

# Résumé-Abstract

## Les études théoriques de $\text{PbTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$ sous contraintes mécaniques uniaxiale combinant les calculs de premier principe et la théorie phénoménologique de Landau

### Résumé de la thèse

Dans cette thèse, nous présentons des études théoriques de matériaux pérovskites sous contrainte mécanique uniaxiale en combinant les calculs de premier principe DFT ainsi que la théorie phénoménologique de type Landau. Les pérovskites  $\text{ABO}_3$  forment une classe très importante de matériaux fonctionnels, qui peuvent présenter un large éventail de propriétés (e.g., supraconductivité, magnétisme, ferroélectricité, multiferroïcité, transitions métal-isolant...) grâce aux petites distorsions d'une même structure prototype cubique. Bien que ces composés aient été largement étudiés expérimentalement et théoriquement, il reste encore des questions importantes et non résolues concernant les effets de contraintes uniaxiales. Au cours de ces dernières années, l'ingénierie de contrainte a été décrite comme une approche originale pour ajuster les propriétés ferroélectriques pérovskites  $\text{ABO}_3$ . Alors que les effets de tension épitaxiale-biaxiale et pression la hydrostatique, sont plutôt bien compris dans cette classe de matériaux, très peu est connu en ce qui concerne l'effet des contraintes mécaniques uniaxiales. Notre étude est motivée par ce manque de compréhension actuelle de l'effet de tension et compression uniaxiale, qui a été jusqu'à présent presque totalement négligé. Deux composés prototypes sont étudiés dans le détail:  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Après une introduction générale sur les composés  $\text{ABO}_3$  et les calculs techniques (ab initio et modèle phénoménologique de Landau), nous avons étudié l'effet de contraintes

mécaniques sur ces matériaux dans notre thèse.

PbTiO<sub>3</sub> est un composé ferroélectrique prototypique et également l'un des composants mère de la solution solide Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), qui est le piézoélectrique le plus largement utilisé dans des applications. Pour PbTiO<sub>3</sub>, nous avons montré que indépendamment de la contrainte mécanique uniaxiale appliquée, le système conserve un état fondamental purement ferroélectrique avec la polarisation alignée, soit le long de la direction de la contrainte (en phase  $FE_z$ ) ou bien le long d'un des axes pseudo-cubique, qui lui est perpendiculaire (phase de  $FE_x$ ). Cela contraste avec les cas de contraintes mécaniques isotropes ou bi-axial, pour qui de nouvelles phases combinant des modes ferroélectriques et antiferrodistortives ont déjà été décrites. Sous contrainte uniaxiale, PbTiO<sub>3</sub> passe d'un état fondamental  $FE_x$  sous compression à un état fondamental  $FE_z$  en tension au-delà d'une tension critique  $\eta_{zz}^c \approx +1\%$ . Sous contrainte uniaxiale, PbTiO<sub>3</sub> présente soit un état fondamental  $FE_x$  sous compression ( $\sigma_{zz} < 0$ ) ou un état fondamental de  $FE_z$  sous tension ( $\sigma_{zz} > 0$ ). Cependant, ici, un brusque saut des paramètres structuraux est prévu sous des contraintes de compression et de traction à des valeurs critiques  $\sigma_{zz} \approx +2$  GPa et  $-8$  GPa. Ce comportement semble similaire à celui pré-prédit sous pression isotrope négative et pourrait se révéler utile en pratique pour améliorer la réponse piézoélectrique dans les nano-composants.

Le deuxième composé intéressant est SrTiO<sub>3</sub>. Il a été largement étudié au cours des dernières décennies, en raison de ses propriétés exceptionnelles à basse température. Dans ce travail, nous avons élargi nos précédentes études de PbTiO<sub>3</sub>, en explorant théoriquement les effets de pression sur la perovskite SrTiO<sub>3</sub>, combinant les premiers principes de calculs et un modèle phénoménologique de type Landau. Nous avons discuté de l'évolution des fréquences des phonons de SrTiO<sub>3</sub> des trois cas de contraintes isotrope, uniaxial et tensions biaxiaux en utilisant les calculs de premier principe. Nous confirmons des travaux expérimentaux précédents sur SrTiO<sub>3</sub> que ça soit en contrainte épitaxiée ou sous pression hydrostatique. Enfin, nous avons calculé de diagramme de phase de SrTiO<sub>3</sub> sous contrainte uniaxiale, obtenue à partir de la théorie de Landau que nous avons comparé aux calculs de premier principe.

### *Mots-clés*

Oxydes pérovskites, théorie de la fonctionnelle de la Densité, ferroélectricité, contrainte mécanique, théorie de Landau, transitions de phase structurales, mode ferroélectrique, mode antiferrodistortif.

# Theoretical studies of $\text{PbTiO}_3$ and $\text{SrTiO}_3$ under uniaxial mechanical constraints combining first-principles calculations and phenomenological Landau theory

## Thesis abstract

In the present thesis we present theoretical studies of perovskite compounds under uniaxial mechanical constraints combining first-principles DFT calculations approach and phenomenological Landau theory.  $\text{ABO}_3$  perovskites form a very important class of functional materials that can exhibit a broad range of properties (e.g., superconductivity, magnetism, ferroelectricity, multiferroism, metal-insulator transitions...) within small distortions of the same simple prototype cubic structure. Though these compounds have been extensively studied both experimentally and computationally, there are still unresolved issues regarding the effect of pressure. In recent years, strain engineering has reported to be an original approach to tune the ferroelectric properties of perovskite  $\text{ABO}_3$  compounds. While the effect of epitaxial biaxial strain and hydrostatic strain is rather well understood in this class of materials, very little is yet known regarding the effect of uniaxial mechanical constraints. Our study is motivated by the little existing understanding of the effect of uniaxial strain and stress, that has been up to now almost totally neglected. Two prototype compounds are studied in detail:  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ . After a general introduction on  $\text{ABO}_3$  compounds and calculations techniques (ab initio and phenomenological Landau model), we studied the effect of mechanical constraints in these compounds in our thesis.

$\text{PbTiO}_3$  is a prototypical ferroelectric compound and also one of the parent components of the  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  solid solution (PZT), which is the most widely used piezoelectrics. For  $\text{PbTiO}_3$ , we have shown that irrespectively of the uniaxial mechanical constraint applied, the system keeps a purely ferroelectric ground-state, with the polarization aligned either along the constraint direction ( $FE_z$  phase) or along one of the pseudo-cubic axis perpendicular to it ( $FE_x$  phase). This contrasts with the case of isotropic or biaxial mechanical constraints for which novel phases combining ferroelectric and antiferrodistortive motions have been previously reported. Under uniaxial strain,  $\text{PbTiO}_3$  switches from a  $FE_x$  ground state under compressive strain to  $FE_z$  ground-state under tensile strain, beyond a critical

strain  $\eta_{zz}^c \approx +1\%$ . Under uniaxial stress,  $\text{PbTiO}_3$  exhibits either a  $FE_x$  ground state under compression ( $\sigma_{zz} < 0$ ) or a  $FE_z$  ground state under tension ( $\sigma_{zz} > 0$ ). Here, however, an abrupt jump of the structural parameters is also predicted under both compressive and tensile stresses at critical values  $\sigma_{zz} \approx +2$  GPa and  $-8$  GPa. This behavior appears similar to that predicted under negative isotropic pressure and might reveal practically useful to enhance the piezoelectric response in nanodevices.

The second compound of interest is  $\text{SrTiO}_3$ . It has been widely studied in the past decades due to its unusual properties at low temperature. In this work, we have extended our previous investigations on  $\text{PbTiO}_3$  by exploring theoretically the pressure effects on perovskite  $\text{SrTiO}_3$  combining the first-principles calculations and a phenomenological Landau model. We have discussed the evolution of phonon frequencies of  $\text{SrTiO}_3$  with the three isotropic, uniaxial and biaxial strains using first-principles calculations. We also reproduce the previous work done in  $\text{SrTiO}_3$  with epitaxial strain and hydrostatic strain. Finally, we have calculated the phase diagram of  $\text{SrTiO}_3$  under uniaxial strain, as obtained from Landau theory and discussed how it compares with the first-principles calculations.

### ***Keywords***

Perovskite oxides, Density functional theory, ferroelectricity, strain, stress, Landau theory, structural phase transitions, ferroelectric mode, antiferrodistortive mode.