
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS DE SÉTIF
ALGERIE**

THÈSE

**Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique**

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Physique du solide

Présentée par :

BOUDJEMLINE Abdelbassir

THÈME

**Etude des propriétés des matériaux
dioxydes**

Soutenue le : 04 / 10 / 2012

Devant le jury

Dr D. MAOUCHE, Professeur, Université de Sétif

Président

Dr L. LOUAIL, Professeur, Université de Sétif

Rapporteur

Dr B. BENNACER, Professeur, Université de Guelma

Examineur

Dr M. BOUCENNA, Maître de Conférences A, Université de M'sila

Examineur

À mes parents

À mes sœurs et mes frères

Remerciements

En premier lieu je remercie mon directeur de thèse Pr LOUAIL Layachi de m'avoir proposé ce sujet qui m'a permis d'approfondir mes connaissances, je le remercie aussi pour sa disponibilité, son aide et son soutien.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Pr D. MAOUCHE et le remercier très sincèrement pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Mes grands remerciements vont à Mr le Professeur B. BENNACER (Université de Guelma) et à Mr le Docteur M. BOUCENNA (Université de M'sila) qui ont accepté d'être membres du jury.

ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX
DIOXYDES

Sommaire

	Page
Introduction	01
Chapitre I : Aspect théorique	06
I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	07
I.1.1. Introduction.....	07
I.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	07
I.1.3. L'approximation de Hartree-fock	09
I.1.4. Le théorème de Hohenberg-Kohn.....	10
I.1.5. Formalisme de Kohn Sham.....	13
I.2. Méthode de pseudopotentiel.....	16
Chapitre II : Propriétés et applications de CeO₂ et ThO₂	20
II.1. Le dioxyde de cérium CeO ₂	21
II.1.a- Propriétés de CeO ₂	21
II.1.b- Applications de CeO ₂	21
II.1.c- Aperçu sur des études faites sur les propriétés de CeO ₂	23
II.2. Le dioxyde de Thorium ThO ₂	25
II.2.a- Propriétés de ThO ₂	25
II.2.b- Applications de ThO ₂	26
II.2.c- Aperçu sur des études faites sur les propriétés de ThO ₂	26
Chapitre III: Résultats et discussions	33
III.1.Détails de calcul.....	34
III.2. Propriétés structurales	34
III.2.a. Propriétés structurales de dioxyde de cérium.....	34
III.2.b. Propriétés structurales de dioxyde de Thorium.....	41
III.3. Propriétés élastiques	46
III.3.a. Propriétés élastiques de CeO ₂	46
III.3.b. Propriétés élastiques de ThO ₂	49
III.4. Propriétés électroniques.....	50
III.4.1. Propriétés électroniques de CeO ₂	50
III.4.1.a. Structure de bande de CeO ₂	50
III.4.1.b. Variation de l'énergie de gap de CeO ₂ en fonction de la pression.....	54
III.4.2. Propriétés électroniques de ThO ₂	55

III.4.2.a. Structure de bande de ThO ₂	55
III.4.2.b. Variation de l'énergie de gap de ThO ₂ en fonction de la pression.....	58
III.5. Propriétés optiques	59
III.5.1. Propriétés optiques de CeO ₂	59
III.5.1.a. La fonction diélectrique de CeO ₂	59
III.5.1.b. Indice de réfraction de CeO ₂	62
III.5.1.c. Réflectivité de CeO ₂	63
III.5.1.d. Coefficient d'absorption de CeO ₂	64
III.5.1.e. Fonction de perte d'énergie de CeO ₂	65
III.5.2. Propriétés optiques de ThO ₂	66
III.5.2.a. La fonction diélectrique de ThO ₂	66
III.5.2.b. Indice de réfraction de ThO ₂	68
III.5.2.c. Réflectivité de ThO ₂	69
III.5.2.d. Coefficient d'absorption de ThO ₂	70
III.5.2.e. Fonction de perte d'énergie de ThO ₂	71
III.6. Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'Arséniure de Bore.....	72
III.6.a. Propriétés structurales de BAs	72
III.6.b. Propriétés électroniques de BAs.....	74
III.6.c. Propriétés optiques de BAs.....	79
Conclusion	85

Introduction

Les lanthanides dioxydes [LnO₂] forment une série des matériaux intéressants et largement étudiés. Parmi eux on trouve le dioxyde de cérium CeO₂ qui est un matériau de vastes applications dans l'industrie. Il est largement utilisé dans les catalyseurs d'échappement d'automobiles, en raison de sa capacité d'absorber et dégager de l'oxygène sous conditions oxydantes et réductrices [1,2]. Il possède une bonne épitaxie sur le silicium. Il est également considéré comme un matériau promoteur pour des applications microélectroniques dans l'avenir [3-5].

Le thorium et ses composés ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement depuis la découverte du thorium sous forme de métal en 1828. Parmi ses composés, le dioxyde de thorium ThO₂, qui est un oxyde radioactif utilisé comme combustible dans les réacteurs nucléaires [6]. ThO₂ a également un certain nombre d'applications industrielles en raison de son point de fusion élevé. Il a aussi un intérêt potentiel dans les composants optiques [7]. Ces différentes applications industrielles de CeO₂ et ThO₂ expliquent l'intensive attention actuelle de ces deux oxydes et leurs propriétés surtout dans les conditions normales de la pression où les deux matériaux se cristallisent dans la structure Fluorite (CaF₂). Au contraire, leurs propriétés physiques sous pression sont peu étudiées.

Les études théoriques et expérimentales des matériaux sous pression et la transformation de phase par compression sont devenues très intéressants ces dernières années.

Aujourd'hui, les calculs de mécanique quantique ont atteint un degré capable de reproduire des données expérimentales d'une manière satisfaisante et (ou) d'obtenir des propriétés intéressantes dans les cas où les mesures expérimentales sont absentes. Parmi ces propriétés, les constantes élastiques qui représentent un bon test pour estimer la qualité d'une approche théorique [8]. Les propriétés élastiques d'un solide sont importantes parce qu'elles sont liées aux différentes propriétés fondamentales du matériau à l'état solide comme la

température de Debye [9]. Une structure cristalline donnée ne peut pas exister dans une phase stable ou métastable sauf si ses constantes élastiques obéissent à certaines relations. Ces constantes C_{ij} , déterminent aussi la réponse du cristal à une force extérieure, caractérisée par le module de compressibilité et jouent ainsi un rôle important dans la détermination de la résistance du matériau.

Puisque la largeur de la bande interdite joue un rôle fondamental dans les propriétés électriques et optiques, il est important et nécessaire, afin d'obtenir une meilleure compréhension, d'étudier leur changement sous l'influence des conditions extérieures telles que la pression [10]. Au cours des dernières années, les coefficients de pression de l'énergie de gaps des matériaux ont été largement étudiés en utilisant des techniques différentes.

Les propriétés optiques d'un matériau sont liées à l'interaction de la matière avec le rayonnement électromagnétique, en particulier, la lumière visible. Les Photons incidents sur un matériau peuvent être réfléchies, absorbées ou transmises. L'absorption ou la transmission du photon par un matériau dépend de la largeur de bande entre les bandes de valence et de conduction ainsi que l'énergie du photon. Malgré leur grande importance, peu d'études sur les propriétés optiques de CeO_2 et ThO_2 ont été reportées dans la littérature.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides. Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Mais le développement incessant de l'outil informatique et la capacité des ordinateurs a permis de trouver des résultats qui ont été depuis peu de temps presque impossible de les obtenir.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à un rappel sur le principe de méthode de calcul.

Le Chapitre 2 présente l'état de l'art sur notre sujet. La première partie est consacrée à la présentation des propriétés de CeO_2 et ThO_2 et leurs applications. Nous présentons ensuite certaines études expérimentales et théoriques publiées sur les propriétés physiques de ces deux matériaux.

Les résultats et leurs discussions font l'objet de chapitre 3. Après un bref rappel sur les détails de calculs, nous présentons les résultats théoriques obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des deux matériaux : le dioxyde de Cérium et le dioxyde de Thorium dans les conditions normales ainsi qu'à haute pression.

Références :

- [1] H. Inaba, H. Tagawa, Solid state Ionics 83 (1996) 1-16.
 - [2] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Solid state Ionics 129 (2000) 63-94.
 - [3] C. Sevik, T. Çağın, Phys. Rev. B 80, (2009) 014108.
 - [4] T. Gürel, R. Eryiğit, Phys. Rev. B 74, (2006) 014302.
 - [5] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I.
 - [6] B. T. Wang, H. Shi, W. D. Li, P. Zhang, J. Nucl. Mater. 399 (2010) 181-188.
 - [7] J. C. Boettger, Inter. J. Quantum Chem., Vol 109, (2009) 3564–3569.
 - [8] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou , N. Benkhattouc, D. Rachedc, Ali H. Reshak. Physics Letters A 373 (2009) 2393–2398
 - [9] Y. D. Guo, X. D. Yang, X. B. Li, X. S. Song, X. L. Cheng, Diamond & Related Materials 17 (2008) 1–6.
 - [10] B. Welber, M. Cardona, C.K. Kim, S. Rodriguez, Phys. Rev. B 12 (1975) 5729.
-

Chapitre I : Aspect Théorique

I.1. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.1.1. Introduction :

Le Calcul de l'énergie totale des solides est une tâche difficile compte tenu du fait que les noyaux atomiques et les électrons constituent un problème complexe à plusieurs corps. Par conséquent, plusieurs théories qui traitent ces calculs introduisent l'approximation de Born-Oppenheimer, qui néglige tout simplement le mouvement des noyaux atomiques et les considèrent comme charges ponctuelles à des positions fixes. Cette hypothèse est assez bonne, puisque les électrons sont plus légers que les noyaux et ainsi ils se déplacent beaucoup plus rapidement. On peut alors concentrer sur les électrons, ce qui est aussi un problème délicat, les électrons interagissent avec les noyaux atomiques positifs et les uns avec les autres. La première interaction peut être traitée, alors que la dernière interaction est impossible de la calculer et il faut utiliser d'autres approximations.

Les tentatives pour estimer l'interaction électron-électron dans les solides revient à l'époque du modèle de Thomas-Fermi [1,2] et l'approximation de Hartree. L'évolution de ces idées qui a apporté une révolution dans la description de la structure électronique complexe des solides est connue sous le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et a été créé par Hohenberg et Kohn [3] et développée par de Kohn et Sham [4]. Ainsi il a été possible de calculer l'énergie totale des solides en utilisant la densité d'électrons comme variable clé.

I.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'Hamiltonien d'un système composé de N électrons et K noyaux de charges Z_n est donné par:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{n=1}^K \frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} \\
& + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n,n'=1; n \neq n'}^K \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|R_n - R_{n'}|} \quad (1 - 1)
\end{aligned}$$

Les indices i , n , m et M_n désignent les électrons, les noyaux, la masse de l'électron, et la masse de noyau, respectivement. Les deux premiers termes représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, le troisième terme représente la répulsion coulombienne entre les électrons et le quatrième terme représente l'attraction Coulombienne entre les électrons et les noyaux. Enfin, le dernier terme désigne la répulsion coulombienne entre les noyaux. La fonction d'onde de ce système dépend des positions \mathbf{r} et \mathbf{R} des électrons et des noyaux respectivement. Cet Hamiltonien semble très compliqué. En fait, il s'avère que si le nombre d'électrons et de noyaux n'est pas extrêmement faible, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien même directement sur le plus grand et le plus rapide ordinateur disponible. Par conséquent, des approximations importantes doivent être faites et une première étape consiste de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons. Cette procédure est connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer et sa justification réside dans le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton ou un neutron est d'environ 1836 fois aussi grande que la masse de l'électron), donc il est évident que les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que celui des électrons. En d'autres termes, les noyaux apparaissent immobiles aux électrons. Si les noyaux sont immobiles, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'interaction entre les noyaux devient constante. Nous obtenons alors :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (1 - 2)$$

Avec

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} \quad (1-3)$$

L'énergie totale de système et alors donnée par :

$$E_{Tot} = E_{ele} + E_{noy} \quad (1-4)$$

I.1.3. L'approximation de Hartree-Fock :

Le problème de nombreuses particules est remplacé par le problème à un électron: l'électron se déplace dans un champ potentiel effectif.

L'hamiltonien d'un système de N électrons en présence de K noyaux avec la charge Z est donné par l'équation (1-3). Résoudre l'équation de Schrödinger avec cet Hamiltonien est très difficile. Considérons le cas de N électrons sans interaction. Nous allons chercher une approximation où chaque électron est traité séparément et l'effet de tous les autres électrons est inclus de façon moyenne. Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et prenant v_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^N v_i(r_i) \quad (1-5)$$

L'hamiltonien peut être écrit sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1-6)$$

Avec

$$h(i) = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} + v_i(r_i) \quad (1-7)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien sans interaction sera un produit des fonctions d'onde des électrons :

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (1 - 8)$$

L'énergie totale sera la somme des énergies des électrons :

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_N \quad (1 - 9)$$

Ce produit de fonctions d'onde à un électron (produit de Hartree) ne satisfait pas le principe d'antisymétrie (principe de Pauli). Si on fait intervenir le principe de Pauli on obtient l'équation de Hartree-Fock.

Pour cela, une combinaison convenable de fonctions d'onde des électrons est décrite par un déterminant de Slater :

$$\psi_e(x_1, x_1, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_n) & \Phi_2(x_n) & \dots & \Phi_{N_e}(x_n) \end{vmatrix} \quad (1 - 10)$$

I.1.4. Le théorème de Hohenberg-Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes :

Théorème 1 : Preuve d'existence.

Pour un potentiel extérieur donné v , l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle seule de la densité électronique fondamentale.

La démonstration se fait en considérons l'hamiltonien : $H = T + V + W$, où T représente l'énergie cinétique du système, V l'interaction des électrons avec un potentiel extérieur (y compris le potentiel provenant des noyaux dans le solide) et W l'interaction électron-électron. La solution de cet hamiltonien est la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ de l'état fondamentale de nombreux corps et nous avons :

$$H\Psi = E_0\Psi \quad (1 - 11)$$

L'interaction V est donnée par :

$$V = \int n(r)v(r)d^3r \quad (1 - 12)$$

Où $v(r)$ est le potentiel extérieur. Ce qui suit est la preuve que deux différents potentiels extérieurs $v(r)$ et $v'(r)$ doit donner deux différentes densités électronique. Pour un système avec un potentiel $v'(r)$, nous avons :

$$H'\Psi' = E'_0\Psi' \quad (1 - 13)$$

Du principe variationnel il s'ensuit que :

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (1 - 14)$$

En ajoutant et en soustrayant $v'(r)$ sur le côté droit de l'équation 1-14, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int n'(r)(v(r) - v'(r))d^3r \end{aligned} \quad (1 - 15)$$

La combinaison des expressions dans les équations (1-14) et (1-15) donne :

$$E_0 < E'_0 + \int n'(r)(v(r) - v'(r))d^3r \quad (1 - 16)$$

Un autre raisonnement similaire, en commençant par l'expression :

$$E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \quad (1 - 17)$$

Ce qui donne :

$$E'_0 < E_0 + \int n(r)(v'(r) - v(r))d^3r \quad (1 - 18)$$

On ajoute les équations (1-16) et (1-18) et en supposant que $n'(r) = n(r)$, on obtient :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (1 - 19)$$

Ce qui est clairement erronée, alors $n'(r) \neq n(r)$ et nous concluons que deux différents potentiels $v(r)$ et $v'(r)$ donnent lieu à différentes densités $n(r)$ et $n'(r)$. Par conséquent, la connaissance de la densité électronique $n(r)$ implique qu'il a été calculé à partir d'un hamiltonien avec un potentiel extérieur déterminé $v(r)$. On conclut que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental détermine l'hamiltonien et donc l'énergie, ce qui prouve le théorème 1. On peut donc exprimer une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique correspondant :

$$E[n(r)] = T[n(r)] + V[n(r)] + W[n(r)] \quad (1 - 20)$$

Théorème 02 :

La densité exacte de l'état fondamental minimise la fonctionnelle d'énergie $E[n(r)]$.

Pour démontrer le théorème 2, on commence à partir du théorème 1. Pour un potentiel extérieur donné $v_0(r)$ on écrit :

$$E_{v_0}[n(r)] = \langle \Psi[n(r)] | T + W + V_0 | \Psi[n(r)] \rangle \quad (1 - 21)$$

Où l'indice v_0 indique que c'est la fonctionnelle de l'énergie d'un système avec un potentiel extérieur $v_0(r)$. Comme la densité fondamentale est spécifique de l'hamiltonien, elle est aussi spécifique pour la fonction d'onde d'où la notation $\Psi[n(r)]$. Si la densité électronique fondamentale est indiquée par $n_0(r)$, l'état fondamental peut être exprimé par $\Psi[n_0(r)]$.

On obtient alors par le principe variationnel :

$$\langle \Psi[n_0(r)] | T + W + V_0 | \Psi[n_0(r)] \rangle < \langle \Psi[n(r)] | T + W + V_0 | \Psi[n(r)] \rangle \quad (1 - 22)$$

Qui peut aussi être exprimée par :

$$E_{v_0}[n_0(r)] < E_{v_0}[n(r)] \quad (1 - 23)$$

Alors la densité de l'état fondamental minimise la fonctionnelle d'énergie $E[n(r)]$.

Nous verrons que cette propriété est très importante. L'énergie de l'état fondamental peut être calculée à condition de connaître la forme de la fonctionnelle $E[n]$. En réalité, on peut écrire la fonctionnelle d'énergie de l'état fondamental sous la forme :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (1 - 24)$$

Où $F_{HK}[n] = T[n] + W[n]$

I.1.5. Formalisme de Kohn Sham:

L'idée est d'utiliser un système sans interaction de référence et de chercher un potentiel extérieur V_s tel que le système sans interaction a la même densité à l'état fondamental que celle du système réel en interaction. Kohn-Sham nous offre un parcours de calculs pratiques. Les équations à résoudre auto-cohérente. Le potentiel efficace V_s dépend de la densité électronique. Dans les calculs pratiques, on commence généralement par une densité initiale. Cela donne un potentiel de l'entrée V_s , qui peut être ensuite utilisé pour obtenir une nouvelle densité ce qui donne un nouveau V_s . Les équations sont ensuite résolues à nouveau, et ce processus est répété jusqu'on obtient une densité de sortie suffisamment proche de celle d'entrée. Faisons donc commencer par examiner un système de N électrons sans interaction dans un potentiels extérieur V_s . L'Hamiltonien H_s de ce système est donnée par :

$$H_s = T + V_s \quad (1 - 25)$$

On applique le théorème de Hohenberg-Kohn à ce système, il existe une fonctionnelle d'énergie :

$$E_s[n] = T_s[n] + \int V_s(r)n(r)dr \quad (1 - 26)$$

Nous notons ici que $T_s[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique d'un système de N électrons sans interaction, et par conséquent elle est différente de la fonction $T[n]$ qui fait partie de

$F_{HK}[n]$ dans l'équation (1-24). La densité de l'état fondamental de ce système est facile à obtenir. Elle est tout simplement :

$$n_s(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (1 - 27)$$

On a :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r), \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots, \quad (1 - 28)$$

Et on obtient les N valeurs propres les plus basses ε_i . Mais nous sommes vraiment intéressés par un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , de sorte que la question qu'on tient à répondre est la suivante: peut-on déterminer la forme de V_s (le potentiel extérieur du système sans interaction) pour avoir la même densité à l'état fondamental d'un système en interaction dans le potentiel extérieur V_{ext} ? La méthode utilisée est à résoudre le problème en utilisant le système sans interaction, puis insérer la densité obtenue (qui par construction est la même que pour le système d'interaction) dans une expression approchée de l'énergie totale du système en interaction.

La première étape de ce processus consiste à réécrire la fonctionnelle d'énergie $\varepsilon[n]$ du système en interaction qui a été donnée dans l'équation (1-24), comme :

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + \left\{ T[n] - T_s[n] + W[n] - \frac{e2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \right\} \\ &+ \frac{e2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)V_{ext}(r) dr \\ &= T_s + \frac{e2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)V_{ext}(r) dr + \varepsilon_{xc}[n] \end{aligned} \quad (1 - 29)$$

Ici, nous avons ajouté et soustrait à la fois la fonctionnelle d'énergie cinétique $T_s[n]$ d'un système sans interaction et le terme direct de l'énergie électrostatique. Nous avons ensuite défini la somme des termes entre parenthèses comme la fonctionnelle l'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[n]$. D'après l'équation (1-24), cette fonctionnelle est :

$$\varepsilon_{xc}[n] = F_{HK}[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - T_s[n] \quad (1-30)$$

Selon le théorème Hohenberg-Kohn, la densité n qui minimise la fonctionnelle $\varepsilon[n]$ est la densité de l'état fondamental. Ainsi, en prenant la variation de l'équation (1-29) par rapport à la densité des particules, nous obtenons :

$$\frac{\delta \varepsilon[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + e^2 \iint \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + v_{xc}[n(r)] = 0 \quad (1-31)$$

Où nous avons formellement défini le potentiel d'échange-corrélation comme :

$$v_{xc}[n(r)] = \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (1-32)$$

On peut de même montrer pour le système sans interaction que :

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_s(r) = 0 \quad (1-33)$$

En comparant ce résultat avec l'équation (1-31), nous voyons que ce potentiel effectif $V_s(r)$ doit satisfaire :

$$V_s(r) = V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (1 - 34)$$

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, nous devons déterminer la fonction d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}[n]$. En fait, la forme exacte de la fonctionnelle l'échange-corrélation dont l'existence est démontrée par le théorème de Hohenberg-Kohn n'est pas connue. C'est pourquoi l'appel à une approximation pour $\epsilon_{xc}[n]$ est nécessaire. La plus simple et la plus populaire est l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). Dans cette approximation, un système électronique non homogène est considéré comme localement homogène. Dans un système réel la densité est spatialement inhomogène alors l'introduction d'une correction de $n(r)$ est nécessaire d'où la naissance de l'approximation de gradient généralisé GGA.

I.2. Méthode de pseudopotentiel :

Le concept de pseudopotentiel a été introduit pour les solides par Phillips et Kleinman en 1959 [5, 6], il est aujourd'hui largement utilisée en lien avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée principale de la méthode est basée sur le fait que la fonction d'onde doit avoir des oscillations rapides près du noyau dans le cristal, où l'énergie cinétique d'électrons est grande, tandis que dans la région de valence elle est beaucoup plus lisse. Si nous développons la fonction d'onde dans une base d'ondes planes, un très grand nombre d'entre eux sont nécessaires pour reproduire correctement ces oscillations. D'autre part, nous ne sommes pas particulièrement intéressés par ces oscillations puisque les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les

noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'*approximation de cœur gelé*. Ainsi tous les systèmes peuvent-ils être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

L'idée donc est de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. On remplace le potentiel ionique $V_{\text{él-n}}$ par un pseudopotentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes Ψ_{ps} en lieu des vraies fonctions d'onde et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{cases} V_{\text{ps}}(r) = V_{\text{él-n}}(r) \\ \psi_{\text{ps}}(r) = \psi(r) \end{cases} \text{ Pour } ||r|| > r_c \quad 1-35$$

Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudopotentiels et pseudo fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure I-1.

La « transférabilité » d'un pseudo-potentiel est un élément essentiel à prendre en compte lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements, tout en donnant la meilleure approximation possible du système modélisé. La transférabilité d'un pseudo-potentiel est très influencée par le choix de r_c . Plus r_c est «petit» plus la capacité de transférabilité du pseudo-potentiel sera assuré. Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudopotentiels à norme conservée ont été élaborés.

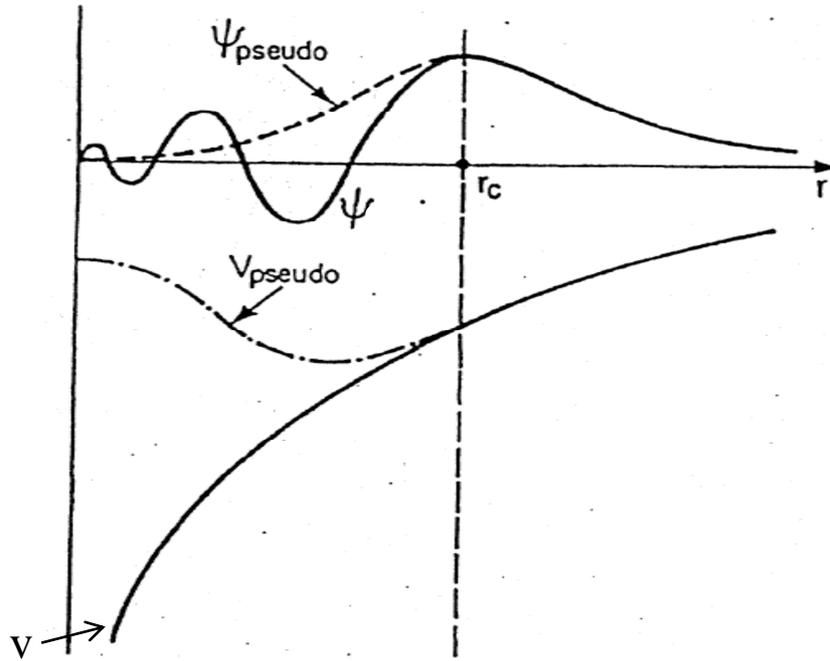


Figure I-1 : Illustration de la pseudo-fonction et le pseudopotentiel.

Références:

- [1] L.H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23:542, 1927.
 - [2] E. Fermi. *Rend. Accad.Naz.Linzei*, 6:602, 1927.
 - [3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
 - [4] W. Kohn and L. Sham. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
 - [5] J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **112**, 685 (1959)
 - [6] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959)
-

Chapitre II

Propriétés et applications de CeO_2 et ThO_2

II.1. Le dioxyde de cérium CeO_2 :

CeO_2 est l'un des oxydes de Cérium Ce qui est un élément de la famille désignée par le nom de terres rares ou lanthanides dont le nombre atomique est compris entre 57 et 71.

II.1.a- Propriétés de CeO_2 :

La cérine (CeO_2) est un matériau de structure fluorite qui ne présente aucun changement cristallographique connue de la température ambiante jusqu'à son point de fusion [1]. Il s'agit d'un solide avec plusieurs propriétés physiques particulières : un désaccord de maille de 0,35% avec le Silicium [2] et une largeur de la bande interdite d'environ 6 eV [3].

La couleur du CeO_2 est sensible à la présence des autres lanthanides, l'ajout d'une petite quantité de 0,02% de Pr donne une couleur jaune brunâtre [4]. Dans le tableau II.1 on présente quelques propriétés de dioxyde de Cérium.

Tableau II.1 : Quelques propriétés chimiques et physiques de la cérine CeO_2 [4].

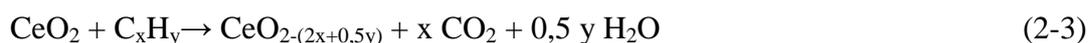
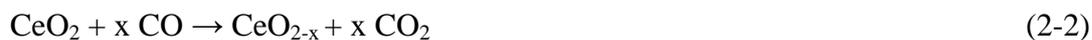
<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire	172,12 g/mol
Température de fusion	2750 °C
Température d'ébullition	3500°C
Masse volumique	7,22 g cm ⁻³
La chaleur spécifique	460 J kg ⁻¹ K ⁻¹

II.1.b- Applications de CeO_2 :

❖ La cérine (CeO_2) est largement étudié pour ses propriétés catalytiques et son utilisation comme électrolyte de pile à combustible [5-7]. Ses applications technologiques reposent sur sa capacité à stocker et relâcher de l'oxygène. Ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène sont la

conséquence de la transformation réversible entre la cérine et la forme la plus réduite de l'oxyde de cérium Ce_2O_3 [8]. Suivant les conditions en oxygène, l'oxyde de cérium va relâcher ou incorporer ce dernier. La transformation de CeO_2 en Ce_2O_3 s'accompagne d'une perte de 25 % des atomes d'oxygènes. Cette propriété par laquelle le dioxyde CeO_2 peut absorber et libérer l'oxygène en fonction de sa concentration est désignée par la capacité de stockage d'oxygène (OSC).

La cérine (CeO_2) a été largement utilisé comme un élément important de catalyseurs automobiles à trois voies (TWC) pour éliminer les gaz polluants d'échappement. Le terme trois voies signifie que l'on traite simultanément : les oxydes d'azote NO_x , le monoxyde de carbone CO et les hydrocarbures imbrûlés C_xH_y . La cérine a la propriété d'accumuler et emmagasiner l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup. Pendant la période déficitaire en oxygène, le CeO_2 peut le libérer ce qui permet la conversion du CO et des hydrocarbures (C_xH_y) selon les équations [9,10]:



❖ Le dioxyde de cérium présente des propriétés intéressantes pour la filtration du rayonnement ultra-violet [11,12]. Lorsqu'une substance absorbant l'ultraviolet est introduite dans le verre, les rayons UV sont arrêtés. l'oxyde de cérium (CeO_2) introduit au cours de la fabrication des verres joue ce rôle. Ce type de verre est utilisé dans la fabrication de la verrerie médicale et les fenêtres de l'aérospatiale.

❖ En raison à d'autres propriétés importantes de dioxyde de Cérium, comme sa bonne épitaxie sur le Silicium, il est également considéré comme un matériau prospectif pour des applications microélectroniques dans l'avenir [13].

II.1.c- Aperçu sur des études faites sur les propriétés de CeO_2 :

Le dioxyde de cérium fait actuellement l'objet d'une recherche très active du fait de ses applications. Des centaines d'articles ont été publiés récemment, chacun d'entre eux ne peut toucher qu'un nombre limité des propriétés de CeO_2 . Les questions fondamentales et les principales caractéristiques de dioxyde de cérium, comme l'occupation de l'orbitale $4f$ ont été étudiées à l'aide d'un certain nombre de techniques expérimentales, comme les spectroscopies d'absorption des rayons X ainsi que les mesures optiques [14,15]. Certains auteurs, ont conclu que l'orbitale $4f$ de Ce dans CeO_2 est essentiellement inoccupée et l'ion Ce est dans l'état tétravalent [3].

Le débat sur les méthodes théoriques adéquates pour étudier le système CeO_2 continue dans la littérature. Gürel et *al* [16] ont réalisé des calculs *ab initio* en traitant les électrons Ce- $4f$ comme des électrons de valence et leurs résultats concernant courbes de dispersion des phonons et le tenseur de permittivité diélectrique ont montré un bon accord avec les données expérimentales disponibles.

Récemment, les propriétés électroniques et optiques de CeO_2 ont été calculées dans le cadre de la méthode FP-LMTO (full-potential linear muffin-tin orbital), en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [17]. Il a été constaté que le paramètre de maille et le module de compressibilité de CeO_2 estimés pour un modèle de bande de valence (traitement des électrons f comme des états de valence) sont bien plus en accord avec l'expérience à ceux calculés pour un modèle d'état de corps (traitement des électrons f comme des états de corps). Le meilleur accord entre la théorie et l'expérience est obtenu à l'aide de la LDA, alors que la GGA prédit un paramètre de réseau un peu plus grand et le module de compressibilité un peu plus petit. La réflectivité du CeO_2 a été mesurée expérimentalement par Marabelli et *al* [14] de 1meV jusqu'à 12 V à 300 K, les constantes diélectrique statique et optiques ont été obtenues aussi, les résultats ont montré que CeO_2 est un isolant.

Yang et al [18] ont étudié les propriétés électroniques de CeO_2 à l'état massif et en couches minces à l'aide de logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation package) et ils ont donné une bonne description des propriétés de CeO_2 . Leurs résultats montrent clairement que CeO_2 est un isolant.

L'effet de la pression sur la structure de CeO_2 a été étudié par la méthode RAMAN en 1988 [19]. Cette étude réalisée par Kourouklis et al a indiqué que la transition de phase induite par la pression se produit à 31 GPa et que leurs spectres à haute pression sont compatibles avec la structure PbCl_2 ($Pnma$). A partir d'une étude HPXRD jusqu'à 70 GPa [20], il a été démontré que la structure fluorite de CeO_2 subit une transformation de phase à 31,5 GPa. Théoriquement, Mehrotra et al [21] ont utilisé la méthode TB-LMTO pour calculer la pression de transition, P_T , ils ont trouvé la valeur 47 GPa, cette valeur paraît un peu supérieure à la valeur expérimentale. Ils l'ont expliqué par la non optimisation du rapport c/a . Ils ont rapporté aussi un calcul détaillé de la structure de bande et la densité d'états de CeO_2 dans les phases cubique et orthorhombique sous pression et les résultats obtenus montrent un bon accord avec l'expérience.

Les propriétés dynamiques et élastiques de CeO_2 ont été étudiées en expérience et en théorie. Les courbes de dispersion des Phonons ont été déterminées à 293 K à partir de diffusion inélastique des neutrons par Clausen et al [22] ; ils ont également mesuré les constantes élastiques de CeO_2 dans les conditions ambiantes et ils ont trouvé les valeurs: $C_{11} = 450$, $C_{12} = 117$ et $C_{44} = 57$ GPa. Nakajima et al [23] ont mesuré les constantes élastiques ainsi que les courbes de dispersion des phonons par la technique de spectroscopie Raman. Kanchana et al [24] ont calculé les propriétés élastiques de la phase fluorite de CeO_2 par la méthode FP-LMTO; les calculs ont été effectués avec l'approximation de densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA); les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Récemment, Gürel et Eryiğit [25] ainsi que

Sevik et Çağın [26] ont étudié les propriétés élastiques de CeO_2 dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de densité.

II.2- Dioxyde de thorium :

ThO_2 est l'un des composés de thorium qui a été découvert en 1828 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius. Le thorium fait partie de la famille des actinides. La structure cristalline de ThO_2 dans les conditions ambiantes est analogue à celle de CeO_2 , c'est la structure fluorite [27].

II.2.a- Propriétés de ThO_2 :

Le dioxyde de Thorium (ThO_2) est un solide diélectrique [28,29], Il est un des meilleurs matériaux réfractaires avec une température de fusion de $3300^\circ C$ [30] et il est utilisé pour sa tenue aux températures élevées. La largeur de sa bande interdite est d'environ 6 eV [31]. Le tableau II.2 résume Quelques propriétés chimiques et physiques de ThO_2 .

Tableau II.2 : Quelques propriétés chimiques et physiques de ThO_2 .

Propriétés	Valeur
Masse molaire	264,0369 g/mol
Température de fusion	3 300 °C
Température d'ébullition	4 400 °C
Masse volumique	9,86 g·cm ⁻³

II.2.b- Applications de ThO_2 :

En plus de son utilisation comme combustible nucléaire, ThO_2 a un intérêt important en optique [28].

- ✓ L'oxyde de thorium est utilisé pour fabriquer du verre avec un indice de réfraction élevé [32].
- ✓ De 1928 à 1955, le dioxyde de thorium fût utilisé en radiologie comme produit de contraste, le Thorotrast.
- ✓ L'une des principales utilisations du ThO_2 était dans les manchons à incandescence [32].
- ✓ Il a un grand intérêt pour l'industrie nucléaire du futur. Par exemple, il est proposé l'utiliser avec des mélanges des oxydes d'uranium et de plutonium comme combustible de pointe [33].

II.2.c- Aperçu sur des études faites sur les propriétés de ThO_2 :

Le dioxyde de Thorium (ThO_2) est un oxyde radioactif qui a attiré un considérable intérêt, ses différentes propriétés ont été largement étudiées en fonction de la pression.

En 1964, Macedo et *al* [34] ont déterminé les constantes élastiques de ThO_2 en mesurant la vitesse du son dans des échantillons monocristallins. Le module de compressibilité obtenu $B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$ est de 193 ± 2 GPa. Des travaux expérimentaux utilisant la technique de diffraction des rayons X (XRD) et des calculs théoriques dans les années 1980 ont donné des valeurs élevées pour le module de compressibilité. Ainsi, Benedict et *al* [35] ont trouvé que $B_0 = 278$ GPa. Plus tard, le même groupe [36] ont rapporté une valeur expérimentale révisée de $B_0 = 262 \pm 4$ GPa avec $B_0' = 6,7 \pm 0,5$; le dernier paramètre étant la dérivé du B par rapport à la pression à $P = 0$ GPa. La valeur de B_0 ci-dessus est en accord avec les calculs théoriques de Kelly et Brooks [37] qui en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ont arrivé à $B_0 = 290$ GPa. Pour résoudre l'équation de

Schrödinger, ces auteurs ont utilisé la méthode (LMTO). Harding et *al* [38], en utilisant l'approximation relativiste de Dirac-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité ont trouvé $B_0 = 175$ GPa. Des calculs récents de Li et *al* [39], en utilisant la méthode (FP-LMTO) combinée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), ont donné les valeurs $B_0 = 221$ GPa et $B_0' = 3,2$. En utilisant la diffusion inélastique des neutrons, Clausen et *al* [22] ont mesuré Les courbes de dispersion des phonons de ThO_2 à 293 K, les auteurs ont déterminé aussi ses constantes élastiques et ses constantes diélectriques.

Récemment, une série des études expérimentales sur la transition de phase de ThO_2 induite par la pression ont été rapportées dans la littérature [40-42]. En utilisant la méthode de diffraction des rayons X, Dancausse et *al* [42] ont rapporté qu'à 40 GPa, ThO_2 subit une transition de phase vers la structure orthorhombique ($PbCl_2$) dont le groupe d'espace est $Pnma$. Plus tard, grâce à une technique de mesure expérimentale améliorée, Idiri et *al* [40] ont observé que cette transition de phase commence vraiment vers 30 GPa et que les deux phases coexistent dans une large gamme de pression (près de 20 GPa). Jayaraman et *al* [41], dans une autre étude par spectroscopie Raman ont suggéré que ThO_2 commence à se transformer vers la structure cotunnite autour de 30 GPa. Dans un travail de recherche présenté dernièrement par Boettger [43], l'équation d'état (EOS) et la stabilité structurale de ThO_2 ont été étudiés pour des pressions allant jusqu'à 50 GPa à l'aide de la technique (LCGTO-FF). Mais les paramètres de maille obtenus pour la phase cotunnite diffèrent des valeurs expérimentales rapportées dans la littérature. Tandis que la pression de transition de phase obtenue (27,5 GPa) est en accord raisonnable avec la valeur mesurée de 33 GPa [40] compte tenu de la probabilité de métastabilité forte de cet oxyde.

Contrairement au CeO_2 , un petit nombre de calculs des différentes propriétés de ThO_2 ont été publiées. Terki et *al* [44] ont étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques de ThO_2 en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la

fonctionnelle de la densité implantée dans le Code WIEN2k, les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les valeurs calculés des paramètres de réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, même observation pour les constantes élastique calculées. Dans un travail de Shein et *al* [33], la méthode ab initio FLAPW-GGA a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de ThO_2 . Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de $SrThO_3$ et $SrZrO_3$. Les auteurs ont utilisé l'approximation Voigt-Reuss-Hill pour estimer les principaux paramètres élastiques (module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young, coefficient de Poisson).

Une étude systématique du premier principe a été effectuée par Sevik et *al* [26] pour calculer le module de compressibilité, les constantes élastiques, les courbes de dispersion des phonons et les structures électroniques de ThO_2 , en utilisant l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisée GGA et les approches $LDA+U$ et $GGA+U$. Afin d'obtenir des résultats précis pour ce système, ils ont optimisé le paramètre U et les résultats les plus intéressants sont obtenus pour $U_{eff} = 5,0$ eV. Les résultats des propriétés structurelles, mécaniques et électroniques sont consistants avec les données expérimentales. On note que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu par $LDA+U$.

En 2010, Wang et *al* [28] ont publié une étude qui couvre plusieurs propriétés de dioxyde de thorium telles que les propriétés mécaniques, la structure électronique et les courbe de dispersion des phonons à l'état fondamental ainsi que le comportement de la structure jusqu'à 240 GPa à l'aide du logiciel VASP. Les constantes élastiques calculées indiquent que la structure fluorite de l'état fondamental et la structure cotunnite à haute pression sont mécaniquement stables. Le module de compressibilité, le module de cisaillement et le module de Young de la phase cotunnite sont tous inférieurs d'environ 25 %

au maximum par rapport à ceux de la phase fluorite de ThO_2 . La structure électronique a été analysée. La transition structurale de la phase fluorite vers la phase cotunnite a été obtenue à la pression de 26,5 GPa.

Références:

- [1] J. Li, T. Ikegami, T. Mori, *Acta Mater.* 52 (2004) 2221–2228.
- [2] Inoue T, Nakata Y, Shida S et Kato K, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25(4), 1128–1132 (2007)
- [3] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53, (1984) 202–205.
- [4] M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [5] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285–298.
- [6] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid state Ionics* 83 (1996) 1–16.
- [7] M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas, *Nature (London)* 414, (2001) 332.
- [8] Skorodumova N V, Simak S I, Lundqvist B I, Abrikosov I A et Johansson B, *Physical Review Letters*, 89(16), 166601 (2002)
- [9] M. Ozawa, *Journal of Alloys and Compounds* 275–277 (1998) 886 - 890.
- [10] J.M. Rodriguez-Izquierdo, S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Journal of Alloys and Compounds* 250(1997) 449 - 454.
- [11] S. Tnnekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318–1321.
- [12] S. Tnnekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3654–3656.
- [13] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno, *Thin Solid Film.* 486 (2005) 136.
- [14] F. Marabelli, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1238.
- [15] A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 3992.
- [16] T. Gürel and R. Eryiğit, *Phys. Rev. B* 74, 014302 (2006).
- [17] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 64, (2001) 115108.
-

- [18] Z. Yang, T.K. Woo, M. Baudin, K. Hermansson, J. Chem. Phys. 120 (2004) 7741.
- [19] G.A. Kourouklis, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, Phys. Rev. B 37, (1988) 4250-4253.
- [20] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, Phys. Rev. B 38, (1988) 7755-7758.
- [21] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, Solid State Commun. 140 (2006) 313-317
- [22] K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, P. G. Schnabel, M. T. Hutchings, A. Magerl, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 83, (1987) 1109.
- [23] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, Phys. Rev. B **50**, 13297 (1994).
- [24] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 9615-9624.
- [25] T. Gurel, R. Eryig˘it, Phys. Rev. B 74 (2006) 014302.
- [26] C. Sevik, T. ađın, Phys. Rev. B 80, (2009) 014108.
- [27] W. H. Zachariasen, Phys. Rev. 73, (1948) 1104-1105.
- [28] B. T. Wang, H. Shi, W. D. Li, P. Zhang, J. Nucl. Mater. 399 (2010) 181-188.
- [29] J. S. Olsen, L. Gerward, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, J. Alloy. Compd. 381 (2004) 37-40.
- [30] G. Dutta, U. V. Waghmare, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205414
- [31] A.A. Sviridova, N.V. Suikovskaya, Opt. Spectrosk. 22 (1965) 940.
- [32] Patnaik, Pradyot (2003). *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*. McGraw-Hill, p. 931. ISBN 0070494398.
- [33] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, J. Nucl. Mater. 361 (2007) 69-77.
- [34] P.M. Macedo, W. Capps, J.B. Watchman, J. Am. Ceram.Soc. 47 (1964) 651.

- [35] U. Benedict, C. Dufour, J.C. Spirlet, J.S. Olsen, L. Gerward, Proceedings of the 13th Journées des Actinides, Eilat, Israel, 1983.
- [36] J. P. Dancausse, E. Gering, S. Heathman, U. Benedict, High Pressure Res. 2 (1990) 381.
- [37] P.J. Kelly, M.S.S. Brooks, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 83 (1987) 1189.
- [38] J.H. Harding, P.J.D. Lindan, N.C. Pyper, J. Phys. C 6 (1994) 6485.
- [39] S. Li, R. Ahuja, B. Johansson, High Pressure Res. 22 (2002) 471.
- [40] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, Phys. Rev. B 70 (2004) 014113.
- [41] A. Jayaraman, G.A. Kourouklis, L.G. Van Uitert, Pramana 30 (1988) 225.
- [42] J.P. Dancausse, E. Gering, S. Heathman, U. Benedict, High Pressure Res. 2 (1990) 381.
- [43] J.C. Boettger, Int. J. Quantum. Chem. 109 (2009) 3564.
- [44] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, Comp. Mater. Sci. 33 (2005) 44–52.
-

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul :

Nos calculs ont été effectués au moyen du code CASTEP [1]. C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes en association avec la technique de pseudo potentiel. Les interactions d'échange-corrélation ont été prises en compte en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le système de Perdew et Wang 91 (PW91) [2]. Le pseudo potentiel à norme conservée [3] a été utilisé avec les configurations: $2s^2 2p^4$ pour l'Oxygène, $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ pour le cérium et $6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$ pour le thorium. L'énergie de coupure est de 990 eV pour les deux matériaux. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [4], nous avons utilisé $8 \times 8 \times 8$ K-points pour la structure cubique et $4 \times 7 \times 4$ K-points pour la structure orthorhombique.

III.2. Propriétés structurales :

III.2.a. Propriétés structurales de dioxyde de cérium :

CeO_2 se cristallise dans les conditions normales, dans la structure fluorite (CaF_2) dont le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ [5]. Cette structure peut être assimilée à deux sous-réseaux : les atomes Ce forment un sous-réseau cubique à faces centrées et les atomes O forment un sous-réseau cubique simple (figure III-1). La maille cubique de CeO_2 comporte quatre unités formulaires (4 atomes de Cérium et 8 atomes d'oxygène), chaque atome de cérium est entouré de huit atomes d'oxygène O dans un arrangement cubique, et chaque atome O est entouré de quatre atomes de cérium Ce dans un arrangement tétraédrique.

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale. Cela se fait en effectuant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille sont ajustés de telle sorte que l'énergie totale de la structure est réduite au minimum. L'optimisation par CASTEP est basée sur la réduction des forces et des stress

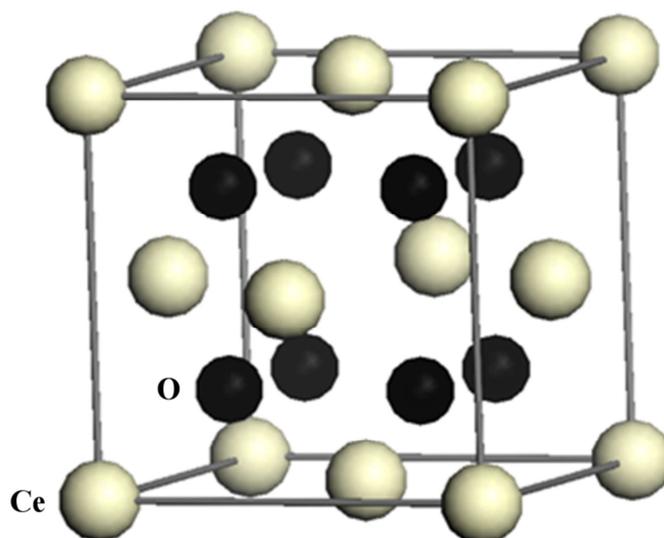


Fig. III.1- Maille conventionnelle de la phase Fluorite de CeO₂.

calculées jusqu'à ce qu'ils deviennent plus petites que les conditions de convergence déterminés. Pour CeO₂, L'énergie est minimale pour $a_0 = 5.423 \text{ \AA}$, qui sera dans toute la suite l'état de référence pour lequel la déformation est nulle. Cette valeur de paramètre de maille est en excellent agrément avec la valeur expérimentale $a_0 = 5.411 \text{ \AA}$ [6,7].

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression $B' = dB / dP$ sont évalués par l'ajustement de l'équation d'état $P(V)$ (l'indice 0 indique que B_0 et B'_0 doivent être pris au volume d'équilibre V_0). La méthodologie est très similaire à l'expérience, la pression extérieure est fixée en utilisant l'onglet *Minimiser* sur la boîte de dialogue *optimisation de la géométrie*, le volume de la cellule est calculé à cette pression. Une expression analytique est choisie pour décrire l'EOS. La forme la plus utilisée de l'EOS est [8]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \dots \dots \text{III .1}$$

Dans le tableau III.1, nos résultats d'optimisation de la structure fluorite de CeO_2 sont résumés et comparés avec certaines données expérimentales disponibles et avec d'autres calculs publiés récemment. Les paramètres B_0 et B_0' sont en général en bon accord avec l'expérience.

Tableau III.1 : Paramètre de maille à l'équilibre (en Å), module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' en comparaison avec les données expérimentales disponibles et avec d'autres calculs théoriques pour la phase fluorite de CeO_2 .

Structure Cubique (fluorite)			
Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i> (NO.225)		
	Ce travail	Exp	Autres calculs
CeO_2			
Paramètre de maille (Å)	$a_0=5.423$	$5.411^{a,b}$, 5.406^c	5.41^d , 5.48^e 5.366^f , 5.39^g
B_0	192.7	220^b , 230^c , 236^a	210.1^f , 184^h 201^g , 187^e
B_0'	4.94	$4.4^{b,a}$, 4.0^c	4.4^f , 4.2^h

^a Ref. [6].

^b Ref. [7].

^c Ref. [9].

^d Ref. [10].

^e Ref. [11].

^f Ref. [12].

^g Ref. [13].

^h Ref. [14].

À partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure de CeO_2 est plus appropriée que la structure fluorite.

Le composé CeO₂ se transforme sous l'effet de la pression hydrostatique vers la structure cotunnite. La valeur de la pression de transition structurale peut être prédite en cherchant la pression où les enthalpies des deux phases deviennent égales :

$$H = E + PV \quad \dots\dots\dots III.2$$

Pour calculer l'enthalpie des deux phases en fonction de la pression, il faut au début optimiser la structure cotunnite CeO₂ à pression nulle, la méthode habituelle est de prendre les données expérimentales : les paramètres de maille et les coordonnées des différents atomes qui servent à construire la maille qui sera optimisée par le code CASTEP. Malheureusement dans notre cas les positions des atomes sont inconnues et aucune valeur expérimentale ni théorique est disponible. Pour résoudre ce problème nous avons commencé par l'optimisation de la structure cotunnite de ThO₂ dont on connaît les coordonnées des atomes de Th et O, ces coordonnées ont été déterminées par Idiri et *al* à $p = 37$ GPa [15]. Ce calcul nous a permis de déterminer les positions des atomes de Thorium et de l'oxygène à pression nulle, ces mêmes valeurs qu'on utilise pour construire la maille initiale de CeO₂, bien sûr avec les paramètres de maille de CeO₂ mesurés expérimentalement par Gerward et *al* [6].

La minimisation de l'énergie a permis d'obtenir la maille de référence à pression égale à zéro (Voir la figure III.2). Les paramètres de maille calculés sont $a = 5,962$ Å, $b = 3,679$ Å et $c = 6,903$ Å. Les atomes de cérium et d'oxygène occupent les positions dont les coordonnées sont:

Ce (0,2458; 0,25; 0,0921) , O (0,1359; 0,25; 0,4203), O (0,4876; 0,75; 0,3476).

Le module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' sont évalués par l'ajustement de l'équation d'état $P(V)$ [8], les résultats obtenus sont regroupés avec d'autres données expérimentales et théoriques dans le tableau III.2.

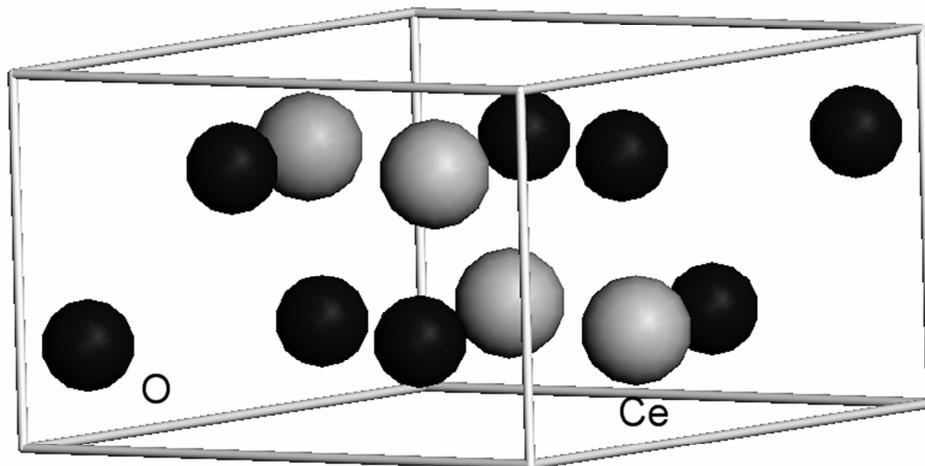


Fig. III.2- Maille conventionnelle de la phase cotunnite de CeO_2 .

Tableau III.2: Paramètres de maille à l'équilibre (en Å), module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' en comparaison avec les données expérimentales disponibles et avec d'autres calculs théoriques pour la phase cotunnite de CeO_2 . (Les Paramètres de maille mesurées [9] sont à $p = 70 \text{ GPa}$)

structure Orthorhombique (cotunnite)			
Groupe d'espace	$Pnma(\text{NO.62})$		
Paramètres de maille (Å)	Ce travail	Exp [9]	Autre calcul [10]
	$a_0 = 5.962$	$a = 5.457$	-
	$b_0 = 3.679$	$b = 3.427$	-
	$c_0 = 6.903$	$c = 6.521$	-
B_0	142.8	304	302
B_0'	6.79	4 (fixed)	-

La variation de la différence d'enthalpie $H_{Pnma} - H_{Fm-3m}$ en fonction de la pression est présentée sur la figure III.3 qui montre aussi la valeur de la pression critique lors du passage de la phase fluorite vers la phase cotunnite. Cette valeur est 28.9 GPa (Tableau III.3). Le changement de phase est accompagné par une réduction de volume de 141,5 à 132,1 Å³. On note qu'on a obtenu un résultat plus proche à l'expérience en comparaison avec d'autres résultats théoriques.

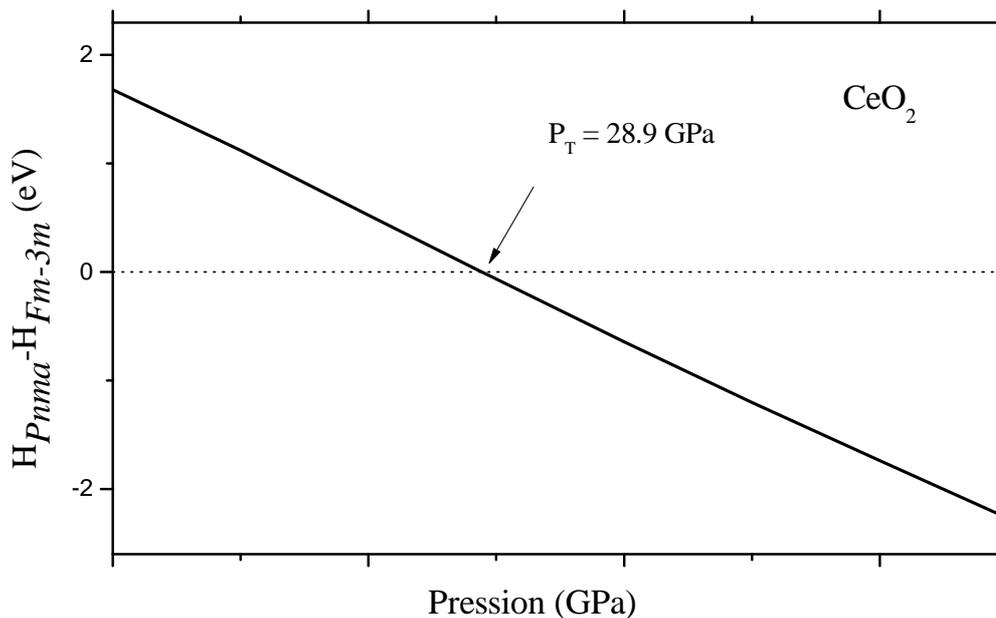


Fig. III.3. Variation de la différence de l'enthalpie $H_{Pnma} - H_{Fm-3m}$ en fonction de la pression.

Tableau III.3: Pression de transition de phase P_T de CeO_2 en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	P_T (GPa)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculs
CeO_2	28.9	31 ^{a,b} , 31.5 ^c	47 ^d

- ^a Ref. [5].
^b Ref. [6].
^c Ref. [9].
^d Ref. [10].

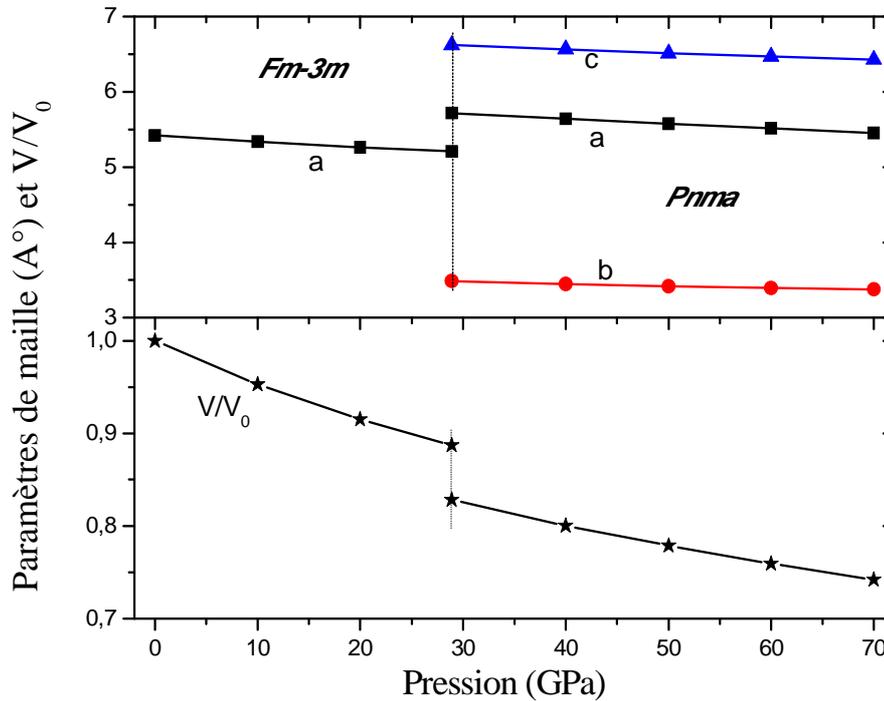


Fig. III.4-Variation des paramètres de maille et V/V_0 en fonction de la pression

La figure III.4 montre la variation des paramètres de maille et le volume relatif en fonction de la pression. Les résultats obtenus du volume relatif sont consistants avec les mesures expérimentales pour les deux phases. Nos résultats donnent une réduction de volume lors de la transition de phase de 6,6 %. Cette valeur est très proche des données expérimentales (7,5 %) [9] avec une légère sous-estimation, qui est due probablement à l'exactitude de la GGA.

La phase fluorite est caractérisé par un seule paramètre a qui diminue linéairement en fonction de la pression dans la gamme de pression 0-28.9 GPa, par un fit on obtient : $da/dp = -0,04 \text{ \AA/GPa}$. On note qu'au contraire à la phase cubique, la phase orthorhombique a deux autres degrés de liberté internes qui doivent être totalement relaxés pour obtenir le minimum d'énergie. Ainsi, nous avons calculé et tracé dans la même figure III.4, la dépendance de la pression des trois paramètres de réseau pour cette phase. L'évolution des paramètres de maille

dans la gamme de pression considérée est cohérente avec l'observation expérimentale [6]. Dans cette région de pression, on peut voir que les réponses des trois paramètres de maille par rapport à la compression sont anisotropes où la compression de l'axe a est plus rapide en comparaison avec c et b .

III.2.b. Propriétés structurales de dioxyde de Thorium :

Structure :

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, le dioxyde de thorium se cristallise sous une forme de structure cubique (Fluorite) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [16]. Comme nous indique la figure III.5. La maille conventionnelle de ThO_2 comporte quatre unités (quatre atomes de Thorium et huit atomes d'Oxygène), les atomes ayant les positions suivantes : Th (0, 0, 0) et O (0.25, 0.25, 0.25).

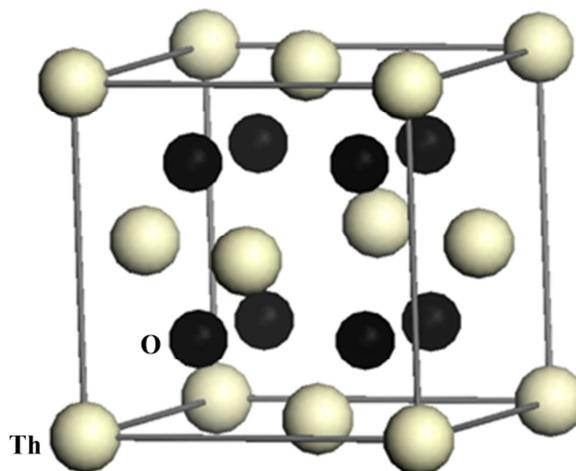


Fig. III.5- Maille conventionnelle de la phase Fluorite de ThO_2 .

La minimisation de l'énergie pour ThO_2 a été obtenue avec un paramètre de maille $a_0 = 5.58 \text{ \AA}$. Le paramètre de maille obtenue est en accord à 0.3 % près avec le résultat expérimental $a = 5.6 \text{ \AA}$ [15].

Nous avons calculé aussi le module de rigidité B_0 (198.2 GPa) ainsi que sa dérivée B_0' (4,91) en ajustant l'équation (III.1). Nos résultats sont comparés avec d'autres calculs

théoriques dans le tableau (III.4). Le travail expérimental d'Idiri *et al* [15] donne une valeur de 198 GPa pour B_0 et une valeur égale à 4,6 pour B_0' . Les travaux d'Olsen *et al* [16] indique une valeur de 195 GPa pour le module de rigidité.

Tableau III.4. Paramètres de maille à l'équilibre (en Å), module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' en comparaison avec les données expérimentales disponibles et avec d'autres calculs théoriques pour la phase cubique de ThO_2 .

structure Cubique (fluorite-type)			
Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i> (NO.225)		
	Ce travail	Exp	Autres calculs
ThO₂			
Paramètre de maille (Å)	$a_0 = 5.580$	5.600 ^a , 5.598 ^b	5.62 ^c , 5.61 ^{d,e} , 5.60 ^f , 5.535 ^g
B_0	198.2	198 ^a , 195 ^b	191 ^c , 184.5 ^h , 220.8 ⁱ , 189.22 ^d
B_0'	4.91	4.6 ^a , 5.4 ^b	4.5 ^c , 3.2 ⁱ , 4.06 ^d , 4.49 ^h

^a Ref. [15].

^b Ref. [16].

^c Ref. [17].

^d Ref. [18].

^e Ref. [14].

^f Ref. [19].

^g Ref. [20].

^h Ref. [21].

ⁱ Ref. [22].

Comme d'autres composés qui ont une structure de type fluorite, le thorium dioxyde se transforme en structure cotunnite avec le groupe d'espace Pnma à haute pression [16]. La

suggestion de la possibilité de transformation structurale de ThO_2 induite par la pression a été rapportée par Jayaraman et *al* avant environ 24 ans [23], ils ont constaté qu'à température ambiante, la phase cotunnite de ThO_2 apparaît à 30 GPa.

Afin de déterminer la pression de transition, nous avons calculé l'enthalpie pour les deux phases en fonction de la pression. Pour arriver à ce but nous avons premièrement optimisé la structure cotunnite de ThO_2 à 0 GPa. Les paramètres de maille calculés sont $a = 6,12$; $b = 3,74$ et $c = 7,10$ Å, les positions des atomes de thorium et de l'oxygène ont été déterminées aussi : Th (0,247; 0,25; 0,098) ; O (0,137; 0,25; 0,422) , O (0,487; 0,75; 0,345), voir la figure III.6. Les paramètres de maille calculés sont consistants avec ceux calculés par Wang et *al* [17]. Le module de rigidité ainsi que sa dérivée ont été calculés à l'aide d'un fit sur les valeurs de pression en fonction de volume en utilisant l'équation (III.1). Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres de maille à l'équilibre (en Å), module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' en comparaison avec les données expérimentales disponibles et avec d'autres calculs théoriques pour la phase orthorhombique de ThO_2 . (Les Paramètres de maille mesurées [15] sont à $p = 36$ GPa)

structure Orthorhombique (cotunnite-type)			
Groupe d'espace	$Pnma(\text{NO.62})$		
ThO_2	Ce travail	Exp	Autres calculs
Paramètres de maille (Å)	$a_0 = 6.122$ $b_0 = 3.749$ $c_0 = 7.107$	$a = 5.898^a$ $b = 3.600^a$ $c = 6.862^a$	$a_0 = 6.174^b$ $b_0 = 3.776^b$ $c_0 = 7.161^b$
B_0	163.2	-	148^b , 206.8^c
B_0'	6.19	-	7.8^b , 4.94^c

^a Ref. [15].

^b Ref. [17].

^c Ref. [21],

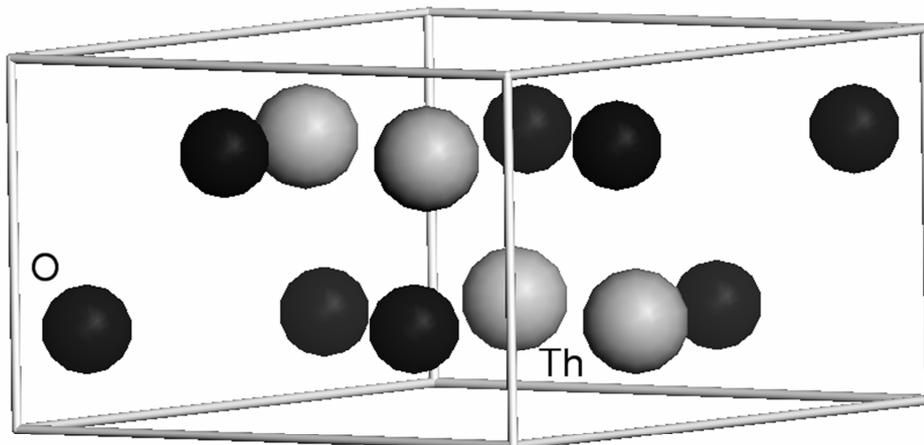


Fig. III.6- Maille conventionnelle de la phase cotunnite de ThO_2 .

La pression de transformation de la structure $Fm\bar{3}m$ à la structure $Pnma$ est obtenue à l'intersection entre les courbes d'enthalpie correspondantes. La transition structurale de ThO_2 de la phase fluorite vers la phase cotunnite est montrée sur la figure III.7 où on peut observer que la pression de transition est de l'ordre de 29.8 GPa. Cette valeur est en excellent accord avec le résultat expérimental mesuré par Jayaraman et *al* [23] qui a trouvé $P_T = 30$ GPa, voir le tableau III.6.

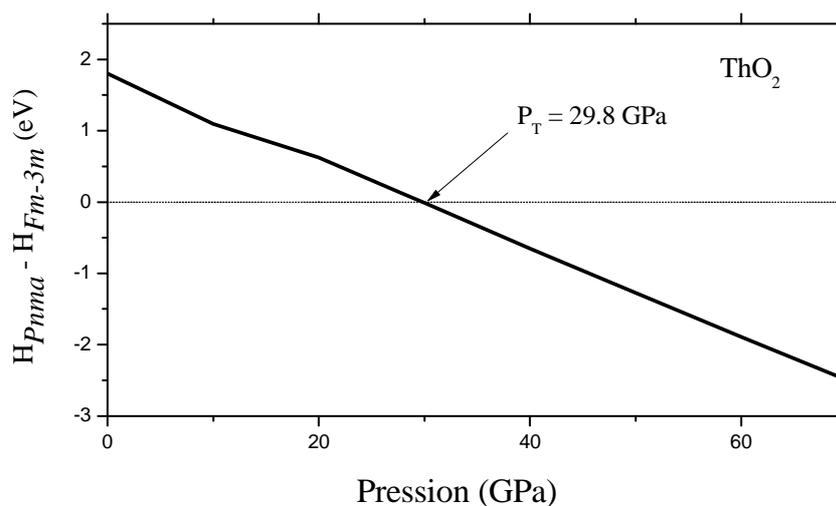


Fig. III.7 - Variation de la différence de l'enthalpie $H_{Pnma} - H_{Fm-3m}$ en fonction de la pression pour ThO_2

Tableau III.6: Pression de transition de phase P_T de ThO_2 en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	P_T (GPa)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculs
ThO_2	29.8	30 ^a , 33 ^b	26.5 ^c , 27.5 ^d , 22 ^e

^a Ref. [23].

^b Ref. [15].

^c Ref. [17].

^d Ref. [21].

^e Ref. [22].

Le comportement des paramètres de réseau sous l'effet de la pression pour les deux phases cubique et orthorhombique est montré par la figure III.8. La dépendance à la pression du paramètre de réseau (a) pour la phase $Fm\bar{3}m$ est linéaire. Les paramètres de réseau de la phase $Pnma$ montrent une dépendance quadratique dans la gamme des pressions 29.8-70 GPa.

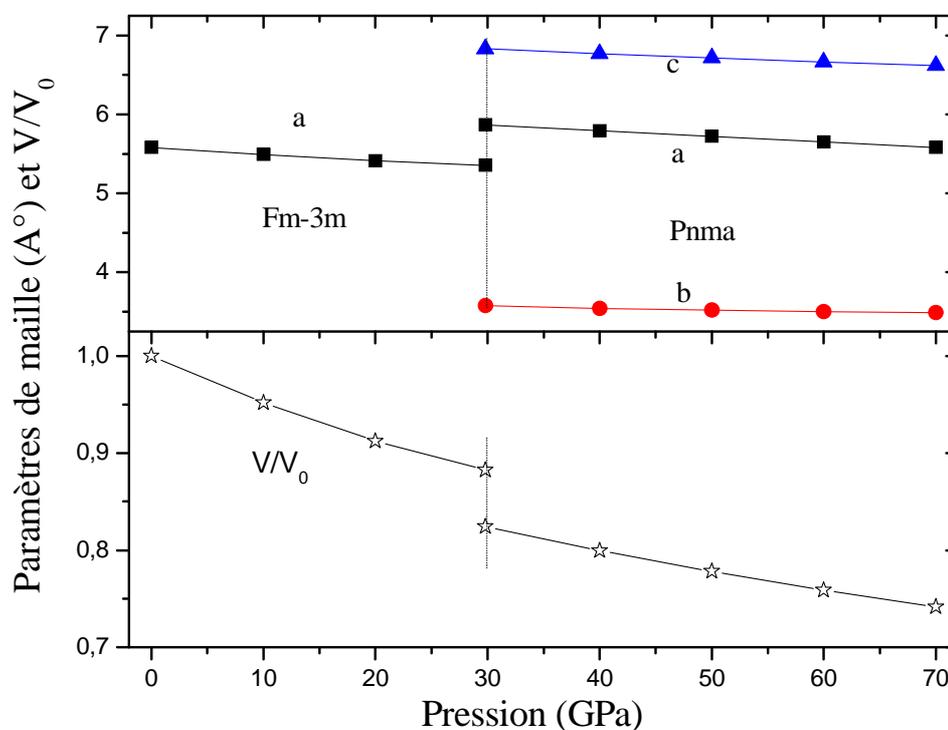


Fig. III. 8 -Variation des paramètres de maille et V/V_0 en fonction de la pression

III.3. Propriétés élastiques :

III.3.a. Propriétés élastiques de CeO₂ :

Les constantes élastiques de CeO₂ calculées dans les conditions normales pour la structure fluorite et à la pression de transition structurale $P_T = 28.9$ GPa pour la phase cotunnite sont présentées dans les tableaux III-7 et III-8. À titre de comparaison, les mesures expérimentales disponibles et d'autres résultats théoriques sont également présentés. Dans le cas des cristaux cubiques, il y a seulement trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . On peut noter que nos valeurs calculées de C_{11} , C_{12} et C_{44} sont légèrement inférieures à celles mesurées expérimentalement [24] avec des écarts de 12,1 ; 2,9 et 11,2%, respectivement. Pour les cristaux orthorhombiques, le comportement élastique est spécifié par 9 constantes élastiques indépendantes. À notre connaissance, aucune étude expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les modules de rigidité calculés à partir des constantes élastiques sont également listés dans les mêmes tableaux. Pour les deux phases, les modules de rigidité évalués à partir de l'équation de Birch-Murnaghan [8] et à partir des constantes élastiques sont presque les mêmes.

Tableau III.7: Les constantes élastiques de CeO₂ dans la phase cubique à $P = 0$ GPa

	CeO ₂		
	Ce travail	Exp	Autres calculs
Cubique (0 GPa)			
C_{11}	354.3	403 ^a 450 ^b	386 ^c , 390 ^d 399.5 ^e
C_{12}	101.9	105 ^a 117 ^b	124 ^c , 130 ^d 127.5 ^e
C_{44}	53.2	60 ^a 57 ^b	73 ^c , 82 ^d 63.5 ^e
$B=(C_{11}+2C_{12})/2$	186	204 ^a 228 ^b	211 ^c , 216 ^d 218 ^e

^a Ref. [24].^b Ref. [25].^c Ref. [12].^d Ref. [19].^e Ref. [14].**Tableau III.8:** Les constantes élastiques de CeO_2 dans la phase orthorhombique à $P_T = 28,9 \text{ GPa}$

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}
429.9	424.0	451	74.4	101.2
C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	B
117.5	207.8	225.2	258	297.8

La variation des constantes élastiques et le module de rigidité de CeO_2 en fonction de la pression dans la gamme de 0-70 GPa est représentée sur la Figure III.9. On remarque que toutes les constantes élastiques de CeO_2 pour les deux phases augmentent avec l'augmentation de la pression. Sur toutes les courbes, on observe une dépendance linéaire avec la pression à l'exception de C_{11} dans la phase $Pnma$, dans ce cas-là C_{11} varie quadratiquement avec la pression. Il est intéressant de noter que dans la phase fluorite-type, les valeurs de C_{11} et C_{12} augmentent largement sous l'effet de la pression en comparaison avec C_{44} de zéro GPa jusqu'à la pression de transition de phase. Dans la phase cotunnite, les constantes C_{44} , C_{55} et C_{66} sont moins sensibles à la pression en comparaison avec les autres constantes élastiques. Un fait remarquable concernant la Figure III.9 est que le module de rigidité montre une continuité à la pression de transition de phase.

Les critères de stabilité sous pression sont satisfaits pour chacune des deux phases, en phase cubique ces critères sont donnés par [26]:

$$(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{III.2})$$

Toutes les constantes élastiques calculées dans la gamme des pressions 0-28.9 GPa satisfont ces conditions.

Les cristaux orthorhombiques doit être stable dans le rang des pressions 28.9-70 GPa car les constantes élastiques calculées aboutissent aux conditions [27]:

$$\hat{C}_{11} > 0, \hat{C}_{22} > 0, \hat{C}_{33} > 0, \hat{C}_{44} > 0, \hat{C}_{55} > 0, \hat{C}_{66} > 0$$

$$[\hat{C}_{11} + \hat{C}_{22} + \hat{C}_{33} + 2(\hat{C}_{12} + \hat{C}_{13} + \hat{C}_{23})] > 0$$

$$(\hat{C}_{11} + \hat{C}_{22} - 2\hat{C}_{12}) > 0, (\hat{C}_{11} + \hat{C}_{33} - 2\hat{C}_{13}) > 0, \quad (\text{III.3})$$

$$(\hat{C}_{22} + \hat{C}_{33} - 2\hat{C}_{23}) > 0,$$

avec $\hat{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$, $\alpha = 1, 2, \dots, 6$, $\hat{C}_{12} = C_{12} + P$, $\hat{C}_{13} = C_{13} + P$ et $\hat{C}_{23} = C_{23} + P$.

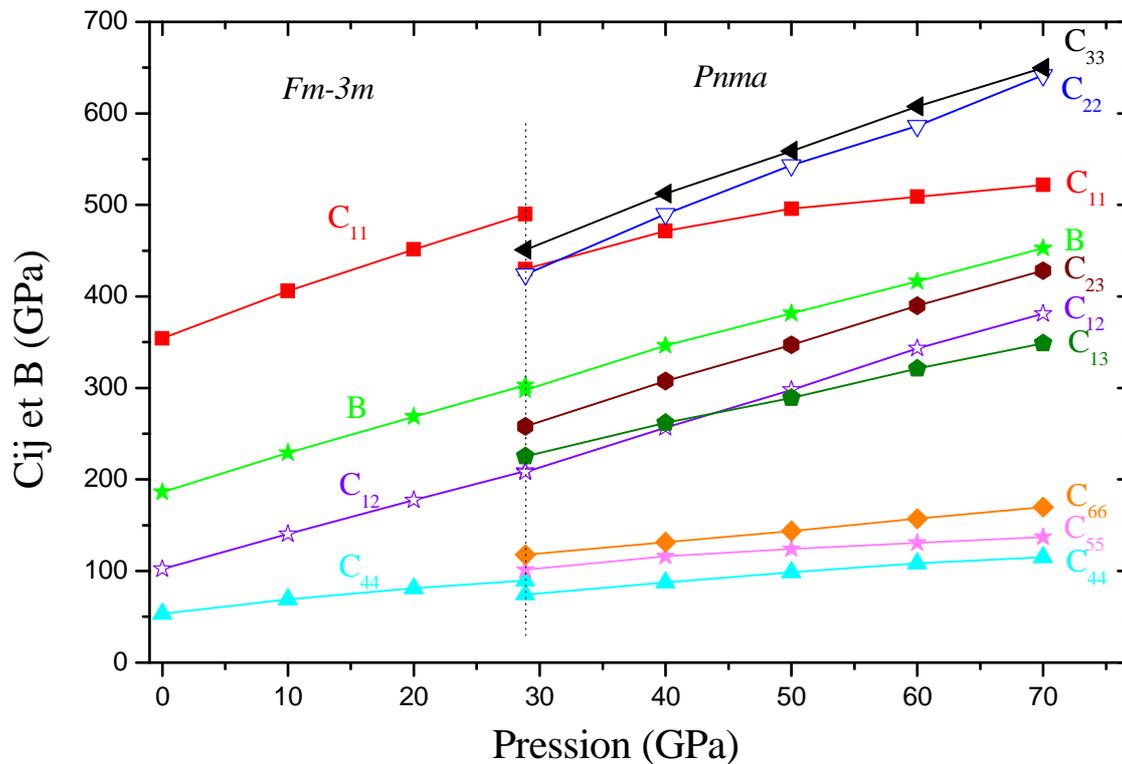


Fig. III.9 - Variation des constantes élastiques et de module de compression en fonction de pression.

III.3.b. Propriétés élastiques de ThO₂ :

Les résultats des calculs des constantes élastiques et de module de rigidité sont illustrés dans les tableaux III-9 et III-10 en comparaison avec d'autres données théoriques et avec les mesures expérimentales disponibles. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux avec un écart maximum de 11% entre les valeurs calculées et mesurées [28], cet écart concerne la constante C₄₄. La différence entre nos résultats et les valeurs expérimentales est de l'ordre de 10 % pour C₁₂ et ne dépasse pas 6 % pour C₁₁.

Récemment, Wang et *al* [17] ont calculé les constantes élastiques de dioxyde de thorium dans la structure cotunnite dans les conditions ambiantes en employant la méthode des ondes planes implanté dans le code VASP. Ils ont trouvé que la phase orthorhombique de ThO₂ est mécaniquement stable à 0 GPa.

Tableau III-9. Les constantes élastiques de ThO₂ dans la phase cubique à P = 0 GPa.

	ThO ₂		
	Ce travail	Exp	Autres calculs
Cubique (0 GPa)			
C ₁₁	346.11	367 ^a 377 ^b	349.5 ^c , 405.2 ^d 355 ^e
C ₁₂	117.64	106 ^a 146 ^b	111.4 ^c , 134.4 ^d 106 ^e
C ₄₄	88.47	79 ^a 89 ^b	70.6 ^c , 83.7 ^d 54 ^e
B=(C ₁₁ +2C ₁₂)/2	193.7	193 ^a 223 ^b	190.7 ^c , 224.6 ^d 189 ^e

^a Ref. [28].

^b Ref. [25].

^c Ref. [17].

^d Ref. [14].

^e Ref. [18].

Pour la structure de type cotunnite, le module de rigidité de dioxyde de Thorium est plus grand que celui de dioxyde de cerium. Cela peut être lié au nombre d'électrons dans le niveau d, on a 2 électrons pour ThO_2 (d^2) et un électron seulement pour CeO_2 (d^1), en accord avec les conclusions de Dewhurst et al [29] : la valeur du module de compressibilité est proportionnelle au nombre d'électrons dans la couche d.

Tableau III.10. Les constantes élastiques de ThO_2 dans la phase Orthorhombique à $P_T = 29,8 \text{ GPa}$.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}
ThO₂ Ce travail (à $P_T = 29.8 \text{ GPa}$)	467.7	483.8	492.4	126	128.6
ThO ₂ Theo [17] (à 0 GPa)	299.3	256.3	235.6	37.4	54.9
	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	B
ThO₂ Ce travail (à $P_T = 29.8 \text{ GPa}$)	127.2	225.5	225.9	252.9	316.6
ThO ₂ Theo [17] (à 0 GPa)	84.9	73.7	95.5	104.8	148

III.4. Propriétés électroniques :

III.4.1. Propriétés électroniques de CeO_2 :

III.4.1.a. Structure de bande de CeO_2 :

Dans des conditions normales, CeO_2 a une large bande interdite dans la structure cubique. Notre valeur de l'énergie de gap O(2p)-Ce(5d) est 5.69 eV; cette valeur est un peu

inférieure à la valeur mesurée expérimentalement par Wuilloud et *al* de 6 eV [30] (Tableau III.11). Cette sous-estimation est une limitation bien connue de l'approximation GGA mise en œuvre dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Tableau III.11. *Energie de gap de CeO₂ en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.*

	Energie de gap Eg (eV)		
	Ce Travail	Autres calculs	Exp
CeO ₂	5.69	5.04 ^a ; 5.61 ^b ; 5.64 ^b ; 5.5 ^c	6 ^e

^a Ref. [19].

^b Ref. [13].

^c Ref. [31].

^e Ref. [30].

La structure de bande à 28,9 GPa le long des lignes de haute symétrie est montrée par la figure III.12. CeO₂ a un gap direct avec le maximum des bandes de valence (VBM) et le minimum des bandes de conduction (CBM) situés au point G, les profils de l'ensemble des bandes sont en bon accord avec d'autres résultats Théoriques [10]. Les bandes peuvent être attribuées aux états correspondants à l'aide de la figure III.13 qui montre les densités partielles d'états de CeO₂. La bande de valence peut être divisée en deux régions. Les états Ce (5p) et O (2s) constituent les principaux contributeurs aux bandes de valence allant de - 20 à - 11,7 eV. Les bandes de valence supérieure sont essentiellement apportés par les états O (2p) hybridées avec une petite quantité des états Ce (5d). Les bandes situées juste au-dessus du niveau de Fermi sont dues aux états Ce (4f). Les bandes de conduction inoccupée de 5 eV à environ 12 eV sont formés par l'hybridation des états Ce (5d) et O (2p). Dans cette hybridation, les états Ce (5d) dominant.

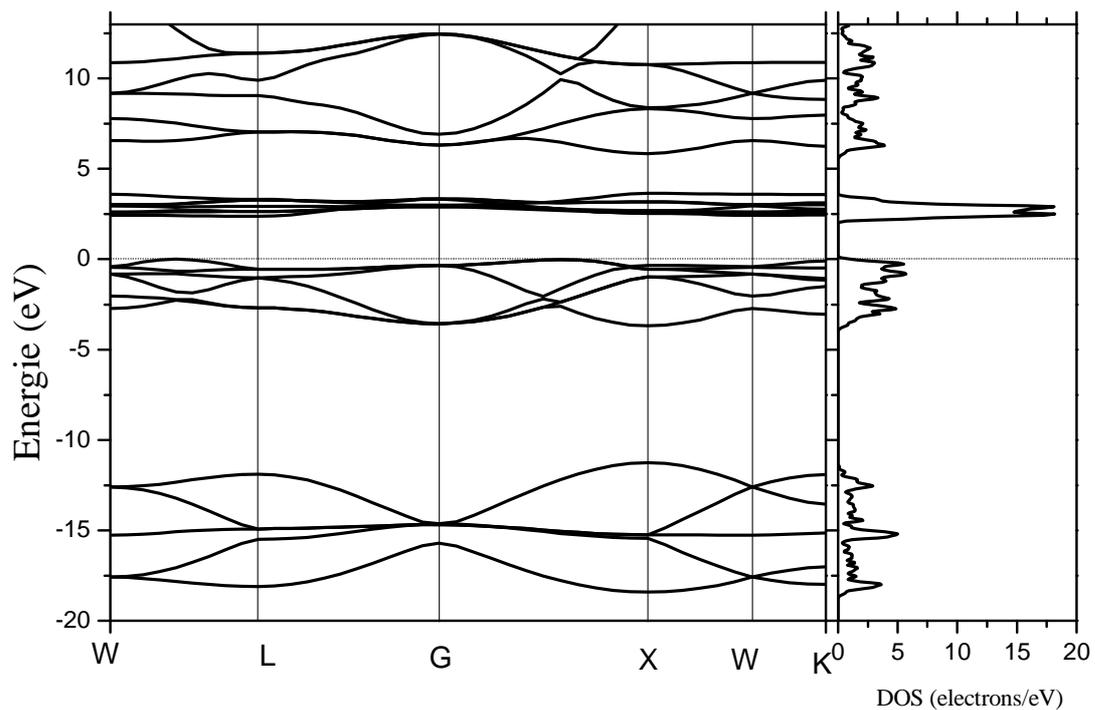


Fig. III.10 - Structure de bande et densité d'états totale de CeO₂ dans la phase fluorite à 0 GPa.

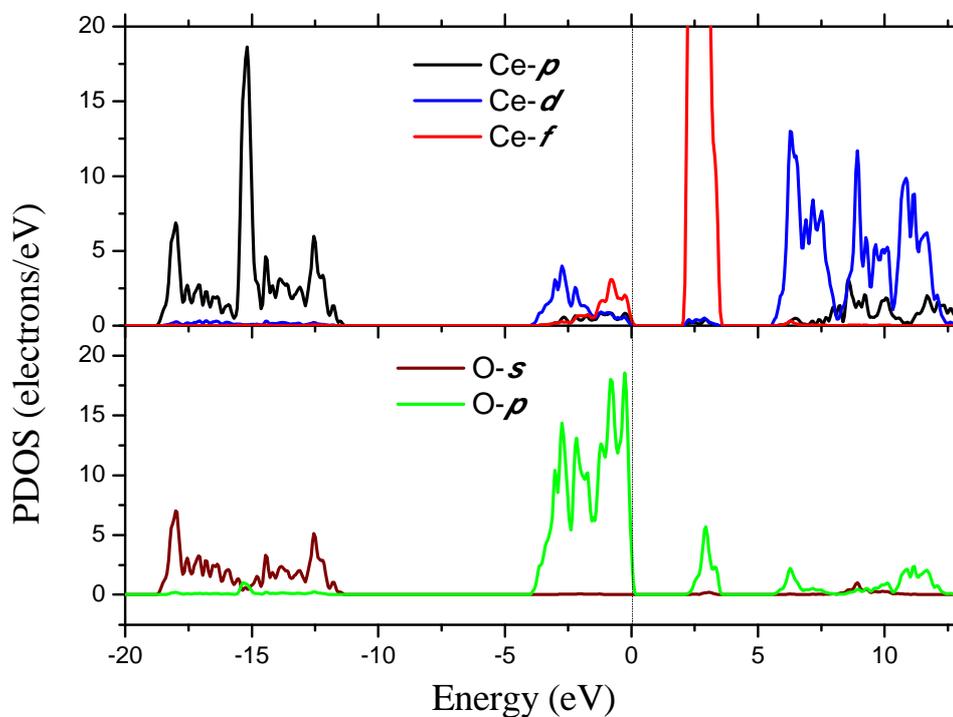


Fig. III.11 - Densités d'états partielles de CeO₂ dans la phase fluorite à 0 GPa.

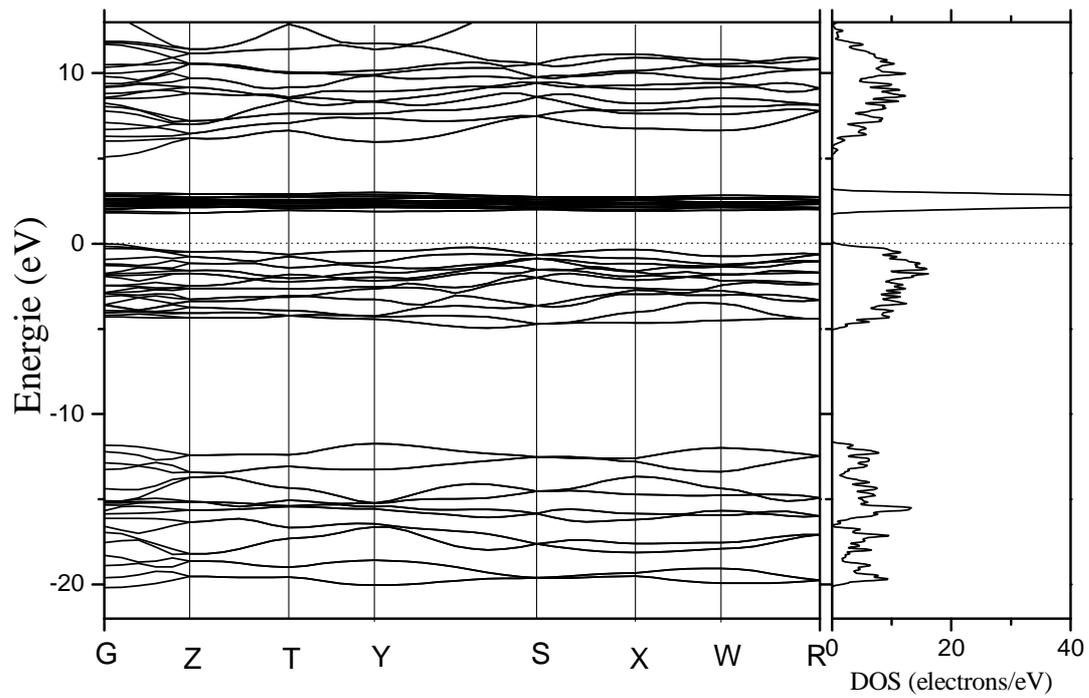


Fig. III.12 - Structure de bande et densité d'états totale de CeO_2 dans la phase cotunnite à 28,9 GPa

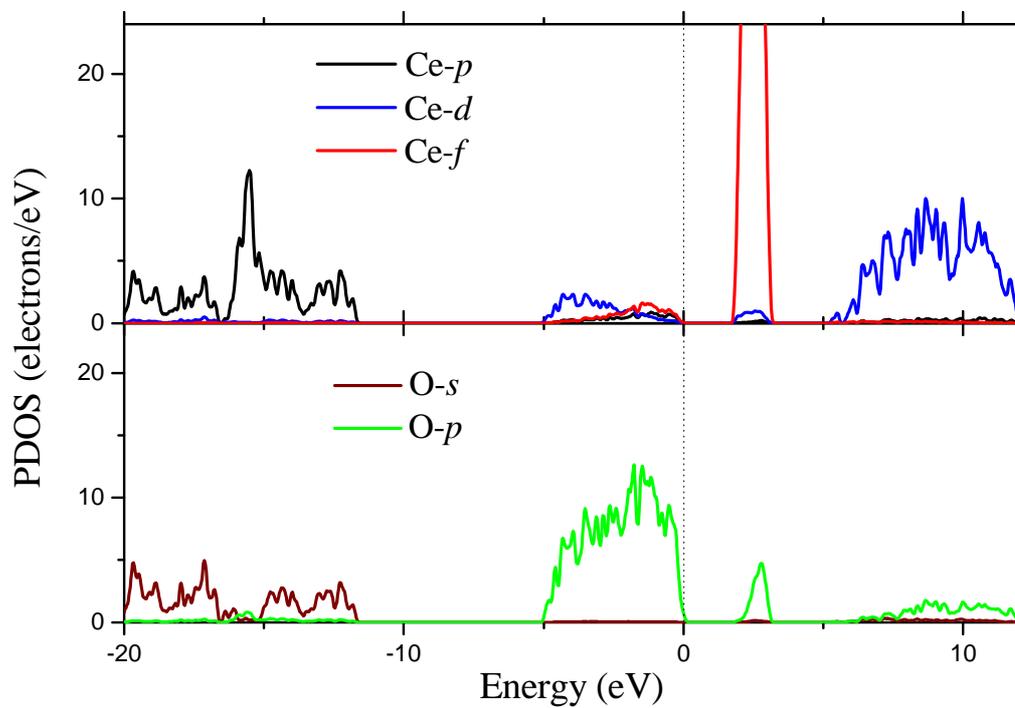


Fig. III.13 - Densités d'états partielles de CeO_2 dans la phase cotunnite à 28,9 GPa.

III.4.1.b. Variation de l'énergie de gap de CeO₂ en fonction de la pression :

L'évolution de l'énergie de gap O(2p)-Ce(5d) en fonction de la pression est représentée par la Fig. III.14. On peut voir que l'énergie de gap augmente progressivement avec la compression sans aucune discontinuité jusqu'à la pression de transition. La variation de l'énergie O(2p)-Ce(5d) en fonction de la pression est linéaire. Le coefficient de pression est calculé par la relation linéaire suivante:

$$E_g(p) = E_g(0) + \alpha \cdot p \quad (\text{III.4})$$

Où $E_g(p)$ et $E_g(0)$ sont les énergies de gap à la pression p (0 à 28,9 GPa) et 0 GPa respectivement. Le coefficient de pression $\alpha = dE_g / dp$ est trouvé égale à 0,00787 eV / GPa.

A la pression de transition de phase, nous avons calculé les énergies de gap pour les deux phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$, nous avons trouvé que l'énergie de gap de la phase $Pnma$ est considérablement plus petite que celle de la phase $Fm\bar{3}m$ (5,3 vs 5,9 eV).

L'énergie de gap sous l'effet de pression de la structure cotunnite est obtenue jusqu'à 70 GPa. Comme le montre la Figure III.14, Le gap O(2p)-Ce(5d) peut être exprimé en fonction de la pression par la formule suivante:

$$E_g(p) = 5,214 + 0,00131 p + 7,278 \times 10^{-5} p^2 \quad (\text{III.5})$$

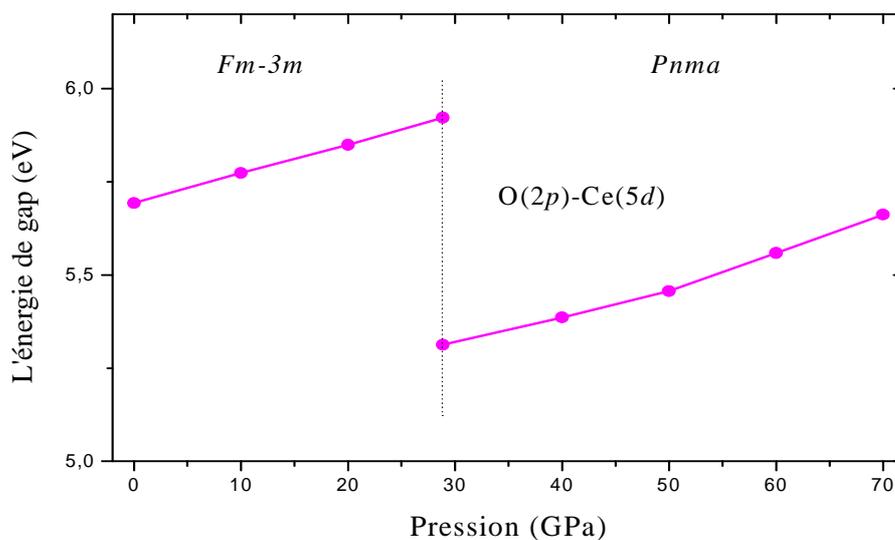


Fig. III.14 - Variation de l'énergie de gap de CeO₂ en fonction de la pression

III.4.2. Propriétés électroniques de ThO₂:

III.4.2.a. Structure de bande de ThO₂ :

Les structures de bande et les densités d'état partielles de ThO₂ dans les deux phases fluorite et cotunnite sont montrées par les figures III.15-III.18. Les structures de bandes ainsi que les densités d'états sont Calculées en utilisant les paramètres de réseau appropriés correspondants aux structures optimisées à 0 GPa pour la phase $Fm\bar{3}m$ et à 29,8 GPa pour la phase cotunnite.

La première remarque qui peut être faite sur la phase fluorite de ThO₂ est son caractère isolant à grand gap de nature indirecte. Dans le cas de la phase cotunnite le gap est de nature directe : $G_V \rightarrow G_C$. Pour les deux phases, la bande de valence est située au-dessous du niveau de Fermi. La bande de conduction est située au-delà de 4,73 eV pour la phase cubique et 3,14 eV environ pour la phase orthorhombique. La largeur de la bande interdite de la phase fluorite (4,73 eV) est nettement inférieure à la valeur expérimentale de 6 eV [32] (Tableau III.12). La bande de conduction est formé par les états Th (6d) hybridées avec les états Th (5f) et avec une petite contribution des états O (2p). La bande de valence est formé de deux régions, La bande de valence supérieure étant constitué principalement par les états O (2p) avec une petite contribution des états Th (d) (de 0 jusqu'à ~ - 3,78 eV). Une bande inférieure intermédiaire entre -18,1 eV et -10,7 eV ($Fm\bar{3}m$) et de -19,8 eV à -11.1 eV ($Pnma$); cette bande majoritairement originaire des états Th(6p) et O(2s).

Tableau III.12. *Energie de gap de ThO₂ en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.*

	Energie de gap E_g (eV)		
	Ce Travail	Autres calculs	Exp
ThO ₂	4.43	4.5 ^a ; 4.673 ^b ; 4.82 ^c ; 4.6 ^d	6 ^e

^a Ref. [19]; ^b Ref. [17]; ^c Ref. [18]; ^d Ref. [33]; ^e Ref. [32].

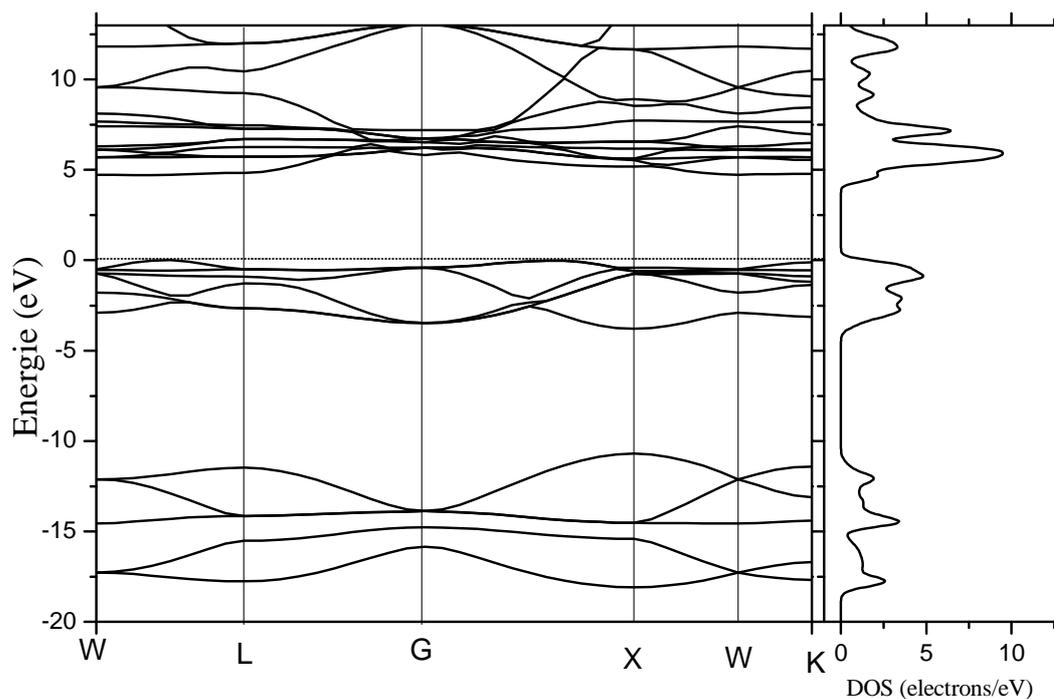


Fig. III.15 - Structure de bande et densité d'états totale de ThO₂ dans la phase fluorite à 0 GPa

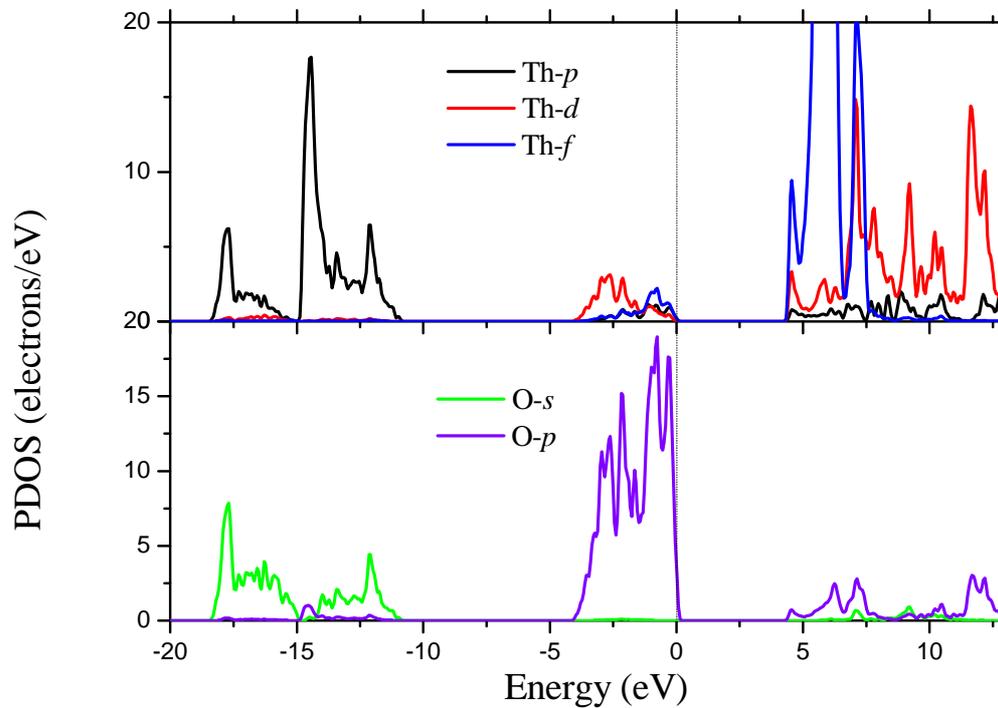


Fig. III.16 - Densités d'états partielles de ThO₂ dans la phase fluorite à 0 GPa

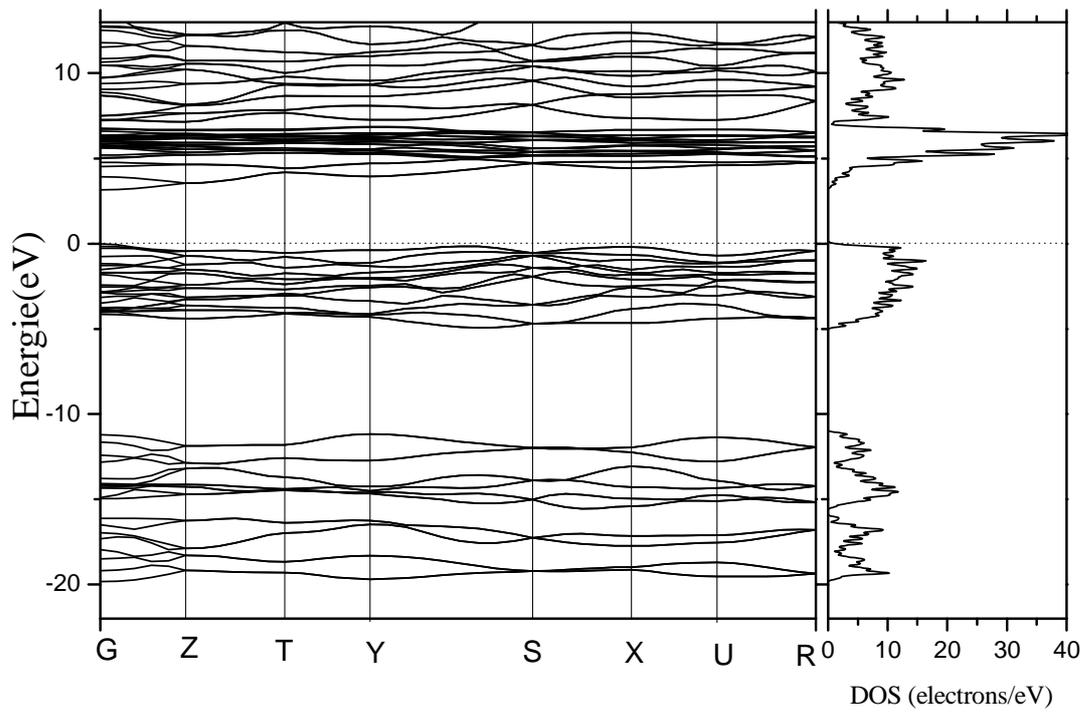


Fig. III.17 - Structure de bande et densité d'états totale de ThO_2 dans la phase cotunnite à 29,8 GPa

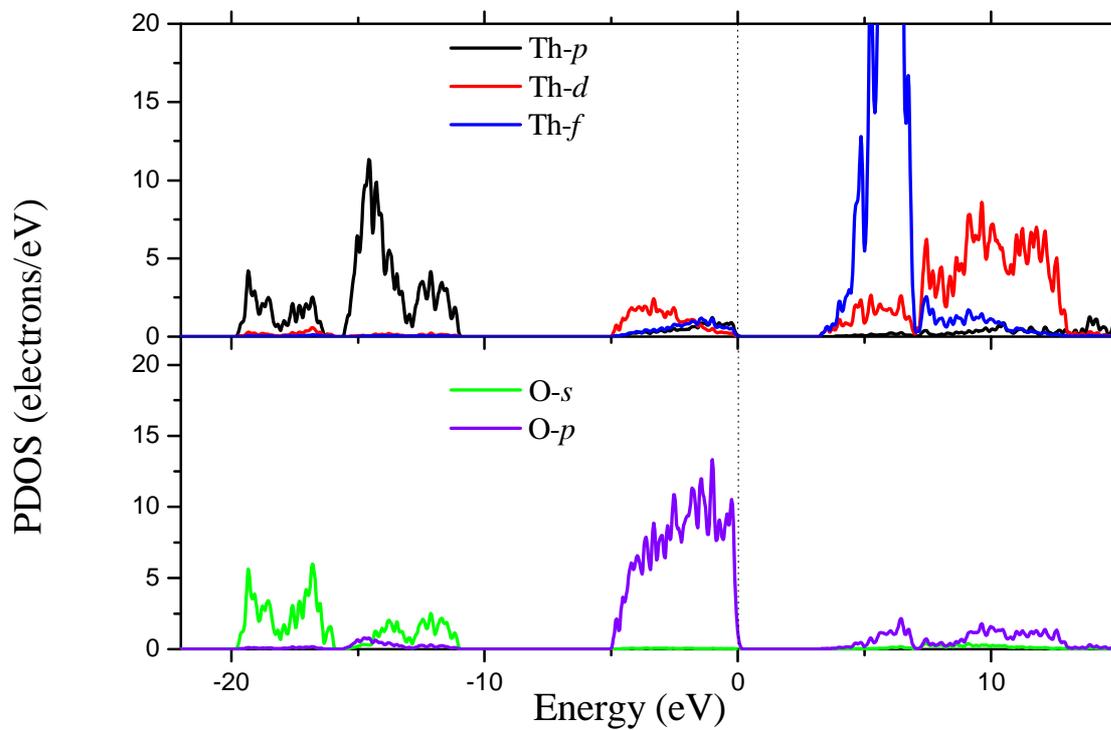
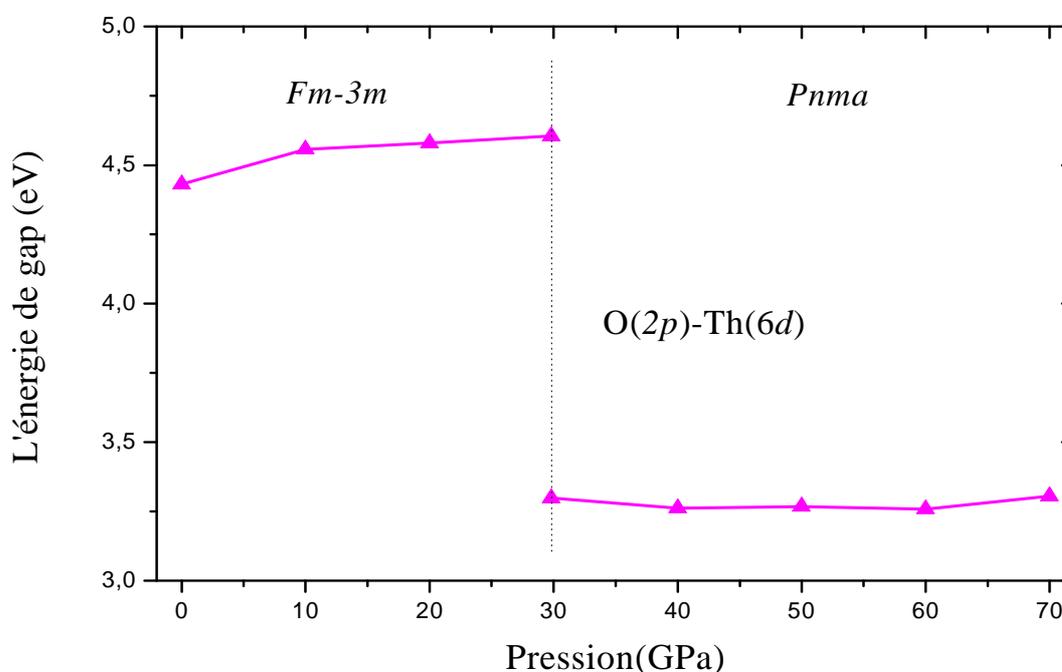


Fig. III.18 - Densités d'états partielles de ThO_2 dans la phase cotunnite à 29,8 GPa

III.4.2.b. Variation de l'énergie de gap de ThO₂ en fonction de la pression :

Les paramètres de réseau ainsi que les positions des atomes obtenus à différentes pressions ont servi de construire les mailles avec lesquelles on a calculé l'énergie de gap O(2p)-Th(6d) de ThO₂ en fonction de P. Dans la phase fluorite, le comportement de O(2p)-Th(6d) est différent de celui observé pour CeO₂, dans les différentes gammes de pression, l'augmentation de l'énergie de gap est différente, le changement de O(2p)-Th(6d) jusqu'à 10 GPa est 0,01265 eV / GPa alors qu'il n'est que 0,0024 eV / GPa de 10 à 29,8 GPa. Cela montre que l'augmentation de l'énergie de gap est plus importante dans la gamme des basses pressions. La figure III.19 montre aussi qu'à la pression de transition de phase, la bande interdite de la phase fluorite est plus grande que celle de la phase cotunnite (4,6 contre 3,3 eV). Un rétrécissement de l'énergie de gap de ThO₂ accompagné à la transition de phase a été aussi obtenu par Wang et al (4,6 eV pour la phase $Fm\bar{3}m$ et 3,15 eV pour la phase $Pnma$ à $P_T = 26,5$ GPa) [17]. Les calculs montrent aussi que le gap O(2p)-Th(6d) de la phase cotunnite est presque constant dans la gamme de pression allant de 29,8 à 70 GPa.

**Fig. III.19 - Variation de l'énergie de gap de ThO₂ en fonction de la pression.**

III.5. Propriétés optiques :

L'étude des propriétés optiques des matériaux se fait en calculant la dépendance en fréquence de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$. La partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique est donnée par l'équation:

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} \left| \langle \Psi_K^C | \hat{u} \cdot r | \Psi_K^V \rangle \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E) \dots\dots\dots \text{III.6}$$

Où \mathbf{u} est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ω est la fréquence des photons incidents, Ψ_K^C et Ψ_K^V sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB). La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig [34,35]. Tous les autres paramètres optiques pourraient être dérivés de ε_1 et ε_2 . La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ détermine les propriétés de propagation et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie qui décrit l'absorption dans les matériaux. L'analyse des spectres de la fonction diélectrique est l'un des outils les plus importants pour la compréhension de la structure de bande et la détermination de l'énergie de gap dans les matériaux cristallins. Les structures observées dans $\varepsilon(\omega)$ sont attribuées à des transitions électroniques interbandes à des points critiques. On note que les pics observés dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ ne correspondent pas à une seule transition du fait que nombreuses transitions peuvent être déterminées dans la structure de bande avec une énergie correspondante au même pic.

III.5.1. Propriétés optiques de CeO₂:

III.5.1.a. La fonction diélectrique de CeO₂

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$ pour CeO₂ a été obtenus à la pression ambiante ainsi qu'à haute pression. La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la phase $Fm\bar{3}m$ en fonction de l'énergie des photons

sont présentés par la Figure III.20. Le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ présente trois structures situées à 2,88, 9,71 et 22,24 eV. Ceci est bien consistant avec les résultats théoriques de Skorodumova et *al* [31] qui ont observé que la partie imaginaire de la fonction diélectrique a trois pics à 2,5, 10 et 21 eV. Des travaux expérimentaux de Marabelli et Wachter [36] montrent que le spectre de ϵ_2 de CeO₂ présente une structure bien définie à 3,9 eV et une structure plus complexe près de 9 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale à 2,48 eV. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles. La valeur calculée de $\epsilon_1(0)$ de CeO₂ dans la phase $Fm\bar{3}m$ est 7,04 (uniquement la contribution électronique); celle-ci est proche de la valeur 7 obtenue en utilisant la méthode FP-LMTO [31], mais elle est plus grande que le résultat expérimental 4,7 [36].

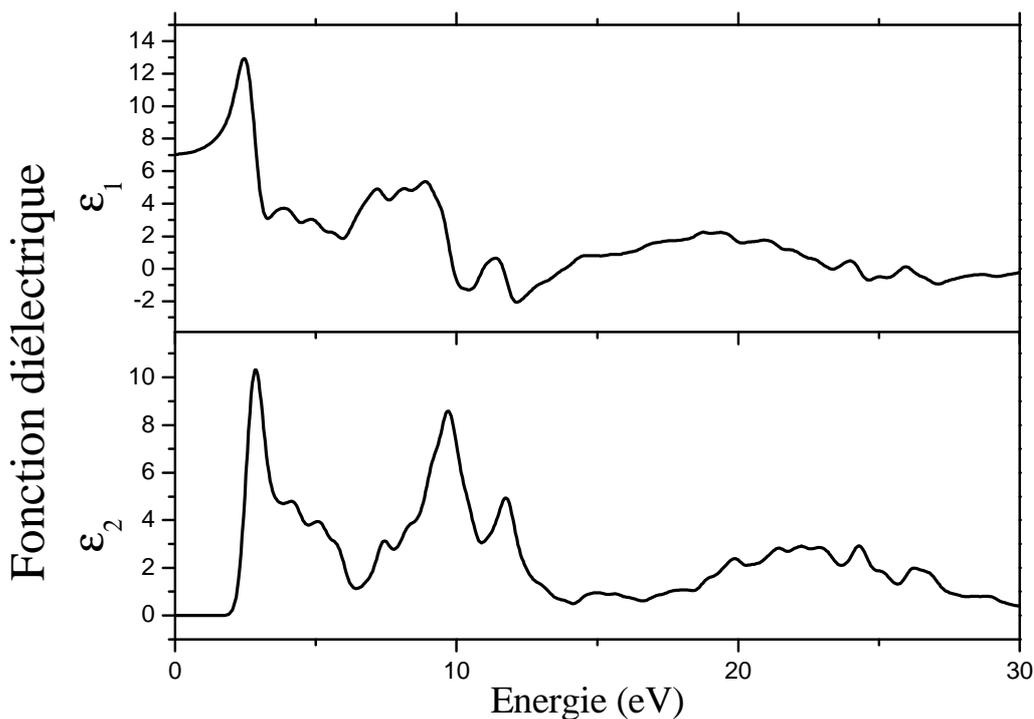


Fig. III.20 - Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de CeO₂ dans la phase fluorite à P = 0 GPa

La Figure III.21 montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculée dans la phase $Pnma$ à la pression de transition de phase pour une lumière polarisée.

Les courbes obtenues présentent une polarisation diélectrique remarquable qui reflète l'anisotropie de la structure cristalline de CeO_2 dans la phase orthorhombique. Les constantes diélectriques statiques optiques de CeO_2 à la pression de transition de phase sont 8,30 ; 8,55 et 8,45 le long des axes x, y et z. Ces résultats calculés ne peuvent pas être comparés avec les mesures expérimentales car ces derniers ne sont pas disponibles jusqu'à présent.

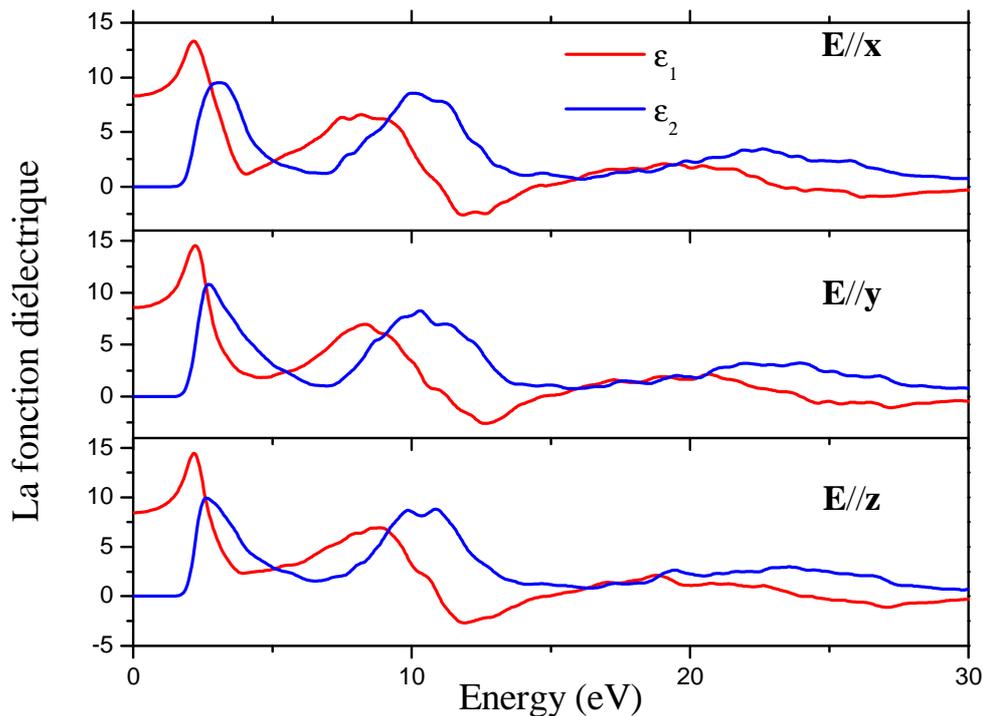


Fig. III.21 - Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de CeO_2 dans la phase Cotunnite à $P_T = 28,9$ GPa.

Pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés optiques de CeO_2 , nous avons calculé la partie imaginaire de la fonction diélectrique à des pressions différentes comme le montre la Figure III.22. Dans la phase $Pnma$, nous présentons la moyenne des fonctions diélectriques [$\epsilon_2(\omega) = (\epsilon_{2x}(\omega) + \epsilon_{2y}(\omega) + \epsilon_{2z}(\omega)) / 3$] pour plus de simplicité. Sous la pression, les positions de tous les pics se déplacent vers des énergies plus élevées. La raison réside dans l'augmentation des énergies de gap sous pression. Nous notons que le premier

point critique optique de la fonction diélectrique appelé seuil d'absorption fondamentale déplace aussi vers les énergies les plus élevées.

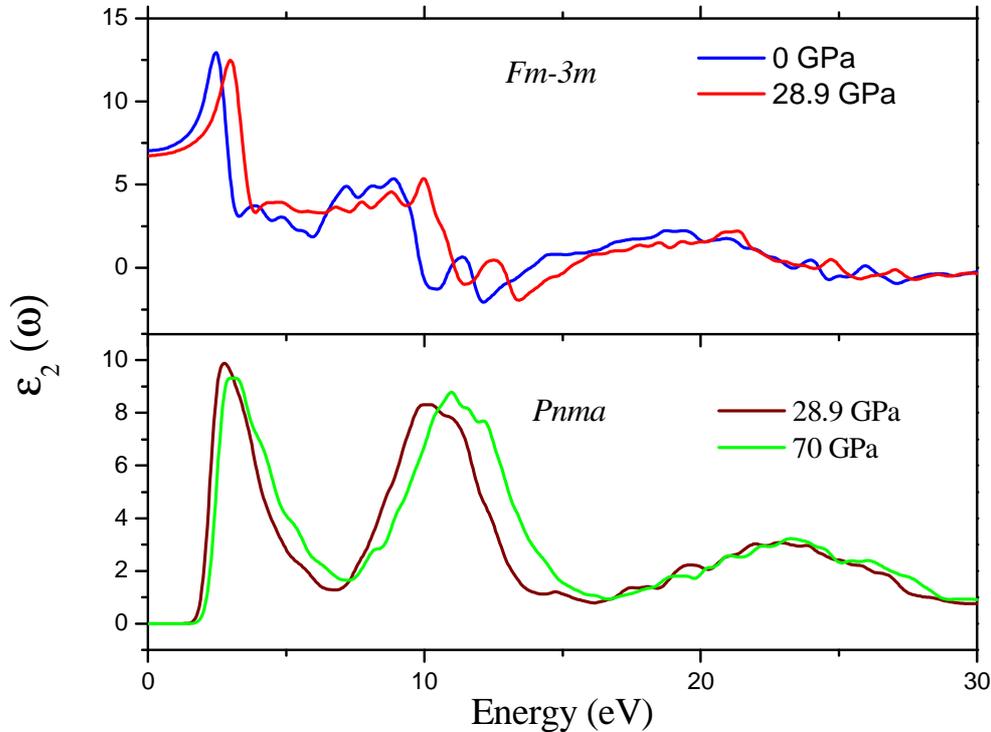


Fig. III. 22 - La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CeO₂ à différentes pressions.

III.5.1.b. Indice de réfraction de CeO₂ :

L'indice de réfraction complexe est donnée par :

$$N = n + ik \tag{III.7}$$

Avec : n la partie réelle et k la partie imaginaire (appelé le coefficient d'extinction), n et k sont liés à la fonction diélectrique par:

$$n = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad k = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \tag{III .8}$$

En général, la partie réelle n est liée à la dispersion, alors que la partie imaginaire k est directement liée au coefficient d'absorption. Les propriétés optiques des matériaux sont

habituellement présentées en montrant la dépendance de fréquence de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ ou $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$. Nos calculs des indices de réfraction par rapport à l'énergie des photons sont montrés dans la figure III.22. La partie réelle (indice de réfraction n) a un pic important à 2.52 eV. Ce pic est accompagné par un autre pic important à la partie imaginaire (coefficient d'extinction k), Ce pic est dû aux transitions directes entre les différentes bandes. La valeur de l'indice de réfraction statique calculé est 2,65, cette valeur est d'environ 4,3 % supérieure à celle calculée par Goubin et *al* qui ont trouvé 2,54 [37].

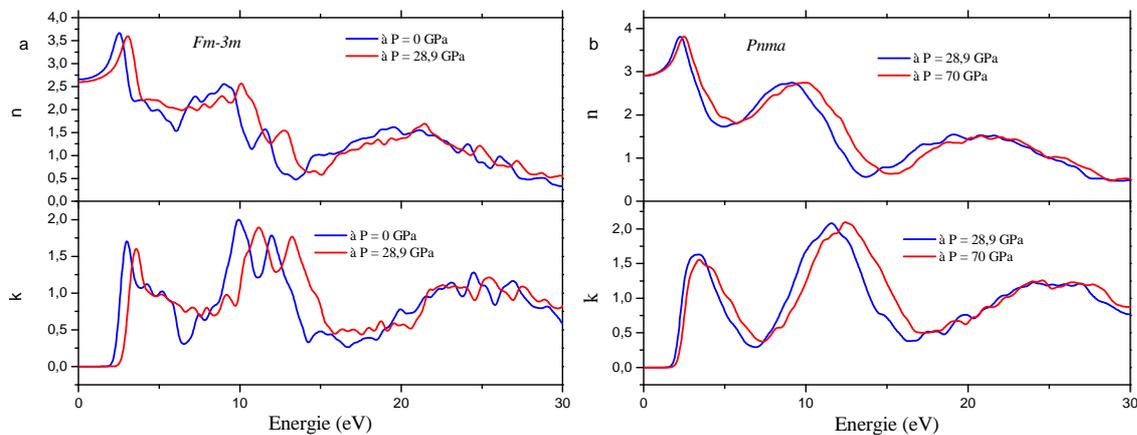


Fig. III.23 – Indice de réfraction et coefficient d'extinction CeO_2 dans les phases : a) Fluorite b) cotunnite à différentes pressions.

III.5.1.c. Réflectivité de CeO_2 :

La réflectivité $R(\omega)$ est calculée à partir de l'indice de réfraction n et coefficient d'extinction k à la pression ambiante. Dans le cas de l'incidence normale de la lumière sur la surface de l'échantillon, la réflectivité est donnée par l'équation suivante:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \dots\dots (III .9)$$

La réflectivité calculée est montrée dans la figure III.24, $R(\omega)$ est inférieure à 25% à plus basse énergie, puis augmente avec l'énergie du photon. Elle a une valeur maximale égale à 45,16 % à 12,31 eV, elle reste élevée pour une large gamme d'énergies jusqu'à ce qu'elle diminue fortement de 39,2 % à 29.7 eV à 8,5 % à environ 33,3 eV.

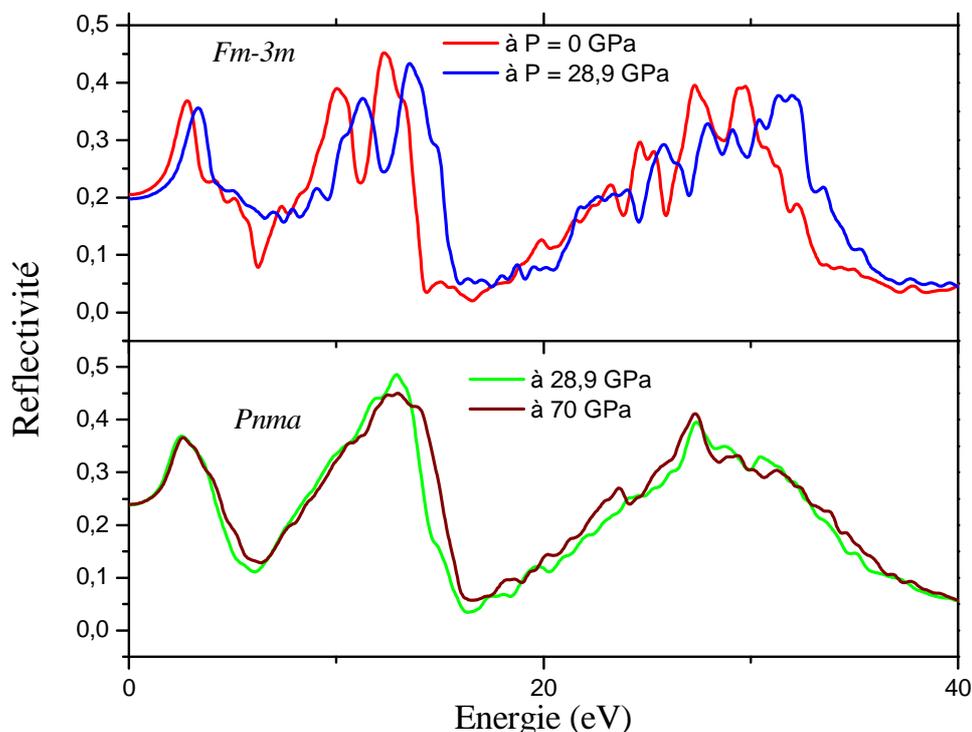


Fig. III.24 - Reflectivité de CeO_2 dans les deux phases : Fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.5.1.d. Coefficient d'absorption de CeO_2 :

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Il est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. $\alpha(\omega)$ est donnée par:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (\text{III. 10})$$

La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie est représentée par la figure III.25. On peut remarquer qu'il n'y a pas d'absorption dans la région de faible énergie. L'absorption commence d'environ 2.2 eV correspondant au gap O(2p)-Ce(4f). Le

spectre d'absorption présente deux structures situées près de 12 et 27 eV. Ces structures observées sont liées aux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui sont liés aussi aux transitions électroniques correspondantes. Le coefficient d'absorption diminue dans la région de haute énergie où l'absorption est très faible pour l'énergie des photons supérieure à 33 eV.

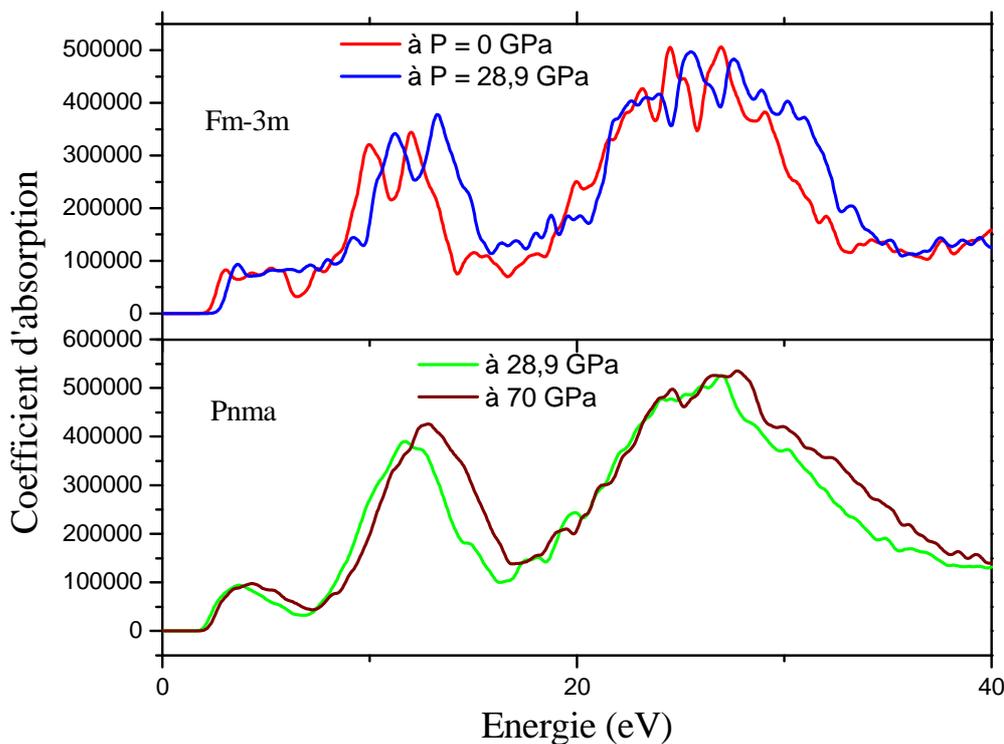


Fig. III.25 - Coefficient d'absorption de CeO_2 dans les deux phases : Fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.5.1.e. Fonction de perte d'énergie de CeO_2 :

Dans la figure III.26 nous montrons la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie. $L(\omega)$ est liée à la fonction diélectrique par:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.11})$$

$L(\omega)$ représente la réponse d'un matériau aux électrons rapides qui le traversent. Le pic principal à environ 31,2 eV correspond à une réduction rapide de la réflectivité.

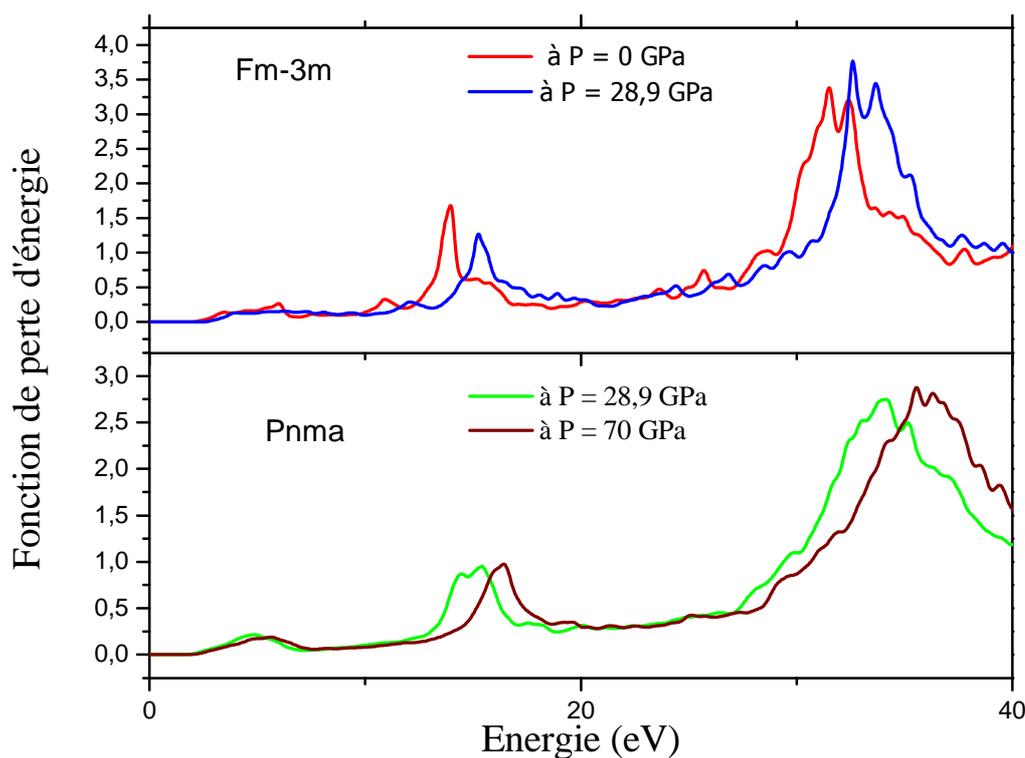


Fig. III.26 - Fonction de perte d'énergie de CeO_2 dans les deux phases: fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.5.2. Propriétés optiques de ThO_2 :

III.5.2.a. La fonction diélectrique de ThO_2 :

La fonction diélectrique de ThO_2 de la structure Fluorite à $P = 0$ GPa est montrée dans la figure III.27. Les structures observées dans $\epsilon(\omega)$ sont attribuées aux transitions électroniques à partir de la bande de valence vers la bande inoccupée de conduction pendant les excitations optiques. La courbe de $\epsilon_2(\omega)$ montre trois pics principaux situés à environ 5,75, 10,02 et 21,47 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale à 5,36 eV. La constante diélectrique statique 4.94 est consistante avec la valeur 4,63 obtenue par Rodine et Land [38].

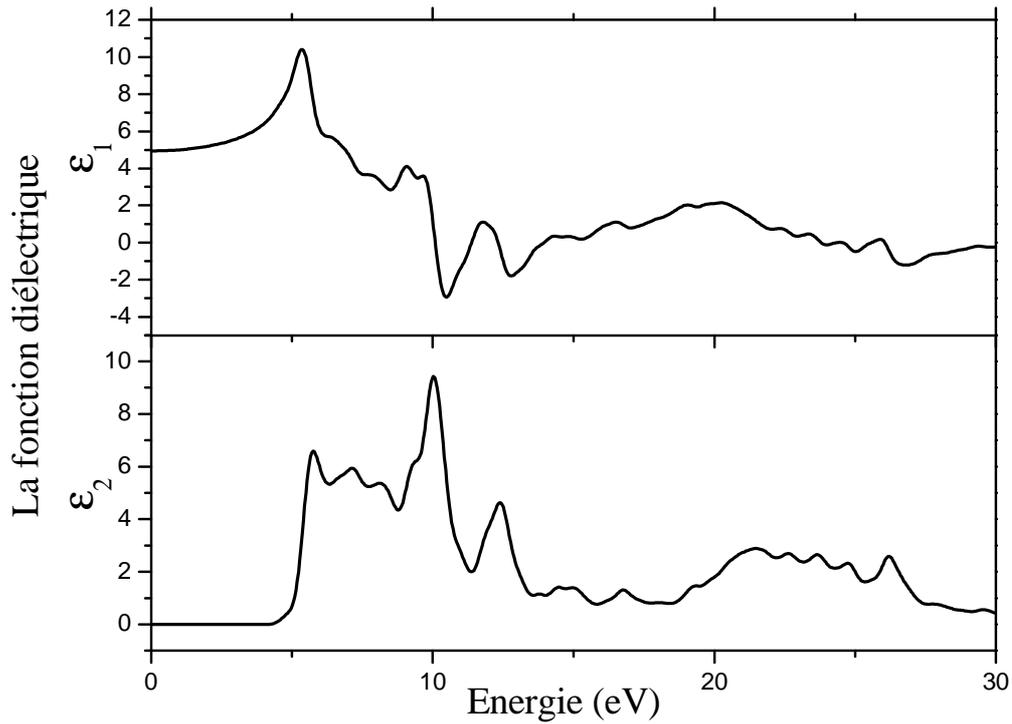


Fig. III.27- Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de ThO_2 dans la phase fluorite à $P = 0$ GPa

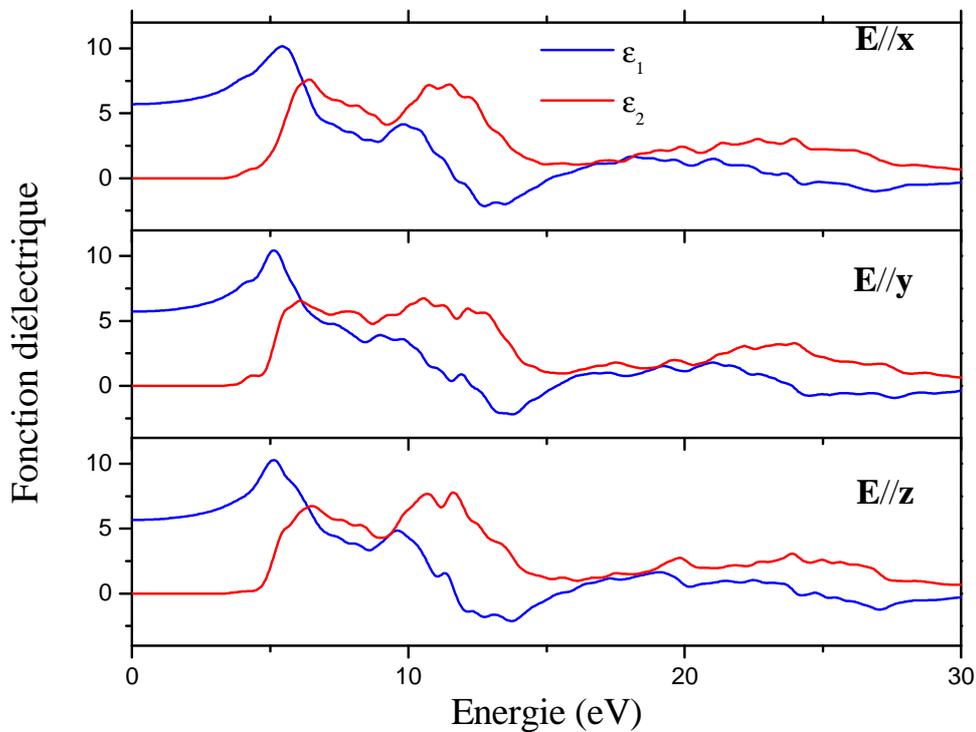


Fig. III.28 - La fonction diélectrique de ThO_2 dans la phase cotunnite à $P = 29,8$ GPa.

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les deux phases fluorite et cotunnite à des pressions différentes est montré dans la figure III.29. Cette figure montre que la pression influe sur la fonction diélectrique calculée, la différence entre les spectres optiques calculés est faible. On note que les intensités des pics calculés sous pression sont généralement plus élevées que ceux obtenus sans pression. En outre, les pics mouvement vers les régions de haute énergie en augmentant la pression.

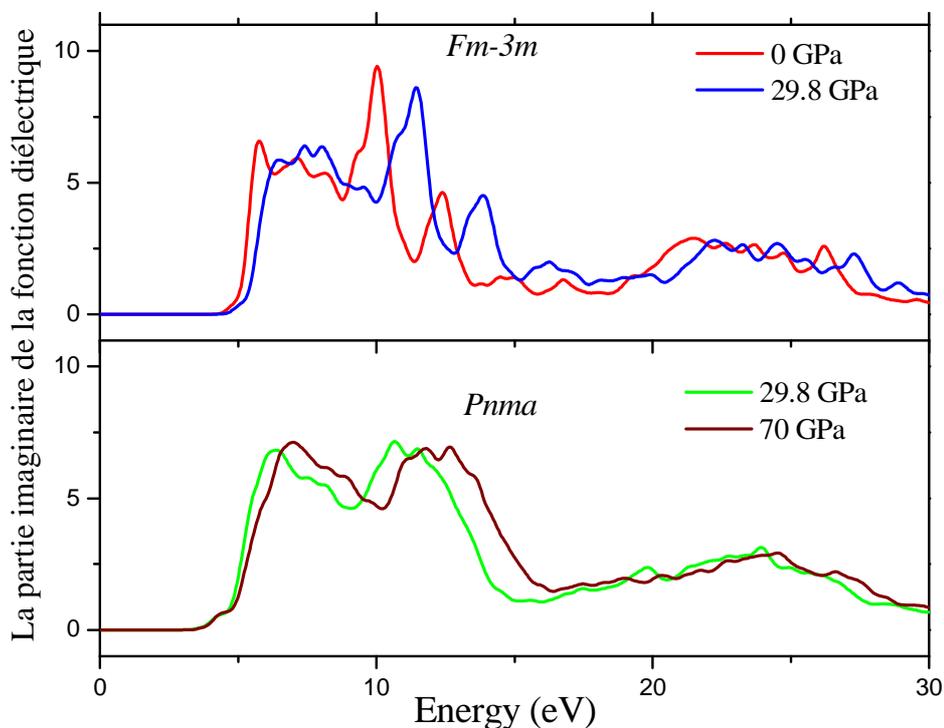


Fig. III. 29 - La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ThO_2 à différentes pressions.

III.5.2.b. Indice de réfraction de ThO_2 :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ont été calculés à l'aide des équations (III.8). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.30. L'indice de réfraction statique n_0 est 2,22 à 0 GPa pour la phase fluorite ce qui s'accorde avec le résultat de 2,07 [39]. Dans le cas de la phase cotunnite les indices de réfractons n_x , n_y et n_z selon les axes x, y et z sont 2.39, 2.39 et 2.38 respectivement. $n(\omega)$ augmente avec l'énergie des

photons jusqu'à ce qu'il atteigne un sommet à environ 5,41 eV et 5,25 eV pour les phases $Fm\bar{3}m$ et $Pnma$ respectivement. Le coefficient d'extinction k caractérise l'absorption de la lumière. Les transitions interbandes expliquent l'origine des structures dans l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

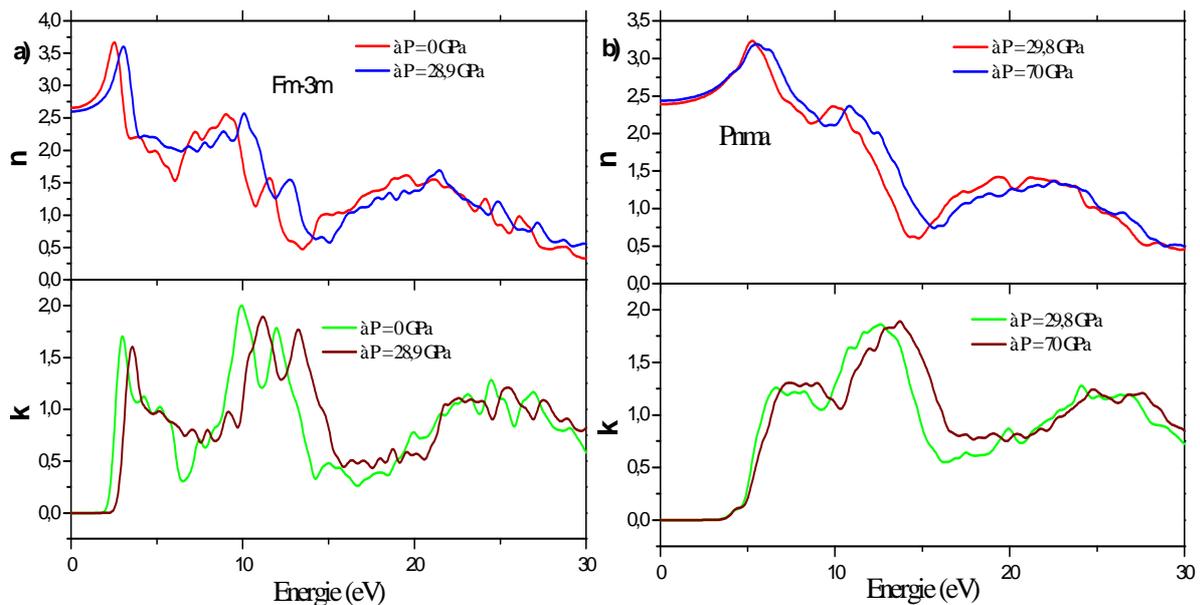


Fig. III.30 – Indice de réfraction et coefficient d'extinction de ThO_2 dans les phases : a) Fluorite b) cotunnite à différentes pressions.

III.5.2.c. Réflectivité de ThO_2 :

La Figure III.31 montre la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie. Dans la gamme de 0 à 4,27 eV, la réflectivité est inférieure à 20 %. Le spectre de $R(\omega)$ présente deux structures principales. La réflectivité calculée possède une valeur maximale d'environ 47,68 % à 10,54 eV. En augmentant la pression, l'intensité de tous les pics diminue, et leurs positions se déplacent vers les régions de haute énergie.

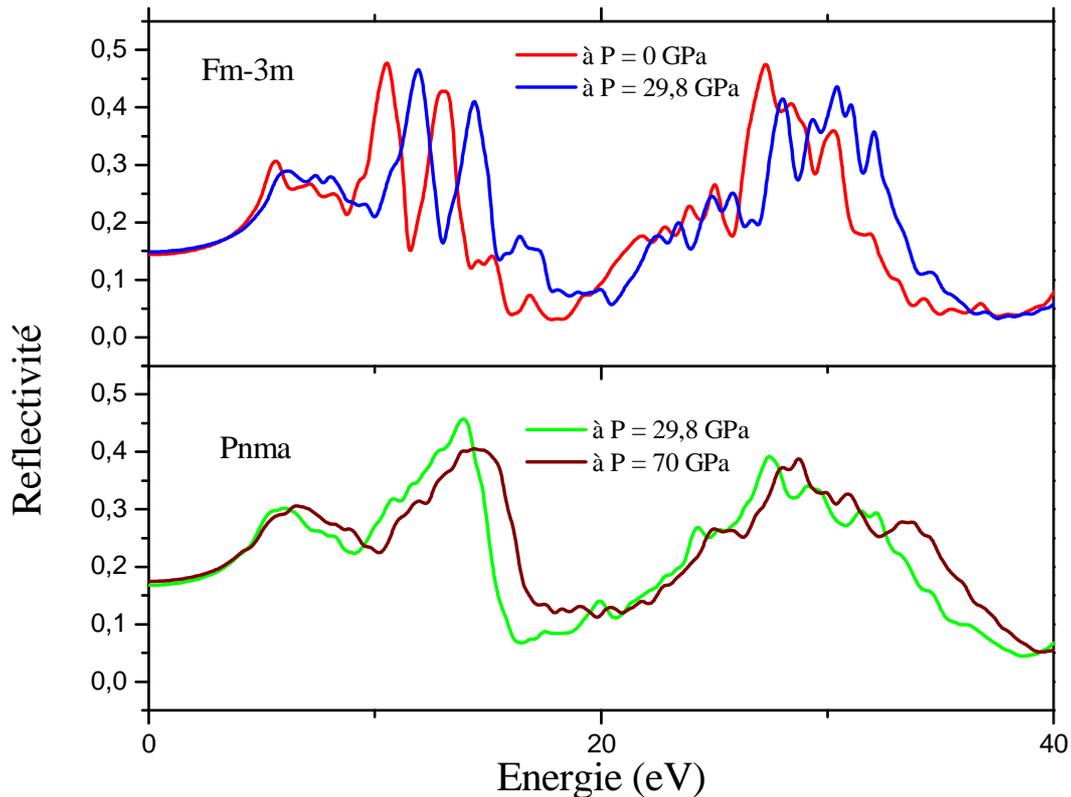


Fig. III.31 - Reflectivité de ThO_2 dans les deux phases : Fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.5.2.d. Coefficient d'absorption de ThO_2 :

Le coefficient d'absorption calculé à différentes pressions est présenté dans la figure III.32. On remarque qu'il y a deux régions d'absorption dans la gamme d'énergie considérée. De la figure, on peut voir que l'absorption de la lumière est nulle lorsque l'énergie est inférieure à 4,49 et 4,67 eV pour 0 et 29.8 GPa respectivement dans le cas de la phase $Fm\bar{3}m$ et inférieure à 3,3 eV pour 29.8 GPa dans le cas de la phase $Pnma$. Lorsque l'énergie du photon est supérieure à ces valeurs, le coefficient d'absorption augmente, ce qui correspond à la bande interdite calculée aux pressions correspondantes. On remarque aussi qu'il y a de nombreux pics dans la gamme d'énergie étudiée.

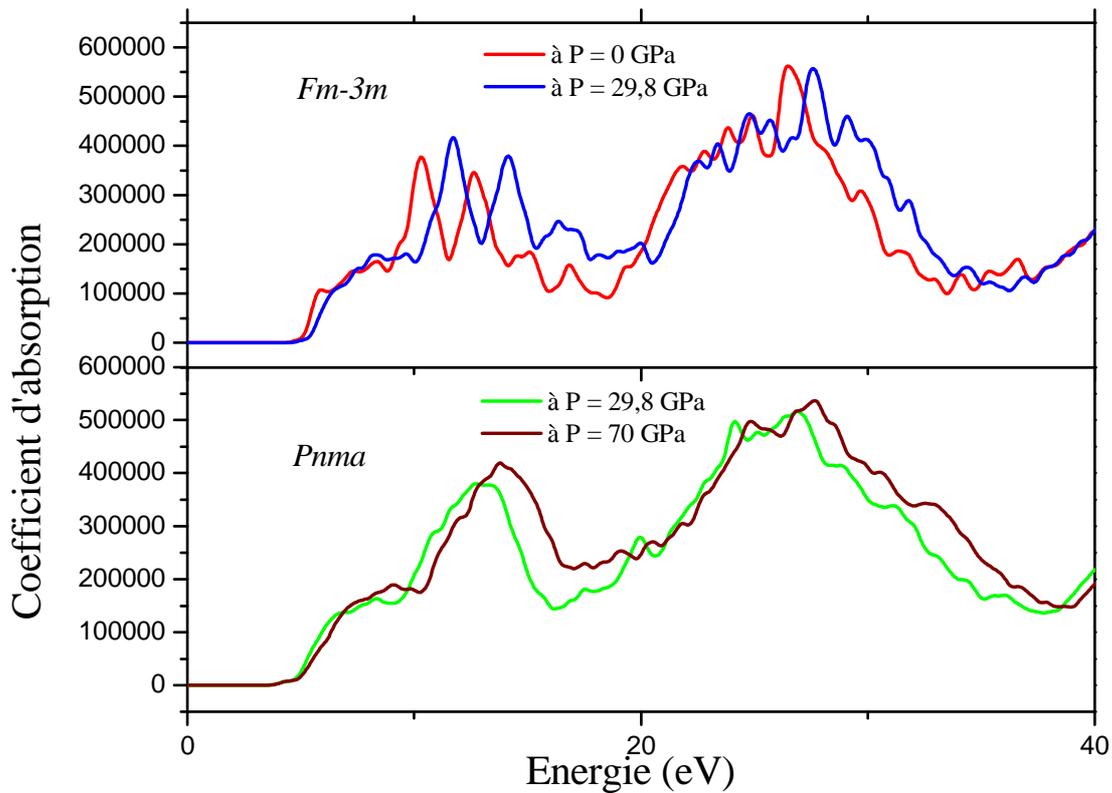


Fig. III.32 - Coefficient d'absorption de ThO_2 dans les deux phases : Fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.5.2.e. Fonction de perte d'énergie de ThO_2 :

Le spectre de la fonction de perte d'énergie de ThO_2 dans la phase fluorite à 0 GPa et dans la phase cotunnite à la pression de transition de phase est montré par la figure III.33. À la pression ambiante le pic le plus important dans le spectre de $L(\omega)$ est situé à 30,7 eV. Le pic principal correspond à une réduction rapide de la réflectance. En augmentant la pression de 0 à $P_T = 28,9$ GPa, la position du pic se déplace à 32,78 eV avec une légère diminution de son intensité. Pour la phase *Pnma*, la position de pic est 33,69 eV.

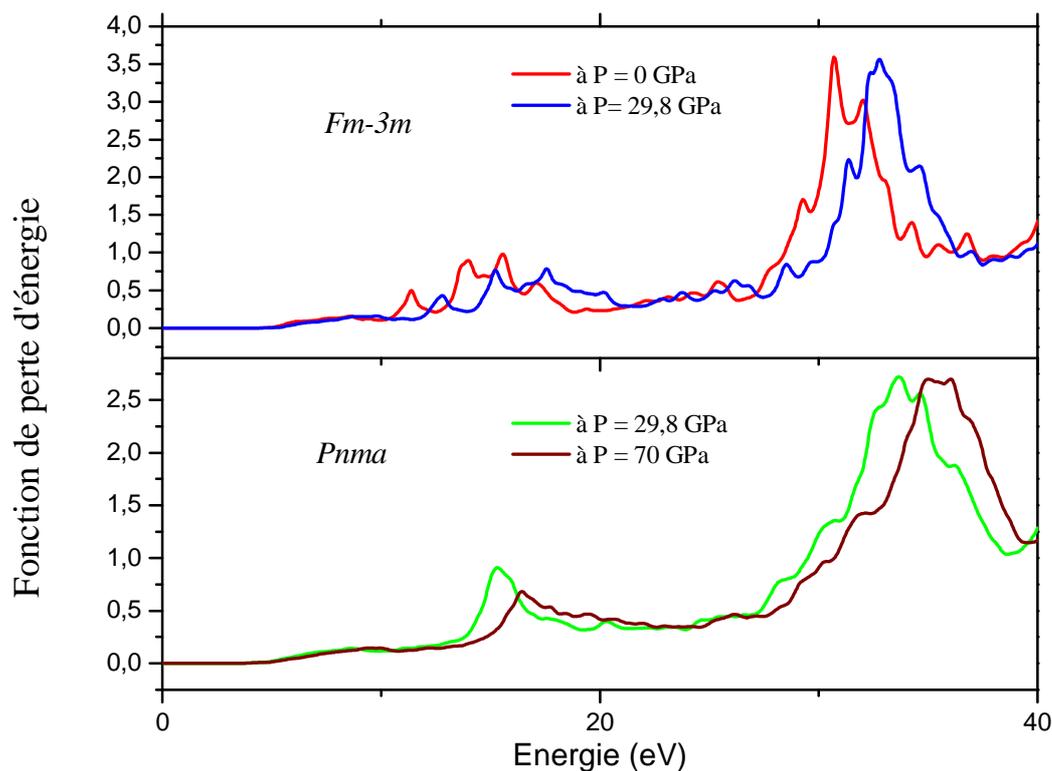


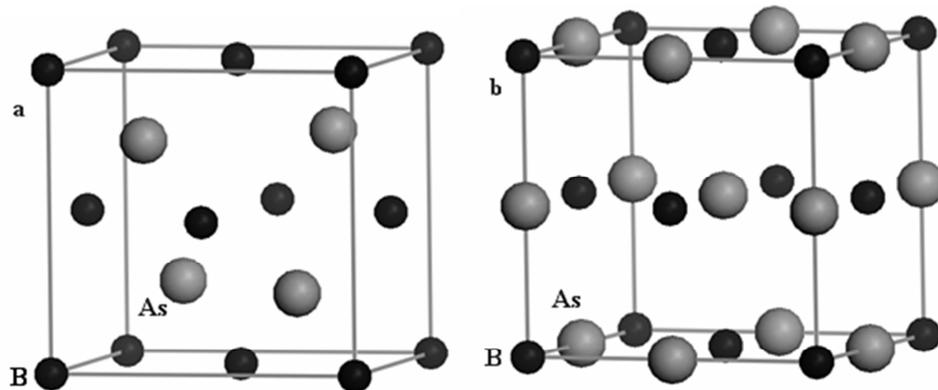
Fig. III.33 - Fonction de perte d'énergie de ThO_2 dans les deux phases: fluorite et cotunnite à différentes pressions.

III.6. Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'Arséniure de Bore (BAs).

III.6.a. Propriétés structurales de BAs:

Dans des conditions normales, l'Arséniure de Bore cristallise dans la structure zinc-blende avec le groupe d'espace $\bar{F}43m$ et paramètre de maille $a = 4,777 \text{ \AA}$ où les coordonnées des atomes de Bore et de l'Arséniure sont $(0, 0, 0)$ et $(0,25, 0,25, 0,25)$ respectivement [40]. Sous l'influence de la pression hydrostatique la phase Zinc-blende (ZB) est déstabilisée et une transition de phase structurale apparaît [40]. Afin de déterminer la pression critique où la transition de phase structurale se produit, nous avons calculé l'enthalpie pour les structures ZB

et RS en fonction de la pression de 0 jusqu'à 200 GPa. Pour la structure Rock-Salt avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ le modèle initial est construit selon la structure typique avec l'atome B à $(0; 0; 0)$ et l'atome As au point $(0,5; 0,5; 0,5)$. Les deux structures ZB et RS sont présentées sur la figure III.34.



**Fig. III.34. Structures cristallines de BAs : a) la structure Zinc-blende
b) la structure Rock-salt**

Nous avons utilisé l'équation habituelle de l'enthalpie ($H = E + PV$) pour calculer la pression de transition de phase qui est obtenue au point où les enthalpies des deux structures ZB et RS sont les mêmes. L'enthalpie calculée en fonction de la pression est illustré dans la Figure III.35. Il est clair que la structure RS devient énergétiquement plus favorable que la structure ZB à partir de la pression 141 GPa. Notre résultat obtenu par la méthode GGA-PW91 pour la pression de transition $P_T = 141$ GPa est légèrement supérieur à la valeur de 110 GPa rapportée par Wentzcovitch et Cohen [41], mais il est en bon accord avec la valeur 134 GPa obtenue avec la méthode GGA-PBE par Cui et al [42]. En raison de la transition de phase, une réduction du volume d'environ 11,3% de 68,96 à 61,15 Å³ se produit. Les pressions appliquées peuvent produire une réduction du volume jusqu'à un facteur 2 de la

structure normale et cela peut provoquer des changements dans les liaisons atomiques [43]. Les propriétés de la phase de haute pression peut être très différentes de celles dans des conditions normales.

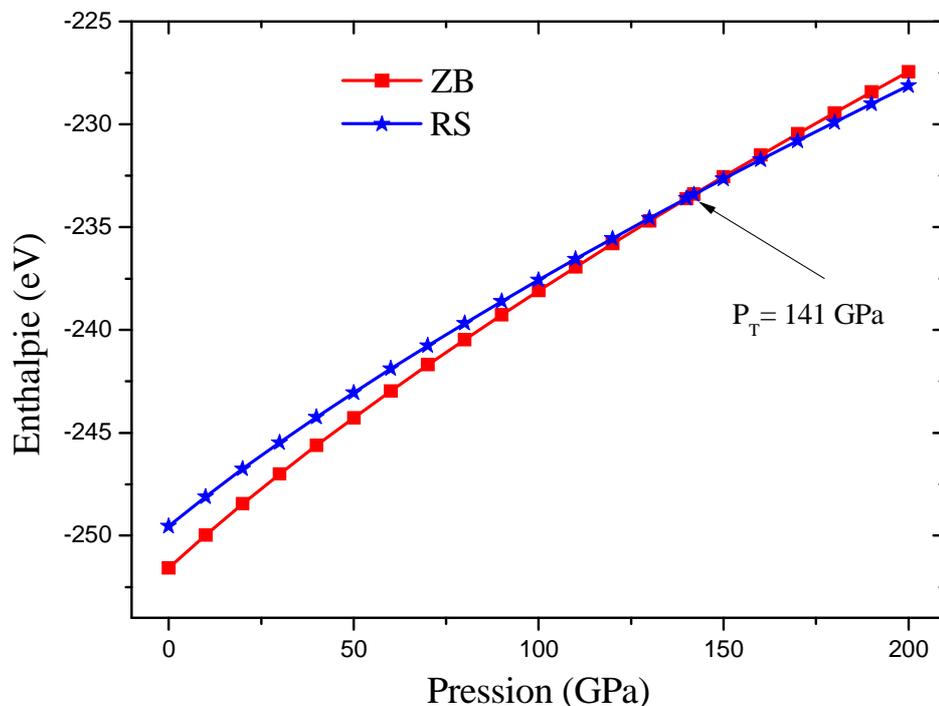


Fig. III.35. Variation de l'enthalpie de BAs pour les structures ZB et RS en fonction de la pression

III.6.b. Propriétés électroniques de BAs:

Les propriétés électroniques, telle que la structure de bande et les densités partielles d'états (PDOS) sont calculés pour les deux phases ZB et RS à des pressions différentes. À 0 GPa, le gap est indirect dans la direction $\Gamma_{15v} \rightarrow \Delta_{\min}$ avec une valeur de 1,34 eV. Expérimentalement, les mesures de transmission optique en couches minces de BAs rapportent un petit gap indirect de 0,67 eV et un gap direct de 1,46 eV [44]. Cependant, ces résultats ont été obtenus depuis plus de 30 ans et n'ont pas été confirmés récemment. Notre valeur est en bon accord avec les valeurs théoriques 1,32 eV [42], 1,25 eV [45] et 1,23 eV

[46]. La dépendance de la bande interdite (E_g) avec la pression est décrite par les coefficients de pression quadratique $\partial E_g / \partial p = -0,0047$ eV/GPa et $\partial^2 E_g / \partial p^2 = 1,11 \times 10^{-5}$ eV/GPa². Comme illustré dans la Figure III.36. On peut voir que la largeur de la bande interdite diminue en augmentant la pression alors que les gaps directs $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$, $X_v \rightarrow X_c$, $L_v \rightarrow L_c$, $K_v \rightarrow K_c$ et $W_v \rightarrow W_c$ augmentent avec les pressions croissantes.

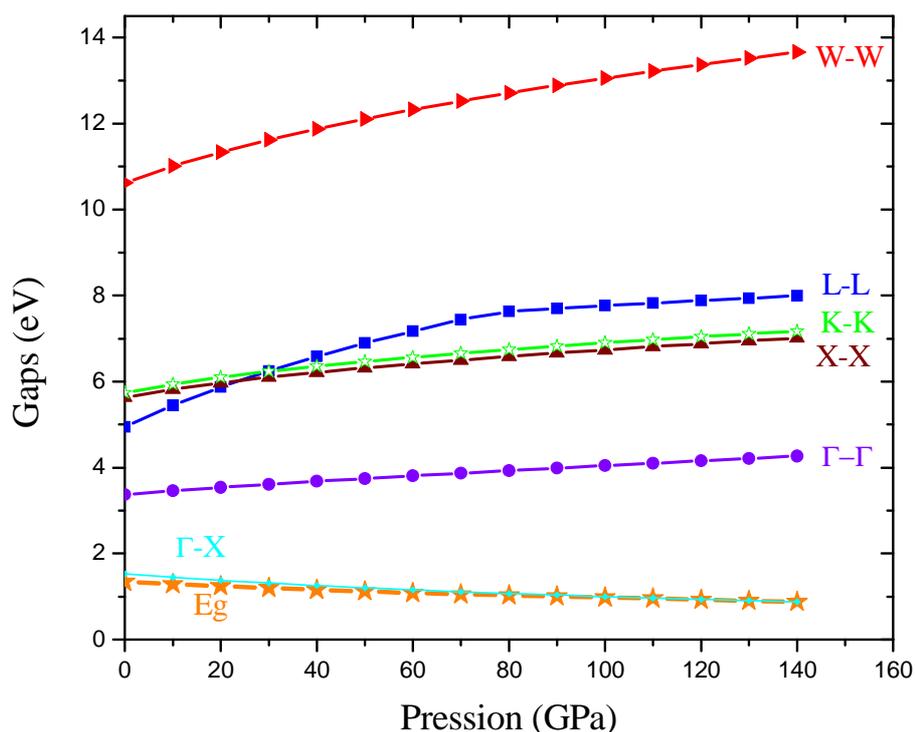


Fig. III.36 - Variation des principaux gaps de la phase ZB de BA5 en fonction de la pression

La structure de bande de la structure ZB avant la transition de phase à $P = 140$ GPa le long de plusieurs lignes de haute symétrie est montrée dans la Figure III.37. Le gap est indirect d'une valeur de 0,88 eV où le minimum de bande de conduction est situé le long de la ligne Δ proche au point X de la zone de Brillouin.

Les densités d'états partielles de BA5 à $P = 140$ GPa sont présentées sur la Figure III.38. Les bandes de valence dans la région de plus basse énergie proviennent principalement des états As (4s). Alors que les bandes de valence supérieure sont originaires de la

contribution des états B (2s), B (2p) et As (4p). Dans la bande de conduction, la contribution des états As (4p) et B (2p) dépassent largement la contribution des autres états.

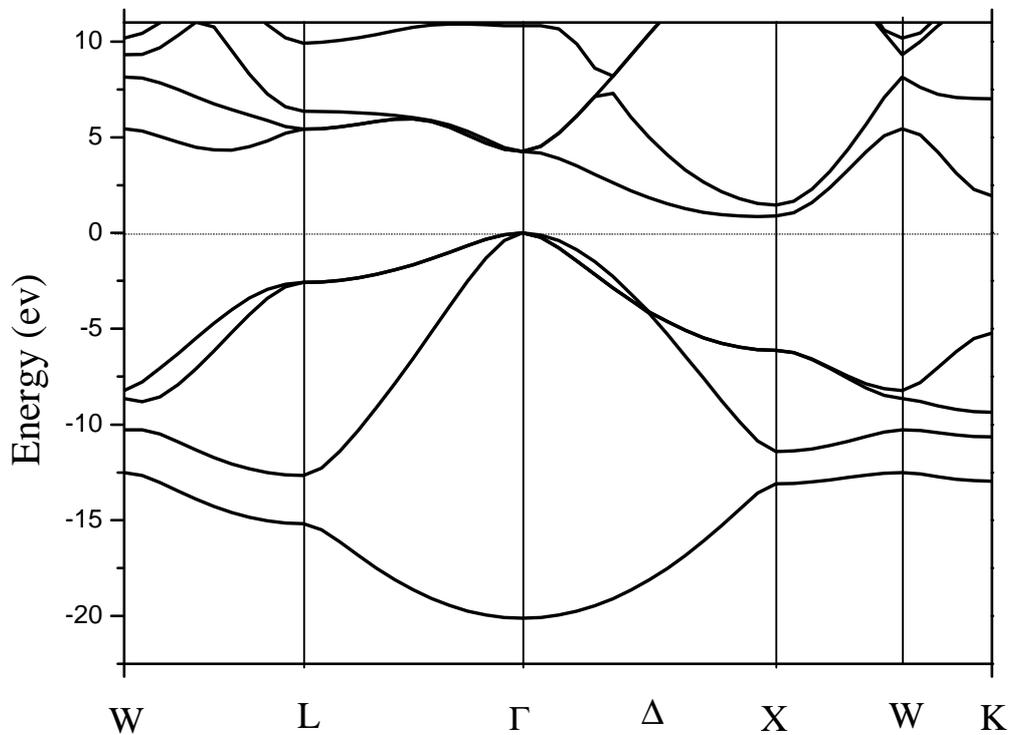


Fig. III.37 - Structure de bande de BA dans la phase Zinc-blende à 140 GPa.

La structure de bande de la phase rock-salt (Figure III.39) calculée juste après la pression de transition structurale montre que le maximum de la bande de valence se trouve au point L. Le point le plus bas dans la bande de conduction est le point X qui a une énergie plus faible que celle au point L et au point Γ dans la bande de valence. La bande de conduction à X devient occupée. La figure montre un faible chevauchement des bandes de conduction et de valence. Nous pouvons conclure que l'Arséniure de Bore est un semi-métal après la transition de phase. Résultat similaire a été rapporté récemment par Cui et al [42]. Wentzcovitch et Cohen [41] ont trouvé que la structure rock-salt de BA est métallique.

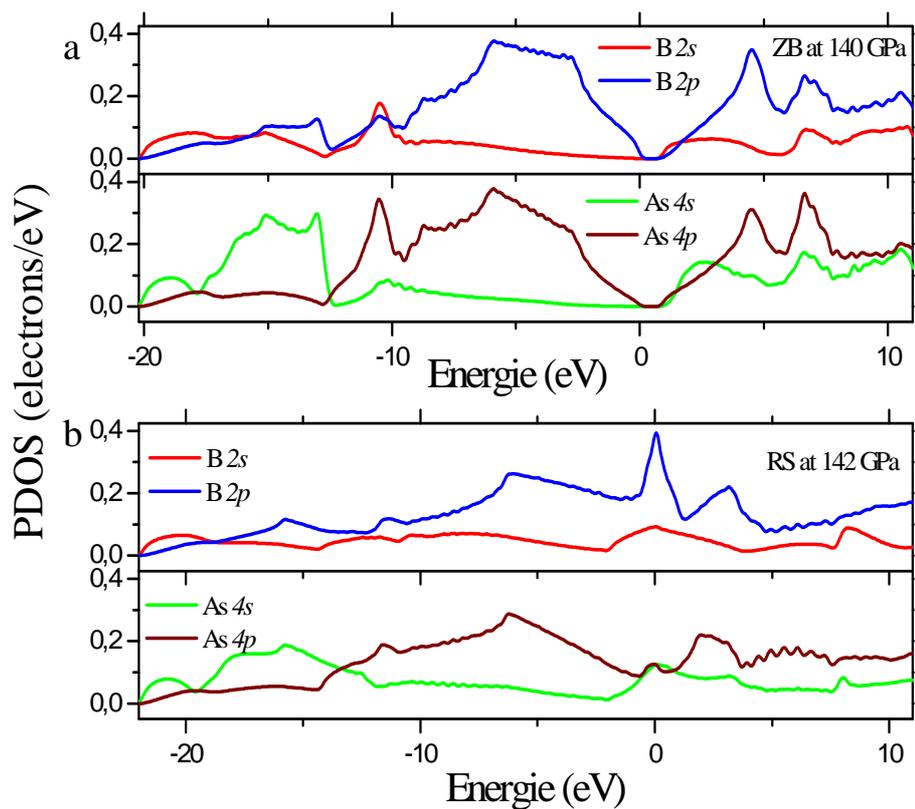


Fig. III.38 - Densités d'états partielles de BAAs a) dans la phase ZB à 140 GPa. b) dans la phase RS à 142 GPa

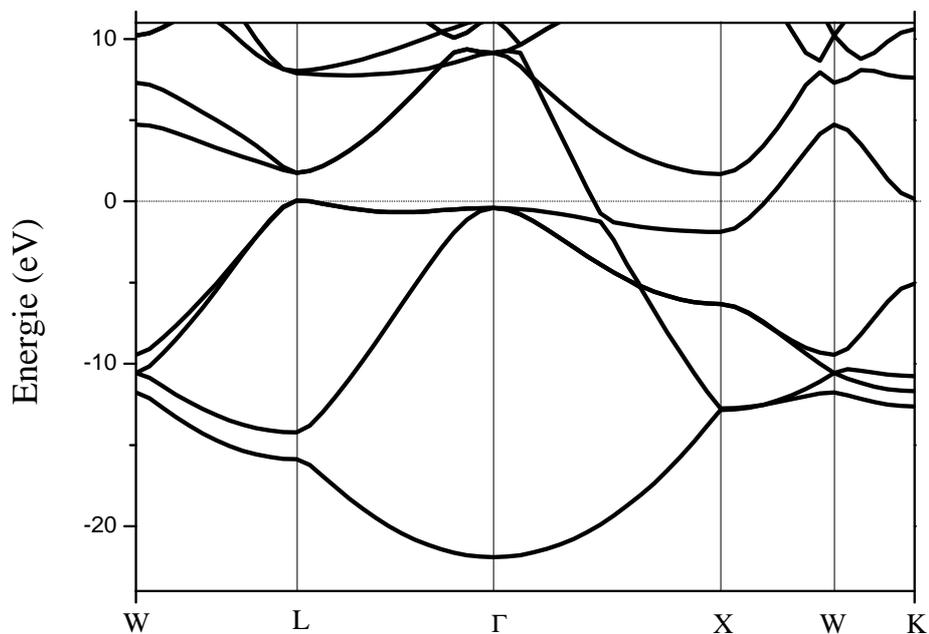


Fig. III.39 - Structure de bande de BAAs dans la phase rock-salt à 142 GPa.

L'effet de la pression sur la largeur de la bande de valence pour les deux phases ZB et RS est illustré dans la Figure III.40. On note que le minimum de la première bande de valence au point Γ a décalé vers les énergies les plus bas lorsque la pression augmente ce qui conduit à une augmentation de la largeur de bande de valence (VBW). Nos résultats ont montré que cette dernière augmente de 15,4 à 20,1 eV pour la gamme de pression allant de 0 à 140 GPa, et de 21,9 à 23,2 eV lorsque la pression augmente de 142 à 200 GPa. À la pression de transformation structurale, la largeur de la bande de valence de la phase RS est plus grande que celle de la phase ZB. Nos calculs donnent un dérivé de pression de 33,4 meV/GPa pour la phase ZB et 22,4 meV/GPa pour la phase RS.

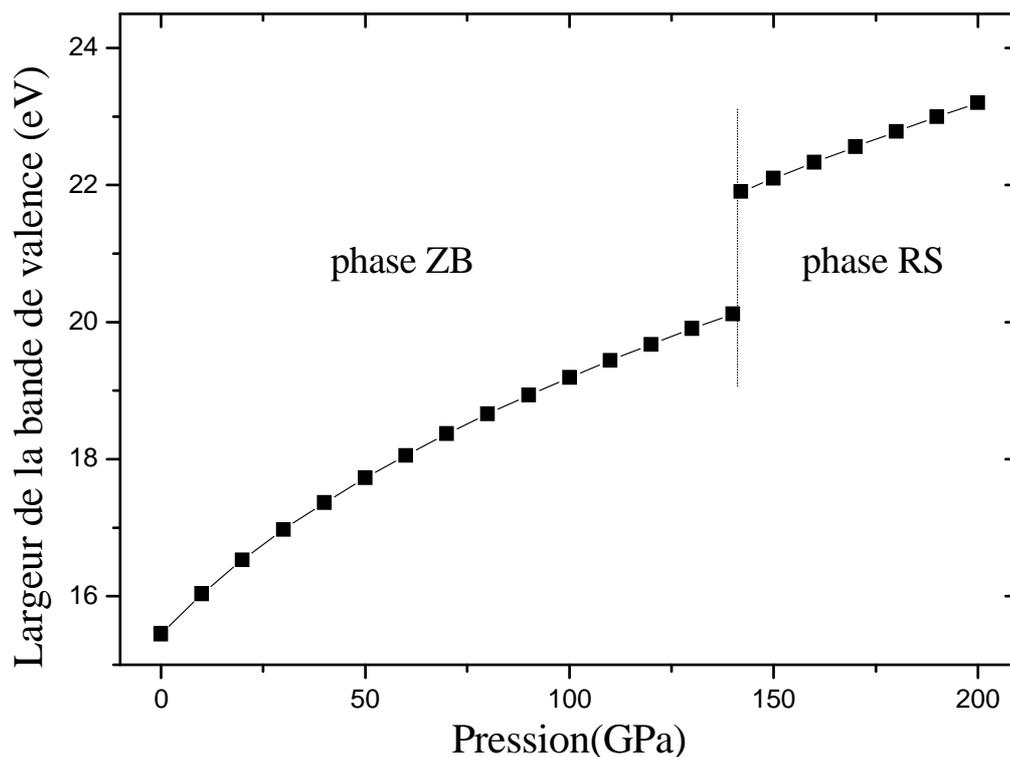


Fig. III.40-Largeur de la bande de valence de BAs en fonction de la pression

III.6.c. Propriétés optiques BAs:

La fonction diélectrique de la phase zinc-blende à des différentes pressions est montrée dans la Figure III.41. Le pic principal est 5,82 eV à 0 GPa. La position de ce pic est consistante avec les valeurs théoriques 5,80 eV [47] et 5,54 eV [48]. À 140 GPa, juste avant la transition de phase, le pic principal est situé à 7,49 eV. On note que les intensités des pics calculés avec la pression sont généralement plus élevées que celles obtenus sans pression. Par ailleurs, les pics de la fonction diélectrique se déplacent aux énergies plus élevées lorsque la pression passe de 0 à 140 GPa, en accord avec des résultats précédents publiés par Zaoui et al [48].

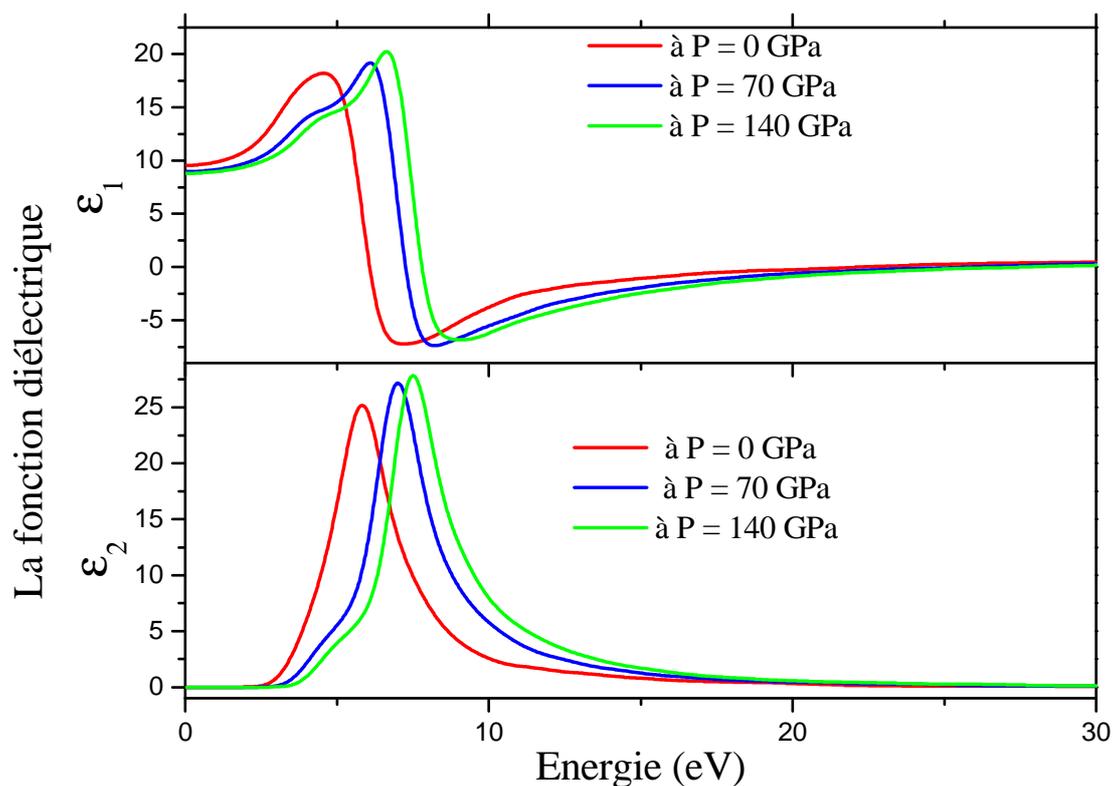


Fig. III.41 - Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de BAs à différentes pressions.

La dépendance du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de la phase ZB est montrée dans la Figure III.42. Ici, nous montrons les résultats à trois différentes pressions: 0, 70 et 140 GPa. Il

peut être vu que la bande d'absorption devient plus large sous haute pression. Il n'y a pas d'absorption dans la région de basse énergie. Le seuil d'absorption est environ 3,3 et 4,2 eV pour 0 et 140 GPa respectivement, ce qui correspond au gap direct $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$. Le spectre d'absorption présente un pic d'absorption important située à 6,87 et 8,33 eV pour 0 et 140 GPa respectivement. Le coefficient d'absorption diminue dans la région de haute énergie.

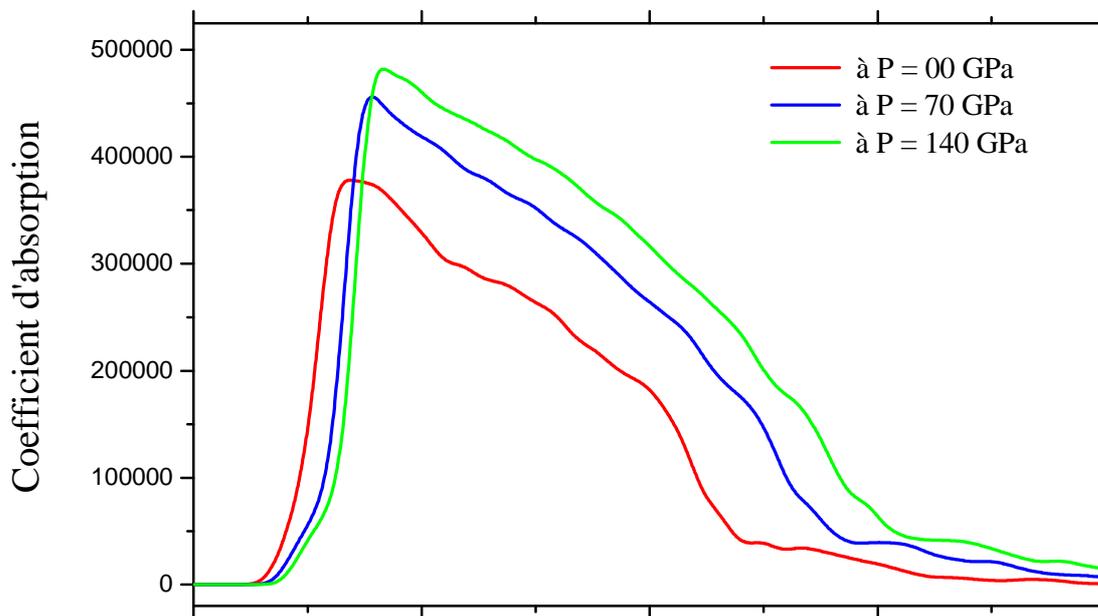


Fig. III.42 - Coefficient d'absorption de BAs à différentes pressions.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est égale à 9,5 ce qui est comparable à 11,19 rapportée par Zaoui et *al* [48]. La variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ avec la pression est calculée et les résultats sont présentés par la Figure III.43. On remarque que $\epsilon_1(0)$ diminue avec la pression. Les coefficients du premier et deuxième ordre de la pression sont calculés par un fit:

$$\epsilon_1(p) = \epsilon_1(p=0) + a.p + b.p^2 \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs trouvées de a et b sont: $a = -0,0104 \text{ GPa}^{-1}$ et $b = 4,24 \times 10^{-5} \text{ GPa}^{-2}$.

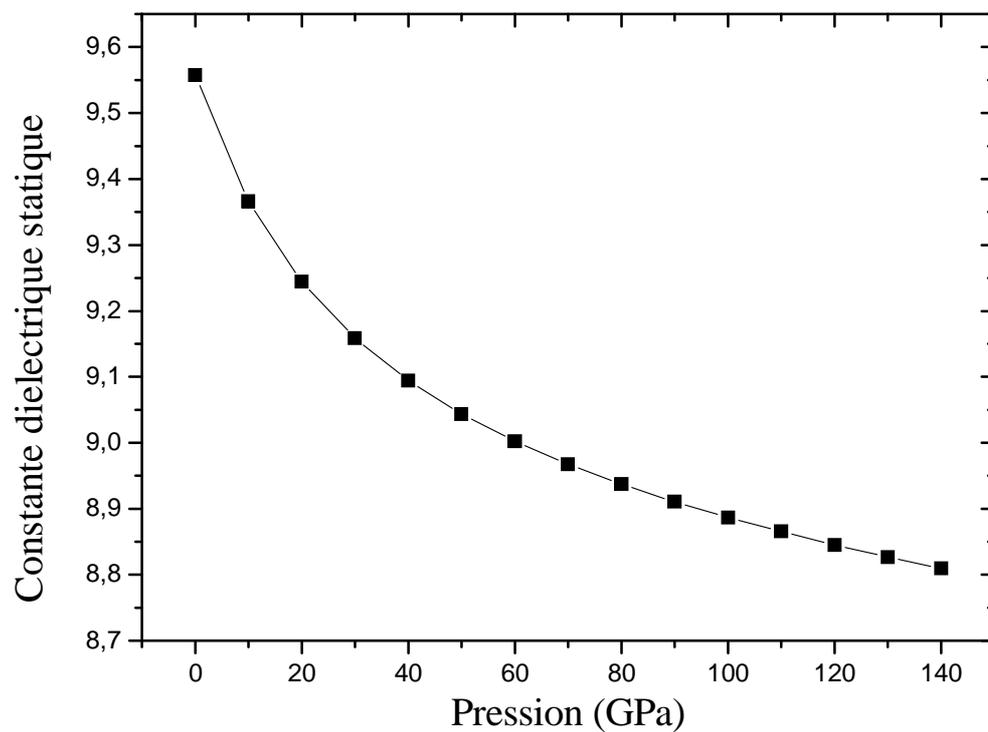


Fig. III.43- Variation de la constante diélectrique statique de BAs en fonction de la pression.

Références :

- [1] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717-2744.
- [2] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671-6687.
- [3] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, « *Norm-Conserving Pseudopotentials* », dans *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, 1979, p. 1494-1497.
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5188.
- [5] G.A. Kourouklis, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, *Phys. Rev. B* 37, (1988) 4250-4253.
- [6] L. Gerward, J.S. Olsen, *Powder Diffr.* 8 (1993) 127-129.
- [7] L. Gerward, J. S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, *J. Alloy. Compd.* 400 (2005) 56–61.
- [8] F. Birch, *J. Geophys. Res. B* 83 (1978) 1257.
- [9] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, *Phys. Rev. B* 38, (1988) 7755-7758.
- [10] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, *Solid State Commun.* 140 (2006) 313–317.
- [11] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* 75, (2007) 035115.
- [12] T. Gürel, R. Eryigit, *Phys. Rev. B* 74, (2006) 014302.
- [13] J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, *Phys. Rev. B* 75, (2007) 045121.
- [14] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 9615–9624.
- [15] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 014113.
- [16] J. S. Olsen, L. Gerward, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, *J. Alloy. Compd.* 381 (2004) 37–40.

-
- [17] B. T. Wang, H. Shi, W. D. Li, P. Zhang, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 181-188.
- [18] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, *Comp. Mater. Sci.* 33 (2005) 44–52.
- [19] C. Sevik, T. Çağın, *Phys. Rev. B* 80, (2009) 014108.
- [20] P.J. Kelly, M.S.S. Brooks, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83 (1987) 1189-1203.
- [21] J. C. Boettger, *Inter. J. Quantum Chem.*, Vol 109, (2009) 3564–3569.
- [22] S. LI, R. Ahuja, B. Johansson, *High Pressure Res.*, Vol. 22, (2002) 471–474
- [23] A. Jayaraman, G.A. Kourouklis, L.G. Van Uitert, *Pramana -J. Phy.* 30 (1988) 225-231.
- [24] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13297-13307.
- [25] K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, P. G. Schnabel, M. T. Hutchings, A. Magerl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83, (1987) 1109.
- [26] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mat. Sci. Eng. A* 317 (2001) 236–240.
- [27] J. W. Yang, X. R. Chen, F. Luo, G. F. Ji, *Physica B* 404 (2009) 3608-3613.
- [28] P.M. Macedo, W. Capps, J.B. Watchman, *J. Am. Ceram.Soc.* 47 (1964) 651.
- [29] J. K. Dewhurst and J. E. Lowther, *Phys. Rev.B*, 64 (2001), 014104.
- [30] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53, (1984) 202-205.
- [31] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Phy. Rev. B* 64, (2001) 115108.
- [32] A.A. Sviridova, N.V. Suikovskaya, *Opt. Spectrosk.* 22 (1965) 940.
- [33] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Nucl. Mater.* 361 (2007) 69–77.
- [34] R. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547–557.
- [35] H.A. Kramers *Atti Cong. Intern.Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como* 2(1927) 545–557.
- [36] M. Marabelli, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 36, (1987) 1238-1243.
-

-
- [37] F. Goubin, X. Rocquefelte, M. H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic, *Chem. Mater.* 2004, 16, 662-669
- [38] E.T. Rodine, P. L. Land, *Phys. Rev. B* 4, (1971) 2701-2724.
- [39] M. J. Weber (2003), *Handbook of Optical Materials*, CRC Press LLC, ISBN 0-8493-3512-4.
- [40] T. L Chu, A. E. Hyslop, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 276.
- [41] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6058.
- [42] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, *Comp. Mater. Sci.* 44 (2009) 1386.
- [43] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys*, Vol. 75, No. 3, July (2003) 863.
- [44] T.L. Chu, A.E. Hyslop, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 412.
- [45] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19(1986) 6791.
- [46] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, *J. Phys.: Condens. Matter* 13(2001) 253.
- [47] D. J. Stukel, , *Phys. Rev. B* 1(1970) 3458.
- [48] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, B. bouhafs, *Physica B* 367 (2005) 195.
-

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de dioxyde de cérium et de dioxyde de thorium en utilisant la méthode du premier principe (*ab-initio*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP.

Dans les conditions normales de la pression, les deux matériaux CeO_2 et ThO_2 ont la structure Fluorite (CaF_2) avec les paramètres structuraux $a_0(\text{CeO}_2) = 5,423 \text{ \AA}$, $a_0(\text{ThO}_2) = 5,58 \text{ \AA}$, Le module de compressibilité $B_0(\text{CeO}_2) = 192,7 \text{ GPa}$ et $B_0(\text{ThO}_2) = 198,2 \text{ GPa}$. À partir d'une certaine valeur de la pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure fluorite. Les composés CeO_2 et ThO_2 se transforment sous l'effet de la pression vers la structure cotunnite. La pression de transition de phase de CeO_2 est $P_T = 28.9 \text{ GPa}$. Le changement de phase de dioxyde de thorium se fait à la pression $P_T = 29.8 \text{ GPa}$.

Les constantes élastiques ont été calculées pour les deux phases de chaque matériau. Par ailleurs, la variation des constantes élastiques en fonction de la pression a été obtenue, ces résultats indiquent que les deux phases de CeO_2 et ThO_2 sont mécaniquement stables dans la gamme de pression étudiée.

Dans les conditions normales, CeO_2 et ThO_2 ont une large bande interdite. Pour CeO_2 la valeur calculée de l'énergie de gap est 5.69 eV . Le dioxyde de thorium présente un gap indirect d'une valeur de $4,73 \text{ eV}$. Dans le cas de la phase cotunnite, le gap est direct pour les deux matériaux, il s'agit d'un gap avec le maximum des bandes de valence (VBM) et le minimum des bandes de conduction (CBM) situés au point G. Les valeurs calculées à la pression de transition de phase sont $5,3 \text{ eV}$ pour CeO_2 et $3,3 \text{ eV}$ pour ThO_2 . Le gap des deux matériaux montre une variation croissante en fonction de la pression.

Le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ de CeO_2 présente trois structures situées à $2,88$, $9,71$ et $22,24 \text{ eV}$. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ atteint une valeur

maximale à 2,48 eV. La valeur calculée de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est 7,04. Pour la phase cotunnite. Les courbes obtenues présentent une polarisation diélectrique remarquable qui reflète l'anisotropie de la structure cristalline de CeO_2 . Les constantes diélectriques statiques optiques de CeO_2 à la pression de transition de phase sont 8,30, 8,55 et 8,45 le long des axes x, y et z, respectivement. Sous la pression, les positions de tous les pics se déplacent vers des énergies plus élevées.

La fonction diélectrique de ThO_2 de la structure Fluorite est calculée à $P = 0$ GPa. Les structures observées dans $\epsilon(\omega)$ sont attribuées aux transitions électroniques à partir de la bande de valence vers la bande inoccupée de conduction pendant les excitations optiques. La courbe de $\epsilon_2(\omega)$ montre trois pics principaux situés à environ 5,75, 10,02 et 21,47 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale à 5,36 eV. La constante diélectrique statique est 4.94. Dans le cas de la phase cotunnite, les constantes diélectriques statiques optiques $\epsilon_{1x}(0)$, $\epsilon_{1y}(0)$ et $\epsilon_{1z}(0)$ selon les axes x, y et z sont 5,72, 5,73 et 5,68 respectivement.

Perspectives : Cette étude constitue une étape préliminaire pour les travaux futurs traitant l'évolution des propriétés physiques des couches minces CeO_2 et ThO_2 sous l'effet de la pression.

Abstract

The structural properties, elastic constants, electronic structures and optical properties of CeO₂ and ThO₂ were studied by the DFT within the GGA. The calculated equilibrium lattice constants and bulk moduli for the two compounds were compared with those obtained with other theoretical methods and with experimental data when available. The calculated pressures at which these compounds undergo a structural phase transition from fluorite to cotunnite phase are close to the experimental results, the pressure induced structural phase transition occurs at 28.9 GPa for CeO₂ and 29.8 GPa for ThO₂. The calculated elastic constants indicated that the two phases of CeO₂ and ThO₂ are mechanically stable in the studied pressure range. Moreover, the dependence of the band gap on the applied pressure is first obtained. Results show that when cubic structure transforms into orthorhombic structure under pressure, the E_g value is reduced. The optical properties of CeO₂ and ThO₂ compounds with the physical quantities, such as the complex dielectric function have been presented in this work.

Résumé

Les propriétés structurales, les constantes élastiques, les structures électroniques et les propriétés optiques de CeO_2 et ThO_2 ont été étudiés par la méthode DFT-GGA. Les paramètres de maille et les modules de compressibilité calculés pour les deux composés ont été comparés à ceux obtenus avec d'autres méthodes théoriques et avec les données expérimentales disponibles. Les composés CeO_2 et ThO_2 se transforment sous l'effet de la pression de la structure fluorite vers la structure cotunnite, La pression de transition de phase est $P_T = 28.9$ GPa pour CeO_2 et 29.8 GPa pour ThO_2 . Les constantes élastiques calculées indiquent que les deux phases de CeO_2 et ThO_2 sont mécaniquement stables dans la gamme de pression étudiée. La dépendance de la largeur de bande interdite en fonction de la pression a été obtenue. Ces résultats montrent que lorsque la structure cubique se transforme en structure orthorhombique sous pression, la valeur de l'énergie de gap est réduite. Les propriétés optiques de CeO_2 et ThO_2 avec des grandeurs physiques telles que la fonction diélectrique sont présentées dans ce travail.

ملخص

الخواص البنيوية, ثوابت المرونة كما الخواص الالكترونية والضوئية للمركبين ThO_2 و OeC_2 تمت دراستها باستعمال طريقة DFT-
GGA. ثوابت الشبكة وثوابت الصلابة المتحصل عليها بالنسبة لكلا المركبين تمت مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة. قيم ضغط التحول
التي تؤدي الى تحول بنية كلا المركبين من البنية البلورية Fluorite الى البنية البلورية eitnnutCo هي 28.9 و 29.8 جيجا باسكال بالنسبة ل
 ThO_2 و OeC_2 على التوالي, هذه النتائج تتوافق جيدا مع النتائج التجريبية. ثوابت المرونة التي قمنا بحسابها تظهر ان المركبين مستقرين ميكانيكيا
خلال مجال الضغط المدروس هذا بحسب كل بنية بلورية والضغط الموافق لها. كما قمنا ايضا بدراسة تغير فجوة الطاقة تحت تأثير تغير الضغط, هذه
الدراسة اظهرت ان فجوة الطاقة تنقص قيمتها لحظة تحول بنية المركبين. الخواص الضوئية مع المقادير الفيزيائية مثل السماحية $\epsilon(\omega)$ تم دراستها في هذا
العمل.



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commatsciDependence of pressure on elastic, electronic and optical properties of CeO₂ and ThO₂: A first principles studyA. Boudjemline^{a,*}, L. Louail^a, Mazharul M. Islam^b, B. Diawara^b^aLaboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Sétif, Algeria^bLaboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, CNRS/ENSCP (UMR 7045), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 January 2011

Received in revised form 5 March 2011

Accepted 5 March 2011

Keywords:

Phase transition
Elastic constants
Band structure
Dielectric function

ABSTRACT

The phase transformation of CeO₂ and ThO₂ from fluorite to cotunnite-type structure under pressure is predicted within the density functional theory implemented with the GGA-PW91 method, the pressure induced structural phase transition occurs at 28.9 GPa for CeO₂ and 29.8 GPa for ThO₂. These values are in excellent agreement with the experimentally measured data. The elastic, electronic and optical properties at normal as well as for high-pressure phase have been calculated, particular attention is devoted to the cotunnite phase. Further, the dependence of the elastic constants, the bulk modulus *B*, the energy band gaps and the dielectric function on the applied pressure are presented.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

There has been much interest in lanthanide and actinide dioxide for a long time, these compounds form a very important class of materials with large technological fields application, among them ceria (CeO₂) and thoria (ThO₂). Ceria has many interesting physical properties like its high oxygen storage capability; consequently this material had a wide range of applications covering catalytic industry and solid oxide fuel cells [1–3]. ThO₂ is an important nuclear material which is used in fluorescent tubes and as solid-state electrolyte [4,5].

At ambient conditions, CeO₂ and ThO₂ crystallize in the cubic fluorite-type structure with space group *Fm* $\bar{3}$ *m*. Like other fluorite-type compounds, CeO₂ and ThO₂ transform to the cotunnite-type structure with space group *Pnma* at high pressure [5]. The suggestion on the possibility of structural transformation of CeO₂ induced by pressure was reported by Kourouklis et al. about 23 years ago [6]. They have observed that the cotunnite phase of CeO₂ occurs near 31 GPa at room temperature. Duclos et al. [7] have obtained structural transition using X-ray diffraction and specified that CeO₂ transforms to cotunnite-type structure at 31.5 GPa. ThO₂ compound has been investigated earlier by high-pressure Raman study, and it has been found that it undergoes a structural phase transition at 30 GPa [8] consistent with recent experimental study reported by Idiri et al. [9]. Electronic properties

of these crystals have been performed by various methods. Recently, Mehrotra et al. [10] calculated electronic band structures of CeO₂ in cubic and orthorhombic structures using TB-LMTO method. They also reported that the transformation pressure is 47 GPa. Wang et al. [4] have investigated the structural properties and electronic structure of fluorite and cotunnite phases of ThO₂ by first principles calculations. Several experimental and theoretical studies [11–19] have been carried out on the elastic and optical properties of CeO₂ and ThO₂ at ambient pressure. However, the information on their properties at high pressures is still limited.

In this paper, our attention is focused on the cotunnite-type structure of CeO₂ and ThO₂. In order to have a good knowledge about this important phase we have calculated the phase transition pressure, elastic constants, bulk modulus, band structures and the dielectric functions for the two compounds. We have also investigated the fluorite-type structure and the related physical properties.

2. Calculation method

We have performed first principles calculations using the plane-wave pseudopotential density functional theory method with the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) program [20]. The exchange-correlation interactions were taken into account using the generalized gradient approximation (GGA) within the scheme of Perdew and Wang 91(PW91) [21]. Norm-conserving pseudopotentials were used with the valence configurations of 2s² 2p⁴ for O, 4f¹ 5s² 5p⁶ 5d¹ 6s² for Ce and 6s² 6p⁶ 6d² 7s² for

* Corresponding author. Tel.: +213 552261768.
E-mail address: boudjbassir@yahoo.fr (A. Boudjemline).

Th. For both compounds, a plane wave basis set with energy cut-off 990 eV is applied. Reciprocal space integration was performed by k -point sampling with sets of special points obtained by using the standard special k -points technique of the Monkhorst and Pack (MP) [22]. An $8 \times 8 \times 8$ MP mesh was used for the cubic structure. In the case of the orthorhombic structure, the Brillouin zone was sampled by a $4 \times 7 \times 4$ MP mesh of k -points. The minimum total-energy of the structure is achieved by automatically relaxing the internal coordinates using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm [23] with the following thresholds: energy change less than 5×10^{-6} eV/atom, maximum force over each atom below 0.01 eV/Å, pressure smaller than 0.02 GPa, and maximum atomic displacement not exceeding 5×10^{-4} Å.

The elastic constants were determined using a finite strain technique [24]. By a careful choice of the applied deformation, the stress values were calculated for given homogeneous deformations (strain). The elastic constant was determined by a linear fit of the computed stress for small strains, where six strain amplitudes up to a maximum of 0.3% were used.

Optical properties of materials are typically presented by showing the frequency dependence of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states which is given by:

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\kappa, \nu, \zeta} \left| \langle \Psi_{\kappa}^{\zeta} | \hat{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{\nu}^{\zeta} \rangle \right|^2 \delta(E_{\kappa}^{\zeta} - E_{\nu}^{\zeta} - E)$$

where \mathbf{u} is the unit vector defining the polarization of the incident electromagnetic wave, ω is the frequency of the incoming photons,

Ψ_{κ}^{ζ} and Ψ_{ν}^{ζ} are the conduction band (CB) and valence band (VB) wave functions. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be derived from the imaginary part according to the Kramers–Kronig relation [25,26].

3. Results and discussions

3.1. Lattice parameters and elastic constants

As a preliminary step, the cell parameters of both CeO₂ and ThO₂ in $Fm\bar{3}m$ and $Pnma$ structures were fully optimized at zero pressure. The bulk moduli have been evaluated by fitting the calculated pressure vs. volume data to the Birch–Murnaghan equation of state [27]. The results obtained are reported in Table 1 along with the available experimental and theoretical values. The agreement among them is good. Our calculated lattice parameter of CeO₂ in the $Fm\bar{3}m$ phase is close to the experimental value of Gerward et al. [28]. The lattice parameters of cotunnite-type CeO₂ are optimized to be $a_0 = 5.962$, $b_0 = 3.679$ and $c_0 = 6.903$ Å. The slight overestimation of the lattice constants leads to an underestimation of the bulk modulus, the obtained bulk modulus is $B = 192.7$ GPa for the fluorite phase and $B = 142.8$ GPa for the cotunnite phase.

On the other hand, the calculated lattice parameter of the cubic ThO₂ and the experimental value [5] agree within 0.3%. The calculated bulk modulus 198.2 GPa is very close to the experimental value 198 GPa measured by Idiri et al. [9]. In the case of the $Pnma$ structure, the lattice parameters are found to be $a_0 = 6.122$, $b_0 = 3.749$ and $c_0 = 7.107$ Å. The deduced $B = 163.2$ GPa is in good agreement with the calculated value 148 GPa [4]. For both compounds, the bulk modulus of $Fm\bar{3}m$ phase is larger than the $Pnma$

Table 1

Calculated equilibrium lattice constants (in Å), bulk modulus B_0 (in GPa) and its pressure derivative (B'_0) compared to available experimental and theoretical data of CeO₂ and ThO₂ in fluorite and cotunnite-type structures. The experimental lattice parameters of the orthorhombic structure are measured at 70 GPa for CeO₂ [7] and at 36 GPa for ThO₂ [9].

Space group	Cubic fluorite-type structure $Fm\bar{3}m$ (No. 225)			Orthorhombic cotunnite-type structure $Pnma$ (No. 62)		
	This study	Experiment	Other calculations	This study	Experiment	Other calculations
	CeO ₂					
Lattice parameters (Å)	$a_0 = 5.423$	5.411 ^{a,b} , 5.406 ^c	5.41 ^d , 5.48 ^e , 5.366 ^f , 5.39 ^g	$a_0 = 5.962$ $b_0 = 3.679$ $c_0 = 6.903$	$a = 5.457^c$ $b = 3.427^c$ $c = 6.521^c$	–
B_0	192.7	220 ^h , 230 ^f , 236 ^a	210.1 ^f , 184 ^h , 201 ^g , 187 ^e	142.8	304 ^c	302 ^d
B'_0	4.94	4.4 ^{a,g} , 4.0 ^e	4.4 ^f , 4.2 ^h	6.79	4 ^c (fixed)	–
ThO ₂						
Lattice parameters (Å)	$a_0 = 5.580$	5.600 ⁱ , 5.598 ^j	5.62 ^k , 5.61 ^{l,h} , 5.60 ^m , 5.535 ⁿ	$a_0 = 6.122$ $b_0 = 3.749$ $c_0 = 7.107$	$a = 5.898^l$ $b = 3.600^l$ $c = 6.862^l$	$a_0 = 6.174^k$ $b_0 = 3.776^k$ $c_0 = 7.161^k$
B_0	198.2	198 ⁱ , 195 ^j	191 ^k , 184.5 ^o , 220.8 ^p , 189.22 ^l	163.2	–	148 ^k , 206.8 ^o
B'_0	4.91	4.6 ⁱ , 5.4 ^j	4.5 ^k , 3.2 ^p , 4.06 ^l , 4.49 ^o	6.19	–	7.8 ^k , 4.94 ^o

^a Ref. [28].

^b Ref. [29].

^c Ref. [7].

^d Ref. [10].

^e Ref. [30].

^f Ref. [16].

^g Ref. [31].

^h Ref. [17].

ⁱ Ref. [9].

^j Ref. [5].

^k Ref. [4].

^l Ref. [15].

^m Ref. [13].

ⁿ Ref. [32].

^o Ref. [33].

^p Ref. [34].

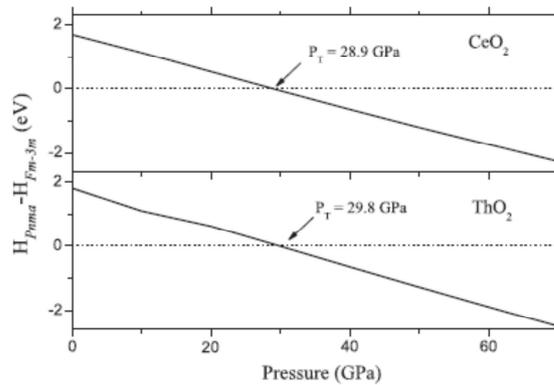


Fig. 1. Variation of enthalpy difference with pressure.

Table 2

Calculated transition pressure for CeO₂ and ThO₂ compared to experimental results and other theoretical calculations.

Compounds	Transition pressure (GPa)		
	This study	Experiment	Other calculations
CeO ₂	28.9	31 ^{a,b} , 31.5 ^c	47 ^d
ThO ₂	29.8	30 ^e , 33 ^f	26.5 ^g , 27.5 ^h , 22 ⁱ

- ^a Ref. [6].
^b Ref. [28].
^c Ref. [7].
^d Ref. [10].
^e Ref. [8].
^f Ref. [9].
^g Ref. [4].
^h Ref. [33].
ⁱ Ref. [34].

phase which reveals that $Fm\bar{3}m$ structure is more difficult to compress than the $Pnma$ structure.

The fluorite–cotunnite phase transition in CeO₂ and ThO₂ can be clearly depicted from the pressure dependence of the enthalpies. For a given pressure, a stable structure is one for which the enthalpy has its lowest value. Thus, it is possible to determine the transition pressure between phases directly from the information contained in Fig. 1. It is found that the transition from the $Fm\bar{3}m$ phase to the $Pnma$ phase of CeO₂ occurs at 28.9 GPa consistent with the experimental value (31 GPa) [6,28]. This phase transition is accompanied by a volume collapse equal to 6.64%. For ThO₂, the high-pressure structure appears at about 29.8 GPa with a volume collapse of about 6.58%; this value is in excellent agreement with the experimental determination of 30 GPa obtained by Jayaraman et al. [8], but it is slightly smaller than another experimental value 33 GPa measured by Idiri et al. [9]. For the two compounds, it is to be noted that we have obtained better agreement with experimental data as compared to other first principle calculations, see table 2.

The calculated elastic constants of CeO₂ and ThO₂ at equilibrium lattice parameter for the fluorite-type structure and at the transition pressure for the cotunnite-type structure are compiled in Table 3. For comparison, the available experimental and theoretical data are also presented. In the case of cubic crystals, there are only three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} and C_{44} . It can be noted that the calculated values of C_{11} , C_{12} and C_{44} for CeO₂ are slightly lower than the corresponding experimental ones [11] with deviations of 12.1, 2.9 and 11.2%, respectively. For ThO₂, the calculated values are in good agreement with the experimental results with the maximum deviation of 11% between calculated and

measured values [35]. For orthorhombic crystals, the elastic behavior is specified by nine independent elastic constants (C_{ij}). To the best of our knowledge, no experimental study is available to compare. Recently, Wang et al. [4] calculated the elastic constants of thorium dioxide in cotunnite-type structure at ambient conditions by employing the plane-wave basis pseudopotential method as implemented in VASP package. They have found that the orthorhombic ThO₂ is mechanically stable at 0 GPa.

The bulk moduli calculated from the theoretical values of the elastic constants are also listed in Table 3. For both compounds, the bulk moduli evaluated from the Birch–Murnaghan equation and from the elastic constants are nearly the same. For the cotunnite-type structure the calculated bulk modulus is higher for thoria than ceria whatever the pressure range considered. This can be related to the greater number of electron in the metal d bands for thoria (d^2) compared to ceria (d^1), in agreement with the conclusions of Dewhurst and Lowther [36] that high values of the bulk modulus are associated with the filling of the metal related d bands.

The variation of elastic constants and bulk modulus of CeO₂ with respect to the variation of pressure in the range of 0–70 GPa is shown in Fig. 2. It is noticed that all C_{ij} increase with the increase of pressure in both phases $Fm\bar{3}m$ and $Pnma$. In all curves, we observe a linear dependence on pressure except for C_{11} in the $Pnma$ phase. It is interesting to note that in the fluorite-type phase, the values of C_{11} and C_{12} increase largely under the effect of pressure as compared to the variations in C_{44} from zero to the phase transition pressure. In the $Pnma$ phase, the C_{44} , C_{55} and C_{66} are less sensitive to pressure in comparison with the other elastic constants. A remarkable fact regarding the Fig. 2 is that the bulk modulus shows continuity at phase transition pressure.

The generalized elastic stability criteria under pressure are satisfied for both phases. For cubic crystal these criteria are [38]:

$$(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (1)$$

Our calculated elastic constants obtained in cubic phase fulfill all these criteria in the pressure range (0–28.9 GPa). The orthorhombic crystal may be stable in the studied pressure range (28.9–70 GPa), because the data accord with the items [39]:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{11} > 0, \hat{C}_{22} > 0, \hat{C}_{33} > 0, \hat{C}_{44} > 0, \hat{C}_{55} > 0, \hat{C}_{66} > 0 \\ [\hat{C}_{11} + \hat{C}_{22} + \hat{C}_{33} + 2(\hat{C}_{12} + \hat{C}_{13} + \hat{C}_{23})] > 0 \\ (\hat{C}_{11} + \hat{C}_{22} - 2\hat{C}_{12}) > 0, (\hat{C}_{11} + \hat{C}_{33} - 2\hat{C}_{13}) > 0, \\ (\hat{C}_{22} + \hat{C}_{33} - 2\hat{C}_{23}) > 0, \end{aligned} \quad (2)$$

where $\hat{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$, $\alpha = 1, 2, \dots, 6$, $\hat{C}_{12} = C_{12} + P$, $\hat{C}_{13} = C_{13} + P$ and $\hat{C}_{23} = C_{23} + P$.

3.2. Electronic structure

Under normal conditions, CeO₂ and ThO₂ compounds are wide-gap insulators with cubic structure. The calculated energy band gaps of CeO₂ and ThO₂ at ambient pressure are compared with available literature data in Table 4. Our calculated electronic band gap (E_g) of CeO₂ and ThO₂ is 5.69 eV and 4.43 eV respectively which are underestimated compared to the experimental values (CeO₂, $E_g = 6$ eV [40] and ThO₂, $E_g = 6$ eV [41]). The underestimation of the electronic band gap is a well-known limitation of GGA approximation implemented in the density functional theory. Since the electronic structures of CeO₂ and ThO₂ in the cubic phase have already been discussed in many other studies [13–15,18], we concentrate on the orthorhombic phase in the following.

The electronic-band structures at the theoretical transition pressure of the cotunnite-type CeO₂ and ThO₂ along the various symmetry lines are given in Figs. 3 and 4. CeO₂ and ThO₂ have a di-

Table 3
Calculated elastic constants for Cubic and orthorhombic CeO₂ and ThO₂.

	CeO ₂			ThO ₂						
	This study	Experiment	Other calculations	This study	Experiment	Other calculations				
<i>Cubic (0 GPa)</i>										
C ₁₁	354.3	403 ^a 450 ^b	386 ^c , 390 ^d 399.5 ^e	346.11	367 ^f 377 ^b	349.5 ^g , 405.2 ^e 355 ^h				
C ₁₂	101.9	105 ^a 117 ^b	124 ^c , 130 ^d 127.5 ^e	117.64	106 ^f 146 ^b	111.4 ^g , 134.4 ^e 106 ^h				
C ₄₄	53.2	60 ^a 57 ^b	73 ^c , 82 ^d 63.5 ^e	88.47	79 ^f 89 ^b	70.6 ^g , 83.7 ^e 54 ^h				
$B = (C_{11} + 2C_{12})/2$	186	204 ^a 228 ^b	211 ^c , 216 ^d 218 ^e	193.7	193 ^f 223 ^b	190.7 ^g , 224.6 ^e 189 ^h				
<i>Orthorhombic</i>										
	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃	B
CeO ₂ This study (at P _T = 28.9 GPa)	429.9	424.0	451	74.4	101.2	117.5	207.8	225.2	258	297.8
ThO ₂ This study (at P _T = 29.8 GPa)	467.7	483.8	492.4	126	128.6	127.2	225.5	225.9	252.9	316.6
ThO ₂ Theo (Ref. [4]) (at 0 GPa)	299.3	256.3	235.6	37.4	54.9	84.9	73.7	95.5	104.8	148

^a Ref. [11].
^b Ref. [37].
^c Ref. [16].
^d Ref. [13].
^e Ref. [17].
^f Ref. [35].
^g Ref. [4].
^h Ref. [15].

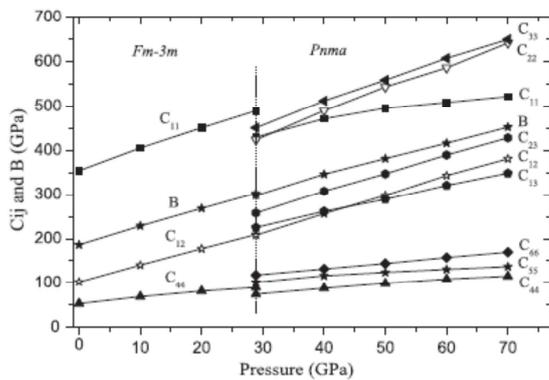


Fig. 2. The pressure dependence of the elastic constants and bulk modulus of CeO₂.

Table 4
Calculated energy band gap for CeO₂ and ThO₂ compared to experimental results and other theoretical calculations.

Compounds	Energy band gap E _g (eV)		
	This study	Other calculations	Experiment
CeO ₂	5.69	5.04 ^a ; 5.61 ^b ; 5.64 ^b ; 5.5 ^c	6 ^g
ThO ₂	4.43	4.673 ^d ; 4.82 ^c ; 4.6 ^e ; 4.5 ^a	6 ^h

^a Ref. [13].
^b Ref. [31].
^c Ref. [18].
^d Ref. [4].
^e Ref. [15].
^f Ref. [14].
^g Ref. [40].
^h Ref. [41].

rect band gap with both valence bands maximum (VBM) and conduction bands minimum (CBM) located at G point, the overall band profiles are found to be in good agreement with other band structure results [10]. The bands can be assigned according to the partial

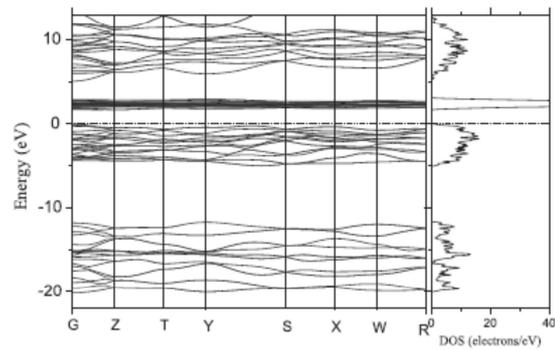


Fig. 3. Band structure and total density of states of CeO₂ in cotunnite phase at P_T = 28.9 GPa.

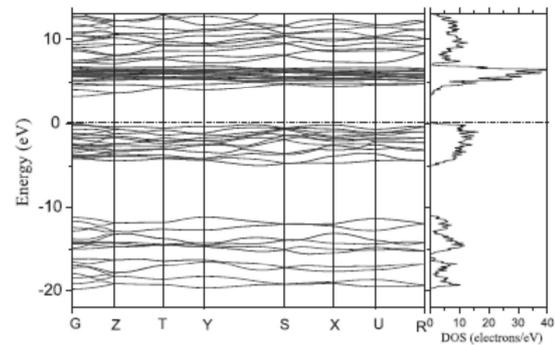


Fig. 4. Band structure and total density of states of ThO₂ in cotunnite phase at P_T = 29.8 GPa.

density of states as plotted in Figs. 5 and 6. Band structures of the two materials exhibit some similarities. For both compounds, the

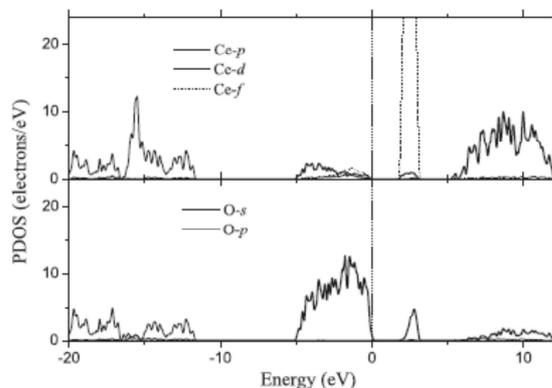


Fig. 5. Partial density of states of CeO₂ in cotunnite-type structure at $P_T = 28.9$ GPa.

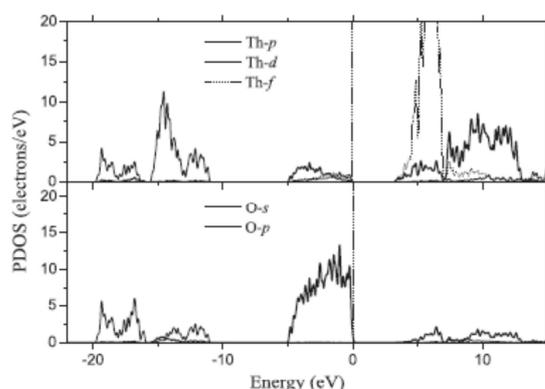


Fig. 6. Partial density of states of ThO₂ in cotunnite-type structure at $P_T = 29.8$ GPa.

valence bands can be divided into two regions. The Ce-5p (Th-6p) and O(2s) states make main contributions to the VBs ranging from -20 to -11.7 eV for CeO₂ and from -19.8 to -11.2 eV for ThO₂. The upper valence bands are mainly contributed by the O-2p states hybridized with small amount of Ce-5d (Th-6d) states. The regions above the Fermi level of CeO₂ are different from those of ThO₂. For the CeO₂ compound, the bands situated just above the Fermi level are mainly due to f states of Ce. The unoccupied conduction bands from 5 eV to 12 eV are formed by hybridized Ce-5d and O-2p states. In this mixture, the Ce-5d states dominate. In the case of ThO₂, the conduction band is formed by the Th-6d states, hybridized with the Th-5f states and with a small contribution from the O-2p states.

Based on the equilibrium crystal structures obtained at different pressures, we calculate the energy gaps O(2p)-Ce(5d) and O(2p)-Th(6d). The computed energy gaps vs. pressure are shown in Fig. 7. One can see that the energy gaps gradually increase under compression without any evidence of discontinuity until the transition pressures. The dependence of the energy gap O(2p)-Ce(5d) with pressure is linear. The pressure coefficient is calculated by the following linear relationship:

$$E_g(p) = E_g(0) + \alpha \cdot p$$

where $E_g(p)$ and $E_g(0)$ are energy gap at pressure p (from 0 to 28.9 GPa) and 0 GPa respectively. The pressure coefficient $\alpha = dE_g/dp$ is found to be 0.00787 eV/GPa. In the case of ThO₂, a

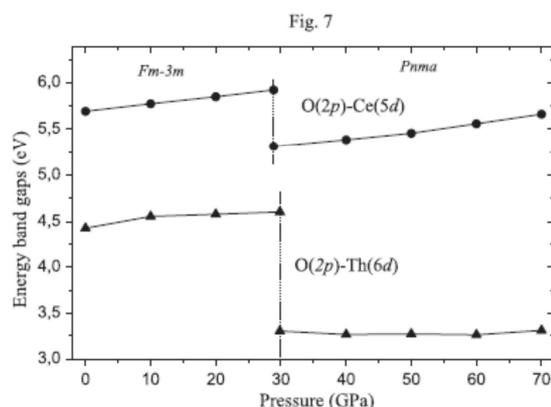


Fig. 7. The energy band gaps of CeO₂ and ThO₂ as a function of pressure.

different behavior is observed. However, in different pressure ranges, the average increase of the energy gap is different, the average increase of the O(2p)-Th(6d) band gap up to 10 GPa is 0.01265 eV/GPa while it is only 0.0024 eV/GPa from 10 to 29.8 GPa. This shows that the energy increase is more pronounced in the low pressure range compared to the high pressure region.

At the theoretical transition pressure we have calculated the energy gaps for both phases $Fm\bar{3}m$ and $Pnma$, as can be seen from the Fig. 7, the band gaps of the $Pnma$ phase are considerably smaller than that of the $Fm\bar{3}m$ phase (5.3 vs. 5.9 eV for O(2p)-Ce(5d) and 3.3 vs. 4.6 eV for O(2p)-Th(6d)). A narrowing in the band gap of ThO₂ accompanied to the phase transition was also obtained by Wang et al. (4.6 eV for the $Fm\bar{3}m$ phase and 3.15 eV for the $Pnma$ phase at $P_T = 26.5$ GPa) [4].

The energy gaps under pressure effect of the cotunnite-type structure are obtained up to 70 GPa. As shown in Fig. 7, the energy gap of ThO₂ is nearly constant while those of CeO₂ increases with increasing pressure. The O(2p)-Ce(5d) energy gap of CeO₂ can be expressed as a function of p by the following formula:

$$E_g(p) = 5.214 + 0.00131p + 7.278 \times 10^{-5}p^2$$

3.3. Optical properties

The calculated dielectric functions $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ for CeO₂ and ThO₂ were obtained at ambient as well as at high pressures. The calculated real part, $\varepsilon_1(\omega)$, and imaginary (absorptive) part, $\varepsilon_2(\omega)$, of the dielectric function in the $Fm\bar{3}m$ phase as a function of the photon energy are shown in Fig. 8. The calculated $\varepsilon_2(\omega)$ for CeO₂ exhibits three structures situated at 2.88, 9.71 and 22.24 eV. This is well consistent with the calculated data of Skorodumova et al [18] where they have observed that the imaginary part of the dielectric function has three peaks at 2.5, 10 and 21 eV. Experimental work of Marabelli and Wachter [19] shows that the ε_2 spectrum of CeO₂ presents a well-defined structure at 3.9 eV and a more complex structure near 9 eV. In the case of ThO₂, the calculated $\varepsilon_2(\omega)$ curve shows three main peaks located at about 5.75, 10.02 and 21.47 eV. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ reaches a peak value at 2.48 and 5.36 eV for CeO₂ and ThO₂, respectively. The static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ is obtained as the zero frequency limit of the real part of the frequency-dependent dielectric function. The calculated $\varepsilon_1(0)$ (electronic contribution only) of CeO₂ in the $Fm\bar{3}m$ phase is 7.04. This value is close to 7 which is obtained by using the FP-LMTO method [18], but it is larger than the experimental result 4.7

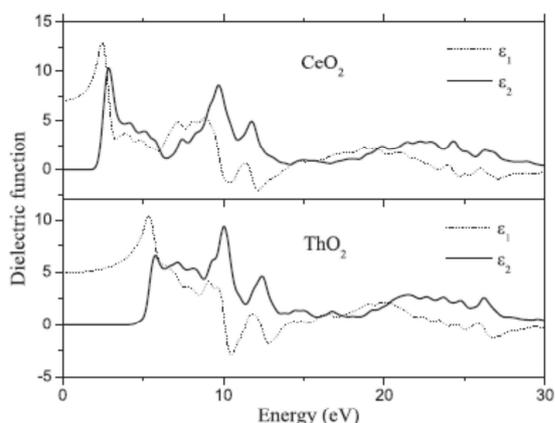


Fig. 8. Calculated dielectric functions of CeO₂ and ThO₂ in the fluorite-type structure at 0 GPa.

[19]. For ThO₂, the calculated $\epsilon_1(0)$ at zero pressure is 4.94 consistent with 4.63 obtained by the study of Rodine and Land [42].

To investigate the effect of pressure on optical properties of CeO₂ and ThO₂ compounds, we have calculated the imaginary part of the dielectric function at different pressures as shown in Figs. 9 and 10. In *Pnma* phase, we present the average dielectric function [$\epsilon_2(\omega) = (\epsilon_{2x}(\omega) + \epsilon_{2y}(\omega) + \epsilon_{2z}(\omega))/3$] for simplicity. Under pressure, the positions of all peaks shift toward higher energies. The reason lies in the enhancement of the band gaps under pressure. We note that the first optical critical point of dielectric function known as fundamental absorption edge shifts also toward higher energies under pressure except for ThO₂ in the *Pnma* phase where the energy gap between the highest valence band maximum and the lowest conduction band minimum stays nearly constant.

Figs. 11 and 12 show the calculated imaginary and real part of the dielectric function in the *Pnma* phase at the transition pressure for polarized light with the electrical vector E parallel to axes x , y , and z (marked as $E//x$, $E//y$ and $E//z$), respectively. The structures in the spectra of the dielectric function exhibit remarkable polarization dependence, which reflects the anisotropy of the lattice structure of CeO₂ and ThO₂. The calculated optical static dielectric constants of CeO₂ at the transition pressure are about 8.30, 8.55

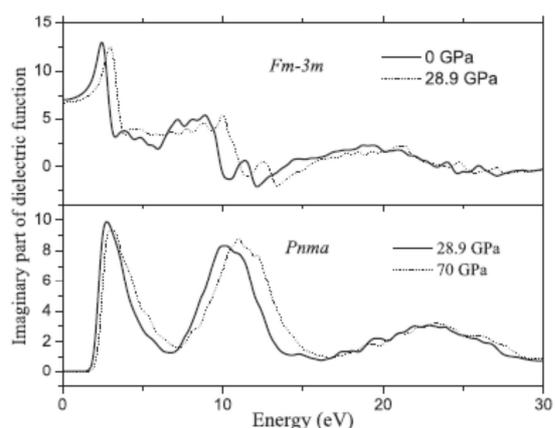


Fig. 9. Calculated imaginary part of the dielectric function of CeO₂ at different pressures.

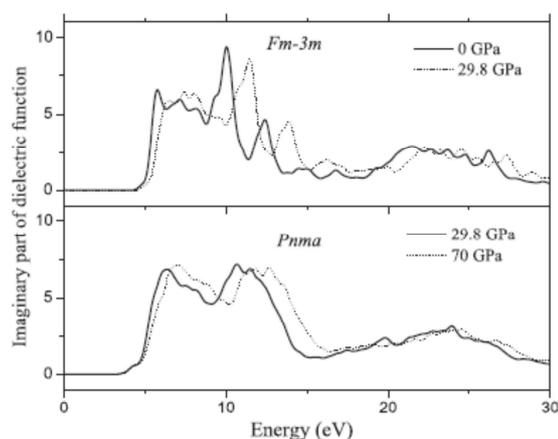


Fig. 10. Calculated imaginary part of the dielectric function of ThO₂ at different pressures.

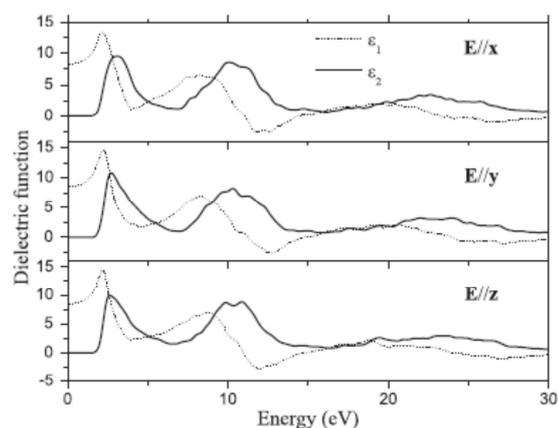


Fig. 11. Calculated polarized dielectric function of CeO₂ in cotunnite-type structure at $P_T = 28.9$ GPa.

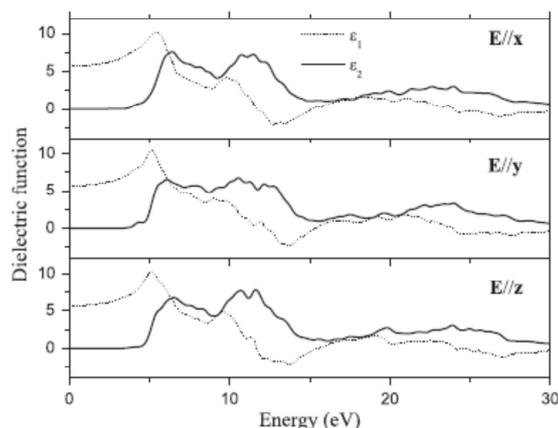


Fig. 12. Calculated polarized dielectric function of ThO₂ in cotunnite-type structure at $P_T = 29.8$ GPa.

and 8.45 along the x , y and z directions. For ThO_2 , The optical static dielectric constants at $P_T = 29.8$ GPa are $\epsilon_{1x}(0) = 5.72$, $\epsilon_{1y}(0) = 5.73$ and $\epsilon_{1z}(0) = 5.68$, however, these calculated results cannot be compared with their experimental ones, as they have not been available so far.

4. Conclusion

In summary, the structural properties, elastic constants, electronic structures and optical properties of CeO_2 and ThO_2 were studied by the DFT within the GGA. The calculated equilibrium lattice constants, bulk moduli and elastic constants for the two compounds were compared with those obtained with other theoretical methods and with experimental data when available. The calculated pressures at which these compounds undergo a structural phase transition from fluorite to cotunnite phase are close to the experimental results. The calculated elastic constants indicated that the two phases of CeO_2 and ThO_2 are mechanically stable in the studied pressure range. Moreover, the dependence of the band gap and the elastic constants on the applied pressure is first obtained. Results show that when cubic structure transforms into orthorhombic structure under pressure, the E_g value is reduced. It is interesting that high-pressure band gap behavior of CeO_2 is different to that of ThO_2 . The optical properties of CeO_2 and ThO_2 compounds with the physical quantities, such as the complex dielectric function have been presented in this work.

References

- [1] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1–16.
- [2] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, *Nature (London)* 414 (2001) 332.
- [3] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [4] B.T. Wang, H. Shi, W.D. Li, P. Zhang, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 181–188.
- [5] J.S. Olsen, L. Gerward, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, *J. Alloy. Compd.* 381 (2004) 37–40.
- [6] G.A. Kourouklis, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 4250–4253.
- [7] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 7755–7758.
- [8] A. Jayaraman, G.A. Kourouklis, L.G. Van Uitert, *Pramana -J. Phys.* 30 (1988) 225–231.
- [9] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 014113.
- [10] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, *Solid State Commun.* 140 (2006) 313–317.
- [11] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13297–13307.
- [12] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 178–185.
- [13] C. Sevik, T. Çağın, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 014108.
- [14] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovski, *J. Nucl. Mater.* 361 (2007) 69–77.
- [15] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, *Comput. Mater. Sci.* 33 (2005) 44–52.
- [16] T. Gürel, R. Eryigit, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 014302.
- [17] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 9615–9624.
- [18] N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 115108.
- [19] M. Marabelli, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1238–1243.
- [20] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717–2744.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671–6687.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [23] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233–240.
- [24] CASTEP users guide, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2005 (and reference therein).
- [25] R. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547–557.
- [26] H.A. Kramers, *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como* 2 (1927) 545–557.
- [27] F. Birch, *J. Geophys. Res.* B 83 (1978) 1257.
- [28] L. Gerward, J.S. Olsen, *Powder Diffr.* 8 (1993) 127–129.
- [29] L. Gerward, J.S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, *J. Alloy. Compd.* 400 (2005) 56–61.
- [30] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035115.
- [31] J.L.F. Da Silva, M.V. Ganduglia-Provano, J. Sauer, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 045121.
- [32] P.J. Kelly, M.S.S. Brooks, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 83 (1987) 1189–1203.
- [33] J.C. Boettger, *Inter. J. Quantum Chem.* 109 (2009) 3564–3569.
- [34] S. Li, R. Ahuja, B. Johansson, *High Pressure Res.* 22 (2002) 471–474.
- [35] P.M. Macedo, W. Capps, J.B. Watchman, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 651.
- [36] J.K. Dewhurst, J.E. Lowther, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 014104.
- [37] K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, R. Osborn, P.G. Schnabel, M.T. Hutchings, A. Magerl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 83 (1987) 1109.
- [38] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 317 (2001) 236–240.
- [39] J.W. Yang, X.R. Chen, F. Luo, G.F. Ji, *Physica B* 404 (2009) 3608–3613.
- [40] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202–205.
- [41] A.A. Sviridova, N.V. Suikovskaya, *Opt. Spectrosc.* 22 (1965) 940.
- [42] E.T. Rodine, P.L. Land, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2701–2724.



Electronic and optical properties of BAs under pressure

A. Boudjemline^{a,*}, Mazharul M. Islam^{b,c}, L. Louail^a, B. Diawara^b

^a Laboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Setif, Algeria

^b Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, CNRS-ENSCP (UMR # 7045), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

^c Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstrasse 12, 53115 Bonn, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 December 2010

Received in revised form

18 June 2011

Accepted 9 August 2011

Available online 24 August 2011

Keywords:

Phase transition

Pressure effect

Band structure

Dielectric function

Boron arsenide

ABSTRACT

The electronic and optical properties of boron arsenide (BAs) in the zinc-blende (ZB) and rock-salt (RS) phases have been studied by the density functional theory (DFT) method based on the generalized gradient approximation (GGA). Using the enthalpy–pressure data, the structural phase transition from ZB to RS is observed at 141 GPa. Our calculated electronic properties show that ZB-BAs is a semiconductor, whereas RS-BAs is a semi-metal. Calculations of the dielectric function and absorption coefficient have been performed for the energy range 0–30 eV. The dependence of pressure on band structure and optical spectra is also investigated. The results are compared with available theoretical and experimental data.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the recent years, III–V alloy materials have attracted considerable attention due to their technologically important applications such as for solar cell [1,2], for solid state lasers [3], etc. Many of these applications are associated with their extreme properties such as low ionicities [4–7], short bond lengths and hardness [8], high melting points [9] and wide band gap [10]. Among all the III–V compounds, boron arsenide (BAs) is of particular interest because it is the most covalent III–V compound.

According to the Phillips [11] and Van Vechten and Phillips [12] scale of ionicities, B is more electronegative than As. Theoretical investigations [8,13] suggest that BAs shows the characteristics of the inverse role between the cation and anion. According to their studies, B atom plays the role of anion in BAs. This unusual behavior originates from the absence of p electrons in the core of B atom and its small size. The resulting deeply attractive pseudopotential of B competes with that of As element for the valence electrons.

BAs has attracted increasing research interest both theoretically and experimentally in the recent years. Several theoretical studies have been performed to understand and predict the elastic [13–18], the electronic [6,19–24] and the optical properties of BAs [25,26]. Because it is difficult to synthesize, the experimental studies of their properties are very rare [27]. Under hydrostatic pressure the low-pressure phase (ZB) of BAs is

destabilized and a structural phase transition appears. The transition from the ZB to the RS phase is very common for ionic semiconductors at high pressure [28]. Experimental work by Greene et al. [29] reports a pressure-induced amorphization of BAs under pressure at 125 GPa where the amorphous state persisted up to 165 GPa. Theoretical work of Wentzcovich et al. [8] predicts a phase transition from the zinc-blende to the rock-salt structure at 110 GPa. Several theoretical investigations have shown that BAs has indirect band gap [6,14,23,30]. The optical properties of BAs have been theoretically studied using the FP-LAPW method by Zaoui et al. [26]. They have calculated the dielectric function, the refractive index and the reflectivity for BAs in the zinc-blende phase at 0 and 8 GPa. Stukel [25] has calculated the band structure and imaginary part of the dielectric function of BAs in the ZB phase at ambient pressure.

The aim of this paper is to study the high pressure structural phase transition in BAs and to report a theoretical calculation of electronic and optical properties of BAs in the zinc-blende and the rock-salt phases. Pressure dependence on the valence bandwidth, density of states at the Fermi level and dielectric function of BAs in the rock-salt phase is obtained with quantum chemical calculation using the DFT approach.

2. Calculation method

The calculations were performed using the Cambridge serial total energy package software (CASTEP) [31], within the framework of the density functional theory (DFT). DFT is a rigorous

* Corresponding author. Tel.: +213 552 261 768.

E-mail address: boudjbassir@yahoo.fr (A. Boudjemline).

formulation of the many-body problem in which the fundamental variable is the (electronic) charge density. Hohenberg and Kohn [32] proved that the ground state total energy (and hence the ground state physical properties) of a system is a unique functional of the charge density and that this functional is minimum for the correct density.

The exchange–correlation interactions were taken into account using the generalized gradient approximation (GGA) within the scheme of Perdew and Wang 91(PW91) [33,34]. Norm-conserving pseudopotentials were used with the valence configurations of $2s 2p^1$ for B and $4s^2 3d^{10} 4p^3$ for As. A plane wave basis set with energy cut-off of 440 eV is applied for both ZB and RS phases. Reciprocal space integration was performed by k -point sampling with sets of special points obtained by the standard special k -points technique of Monkhorst and Pack (MP) [35]; $9 \times 9 \times 9$ and $10 \times 10 \times 10$ MP mesh of k -points were used for the electronic Brillouin zone integration in the ZB and RS structures, respectively. The minimum total energy of the structure is achieved by automatically relaxing the internal coordinates using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm [36] with the following thresholds: energy change less than 5×10^{-6} eV/atom, maximum force over each atom below 0.01 eV/Å, pressure smaller than 0.02 GPa and maximum atomic displacement not exceeding 5×10^{-4} Å.

3. Results and discussion

3.1. Pressure induced structural phase transition

In order to investigate the critical pressure P_T where the structural phase transition from zinc-blende (ZB) to rock-salt (RS) phase occurs, we have calculated the enthalpy for both ZB and RS structures as a function of pressure from 0 to 200 GPa. Under normal conditions, BAs crystallizes in the zinc-blende structure with space group $F\bar{4}3m$ (lattice parameter $a=4.777$ Å) where the B and As atoms are located at (0, 0, 0) and (0.25, 0.25, 0.25), respectively [37]. For the rock-salt structure with space group $Fm\bar{3}m$, the initial model is built according to a typical RS structure with the B atom at (0, 0, 0) and the As atom at (0.5, 0.5, 0.5). The two structures ZB and RS are shown in Fig. 1.

We have used the usual equation of enthalpy ($H=E+PV$) to calculate the phase transition pressure. According to our calculation, the phase transition pressure P_T is the pressure at which the enthalpies of the ZB and the RS structures are the same. The obtained enthalpy (H) as a function of pressure (P) is illustrated in Fig. 2. It can be clearly seen that the RS structure becomes energetically more favorable than the ZB structure over 141 GPa. Our GGA-PW91 result for transition pressure $P_T=141$ GPa is slightly higher than the value of 110 GPa reported by Wentzcovitch et al. [8] using the pseudopotential total-energy method within LDA. But it agrees well

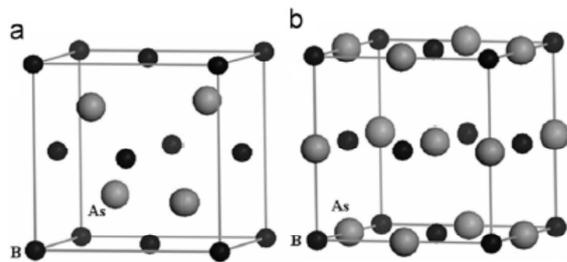


Fig. 1. Crystal structure of BAs in (a) cubic zinc-blende phase and (b) the rock-salt phase.

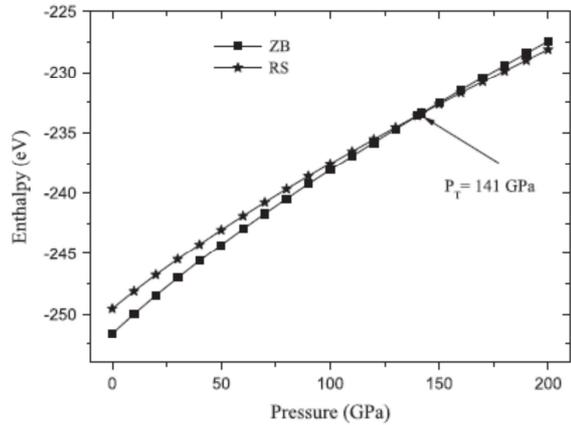


Fig. 2. Calculated enthalpies for BAs in the zinc-blende (ZB) and the rock-salt (RS) phases.

with the calculated value of 134 GPa obtained with GGA-PBE by Cui et al. [23].

Due to the phase transition, there is a volume reduction of about 11.3% from 68.96 to 61.15 Å³. This is reasonable, as the applied pressures are expected to reduce in the volume by up to a factor of 2 from the normal structure and this may cause enormous changes to the inter-atomic bonding [27]. The properties of high-pressure phase may be very different from those under normal conditions.

3.2. Electronic properties

The electronic properties, namely the band structure and density of states (DOS), are calculated for both ZB and RS phases of BAs at different pressures. The band structure was calculated along the path that contains the highest number of high-symmetry points of the Brillouin zone.

At 0 GPa, the band gap (E_g) of ZB-BAs is indirect in $\Gamma_{15v} \rightarrow \Delta_{min}$ direction with a value of 1.34 eV. Experimentally, measurements of optical transmission in thin layers [38] of BAs were interpreted in terms of a small indirect gap of 0.67 eV or a direct gap of 1.46 eV. However, these results were reported more than 30 years ago and have not been confirmed recently. Our calculated energy gap value is in good agreement with the reported theoretical values 1.32 eV [23], 1.25 eV [30] and 1.23 eV [13]. The dependence of the band gap (E_g) on pressure is described by the quadratic pressure coefficients, $\partial E_g / \partial p = -0.0047$ eV/GPa and $\partial^2 E_g / \partial p^2 = 1.11 \times 10^{-5}$ eV/GPa², as illustrated in Fig. 3. It can be seen that the indirect gap E_g reduces upon increasing external pressure whereas the gaps $\Gamma-\Gamma$, X-X, L-L, K-K and W-W increase with increasing pressure.

The electronic band structure of BAs in the ZB structure before the transition phase at $P=140$ GPa along several lines of high-symmetry directions is displayed in Fig. 4. The top of the valence band consists of the triple degenerate (Γ_{15}) level. The band gap is indirect with a value of 0.88 eV where the conduction band minimum is located along the Δ line close to the X direction of the Brillouin zone.

The calculated partial DOS of the BAs compound at $P=140$ GPa is presented in Fig. 5. The valence bands in the lowest energy region arise mainly from As (4s) states while the upper valence bands are originated from the contribution of B (2s), B (2p) and As (4p) states. In the conduction band, the densities of the As (4p)

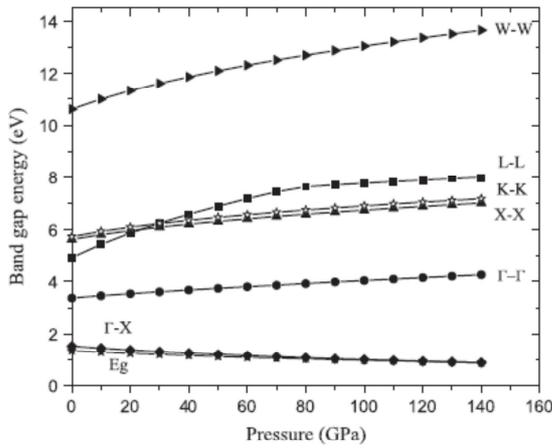


Fig. 3. Main energy gaps of BAs (ZB) as a function of pressure.

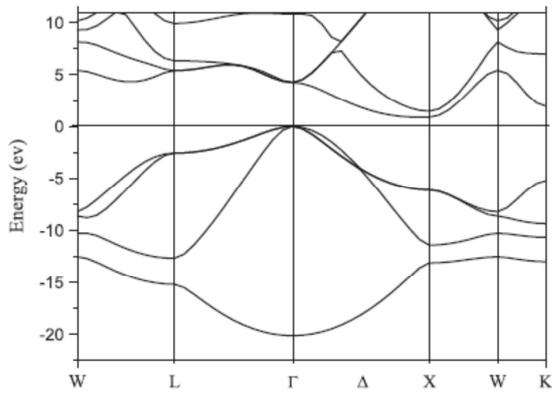


Fig. 4. Band structure of BAs in zinc-blende phase at $P=140$ GPa.

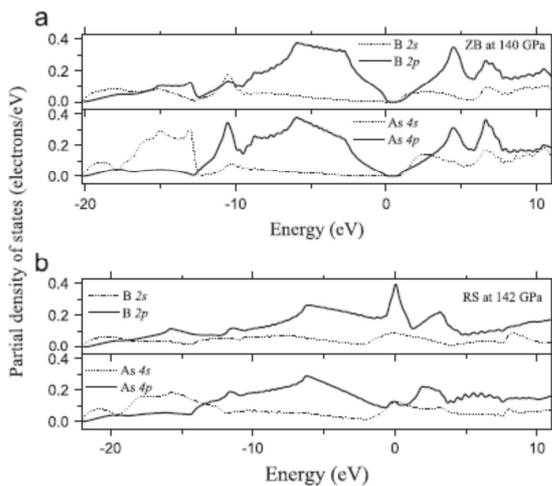


Fig. 5. Partial density of states of BAs in ZB and RS phases at 140 and 142 GPa, respectively.

and B (2p) states significantly exceed the densities of the other states.

The band structure of the rock-salt phase of BAs (Fig. 6a) calculated just after the transition pressure shows that the highest point in the valence band is now the L point. The lowest point in the conduction band is the X point, which has a lower energy than the L and Γ point in the valence band. The conduction band at X would be occupied. There is a small overlap in the energies of the conduction and the valence bands. We can conclude that RS-BAs is a semi-metal. Similar result has been reported recently by Cui et al. [23]. Wentzcovitch et al. [8] reported that the rock-salt structure of BAs is metallic. The band structure of RS-BAs calculated at 200 GPa is shown in Fig. 6b. Compared to that calculated at 142 GPa, a little change is observed here: the lowest point in the conduction band has shifted to higher energies.

The predicted effect of pressure on the valence bandwidth for both the ZB and RS phases is illustrated in Fig. 7. It should be noted that the minimum of the first valence band at Γ point has shifted downwards when pressure increases. This leads to an increase of the valence bandwidth (VBW). Our results showed that VBW increases from 15.4 to 20.1 eV for pressure increment from 0 to 140 GPa, respectively, and from 21.9 to 23.2 eV for pressure increment from 142 to 200 GPa, respectively. At the transition pressure the valence bandwidth of RS-BAs is wider than that of ZB-BAs, indicating a stronger bond in RS phase. Our calculations give a pressure derivative of 33.4 meV/GPa for the zinc-blende

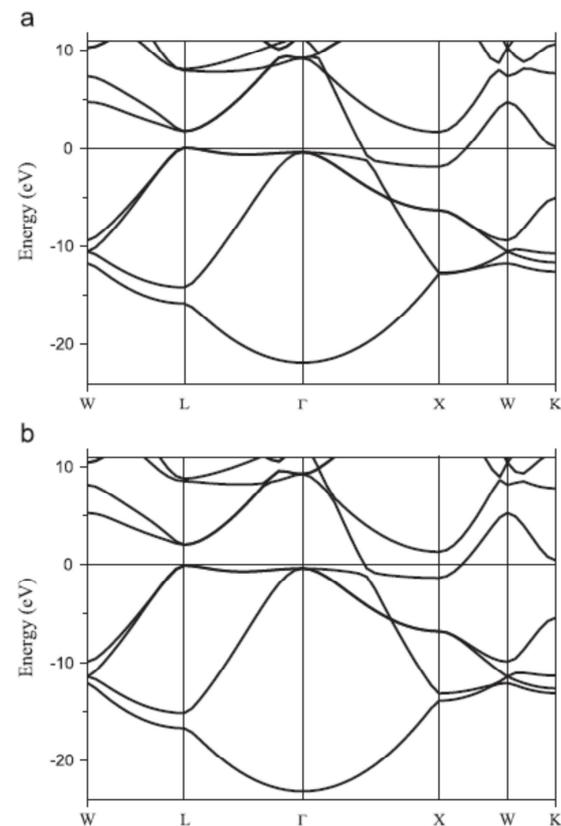


Fig. 6. Band structure of BAs in rock-salt phase (a) at 142 GPa and (b) at 200 GPa.

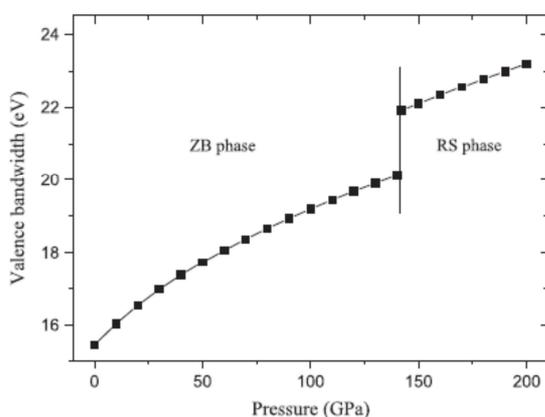


Fig. 7. Valence bandwidth as a function of pressure for BAs in zinc-blende and rock-salt phases.

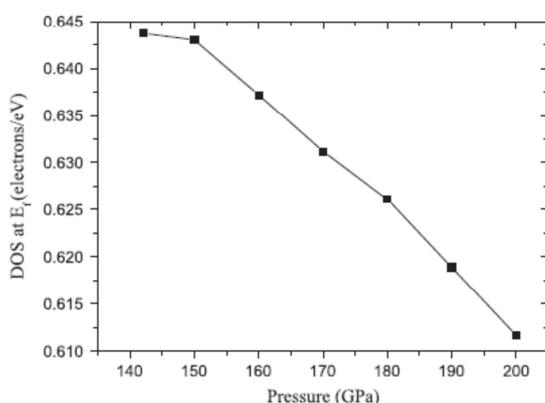


Fig. 8. Total density of states DOS at the Fermi level as a function of pressure for BAs in rock-salt phase.

phase, and 22.4 meV/GPa for the rock-salt phase. In general, the VBW increases as a semiconductor becomes less ionic.

We have also investigated the effect of pressure on total density of states DOS at the Fermi level of BAs in the rock-salt phase. The main contribution to the DOS at the Fermi level is from the B (2p) states. As shown in Fig. 8, the value of the DOS at E_F decreases slightly (by $\approx 5\%$) as pressures vary from 142 to 200 GPa.

3.3. Optical properties

Generally, optical properties of materials are presented by showing the frequency dependence of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. As BAs has a cubic structure, the optical properties will not display anisotropy. Thus, polarization of the electromagnetic field is not taken into account during the optical properties calculation. The imaginary part of the dielectric function is given by

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \Psi_K^C | \hat{u} \cdot r | \Psi_K^C \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E)$$

The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be derived from the imaginary part according to the Kramers–Kronig relation [39,40]. All the other optical parameters could be derived from ε_1 and ε_2 . $\varepsilon_1(\omega)$ determines the propagation properties and $\varepsilon_2(\omega)$ part is in some way responsible for the optical absorption in materials. Analysis of optical dielectric function spectra is one of the most productive tools for understanding the band structure and energy gap of crystalline materials.

The calculated complex dielectric function of the zinc-blende structure at different pressures is shown in Fig. 9. The structures observed in $\varepsilon(\omega)$ are attributed to electronic transitions from the occupied valence bands to the unoccupied bands during optical excitations. Note that a peak in $\varepsilon_2(\omega)$ does not correspond to a single interband transition, as many transitions can be found with an energy corresponding to the same peak. The main peak is determined to be 5.82 eV at 0 GPa. The position of this peak is consistent with previous theoretical values of 5.80 eV [25] and 5.54 eV [26]. At 140 GPa, just before the transition phase, the main peak is located at 7.49 eV. It shows that there is a clear difference between the optical spectra calculated with and without pressure. It should be noted that intensities of the peaks calculated with pressure are generally higher than those obtained without pressure. Furthermore, the peaks of the dielectric function move to higher energy when moving from 0 to 140 GPa, in agreement with previous first-principle calculations [26].

The calculated dielectric function of RS-BAs is plotted against photon energy at 142 GPa in Fig. 10. For the real (dispersive) part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$, there is a sharp decrease from 0 and 2.4 eV; then $\varepsilon_1(\omega)$ increases and shows a peak at around 3.35 eV. After this peak, $\varepsilon_1(\omega)$ decreases toward zero and then becomes negative. Finally, it reaches a minimum at 5.69 eV and then again there is a slight increase toward zero at higher energies. The imaginary (absorptive) part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ exhibits three structures situated at 1.32, 4.38 and 8.96 eV. In comparison with Fig. 5, it can be recognized that the peaks are mainly due to the interband transition from occupied B and As p states to unoccupied B and As p states. There is no experimental study concerning the origin and the positions of these peaks to make a comparison.

The absorption of light by an optical medium is quantified by its absorption coefficient $\alpha(\omega)$. This is defined as the fraction of the power absorbed in a unit length of the medium. Energy dependence of the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of BAs in ZB structure is shown in Fig. 11a. Here we show the results for three different pressures: 0, 70 and 140 GPa. It can be seen that the

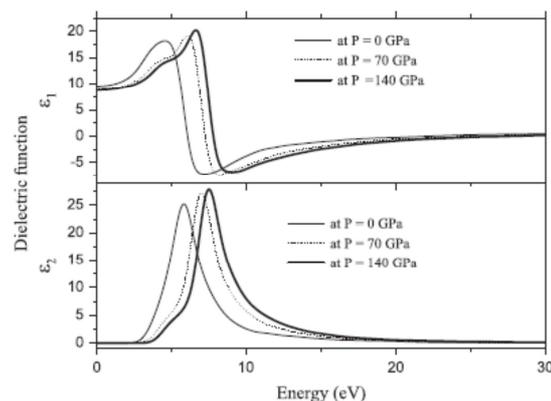


Fig. 9. Real $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of dielectric function of BAs in the zinc-blende phase at different pressures.

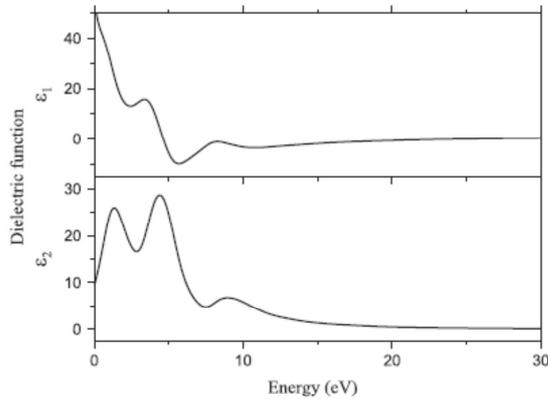


Fig. 10. Real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of dielectric function of BAs in the rock-salt phase at 142 GPa.

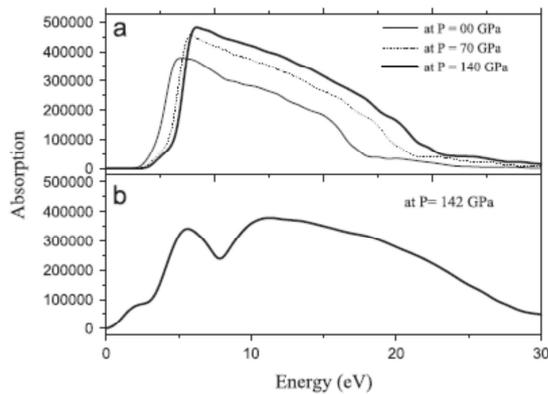


Fig. 11. Absorption coefficient of BAs in ZB and RS phases at different pressures.

absorption band becomes wider under high pressure. There is no absorption in the low energy region. The absorption edge starts from about 3.3 and 4.2 eV for 0 and 140 GPa, respectively, which corresponds to direct energy gap $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$. The absorption spectrum exhibits a prominent absorption peak situated at 6.87 and 8.33 eV for 0 and 140 GPa, respectively. The absorption coefficient decreases with the photon energy in the high energy region. This is due to the energy limitation of the highest unoccupied states of B (2p) and As (4p). The calculated absorption spectrum $\alpha(\omega)$ for BAs in the rock-salt structure at 142 GPa is shown in Fig. 11b, where the major absorption peaks are located at 7.5 and 10.12 eV. As expected, the starting point of the optical response is nearly 0 eV. Bend points and peaks in the graph of absorption coefficient correspond to peaks of the imaginary part of the dielectric function connected with corresponding electronic transitions. Compared to ZB-BAs, the absorption spectra of RS-BAs have broadened after the phase transition.

The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ is equal to 9.5 at 0 GPa, which is comparable to 11.19 reported by Zaoui et al. [26]. The variation of the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ with pressure is calculated and the results are shown in Fig. 12. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ decreases with pressure. The first and second order pressure coefficients of ϵ_1 are derived using

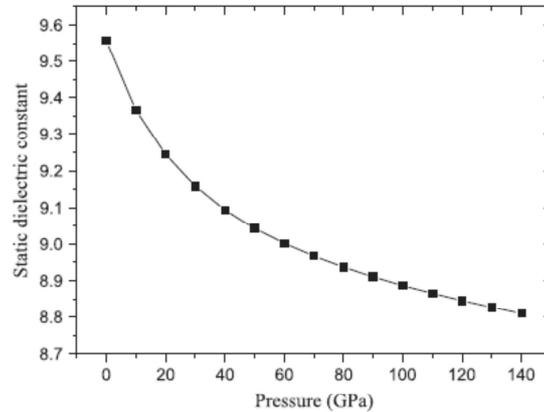


Fig. 12. Static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ of BAs as a function of pressure.

polynomial fits:

$$\epsilon_1(p) = \epsilon_1(p=0) + ap + bp^2$$

The calculated values of a and b are: $a = -0.0104 \text{ GPa}^{-1}$ and $b = 4.24 \times 10^{-5} \text{ GPa}^{-2}$.

4. Conclusion

In summary, a first-principle DFT approach based on GGA approximation has been used to study the electronic and the optical properties of BAs. The calculated band structures show that ZB-BAs is a semiconductor with an indirect band gap of 1.34 eV while RS-BAs is a semi-metal. The calculated valence bandwidth increases with increasing pressure, suggesting a decrease of the ionicity character of BAs under hydrostatic pressure. Optical properties, such as the complex dielectric function and absorption coefficient $\alpha(\omega)$, have been investigated. The calculated $\epsilon_2(\omega)$ spectrum of BAs in ZB phase shows a strong interband absorption structure around 7.49 eV at 140 GPa before the phase transition. After the phase transition, the $\epsilon_2(\omega)$ spectrum of BAs in RS phase shows three structures situated at 1.32, 4.38 and 8.96 eV. In addition, we have observed that the indirect band gap and the static dielectric constant decrease in the pressure range 0–140 GPa.

References

- [1] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, J. Cryst. Growth 195 (1998) 409.
- [2] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, B.E. Hammons, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 729.
- [3] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (pt1) (1996) 1273.
- [4] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 34 (1986) 1071.
- [5] A. Garcia, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993) 4215.
- [6] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, H. Aourag, Physica B 252 (1998) 229.
- [7] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour, H. Aourag, Phys. Status Solidi B 185 (1994) 163.
- [8] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058.
- [9] O.A. Golikova, Phys. Status Solidi A 51 (1997) 11.
- [10] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43 (1991) 9126.
- [11] J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, 1973.
- [12] J.A. Van Vechten, J.C. Phillips, Phys. Rev. B 1 (1970) 2160.
- [13] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 253.
- [14] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, Int. J. Quantum Chem. 91(2003) 191.
- [15] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, Phys. Status Solidi B 241 (13) (2004) 2881.
- [16] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, M. Zoaeter, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 293.

- [17] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche, *Physica B* 364 (2005) 263.
- [18] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 3111.
- [19] B. Bouhaf, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 5655.
- [20] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 235111.
- [21] Gus L.W. Hart, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13522.
- [22] D. Touat, M. Ferhat, A. Zaoui, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 3647.
- [23] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2009) 1386.
- [24] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. Aleem, *Comput. Mater. Sci.* 39 (2007) 580.
- [25] D.J. Stukel, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 3458.
- [26] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, B. Bouhaf, *Physica B* 367 (2005) 195.
- [27] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75 (3) (2003) 863.
- [28] M.S. Miao, M. Prikhodko, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064107.
- [29] R.G. Greene, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2476.
- [30] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 6791.
- [31] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [33] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [34] J.P. Perdew, in: P. Ziesche, H. Eschrig (Eds.), *Electronic Structure of Solids*, vol.11, Akademie-Verlag, Berlin, 1991, p. p. 11 1991.
- [35] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [36] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233.
- [37] T.L. Chu, A.E. Hyslop, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 276.
- [38] T.L. Chu, A.E. Hyslop, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 412.
- [39] R. de, L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547.
- [40] H.A. Kramers, *Atti Congr. Int. Fis (Transactions of Volta Centenary Congress)* 2 (1927) 545.