans les trois phases cubique, tétraгонаle et orthorhombique.

2. Méthode de calculs

Nos calculs sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) incluse dans le code CASTEP [7-8] et le formalisme du pseudo potentiel à onde plane (PP-PW). L'approximation à gradient généralisé (GGA) a été employée avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Perdew –Wang (1991) (PW-91). [9]

Pour la phase cubique et tétragonale nous avons utilisé le pseudo potentiel à norme conservée [10] avec l'énergie cut off de 660 eV et le K-point de $6 \times 6 \times 6$ et $5 \times 5 \times 3$ pour ces deux phases respectivement. Les calculs ont été faits dans une gamme de pression allant de 0 à 26GPa avec une bonne convergence des énergies et des erreurs relatives inférieures à 1%

Pour la phase orthorhombique les calculs sont faits en utilisant le pseudo potentiel ultrasoft avec l'énergie cut off de 340 eV et le k-point de $3 \times 3 \times 3$ dans la gamme de pression allant de 16 à 26GPa. Le choix du pseudo potentiel et la pression nous ont été imposés par la convergence des énergies et la précision des résultats. Aucun autre résultat n'a pu être obtenu avec une bonne précision.

Dans ces calculs les pseudo potentiels sont utilisés pour décrire les électrons de valence 2s, 2p pour O 3s, 3p, 3d, 4s pour Ti et 4s, 4p, 5s pour Sr.

3. Résultats et discussions

3.1 Détermination des pressions de transitions de phase

La détermination des pressions de transition de phases n'a pas pu se faire directement à partir du calcul de l'enthalpie en fonction de la pression. C'est par observation des courbes d'évolution des constantes élastiques avec l'augmentation de la pression que nous avons

déterminé des zones de non linéarité des paramètres. D'après la loi de Hooke, les constantes élastiques devraient augmenter avec la pression : c'est la linéarité de la loi de Hooke. Lors des transitions de phases, des instabilités dues aux changements de structure apparaissent.

Cette linéarité est rompue et on observe une diminution (au lieu d'une augmentation) des valeurs des C_{ij} avec l'augmentation de la pression. Les transitions de phase structurales ne sont pas instantanées et s'étendent sur une petite zone d'instabilité. Lorsque la nouvelle phase est établie, les C_{ij} reprennent leur évolution linéaire et croissante avec la pression. La pression de transition est fixée avec la reprise de la linéarité. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ces zones d'instabilité [11-15] pour la caractérisation de la transition de phase (surtout cubique-quadratique)

Nous avons regroupés tous nos résultats dans les tableaux 2, 5 et 7 en ce qui concerne l'évolution des constantes élastiques en fonction de l'augmentation de la pression. Les pressions de transition sont fixées à :

- Transition cubique- quadratique à 6GPa
- Transition quadratique -orthorhombique à 14GPa
- Transition orthorhombique- monoclinique (que nous mettons en évidence) à 24GPa

Cette dernière transition de phases n'a été observée nulle part jusqu'à présent et n'a été déterminé que d'après nos calculs théoriques. Elle n'est toujours pas explorée.

Les transitions de phases cubique– quadratique et quadratique – orthorhombique sont des transitions de premier ordre, nous le détaillerons dans les variations du volume en fonction de la pression pour chaque phase.

Nous avons calculé tous les paramètres élastiques dans la gamme de pression allant de 0 à 26GPa pour les phases cubique et tétragonale et entre 16 à 26GPa pour la phase orthorhombique. Nous présentons nos résultats dans chaque phase et nous déduisons l'élasticité de SrTiO₃ sous haute pression.

Plus particulièrement, nous avons calculé le module d'incompressibilité et le module de cisaillement dans l'approximation de Reuss (B_R et G_R) [16], et dans l'approximation de Voigt (B_V et G_V) [17]. Puis, nous avons utilisé l'approximation Voigt-Reuss-Hill (B , G). [18], Les expressions générales pour les approximations de Voigt et Reuss pour les deux modules B et G , en fonction des constantes élastiques, sont les suivants:

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (1)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (2)$$

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (4)$$

S_{ij} : Sont les composantes du tenseur des complaisances élastiques qui est l'inverse du tenseur de raideur C_{ij} .

L'approximation Voigt-Reuss-Hill donne:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad \text{et} \quad G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5)$$

Pour un matériau isotrope, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont donnés par la relation [18]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

3.2. Phase cubique

3.2.1. Variation du volume en fonction de la pression

Le calcul du paramètre de maille nous permet d'avoir le volume à toute pression. Le tableau 2 donne la variation du paramètre de maille en fonction de la pression pour la phase cubique.

Nous avons calculé la variation du volume V/V_0 en fonction de la pression tout au long de la gamme de la pression considérée où V_0 représente le volume à 0GPa ($V_0=60.33 \text{ \AA}^3$). Comme le montre la figure 1 ; le volume relatif V/V_0 diminue avec l'augmentation de la pression

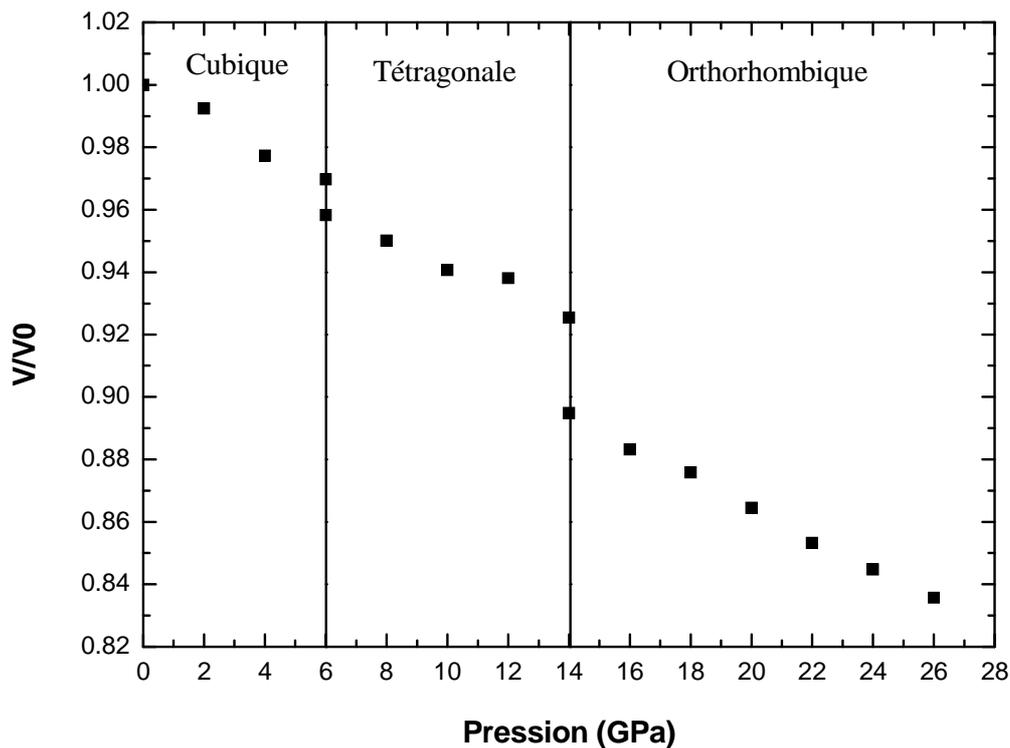


Figure1 : représentation de la variation du volume relatif en fonction de la pression

hydrostatique dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique.

3.2.2. Les Constantes élastiques

Les constantes élastiques déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées et représentent une mesure de la dureté du matériau. [18-19]

L'élasticité d'un cristal cubique est caractérisée par trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Les valeurs calculées à la pression zéro GPa (rapportés dans le tableau 2) sont comparées avec les données expérimentales et théoriques disponibles en littérature. Ils sont en bon accord [20-24].

Lorsque la pression augmente, les études expérimentales de Beattie et al. [25] et Ishidat et al. [26] sont en désaccord. Nos calculs sont aussi en désaccord avec ces résultats. Une grande partie des différences entre nos résultats et l'expérience peut être attribuée à la température. Nos calculs ont été effectués à $T = 0$ K, alors que les mesures expérimentales sont effectuées à 300 K. Le désaccord entre les résultats théoriques est peut être due aux approximations utilisées.

| P (Gpa) | a (Å) | C_{11} | C_{12} | C_{44} | B | G_V | G_R | G |
|-------------------------|---------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Pression zéro | | | | | | | | |
| Notre travail | 3.92 | 366.1 | 91.39 | 102.20 | 182.96 | 116.26 | 113.86 | 115.06 |
| Exp [20] | ----- | 317.2 | 102.5 | 122.35 | 174 | ----- | ----- | ----- |
| [21] | ----- | 316 | 103 | 123 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| Cal | | | | | | | | |
| LDA [22] | ----- | --- | ---- | 121 | 203 | ----- | ----- | ----- |
| LDA [23] | 3.86 | 421 | 122.1 | 133.2 | 222 | ----- | ----- | ----- |
| PWGGGA[23] | 3.95 | 312.9 | 98 | 113.4 | 170 | ----- | ----- | ----- |
| PBE [23] | 3.94 | 319.3 | 97.5 | 113 | 171 | ----- | ----- | ----- |
| BLYP[23] | 3.98 | 290.7 | 93.9 | 110.9 | 159 | ----- | ----- | ----- |
| P3PW [23] | 3.90 | 316 | 92.7 | 120.1 | 167 | ----- | ----- | ----- |
| B3LYP[23] | 3.94 | 328.3 | 105.7 | 124.6 | 180 | ----- | ----- | ----- |
| HF [23] | 3.92 | 416.8 | 71.1 | 105 | 186 | ----- | ----- | ----- |
| FP-LaPW [24] | 3.94 | 311.08 | 99.04 | 107.66 | 169.72 | ----- | ----- | ----- |
| PW-PP [24] | 3.94 | 313.86 | 97.46 | 112.16 | 169.59 | ----- | ----- | ----- |
| Hautes pressions | | | | | | | | |
| 2 | 3.91 | 386.66 | 96.28 | 103.50 | 193.07 | 120.18 | 116.93 | 118.56 |
| 4 | 3.89 | 406.56 | 100.94 | 104.76 | 202.81 | 123.98 | 119.83 | 121.90 |
| 6 | 3.88 | 444.07 | 108.03 | 107.09 | 220.04 | 131.47 | 125.26 | 128.36 |
| 8 | 3.87 | 444.58 | 108.56 | 107.11 | 220.57 | 131.47 | 125.27 | 128.37 |
| 10 | 3.86 | 463.66 | 112.64 | 108.19 | 229.65 | 135.12 | 127.80 | 131.46 |
| 12 | 3.85 | 482.61 | 116.48 | 109.25 | 238.52 | 138.78 | 130.26 | 134.52 |
| 14 | 3.84 | 501.53 | 120.51 | 110.26 | 247.52 | 142.36 | 132.60 | 137.48 |
| 16 | 3.83 | 519.89 | 124.20 | 111.19 | 256.10 | 145.85 | 134.81 | 140.33 |
| 18 | 3.82 | 537.80 | 127.64 | 112.11 | 264.36 | 149.29 | 136.94 | 143.12 |
| 20 | 3.81 | 556.80 | 132.16 | 113.03 | 273.71 | 152.75 | 139.04 | 145.89 |
| 22 | 3.80 | 574.82 | 135.78 | 113.89 | 282.13 | 156.14 | 141.04 | 148.59 |
| 24 | 3.79 | 592.29 | 138.95 | 114.70 | 290.06 | 159.49 | 142.95 | 151.22 |
| 26 | 3.78 | 610.75 | 143.28 | 115.45 | 299.11 | 162.76 | 144.75 | 153.76 |

Tableau 2 : Paramètre de maille, tenseurs d'élasticité (C_{ij}), module d'incompressibilité (B) et module de cisaillement (G) dans la phase cubique sur un intervalle de pression de 0 à 26 GPa , comparés avec d'autres travaux.

La figure 2 montre la variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la pression jusqu'à 6 GPa.

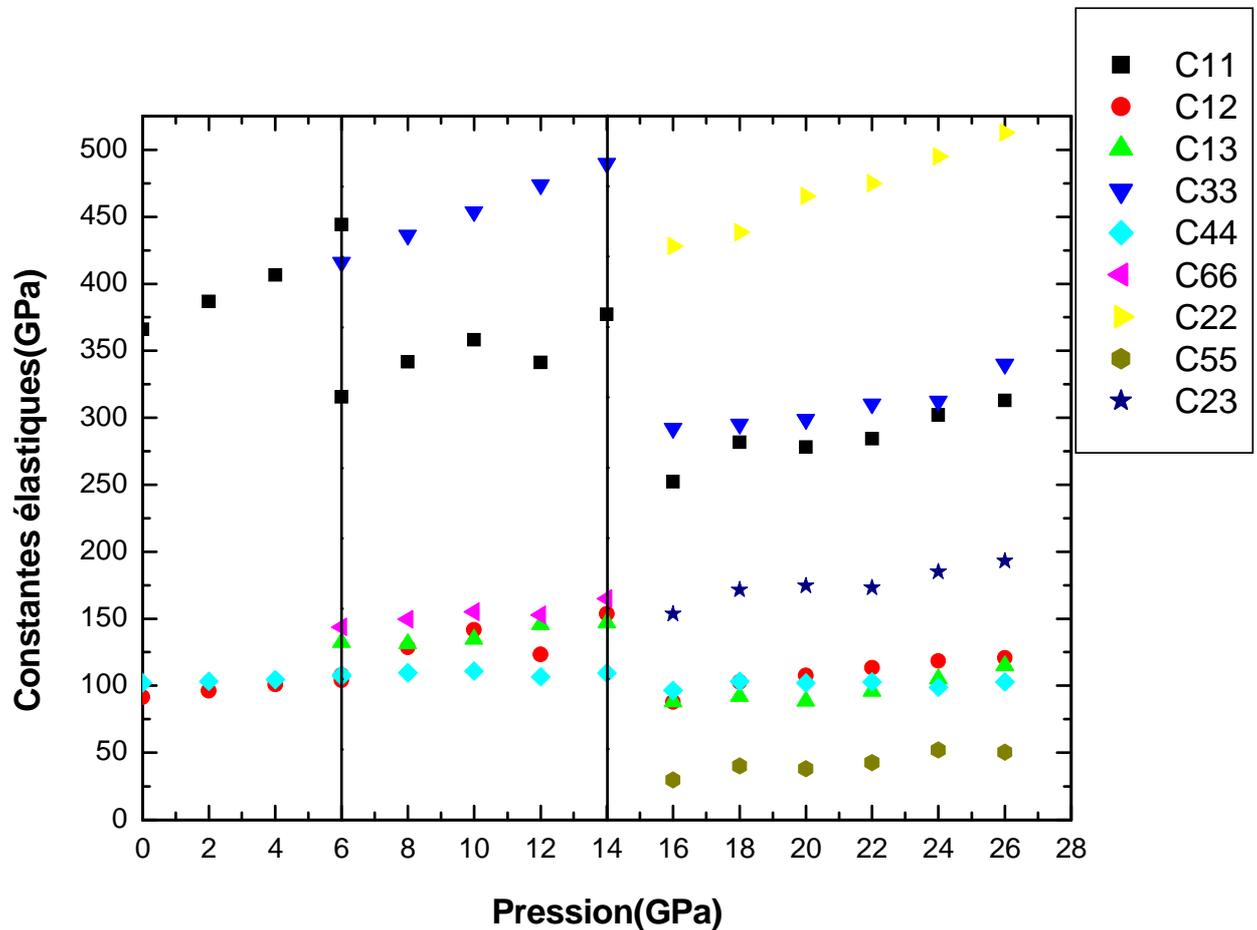


Figure 2 : Variation des constantes élastiques en fonction de la pression dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique

Sur la figure 2, On remarque que la constante élastique C_{11} augmente nettement avec la pression tandis que C_{12} et C_{44} varient lentement. La variation de ces constantes élastiques est quasi linéaire jusqu'à 4GPa où il semble qu'une instabilité apparaît c'est l'étape pré-transitionnelle.

Les courbes C_{11} et C_{12} montrent un léger saut autour de 6GPa (pression de transition de phase).

On remarque que SrTiO3 est mécaniquement stable dans la phase cubique selon le critère de stabilité ($C_{11}+2C_{12} > 0$, $C_{44}>0$, $C_{11}-C_{12}>0$) dans de toute la gamme de pression [18].

Sur l'intervalle de pression considéré les axes a, b, c sont les axes les moins compressibles car $C_{11}>C_{44}>C_{12}$ ($C_{11}=C_{22}=C_{33}$).

Autour de 6GPa, C_{44} devient plus petit que C_{12} ce qui veut dire que le cisaillement dans le plan (100) devient plus facile.

3.2.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement

Pour le système cubique, nous avons :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} \quad , \quad C_{12} = C_{23} = C_{13} \quad , \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}$$

$$\text{et } S_{11} = S_{22} = S_{33} \quad , \quad S_{12} = S_{23} = S_{13} \quad , \quad S_{44} = S_{55} = S_{66}$$

On obtient $B_R = B_V = B$

B est également donnée par une combinaison des deux coefficients de rigidité élastique C_{11} et C_{12} [18]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

De même pour les coefficients de cisaillement on trouve :

$$G_V = \frac{2C' + 3C_{44}}{5} \quad , \quad G_R = \frac{5C' \cdot C_{44}}{2C_{44} + 3C'} \quad \text{et} \quad C' = C_{11} - C_{12} \quad .$$

La figure 3 montre la dépendance de B et G en fonction de la pression hydrostatique. B augmente avec la pression et un saut de 11.04 % à 6GPa apparaît également dans la courbe due à la transition de phase.

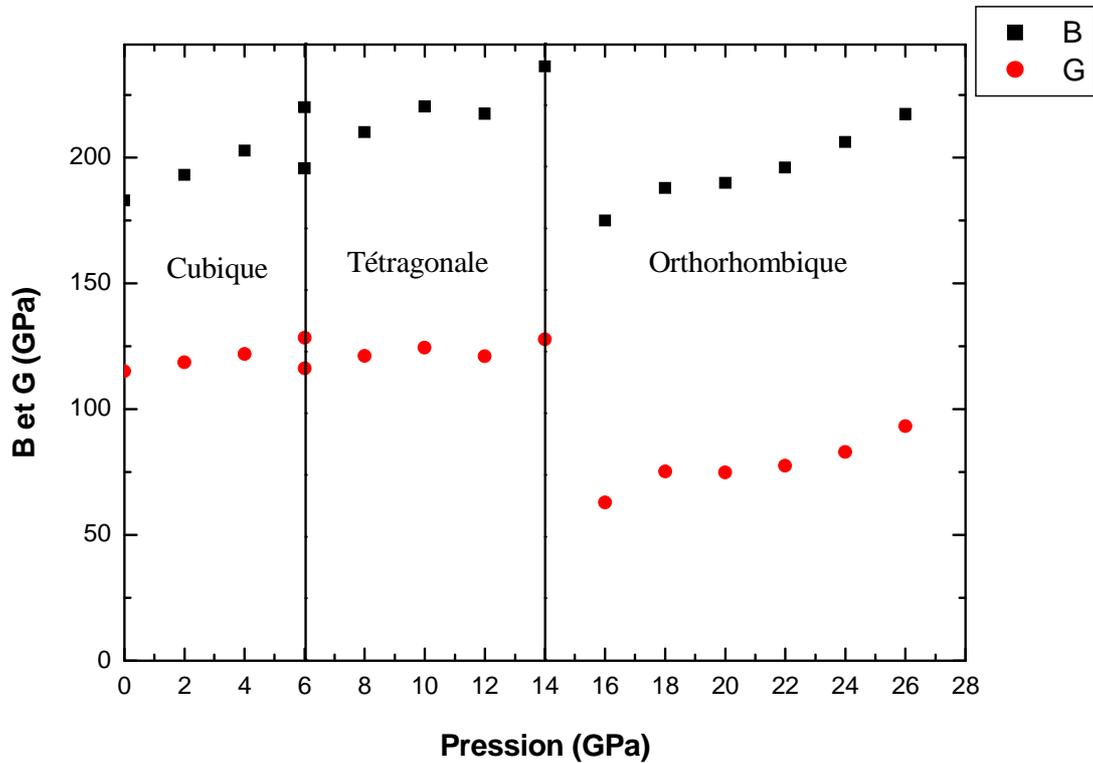


Figure 3 : Variation de B et G en fonction de la pression

3.2.4. Module de Young et coefficient de poisson

Sous pression hydrostatique et en phase cubique, les propriétés mécaniques de STO sont les mêmes dans toutes les orientations. Nous avons pour le module de Young et le coefficient de Poisson une isotropie totale :

$$E_x = E_y = E_z \quad \text{et} \quad \nu_{xy} = \nu_{yx} = \nu_{zx} = \nu_{xz} = \nu_{yz} = \nu_{zy}$$

Toutes les valeurs calculées sont rapportées dans le tableau 3. On remarque que E croit avec l'accroissement de la pression et présente une instabilité près de la pression de transition de phase.

Les valeurs du coefficient de Poisson sont associées à la variation du volume lors de la déformation uni-axiale.

Si, $\nu=0.5$ aucun changement de volume ne se produit lors de la déformation élastique. Les faibles valeurs de ν pour SrTiO_3 , signifient qu'un grand changement de volume est associé à sa déformation.

En outre, le coefficient de Poisson fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison entre atomes que tous les autres paramètres élastiques [27]. Il a été prouvé que $\nu = 0.25$ est la limite inférieure pour les forces centrales dans les solides et 0,5 est la limite supérieure, qui correspond à l'anisotropie élastique infinie [28]. Les faibles valeurs du coefficient de Poisson dans la phase cubique (particulièrement plus petite que 0,25) indiquent que SrTiO_3 est relativement stable contre le cisaillement et les forces interatomiques sont non-centrales.

| P (GPa) | Module d'Young (GPa) | | | Coefficient de Poisson ν | | | | | |
|----------------------|----------------------|--------|-----------------------|---|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Phase cubique | | | | | | | | | |
| | $E_x = E_y = E_z$ | | | $\nu_{xy} = \nu_{yx} = \nu_{zx} = \nu_{xz} = \nu_{yz} = \nu_{zy}$ | | | | | |
| 0 | 329.59 | | | 0.1998 | | | | | |
| 2 | 348.27 | | | 0.1994 | | | | | |
| 4 | 366.41 | | | 0.1989 | | | | | |
| 6 | 401.79 | | | 0.1957 | | | | | |
| phase Tétraгонаle | | | | | | | | | |
| | $E_x = E_y$ | E_z | $\nu_{xy} = \nu_{yx}$ | $\nu_{xz} = \nu_{yz}$ | $\nu_{zx} = \nu_{zy}$ | | | | |
| 6 | 259.26 | 332.61 | 0.2273 | 0.2457 | 0.3152 | | | | |
| 8 | 275.81 | 362.86 | 0.2949 | 0.2123 | 0.2793 | | | | |
| 10 | 285.59 | 381.26 | 0.3200 | 0.2017 | 0.2693 | | | | |
| 12 | 275.77 | 382.83 | 0.2652 | 0.2257 | 0.3133 | | | | |
| 14 | 297.14 | 408.79 | 0.3293 | 0.2009 | 0.2764 | | | | |
| Phase Orthorhombique | | | | | | | | | |
| | E_x | E_y | E_z | ν_{xy} | ν_{yx} | ν_{xz} | ν_{yz} | ν_{zx} | ν_{zy} |
| 16 | 220.82 | 339.33 | 223.41 | 0.1198 | 0.1842 | 0.2382 | 0.4706 | 0.2410 | 0.3098 |
| 18 | 245.73 | 329.10 | 217.75 | 0.1459 | 0.1955 | 0.2267 | 0.5201 | 0.2009 | 0.3441 |
| 20 | 243.22 | 350.58 | 224.14 | 0.1546 | 0.2228 | 0.2054 | 0.5188 | 0.1892 | 0.3317 |
| 22 | 245.30 | 364.06 | 235.68 | 0.1589 | 0.2358 | 0.2198 | 0.4852 | 0.2112 | 0.3141 |
| 24 | 258.45 | 373.40 | 229.90 | 0.1464 | 0.2115 | 0.2495 | 0.5207 | 0.2220 | 0.3206 |
| 26 | 266.30 | 391.68 | 250.29 | 0.1377 | 0.2025 | 0.2600 | 0.4992 | 0.2444 | 0.3190 |

Tableau 3 : Module d' Young (en GPa) et coefficient de Poisson de SrTiO3 dans les phases cubique, tétraгонаle et orthorhombique

3.3. Phase tétragonale

3.3.1. Variation du volume en fonction de la pression

La figure 4 donne les orientations des axes cristallographiques pour la maille tétragonale par rapport au système de référence de la maille cubique (XYZ)

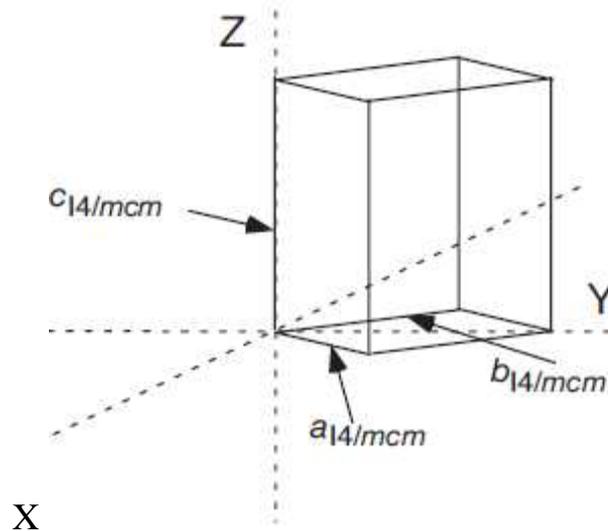


Figure 4 : Les orientations des axes cristallographiques de la maille tétragonale

Les orientations des axes cristallographiques de la maille tétragonale par rapport au système de référence de la maille cubique (XYZ). L'axe c de la structure $I4/mcm$ est parallèle à l'axe Z

Tous les paramètres de mailles sont rapportés sur le tableau 5.

Cette structure quadratique est obtenue par rotation des octaèdres T_iO_6 autour de l'axe Z qui contient l'atome de titane. L'angle de rotation est mesurée directement sur la maille optimisée et notre mesure est rapportée dans le tableau 4 et comparée avec les données bibliographiques où elle semble en bon accord.

| | Notre travail | Réf [29] | Réf [30] | Réf[4] | Réf [31] | Réf [32] | Réf [33] | Réf |
|-------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------------|--------------|-------------|---------------------|
| | 0 K 0GPa CASTEP | 78 K Exp. | 78 K Exp. | 78 K Exp. | 0 K 0GPa CRYST -AL- 2003 | 110K Exp. | 77K Exp. | [5] 87 K Exp. |
| Angle de rotation | 1.12° | 1.25° | 1.40° | 1.37° | 1.95° | 2.10° | 1.60° | 1.12° |

Tableau 4: Mesure de l'angle de rotation en comparaison avec les données bibliographiques

La variation de la fraction volumique V/V_0 en fonction de la pression est indiquée sur la Fig. 1. On remarque un saut de 1.18 % à 6GPa qui indique que la transition de phase est de premier ordre.

3.3.2. Les Constantes élastiques

L'élasticité d'un cristal tétragonal est caractérisée par 6 constantes élastiques : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} [18].

Avec $C_{11} = C_{22}$, $C_{13} = C_{23}$, $C_{44} = C_{55}$,

$$C_{14} = C_{15} = C_{24} = C_{25} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0$$

Et pour la classe I4/mcm $C_{16} = -C_{26} = 0$

Toutes ces constantes élastiques sont positives et satisfont le critère de Born des cristaux tétragonaux [18] :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$$

$$\text{et } 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

Tous les calculs sont rapportés sur le tableau 5

Dans cette phase, la maille s'est allongée le long de l'axe c. Par conséquent, C_{33} est beaucoup plus grand que C_{11} . Comme nous le montre la figure 2, de 6 à 14GPa nous trouvons :

$$C_{33} > C_{11} > C_{66} > C_{13} > C_{12} > C_{44}$$

Cela indique que :

- l'axe c est le moins compressible et les liaisons atomiques le long des plans (001) entre plus proches voisins sont plus fortes que celles le long des plans (100) et (010).

- Les axes a et b deviennent plus compressibles dans cette phase que dans la phase cubique.

- Le coefficient C_{44} est inférieur à C_{66} indiquant que le cisaillement le long du plan (100) est plus facile par rapport au cisaillement le long des plans (001).

- Le coefficient C_{11} augmente en fonction de la pression dans la phase cubique plus fortement que dans la phase tétragonale. Il y a un saut de 29%. Cela indique que la compression dans la phase tétragonale est plus facile que dans la phase cubique.

- Le coefficient C_{44} est relativement invariant dans les deux phases cubique et quadratique, ce qui indique que le cisaillement le long des plans (100) est le plus facile et ne dépend pas de la phase.

| P | a | c | C₁₁ | C₁₂ | C₁₃ | C₃₃ | C₄₄ | C₆₆ | B_V | B_R | G_V | G_R |
|-------------------------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pression zéro | | | | | | | | | | | | |
| Nos calculs | 5.55 | 7.84 | 293.03 | 92.19 | 103.93 | 376.50 | 101.97 | 121.29 | 173.63 | 170.84 | 109.21 | 108.09 |
| Cal FP-LAPW [27] | | | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 168.92 | | | |
| Hautes pressions | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 5.53 | 7.82 | 302.67 | 99.39 | 109.68 | 398.04 | 102.95 | 126.75 | 182.32 | 179.05 | 112.17 | 110.62 |
| 4 | 5.51 | 7.79 | 439.22 | 231.96 | 68.10 | 414.68 | 104.01 | 150.01 | 225.49 | 219.07 | 133.27 | 123.23 |
| 6 | 5.44 | 7.82 | 315.46 | 104.22 | 132.30 | 416.03 | 108.11 | 143.82 | 198.29 | 193.20 | 117.21 | 115.10 |
| 8 | 5.42 | 7.81 | 341.62 | 128.61 | 131.34 | 436.23 | 109.78 | 149.60 | 211.34 | 208.76 | 122.38 | 119.84 |
| 10 | 5.40 | 7.79 | 358.10 | 141.74 | 134.60 | 453.75 | 110.97 | 155.27 | 221.31 | 219.31 | 126.04 | 122.92 |
| 12 | 5.41 | 7.74 | 341.33 | 123.37 | 145.57 | 474.03 | 106.69 | 152.99 | 220.63 | 214.21 | 122.75 | 119.33 |
| 14 | 5.37 | 7.75 | 377.24 | 153.72 | 146.75 | 489.91 | 109.43 | 165.11 | 237.65 | 234.96 | 129.94 | 125.47 |
| 16 | 5.35 | 7.74 | 384.26 | 160.53 | 153.71 | 503.64 | 107.12 | 163.53 | 245.34 | 242.34 | 130.39 | 125.04 |
| 18 | 5.33 | 7.72 | 391.70 | 162.19 | 161.37 | 521.07 | 110.65 | 171.49 | 252.70 | 248.84 | 133.19 | 128.11 |
| 20 | 5.32 | 7.71 | 395.67 | 164.11 | 170.41 | 533.99 | 110.08 | 176.20 | 259.47 | 254.55 | 133.96 | 128.39 |
| 22 | 5.37 | 7.60 | 470.34 | 241.58 | 136.58 | 575.92 | 114.51 | 219.55 | 282.90 | 282.90 | 156.51 | 141.57 |
| 24 | 5.28 | 7.68 | 406.82 | 190.34 | 186.43 | 563.45 | 108.28 | 182.22 | 273.72 | 266.80 | 135.33 | 128.71 |
| 26 | 5.27 | 7.67 | 415.60 | 175.70 | 192.21 | 580.49 | 110.08 | 182.55 | 281.33 | 273.89 | 137.31 | 130.72 |

Tableau 5 : Paramètres de maille a et c en Å, tenseur d'élasticité (C_{ij}), module d'incompressibilité (B_V , B_R) et module de cisaillement (G_V , G_R) en GPa dans la phase tétragonale dans la gamme de pression allant de 0 à 26 GPa.

3.3.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement

Dans ce cas on trouve :

$$B_V = \frac{1}{9}[(2C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{et} \quad B_R = \frac{C^2}{M}$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad \text{et} \quad C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

$$G_R = 15 \left[18 \frac{B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1} \quad \text{et} \quad G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})$$

D'après les valeurs de B et G, comme le montrent la figure 3 et le tableau 5, STO est plus dure dans la phase cubique que dans la phase tétragonale.

3.2.4. Module de Young et coefficient de poisson

Dans cette phase le module d'Young change suivant la direction où la maille s'est allongée. De même une anisotropie apparaît dans le coefficient de Poisson. Tous nos calculs sont rapportés dans le tableau 3. Dans cette phase, nous avons:

$$E_x = E_y \neq E_z \quad \text{et} \quad \nu_{xy} = \nu_{yx}, \nu_{xz} = \nu_{yz} \quad \text{et} \quad \nu_{zx} = \nu_{zy}$$

Le coefficient de Poisson pour $\nu_{xy} = \nu_{yx}$ et $\nu_{zx} = \nu_{zy}$ indique que les forces interatomiques sont centrales et sont non centrales pour $\nu_{xz} = \nu_{yz}$.

3.4 Phase orthorhombique

Dans la phase orthorhombique, la symétrie diminue et donc l'anisotropie augmente ce qui rend la tâche de calculer les paramètres élastiques de cristaux orthorhombiques plus difficile.

Après maintes calculs et approximations, nous avons choisi de faire les calculs dans l'approximation du potentiel ultrasoft et dans la gamme allant de 16 à 26GPa. Ceci pour la bonne raison de la convergence des énergies et les erreurs sur les valeurs calculées.

Les résultats obtenues sont avec une bonne précision (l'erreur est inférieure à 1%.)

3.4.1. Variation du volume en fonction de la pression

Tous les paramètres de mailles entre 16 et 26 GPa sont reportés dans le tableau 6.

Comme à 14 GPa il n'était pas possible de calculer aucune constante élastique, nous avons extrapolé la courbe du volume en fonction de la pression (Fig. 1) pour déterminer les volumes $V_0 = 270 \text{ \AA}^3$ à 0 GPa et $V = 241.6 \text{ \AA}^3$ à 14 GPa. On remarque que la transition de phase tétragonale- orthorhombique est du premier ordre et le saut est de 3,31 %.

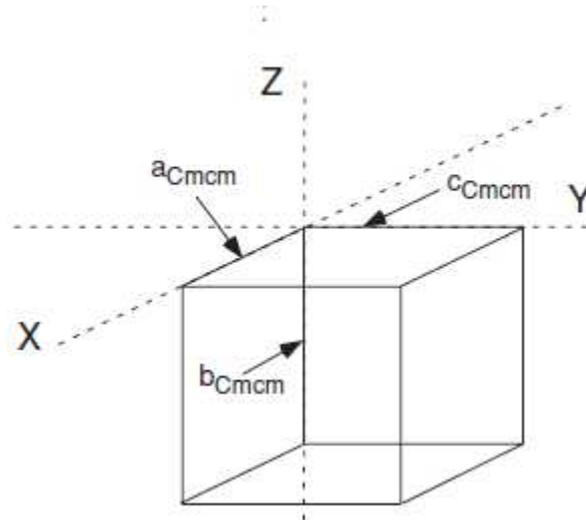


Figure 5: Les orientations des axes cristallographiques de la maille orthorhombique par rapport au système de référence de la maille cubique (XYZ).

L'axe c de la structure Cmcm est parallèle à L'axe Y.

3.4.2. Les Constantes élastiques

Dans le cas spécifique des réseaux orthorhombique, l'élasticité est caractérisée par 9 modules indépendants [18] : $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}$ et C_{66}

Avec $C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0$

Toutes les constantes, à l'exception de C_{66} obéissent aux critères de stabilité mécanique [34] donnés par:

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0, C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0 \text{ et } C_{66} > 0.$$

Les valeurs des C_{ij} de la phase orthorhombique sont représentés sur la Fig. 2 et le tableau 7. Nous trouvons : $C_{22} > C_{33} > C_{11} > C_{23} > C_{12} > C_{44} > C_{13} > C_{55}$.

Ce qui indique que, dans cette phase, l'axe b est le moins compressible et l'axe a est plus compressible que l'axe c.

| P | a | b | c | B_R | B_V | G_R | G_V |
|----|------|-------|------|--------|--------|-------|--------|
| 16 | 3.09 | 12.84 | 6.01 | 181.32 | 168.49 | 38.15 | 87.60 |
| 18 | 3.08 | 12.84 | 5.98 | 194.21 | 181.58 | 44.40 | 106.16 |
| 20 | 3.06 | 12.82 | 5.95 | 198.20 | 181.62 | 45.20 | 104.48 |
| 22 | 3.04 | 12.80 | 5.92 | 203.81 | 188.23 | 44.27 | 110.72 |
| 24 | 3.03 | 12.78 | 5.89 | 214.07 | 198.26 | 45.14 | 120.60 |
| 26 | 3.01 | 12.77 | 5.87 | 224.74 | 209.75 | 56.32 | 130.05 |

Tableau 6: Paramètres de maille (a, b, c en Å), modules B_V, B_R, G_V et G_R (en GPa) de SrTiO₃ dans la phase orthorhombique

| P | C_{11} | C_{22} | C_{33} | C_{12} | C_{13} | C_{23} | C_{44} | C_{55} | C_{66} |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 16 | 252.33 | 427.87 | 292.27 | 87.90 | 88.05 | 153.75 | 96.45 | 29.91 | -149.87 |
| 18 | 281.58 | 438.41 | 295.24 | 102.86 | 91.95 | 171.52 | 103.43 | 40.07 | -137.78 |
| 20 | 278.03 | 465.24 | 298.81 | 107.80 | 88.37 | 174.71 | 102.16 | 38.27 | -138.16 |
| 22 | 284.38 | 474.85 | 310.30 | 113.52 | 95.73 | 173.14 | 102.87 | 42.80 | -153.34 |
| 24 | 302.03 | 494.81 | 312.53 | 118.60 | 105.07 | 184.97 | 98.86 | 52.05 | -158.81 |
| 26 | 312.81 | 512.49 | 339.96 | 120.75 | 114.96 | 193.00 | 102.88 | 50.44 | -117.25 |

Tableau 7: Tenseur d'élasticité (C_{ij}) en GPa de SrTiO₃ dans la phase orthorhombique

Les coefficients C_{ij} associés aux contraintes de cisaillement changent aussi avec la pression de différentes manières. À haute pression, C_{55} devient beaucoup plus faible que C_{44} ce qui signifie que le cisaillement le long du plan (010) devient facile par rapport au cisaillement le long des plans (100).

Les valeurs négatives de C_{66} indiquent que le cisaillement le long du plan (001) est instable ainsi que la phase orthorhombique en elle-même est instable.

La possibilité que SrTiO₃ cristallise dans la phase orthorhombique n'est pas éliminée parce que cette phase a été observée expérimentalement [2], mais cette instabilité ($C_{66} < 0$) peut être due à d'autres causes comme la ferroélectricité.

Il est communément admis que la pression hydrostatique dans les pérovskites isolantes tend à supprimer la ferroélectricité. Il est démontré que cette tendance n'est plus valable à haute pression à la fois expérimentalement et théoriquement. L'augmentation de la pression fait apparaître la ferroélectricité au-dessus d'une pression critique. Cette inattendue ferroélectricité de haute pression est de nature différente de ferroélectricité conventionnelle, car elle est plus engendrée par un effet d'origine électronique que par des interactions ioniques [35-37]. Pour SrTiO₃, la pression critique qui induit cette instabilité est la pression de la transition de phase tétragonale- orthorhombique (14GPa).

3.4.3. Module d'incompressibilité et module de cisaillement

Les modules B_R , B_V , G_R et G_V sont calculées à partir de l'équation (1), (2), (3) et (4) [18]. Toutes les valeurs calculées sont résumées dans le tableau 6.

Dans la figure 3, on remarque que B et G sont inférieurs à ceux des phases cubique et tétragonale ce qui indique que STO est plus résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la phase cubique plus que dans les phases tétragonale et orthorhombique.

3.4.4. Module de Young et coefficient de poisson

Toutes les valeurs calculées sont rapportées dans le tableau 3. Dans cette phase orthorhombique nous avons:

$$E_x \neq E_y \neq E_z \quad \text{et} \quad \nu_{xy} \neq \nu_{yx} \neq \nu_{xz} \neq \nu_{yz} \neq \nu_{zx} \neq \nu_{zy}$$

On remarque clairement l'anisotropie dans le module de Young et le coefficient de Poisson en fonction de la pression le long des directions différentes.

4. Rotation octaédrique dans les pérovskites cubiques

Lors des transitions des phases, la rotation octaédrique dans les pérovskites cubiques a été identifiée par un certain nombre d'auteurs [38-53].

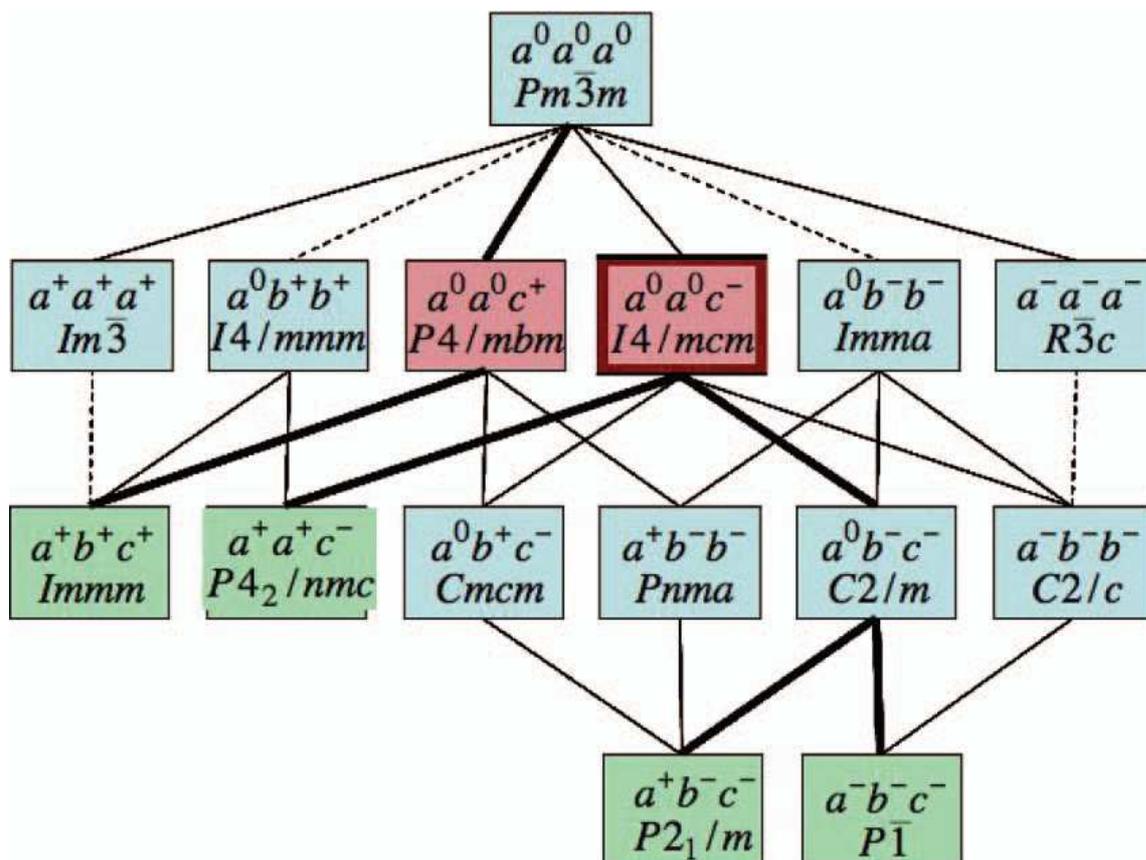
Howard et Stokes [42], en utilisant des méthodes théoriques avec plus de groupes formels, font une liste de 15 groupes d'espace possibles pour les pérovskites avec des rotations octaédriques lors des transitions de phases et donnent une représentation schématique – Figure 6 - des groupes d'espace déduits par ces rotations octaédriques de la structure mère cube $Pm\bar{3}m$. Les structures sont également identifiées par la notation de Glazer [38].

Dans cette notation les axes sont notés a , b et c et la rotation autour de chaque axe par les symboles suivant :

- 0 Pas de rotation
- + Rotation des plans successifs des octaèdres dans le même sens (ce qui correspondrait au point M dans la zone de Brillouin)
- Rotation des plans successifs des octaèdres dans le sens opposé ce qui correspondrait au point R dans la zone de Brillouin).

Sur cette représentation, les lignes représentent les relations sous-groupe-super-groupe et sont en pointillés quand la théorie de Landau prédit une transition du premier ordre. Les sous-groupes finaux sont colorés en vert. Les sous – groupes colorés en rouge représentent les cas finaux de préservation de la symétrie dans la relaxation et le trait gras indique la plus basse énergie de ces points d'extrémité

Selon cette représentation schématique, l'anomalie constatée sur la figure 2 entre 22 et 24GPa peut être une troisième transition de phase de l'orthorhombique $Cmcm$ au monoclinique $P2_1/m$ à environ 24GPa. D'autres travaux expérimentaux pourraient vérifier cette observation.



La figure 6 : Représentation schématique des groupes d'espace dérivables par des rotations octaédriques de la structure mère cube $Pm\bar{3}m$.

Références du chapitre IV

- [1] A. Grzechnik, G.H. Wolf and P.F. McMillan. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 885–889 (1997).
- [2] D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié., P. Lagarde. and A. Polian *Ti K Pre-Edge in SrTiO₃ under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations*. Proc. XAFS13: 13e conference International, Stanford (EUA), 9-14 Juliet 2006. AIP Conference Proceedings 882: 120-122 (2007). Editors: Britt Hedman and Piero Pianetta.
- [3] *O. Madelung. U. Rössler and M. Schulz. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Ternary Compounds, Organic Semiconductors. Volume 41^E. pp1-3 (2006)*
- [4] G. Shirane. and Y. Yamada. *Physical Review*, 177, 858–863(1969).
- [5] K. Tsuda and M. Tanaka. *Acta Cryst.* A51; 7-19 (1995)
- [6] F. Rodi and D. Babel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336, 17.23(1965)
- [7] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson and M.C. Payne. *Zeitschrift fuer kristallographie*; 220(5-6), 567-270 (2005).
- [8] M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. *Condens. Matter* 14; 2717-2744 (2002).
- [9] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* 46, 6671 - 6687 (1992)

-
- [10] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, 1993 - 2006 (1991)
- [11] Hayward, S.A. and Salje, E.K.H (1999) Phase Transitions, 68, 501–522.
- [12] Salje, E.K.H., Gallardo, M.C., Jiménez, J., Romero, F.J., and del Cerro, J. Journal of Physics: Condensed Matter, 10, 5535–5543. (1998)
- [13] Carpenter, M.A. American Mineralogist, 92, 309–327. (2007a).
- [14] Carpenter, M.A., American Mineralogist, 92, 328–343. (2007b).
- [15] Carpenter, M.A., Li, B., and Liebermann, R.C. American Mineralogist, 92, 344–355. (2007)
- [16] A. Reuss. Z. Angew. Math., Mech. 9, 55 (1929).
- [17] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, 739, Teubner, Leipzig (1928).
- [18] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga. *Elastic constants and their measurement* Mc Graw-Hill Book Company, New York (1973).
- [19] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals (Oxford Science Publications. Oxford USA,).* (1957).
- [20] R.O.Bell and G. Rupprecht Phys. Rev. 129, 90–94(1963).
- [21] D. Iheureux. *Non linear elastic properties under pressure and phase diagram of strontium titanate*. Thèse nouveau doctorat. (N^o: 00 PA06 6295). Université de Paris 06, Paris, FRANCE (2000).
- [22] L.M. Liborio, C.G. Sanchez, A.T. Paxton and M.W. Finnis. J. Phys. Condens. Matter 17 L223-L230 (2005).
- [23] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel. Computational Materials Science 29 165–178 (2004).
- [24] A. Boudali, M. Driss Khodjaa, B. Amranib, D. Bourbiec, K. Amaraa and A. Abadaa . Phys. Letters A 373 879–884. (2009).
- [25] A.G. Beattie and G.A. Samara. Journal of Applied Physics, 42, 2376–2381(1971).

-
- [26] T. Ishidate, S. Sasaki and K. Inoue. *High Pressure Research*. 1, 53–65(1988).
- [27] W. Koster and H. Franz, *Metall. Rev.* **6**, 1 (1961)
- [28] M. H. Ledbetter, *Materials at Low Temperatures*, edited by R. P. Reed and A. F. Clark (American Society for Metals, Metals Park, OH) p.1.(1983)
- [29] Muller, K. A., W. Berlinger, and F. Waldner, *Phys. Rev. Lett.* 21, 814 (1968).
- [30] Unoki. H. and T. Sakudo: *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 .546. (1967)
- [31] Heifets, E., E. Kotomin and V A Trepakov *J. Phys. Condens. Matter* **18** 4845– 4851(2006)
- [32] Lytle F W. *J. Appl. Phys.* **35** 2212.(1964).
- [33] Futishita. H.,Shiozaki. Y. and Sawaguchi. E. *J. Phys. Soc. Jpn.* 46.,581-586
- [34] J. Kreisel, B. Dkhil, P. Bouvier and J.M. Kiat. *Phys. Rev. B* 65, 172101(2002).
- [35] R. Pantou, C. Dubourdieu, F. Weiss, J. Kreisel, G. Köbernik and W. Haessler. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol.5 No.2-3, pp.237-241 (2002).
- [36] J. Kreisel, B. Dkhil, P. Bouvier and J.M. Kiat. *Phys. Rev. B* 65, 172101(2002).
- [37] C. Dubourdieu, R. Pantou, F. Weiss, J.P. Sénateur, G. Koebernik, W. Haessler, E Dooryhée, J.L. Hodeau and M. Nemoz. *Ferroelectrics*, 268 137- 142 (2002).
- [38] A.M. Glazer. *Acta Crystallographica*, B28, 3384–3392 (1972).
- [39] H. D. Megaw. *Crystal structures: A working approach*. Philadelphia: W. B. Saunders. (1973)
- [40] K.S. Aleksandrov. *Ferroelectrics*. 14, 801–805 (1976).
- [41] H. BaÈrnighausen. *MATCH, Commun. Math. Chem.* 9, 139-175 (1980).
- [42] C. J. Howard and H.T.Stokes. *Acta Crystallographica*, B54, 782–789(1998).
- [43] C. J. Howard and H. T. Stokes. Erratum in *Acta Cryst. B* **58**, 565 (2002).

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion

L'objectif de cette thèse est l'étude du comportement structural, élastique et mécanique de la pérovskite Titanate de Strontium SrTiO₃ sous pression hydrostatique. Pour cela nous avons utilisé le code CASTEP basé sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT et l'approximation du gradient généralisé.

Nous avons établie des datas pour les paramètres structuraux et élastiques sous la pression hydrostatique allant jusqu'à 26 GPa pour les trois phases cubiques, tétragonale et orthorhombique. Nos résultats montrent que les deux phases cubique et tétragonale sont stables. Nous avons remarqué à 4GPa, 12GPa et 22GPa un comportement non linéaire des coefficients de rigidité élastique. Ces anomalies sont dues à des phases de pré-transition. La phase orthorhombique est instable et cette instabilité peut être due à la transition du para-électrique au ferroélectrique. Le mécanisme le plus facile de déformation dans les deux phases cubique et quadratique est le cisaillement le long du plan (100) et est indépendant des deux phases. Nous prévoyons une troisième phase transition de la phase orthorhombique vers la phase monoclinique à 24GPa.

Les propriétés élastiques de SrTiO₃ sont fortement dépendantes de la pression. SrTiO₃ est plus résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la phase cubique que dans les phases tétragonale et orthorhombique.

Notre compréhension du comportement du SrTiO₃ demande d'autres études sur ses propriétés électroniques et optiques ainsi que d'autres expériences permettant l'explication de la nature de l'instabilité de la phase orthorhombique et l'étude de la transition orthorhombique-monoclinique.

ملخص

قمنا بدراسة سلوك الخصائص المرنة لـ SrTiO_3 تحت ضغط مرتفع (حتى 26 Gpa) في الأطوار الثلاثة : المكعبي، الرباعي و المعيني باستخدام طريقة حساب تعتمد على نظرية دالة الكثافة. النتائج التي حصلنا عليها في الطور المكعبي تتفق جيدا مع النتائج التجريبية و النظرية ، في حين لا توجد دراسات للطورين الرباعي و المعيني تحت ضغط مرتفع للمقارنة . قمنا بعرض نتائج دراستنا للخواص البنيوية و المرورية في الأطوار الثلاثة ، والتي أثبتت أن الانتقال من الطور المكعبي إلى الطور الرباعي يتم عند الضغط (6 Gpa) وأن الانتقال من الطور الرباعي إلى الطور المعيني يتم عند (14 Gpa). لوحظ وجود طور انتقالي ثالث غير معروف من الطور المعيني إلى الطور البلوري عند الضغط (24 Gpa). الطور المعيني غير مستقر وذلك قد يكون راجعا إلى $\text{la ferroélectricité}$ تحت الضغط المرتفع. الخواص المرورية لـ SrTiO_3 تتعلق بشدة بالضغط المرتفع مع عدم الاستقرار قرب ضغط انتقال الطور SrTiO_3 . أكثر مقاومة للتشوه اللدن و الكسر منه في الطورين الرباعي و المعيني.

Résumé

Nous étudions le comportement des propriétés élastiques de SrTiO_3 sous haute pression (jusqu'à 26GPa) dans les trois phases cubique, quadratique et orthorhombique en utilisant une méthode de calcul théorique basée sur la théorie de la DFT. Nos résultats dans la phase cubique sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques bibliographiques. Malheureusement, il n'existe pas d'études pour les phases tétragonale et orthorhombique sous haute pression pour la comparaison. Nous avons établi des datas des paramètres élastiques de SrTiO_3 et nous présentons nos résultats de l'étude structurale et élastique sous haute pression dans les trois phases. Nos calculs montrent que la transition de phase cubique - tétragonale se produit à 6GPa et la transition de phase tétragonale - orthorhombique à 14GPa. Une troisième transition de phase inconnue de Cmcm orthorhombique à monoclinique a été observée à 24GPa mais pas explorée. La phase orthorhombique est instable et cette instabilité peut être due à la ferroélectricité à haute pression. Les propriétés élastiques de SrTiO_3 sont fortement dépendantes de la pression avec des instabilités à proximité des pressions de transition de phases. SrTiO_3 est plus résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la phase cubique que dans les phases tétragonale et orthorhombique.

Abstract.

We investigate the athermal high pressure behavior of the elastic properties of SrTiO_3 up to 26GPa in cubic, tetragonal and orthorhombic phases using the ab initio pseudo-potential method. Our results in the cubic phase are in good agreement with experiment and previous pseudo-potentials calculations. There are no studies for tetragonal and orthorhombic phases under high pressure for comparison. Until now, there are no global data of elastic parameters under high pressure for STO. We establish data when we report results of structural and elastic study under high pressure in the three phases. Our calculations show that the cubic-tetragonal phase transition occurs at 6GPa and the tetragonal-orthorhombic phase transition at 14GPa. A third and unknown phase transition from orthorhombic Cmcm to monoclinic $P2_1/m$ was observed at 24GPa but no explored it. The orthorhombic phase is unstable and this instability may be due to Ferro-electricity at high pressure. The elastic properties of STO are also strongly pressure dependent with instabilities near phase transition pressure. STO is more resistant to plastic deformation and to fracture in cubic phase than in tetragonal and orthorhombic phases.