

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
جامعة فرحات عباس سطيف 1
Université Ferhat Abbas Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par :

Larbi KHABER

THÈME :

**Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique
sous haute pression et son effet sur les propriétés
électroniques et optiques de SrTiO_3**

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

Mr. Smaïl Djabi	Prof à l'université Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Mr. Abdlekrim Beniaiche	Prof à l'université Ferhat Abbas Sétif 1	Rapporteur
Mme. Amel Hachemi	Prof à l'université Ferhat Abbas Sétif 1	Co-rapporteur
Mr. Younes Benarioua	Prof à l'université de M'sila	Examineur
Mr. Abdelhalim Benmansour	Prof à l'université de Tlemcen	Examineur
Mr. Djamel Boubetra	MCA à l'université BBA	Examineur

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Mes chers parents,

Mes chers frères et sœurs,

Ma chère femme,

Mes chères filles Hadjer, Imène, Nour El Yakine et Rahma.

Tous ceux qui me sont chers...

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé me permettant de mener à terme ce travail.

Je tiens avant tout à remercier Madame A. Hachemi, Professeur au département de physique de la faculté des Sciences de m'avoir proposée ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, son suivi et son soutien constant tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse Monsieur A. Beniaiche Professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision d'avoir encadré ce travail et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Smail DJABI, Professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision qui a bien voulu me faire honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur Younes BENARIOUA, Professeur à l'université de M'sila ; à Monsieur Abdelhalim BENMANSOUR, Professeur à l'université de Tlemcen ; à Monsieur Djamel BOUBATRA Maître de conférence à l'université de Bordj Bou Arreridj d'avoir bien accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin je remercie infiniment tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Rappels sur les transitions de phases.	3
1- Introduction	3
2- Origines des transitions de phase : approche thermodynamique.	3
3- Les transitions de phases.	4
3.1 La théorie de Landau.	5
4- Exposant critique.	8
5- Transition ordre – désordre, transition displacive.	9
6- La ferroélectricité.	10
7- Transition paraélectrique- ferroélectrique et mode mou des phonons.	11
8- Références bibliographiques du chapitre I.	13
Chapitre II. Méthode de simulation (Ab- initio).	14
1- Introduction	14
2- Formulation du problème général et résolution	14
3- Les approximations	15
3.1 Approximation de Born- Oppenheimer (approximation adiabatique)	15
3.2 Approximation de Hartree- Fock	17
3.3 Approximation de Thomas -Fermi	18
4- La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	20
4.1 Théorème de Hohenberg et Khon	20
4.2 Equation de Khon et Sham	21
4.3 Le potentiel d'échange et de corrélation	21
4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	21
4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
4.3.3 Fonctionnelle hybrides	24
4.4 Les pseudos potentiels	24
5- Technique de calcul à haute pression	25

5.1	Le code de calcul CASTEP	25
5.2	Méthode de calcul	26
5.3	La haute pression : Outil de synthèse et de caractérisation	26
5.4	Références bibliographiques du chapitre II	27
	Chapitre III. Le titanate de strontium SrTiO₃	30
1-	Introduction	30
2-	Structure du titanate de strontium SrTiO ₃	31
3-	Propriétés générales du titanate de strontium SrTiO ₃	32
4-	Changement de phases dans le titanate de strontium SrTiO ₃	33
4.1	Transition de phase cubique- tétragonale	33
4.2	Transition de phase tétragonale- orthorhombique	36
4.3	Transition de phase orthorhombique- monoclinique	37
5-	Analyse bibliographique du titanate de strontium SrTiO ₃	37
6-	La haute pression et la stabilité des pérovskites	38
7-	Références bibliographiques du chapitre III	40
	Chapitre IV. Résultats et discussions	43
	IV.I. Caractérisation de l'expansion de l'équation de Landau sous pression hydrostatique.	43
1-	Présentation	43
2-	Méthodologie de calcul des constantes élastiques	47
3-	Précision des simulations	48
4-	Résultats et discussions	49
4.1	Détermination de l'angle de rotation	49
4.2	Variation des composantes tétraogonales et volumiques de la déformation	52
4.3	Calcul des coefficients et des paramètres de l'expansion de l'équation de Landau	53
5-	Conclusion	56
	IV. II. Effet de la transition de phase cubique- tétragonale sur les propriétés électroniques et optiques	57
1-	Introduction	57
2-	Méthodologie de calcul	57
3-	Résultats et discussion	57
3.1	Analyse électronique sous pression	57

3.1.1	Phase cubique	58
3.1.2	Phase tétragonale	61
3.1.3	Conclusion	64
3.2	Analyse optique sous pression	64
3.2.1	Phase cubique	65
3.2.2	Phase tétragonale	68
4-	Conclusion	71
5-	Références bibliographiques du chapitre IV	72
	Conclusion générale	77
	Annexe : Publications internationales	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I. 1	Variation de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre	06
I. 2	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un ferroélectrique à une température $T < T_c$	10
III. 1	Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.	31
III. 2	Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la pérovskite.	32
III. 3	Maille quadratique élémentaire non primitive.	34
III. 4	Les 9 mailles du plan $(0\ 0\ 1/2)$ dans la phase cubique.	34
III. 5	Représentation de la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan $(0\ 0\ 1/2)$.	34
III. 6	Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique.	35
IV. 1	Points spéciaux de la première zone de Brouillon pour le $Pm3m$. [30]	44
IV. 2	Relations d'orientations entre les axes de la maille tétragonale $I4/mcm$.	46
IV. 3	Structure cristalline de la phase tétragonale de $SrTiO_3$ projeté le long de l'axe $[001]$.	50
IV. 4	Variation de l'angle de rotation en fonction de la pression.	51
IV. 5	Variation de l'angle de rotation en fonction de la température. [47]	51
IV. 6	Variation des composantes tétragonales et volumique en fonction de la pression.	53
IV. 7	Structure de bande de $SrTiO_3$ dans la phase cubique à 0 GPa.	58
IV. 8	Effet de la pression sur la bande d'énergie interdite dans la phase cubique.	59
IV. 9	Structure de bande de la phase cubique de $SrTiO_3$ à 6 GPa.	59
IV. 10	Densités d'états totales et partielles de la phase cubique de $SrTiO_3$ calculées à 0 GPa.	60
IV. 11	Densités d'états totales et partielles de la phase cubique de $SrTiO_3$ calculées à 6 GPa.	60
IV. 12	Structure de bande de la phase cubique de $SrTiO_3$ à 6 GPa.	61
IV. 13	Effet de la pression sur la bande d'énergie interdite dans la phase tétragonale.	61

IV. 14	Structure de bande de la phase tétragonale de SrTiO_3 calculée à 12 GPa.	62
IV. 15	Densités d'états totales et partielles de la phase tétragonale à 6 GPa.	63
IV. 16	Densités d'états totales et partielles de la phase tétragonale à 12 GPa.	63
IV. 17	Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la phase cubique calculées à 0 GPa.	65
IV. 18	Spectre d'absorption linéaire dans la phase cubique calculé à 0 GPa.	66
IV. 19	Indice de réfraction dans la phase cubique calculé à 0 GPa.	67
IV. 20	Fonction de perte d'énergie et coefficient de réflectivité dans la phase cubique à 0 GPa	68
IV. 21	Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la phase tétragonale calculées à 6 GPa.	69
IV. 22	Coefficient d'absorption dans la phase tétragonale calculé à 6 GPa.	70
IV. 23	Indice de réfraction dans la phase tétragonale calculé à 6 GPa.	75

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III. 1	Position d'atomes et paramètre de maille dans les trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique.	38
IV.1	Composantes du paramètre d'ordre pour les sous groupes de symétrie de $Pm3m$ associés aux points spéciaux.	45
IV.2	Mesure de l'angle de rotation.	50
IV.3	Paramètres caractéristiques de l'expansion de l'équation de Landau.	55

Introduction générale

L'objectif de cette thèse est de voir l'effet des transitions de phases structurales sous l'effet de la haute pression dans les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 . La compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite ABO_3 est un domaine de recherche très vaste et actif, à l'interface entre la chimie et la physique de l'état solide. L'idée centrale de cette étude est la compréhension à l'échelle atomique des propriétés des matériaux en étudiant les propriétés électroniques et optiques d'un oxyde pérovskite : le titanate de Strontium ($SrTiO_3$), en utilisant le paramètre externe la haute pression afin de modifier l'équilibre entre les interactions (électrostatique, élastique, électronique...).

A travers l'étude des matériaux à propriétés exceptionnelles tels que les ferroélectriques relaxeurs ou les multiferroïques ou des matériaux plus communs tels que les ferroélectriques classiques, la pression se révèle être un outil d'analyse original qui permet de scruter la matière à toutes les échelles afin d'en extraire des informations structurales et, dans certains cas, d'accéder à des phénomènes physiques inattendus comme la magnétorésistance colossale ou la piézoélectricité géante, qui trouvent leurs origines dans la compétition entre ces instabilités locales.

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

Pendant très longtemps la recherche en physique des matériaux est restée essentiellement empirique, l'optimisation de ceux-ci se basant sur des modèles théoriques simplifiés au sein desquels les paramètres microscopiques étaient ajustés sur les observations expérimentales. 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.

Dans le cadre de cette thèse nous avons tout d'abord introduit dans le premier chapitre un rappel sur les transitions de phases et plus particulièrement les transitions de phases structurales et la théorie de Landau. Dans le second chapitre, nous présentons les méthodes de calculs théoriques basés sur la théorie de la DFT. On introduit aussi les notions d'approximation généralisée qui sont utiles ultérieurement et du code CASTEP utilisé pour les calculs. Dans un troisième chapitre nous effectuons une analyse bibliographique comportant les principales connaissances actuelles des caractéristiques et des propriétés du Titanate de Strontium SrTiO_3 . Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions concernant la caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression d'une part et l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques d'une autre part. Par ailleurs, une conclusion générale vient parachever notre travail.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES TRANSITIONS DE PHASES

1- Introduction

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

2- Origine des transitions de phase : approche thermodynamique

L'état d'un système est caractérisé par l'ensemble de ses propriétés physiques qui peuvent être représentées par des grandeurs macroscopiques mesurables : ce sont les variables d'état. Les fonctions de ces variables, appelées fonctions d'état, permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système et de traduire par des équations les lois de la thermodynamique. On distingue les variables et fonctions intensives (indépendantes de la dimension du système) et extensives (dépendantes des dimensions du système). Le volume (**v**), la masse (**m**), l'énergie interne (**u**), et l'entropie (**s**) sont notamment des variables extensives. La pression (**p**), la température (**T**) sont des variables intensives. Il est important de rappeler que la chaleur (**q**) n'est pas une variable d'état. Expérimentalement, on agit sur un système pour changer son état en modifiant de l'extérieur les variables intensives (comme la pression ou la température). Le choix des variables pertinentes pour décrire l'état d'un système constitue l'étape préliminaire essentielle d'un traitement thermodynamique.

L'entropie d'un système isolé en état d'équilibre est maximale et, puisque l'énergie libre est définie comme $F = U - TS$, cette dernière est donc minimale à volume constant et à une pression donnée [1-3].

Très souvent, les transitions de phases en fonction de la température font évoluer le cristal d'une phase de haute symétrie, stable à haute température, vers une phase de plus basse symétrie, stable à basse température. D'un point de vue thermodynamique, la phase la plus stable dans des conditions de pression et de température données est celle qui minimise l'énergie libre de Gibbs :

$$G = H - TS = (U + PV) - TS \quad (\text{I. 1})$$

$$G = F + PV = (U - TS) + PV \quad (\text{I. 2})$$

H: Enthalpie, **T**: Température, **S**: Entropie, **P**: Pression, **V**: Volume et **F**: Energie libre.

A basse température, l'enthalpie domine : la phase de basse symétrie étant souvent plus compacte, elle possédera une énergie interne et un volume plus petit, la rendant plus stable. A haute température (ou à basse pression), le terme entropique $-TS$ est dominant. La phase de haute température (basse pression) étant moins compacte, les liaisons interatomiques et les fréquences de phonons associées seront plus faibles, conduisant à une entropie plus grande. La transition de phase se passera lorsque le gain entropique de la phase de haute symétrie compensera son excès d'enthalpie par rapport à la phase de basse symétrie [1-3].

3- Transitions de phases

Il existe deux types de transitions, celles pour lesquelles, au point de transition les deux phases en présence l'une de l'autre, sont en équilibre, et celles pour lesquelles, au point de transition, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases ne soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre [1-3]. La fusion et la vaporisation sont des transitions du premier type; elles nécessitent une chaleur latente, ce qui traduit une variation discontinue de l'entropie lorsqu'on passe d'une phase à l'autre. La grande majorité des transitions magnétiques, quelques transitions ordre-désordre dans les alliages, les transitions superfluides et supraconductrices sont du deuxième type; elles sont sans chaleur latente mais présentent, en général, une anomalie de la chaleur spécifique au point de transition.

En 1933, Paul Ehrenfest (1880-1933) proposa d'appeler transition du premier ordre les transitions qui s'accompagnent d'une discontinuité dans les grandeurs physiques liées à la dérivée première de l'énergie libre (ex. l'entropie **S**) et du deuxième ordre celles s'accompagnant d'une discontinuité dans une grandeur physique liée à la dérivée seconde de l'énergie libre (ex. chaleur spécifique).

Ce n'est qu'en 1937 qu'une notion féconde fut introduite par Lev Davidovitch Landau (1908-1968) [1] pour classer les transitions de phases. Landau a put ainsi montrer que les transitions du deuxième ordre au sens d'Ehrenfest, étaient celles pour lesquelles les déplacements atomiques caractérisant la phase de basse température, s'annulaient continûment à la température critique. Il remarqua que le passage d'une phase à une autre, lors d'une telle transition continue, s'accompagnait d'un changement de symétrie. A ce changement

de symétrie, il associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur à caractère intensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique.

Bien qu'au départ, la notion de paramètre d'ordre soit définie pour une transition continue, on peut parfois aussi définir un paramètre d'ordre pour certaines transitions discontinues. Mais, il est moins évident de trouver un paramètre d'ordre pour les transitions entre variétés polymorphes ou pour la transition liquide-gaz.

Le paramètre d'ordre est très simple quand il n'y a pas de brisure de symétrie. On prend généralement la densité pour le cas liquide-gaz ou la concentration pour les mélanges. Ce n'est que récemment que cette difficulté a pu être levée par les travaux de Gufan Y. [4].

Dans le premier cas, les deux phases sont de symétries différentes, mais on ne perd pas certains éléments de symétrie pour passer d'une phase à une autre, condition nécessaire de définition d'un paramètre d'ordre au sens de Landau. Dans le cas de la transition liquide-gaz, les symétries des deux phases sont identiques et là encore, on ne perd pas d'élément de symétrie pour passer d'une phase à une autre.

Dans les transitions avec paramètre d'ordre, le groupe de la phase la moins symétrique est un sous groupe de celui de la phase la plus symétrique (qui est généralement celle à haute température). Dans l'approche de Landau, le paramètre d'ordre est considéré comme devant être une fonction continue au point de transition, cette approche s'applique en principe aux transitions de phase du deuxième ordre [1-3].

Néanmoins, certaines transitions du premier ordre sont avec paramètre d'ordre, et il est alors possible de les décrire dans le cadre de la théorie de Landau. C'est le cas des transitions ferroélectriques que nous allons considérer.

4-La théorie de Landau

La théorie de Landau est une théorie phénoménologique et macroscopique permettant de décrire les transitions de phase. Elle décrit une transition supposée initialement continue et caractérisée par un paramètre d'ordre η nul dans la phase de haute température et non nul au dessous du point de transition. A la température T , l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de η qui minimise l'énergie libre $F(T, \eta)$ [1].

Soit T_0 la température de transition, on doit avoir :

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

Le paramètre d'ordre étant supposé continu à T_0 , il est naturel d'écrire un développement de la fonction $F(T, \eta)$ en puissances de η au voisinage de T_0 :

$$F(T, \eta) = F_0(T) + A_0(T) \eta + A(T) \eta^2 + B(T) \eta^3 + C(T) \eta^4 + \dots \quad (\text{I. 3})$$

Cette expression de $F(T, \eta)$ doit être invariante par les opérations de symétrie du groupe de la phase de haute température (en réalité, la phase désordonnée). Sur la figure (1.1), nous avons représenté schématiquement l'évolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre pour différentes températures.

Pour $T > T_0$, l'énergie libre est minimale pour $\eta = 0$; aussi le développement précédent ne comporte pas de terme du premier degré en η (car n'est pas invariant par tous les opérateurs de symétrie). En outre, $A(T)$ doit être positif.

En revanche, pour $T < T_0$, l'énergie libre est minimale pour une valeur de $\eta \neq 0$ et $A(T)$ doit être négatif. $A(T)$ représente la concavité en $\eta = 0$ de $F(\eta, T)$. La concavité est positive pour $T > T_0$ et négative pour $T < T_0$. Au point de transition, cette concavité est nulle, et par conséquent, $A(T_0) = 0$. La fonction $A(T)$ la plus simple qui satisfait à toutes ces conditions est $A(T) = a(T - T_0)$ où la constante a est positive. C'est naturellement cette expression qui avait été initialement retenue par Landau.

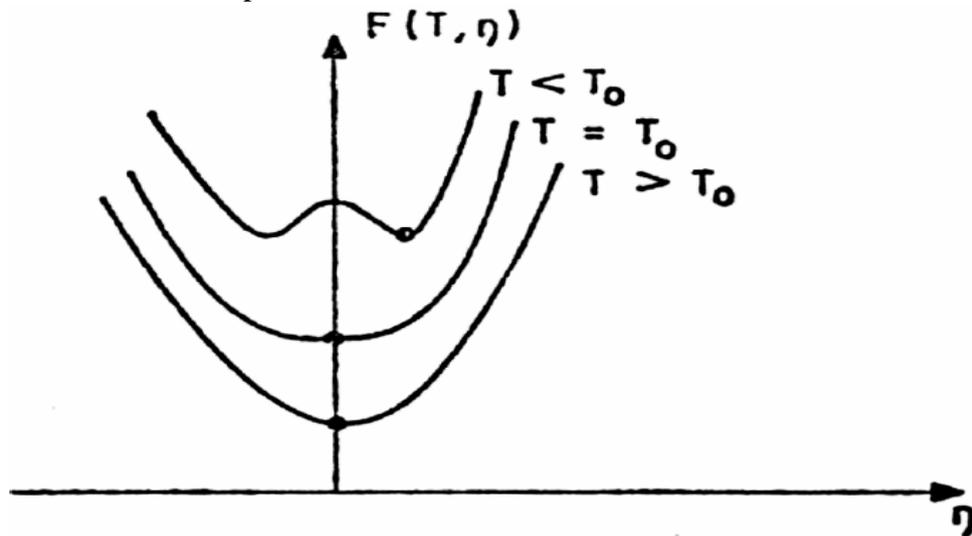


Figure 1.1 : Variation de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre.

Des études plus récentes ont néanmoins montré qu'un tel développement de l'énergie libre n'est pas valide dans un petit domaine de température autour de T_0 , du fait des fluctuations critiques du paramètre d'ordre, grandes au voisinage de la transition du deuxième ordre.

Pour que le point de transition soit lui-même stable, il est nécessaire que $F(T_0, \eta)$ soit minimale en $\eta = 0$, ce qui impose : $B(T_0) = 0$ et $C(T_0) > 0$.

Il serait fortuit qu'au point de transition, $A(T)$ et $B(T)$ s'annulent simultanément, aussi est-on amené à considérer que $B(T)$ est identiquement nul. Par ailleurs, $C(T)$ étant positif à $T = T_0$, il doit le rester au voisinage immédiat de T_0 , et il est logique de remplacer $C(T)$ par une constante c positive [1-3].

Une remarque importante est que, pour un système concret, le développement de l'énergie libre est déterminé par la brisure de symétrie. Ainsi, pour certaines brisures de symétrie, un terme cubique est-il autorisé dans le développement de l'énergie libre : la transition ne peut alors être continue, en terme de théorie des groupes, car il est possible de former un terme d'ordre 3 qui est invariant par les opérations de symétrie de la phase de haute température (le critère dit de Landau n'est pas satisfait). Ainsi, pour une transition de phase du deuxième ordre, arrive-t-on au voisinage de T_0 à un développement de la forme :

$$F(T, \eta) = F_0(T) + a(T - T_0)\eta^2 + C\eta^4 \quad (\text{I. 4})$$

La valeur de η qui rend cette expression minimale est solution de l'équation :

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a(T - T_0)\eta + 4c\eta^3 = 0 \quad (\text{I. 5})$$

On a deux cas possibles :

- Une seule solution tel que : $\eta = 0$ si $T > T_0$
- Trois solutions tel que : $\eta = 0$ et $\eta = \pm\sqrt{a(T_0 - T)/2c}$ si $T < T_0$

Ces résultats apparaissent clairement sur la Figure (1. 1). On constate que pour $T < T_0$, la solution $\eta = 0$ est à rejeter, car elle correspond à un maximum de $F(\eta, T)$, c'est à dire à un état d'équilibre instable. Le résultat qui découle de cette approche est, qu'au voisinage de T_0 , le paramètre d'ordre se comporte comme $(T - T_0)$.

Notons que les deux états ordonnés pour lesquels $\eta > 0$ et $\eta < 0$ sont de même énergie. Ils correspondent, par exemple, pour les ferromagnétiques à deux sens possibles d'aimantation. Pour une température inférieure à T_0 , le système peut être décomposé en deux sous-systèmes pour chacun desquels η a un signe défini. Un tel sous-système est appelé domaine.

4.1- Exposant critique

Des résultats expérimentaux très précis [1-3] qui n'ont pu être obtenus que ces dernières années, ont révélé le fréquent désaccord au voisinage immédiat du point de transition entre «la théorie de Landau » et les résultats expérimentaux. En réalité, la théorie de Landau est surtout une analyse de la rupture de symétrie qui peut s'opérer lors d'une transition de phase. Si on utilise l'hypothèse assez simple, que $A(T)$ peut s'écrire sous la forme $A(T) = a(T-T_0)$, on trouve un certain nombre de valeurs d'exposants associés à diverses grandeurs physiques. Par exemple, β l'exposant du paramètre d'ordre (défini par la relation $\eta \propto (T-T_0)^\beta$ prend alors la valeur $\frac{1}{2}$, ce qui n'est souvent pas obtenu expérimentalement au voisinage de T_0 .

Par exemple, de nombreuses substances magnétiques ont, au voisinage de la température T_0 , une chaleur spécifique qui diverge comme $\text{Log}|T_0-T|$, une susceptibilité magnétique qui se comporte comme $|T_0 - T|^{-4/3}$ et une aimantation qui s'annule comme $(T_0 - T)^{1/3}$.

Afin d'étudier le comportement de ces grandeurs physiques singulières au voisinage immédiat d'un point de transition du deuxième ordre, on a pris l'habitude de les représenter par une puissance de $|T_0-T|$ [1-3].

Chaque grandeur est ainsi caractérisée par un exposant appelé exposant critique :

$$\Delta C_p \approx |T_0 - T|^{-\alpha} \quad (\text{I. 6})$$

$$\eta \approx |T_0 - T|^\beta \quad (\text{I. 7})$$

et
$$\chi \approx |T_0 - T|^{-\gamma} \quad (\text{I. 8})$$

Où ΔC_p est le saut de chaleur spécifique lorsque qu'on passe de la phase de haute température à celle de basse température. Nombreux sont les auteurs à avoir suggéré que ces exposants n'étaient pas indépendants. En 1963, J.W. Essam et M.E. Fischer [5] ont proposé la relation :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (\text{I. 9})$$

qui semble être justifiée dans de nombreux cas.

5- Transition ordre – désordre, transition displacive

Les transitions de phase paraélectrique-ferroélectrique peuvent être de deux types : ordre-désordre et displacive [6].

Dans le cas d'une transition de phase ordre-désordre, les atomes sont soumis à un potentiel qui présente plusieurs puits, 2 par exemple, et la barrière de potentiel entre ces puits est supérieure à kT_0 ($\Delta E \gg kT_0$), k étant la constante de Boltzmann :

Les atomes peuvent sauter d'un site à l'autre par un processus de relaxation mettant en jeu une énergie d'activation ΔE . Ils occupent statistiquement avec la même probabilité tous les sites. Lorsque l'on refroidit, à partir d'une certaine température, les atomes n'ont plus suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel et un site devient préférentiellement occupé et un ordre à longue portée s'établit [7-8]. En fait, la probabilité d'occupation joue le rôle de paramètre d'ordre de la transition, et cette quantité évolue dans la phase de basse température.

Pour les bronzes du type TTB, il est souvent mentionné dans la littérature que les ions dans la phase paraélectrique semblent être localisés de manière aléatoire sur des sites différents et que la transition de phase aurait un caractère ordre-désordre.

Dans les composés partiellement fluorés par exemple, un caractère désordonné a été mis en évidence [9].

Dans le cas d'une transition de phase displacive, la barrière de potentiel est inférieure à kT_0 ($\Delta E \ll kT_0$). Les atomes ne sont pas soumis à un potentiel à plusieurs minima. Loin de la transition, les ions sont soumis à un potentiel de type harmonique présentant un seul minimum. C'est la position d'équilibre des atomes qui change progressivement avec la température.

Une transition displacive est caractérisée par la décroissance de la fréquence de vibration du mouvement des atomes. Elle s'annule même complètement au point de transition de phase, si cette dernière est du second ordre (correspondant à un certain mode de phonon dont on dit qu'il « induit la transition »). Le paramètre d'ordre est alors associé à la valeur moyenne du déplacement atomique et le mode présent dans la phase haute température pour $T > T_0$, est appelé mode mou.

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

6- La ferroélectricité

Les ferroélectriques forment un sous-groupe des piézoélectriques; matériaux qui ont la propriété de se polariser sous l'influence d'une contrainte mécanique qui les déforme. L'apparition des charges de polarisation par déformation peut se détecter en sollicitant le cristal sous forme d'un condensateur entre des électrodes métalliques dans la direction perpendiculaire à l'axe de la polarisation. L'effet inverse peut se produire : un champ électrique provoque une déformation du cristal. Seuls les cristaux dépourvus de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Sur les 32 classes cristallines, 21 classes sont dépourvues de centre de symétrie et 20 d'entre elles sont piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 possèdent une polarisation spontanée le long d'un axe cristallographique (axe polaire); ce sont les pyroélectriques. L'amplitude de la polarisation peut varier en fonction de la température. Ainsi en chauffant uniformément le cristal, des charges électriques sont observées sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire, donnant naissance à un courant dans le circuit extérieur fermé; c'est le phénomène de la pyroélectricité.

On appelle ferroélectrique, une catégorie de cristaux pyroélectriques pour lesquels le sens de la polarisation peut être renversé sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment intense.

La polarisation spontanée s'annule au dessus d'une certaine température dite température de Curie T_c . Le critère de l'existence de la ferroélectricité dans un cristal pyroélectrique est l'obtention d'un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ lié au renversement de la polarisation spontanée figure (1. 2).

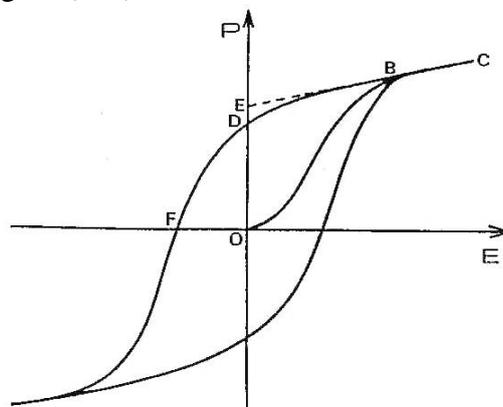


Figure 1. 2 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un ferroélectrique à une température $T < T_c$.

La polarisation spontanée P_s est donnée au point E, la polarisation rémanente au point D, le champ coercitif au point F.

A l'intérieur du cristal ferroélectrique, l'orientation de la polarisation est assurée par la symétrie cristalline. Il est composé de régions uniformément polarisées appelées domaines ferroélectriques. Ces domaines sont séparés par des frontières appelées parois de domaines. Deux domaines adjacents sont caractérisés par leurs moments dipolaires orientés dans des directions différentes en fonction de la symétrie cristalline. On peut noter des domaines à 90° et 180° dans une symétrie quadratique.

Les ferroélectriques sont des matériaux très performants pour divers types d'applications : diélectriques pour condensateurs, convertisseurs électromécaniques, détecteurs infrarouge, modulateurs électro-optiques, générateurs du seconde harmonique, mémoires.

7-Transition paraélectrique- ferroélectrique et mode mou des phonons

La théorie du mode mou est basée sur la relation de Lyddane-Sachs-Teller (LST) i.e

$$\frac{\omega_L}{\omega_T} = \sqrt{\frac{\epsilon_S}{\epsilon_\infty}} \quad (\text{I.10})$$

dans laquelle pour un cristal diatomique de structure cubique ω_L et ω_T sont respectivement la fréquence de la branche de phonons optiques longitudinaux et transversaux au centre de la première zone de Brillouin [11].

Supposons que ω_T décroît avec la température et que ω_L est indépendant de la température, ce qui est expérimentalement souvent le cas. Si $\omega_T \rightarrow 0$ à $T = T_c$, alors $\epsilon \rightarrow 0$, ceci suggère l'apparition de la polarisation spontanée, i.e. le système passe à l'état ferroélectrique. La condition $\omega_T \rightarrow 0$ implique que les ions, après avoir quitté leur position d'équilibre, n'arrivent plus à revenir à leur état initial. Ils ne sont soumis à aucune force de rappel pouvant les ramener à leur position d'équilibre, ce qui fait que la maille se transforme en une autre configuration, entraînant une transition phase structurale. Le mode correspondant à $\omega_T \rightarrow 0$ est appelé mode mou optique transverse et les phonons correspondants sont désignés par phonons optiques mous.

En 1960, Anderson P.W. [12] et Cochran W. [13] ont suggéré que la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique pourrait résulter de l'instabilité de l'un des modes de vibrations transverses du réseau cristallin. Ils ont montré que dans les cristaux ioniques, il

existe deux contributions à la constante de force harmonique. Elles proviennent des forces de répulsion à courte portée entre les ions et qui tendent à les ramener à leur position initiale, et les forces de Coulomb à grande portée (interaction des dipôles) qui tendent à écarter les ions hors de cette position d'équilibre. Sous certaines conditions, la compétition entre les deux contributions donne une force de rappel nulle et qui conduit à $\omega_T \rightarrow 0$.

Dans la phase paraélectrique, les vibrations du réseau sont relativement importantes, car la température est élevée. Par conséquent, des contributions dues aux effets anharmoniques interviennent pour assurer la stabilité du réseau. Ces effets diminuent lorsque la température décroît à $T = T_c$. Les interactions coulombiennes à longue portée compensent complètement les forces de rappel de courte portée et donc $\omega_T \rightarrow 0$, ce qui traduit le passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Ceci peut être mis en équations de la façon suivante :

Considérons le déplacement x d'un ion du réseau le long de l'axe ferroélectrique. L'équation du mouvement de cet ion peut s'écrire sous la forme :

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + (\eta_s - \eta_l + \zeta T)x = e^* E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{I.11})$$

où η_s et η_l sont respectivement les constantes des forces d'interaction de courte et longue portée, e^* est la charge effective de l'ion, $\zeta T x$ est la force de rappel représentant la contribution des effets anharmoniques et le champ appliqué est $E = E_0 e^{-i\omega t}$.

$$\text{Comme la polarisation} \quad P = N e^* x = \chi E = \chi \cdot E_0 e^{-i\omega t},$$

où N est le nombre d'ions par unité de volume et χ la susceptibilité diélectrique, nous pouvons résoudre cette l'équation et donner l'expression de χ sous la forme :

$$\chi = \frac{N e^{*2} / m}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma\omega / m} \quad (\text{I.12})$$

où la fréquence du mode mou ω_s , est donnée par la relation :

$$\omega_s^2 = \frac{(\zeta T - \eta_l - \eta_s)}{m} = \frac{\zeta}{m} \left(T - \frac{\eta_l - \eta_s}{\zeta} \right) \quad (\text{I.13})$$

a la température $T = T_c$, $\omega_s = 0$, donc $T_c = \frac{\eta_l - \eta_s}{\zeta}$

En combinant avec l'équation (I. 12), on obtient la loi de Curie-Weiss.

8- Références bibliographiques du chapitre I

- [1] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer. Physique des transitions des phases. Edition Dunod.
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [3] N. Boccara, la phys. des trans., P.U.F., Ed. 31 091, col. Que sais-je (1970).
- [4] Y. Gufan, G.Vereshkov, P.Toledano, B.Mettout, V.Lorman, R.Bouzerar, Phys. Rev., I et II, B **51**, 9219- 9227 et 9228- 9245 (1995).
- [5] J.W. Essam. et Fischer M.E., J. Chem. Phys., **39**, 842 (1963).
- [6] F.G. Jona and G.Shirane, Ferroelectric crystals, Pergamon (1962).
- [7] V.V.Daniel, Dielectric relaxation, Acad. Press, London (1967).
- [8] K. A. Müller and H.Thomas, Structural phase transitions, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [9] J. Ravez, C.R. Acad. Sci., Paris, Série II-C2, 415 (1999).
- [10] J. Schneck., J.C.Tolédano,C. Joffrin,J.Aubree, B.Joukoff and A.Gabelotaud, Phys. Rev. **B25**, 1766-1785 (1982).
- [11] N.W.Aschcroft, N.D.Mermin, Solid state physics, Ed. Saunders Col. Publish, (1976).
- [12] P.W. Anderson, A report collected in Phys. of Dielec. (Inst. of Phys. Moscow), (1960).
- [13] W.Cochran, Adv. Phys., **9**, 387 (1960).

CHAPITRE II

Méthodes de simulation (*ab initio*)

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 « *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 sa mise en œuvre est faite par le code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package).

2- Formulation du problème général et résolution

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

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

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 :

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

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 :

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

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{r \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_N(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|} \quad (\text{II.4})$$

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

où $\hbar = h/2\pi$ 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 (II.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-Les approximations

3.1-Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)

En 1927, Born et Oppenheimer [4] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II.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 :

$$\Psi\left(\{r_i\}, \{R_N\}\right) = \Phi_{RN}\left(\{r_i\}\right) \cdot \chi\left(\{R_N\}\right) \quad (\text{II.6})$$

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 directe des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\{r_i\})$:

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

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

$$h_i\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

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

On fixe les noyaux et on résoud le système d'équations propres pour les électrons avec :

$$H = H_e + H_n \text{ et } T_n = H_n \quad (\text{II.9})$$

On obtient : $[T_n + E_e(R)]\chi(R) = E\chi(R)$ (II.10)

où $E_e(R)$ est l'énergie électronique.

L'approximation adiabatique est la première étape pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du

comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car cette équation n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent d'autres approximations sont nécessaires.

3.2- Approximation Hartree- Fock

A l'aide de l'approximation de Born-Oppenheimer, le grand problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit seulement à celui du comportement des électrons, mais il reste aussi très compliqué.

L'équation de Schrödinger n'admet pas des solutions analytiques sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'Hydrogène. Donc on ne peut pas décrire toutes les interactions des électrons pour cela on est obligé de passer par des approximations pour résoudre ce problème. On se place en général dans une hypothèse de champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif comme un produit de fonctions d'onde à une particule. Dans celle-ci, la fonction d'onde à N électron $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à une particule :

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_N(r_N) \quad (\text{II.11})$$

Une solution à $H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$ est donnée par tous les états qui respectent la condition de la stabilité de minimum d'énergie

$$\delta \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est une solution de l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

V_{ext} : Potentiel dû aux noyaux.

ϕ_i : Champ moyen représentant l'interaction coulombienne d'un électron avec les autres électrons donné par l'équation de Poisson.

$$\nabla^2 \phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\varphi_j|^2 \quad (\text{II.14})$$

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

En 1930, Fock [6] à montré que la fonction d'onde de Hartree (II.11) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation de deux particules 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 réalité cette approximation pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte de la 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'approximation de Hartree-Fock (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).

Deuxièmement il donne une forme simple du terme d'échange – corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats qui ne sont pas toujours satisfaisants.

La fonction d'onde $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui est antisymétrique par rapport à la permutation des particules. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \varphi_i(r) + V_{exch} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Où $V_{exch} \varphi_i(r)$ c'est le terme non local d'échange ajouté

$$V_{exch} \varphi_i(r) = \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i^*(r')}{|r - r'|} \varphi_j(r) \quad (\text{II.16})$$

La méthode de Hartree-Fock est un point de repère indispensable.

3.3- Approximation de Tomas-Fermi :

En 1927 Tomas et Fermi ont exprimé l'énergie total d'un gaz inhomogène d'électrons uniquement en fonction de la densité électronique à partir de la densité connue à l'époque qui est celle d'un gaz homogène. Subdivisant le gaz inhomogène en région très

petite dans lesquelles la densité électronique $\rho(r)$ peut être considéré comme invariante : l'énergie totale d'un tel système s'exprime alors comme :

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (\text{II.17})$$

Avec ε_i : l'énergie de l'élément i calculée pour une densité qui considère le gaz localement homogène

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.18})$$

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit, en fonction de l'énergie de Fermi E_F comme :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F \quad (\text{II.19})$$

L'énergie totale de Tomas Fermi sera :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{II.20})$$

Lorsqu'on néglige le terme de corrélation entre les électrons ($E_{xc} = 0$), elle s'écrit :

$$E_{TF} [\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.21})$$

La théorie de Tomas Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons parce qu'elle considère que le gaz inhomogène est localement homogène et on connaît les lois dans ce cas pour calculer l'énergie totale.

Un peu plus tard, Dirac a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange.

L'approximation de Tomas- Fermi a été appliquée dans le domaine de la physique du plasma.

Tous ces travaux ont été essentiels pour le développement de la théorie fonctionnelle de la densité.

4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de la DFT est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale, et décrire toutes les autres grandeurs en fonction de cette variable. La base de cette théorie c'est le principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham [2]. Ils ont traité le problème de N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn - Sham, la résolution de ces équations conduit directement à l'énergie $E(\rho)$ et la densité $\rho(r)$ de l'état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution non classique, qu'on appelle énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à $\rho(r)$ qui représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$.

4.1-Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [1] ont formulé et ont démontré le théorème qui a mis, sur des bases mathématiques solides, les idées précédentes, qui ont été proposées la première fois par Thomas et Fermi.

Le théorème montre que le potentiel externe s'exprime de façon unique à partir de la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental à une constante près.

D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique $\rho(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème Hohenberg et Kohn.

4.2- Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [2] ont écrit la densité des électrons comme une densité à une particule, et ont attaché l'énergie cinétique à la densité tenant compte $F[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho]$ Ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale du système. La formule de Kohn et Sham est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_{xc}(r) + V_H(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.22})$$

Avec : $V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2$ c'est le potentiel de Hartree-Fock.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: C'est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie du système s'écrit en fonction des orbitales ψ_i de Kohn-Sham sous la forme :

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_i)] \quad (\text{II.23})$$

avec : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ densité électronique de l'état fondamental.

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers les quelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants plongé dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions entre les électrons.

4.3- Le potentiel d'échange et de 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.

4.3.1-Approximation de la densité 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 et de 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (\text{II.24})$$

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) :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{II.25})$$

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

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.26})$$

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).

4.3.2- Approximation du gradient généralisé (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 :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int d^3r f_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (\text{II.27})$$

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 :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int d^3r \rho_{\sigma}(r)^{3/4} F_x(x_{\sigma}) \quad (\text{II.28})$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (\text{II.29})$$

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).

Actuellement, 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 :

$$E_x^{PW91}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \left(E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_{\uparrow}] + E_{x,\rho_{\downarrow}}^{PW91}[2\rho_{\downarrow}] \right) \quad (\text{II.30})$$

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

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646 x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956 x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508 e^{-100 x_\sigma^2}) x_\sigma^2}{1 + 0.19645 x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956 x_\sigma) + 0.004 x_\sigma^4} \quad (\text{II.31})$$

Avec :

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\text{II.32})$$

Ceci est un raffinement par rapport à l'équation (II.29)

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.

4.3.3- 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 la B3LYP [27].

4.4- Les pseudopotentiels

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 pseudo potentiels 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 pseudos potentiels que nous avons utilisés, dans cette thèse, implémentés dans le code CASTEP.

5- Technique de calcul à haute pression

5.1- Le code CASTEP

Originellement développé dans la Théorie de Groupe de la Matière Condensée à l'université Cambridge en Grande Bretagne, le CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) est un code qui emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, les interfaces et les surfaces pour une grande gamme de classes des matières. Basé sur les méthodes du pseudo potentiel de l'onde plane d'énergie totale, CASTEP [32,33] amène le nombre et type d'atomes dans un système plus simple et calcule des propriétés y compris les constantes réticulaires, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, les structures de bande, les densités d'états, les

densités de charge, la fonction d'onde, et les propriétés optiques. Les versions parallèles effectives du code sont aussi disponibles pour simuler de grands systèmes qui contiennent des centaines d'atomes.

5.2- Méthode de calcul

Nos calculs sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité, le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW), l'énergie de la corrélation de l'échange des électrons est décrite dans l'approximation gradient généralisé (GGA) qui utilise la fonction de Perdew et Wang [19].

Le Pseudo potentiel utilisé est à norme conservé et l'énergie de coupure est égale à 660 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est de $6 \times 6 \times 6$ et $5 \times 5 \times 3$ k-points pour les phases cubique et quadratique respectivement. La formule utilisée dans l'approche du GGA est celle de PW 91.

5.3- La haute pression : Outil de synthèse et de caractérisation

La haute pression est un outil de choix pour la caractérisation physico-chimique des solides et pour l'étude des propriétés physiques spécifiques (ondes de densité de charge, degré d'oxydation, etc.). Une application toute aussi importante concerne l'utilisation de la haute pression pour la genèse de nouveaux matériaux en favorisant l'apparition de nouvelles variétés allotropiques ou en exacerbant la réactivité de précurseurs conduisant à de nouvelles formulations non accessibles dans les conditions normales de pression et température. La pression est aujourd'hui un paramètre physique facilement applicable sur de petits volumes (de l'ordre de $\sim 1 \text{ mm}^3$). Les changements induits dans les propriétés spécifiques d'un matériau peuvent être suivis in situ grâce à l'utilisation de méthodes expérimentales adéquates. Citons, entre autres, la diffraction des rayons X et des neutrons, les spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X (XAS), les spectroscopies infrarouge, Raman et Brillouin, et les mesures de conductivité, de telles techniques nécessitant en général un haut flux d'énergie eu égard aux faibles quantités étudiées (quelques microgrammes seulement), à l'absorption forte de certains matériaux, aux conditions extrêmes de pression et température sont habituellement disponibles dans les centres équipés d'une source synchrotron. [34-36]

Le terme « hautes pressions » désigne des pressions dans des gammes très variées. Nous l'utiliserons par la suite pour désigner des pressions de plusieurs Giga Pascals.

5.4- Références bibliographiques 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] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 489 (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361. (1926).
- [4] Born, M.; Oppenheimer, R.; Ann. Physik, 84; 457. (1927).
- [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] 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. 26; 376. (1930)
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic Method. Phys. Rev. Lett. 45, 7 566–569.(1980).
- [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 1200–1211.(1980).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45, 23, 13244–13249.(Jun 1992).
- [15] H. Chermette, 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. Hoolthausen, 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 6671–6687.(1992).
- [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 4978.(1993).
- [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, 23,16533–16539.(1996).
- [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 *Phys. Rev. B* 57, 23 (Jun 1998), 14999.(1996)].
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 3865–3868.(1996).
- [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, 1396.(1997)
- [25] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Korsakov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* 59, 11 7413–7421.(Mar 1999).
- [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 (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] J. Grotendorst, «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).

[34]P.W. Bridgman, The physics of High pressure, 2nd Edition, G. Bell et sons, Londres (1949).

[35] C.Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Masson, High Pressure and biotechnology, J. Libbey Ed., Paris, 224 (1992).

[36] Y. Kudoh, C.T. Prewitt, L.W. Finger, E. Ito, High-Pressure Research : Application to Earth and Planetary Sciences AGU (1992).

Chapitre III

Le titanate de Strontium SrTiO_3

1- Introduction

Dans un colloque qui s'est déroulé récemment le 17 février 2011 à l'université de Paris Sud en France, le professeur Andrés Felipe Santander-Syro a présenté son importante découverte concernant le titanate de Strontium : Découverte d'un gaz d'électrons métallique bidimensionnel à la surface d'un oxyde isolant dont il présente le résumé :

La surface nue d'un matériau très isolant et transparent peut se comporter comme un très bon conducteur. C'est du moins le cas pour le titanate de strontium (SrTiO_3), un oxyde isolant synthétique très utilisé en recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux pour l'électronique du futur et la conversion et le stockage de l'énergie [1]. Cette découverte surprenante ouvre des perspectives prometteuses pour l'électronique « à base d'oxydes de métaux de transition », qui profiterait de l'énorme variété des propriétés physiques de ces matériaux (supraconductivité, magnétisme, thermoélectricité, piézo-électricité, pouvoir catalytique, et bien d'autres) pour intégrer plusieurs fonctionnalités différentes dans un même dispositif microélectronique. Dans ce séminaire, nous introduirons de façon pédagogique la physique des électrons dans les oxydes de métaux de transition, l'importance fondamentale et appliquée de ces matériaux, les gaz bidimensionnels d'électrons aux interfaces entre deux oxydes isolants –découverts aussi récemment, mais qui restent très difficiles à réaliser, et les expériences et données de spectroscopie de photoémission résolue en angle qui ont mis en évidence ce gaz bidimensionnel d'électrons à la surface du SrTiO_3 . Nous discuterons l'origine de cet état métallique bidimensionnel, et présenterons un aperçu des perspectives ouvertes par cette découverte [1].

En effet, depuis plusieurs décennies, le composé SrTiO_3 suscite un intérêt particulier comme système modèle pour l'étude des matériaux qui dérivent de la structure pérovskite. De plus, depuis 2009 [1-2], deux avancées majeures ont placé ce matériau au devant des thématiques les plus actives à savoir :

La mise en évidence de mobilités plus élevées que dans le silicium dans des hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ et la possibilité de former un gaz 2D à basse température.

L'observation d'effets thermoélectriques géants dans des super-réseaux alternant des couches diélectriques et conductrices en jouant sur le dopage chimique de ce composé.

Malgré que $SrTiO_3$ 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 de caractériser, en une première étape, la transition de phase cubique- tétragonale sous haute pression et d'apporter notre contribution à la compréhension des transitions de phases pour $SrTiO_3$ et de voir l'effet de cette transition de phase sur les propriétés électroniques et optiques du composé.

2- Structure de $SrTiO_3$

Le titanate de strontium fait parti de la famille des pérovskites de type ABO_3 , où les cations peuvent occuper les sites A et B . La structure pérovskite idéale ABO_3 est de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Il cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0,3905\text{nm}$ et possède une structure pérovskite idéale (cubique O_h^1) à pression et température ambiantes [5].

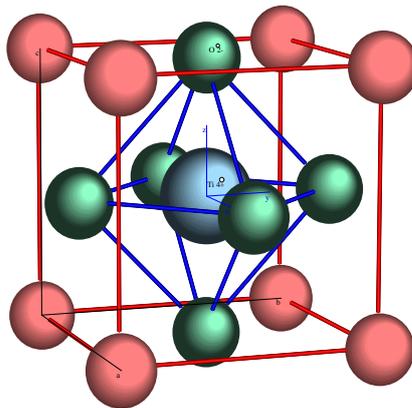


Figure III.1 : Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.

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.

La figure (III.1) représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Les atomes de strontium occupent les sommets de la maille cubique, l'atome de titane se trouve au centre de la maille et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centré sur l'atome de titane. La structure pérovskite peut être représentée par un empilement régulier de ces octaèdres reliés par leurs sommets, les atomes de strontium occupent les cavités inter-octaédriques figure (III.2).

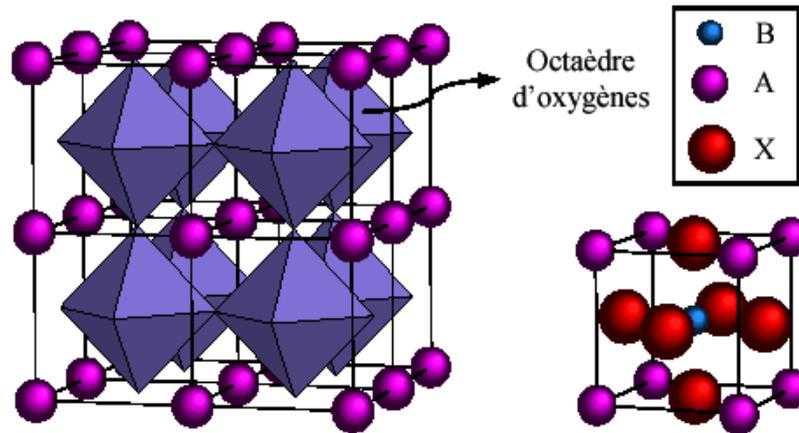


Figure III.2 : Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la pérovskite

3- Propriétés générales de $SrTiO_3$

$SrTiO_3$ existe à l'état naturel (appelé dans ce cas la tausonite). A température et pression ambiante, il se présente sous la forme d'un cristal transparent, incolore et translucide mais il peut être coloré lorsqu'il est dopé par certains éléments des terres rares ou certains métaux de transition. Dopé avec du niobium c'est un semi-conducteur de type n. La tausonite présente une couleur sombre qui dépend des impuretés qu'elle contient [5].

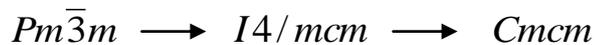
$SrTiO_3$ est chimiquement relativement stable, et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température. Il est utilisé en microélectronique, sous forme de monocristal en tant que substrat, ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300. A très basse température (inférieure à 0,25 K), il devient piézoélectrique et supraconducteur. Sa température de fusion est en effet de 2350 K environ [5-7].

$SrTiO_3$ est à la fois plus dense et plus mou (6 à 6,5 sur l'échelle de Mohs, pour le titanate de strontium naturel, et 5,5 pour le titanate de strontium synthétique) que le diamant. Il est cubique avec un indice de réfraction presque identique à celui du diamant [5].

Dans sa phase cubique, $SrTiO_3$ est paraélectrique. Dans sa phase quadratique, de 105 à 50 K, sa susceptibilité électrique suit une loi de Curie-Weiss à partir de laquelle on peut extrapolé une température de transition vers un état ferroélectrique aux alentours de 36 K. Toutefois, cette transition n'est pas observée dans la pratique. A basse température, sa constante diélectrique augmente considérablement en s'écartant de la loi de Curie-Weiss, mais le cristal reste para électrique. L'explication couramment admise est que des fluctuations quantiques empêchent cette transition : on parle d'un paraélectrique quantique [6,7]

4- Changements de phases dans $SrTiO_3$

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



4.1- Transition de phase cubique-tétragonale

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

Cette structure correspond à un empilement de 2 mailles élémentaires cubiques légèrement distordues dans la direction cristallographique de l'axe c et dans le plan (a, b) – figure (III.3). La rotation en opposition de phase des octaèdres de 2 mailles voisines 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. La rotation en opposition de phase des octaèdres de 2 mailles voisines correspond à un dédoublement de la maille entre la maille cubique et la maille quadratique primitive. Les coupes dans le plan $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ figures (III.3, III.4, III.5 et III.6) permettent de visualiser la rotation des octaèdres [8].

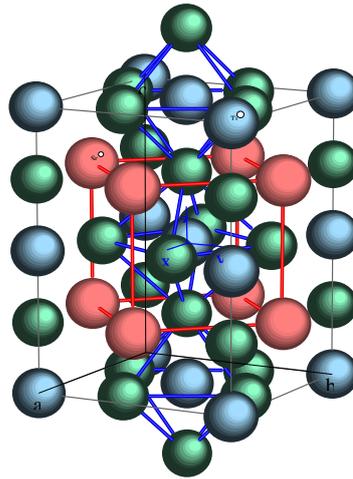


Figure III.3 : Maille quadratique élémentaire mais non primitive. Les boules rouges représentent les atomes de strontium, les vertes, les atomes d'oxygène et les bleues les atomes de titane.

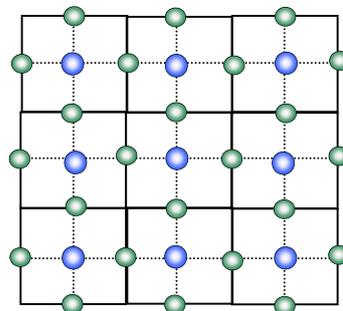


Figure III. 4 : Les 9 mailles du plan $(00\frac{1}{2})$ dans la phase cubique.

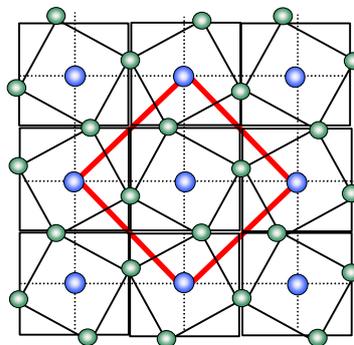


Figure III.5 : Représentation de la rotation des octaèdres d'oxygène dans le plan $(00\frac{1}{2})$, la maille quadratique est représentée par les axes rouges.

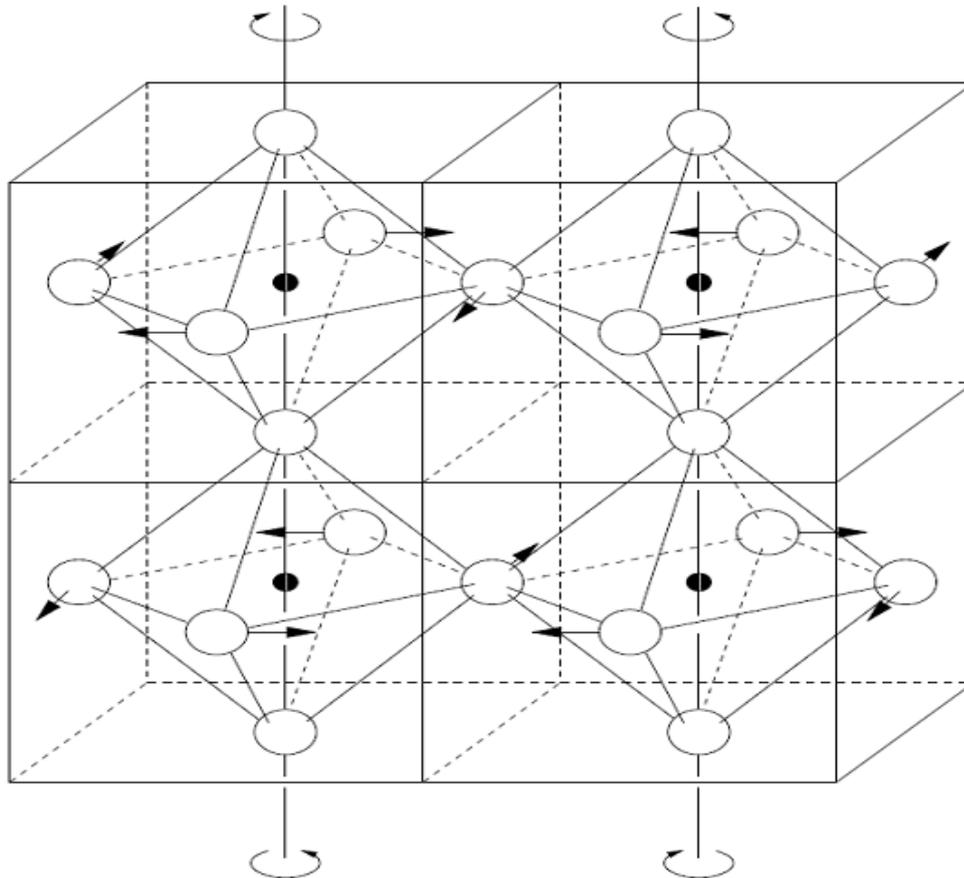


Figure III.6: Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique. La maille quadratique est élémentaire mais non primitive. Les rotations en opposition de phase des octaèdres d'oxygène .

La position de la transition cubique-quadratique dans le diagramme de phase de $SrTiO_3$, a été déterminée par Lytle et al. (Diffraction X entre 300 et 10K [9]), par Okay et al. (ultrasons entre 200 et 100 K et entre 0 et 2 GPa [10], par Fischer et al. (Brillouin entre 0 et 20 GPa [11]), par Ishidate et al. (Brillouin entre 0 et 9 GPa [12] et Raman entre 0 et 15 GPa [13]) et par Grzechnik et al. (Raman entre 0 et 15 GPa [14]).

Très peu de travaux ont été réalisés sous pression hydrostatique et la localisent vers 6 GPa comme Cabaret et al. [15] et Hachemi et al [16] en tenant compte des instabilités des paramètres élastiques dans la zone de transition.

Certains auteurs [8, 17] considèrent cette transition de phase sous haute pression aux environs de 9 GPa. Guennou et al [17] expliquent dans leurs travaux les causes possibles de la hausse de la pression de transition comme une pression non hydrostatique et les défauts existants dans les cristaux.

4.2- Transition de phase tétragonale – orthorhombique

F. W. Lytle et al. [9] ont constaté des anomalies dans les spectres de diffraction X autour de 60 K et de 30 K qui laisseraient suggérer des transitions vers des phases dont les symétries n'ont pas été déterminées. Grzechnik et al.[14] ont constatés des changements d'intensité dans les spectres de diffusion Raman du second ordre autour de 15 GPa 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 [15], considèrent cette nouvelle phase et l'identifient comme étant une phase orthorhombique de structure $CaIrO_3$ et de groupe d'espace $Cmcm (D_{2h}^{17})$.

A. Hachemi et al [16] tiennent en compte cette dernière caractérisation et se basent sur leurs résultats pour étudier la phase orthorhombique. Ils montrent que sous haute pression les transitions de phases cubique– quadratique et quadratique – orthorhombique sont des transitions de premier ordre.

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

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de aille	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)	[18]
Tétragonale	$I4/mcm - D_{4h}^{18}$ (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	[18] [19] [20]
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)	[15] [21]

Tableau III. 1 : positions d'atomes et paramètres de mailles dans le trois phases cubique, tétragonale et orthorhombique.

4.3- Transition de phase orthorhombique- monoclinique

Une Troisième transition de phase identifiée par Hachemi et al. [16] se passerait vers 24 GPa de la phase orthorhombique vers la phase monoclinique. Cette dernière phase reste totalement non étudiée.

5-Analyse bibliographique sur la transition de phase cubique-tétragonale dans $SrTiO_3$

Comme nous l'avons cité auparavant, lors de la transition de phase cubique-tétragonale, $SrTiO_3$ subit des distorsions structurales non-polaires consistant à des rotations des octaèdres formés par les atomes d'oxygène représentées sur les figures (III.5 et III.6). Ces rotations, détectables aux rayons X, constituent le paramètre d'ordre de la transition. Leur amplitude passant de la valeur zéro à une valeur non nulle à la transition.

La transition de phase cubique-tétragonale sous température et sous température et sous des pressions différentes, dans $SrTiO_3$ a été étudiée par Fisher et al [11, 22], Bonello et al [23], Hayward et Salje [24], Salje et al. [25] et Carpenter et al. [26-27].

Les travaux de Carpenter sont très consistants. Il a développé un modèle quantitatif des anomalies élastiques qui accompagnent les transitions par rotation octaédrique dans les pérovskites en utilisant la théorie de Landau. Les résultats fournissent la base pour les transitions quantitatives sous variation de température [26-30].

Un travail, plus récent, développé par Guennou [17] sur cette transition de phase (cubique-tétragonale) à différentes températures et pressions montre les effets de la température et la pression sur la transition de phase. En effet, la température induit des phénomènes supplémentaires comme la ferroélectricité et la ferroélasticité. A. Hachemi et al. [16] ont mentionné, dans leurs travaux, que lorsque la transition de phase se produit à 6 GPa et à 0 K aucune ferroélectricité n'est observée.

D'un point de vue structural, la transition de phase cubique-tétragonale dans $SrTiO_3$ est identique à la transition dans les cristaux purs de $KMnF_3$ [31, 32]. Elle peut être classée comme une transition ferroélastique impropre. Le comportement élastique des cristaux $KMnF_3$ et $KMn_{1-x}Ca_xF_3$ présente une analogie avec l'élasticité de $SrTiO_3$. Les comparaisons entre les travaux où coexistent la température et la pression et les travaux sous pression hydrostatique uniquement serait erronée parce que les conditions de travail ne sont pas les mêmes.

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 la ferroélectricité conventionnelle, car elle est plus engendrée par un effet d'origine électronique que par des interactions ioniques [33-35]. Pour $SrTiO_3$, la pression critique qui induit cette instabilité est la pression de la transition de phase tétragonale- orthorhombique (14 GPa) [16].

6-La haute pression et la stabilité des pérovskites (Théorie du mode mou)

Dans le cas des transitions displacives, comme pour $SrTiO_3$, pour caractériser la transition cubique-tétragonale on décrit les petits déplacements des positions atomiques moyennes qui apparaissent en dessous de la température critique. On sait que tout écart par rapport aux positions atomiques moyennes de la phase symétrique peut se décomposer en champ de déplacements de phonons. Autrement dit les déplacements associés aux phonons constituent une base complète permettant de décrire n'importe quel champ de déplacements atomiques [36].

Il s'agit de phonons statiques, puisque, on parle ici de déplacements statiques des positions atomiques moyennes. Un phonon, statique ou dynamique, se décrit à l'aide d'un vecteur propre $\mathbf{e}(\mathbf{q}_j)$ qui représente la géométrie des déplacements à l'intérieur de la maille cristalline, d'un vecteur d'onde \mathbf{q} qui fixe la relation de phase entre les déplacements dans les différentes mailles, d'un facteur général d'amplitude $Q(\mathbf{q}_j)$ et d'une fréquence propre $\omega(q_j)$, égale à 0 dans le cas statique (Chapitre I).

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

Qui dit force de rappel dit fréquence propre et donc au-dessus de T_c on doit s'attendre à observer un mode propre avec un comportement très fortement anharmonique, dont la

fréquence doit tendre vers 0 quand $T \rightarrow T_c$. C'est la théorie du mode mou, soft mode en anglais (d'où l'indice s qui apparaît dans les notations), formulée indépendamment par W. Cochran [38] et P. W. Anderson [39] (Chapitre I).

La transition vers 105K du titanate de strontium, SrTiO₃, est de très loin la mieux connue de toutes les transitions de ce type et même de toutes les transitions structurales, en général. SrTiO₃ présente de bons exemples de modes mous de centre de zone ($q = 0$) [39-40] et de modes mous en bord de la zone de Brillouin : la transition antiferrodistortive de SrTiO₃ [10, 19, 39-45].

7- Références bibliographiques du chapitre III

- [1] A. F. Santatander-Syro et al. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO_3 Nature. 469, 189–193 (2011).
- [2] G. Herranz et al. Controlling high-mobility conduction in SrTiO_3 by oxide thin film deposition.
- [3] F. D. Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry, Mineralogical Society of America, Washington DC, 253-254(1994).
- [4] A. Meldrum, L.A. Boatner, W. J. Weber and R.C. Ewing, J; Nucl. Mat. 300 224-254, "Amorphization and recrystallization of the ABO_3 ." (2002).
- [5] V.V. Lemanov, « Improper ferroelastic SrTiO_3 and what we know today about its properties ». Ferroelectrics, vol. 265, (2002).
- [6] S.A Hayward et E.K.H Salje, « Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO_3 revisited: Landau theory and transition mechanism », dans Phase Transitions, vol. 68, p. 501-52 (1999).
- [7] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y-J. Shan et T. Nakamura, « Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite » P.R.L. 82, n° 17, p. 3540-3543 (1999).
- [8] D. Iheureux. Non linear elastic properties under pressure and phase diagram of strontium titanate. Thèse nouveau doctorat. (N°: 00 PA06 6295). Université de Paris 06, Paris, France (2000).
- [9] F. W. Lyttle, J. App. Phys., vol. 35, N° 7, pp. 2212-2215 (1964).
- [10] Okai, B. et J. Yoshimoto, J. Phys. Soc. Japan, vol. 39, pp. 162-165 (1975).
- [11] M. Fischer, B. Bonello, A. Polian et J.M. Leger, American Geophysical Union, pp.125-129 (1989).
- [12] T. Ishidate et S. Sasaki, High Pressure Research, vol. 1, pp. 53-65 (1988).
- [13] T. Ishidate et T. Isonuma, Ferroelectrics, vol. 137, pp. 45-52 (1992).
- [14] A. Grzechnik, G. H. Wolf et P. F. McMillan, J. Raman Scat., vol. 28, pp. 885-889 (1997).
- [15] D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié., P. Lagarde. and A. Polian Ti K Pre-Edge in SrTiO_3 under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations. Proc. XAFS13: 13^{eme} conférence Internationale, Stanford (EUA), 9-14 juillet (2006). AIP Conference Proceedings 882: 120-122 (2007). Editors: Britt Hedman and Piero

Pianetta.

- [16] A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-Hamida and L. Louail Phys. Scr. 82 025602. (2010).
- [17] M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, Phys. Rev. B 81 054115.(2010).
- [18] 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).
- [19] G. Shirane. and Y. Yamada. Physical Review, 177, 858–863(1969).
- [20] K. Tsuda and M. Tanaka. Acta Cryst. A51; 7-19 (1995).
- [21] F. Rodi and D. Babel. Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 17.23(1965).
- [21] 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).
- [23] B. Bonello et M. Fischer, J. Acoust. Soc. Am. vol. **86**, N°6, pp. 2257-2260 (1989).
- [24] S. A. Hayward, E.K.H. Salje, Phase Transitions 68 501.(1999).
- [25] E. K. H. Salje, M.C. Gallardo, J. Jimenez, F.J. Romero, J. del Cerro, J. of Phys.: Condens. Matter 10 5535.(1998).
- [26] M. A. Carpenter, A.I. Becerro, F. Seifert, Am. Mineral. 86 (2001) 348.
- [27] M. A. Carpenter, Am. Mineral. 92 309.(2007).
- [28] M. A. Carpenter, Am. Mineral. 92 328. (2007).
- [29] M. A. Carpenter, B. Li, R.C. Liebermann, Am. Mineral. 92 344. (2007).
- [30] M. A. Carpenter, American Mineralogist 91 229. (2006).
- [31] W. Schranz, P. Sondergeld, A.V. Kityk, E.K.H. Salje, Phys. Rev. B 80 094110.(2009).
- [32] R. Currat, in: Collection SFN, vol. 10 pp. 563–588, owned by the authors, published by EDP Sciences (2010).
- [33] 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).
- [34] J. Kreisel, B. Dkhil, P. Bouvier and J.M. Kiat. Phys. Rev. B 65, 172101(2002).
- [35] 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).
- [36] M. Born and K. Huang : Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon Press, Oxford, (1962).
- [37] W. Cochran, Adv. Phys. **9** 387.(1960).
- [38] P. W. Anderson, p. 290 in Fizika Dielektrikov, G. I. Skanavi ed. (Acad. Nauk SSSR, Moscow,(1960).

- [39] R. L. Migoni, H. Bilz and D. Bäuerle, Phys. Rev. Lett. **37** 1155.(1976).
- [40] R. A. Cowley, Phil. Trans. R. Soc. London A **354** 2799. (1996).
- [41] T. Riste, E.J. Samuelson and K. Otnes in Structural Phase Transitions and Soft Modes, eds. E.J. Samuelson, E. Anderson and J. Feder (Oslo Universitetsforlaget, pp.395-408. (1971).
- [42] K. A. Müller and W. Berlinger, Phys. Rev. Lett. **26** 13.(1971).
- [43] R. A. Cowley, W. J. L. Buyers and G. Dolling, Solid. St. Commun. **7** 181.(1969).
- [44] P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock, Phys. Rev. Lett. **21** 16.(1968)
- [45] J. Feder and E. Pytte, Phys. Rev. B **14** 803. (1970).

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV- I- Caractérisation de l'expansion de l'équation de Landau pour SrTiO₃ sous pression hydrostatique.

1- Présentation

Dans ce premier travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la première transition de phase cubique-tétraogonale ($Pm\bar{3}m \rightarrow I4/mcm$) sous haute pression hydrostatique pour le titanate de Strontium SrTiO₃.

Nous avons utilisé un modèle quantitatif qui utilise les variations des propriétés élastiques qui accompagnent les transitions de phase structurales dans SrTiO₃ lorsque la température est variée, dans le cadre de la théorie de Landau et dans le cas des transitions dues aux rotations octaédriques dans les pérovskites, en général.

L'application d'une contrainte provoque une déformation élastique, suivant la loi de Hooke, et, les changements dans les propriétés élastiques qui accompagnent les transitions de phases structurales peuvent généralement être attribuées à deux mécanismes de base [1-10].

- Un ramollissement intrinsèque survient comme une conséquence du couplage entre les déformations spontanées et le paramètre d'ordre.

- Une relaxation supplémentaire que le paramètre d'ordre adapte au nouvel état déformé.

La littérature sur la transition de phase cubique-tétraogonale dans SrTiO₃ est très vaste et représente un modèle typique pour les transitions avec les mécanismes de brisure de symétries et les modes doux [1- 29]. Les différents auteurs citent que la transition est du second ordre et la décrivent avec l'équation de l'expansion de l'équation de Landau à 246 potentiels et qui est appelée l'équation maîtresse pour les transformations des structures cubiques $Pm\bar{3}m$ vers les structures « subgroups » ou sous-groupes, qui dérivent des rotations octaédriques associées aux points spéciaux de la zone de Brillouin M_3^+ et R_4^+ [25-29] comme les structures $I4/mcm$, $Imma$, ou, $R\bar{3}c$ figure (IV.1).

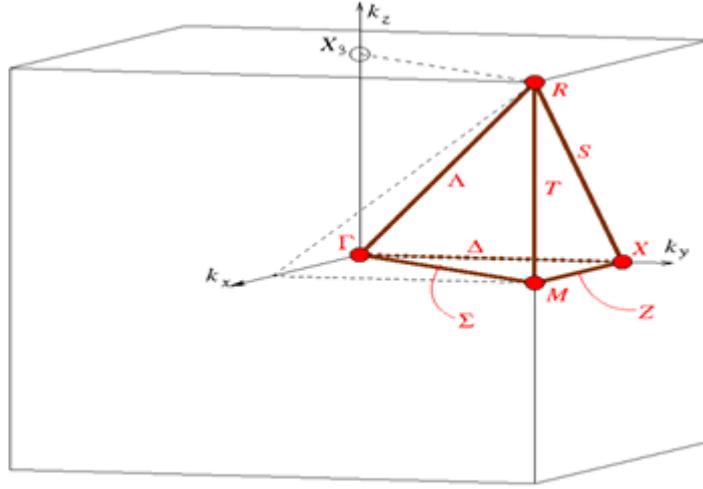


Figure IV. 1: Points spéciaux de la première zone de Brillouin pour le $Pm\bar{3}m$ [30]

Cette expansion de Landau peut être générée en utilisant la théorie du groupe du programme ISOTROPIE et introduite par Howard et al. [31, 32] dans laquelle le paramètre d'ordre a six composantes [33-34] et qui est [27]:

$$\begin{aligned}
G = & \frac{1}{2}a_1(T - T_{c1})(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \frac{1}{2}a_2(T - T_{c2})(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) \\
& + \frac{1}{4}b_1(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^2 + \frac{1}{4}b_1'(q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) + \frac{1}{4}b_2(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)^2 \\
& + \frac{1}{4}b_2'(q_4^4 + q_5^4 + q_6^4) + \frac{1}{6}c_1(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^3 + \frac{1}{6}c_1'(q_1q_2q_3)^2 \\
& + \frac{1}{6}c_1''(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) + \frac{1}{6}c_2(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)^3 \\
& + \frac{1}{6}c_2'(q_4q_5q_6)^2 + \frac{1}{6}c_2''(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)(q_4^4 + q_5^4 + q_6^4) \\
& + \lambda_q(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) + \lambda_q'(q_1^2q_4^2 + q_2^2q_5^2 + q_3^2q_6^2) \\
& + \lambda_1e_a(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \lambda_2e_a(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) \\
& + \lambda_3[\sqrt{3}e_o(q_2^2 - q_3^2) + e_i(2q_1^2 - q_2^2 - q_3^2)] \\
& + \lambda_4[\sqrt{3}e_o(q_5^2 - q_6^2) + e_i(2q_4^2 - q_5^2 - q_6^2)] \\
& + \lambda_5(e_4q_4q_6 + e_5q_4q_5 + e_6q_5q_6) + \lambda_6(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) \\
& + \lambda_7(q_1^2e_6^2 + q_2^2e_4^2 + q_3^2e_5^2) + \frac{1}{4}(C_{11}^o - C_{12}^o)(e_o^2 + e_i^2) \\
& + \frac{1}{6}(C_{11}^o + 2C_{12}^o)e_a^2 + \frac{1}{2}C_{44}^o(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2).
\end{aligned}$$

(IV.1)

où q_1, \dots, q_6 : Composantes du paramètre d'ordre

$a_1, a_2, b_1, b_2, \dots$ etc. Coefficients normaux de Landau

T_{C1} et T_{C2} : Températures de transitions de phases

$\lambda_1, \dots, \lambda_6$: Coefficients les coefficients de couplage déformation/paramètre d'ordre.

C_{11}^0 et C_{12}^0 : Constantes élastiques du matériau à la température de transition

e_1, e_2 et e_3 : Composantes de la déformation linéaire suivant les trois axes

e_4, e_5 et e_6 : Composantes du cisaillement

e_0, e_a et e_t : Combinaisons linéaires des composantes e_1, e_2 et e_3 tel que :

$$e_a = (e_1 + e_2 + e_3) \tag{IV. 2}$$

$$e_0 = (e_1 - e_2) \tag{IV.3}$$

$$e_t = \frac{1}{\sqrt{3}}(2e_3 - e_1 - e_2). \tag{IV.4}$$

Les composantes du paramètre d'ordre, suivant les trois axes du trièdre direct, sont données dans le tableau ci dessous:

Space group	Order parameter components		Relationships between order parameter components
	M_3^+	R_4^+	
<i>Pm3m</i>	000	000	
<i>P4/mbm</i>	$q_1, 0, 0$	000	
<i>I4/mmm</i>	$q_1, 0, q_3$	000	$q_1 = q_3$
<i>Im3</i>	q_1, q_2, q_3	000	$q_1 = q_2 = q_3$
<i>Immm</i>	q_1, q_2, q_3	000	$q_1 \neq q_2 \neq q_3$
<i>I4/mcm</i>	000	$q_4, 0, 0$	
<i>Imma</i>	000	$q_4, 0, q_6$	$q_4 = q_6$
<i>R3c</i>	000	q_4, q_5, q_6	$q_4 = q_5 = q_6$
<i>C2/m</i>	000	$q_4, 0, q_6$	$q_4 \neq q_6$
<i>C2/c</i>	000	q_4, q_5, q_6	$q_4 = q_6 \neq q_5$
<i>P1</i>	000	q_4, q_5, q_6	$q_4 \neq q_5 \neq q_6$
<i>Cmcm</i>	$0, 0, q_3$	$q_4, 0, 0$	$q_3 \neq q_4$
<i>Pnma</i>	$0, q_2, 0$	$q_4, 0, q_6$	$q_2 \neq q_4 = q_6$
<i>P2_1/m</i>	$0, q_2, 0$	$q_4, 0, q_6$	$q_2 \neq q_4 \neq q_6$
<i>P4_2/nmc</i>	$0, q_2, q_3$	$q_4, 0, 0$	$q_2 = q_3 \neq q_4$

Note: The system of reference axes for these components is that used in Stokes and Hatch (1988) and the group theory program ISOTROPY.

Tableau IV.1 : Composantes du paramètre d'ordre pour les sous-groupes de symétrie de *Pm3m* associés à des points spéciaux M_3^+ et R_4^+ [27, 31, 32]

Pour la structure I4/mcm $q_1 = q_2 = q_3 = q_5 = q_6 = 0$ seule la composante $q_4 \neq 0$ (la rotation se fait suivant l'axe Z qui contient l'atome de Titane pour SrTiO₃) et l'équation (IV.1) se réduit à :

$$\begin{aligned}
 G = & \frac{1}{2}a_2(T - T_{c2})q_4^2 + \frac{1}{4}(b_2 + b_2')q_4^4 + \frac{1}{6}(c_2 + c_2'')q_4^6 \\
 & + \lambda_2 e_s q_4^2 + 2\lambda_4 e_t q_4^2 + \frac{1}{4}(C_{11}^o - C_{12}^o)(e_s^2 + e_t^2) \\
 & + \frac{1}{6}(C_{11}^o + 2C_{12}^o)e_s^2 + \frac{1}{2}C_{44}^o e_t^2.
 \end{aligned}
 \tag{IV.5}$$

Les composantes des déformations spontanées sont données par :

$$e_3 = \frac{\frac{c}{2} - a_0}{a_0}
 \tag{IV.6}$$

$$e_1 = e_2 = \frac{\frac{a}{\sqrt{2}} - a_0}{a_0}
 \tag{IV.7}$$

où : a_0 est le paramètre de référence dans la structure cubique à la transition de phase.

a et c sont les paramètres de la maille dans la phase tétragonale.

Les axes de la maille tétragonale (0XYZ) sont choisis de telle façon que les anciens axes de la maille cubique (Oxyz) sont représentés sur la figure (IV.2). Les axes x et y (structure cubique) sont à 45° des axes X et Y (de la structure tétragonale). L'équation (IV.7) donne des déformations correctes puisque la surface de représentation est considérée isotrope.

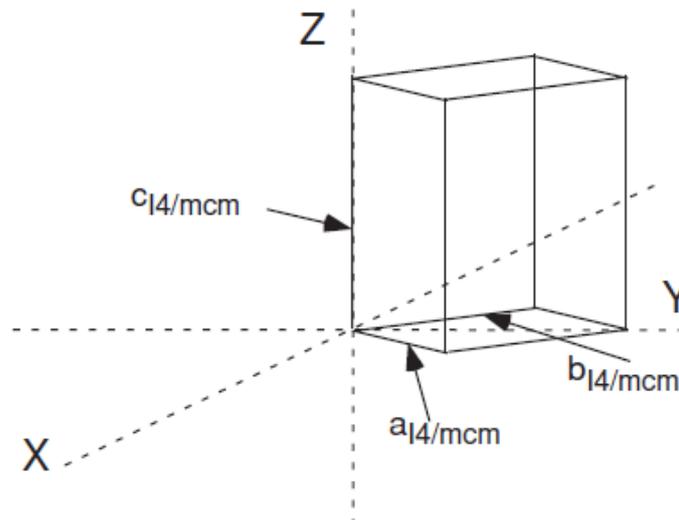


Figure IV-2 : Les relations d'orientation entre les axes de la maille tétragonale (I4/mcm)

Dans les conditions d'équilibre, Nous devons avoir :

$$\partial G/\partial e_a = \partial G/\partial e_o = \partial G/\partial e_t = 0$$

D'où les équations :

$$e_a = -\frac{\lambda_2 q_4^2}{\frac{1}{3}(C_{11}^o + 2C_{12}^o)} \quad (\text{IV.8})$$

$$e_o = e_4 = e_5 = e_6 = 0 \quad (\text{IV.9})$$

$$e_{tz} = -\frac{2\lambda_4 q_4^2}{\frac{1}{2}(C_{11}^o - C_{12}^o)} \quad (\text{IV.10})$$

Important :

Dans un premier temps notre travail se focalise sur la caractérisation sur l'expansion de l'équation de Landau pour la transition de phase cubique-tétraogonale sous pression hydrostatique à 0 K.

En effet, la température induit des phénomènes supplémentaires comme la ferroélectricité et la ferroélasticité. A. Hachemi et al [35], ont mentionné dans un précédent travail que la transition de phase se produit à 6 GPa et à 0K. A cette pression hydrostatique; aucune ferroélectricité n'a été observée dans leurs calculs. Ce point est très important et marque la différence avec les autres travaux et l'effet important des paramètres extérieurs appliqués.

2- Méthodologie de calcul des constantes élastiques

Pour caractériser l'expansion de l'équation de Landau, il faut avoir les valeurs des constantes élastiques de SrTiO₃.

Dans un travail très consistant, Carpenter [27] a regroupé les valeurs expérimentales des constantes élastiques de SrTiO₃ à des températures et pressions différentes et les a extrapolées d'une structure à l'autre (cubique-tétraogonale) pour obtenir les valeurs non obtenues dans les expériences. Dans un travail précédent [35], sont rassemblés les valeurs regroupant les paramètres élastiques de SrTiO₃ dans les trois phases cubique, tétraogonale et orthorhombique [35] sous pression hydrostatique.

Nos calculs sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) incluse dans le code CASTEP [36-37] 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). [38]

Pour les deux phases cubique et tétragonale nous avons utilisé le pseudo potentiel à norme conservée [39] avec une énergie de coupure (cut off) de 660 eV et le k-point de $6 \times 6 \times 6$ et $5 \times 5 \times 5$ pour ces deux phases respectivement. Les calculs ont été établis dans une gamme de pression allant de 0 à 26 GPa avec une bonne convergence des énergies et des erreurs relatives inférieures à 1%.

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.

On rappelle que les conditions de stabilité mécanique du matériau dans les deux phases cubique et tétragonale sont satisfaites. Nous avons:

- $C_{11} > 0, C_{11} > C_{12}$ et $C_{44} > 0$ pour la phase cubique
et
- $C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2 C_{13}) > 0$
et $\{ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} \} > 0$ pour la phase tétragonale [35].

3- Précision des simulations

Notre idée de Calcul repose sur nos observations des paramètres élastiques de SrTiO₃. Tous les paramètres varient de façon identique sous variation de la température que sous variations de la pression hydrostatique : lorsque la température décroît à pression ambiante que lorsque la pression augmente à température fixée à 0 K. Ceci confirme bien les observations de Bonnelo et al [40], qui 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 (cité au chapitre III). C'est la même transition de phase structurale.

Notre idée était de remplacer le facteur $(T - T_c)$ par $(P - P_c)$ et ceci par simple analogie entre la pression et la température. Tous les coefficients sont calculés sous la pression hydrostatique à 0 K.

Dans ce cas, l'équation maîtresse pour l'énergie libre, avec la pression comme paramètre de la transition de phase, est :

$$\begin{aligned}
 G = & \frac{1}{2}a_1(P - P_{c1})(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \frac{1}{2}a_2(P - P_{c2})(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) + \frac{1}{4}b_1(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^2 \\
 & + \frac{1}{4}b_1'(q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) + \frac{1}{4}b_2(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)^2 + \frac{1}{4}b_2'(q_4^4 + q_5^4 + q_6^4) + \frac{1}{6}c_1(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^3 + \frac{1}{6}c_1'(q_1q_2q_3)^2 \\
 & + \frac{1}{6}c_1''(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) + \frac{1}{6}c_2(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)^3 + \frac{1}{6}c_2'(q_4q_5q_6)^2 + \frac{1}{6}c_2''(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)(q_4^4 + q_5^4 + q_6^4) \\
 & + \lambda_q(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) + \lambda'_q(q_1^2q_4^2 + q_2^2q_5^2 + q_3^2q_6^2) + \lambda_1e_a(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \lambda_2e_a(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2) \\
 & + \lambda_3[\sqrt{3}e_0(q_2^2 - q_3^2) + e_t(2q_1^2 - q_2^2 - q_3^2)] + \lambda_4[\sqrt{3}e_0(q_5^2 - q_6^2) + e_t(2q_4^2 - q_5^2 - q_6^2)] \\
 & + \lambda_5(e_4q_4q_6 + e_5q_4q_5 + e_6q_5q_6) + \lambda_6(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \lambda_7(q_1^2e_6^2 + q_2^2e_4^2 + q_3^2e_5^2) \\
 & + \frac{1}{4}(C_{11}^0 - C_{12}^0)(e_0^2 + e_t^2) + \frac{1}{6}(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)e_a^2 + \frac{1}{2}C_{44}^0(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2).
 \end{aligned}
 \tag{IV.11}$$

où q_1, \dots, q_6 : Composantes du paramètre d'ordre sous pression hydrostatatique.

$a_1, a_2, b_1, b_2, \dots$ etc. Coefficients normaux de Landau sous pression hydrostatatique.

P_{c1}, P_{c2} : Pressions de transitions de phases.

$\lambda_1, \dots, \lambda_6$: Coefficients de couplage déformation/paramètre d'ordre sous pression hydrostatatique.

C_{11}^0 et C_{12}^0 : Constantes élastiques du matériau à la pression de transition (6 GPa).

e_1, e_2 et e_3 : Composantes de la déformation linéaire suivant les trois axes sous pression hydrostatatique.

e_4, e_5 et e_6 : Composantes du cisaillement sous pression hydrostatatique.

e_0, e_a et e_t : Combinaisons linéaires des composantes e_1, e_2 et e_3 .

4-Résultats et discussions

4.1- Détermination de l'angle de rotation

L'angle de rotation des octaèdres a été identifié comme étant le paramètre d'ordre de la transition de phase dans SrTiO₃ et désigne la déviation par rapport à la structure pérovskite cubique parfaite figure (IV.3).

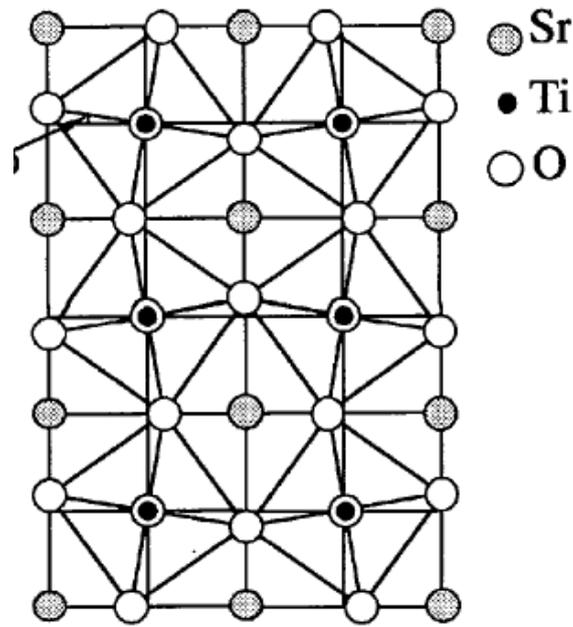


Figure IV.3 : Structure cristalline de la phase tétragonale de SrTiO_3 projeté le long de l'axe [001].

Dans nos simulations, nous avons appliqué directement les résultats obtenus par le code CASTEP [36-39]. Par conséquent, nous avons eu à lire les valeurs de l'angle de rotation directement sur les schémas de structure dans la phase tétragonale à chaque pression avec une très grande précision comme le montre la figure (IV.3). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Notre travail 0 K 0 GPa CASTEP	Réf [41] 78 K Exp.	Réf [42] 78 K Exp.	Réf [43] 78 K Exp.	Réf [44] 0 K 0 GPa CRYST -AL- 2003	Réf [45] 110 K Exp.	Réf [46] 77 K Exp.	Réf [47] 87 K Exp.
Angle de rotation	1.12°	1.25°	1.40°	1.37°	1.95°	2.10°	1.60°	1.12°

Tableau IV. 2 : Mesure de l'angle de rotation en comparaison avec les données bibliographiques.

L'angle de rotation octaédrique optimisé en phase tétragonale, est égal à $1,12^\circ$, qui est en excellent accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [41-47].

Comme le montre la figure (IV.3), l'angle de rotation octaédrique dépend de la pression. Expérimentalement, un comportement similaire a été observé sous variations de température où plusieurs résultats expérimentaux sont regroupés [47] figure (IV. 5).

Les changements élastiques accompagnant une transition displacive tendent à impliquer un ramollissement parce que la transition est du premier ordre. En effet, ils génèrent un nouveau mécanisme pour un cristal en réponse à des contraintes extérieures. L'ampleur de ces changements dépend de l'intensité, de la dépendance de la pression du paramètre d'ordre.

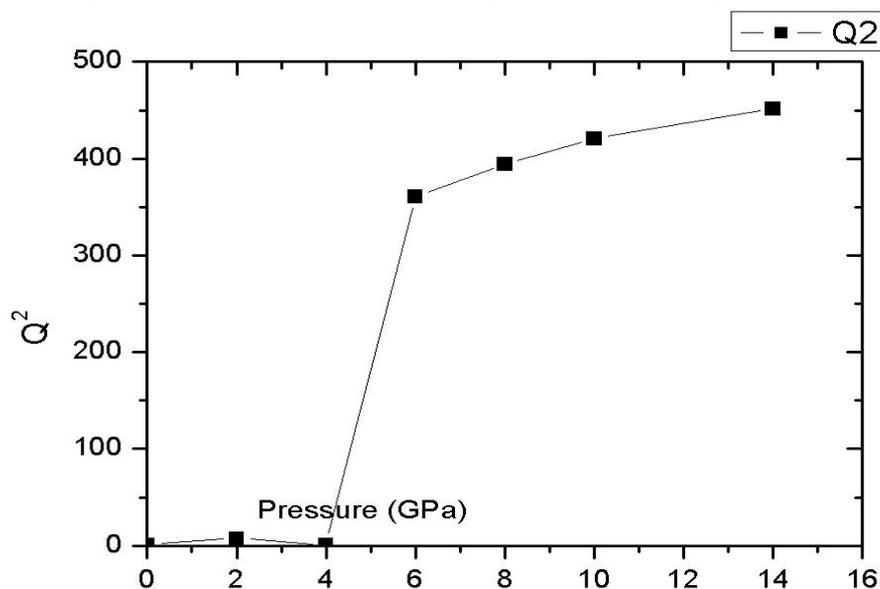


Figure IV.4. Variation de l'angle de rotation en fonction de la pression.

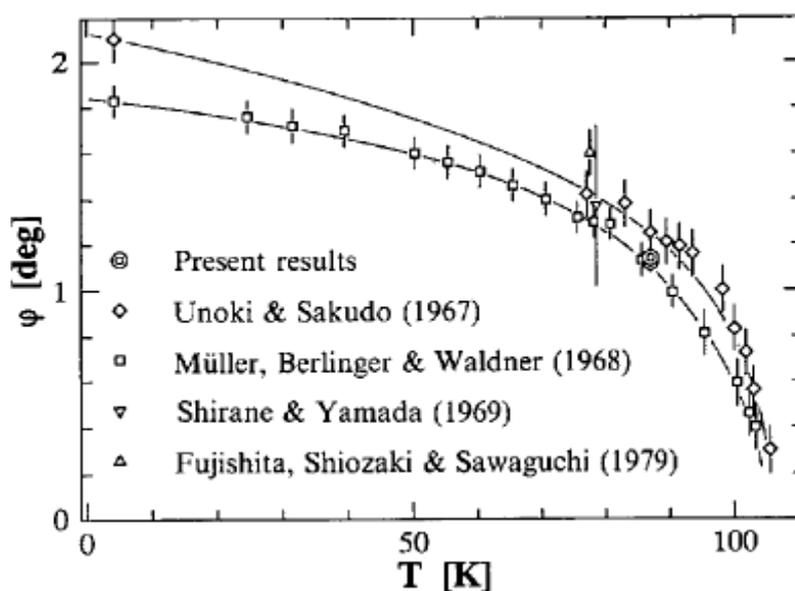


Figure IV. 5. Variation de l'angle de rotation en fonction de la température [47].

Par analogie avec la température, La courbe de la figure (IV.4) nous permet d'écrire:

$$Q^2 = \begin{cases} a(P - P_c)^\beta & \text{pour } P > P_c \\ 0 & \text{pour } P < P_c \end{cases} \quad (\text{IV. 12})$$

où β est l'exposant critique sous pression hydrostatique.

pour $P > P_c$, nous avons tracé la courbe :

$$\log(Q^2) = f(\log(P))$$

qui devrait être une ligne droite avec la forme:

$$\log(Q^2) = \beta \log(P - P_c) + \log a \quad (\text{IV.13})$$

La pente et l'intersection de la courbe avec les axes permet de trouver β et a respectivement nous trouvons :

$$\beta = 0.2655 \quad \text{et} \quad a = 225.8666 \quad (\text{IV. 14})$$

La déviation standard (σ_s) de l'erreur est:

$$\sigma_s = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (aP_i^\beta - Q_i^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 3.3399 \quad (\text{IV. 15})$$

ceci correspond à une erreur relative comprise dans l'intervalle :

$$0.7398\% \leq \frac{\Delta}{Q^2} \leq 0.9261\% \quad (\text{IV. 16})$$

qui est une très bonne approximation. Malheureusement, aucun calcul n'a été fait uniquement sous la pression hydrostatique pour la comparaison.

4.2-Variations des composantes tétragonale et volumique de la déformation

Les variations des composantes tétragonales ou quadratiques (e_t) et volumique (e_v) de la déformation en fonction de la pression sont représentées sur la figure (IV. 6). Les déformations déterminées à partir des paramètres de maille sont données par les équations [27]:

$$e_1 = e_2 = \frac{\frac{a}{\sqrt{2}} - a_0}{a_0} \quad (\text{IV. 16}) \quad , \quad e_3 = \frac{\frac{c}{2} - a_0}{a_0} \quad (\text{IV. 17})$$

où a_0 est le paramètre de référence à la pression 0 GPa (structure cubique), a et c sont les paramètres de maille de la structure tétragonale donnés par les calculs du code CASTEP [35].

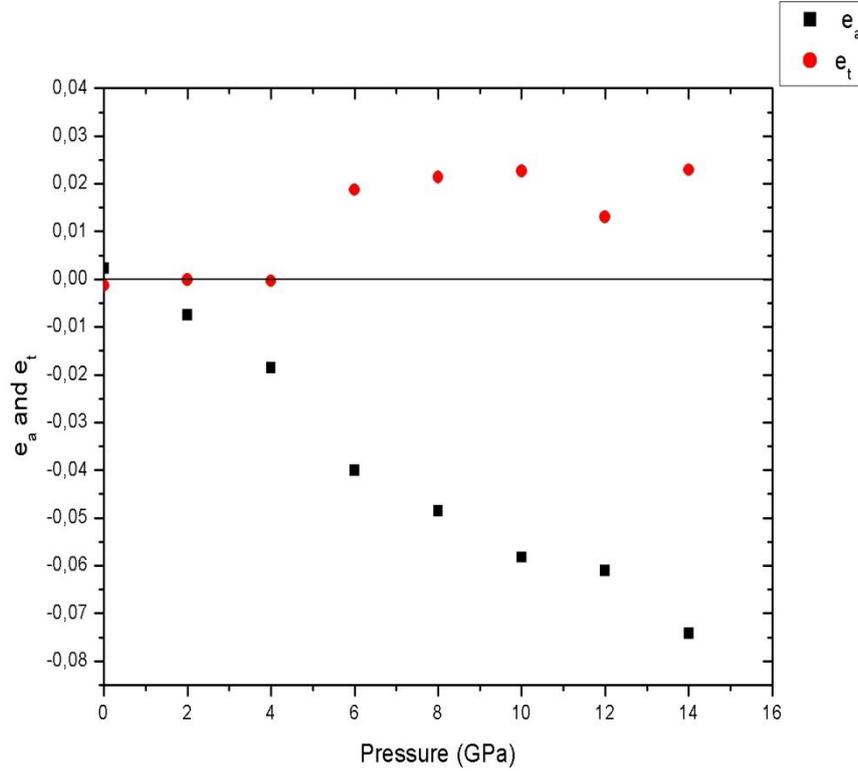


Figure IV.6 : Variation des composantes tétragonale et volumique de la déformation en fonction de la pression.

La figure (IV.6), montre la dépendance des déformations quadratique et volumique en fonction de la pression. Un même comportement non linéaire a été observé par Carpenter [27] sous variation de température. A la pression de 12 GPa, nous remarquons une instabilité due à la transition de phase tétragonale-orthorhombique, c'est la phase de pré-transitionnelle.

4.3- Calculs des coefficients et des paramètres de l'expansion de l'équation de Landau :

Dans notre cas, les composantes du paramètre d'ordre pour le sous-groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$ [27, 31,32] sont: $q_1 = q_2 = q_3 = 0$, $q_4 \neq 0$ et $q_5 = q_6 = 0$.

l'équation (IV.11) devient:

$$G = \frac{1}{2}a_2(P - P_{c2})q_4^2 + \frac{1}{4}(b_2 + b_2')q_4^4 + \frac{1}{6}(c_2 + c_2'')q_4^6 + \lambda_2 e_a q_4^2 + 2\lambda_4 e_t q_4^2 + \frac{1}{4}(C_{11}^0 - C_{12}^0)e_t^2 + \frac{1}{6}(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)e_a^2. \tag{IV. 18}$$

Les composantes (e_t) et (e_a) de la déformation sont données par [27]:

$$e_t = \frac{2\lambda_4 q_4^2}{\frac{1}{2}(C_{11}^0 - C_{12}^0)}, \quad e_a = \frac{\lambda_2 q_4^2}{\frac{1}{3}(C_{11}^0 + 2C_{12}^0)} \quad \text{et} \quad e_0 = e_4 = e_5 = e_6 = 0 \quad (\text{IV. 19})$$

Les valeurs des paramètres dans l'équation de Landau sont déterminées par :

$$G = G_0 + \frac{1}{2}A(P - P_c)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6 \quad (\text{IV. 20})$$

où G_0 est l'énergie libre du système dans la phase cubique à 0 GPa tirée des données [35] et où on prend: $Q = q_4$.

Nous pouvons écrire:

$$\Delta G^c = G - G_0 = \frac{1}{2}A(P - P_c)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6 \quad (\text{IV.21})$$

cette équation inclut les effets de la transition de phase et a la forme :

$$\Delta G^c = AT + BU + CV \quad (\text{IV. 22})$$

où A, B et C sont calculés par la méthode des moindres carrés, c'est à dire en minimisant l'erreur quadratique :

$$e = \sum_{i=1}^N (\Delta G_i^c - \Delta G_i)^2 = \sum_{i=1}^N (AT_i + BU_i + CV_i - \Delta G_i)^2 \quad (\text{IV. 23})$$

où N est le nombre de points (en pression).

L'erreur est minimale quand les dérivées premières par rapport à A, B et C s'annulent.

pour la dérivée par rapport à A, nous avons:

$$\frac{\partial e}{\partial A} = 2 \sum_{i=1}^N T_i (AT_i + BU_i + CV_i - \Delta G_i) = 0 \quad (\text{IV. 24})$$

$$\text{on obtient: } A \sum_{i=1}^N T_i^2 + B \sum_{i=1}^N U_i T_i + C \sum_{i=1}^N V_i T_i = \sum_{i=1}^N T_i \Delta G_i \quad (\text{IV.25})$$

de même, on obtient pour les autres dérivées

$$A \sum_{i=1}^N T_i U_i + B \sum_{i=1}^N U_i^2 + C \sum_{i=1}^N V_i U_i = \sum_{i=1}^N U_i \Delta G_i \quad (\text{IV. 26})$$

$$A \sum_{i=1}^N T_i V_i + B \sum_{i=1}^N U_i V_i + C \sum_{i=1}^N V_i^2 = \sum_{i=1}^N V_i \Delta G_i \quad (\text{IV. 27})$$

Les équations (IV. 25, IV. 26 et IV. 27) forment un système de trois équations linéaires à trois inconnues. La solution de ce système fournit les valeurs suivantes:

$$A = -1.338574 \text{ e-003}$$

$$B = -6.859568 \text{ e-004}$$

$$C = 2.001433 \text{ e-006}$$

Le tableau (IV.3) regroupe tous les coefficients et les paramètres des équations (IV. 18 et IV. 20), utilisés pour calculer les changements d'élasticité sous pression due à la transition

$Pm\bar{3}m \rightarrow I4/mcm$ dans $SrTiO_3$.

a_0 (cubic)	3.88 Å
a (tetragonal)	5.4437 Å
c (tetragonal)	7.8238 Å
$e_1 = e_2$	$-8.59 \cdot 10^{-3}$
e_3	$7.73 \cdot 10^{-3}$
Q	18.991°
$\Delta G = \Delta H$ (0K)	$-6.6869 \cdot 10^3 \text{ eV}$
P_c	6 GPa
C_{11}^0	366.1037 GPa
C_{12}^0	91.3904 GPa
e_a	$-9.45 \cdot 10^{-3}$
e_t	$18.84 \cdot 10^{-3}$
λ_2 (GPa/deg $ré^2$)	$4.79 \cdot 10^{-3}$
λ_4 (GPa/deg $ré^2$)	$-3.58 \cdot 10^{-3}$
A (eV/deg $ré^2$)	-1.338574 e-003
B (eV/deg $ré^2$)	-6.859568 e-004
C (eV/deg $ré^2$)	2.001433 e-006

Tableau IV. 3 : Paramètres caractéristiques de l'expansion de l'équation de Landau

5- Conclusion

Dans la présente étude, nous avons adapté la théorie de Landau pour la première transition de phase cubique-quadratique sous pression hydrostatique. Nous avons utilisé, par analogie, le facteur $(P-P_c)$ au lieu de $(T-T_c)$ dans l'expansion de l'équation de Landau. Le comportement observé sous pression est le même trouvé en faisant varier la température pour tous les paramètres comme l'angle de rotation, les déformations quadratique (e_t) et volumique (e_a).

Nous pouvons conclure que l'évolution structurale de SrTiO_3 sous pression hydrostatique est similaire à l'évolution sous la variation de température. Nous pouvons faire la même observation pour des changements dans la force de couplage entre le paramètre d'ordre et de la déformation.

Les paramètres de l'équation de Landau sont déterminés et résumés dans le tableau (IV.3). Malheureusement, il n'y a pas de calculs sous pression hydrostatique pour faire une comparaison.

IV- II- Effet de la transition de phase cubique – tétragonale sur les propriétés électroniques et optiques

1-Introduction

Notre travail consiste à étudier les propriétés électroniques et optiques des structures cubique et quadratique de la pérovskite SrTiO_3 . Premièrement, nous avons calculé les structures électroniques, car les propriétés optiques dépendent des transitions électroniques entre les bandes occupées et les bandes vides. Deuxièmement, nous avons calculé les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, l'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité et la fonction électronique de perte d'énergie pour les deux structures et d'en faire une comparaison entre elles pour voir l'effet de la transition de phase sur les deux phases.

2-Méthodologie de calcul

Pour les deux phases cubique et quadratique, nous avons traité les effets d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) du potentiel décrit auparavant au chapitre II. La convergence a été déterminée sur la base de la zone de Brillouin (BZ) d'échantillonnage et la taille de l'ensemble de base. Elle a été obtenue avec $6 \times 6 \times 6$ et $5 \times 5 \times 3$ k-points pour les phases cubique et quadratique, respectivement à l'aide d'une énergie de coupure égale à 660 eV [35-39].

Les états électroniques de valences utilisés pour le calcul des structures de bandes et les densités d'états sont les suivants:

- (1) O: 2s et 2p;
- (2) Ti: 3s, 3p, 3d et 4s; et
- (3) Sr: 4s, 4p, et 5s.

3-Résultat et discussion

3.1- Analyse électronique sous pression

L'étude des propriétés électroniques d'un composé comprend l'étude de sa structure de bande (BS), sa densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS) et sa densité de charge électronique. L'analyse des densités d'états partielles

est un outil plus précis que l'analyse de la répartition de la densité électronique. En effet les (PDOS) permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la conduction électrique et la construction des liaisons.

3.1.1- Phase cubique

Les études expérimentales antérieures décrivant les propriétés électroniques montrent l'existence d'une bande interdite (d'un gap) indirecte de l'ordre de 3,25 eV dans la direction $R \rightarrow \Gamma$ [48].

Cependant, des études théoriques montrent l'existence d'un écart de bande d'énergie autour de 1,9 eV en utilisant les approximations LDA ou GGA [49], avec une erreur d'environ 40% par rapport aux résultats expérimentaux. La précision des résultats théoriques est améliorée par l'utilisation de la fonctionnel hybride B3LYP, ce qui donne un écart de moins de 10% entre les résultats expérimentaux et théoriques. Nos résultats ont été collectés (recueillies) dans le cadre GGA - PW91. La largeur de la bande d'énergie interdite calculée à 0 GPa est de 1,862 eV le long de la direction $R \rightarrow \Gamma$ figure (IV- 7), qui est inférieure de 42% par rapport à celle observée expérimentalement. Cette déviation est liée à l'utilisation de l'approximation GGA, qui est connue à sous-estimer les valeurs d'intervalle de bandes d'énergie [50].

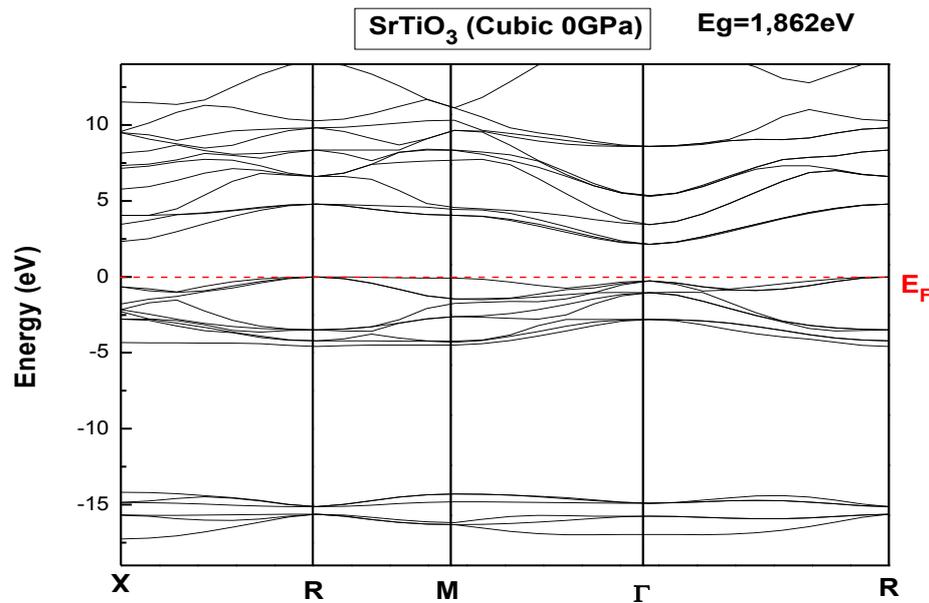


Figure IV- 7 : Structure de bande de SrTiO₃ dans la phase cubique calculée à 0 GPa

La largeur de la bande d'énergie interdite augmente linéairement avec la pression et continue son accroissement le long de la direction $\Gamma \rightarrow R$ comme il est décrit par les figures

(IV-8 et IV-9), respectivement. A la pression de 6 GPa, la bande d'énergie interdite augmente d'environ 2,7 %.

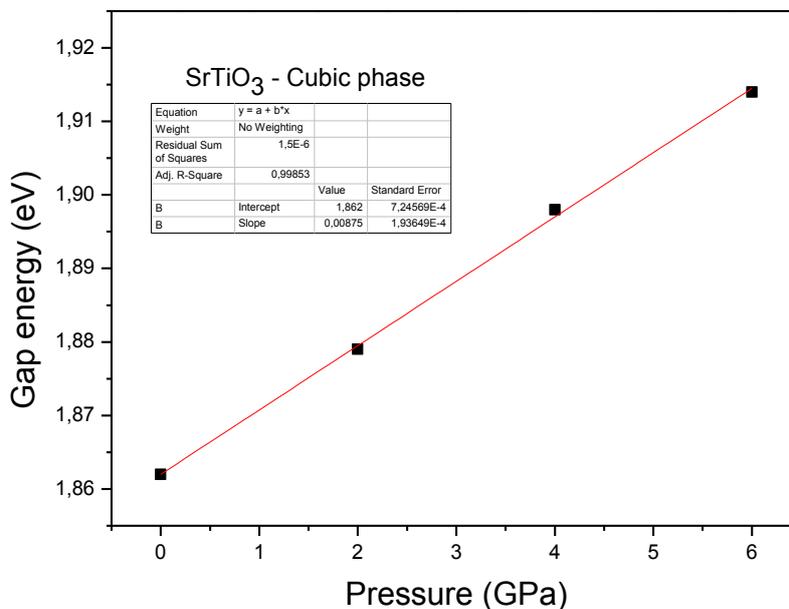


Figure IV-8 : Effet de la pression sur la bande interdite d'énergie dans la phase cubique

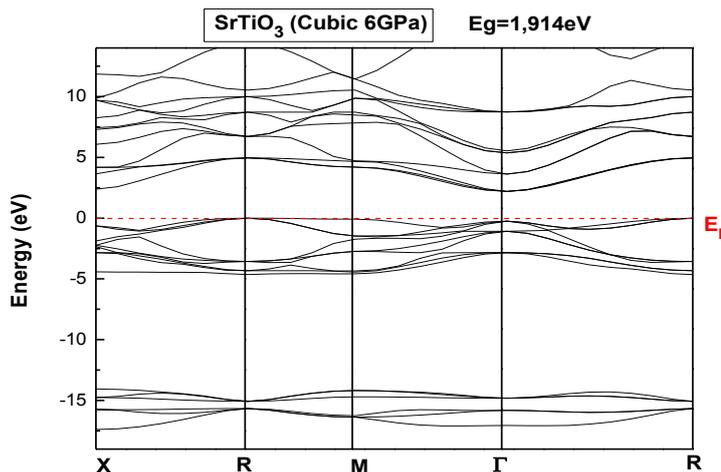


Figure IV-9 : Structure de bande de SrTiO₃ dans la phase cubique calculée à 6 GPa

En tenant compte de la densité d'état partielle (PDOS), telle qu'elle est présentée sur les figures (IV-10 et IV-11), la structure de la bande de valence de SrTiO₃ est composée de deux parties qui sont séparées par un pseudo gap d'environ 9,6 eV. La partie inférieure se produit à environ -15 eV et contient les électrons des orbitales (p) du strontium, et (s) de l'Oxygène ainsi que quelques électrons des orbitales (p, d) du Titane.

La partie supérieure se produit à partir de -5 eV jusqu'au niveau de Fermi et contient les électrons des orbitales (p) de l'Oxygène, (d) du Titane, et quelques électrons de l'orbitale (p) du Titane. La bande de conduction est dominée par les états électroniques des orbitales (d) du Titane et (p) du Strontium. On remarque que l'augmentation de la pression, à 6 GPa dans la phase cubique de SrTiO_3 , a un faible effet sur la structure des bandes et sur les courbes de densités des états totales et partielles (TDOS), (PDOS).

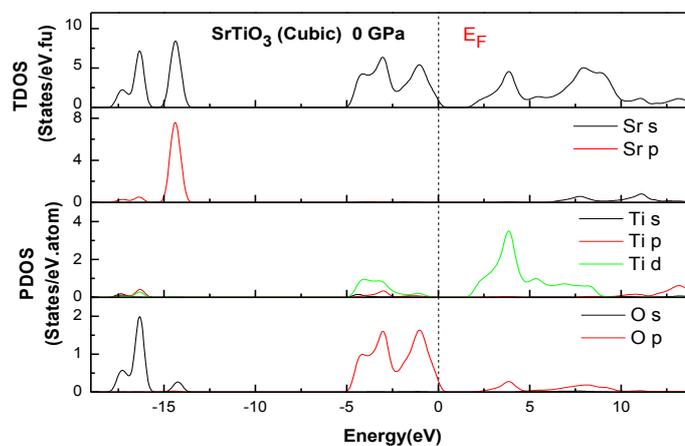


Figure IV-10 : Calcul des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour SrTiO_3 dans la phase cubique calculée à 0 GPa

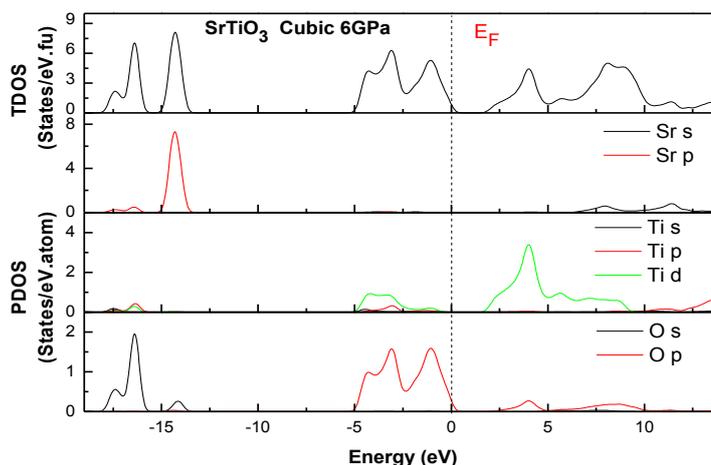


Figure IV-11 : Calcul des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour SrTiO_3 dans la phase cubique calculée à 6 GPa

3.1.2-Phase quadratique ou tétragonale

La phase tétragonale de SrTiO₃ se produit au-dessus de la pression 6 GPa. Nos résultats, tels qu'ils sont présentés sur la figure (IV-12), montrent l'existence d'une bande d'énergie interdite directe de 2,06 eV le long de la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

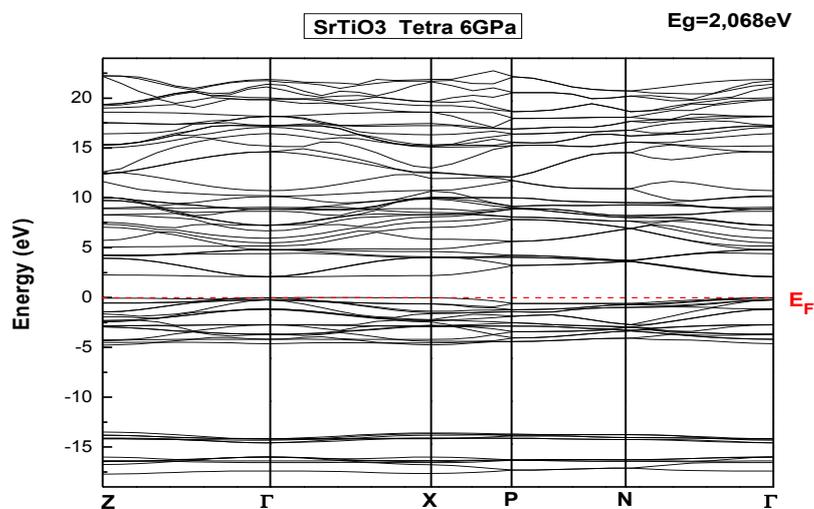


Figure IV-12 : Structure de bande de SrTiO₃ dans la phase cubique calculée à 6 GPa

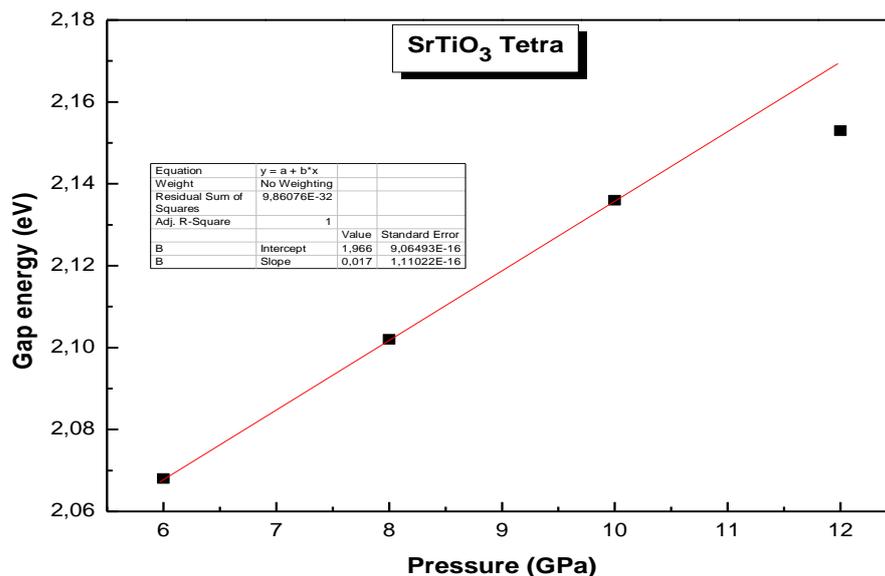


Figure IV-13 : Effet de la pression sur la bande d'énergie interdite dans la phase tétragonale.

Des résultats similaires ont été signalés dans des travaux antérieurs, mais la valeur de la bande d'énergie interdite mentionnée ici est d'environ 60% de moins que la valeur déterminée expérimentalement [53]. De plus, l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3PW d'échange et de corrélation surestime la bande d'énergie interdite de 8% par rapport aux résultats expérimentaux [54]. La figure (IV-13) montre l'effet de la pression sur la bande d'énergie interdite. En effet la largeur de la bande d'énergie interdite augmente de manière linéaire dans l'intervalle des pressions de 6 à 12 GPa. Par ailleurs, aucun changement significatif n'est observé dans les courbes de dispersions pour les structures de bande ou pour les densités d'états figures (IV-12 et IV-14) et (IV-15 et IV-16) respectivement pour des pressions de 6 et 12 GPa dans la phase tétragonale de SrTiO₃.

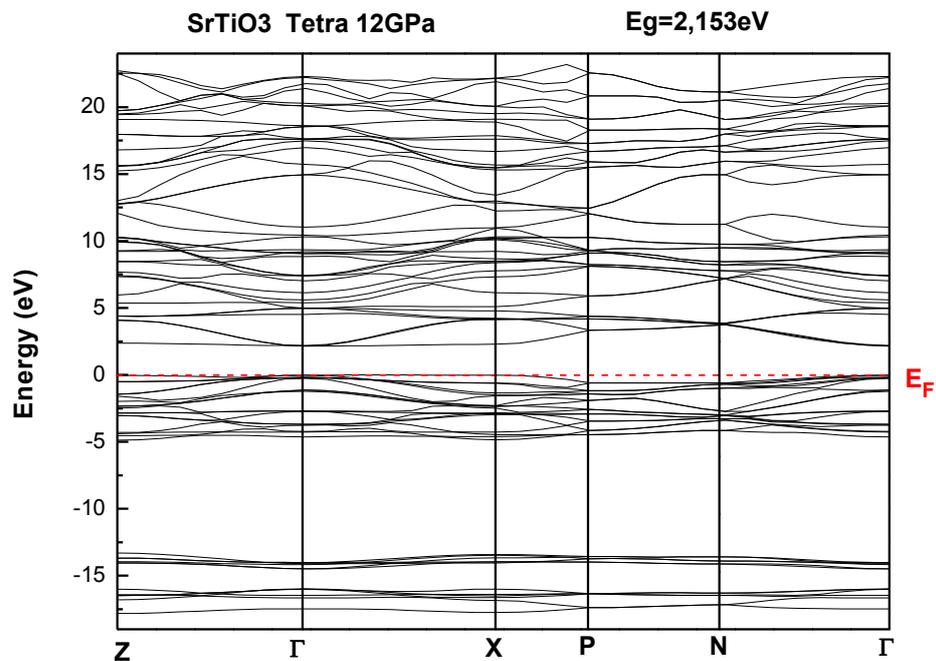


Figure IV-14 : Structure de bande de SrTiO₃ dans la phase tétragonale calculée à 12 GPa

Selon les figures (IV-15 et IV-16), la partie inférieure de la bande de valence à environ -15 eV est composée des électrons des orbitales (s, p) du Strontium, (s) de l'Oxygène, et quelques électrons provenant des orbitales (p, d) du Titane, de -5 eV jusqu'au niveau de Fermi, les électrons des états (p) de l'Oxygène, (p, d) du Titane sont majoritaires, alors que les électrons de l'état (s) du Strontium sont minoritaires. La bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi contient les électrons des orbitales (d) et (p) du Titane et du Strontium respectivement.

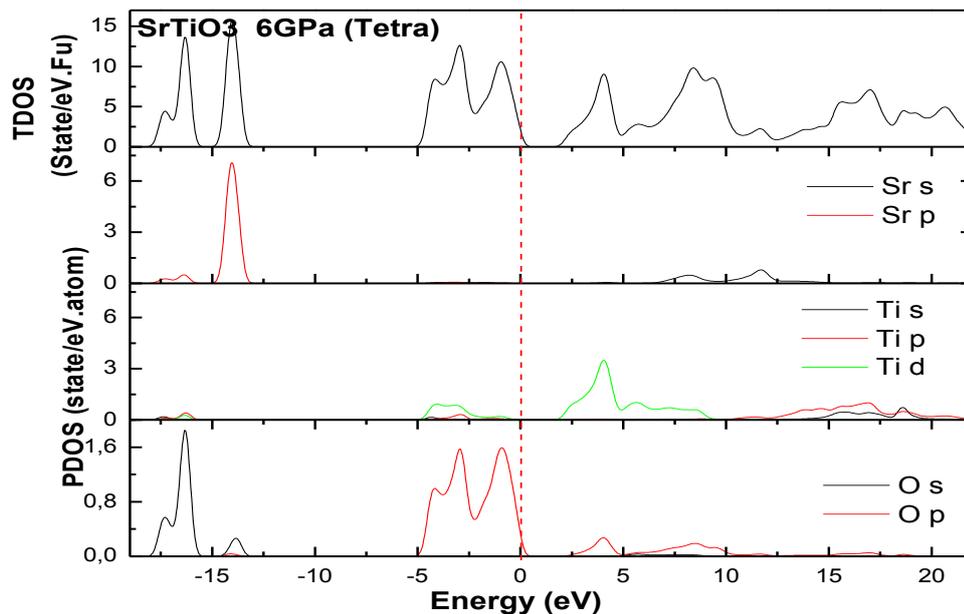


Figure IV-15 : Densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour SrTiO₃ dans la phase tétragonale calculées à 6 GPa

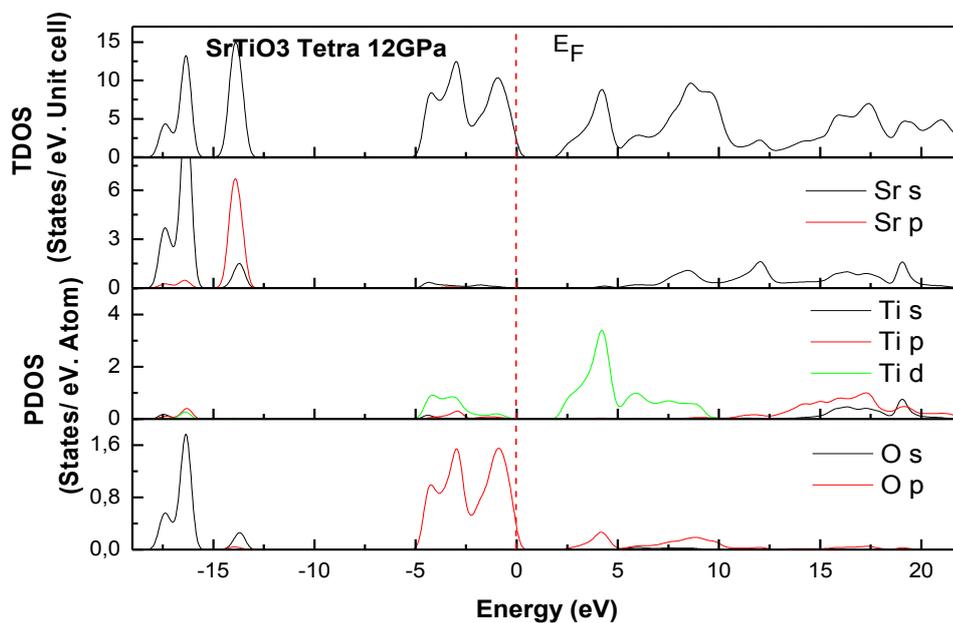


Figure IV-16 : Densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour SrTiO₃ dans la phase tétragonale calculées à 12 GPa

3.1.3- Conclusion

Nous concluons cette partie par citer les principaux changements apportés par la transition de phase cubique- quadratique de SrTiO₃:

- Le changement de l'énergie de la bande interdite du gap indirect pour la phase cubique en une bande d'énergie interdite du gap direct pour la structure tétragonale.
- Une augmentation relative de l'énergie de la bande interdite de la phase cubique à la phase tétragonale.
- Les courbes au dessus de la bande de valence BV, (au dessous de la bande de conduction BC), prennent une forme aplatie le long de la direction $\Gamma \longrightarrow X$ pour la phase tétragonale.
- L'énergie de la bande interdite augmente rapidement en fonction de la pression dans la phase tétragonale que dans la phase cubique.
- Les électrons des orbitales (s, p) du Strontium et de l'Oxygène se déplacent légèrement en direction du niveau d'énergie le plus élevé de la structure cubique vers la structure tétragonale.

3.2- Analyse optique sous pression

Aujourd'hui, on sait que les propriétés optiques des solides fournissent un outil important pour étudier la structure de bande d'énergie, les niveaux d'impuretés, excitons, défauts localisés, les vibrations du réseau, et certaines excitations magnétiques.

Les propriétés optiques d'un matériau affectent les caractéristiques de la lumière passant par celui-ci en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont deux des propriétés optiques les plus importantes, qui s'appellent génériquement les constantes optiques; bien que quelques auteurs incluent d'autres coefficients optiques dans cette terminologie du fait que par exemple le coefficient d'extinction k se trouve lié au coefficient d'atténuation ou d'absorption.

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrits par certains paramètres physiques tels que la fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient de réflectivité, de la conductivité optique,...etc. Tous ces paramètres optiques peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence [55-57]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Dans cette partie, les propriétés optiques fondamentales de SrTiO₃ étudiés, seront présentées et discutées en faisant recours aux propriétés électronique entamées auparavant afin d'expliquer l'origine des valeurs optiques obtenues.

3.2.1- Phase cubique

Les propriétés optiques calculées dans la phase cubique de SrTiO₃ sont résumées sur les figures (IV-17 à IV-20).

Sur la figure (IV-17), sont représentées les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans l'intervalle 0 à 45 eV. Afin d'expliquer les structures observées dans les spectres optiques il est d'usage de considérer les transferts des électrons des états occupés vers les états inoccupés (vides) dans la structure électronique, particulièrement aux points de haute symétrie dans la zone de Brouillon [44].

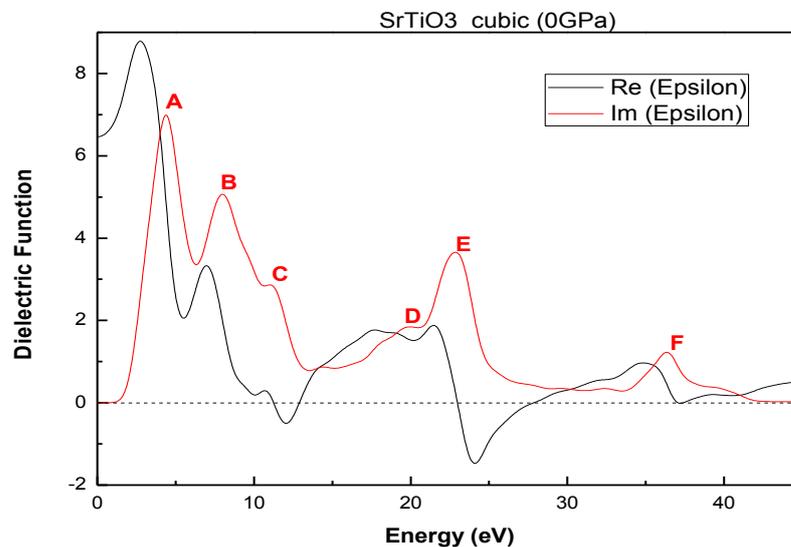


Figure IV-17 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées pour de SrTiO₃ dans la phase cubique à 0 GPa.

En se basant sur la structure électronique, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est directement liée aux transferts d'électrons dans la structure de bande de SrTiO₃. La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ contient six pics dans la gamme d'énergie de 0 à 40 eV.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique montre six structures importantes qui sont étiquetés A(4.38 eV), B(7.95 eV), C(11.21 eV), D(19.91 eV), E(22.85 eV) et F(36.31 eV). Le premier pic (A) dans la région 4,38 eV résulte du transfert des électrons de valences extrêmes état (p) de l'Oxygène à la première bande de conduction état (p) du titane, le long de la direction ($\Gamma \longrightarrow \Gamma$); celui-ci est dû à la perte de l'énergie fondamentale (gap direct).

Les pics B et C correspondent à des transferts des électrons des états (p, d), (p) du Titane et de l'Oxygène des bandes de valences, vers les états (d) et (p) du Titane et de l'Oxygène des bandes de conduction. Il est à noter qu'un pic dans la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ ne correspond pas à un simple transfert d'électrons entre les bandes en raison de l'existence de nombreux transferts directs ou indirects qui peuvent être trouvés dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic [58-59].

Les pics D, E et F sont associés aux transmissions des excitations électroniques profondes des états (p), (p + d) et (s) du Strontium, Titane et de l'Oxygène vers la bande de conduction.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ calculée à l'état d'équilibre du réseau est d'environ 6,45. Le spectre d'absorption linéaire calculé $\alpha(\omega)$ est représenté sur la figure (IV-18), le seuil d'absorption commence à partir d'environ 1,41 eV correspondant à la différence des énergies $\Gamma^{(valence)} \longrightarrow \Gamma^{(conduction)}$. Cette limite d'absorption provient de la transition électronique à partir des états électroniques (p) de l'Oxygène situés au dessus des bandes de valence pour les états électroniques (d) du Titane libres qui dominent la partie inférieure des bandes de conduction.

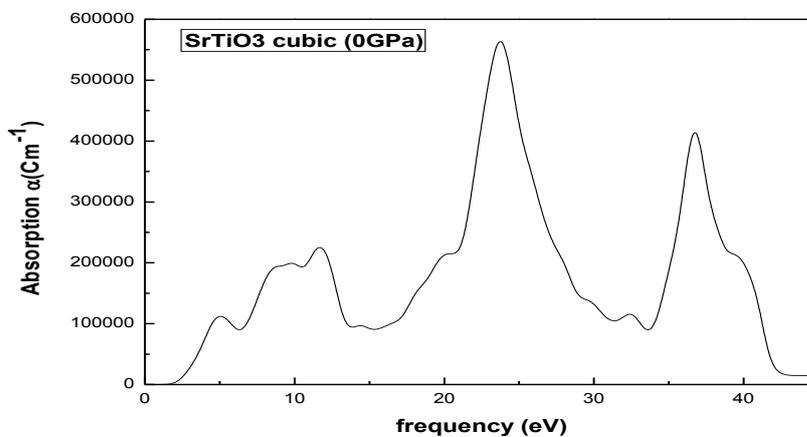


Figure IV-18 : Spectre d'absorption linéaire $\alpha(\omega)$ calculé pour SrTiO₃ dans la phase cubique à 0 GPa.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont représentés sur la figure (IV-19). L'indice de réfraction statique $n(0)$ s'avère avoir une valeur de 2,53. L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre sa valeur maximale d'environ 2,99 dans la gamme des énergies des rayons ultraviolets, puis diminue à la valeur minimale d'environ 0,38. La valeur du maximum local du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond au paramètre $\epsilon_1(\omega)$ étant égal à zéro. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures observées dans l'indice de réfraction

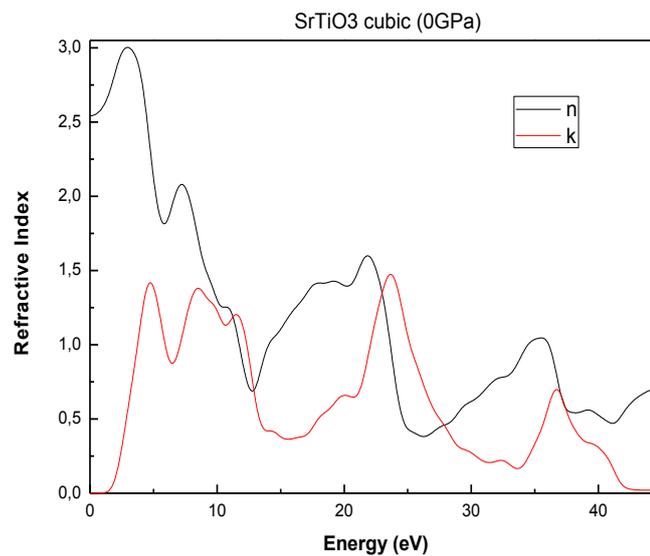


Figure IV-19 : L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour SrTiO₃ dans la phase cubique à 0 GPa.

La fonction électronique de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière. Les pics qui apparaissent dans le spectre $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance de plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et la fréquence correspondante, qui est désignée comme la fréquence de plasma ω_p [59].

Les pics de la fonction $L(\omega)$ correspondent aux bords de perte dans les spectres de réflexion. Par exemple les pics importants de la fonction $L(\omega)$, comme représenté sur la figure (IV-20), sont situés à des énergies correspondants à des réductions brusques de $R(\omega)$. La réflectivité calculée à une valeur maximale d'environ 46,45% à 24,64 eV.

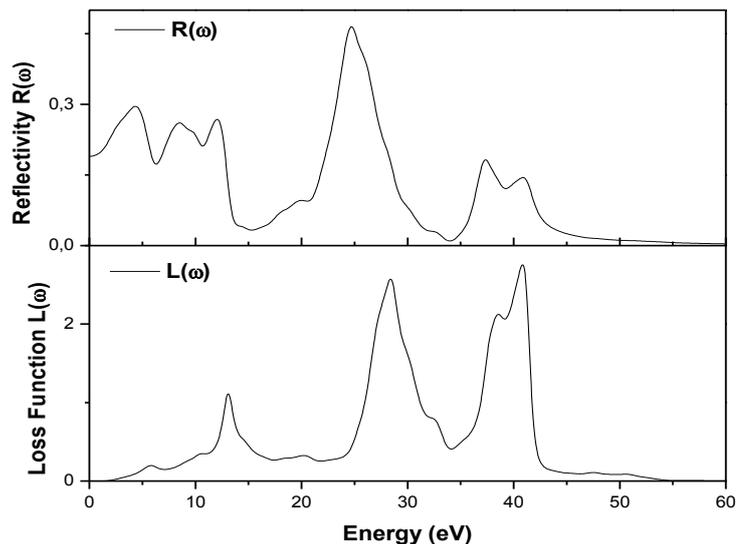


Figure IV-20 : Fonction électronique de perte d'énergie $L(\omega)$ et le coefficient de réflectivité calculés pour SrTiO_3 dans la phase cubique à 0 GPa

3.2.2- Phase tétragonale

Dans cette section, nous discutons le calcul de la partie réelle (ϵ_1) et de la partie imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie dans la gamme 0 – 45 eV pour la phase tétragonale de SrTiO_3 , les résultats sont représentés sur la figure (IV-21).

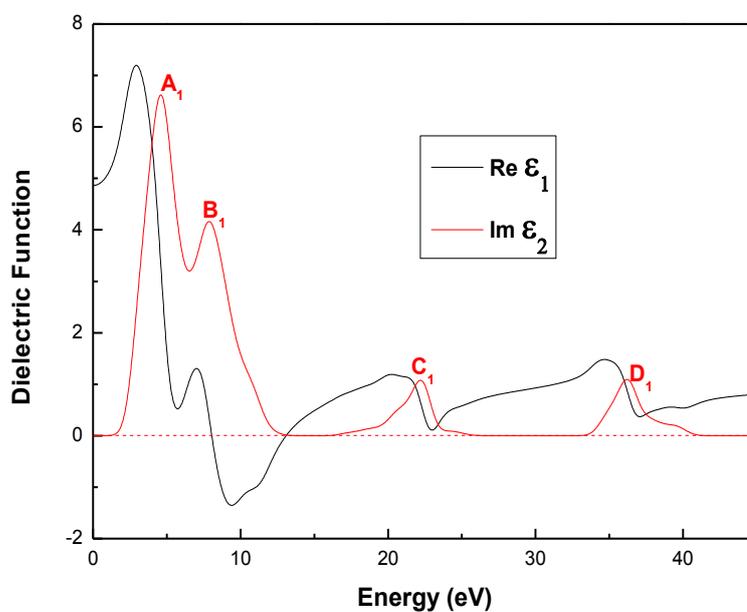


Figure IV-21 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées pour SrTiO_3 dans la phase tétragonale à 6 GPa.

En se basant sur la structure électronique, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est liée directement aux transferts des électrons dans la structure de bande du matériau. La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ présente quatre pics dans la gamme d'énergie de 0 – 45 eV, cette partie correspond à quatre structures importantes qui sont situées à A_1 (4,95 eV), B_1 (7,86 eV), C_1 (22,21 eV), D_1 (36,27 eV) comme il est représenté sur la figure (IV-21).

Le premier pic A_1 est le résultat de la perte d'énergie fondamentale (gap direct). Les pics B_1 et C_1 sont équivalents aux transitions des électrons des états (p + d) du Titane et l'état (p) de l'Oxygène de la bande de valence vers les états (d) du Titane et l'état (p) de l'Oxygène de la bande de conduction. Il est à noter qu'un pic dans la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ ne correspond pas à un simple transfert des électrons entre les bandes en raison de l'existence de nombreux transferts directs ou indirects qui peuvent être observés dans la structure de bande pour une énergie correspondant au même pic [54, 58].

Le pic D_1 est attribué aux transitions des excitations profondes des états (p) du Strontium des états (p + d) du Titane et de l'état (s) de l'Oxygène vers la bande de conduction.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ calculée à partir de la constante d'équilibre du réseau est d'environ 4,91.

Le spectre d'absorption optique linéaire $\alpha(\omega)$ calculé est représenté sur la figure (IV-22). La limite d'absorption commence à environ 1,91 eV, ce qui correspond à l'écart de la bande d'énergie interdite $\Gamma^{(valence)} \longrightarrow \Gamma^{(conduction)}$. Cette limite (d'absorption) provient d'un transfert d'électrons à partir de l'état électronique (p) de l'Oxygène situé au dessus de la bande de valence vers l'état électronique (d) du Titane vide dominant le bas (fond) de la partie inférieure de la bande de conduction.

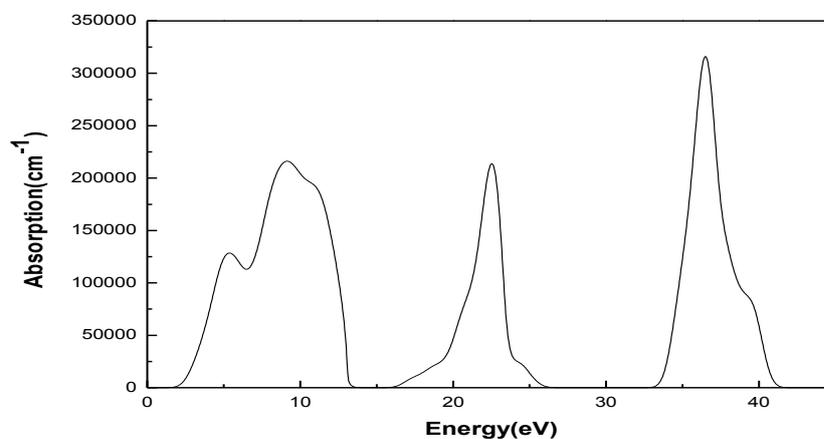


Figure IV-22 : Spectre d'absorption optique linéaire $\alpha(\omega)$ calculé pour SrTiO_3 dans la phase tétragonale à 6 GPa.

Sur la figure (IV-22) sont représentés l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. L'indice de réfraction statique $n(0)$ s'avère avoir la valeur 2,21. L'indice $n(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à atteindre sa valeur maximale d'environ 2,72 dans la gamme des énergies des rayons ultraviolets, puis diminue à la valeur minimale d'environ 0,044. La valeur du maximum local du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à une valeur $\varepsilon_1(\omega)$ de zéro. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures observées dans l'indice de réfraction.

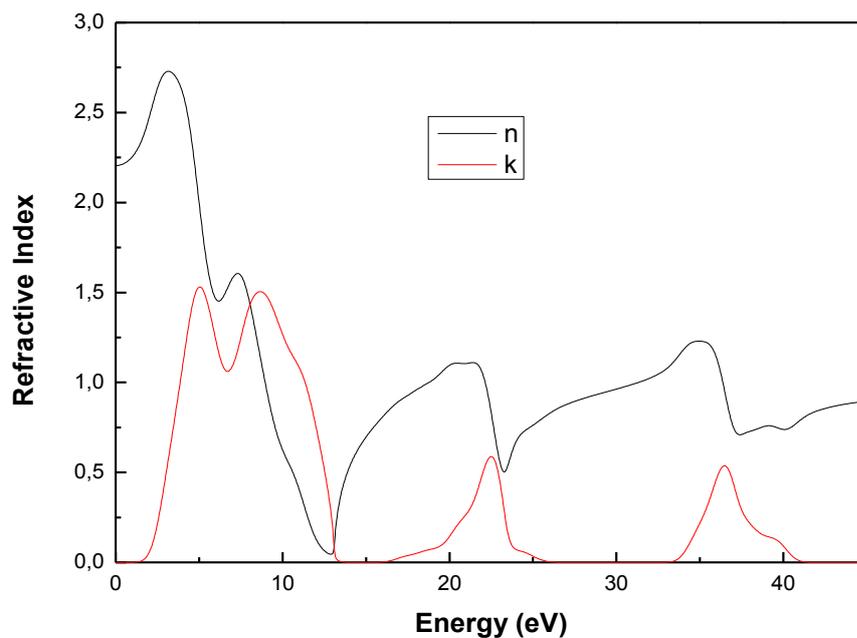


Figure IV-23 : L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour SrTiO₃ dans la phase tétragonale à 6 GPa

Les principales modifications des propriétés optiques lors de la transition de phase cubique – tétragonale de SrTiO₃ sont :

La transition de phase cubique à la phase tétragonale affaiblit l'intensité des pics des fonctions diélectriques, et les pics C et D disparaissent dans la phase cubique.

La transition de phase cubique tétragonale réduit la valeur de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ ainsi que la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$.

4- Conclusion

En résumé, nous avons étudiés les propriétés électroniques et optiques de la pérovskite SrTiO_3 dans les structures cubique et tétragonale sous l'effet de la haute pression à l'aide de la méthode *ab initio* en utilisant la méthode du pseudopotentiel. La structure de bande calculée et le spectre de densité suggèrent le caractère semi conducteur du matériau considéré dans les deux phases étudiées, les valeurs de ces derniers, sont en bon accord avec les résultats disponible dans la littérature. La structure de la phase cubique a une bande d'énergie interdite indirecte tandis que la structure de la phase tétragonale possède une bande d'énergie interdite directe. La fonction diélectrique et quelques constantes optiques telles que le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la fonction de perte d'énergie électronique sont étudiées dans l'intervalle de 0 à 45 eV.

5- Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] J.C. Slonczewski and H. Thomas, Interaction of elastic strain with the structural transition of strontium titanate. *Physical Review B* 1, 3599(1970).
- [2] M.A. Carpenter and E.K.H. Salje, Elastic anomalies in minerals due to structural phase transitions. *European Journal of Mineralogy* 10, 693(1998).
- [3] W.Schranz, P. Sondergeld, A.V. Kityk and E.K.H. Salje. Elastic properties of SrTiO₃ crystals at ultralow frequencies. *Phase Transitions*, 69, 61–76. (1999).
- [4] A.V.Kityk, W.Schranz, P. Sondergeld, D. Havlik, E.K.H. Salje and J. F. Scott. Low-frequency superelasticity and nonlinear elastic behavior of SrTiO₃ crystals. *Physical Review B* 61, 946 (2000a).
- [5] A.V. Kityk, W. Schranz, P.Sondergeld, D. Havlik, E.K.H.Salje and J.F. Scott, Nonlinear elastic behavior of SrTiO₃ crystals in the quantum paraelectric regime. *Europhysics Letters* 50,41(2000b).
- [6] A.Binder, and K.Knorr. Shear elasticity and ferroelastic hysteresis of the low-temperature phase of SrTiO₃. *Physical Review B* 63, 094106(2001).
- [7] V.V Lemanov, S.A.Gridnev, and E.V. Ukhin, Low-frequency elastic properties, domain dynamics, and spontaneous twisting of SrTiO₃ near the ferroelastic phase transition. *Physics of the Solid State*, 44, 1156–1165.(2002).
- [8] R.J. Harrison, S.A.T. Redfern and J. The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of polycrystalline Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskite. *American Mineralogist*, 88, 574–582(2003).
- [9] E. Courtens, G. Coddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous and R.Vacher. Phonon anomalies in SrTiO₃ in the quantum paraelectric regime. *Physica Scripta*, T49, 430–435.(1993).
- [10] R.A. Cowley, W.J.L.Buyers and G.Dolling, Relationship of normal modes of vibration of strontium titanate and its antiferroelectric phase transition at 110 K. *Solid State Communications*, 7, 181–184.(1969).
- [11] R.A. Cowley, The phase transition in strontium titanate. *Philosophical transactions of the Royal Society of London A*, 354, 2799–2814.(1996).
- [12] E.K.H. Salje. *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals (student edition)*, 229 p. Cambridge University Press, Cambridge.(1993)
- [13] E.K.H. Salje, and V.Devarajan, Phase transitions in systems with strain-induced coupling between two order parameters. *Phase Transitions*, 6, 235–248.(1986).

- [14] E.K.H. Salje, M.C. Gallardo, J. Jiménez, F.J. Romero and J. del Cerro. The cubic-tetragonal phase transition in strontium titanate: excess specific heat measurements and evidence for a near-tricritical, mean field type transition mechanism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, 5535–5543. (1998).
- [15] Laubereau, and R. Zurek, Brillouin-Streuung in Strontiumtitanat-Einkristallen im Temperaturbereich 5 K bis 300 K. *Zeitschrift für Naturforschung*, 25a, 391–401. (1970).
- [16] K.A. Müller, W. Berlinger and J.C. Slonczewski, Order parameter and phase transitions of stressed SrTiO₃. *Physical Review Letters*, 25, 734–737. (1970).
- [17] K.A. Müller, W. Berlinger. and E. Tosatti, Indication for a novel phase in the quantum paraelectric regime of SrTiO₃. *Zeitschrift für Physik B*, 84, 277–283. (1991).
- [18] B. Okai, and J. Yoshimoto, Pressure dependence of the structural phase transition temperature in SrTiO₃ and KMnF₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 39, 162–165. (1975).
- [19] Rehwald. W. Anomalous ultrasonic attenuation at the 105 K transition in strontium titanate. *Solid State Communications*, 8, 607–611. (1970a)
- [20] W. Rehwald. Low temperature elastic moduli of strontium titanate. *Solid State Communications*, 8, 1483–1485. (1970b)
- [21] W. Rehwald. Ultrasonic properties of strontium titanate at the 105 K transition. *Physik der Kondensierten Materie*, 14, 21–36. (1971).
- [22] W. Rehwald. The study of structural phase transitions by means of ultrasonic experiments. *Advances in Physics*, 22, 721–755. (1973).
- [23] W. Rehwald. Critical behavior of strontium titanate under stress. *Solid State Communications*, 21, 667–670. (1977).
- [24] S.A. Hayward and E.K.H. Salje, Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO₃ revisited: Landau theory and transition mechanism. *Phase Transitions*, 68, 501–522. (1999).
- [25] M.A. Carpenter, Elastic anomalies accompanying phase transitions in (Ca,Sr)TiO₃ perovskites: Part II. Calibration for the effects of composition and pressure. *American Mineralogist*, 92, 328–343. (2007).
- [26] M.A. Carpenter. *American Mineralogist* 91 (2006).
- [27] M.A. Carpenter, A.I. Becerro and F. Seifert, Strain analysis of phase transitions in (Ca,Sr) TiO₃ perovskites. *American Mineralogist*, 86, 348–363. (2001).
- [28] M.A. Carpenter, H.-W. Meyer, P. Sonderegeld, S. Marion and K.S. Knight, Spontaneous strain variations through the low temperature phase transitions of deuterated lawsonite. *American Mineralogist*, 88, 534–546. (2003).

- [29] M.A.Carpenter, B.Li, and R.C. Liebermann. Elastic anomalies accompanying phase transitions in (Ca,Sr)TiO₃ perovskites: Part III. Experimental investigation of polycrystalline samples. *American Mineralogist*, 92, 344–355.(2007).
- [30] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, & Al. "Brillouin-zone databases on the Bilbao Crystallographic Server". *Acta Cryst.* **A70** 126-137 (2014).
- [31] C.J. Howard and H.T. Stokes. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica*, B54, 782–789.(1998).
- [32] H.T. Stokes and D.M. Hatch. Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups. World Scientific, Singapore.(1988).
- [33] Glazer, A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*, B28, 3384–3392.(1972).
- [34] Glazer, A.M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica*, A31, 756–762.(1975).
- [35] A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-Hamida and L. Louail
Elasticity of SrTiO₃ perovskite under high pressure in cubic, tetragonal and orthorhombic phases. *Phys. Scr.* 82. 025602.(2010).
- [36] 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).
- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, 1993 - 2006 (1991).
- [40] B. Bonello et M. Fischer, *J. Acoust. Soc. Am.* vol. 86, N°6, pp. 2257-2260 (1989).
- [41] K.A. Muller, W. Berlinger, F. Waldner, *Phys. Rev. Lett.* 21. 814.(1968).
- [42] H. Unoki, T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23. 546.(1967).
- [43] G. Shirane, Y. Yamada, *Phys. Rev* 177. 858.(1969).
- [44] E. Heifets, E. Kotomin, V A Trepakov, *J. Phys.: Condens. Matter* 18. 4845.(2006).
- [45] F.W. Lytle. *J. Appl. Phys.* 35 2212.(1964).
- [46] H. Fujishita, Y. Shiozaki, E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 581.(1979).
- [47] K. Tsuda., M. Tanaka, *Acta.Crystallography A* 51 7.(1995).
- [48] V.V. Lemanov, « Improper ferroelastic SrTiO₃ and what we know today about its properties », *Ferroelectrics*, vol. 265, p. 1-21 (2002).

- [49] R. A. Cowley, « Soft Modes and Structural Phase Transitions », *Ferroelectrics*, vol.133, p. 109-117 (2012).
- [50] V.V. Lemanov, « Phase transitions in SrTiO₃ quantum paraelectric with impurities », *Ferroelectrics*, vol. 226, p. 133-146 (1999).
- [51] A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat- Hamida, L. Louail., *Phys. Scr.* 82, p 025602 (2010).
- [52] M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, *Phys. Rev. B* 81 054115 (2010).
- [54] M. E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford, Clarendon, (1977).
- [55] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y-J. Shan and T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* 82 3540 (1999).
- [56] U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Solid State chem.* 39 351 (1981).
- [9] K. H. Kim, K. H. Yoon and J.S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 1173 (1985).
- [57] J. G. Bednorz and K.A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* 52 2289 (1984).
- [58] K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, *Landolt-Börnstein: New Series, Group III* Springer. 16a 59–64 (1981).
- [59] F.W. Lyttle ; *J. Appl. Phys.* 35 2212–5 (1964) .
- [60] B. Bonello, M. Fischer and A. Zarembowitch, *Ultrasonics*, Vol. 27, p. 343 (1989).
- [61] P. A. Fleury, J. F. Scott and J.M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* 21 16 (1968).
- [62] H. Unoki and T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 546 (1967).
- [63] P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* 21 16 (1968).
- [64] G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev.* 177 858 (1969).
- [65] B. Okai and J. Yoshimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 162 (1975).
- [66] R. Viana, P. Lunckerheimer, J. Hemberger, R. Bohmer and A. Loidl: *Phys.Rev. B*, Vol.50, , p. 60. (1994).
- [67] R. Mizaras and A. Loidl, *Phys. Rev. B* 56 10726–10729 (1997).
- [68] A.R. Benrekia, N. Benkhetto, A. Nassour, M. Driz, M. Sahnoun and S. Lebegue, *Physica B ; Condensed Matter*, 407 2632–2636 (2012).
- [69] S. J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, and M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* Vol. 220, p. 567 (2005).
- [70] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, *J. Phys. Condens.Matter*, Vol. 14, , p. 2717 (2002)
- [71] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, Vol. 46, p.6671 (1992).

- [72] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B, Vol. 43, p. 1993 (1991).
- [73] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B, Vol. 13, P. 5188 (1976).
- [74] B. Bonello, M. Fischer and A. Polian, Acoust. Soc. Am. 86 2257–60 (1989).
- [75] T. Ishidate, S. Sasaki and K. Inoue, High Pressure Res. Vol1 53–65 (1988).
- [76] T. Ishidate and T. Isonuma, Ferroelectrics, vol. 137 pp. 45-52 (1992).
- [77] A. Grzechnik, G.H. Wolf and P.F. McMillan, Journal of Raman Spectroscopy. 28 885-889. (1998).
- [78] M. Fischer, B. Bonello, A. Polian and A. Zarembowitch, J. Phys. Colloques **51** C2-45-C2-48. (1990).
- [79] L. Heureux, A. Polian, M. Fischer and M. Gauthier, Ultrasonics Symposium, IEEE, Vol 1 557- 560.(2000).
- [80] 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: 13th Conf. Int. (Stanford (EUA), 9–14 July 2006) (AIP Conf. Proc. Vol 882) ed B. Hedman and P. Pianetta pp 120–2. (2007).
- [81] K. van Benthem, C. Elsasser, R.H. French, J. Appl. Phys. 90 (12) 6156.(2001).
- [82] S. Piskunov et al. Computational Materials Science 29 165–178 (2004).
- [83] J. Kohanoff, Electronic structure calculations for solids and molecules, Cambridge University Press, (2006).
- [84] S. I. Shablaev, A. M. Danishevskii and V. K. Subashiev Zh. Eksp. Teor. Fiz. 86 2158. (1984).
- [85] E Heifets, E Kotomin and V. A Trepakov, J. Phys.: Condens. Matter 18 4845–4851. (2006).
- [86] A. Saoudi, A. Hachemi, A. Ferhat-Hamida, Y. Medkour, M. Reffas, H. Hachemi, M. Maamache, Solid State Communications 152 1800-1806. (2012).
- [87] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83 14. (2003).
- [88] C. Li, B. R. Wang, H. Wang, X. Lu, Comput. Mater. Sci. 42 614. (2008).
- [89] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B. 405 4079-4085.(2010).

Conclusion générale

Notre travail constitue une contribution à la caractérisation de la pérovskite SrTiO₃. Notre démarche a été guidée par un double objectif. Le premier se résume dans la détermination des différentes propriétés physiques de SrTiO₃. Nous avons commencé par les propriétés structurales en calculant le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite nous nous sommes attaqués aux propriétés électroniques en traçant les schémas de bandes et les densités d'états totales et partielles. Nous avons terminés cette première démarche par l'étude des propriétés optiques.

L'autre objectif, c'est une investigation où nous avons tenté de mettre en valeur l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques, dans les deux phases cubique et tétragonale, dans l'espoir d'apporter notre contribution à la compréhension de cet effet vu que cette connaissance est très utile sur les retombées technologiques. L'outil utilisé pour effectuer cette étude est la méthode du pseudo potentiel ondes planes (PP- PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans les deux approximations LDA et GGA.

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en accord avec les données disponibles dans la littérature. La LDA sous estime le paramètre du réseau par contre elle surestime le module de compressibilité. La GGA surestime le paramètre du réseau et sous estime le module de compressibilité, c'est l'effet ordinaire de ces deux approximations.

La nature du gap fondamental est indirecte pour la phase cubique et directe pour la phase tétragonale. La largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, ceci indique que notre composé devient covalent sous l'effet de la pression.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été obtenues. Les structures des spectres optiques et l'origine de chaque pic ont été identifiées à l'aide de la structure de bandes et la densité d'états (DOS).

Nous avons calculés les différentes constantes optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité. Sous l'effet de la pression, toutes les structures de la partie imaginaire sont décalées vers les hautes énergies. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ présente une augmentation linéaire en fonction de la pression.

Par ce travail nous estimons avoir atteint les deux objectifs que nous nous étions fixés au préalable : caractérisation et détermination des différentes propriétés physiques de la pérovskite SrTiO_3 , et par suite l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques de ce type de matériau.