

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} IGHIT Sabrina

et

M^{elle} SOUFIT Katia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

***Etude ab initio des propriétés des
nanomatériaux semi-conducteurs***

Soutenu le : 16 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

| Nom | Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|---------|-----------|---------------------------|-----------|
| KASRI | Yazid | Physique | Président |
| HOUARI | Abdesalem | Physique | Examineur |
| MAHTOUT | Sofiane | Physique | Encadreur |

2013-2014

Nous tenons à remercier tout d'abord le BON DIEU le tout puissant qui a procuré du courage et la volonté pour mener à réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier :

- 🌹 Notre encadreur Mr S.Mahtout pour sa disponibilité affichée à diriger ce travail, de nous écouter, nous orienter et pour son aide et ses conseils précieux,*
- 🌹 Mr Y.Kasri maitre de conférence à l'université de Béjaia, d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.*
- 🌹 Mr A.Houari, maitre de conférence à l'université de Béjaia d'avoir accepté d'examiner notre travail.*
- 🌹 L'ensemble des enseignants de notre parcours pour leurs profitables orientations, savoir et discipline communiqués.*
- 🌹 Mr W.Agoune pour son aide et son soutien.*
- 🌹 Tous nos collègues, mes amis et toute la promotion de chimie des matériaux,*

Toutes nos fermes gratitudees aussi à ce qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce modeste travail.



Mes très chers parents symboles de courage et de volonté, qui ont consacré et sacrifié leurs vies pour mon bien être.

Ma grande mère Yamma TATA.

Ma sœur Zouina et son époux Mahmoud et leurs enfants Fares, Zazou.

Ma sœur Samiha et son époux Kiki et leurs enfants Syphax et Djida.

Mon frère Omar et son épouse Sonia.

Ma sœur Sabrina et son époux Farid et son fils Malek.

Ma sœur Lynda et son époux Hakim et sa fille Hoda.

Ma sœur Zokha et son époux Zahir

Ma sœur Kahina et mes frères Hicham et Nouar.

A mon amie et mon binome Sabrina ainsi que toute sa famille.

Mes amis(es) : Karima, Yasmina, Siham, Dihia, Souad, Hania, Fahima, Hakima, Lamia, Nassima, Tiziri, Hamza, racim

Toute la promotion de chimie des matériaux.

Mes nombreux amis(es) que je ne peux pas tous citer ici.



- *Mes très chers parents symboles de courage et de volonté, qui ont consacré et sacrifié leurs vies pour mon bien être.*
- *Ma grande mère et mon grand père.*
- *Mes sœurs adorées Fifi, Foufa, Hanna.*
- *Ma tantes nana Farida et son mari Belkacem .*
- *Nana Samia et son mari Madjid et nana karima.*
- *Dada Lyazid et tata Nacira.*
- *Khali Smail et sa femme Nassima.*
- *Khalti Chafia et son mari Mustapha.*
- *A tout mes cousins et cousines: Madjid, Hamza, Feres , Ahsen, Yanis , Mazigh , Ilyes, Sissa, Melissa, Lydia , Aya.*
- *Tous ceux qui portent le nom IGHIT.*
- *A mon amie et mon binôme Katia ainsi que toute sa famille.*
- *A deux personnes qui compte trop pour moi Hakima et Nacerdine.*
- *A tout mes amis : Amel, Anissa, Hayett,, Souad, Fahima, Hamza, Lamia, Sonia , Wahib.*
- *Toute la promotion de chimie des matériaux.*
- *Mes nombreux amis(es) que je ne peux tous citer ici.*

Sommaire

Sommaire

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre I : Cadre théorique du travail

| | |
|--|----|
| I.1 Généralités..... | 3 |
| I.1.1- Equation de Schrödinger indépendante du temps | 3 |
| I.1.2- Approximation Born Oppenheimer | 3 |
| I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT | 4 |
| I.2.1- Densité électronique | 4 |
| I.2.2- Théorème de Hohenberg et Kohn | 5 |
| I.2.3- Théorème de Kohn-Sham..... | 6 |
| I.2.4- Equation de kohn-Sham | 7 |
| I.2.5- Les pseudopotentiels..... | 8 |
| I.2.6- Approximation du terme d'échange et de corrélation..... | 10 |
| I.2.6.1- Approximation de LDA..... | 11 |
| I.2.6.2- Approximation de la GGA..... | 12 |

Chapitre II : Dynamique moléculaire ab initio

| | |
|--|----|
| II.1- Détermination des structures d'équilibre | 14 |
| II.1.1- Algorithme de principe | 14 |
| II.1.2- Détermination de l'état fondamentale électronique..... | 15 |
| II.1.3- Méthode des gradients conjugués | 16 |
| II.1.4- Principe de dynamique moléculaire ab initio..... | 17 |

Chapitre III : structures des clusters et propriétés du germanium

| | |
|---|----|
| III.1- Introduction | 19 |
| III.2- Les clusters de l'atome au massif..... | 19 |
| III.3- Structure des clusters | 20 |
| III.4- Classification des clusters | 20 |
| III.4.1- Classification selon la taille..... | 21 |
| III.5- Forme géométrique des clusters..... | 22 |

| | |
|---|----|
| III.5.1-Forme ionique..... | 22 |
| III.5.2- Formes induites électroniquement..... | 22 |
| III.6- Propriétés physiques des semi-conducteurs (germanium)..... | 22 |
| III.6.1- Différents types de Semi conducteurs | 23 |
| III.6.1.1-Semi conducteur intrinsèque | 23 |
| III.6.1.2- Semi conducteur extrinsèque | 23 |
| III.6.2- Bandes d'énergie | 24 |
| III.6.3- Gap direct et indirect | 25 |
| III.6.4- Propriétés Optiques | 25 |
| III.7- Applications des semi conducteurs..... | 26 |
| III.7.1- Sources de la lumière | 26 |
| III.7.2- Photovoltaïque..... | 26 |
| III.7.3- Biologie | 27 |
| III.8- Le germanium | 27 |
| III.8.1- Historique de sa découverte..... | 27 |
| III.8.2- Les Propriétés..... | 28 |
| III.8.2.1- Les Propriétés atomiques | 28 |
| III.8.2.2- Les Propriétés physique..... | 29 |
| III.8.3- Isotopes..... | 29 |

Chapitre IV : Description du code de calcul

| | |
|---|----|
| IV.1- Introduction..... | 30 |
| IV.2- Le code SIESTA..... | 30 |
| IV.2.1- Réseau, coordonnées et Echantillonnage-k..... | 31 |
| IV.2.2- Manipulation des pseudopotentiels | 33 |
| IV.2.3- Les bases d'orbitales atomiques utilisés par SIESTA | 33 |
| IV.2.4- Fichier de données d'entrée | 34 |
| IV.2.4.1-Format Flexible de Données | 34 |
| IV.2.4.2- Descripteurs généraux de système | 35 |
| IV.2.4.3- Définition des bases..... | 36 |

Chapitre V : Etude des propriétés des clusters de Germanium de 2 à 20 atomes

| | |
|--|----|
| V.1- Etude des propriétés structurales des clusters de germanium purs..... | 38 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| V.2- Etude des propriétés électroniques des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes..... | 48 |
| V.2.1- Etudes des énergies de cohésion..... | 48 |
| V.2.2- HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes..... | 50 |

Chapitre VI : Etude des propriétés physiques des clusters de germanium dopés au fer

| | |
|--|-----------|
| VI .1-Etude des propriétés structurales des nanomatériaux (clusters) de FeGe_n ($2 \leq n \leq 10$)..... | 53 |
| VI .2- Etude des propriétés électroniques et magnétiques des nanomatériaux (clusters) de FeGe_n ($2 \leq n \leq 10$)..... | 58 |
| VI .2.1- Energie de liaison par atome..... | 58 |
| VI .2.2- HOMO-LUMO gap et moment magnétique..... | 60 |
| Conclusion générale..... | 62 |
| Les références..... | 64 |

Liste des abréviations

BC: bande de conduction.

BV: bande de valence.

CGM : méthode des gradients conjugués.

DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT).

HOMO-LUMO: Le plus haut niveau occupé moins le plus bas niveau non occupé.

K-S: kohn-Sham.

LCAO: combinaison linéaire des orbitales atomiques.

LDA: approximation de la densité locale.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

LSPA: L'approximation de la densité locale de spin.

GEA: Gradient Expansion Approximation.

GGA: approximations du gradient généralisé.

SD: steepest descent.

Liste des figures

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure (II-1) : schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes..... | 14 |
| Figure (II-2) : schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique par la résolution des équations de Kohn-Sha..... | 15 |
| Figure (II-3) : schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire. | |
| Figure (III-1) : Diagramme des bandes d'énergies des semi-conducteurs..... | 24 |
| Figure (V-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes..... | 48 |
| Figure (V-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes..... | 51 |
| Figure (VI-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures de germanium dopées au fer (FeGe_n) de tailles allant de 2 à 11 atomes..... | 58 |
| Figure (VI-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium dopées au fer (FeGe_n) de tailles allant de 2 à 11 atomes..... | 59 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau (III-1) : les propriétés atomiques du Germanium..... | 28 |
| Tableau (III-2) : les propriétés physiques du Germanium..... | 29 |
| Tableau (V-1) : Energie de cohésion par atome, HOMO-LIMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes..... | 50 |
| Tableau (VI-1) : Energie de cohésion par atome, moment magnétique, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de germanium dopés au fer de tailles allant de 2 à 11 atomes..... | 58 |

introduction générale

Introduction générale

Les nanosciences sont apparues il y a une quarantaine d'années grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, ont ouvert la voie à l'étude et la manipulation de structures à l'échelle de l'atome. Elles jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques et dans différents domaines.

Les nanotechnologies utilisent des objets et des structures de taille infime. Ils contiennent des nanoparticules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nanomètres. Leurs propriétés chimiques et physiques diffèrent souvent de celles des matériaux de plus grande échelle, elles ouvrent, en effet, la voie à des applications qui marquent le début d'une ère technologique absolument innovante.

La physique du solide et des nanomatériaux est fortement corrélée aux avancées technologiques, qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

L'étude théorique des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab initio* proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable.

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer et étudier les nanomatériaux, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) la première permet de trouver la méthode des pseudo-potentiel d'autre part. Et cela grâce aux travaux de l'état fondamentale d'un système, et dont le traitement numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années soixante et soixante-dix. L'arrivée d'algorithmes de dynamique moléculaire, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et de relaxation structurale des matériaux.

Dans ce travail, on se propose d'étudier le germanium à l'application séduisante, ses propriétés physiques sont intéressantes: c'est un semi conducteur intrinsèque, qui a servi de base à l'électronique à la fin des années 40 (effet transistor). Le germanium est principalement utilisé dans les fibres optiques, qui ont révolutionné le secteur des télécommunications (l'ajout de Ge au verre augmente son indice de réfraction et confine la lumière dans la fibre). Cette application représente 30 à 50 % de la demande mondiale.

Dans l'électronique à haute-fréquence: les transistors SiGe combinent les propriétés de hautes vitesses du germanium et le moindre coût de production du silicium. Par ailleurs SiGe nécessite moins d'énergie que Si à fonctions équivalentes. Ce secteur, notamment la téléphonie mobile, présente un fort potentiel d'utilisation de germanium.

Vision nocturne infrarouge: Ge est utilisé en optique infrarouge (transparent à ces rayonnements), dans les secteurs militaire et civil (caméras, lentilles et fenêtres pour détecteurs). Les verres au germanium sont également utilisés dans la vision nocturne, les systèmes satellite...etc. L'étude des propriétés physiques des nanomatériaux (clusters) de germanium et de germanium dopé au fer, dans la gamme des faibles tailles, fait l'objet principal de ce travail. Ceci se fera avec le code SIESTA qui est un code ab initio basé sur la méthode de simulation de dynamique moléculaire (MD) et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour réaliser ce travail nous avons commencé par une recherche bibliographique dans laquelle nous avons regroupé le contexte théorique de ce travail et survolé rapidement les travaux antérieurs sur ce sujet. Ensuite nous avons utilisé le code SIESTA pour calculer les propriétés physiques des clusters purs de germanium dans la gamme des tailles allant de 2 à 20 atomes et les propriétés physiques des clusters de germanium dopés au fer dans la gamme de 2 à 11 atomes. En dernier lieu nous avons entamé l'analyse et traitement des résultats avec deux logiciels appelés Matplotlib et Origin 6.0, après nous avons enchaîné l'interprétation des résultats.

Chapitre I

Cadre théorique

Chapitre I : Cadre théorique du travail

I.1- Généralités

I.1.1- Equation de Schrödinger indépendante du temps

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de principe ceci peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où E est l'énergie totale du système, et H est l'opérateur Hamiltonien :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \\
 = & T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}
 \end{aligned} \quad (I.2)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons T_e et celles des noyaux T_n . Les termes restant désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons V_{ne} , deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes, l'un de type électron-électron V_{ee} , l'autre attaché aux interactions noyau-noyau V_{nn} . Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (I.2) dans le cas des systèmes poly électroniques à n corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

I. 1.2- Approximation Born Oppenheimer

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [1]. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons

(environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [1].

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.3})$$

L'hamiltonien de l'équation (1.2) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} = T_e + v_{ne} + v_{ee} \quad (\text{I.4})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec H_e sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, l'énergie électronique et l'énergie nucléaire. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (density functional theory) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [2] et Fermi [3] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [4] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.

- Elle peut-être appliqué a des systèmes aussi différents que les matériaux covalentes, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Dans la théorie de la DFT, l'énergie c'est une fonction de la densité électronique ρ du système.

I. 2.1- Densité électronique

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume dr , définissant ainsi la densité électronique ρ . En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde. Il s'agit d'une fonction positive uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini, intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \tag{I.5}$$

$$\int \rho(r) dr = N$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X et neutronique. De ce fait, la densité électronique est riche d'informations : « la connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

I.2.2- Théorème de Hohenberg et Kohn

L'étude de Hohenberg-Kohn [5] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système

à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

- **Théorème 1** : l'énergie totale du système s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe V_{ext} donné :

$$E = E(\rho_0) \quad (\text{I.6})$$

- **Théorème 2** : la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E_0(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.7})$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité. L'équation d'énergie des fonctions mono électroniques est alors décrite par l'expression :

$$E[\rho] = F_{HK}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}} d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.8})$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho]$.

I.2.3- Théorème de Kohn-Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [6] en 1965.

Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'Hamiltonien (I.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du

système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles [7].

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. L'idée de Kohn et de Sham est de remplacer le terme $T[\rho(r)]$ par le terme $T[\rho(r)]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi les quelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques.

Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [8]. La résolution de ces dernières, appelées équation de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(r)]$. Elles sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) \Psi_i^*(r)$ incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative. Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent.

Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation Exc [n].

I.2.4- Equation de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (I.9)$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées-en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Une fois ce choix est fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [9].

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base .0 rr

c_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients c_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice hamiltonienne H et de chevauchement S sont construits, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) c_i = 0 \quad (\text{I.11})$$

I.2.5- Les pseudo-potentiels

Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place en 1958 par Phillips et Kleiman. Les Pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure (Ecut-off) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft ». Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudo-

potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses [10]. Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Les fonctions d'ondes des électrons dans un cristal peuvent être décomposées en une série d'ondes planes. Comme celle –ci possède a priori un nombre infini d'éléments, on est obligé de tronquer ce développement en série, et, pour garder des temps de calcul raisonnables, on doit souvent travailler avec une base minimale. Malheureusement, on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes pour décrire les électrons de cœur fortement liés aux noyaux ainsi que les fonctions d'ondes des électrons de valence qui oscillent rapidement dans la région centrale d'un atome.

Le fait d'utiliser des pseudopotentiels permet d'utiliser une base plus restreinte ce qui réduit les temps de calculs. Cette approximation est basée sur les idées suivantes :

-les propriétés chimiques des atomes sont principalement déterminées par les électrons de valence tandis que les électrons de cœur restent chimiquement inertes. On n'a donc pas besoin de recalculer leurs fonctions d'ondes lorsque l'atome est placé dans un cristal (approximation des cœurs gelés).

-les fonctions d'ondes des électrons de valence oscillent rapidement dans la région centrale de l'atome. Ces oscillations assurent l'orthogonalité aux orbitales de cœur mais n'influencent que très peu les propriétés chimiques de l'atome. Le potentiel dû au noyau et aux électrons profonds peut donc être remplacé par un pseudo-potentiel variant plus lentement que le potentiel réel ce qui permet d'éviter ces nœuds dans la partie radicale de la fonction d'onde.

Un pseudo-potentiel tient compte de toutes les interactions entre les électrons de valence et le cœur ionique (l'interaction coulombienne avec le noyau écrantée par les électrons de cœur, répulsion due au principe de Pauli, interaction d'échange-corrélation entre électrons de cœur et électrons de valence). Il facilite la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et abaisse le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter correctement les fonctions du Bloch. En plus, l'approximation des cœurs gelés diminue le nombre d'électrons pour lesquels l'équation de Kohn-Sham doit être résolue et permet de se débarrasser souvent des effets relativistes.

Pour les électrons de valence d'un solide, on peut négliger les effets relativistes. Ceci n'est plus valable pour les électrons des couches profondes pour lesquels ces effets jouent un

rôle très important. On doit par conséquent en tenir compte lors de la construction du pseudopotentiel. Celui-ci reprend donc tous les éléments du tableau périodique, des pseudopotentiels ont été générés par différents groupes de recherche comme par exemple le groupe de C.Hartwigsen, S.Goedecker et J.Hutter (HGH) [11]. Mais en utilisant ces pseudopotentiels, on est souvent très limité en ce qui concerne le nombre d'électrons de valence ou l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation (la plupart de ces pseudopotentiels ne permettent que l'utilisation de la LDA). Pour cela, nous avons préféré générer les pseudo-potentiels utilisés dans nos calculs à l'aide du programme ATOM qui accompagne le code SIESTA qui sera exposé au chapitre IV. En plus, nous avons pu utiliser soit la LDA soit la GGA comme approximation de l'énergie d'échange-corrélation.

I.2.6- Approximation du terme d'échange et de corrélation

La densité de spin $\rho_2(r_1, r_2)$ représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins σ_1 et σ_2 quelconques dans deux éléments de volume dr_1 et dr_2 ,

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (\text{I.12})$$

Pour des fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés. Mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ($\sigma = \pm 1/2$) dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en r_2 liée aux interactions électron-électron non classique. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho_2(r_2^{\sigma_2}, r_1^{\sigma_1}) = \rho(r_{2/1}) \quad (\text{I.13})$$

Et se développe en :

$$\rho(r_{2/1}) = \rho(r_1) [\rho(r_2) + \rho_{XC}^{trou}] = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) \rho_{XC}^{trou}. \quad (\text{I.14})$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation. La matrice densité est définie et normalisée pour les paires d'électrons r_1 et r_2 de spins respectifs σ_1 et σ_2

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \rho(r^{\sigma_1}, r^{\sigma_2}) = N(N-1). \quad (\text{I.15})$$

Cependant la densité d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme $\rho_{xc}^{\text{trou}}(r_1, r_2)$:

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \\ &= \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{\text{trou}}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}.$$

U est le terme d'énergie électrostatique et E_{xc} celui d'échange corrélation défini comme étant l'interaction d'une densité électrostatique avec celle probabiliste d'un trou d'échange corrélation.

I.2.6.1- Approximation de LDA

Dans leurs articles originaux, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-Corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace [7].

Cette approximation consiste à choisir l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. Le principe de base est de considérer un système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène (c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position) à travers sa division en volumes élémentaires dr^3 de densités locales uniformes (constantes), et la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'échange-corrélation est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène [12, 13, 14].

En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I.17)$$

Les valeurs \mathcal{E}_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte Carlo, pour un gaz d'électrons homogènes interaction.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$V_{xc}^{LDA} = \delta E_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (I.18)$$

Kohn et Sham ont aussi utilisés cette approximation, pour les systèmes magnétiques polarisation de spin, ils ont renommé l'approximation de la densité local de spin (LSPA) ou l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho_{\uparrow}(r) \rho_{\downarrow}(r) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r) \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.19)$$

Par sa construction, on s'attend à ce que la LDA soit une bonne approximation pour des densités qui varient lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas toujours vérifiée pour des systèmes réels, la LDA s'est avérée remarquablement appropriée pour une grande variété de systèmes. Néanmoins, la LDA donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi conducteurs, ce qui n'est très surprenant, cette grandeur partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solides sont systématique surestimées, et que l'erreur augmente au fur et a mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent [15, 16, 17]. En plus les distances de liaison à l'équilibre sont souvent faiblement sous-estimées, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

I.2.6.2- Approximation de la GGA

Le succès de l'approximation de la densité local a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration

de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et de sa variation locale $\nabla\rho$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [18]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. L'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées [19].

Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] |\nabla\rho(\mathbf{r})| d^3\mathbf{r} \quad (I.20)$$

De façon générale, la GGA est améliorée par rapport à la LDA dans un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique de structure à faces centrées. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique de structure centrée (bcc). Par contre la GGA donne l'état fondamental correct donné expérimentalement.

Chapitre II

Dynamique moléculaire

Chapitre II : Dynamique moléculaire ab initio

II.1- Détermination des structures d'équilibre

II.1.1- Algorithme de principe

Les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, de les déplacer, puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces, on détermine ainsi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre, figure (1).

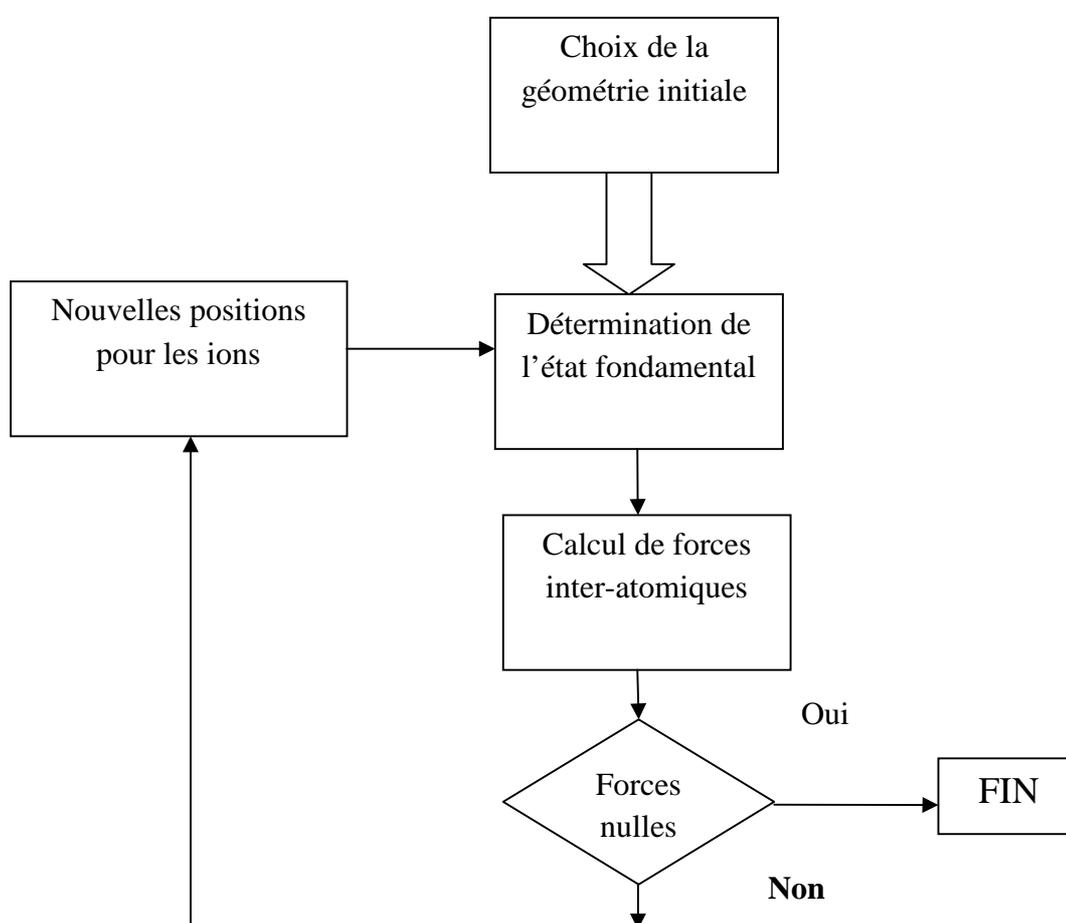


Figure (II-1) : schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrie d'un système d'atomes.

II.1.2- Détermination de l'état fondamentale électronique

Pour étudier les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, en tirant parti de fait que cette énergie ne présente qu'un seul minimum [20]. Une méthode plausible consiste, à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales, à construire la densité électronique et l'hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouvel hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence, figure (2).

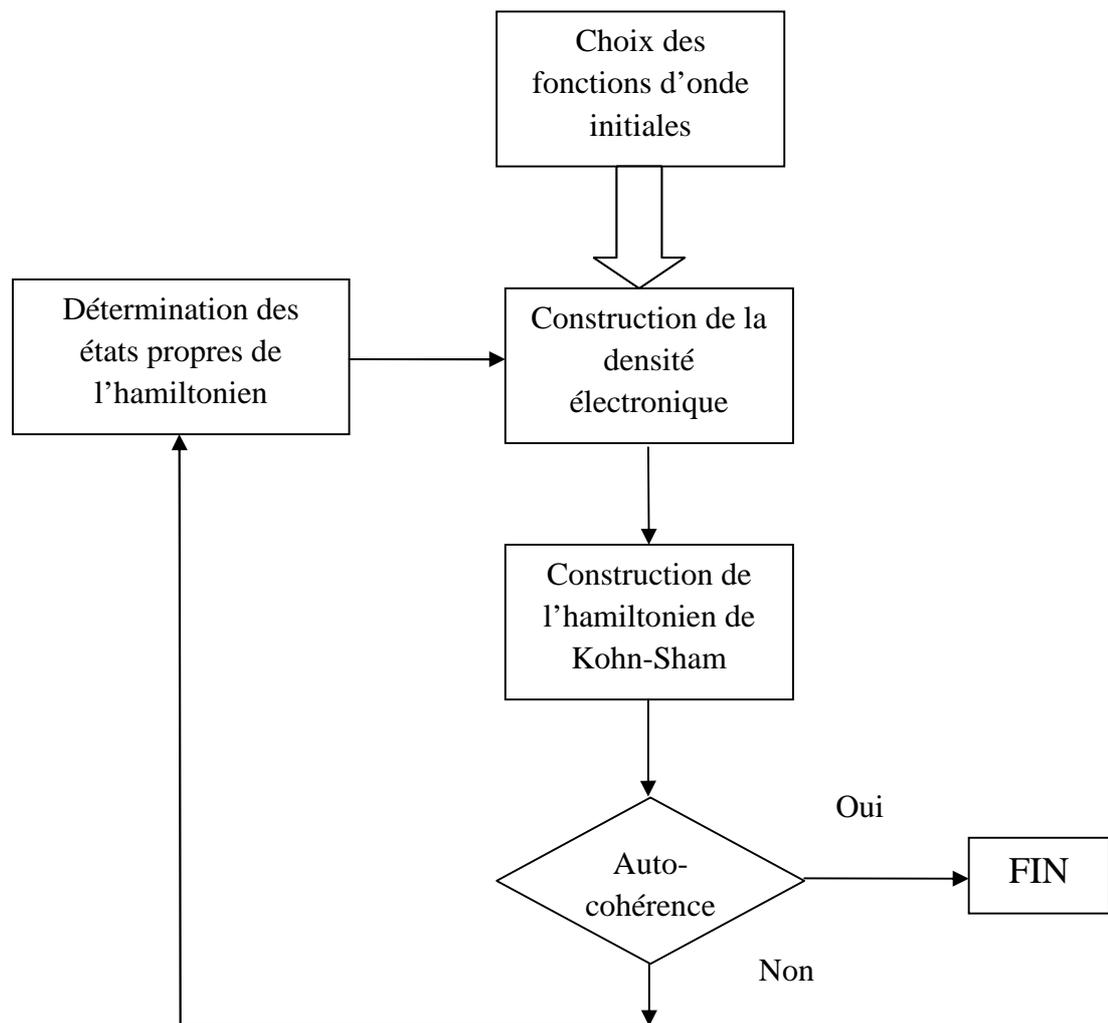


Figure (II-2) : schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique par la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.1.3- Méthode des gradients conjugués

Avant d'exposer la méthode des gradients conjugués, il est utile de rappeler la méthode de « steepest descent » dite suivant la ligne de plus grande pente. Cette méthode consiste à déterminer le jeu de fonctions d'onde Ψ_i qui minimisent l'énergie totale qui peut être vu comme le parcours d'un paysage montagneux (la surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard (car on n'en connaît pas a priori la topologie). Une idée simple pour trouver le fond de la vallée est de suivre, à chaque pas, la ligne de plus grande pente (steepest descent).

L'i-ième composante de sa direction $\mathbf{g}^{(i)}$ est donnée par la relation :

$$\mathbf{g}^{(i)} = - \frac{\partial_{tot}}{\partial \Psi_i^{(i)}} H^{KS} \Psi_i^{(i)} \quad (\text{II.1})$$

Où l'exposant désigne l'interaction courante. Une fois cette direction déterminée, il suffit de parcourir la surface d'énergie en la suivant jusqu'à un minimum, puis de déterminer, de nouveau à l'aide de l'équation (II.1), une nouvelle direction vers le minimum global. Une trajectoire et ainsi définie dans l'espace des degrés de liberté électroniques, au bout de laquelle, en principe, ce gradient s'annule.

Bien que chaque itération rapproche l'énergie totale de son minimum, il n'y a cependant aucune garantie que celui-ci sera atteint en un nombre fini de pas. D'autre part, cette manière de procéder empreinte rarement le chemin le plus court pour atteindre le minimum ; si le vecteur initial ne pointe pas dans la bonne direction, les vecteurs suivants vont être dirigés le long de la vallée plutôt que vers son fond, et un grand nombre d'itérations va s'avérer nécessaire pour atteindre le minimum [20].

En termes d'efficacité, cette approche ne présente un réel intérêt que lorsque le gradient est suffisamment élevé. Elle sera donc utilisée de préférence au début de la minimisation. La méthode des gradients conjugués (conjugate gradients method), qui est une extension de la steepest descent, remédie à cet inconvénient.

Dans la méthode SD, l'erreur commise lors d'une minimisation est proportionnelle au gradient déterminé au pas précédent, ce qui limite la vitesse de convergence. L'idée ajoutée dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent [20].

Les directions successives à travers la relation :

$$\mathbf{d}^{(n)} = \mathbf{g}^{(n)} + \gamma^{(n)} \mathbf{d}^{(n-1)} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\gamma^{(n)} = \frac{(\mathbf{g}^{(n)})^2}{(\mathbf{g}^{(n-1)})^2} \quad (\text{II.2})$$

Et $\gamma^{(0)} = 0$ pour le premier pas. Les gradients $\mathbf{g}^{(n)}$ sont ceux de méthode SD. Les directions $\mathbf{d}^{(n)}$ et $\mathbf{d}^{(n-1)}$ sont dites conjuguées et représentent à chaque fois la meilleure direction dans laquelle on va chercher le minimum [21]. Pour distinguer la méthode des gradients conjugués et la steepest Descent (SD), on peut de nouveau utiliser l'image de la vallée embrumée : dans la méthode SD, la nouvelle direction choisie à chaque pas ne tient compte que des informations disponibles au point courant, tandis que dans la méthode des gradients conjugués, une carte du chemin déjà exploré est tracée au fur et à mesure de la minimisation.

Les minimisations suivant les directions conjuguées étant indépendantes, le sous espace à explorer perd une dimension à chaque itération. Lorsque cet espace se réduit à un point (dimension 0), le minimum est atteint. En pratique, il est toute fois possible d'atteindre ce minimum à l'aide d'un nombre plus restreint d'itérations [20]. Différentes manières de mettre en œuvre la CGM ont été développées, avec pour objectifs la rapidité et une utilisation optimale de la mémoire [22, 23].

II.2- Principe de dynamique moléculaire ab initio

Malgré sa simplicité, le schéma de principe exposé ci-dessus s'avère particulièrement lent en pratique, car la détermination de l'état fondamental électronique est une opération coûteuse.

Il est également à noter que les méthodes SD et CGM ne peuvent être utilisées que lorsque l'énergie ne présente qu'un seul minimum, c'est-à-dire lorsque les ions sont fixes. Dans le cas contraire, on peut aboutir à n'importe quel minimum local. Mais, les méthodes de dynamique moléculaire peuvent remédier à ce problème en permettant d'explorer tout l'espace de configuration d'un système donnée pour enfin choisir le minimum absolu de la structure étudiée.

La dynamique moléculaire ab initio consiste à considérer les fonctions d'onde comme des variables dynamiques du système, c'est-à-dire à leur donner des degrés de liberté fictifs, puis à traiter ces degrés de liberté fictifs à l'aide de la mécanique classique.

Lorsque les ions sont libres de se déplacer, il est aisé d'explorer les différents minimums structuraux, et pas seulement le minimum global. Il suffit pour cela de prendre comme points de départ différentes configurations géométriques ; pour un choix adéquat des paramètres de simulation, le système relaxera alors vers la position d'équilibre la plus stable. La figure (4) présente la manière de procéder. La principale différence par rapport à la figure (2) réside dans le fait que le calcul de l'état fondamental électronique a été extrait de la boucle principale. C'est précisément cette différence qui confère à la dynamique moléculaire ab initio ses performances accrues.

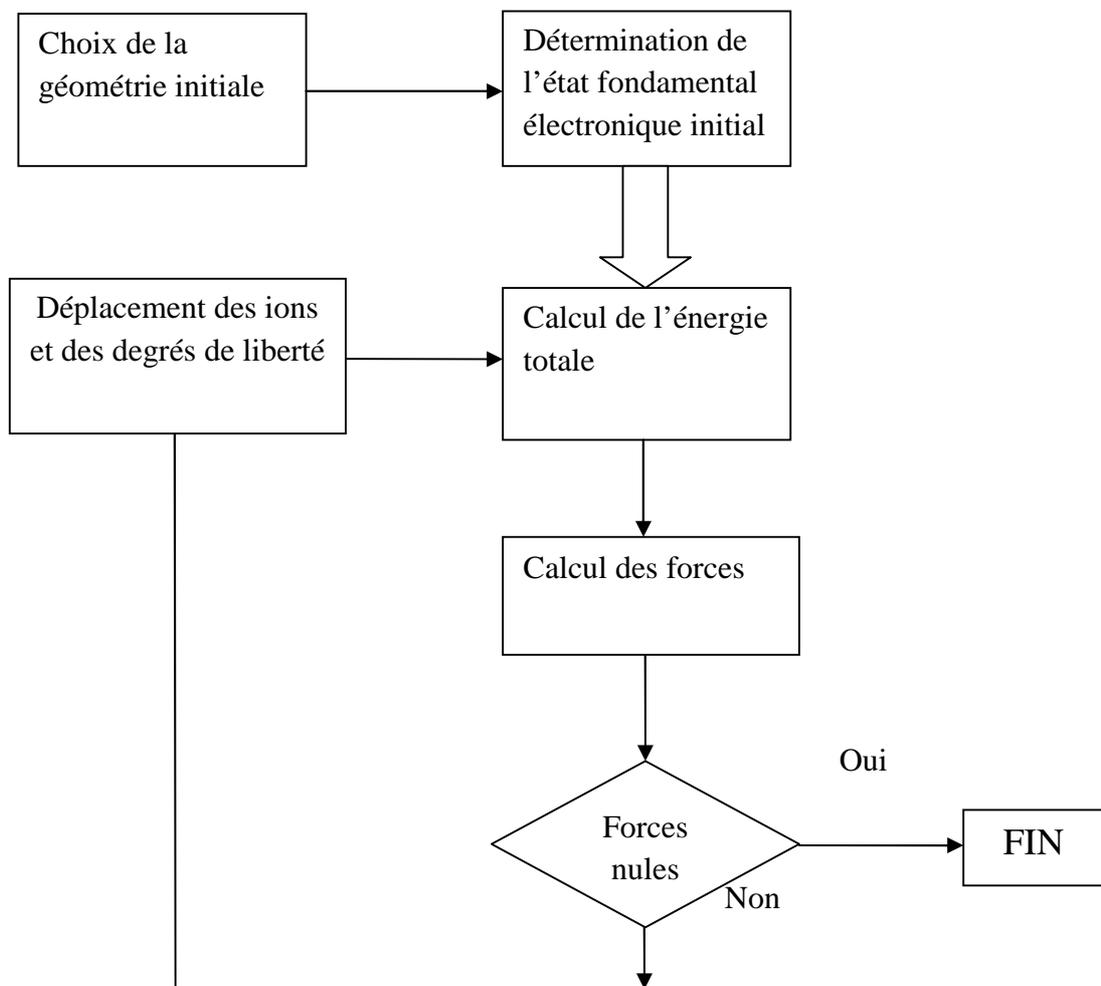


Figure (II.3) : schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire

Chapitre III

Structure des clusters et propriétés de Ge

Chapitre III : Structure des clusters et propriétés du germanium

III.1- Introduction

Les clusters sont des petits agrégats d'atomes ou de molécules liés par des forces qui peuvent être métalliques, covalentes ou de Van-Der-Waals. Ils contiennent un nombre d'atomes qui peut aller de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

L'étude des clusters est devenue un champ de recherche très actif pendant la dernière décennie. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimique des clusters. L'intérêt de l'étude des clusters résulte de leurs champs d'application importants. Les dimensions très petites des clusters donnent naissance à des propriétés largement différentes de celle des matériaux massifs. Les clusters ont un comportement spécial, il est différent des solides, des liquides et des gaz. Ils peuvent être traités comme une nouvelle classe de matériaux.

III.2- Les clusters de l'atome au massif

Comme c'est mentionné ci-dessus, les clusters sont des agrégats ou de molécules avec des structures complètement différentes de celle à leurs états massifs. Ils balayent l'espace allant de l'atome au massif. Les clusters peuvent être caractérisés par la formule :

$$X_n (3 \leq n \leq 10^5-7) \quad (\text{III-1})$$

La limite supérieure est très difficile à déterminer. Au contraire des clusters, les molécules ont une structure et une composition facile à définir. De tels systèmes ont un nombre d'isomères très réduit. Pour les clusters, même s'ils sont petits, un grand nombre d'isomères peut être remarqué. Par exemple, Davis et al. [24] ont comptés des centaines d'isomères pour le cluster Ar_{13} . Actuellement, le nombre d'isomères dépend du potentiel interatomique utilisé. Il est clair, qu'il est difficile de déterminer la structure la plus stable parmi tous les isomères possibles.

Les propriétés des clusters sont, comme s'est mentionné avant, complètement différentes de celles des matériaux massifs, même s'il s'agit des mêmes constituants élémentaires (les atomes). Pour les matériaux massifs, la structure des bandes (niveaux énergétiques) permet la connaissance de leurs propriétés. Les systèmes finis sont

essentiellement caractérisés par des niveaux discrets, au minimum la partie la plus basse de leur spectre énergétique.

III.3- Structure des clusters

Comme c'est mentionné dans la section précédente, selon le type de liaison résultant de la nature des atomes entrant dans la constitution, ils existent plusieurs types de clusters.

On peut les classer dans quatre classes différentes : métallique, covalent, ionique et de type Van-Der-Waals. Dans la liaison covalente, le cluster préfère une structure avec des électrons localisés le long de la liaison entre les atomes. Le fullerène C_{60} fournit un meilleur exemple de ce type de liaisons. La liaison de Van-Der-Waals règne dans les clusters de gaz rare tel que l'Argon (Ar). Ce type de clusters correspond aux cellules atomiques fermées pour lesquelles, les électrons restent strictement liés à leurs atomes d'origine. Les clusters ioniques (liaisons de type ioniques) étaient le sujet de plusieurs travaux, à cause de leur champ d'application considérable, spécialement dans le domaine de la photographie (par exemple, les clusters AgBr). Les clusters métalliques ont un comportement complètement différent. Dans un métal, la densité électronique s'étale le long du système en formant ce qu'on appelle le nuage électronique. Les petits clusters métalliques préfèrent des structures planaires. Par exemple, le cluster Na_4 est un cluster de type métallique où les quatre ions sont regroupés sur une forme géométrique planaire et même les nuages électroniques sont étalés sur la même forme géométrique sphérique à cause de la tension de surface exercée sur le nuage électronique. En fait, les électrons auront une grande mobilité et se comportent presque comme un gaz d'électrons dans une enceinte sphérique.

Il est clair que quelque soit le type du cluster, l'énergie de liaison est de l'ordre de quelques électrons volts. Les longueurs des liaisons sont de l'ordre du rayon de Bohr a_0 . Ces deux quantités sont des caractéristiques physiques du cluster.

III.4- Classification des clusters :

La structure de l'édifice atomique varie énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre d'atomes « n » qui constituent le cluster. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ces nonograins sont principalement gouvernées par deux facteurs : leur taille et la nature chimique des éléments qui les composent. On peut, donc, classer les clusters par deux approches différentes :

III.4.1- Classification selon la taille :

Le nombre d'atomes qui constituent le cluster a une influence directe sur sa taille. Lorsque le nombre « n » augmente la taille du cluster augmente et vice versa. En considérant la fraction des atomes de surface aux atomes du volume, les clusters peuvent être classés comme suit :

- **Les microclusters:**

Le nombre d'atomes « n » varie entre 2 et 13 ($2 \leq n \leq 13$). Leur diamètre est généralement inférieur à 1nm [25]. Dans ce type de cluster, on observe un changement drastique des propriétés en passant de n à n+1.

- **Les petits clusters :**

Le nombre d'atomes constituant les clusters est compris entre 13 et 100 ($13 \leq n \leq 100$), leur taille varie entre 1nm et 3nm et la fraction d'atomes superficiels aux atomes du volume est comprise entre 0.5 et 0.9 [25].

- **Les grands clusters :**

Le nombre d'atomes dans ce type de clusters est compris entre 100 et 2000 atomes ce qui donne une taille comprise entre 3 nm et 100 nm environ et une fraction d'atomes de surface aux atomes du volume inférieure à 0.5 [25].

- **Les petites particules :**

Lorsque le nombre d'atomes dans un cluster dépasse les 2000 atomes, ce dernier importe progressivement les propriétés du solide massif, et par conséquent, il ne sera plus traité comme un cluster mais comme une particule produisant les propriétés physiques du solide.

III.5- Forme géométrique des clusters

La forme géométrique du cluster dépend, bien sur, des détails des liaisons interatomiques. D'autre part, la liaison est une conséquence des effets électroniques et ioniques existant entre les constituants du cluster. Comme exemple, on peut discuter brièvement deux types de formes géométriques : la forme résultant d'arrangement atomique et la forme inspirée des effets de la structure électronique.

III.5.1- Formes ioniques

Pour les clusters de plus de 7 atomes présentant une symétrie pentagonale, actuellement une bipyramide avec un anneau de 5 atomes couvert par deux atomes additionnels. La symétrie pentagonale n'est pas permise dans les réseaux standards infinis. Car elle ne permet pas un balayage de tout l'espace sans laisser des distorsions. Cette symétrie devient possible dans le cas des clusters ; elle apparaît dans une certaine mesure pour les clusters de 13 atomes. Le cluster consiste en un atome intérieur avec deux chapeaux de pentagone. Les clusters plus larges s'obtiennent par addition d'atomes de leurs cotés jusqu'à l'obtention d'un icosaèdre plus grand. Ceci conduit à une suite de clusters contenant 55, 147, 309, 561, atomes.

III.5.2- Formes induites électroniquement

L'effet de la structure électronique joue un rôle crucial dans la forme géométrique des clusters. Il constitue une réalisation typique de l'effet Jahn-Teller [26] l'idée de guidage ici est que l'état électronique fondamental ne préfère pas être dégénéré. Les atomes échappent une configuration dégénérée de l'état fondamental par alignement des spins. Selon la règle de Hund [27]. Les molécules et les clusters peuvent changer leur forme et auront tendance à avoir un mécanisme efficace pour atteindre un état fondamental non doublé.

III.6- Propriétés physiques des semi-conducteurs (germanium)

On différencie trois types des matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ceux-ci sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0$ K un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega\text{cm}$ et $10^9 \Omega\text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega\text{cm}$. Dans un semi-conducteur il existe deux types de conduction: La conduction par électrons et la conduction par trou. Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se

cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens de champ [28].

III.6.1- Différents types de Semi conducteurs

III.6.1.1- Semi conducteur intrinsèque

Un semi conducteur est dit intrinsèque s'il ne comporte aucune impureté.

III.6.1.2- Semi conducteur extrinsèque

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés. Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

a-Type n

Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

b- Type p :

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

III.6.2- Bandes d'énergie

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent.

Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, comme dans le cas du réseau cristallin du silicium, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux

permis de chaque atome. Cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel. Cet ensemble d'états, très proches entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée. Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (Figure III.1). La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin) [29].

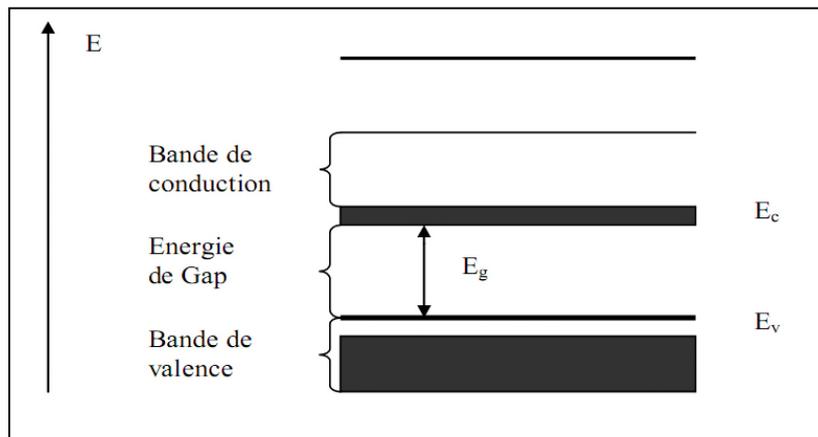


Figure (III.1) : Diagramme des bandes d'énergies des semi-conducteurs

A des températures très basses, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un Semi conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement [30].

III.6.3- Gap direct et indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde. Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [28].

III.6.4- Propriétés Optiques

Les propriétés Optiques des semi conducteurs se manifeste sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

III.7- Applications des semi conducteurs :

Les semi conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical [28].

III.7.1- Sources de la lumière

a) Diodes électroluminescentes (LED)

Les propriétés de fluorescence des semi conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

III.7.2- Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [30] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [31]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO_2 .

III.7.3- Biologie

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nanoagrégats semi conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur-coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [32].

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [33].

III.8- Le germanium :

III.8.1- Historique de sa découverte :

Le germanium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de numéro atomique 32 et de masse atomique de 72,59. C'est un métalloïde peu dense, gris-blanc, fondant à moins de 1000°C. Ses propriétés physiques sont intéressantes: c'est un semi-conducteur intrinsèque, qui a servi de base à l'électronique à la fin des années 40 (effet transistor).

Le germanium est également transparent aux rayons infrarouges [34]. Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler le 6 février 1886, il peut être trouvé à beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles. Le Germanium a servi de substrat semi-conducteur jusqu'à ce que le silicium prenne sa place, vers les années 1970. Aujourd'hui il n'est plus utilisé que dans le domaine des hautes fréquences, et pour la réalisation de diodes à faible chute (0,3 V environ, application en détection) [35].

III.8.2- Propriétés :

III.8.2.1- Les Propriétés atomiques :

| | |
|--------------------------------|---|
| Masse atomique | 72,64 ± 0,02 u |
| Rayon atomique | 125 pm |
| Rayon de covalence | 1,20 ± 0,04 Å |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² |
| Électrons par niveau d'énergie | 2, 8, 18, 4 |
| État(s) d'oxydation | 4, 2 |
| Oxyde | amphotère |
| Structure cristalline | diamant |
| Électronégativité(Pauling) | 2,01 |
| Chaleur massique | 320 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| Conductivité électrique | 1,45 S·m ⁻¹ |
| Conductivité thermique | 59,9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |

Tableau(III.1) : les propriétés atomiques du Germanium

III.8.2.2- Propriétés physiques :

| | |
|--------------------|----------------------------|
| État ordinaire | solide diamagnétique |
| Point de fusion | 938,25 °C |
| Point d'ébullition | 2 833 °C |
| Énergie de fusion | 36,94 kJ·mol ⁻¹ |

| | |
|-------------------------|--|
| Énergie de vaporisation | 334 kJ·mol ⁻¹ (1 atm, 2 833 °C) |
| Volume molaire | 13,63×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹ |
| Pression de vapeur | 74,6×10 ⁻⁶ Pa à 936,85 °C |
| Vitesse du son | 5 400 m·s ⁻¹ à 20 °C |

Tableau(III.2) : les propriétés physiques du Germanium

III.8.3- Isotopes :

Le germanium possède 32 isotopes connus, de nombre de masse variant de 58 à 89, ainsi que 13 isomères nucléaires. Cinq de ces isotopes sont présents dans la nature ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge et ⁷⁶Ge, ce dernier étant très légèrement radioactif, se désintégrant par double désintégration bêta en sélénium 76 avec une demi-vie de $1,78 \times 10^{21}$ années¹⁰ (130 milliards de fois l'âge de l'univers). L'isotope stable ⁷⁴Ge est le plus commun, avec une abondance naturelle d'environ 36 %, le moins commun étant ⁷⁶Ge (environ 7 %) [35].

Chapitre IV

Description du code de calcul

Chapitre IV : Description du code de calcul

IV.1- Introduction

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer les propriétés physiques des petits clusters métalliques. D'après les études déjà réalisées, il est clair que la méthode de caractérisation a une influence sur les propriétés physiques telles que la structure cristalline.

Les longueurs de liaison inter-atomiques et les moments magnétiques.

Les calculs ab initio fournissent un moyen intéressant pour la détermination des différentes propriétés physiques des matériaux. Dans la plupart des calculs réalisés, les résultats obtenus étaient comparables aux données expérimentales, ce qui donne une importance primordiale à ce type de calcul. Sur la base de cette technique de calcul, plusieurs codes de calcul ont été mis en place pour établir des moyens de calcul sophistiqués, précis et faciles à employer.

Nous avons utilisé un code spécialisé aux matériaux contenant un nombre réduit d'atomes, ce code est dit « SIESTA » [36, 37].

IV.2- Le code SIESTA

Le code SIESTA de « Spanish Initiative Electronic Simulation with Thousands of Atoms » est un programme de calcul développé par Soler et al. En 2002. Ce code permet d'exécuter des calculs de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire dans les solides et molécules. Les principales caractéristiques de ce programme sont les suivantes :

- Il emploie la théorie de la fonctionnelle de densité dans l'approximation de densité locale (LDA) ou de gradient généralisé (GGA).
- Il utilise les pseudopotentiels à norme-conservés dans leur forme complètement non locale (Kleinman-Bylander).

Par défaut, les caractéristiques de base sont déterminées par les définitions globales données précédemment.

IV.2.1- Réseau, coordonnées et Echantillonnage-k

Les positions et les comportements des atomes dans la simulation sont des données nécessaires. Les commandes suivantes permettent l'introduction de toutes ces informations dans le fichier d'entrée FDF.

La taille de la cellule peut être définie par une combinaison entre les commandes : **LatticeConstant**, **LatticeParameters**, **LatticeVectors**, et **SuperCell**. Si rien n'est indiqué, SIESTA construit une cellule cubique dans laquelle des atomes résideront dans un cluster.

Dans ce qui suit, on donnera une description des différentes commandes appartenant à cette catégorie d'informations nécessaires pour exécuter le programme.

LatticeConstant (longueur réelle) : permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristalin.

Valeur par défaut : la taille minimale du système (supposée être une molécule) sans interactions inter cellulaires plus 10%.

LatticeParameters (bloc de data) : la méthode cristallographique pour spécifier les vecteurs du réseau, sous forme de six nombres réels : trois modules des vecteurs a, b et c mesurés en unités de **LatticeConstant** et trois angles définis entre ces vecteurs α, β et γ mesurés en degrés.

Valeur par défaut :

```
1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.
```

LatticeVectors (bloc de data) : les vecteur de la cellule sont lus en mêmes unités que le paramètre de réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL (ixyz, ivector), chaque vecteur s'écrit sur une ligne.

Valeur par défaut :

```
1.0 0.0 0.0
```

```
0.0 1.0 0.0
```

```
0.0 0.0 1.0
```

Si **LatticeConstant** est pris par défaut, le bloc **LatticeVectors** reste diagonal mais pas nécessairement cubique.

SuperCell (bloc de data) : une matrice 3×3 pour définir une super cellule en termes de cellule unitaire :

```
%block SuperCell  
  
M (1, 1)  M (2, 1)  M (3, 1)  
  
M (1, 2)  M (2, 2)  M (3, 2)  
  
M (1, 3)  M (2, 3)  M (3, 3)  
  
%endblock SuperCell.
```

Même résultats, mais le fichier ASCII est plus transportable et plus lisible. Les pseudo-potententiels non disponibles peuvent être générés en utilisant le programme ATOM. Après avoir exécuté un calcul SIESTA, l'utilisateur trouvera un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- Out.fdf (contient toutes les informations utilisées pendant l'exécution du programme)
- Espèce.ion (l'information complète sur la base et les projecteurs KB de toutes les espèces présentes dans le système).
- Système.XV (les positions et les vitesses finales)
- Système.STRUCT_OUT (contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique)
- Système.DM (la matrice densité pour permettre un redémarrage du calcul)
- Système.ANI (les coordonnées de toutes les étapes de déplacement des atomes)
- Système.Fa (les forces exercées sur les atomes)
- Système.EIG (les valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham)
- Système.out (fichier de sortie standard qui contient tous les résultats)

Ici le terme « système » désigne le non choisi par l'utilisateur pour le système atomique ou moléculaire, sujet du calcul. Chaque système est constitué par un ou plusieurs espèces

atomiques disposées selon une géométrie prédéfinie par l'utilisateur. Pendant l'exécution du calcul, le programme change les positions des espèces atomiques afin de rechercher la position d'énergie minimale pour laquelle, les propriétés physiques seront déterminées.

IV.2.2- Manipulation des pseudo-potentiels :

Pour chaque espèce atomique défini au fichier d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit introduire un pseudo-potential atomique sous forme d'un fichier soit binaire (extension.vps) ou de type ASCII (extension.psf). Ces pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution. Les fichiers des pseudo-potentiels doivent porter les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrée.

Les pseudo-potentiels peuvent être générés en utilisant le programme ATOM se trouvant dans le répertoire siesta/pseudo/atom au package siesta. Il est à signaler que les pseudo-potentiels générés par ce programme doivent être testés avant l'utilisation.

IV.2.3- Les bases d'orbitales atomiques utilisés par SIESTA :

Le programme SIESTA n'impose à l'utilisateur aucun type particulier d'orbitales atomiques. Il est, par contre, invité à choisir la base convenable au moyen d'un tableau radial (USER.BASIS) à condition de respecter les deux conditions suivantes :

- Les fonctions choisies doivent être similaires aux fonctions d'ondes atomiques (fonction radiale multipliée par une harmonique sphérique)
- Ces fonctions doivent avoir un support fini (chaque orbital doit s'annuler strictement au-delà d'un rayon de coupure choisi par l'utilisateur)

Le package SIESTA a développé quelques arrangements pour produire des ensembles de bases raisonnables dans le programme. Ces bases dépendent de plusieurs paramètres pour chaque espèce atomique. Un point important ici est que le choix de l'ensemble de base est un problème variationnel et, en conséquence, la recherche de l'énergie minimale en fonction de n'importe quel paramètre se fait par voie « ab initio ».

Pour permettre une génération des ensembles de base de façon plus simple, le programme SIESTA a développé une méthode systématique basée uniquement sur l'indication d'un paramètre principal (la chute d'énergie) sans considérer que la taille de base.

En plus de SIESTA, il existe un programme dit (GEN-BASIS) qui permet de générer des ensembles de base en se basant sur les données d'entrée de SIESTA. Ce programme est compilé automatiquement en même temps avec SIESTA. L'exécution du programme GEN-BASIS se fait à travers le répertoire TUTORIALS/BASES.les bases obtenues par ce programme sont fondées sur la résolution de l'Hamiltonien de Kohn-Sham pour des pseudo-atomes isolés dans une grille radiale, avec les mêmes approximations appliquées aux solides et aux molécules (même fonctionnelle d'échange-corrélation et même pseudo-potentiel).les bases d'orbitales atomiques sont caractérisées par paramètres principaux : la taille, la gamme et la forme radiale.

IV.2.4- Fichier de données d'entrée :

IV.2.4.1- Format Flexible de Données :

Le fichier d'entrée standard contient toutes les informations physiques du système et des paramètres de simulation nécessaires pour l'exécution du programme. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF, développé par Alberto Garnia et José M.Soler. Ce format permet à des données d'être ordonné dans n'importe quel ordre, ou d'être omises en faveur des valeurs par défaut.ici nous proposons un aperçu sur le fichier FDF qui basé sur les règles suivantes :

- La syntaxe de FDF est un ensemble d'informations physiques données sous formes de valeurs précises. Les valeurs non indiquée dans le fichier d'entrée sont assignées par défaut.
- Les étiquettes de FDF sont des cases sensibles ; les caractères « -_ et. » sont ignorés automatiquement .par exemple : latticeConstant et lattice_constant représentent la même étiquette.
- Tout les textes suivis par le caractère # sont considérés comme commentaires.
- Les valeurs logiques sont spécifiées par : T, true, .true., yes, F, false, .false., no. Le caractère « espace » est également équivalent true.
- Les caractères chaîne ne doit pas être mis entre apostrophes.

- Les valeurs réelles qui représentent les magnitudes physiques doivent être suivies par leurs unités. il est important d'inclure une virgule décimale dans les nombres réels pour les distinguer des nombres entiers.
- Les structures de data complexes sont dits « blocs » et doivent commencer par le symbole « % ». pour chaque bloc, on doit spécifier le début et le fin comme suit : « %block label » au début et « %end block label » à la fin.
- On peut inclure d'autres fichiers FDF et réorienter la recherche d'une étiquette particulière de données à un autre dossier. si une étiquette de données apparaît plus d'une fois, sa première apparition est employée.

Il est à noter que, plusieurs informations peuvent être transmises à SIESTA dans le fichier d'entrée à travers des étiquettes fdf. Presque toutes les étiquettes sont facultatives : le programme SIESTA assignera un défaut pour les étiquettes non disponibles si nécessaire. les seuls étiquettes obligatoires dans n'importe quel fichier d'entrée sont : `NumberOfSpecies`, `NumberOfAtoms`, et `ChemicalSpeciesLabel` en plus des positions atomiques primaires soit dans `AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies` ou bien à travers le bloc `Zmatrix`.

IV.2.4.2- Descripteurs généraux de système :

Système Label (chaîne) : un seul mot (20 caractères au maximum sans espaces) contenant le surnom du système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.

Valeur par défaut : `siesta`

NumberOfSpecies (entier) : nombre d'espèces atomiques présents dans la simulation, mais avec des pseudo-potentiels ou des ensembles de base différents.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

NumberOfAtoms (entier) : nombre d'atome présents dans la simulation.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

ChemicalSpeciesLabel (bloc de data) : ce bloc spécifie les différents espèces, leur assignant un nombre pour identification. SIESTA reconnaît les différents atomes par leurs numéros atomiques respectifs.

Example:

```
%block Chemical_Species_label  
  
1    26    Fe  
  
%end block Chemical_Species_label
```

Le premier nombre désigne le numéro de l'espèce atomique suivi par numéro atomique de cette espèce et puis par l'étiquette désirée. Cette étiquette sera utilisée pour identifier les différents fichiers tels que les pseudo-potentiels, les fichiers de base, fichiers de sortie et les fichiers des pseudo-potentiels locaux. Cette construction permet d'avoir des atomes de même espèce mais avec des bases et pseudo-potentiels différents. Les numéros atomiques négatifs sont utilisés pour les atomes fantômes (ghost).

L'introduction de ce bloc est obligatoire.

Valeur par défaut : Pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

IV.2.4.3- Définition des bases :

PAO.BasisSize (chaîne) : il définit des tailles habituelles de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc **PAO. Basis** est absent. Les valeurs possibles sont :

- SZouMINMAL : base minimale ou simple $-\xi$.
- DZP ou STANDARD : même cas de DZ avec orbitales polarisées. Les orbitales polarisées sont structurées à partir de la théorie des perturbations et sont définies avec un moment magnétique angulaire minimale l tel qu'il n'y a pas d'orbitales occupées avec le même l dans la bande de valence dans la configuration atomique de l'état fondamental. Ce qui polarise la bande $l-l$ correspondante.

Valeur par défaut : STANDARD.

PAO.EnergyShift (énergie réelle) : la valeur du rayon de coupure pour l'orbitale de confinement. C'est l'énergie d'excitation du PAO due au confinement au rang fini. Il offre une procédure générale pour définir le rayon de confinement du PAO original (premier zêta) pour toutes les espèces garantissant la compensation de la base. Son effet apparaît

uniquement lorsque le bloc PAO. Basis n'est pas présent ou lorsque les rayons spécifiés dans ce bloc sont nuls pour le premier zêta. On note que sa valeur est toujours positive.

Valeur par défaut : 0.02Ry

Chapitre V

Etude des propriétés des clusters de Germanium de 2 à 20 atomes

Chapitre V : Etude des propriétés des clusters de Germanium de 2 à 20 atomes

V.1- Etude des propriétés structurales des clusters de germanium purs.

Dans la physique des clusters, l'étude des propriétés des nanomatériaux ou clusters obtenus commence toujours par une analyse et une étude structurales de leurs géométries. Cela est principalement basé sur les positions atomiques, les distances inter atomiques, les symétries qui se présentent et la forme des clusters. Un premier constat est que la forme de toutes les structures obtenues est complètement différente de celle du germanium à l'état massif. Cela est dû à la restructuration des clusters dans le but d'atteindre leur énergie minimale. Une conséquence très importante de cette restructuration est que les distances interatomiques dans les clusters sont aussi différentes de celle du massif. Un résultat très important à noter aussi est que les propriétés physiques de ces clusters dépendent directement de cette la forme géométrique des clusters [38].

Dans un premier lieu nous allons décrire brièvement la structure géométrique de chacune des structures obtenues :

Cluster de Ge₂:

$$E_{b/atom} = 1.81167 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.94519 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : $D_{\infty h}$ ($D_{\infty h}$)



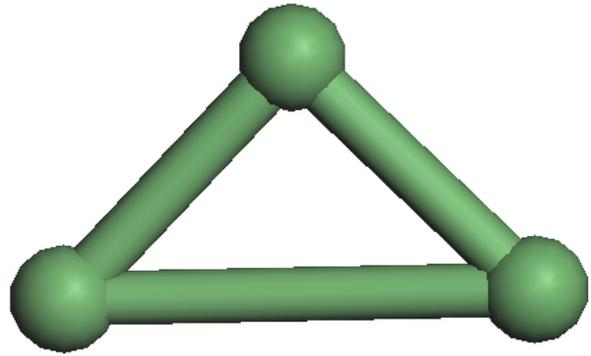
Deux atomes de Germanium sont liés entre eux avec une distance interatomique de 2.612 Å. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 1.81167 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 1.94519 eV.

Cluster de Ge₃:

$$E_{b/atom} = 2.631900 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 1.35015 eV

Le groupe de symétrie : C_{2v} (m m 2)



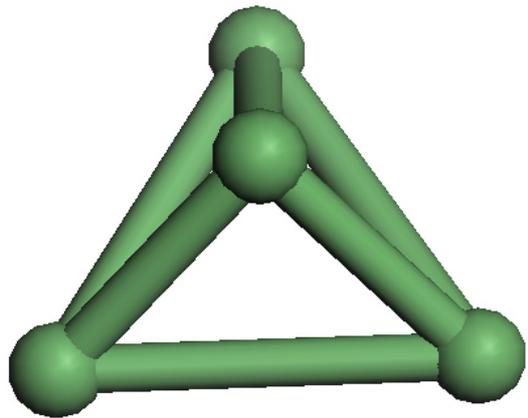
La structure du cluster Ge₃ forme un triangle équilatéral avec deux longueurs de liaisons (Ge-Ge) équivalentes de 2.471 Å, et une troisième liaison (Ge-Ge) de 3.473 Å. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA est de 2.631900 eV/atome, HOMO-LUMO gap 1.35015 et de symétrie (mm²).

Cluster de Ge₄:

$$E_{b/atom} = 2.553962 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 0.00013 eV

Le groupe de symétrie : C_{3v} (3m)



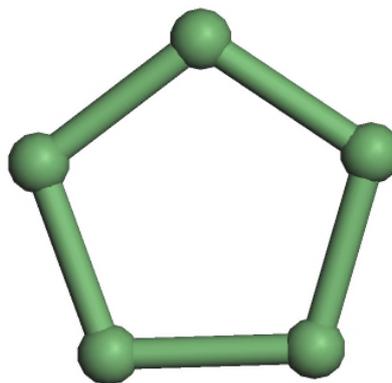
La structure du cluster de Ge₄ forme une pyramide trigonale. Les longueurs de liaisons des atomes de base sont équivalentes qui égal à 3.454 Å, et la longueur des trois autres liaisons sont 2.587 Å. Dans la méthode DFT-GGA l'énergie de cohésion est de 2.553962 eV, HOMO-LUMO gap est de 0.00013 eV et de symétrie (3m).

Cluster de Ge5:

$$E_{b/atome} = 2.669737 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 1.19834 eV

Le groupe de symétrie : D5h



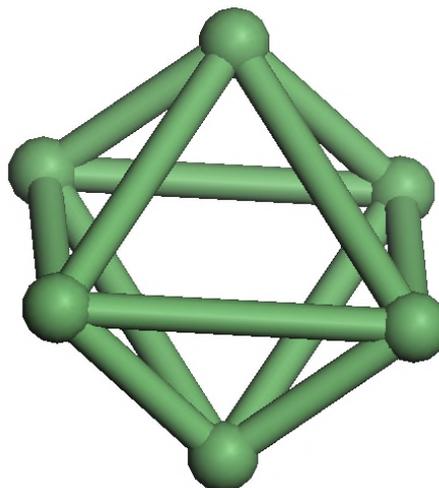
La structure du cluster Ge_5 forme un pentagone. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 2.669737 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 1.19834 eV et de symétrie (D5h).

Cluster de Ge6:

$$E_{b/atome} = 2.912222 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 0.00013 eV

Le groupe de symétrie : D3d(3m)



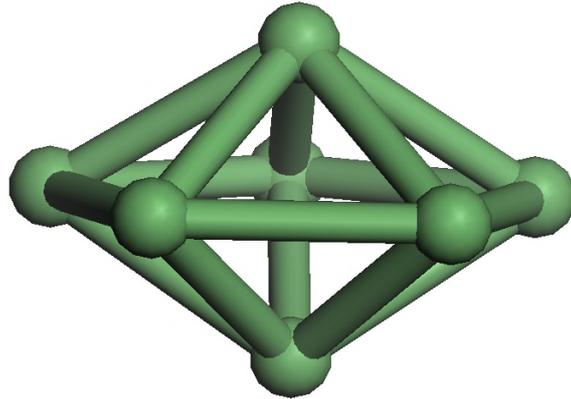
La structure exacte du cluster de six atomes de Germanium forme un octaédre composée des huit triangles équilatérales, avec une symétrie (3m), L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 2.912222 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 0.00013 eV.

Cluster de Ge7:

$$E_{b/atom} = 3.436431 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.53381 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : D5h



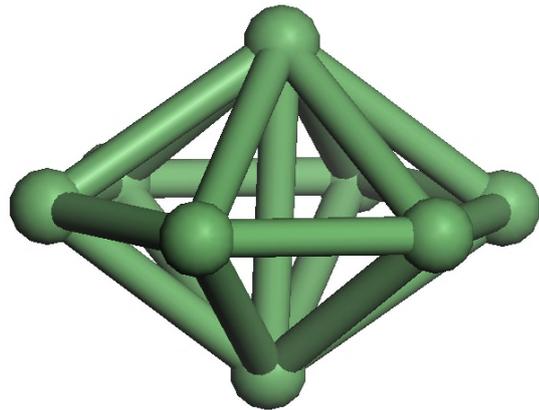
La structure exacte du cluster de sept atomes de Germanium forme une bipyramide pentagonale composée de dix triangles équilatères, avec une symétrie (D5h), L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.436431 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 1.53381 eV.

Cluster de Ge8:

$$E_{b/atom} = 3.301422 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.44974 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : D2h (m m m)



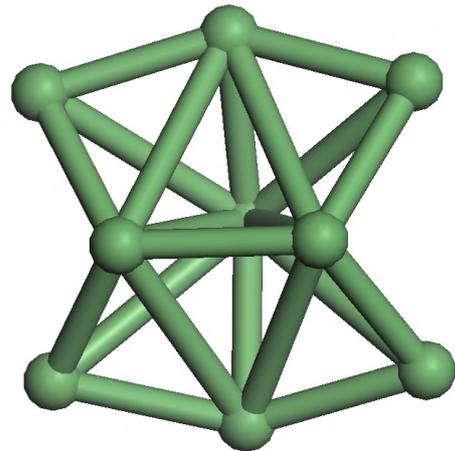
La structure exacte du cluster de huit atomes de Germanium forme une bipyramide hexagonale, avec une symétrie (mmm), L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.301422 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 0.44974 eV.

Cluster de Ge₉:

$$E_{b/atom} = 3.336635 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 1.16037 eV

Le groupe de symétrie : C_{2v} (mm₂)



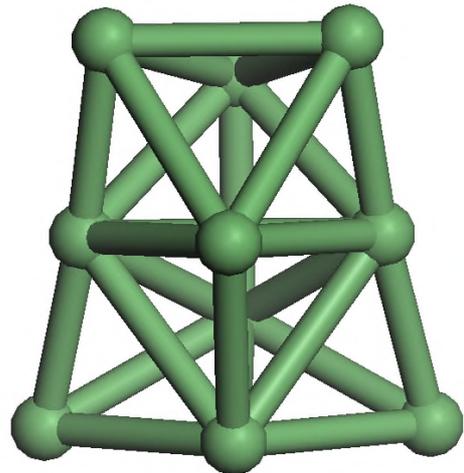
Le cluster de Ge₉ présente une forme étirée avec trois atomes qui forment un plan de symétrie pour le reste des atomes de la structure. Dans la méthode DFT-GGA l'énergie de cohésion est de 3.336635 eV, HOMO-LUMO gap de 1.16037 eV et de symétrie (mm₂).

Cluster de Ge₁₀:

$$E_{b/atom} = 3.458067 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 1.21107 eV

Le groupe de symétrie : C_{2v} (mm₂)



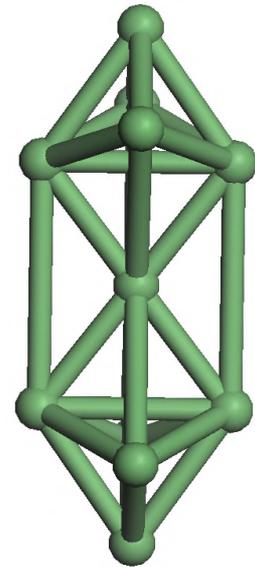
Le cluster de Ge₁₀ présente aussi une forme étirée présentant plusieurs symétries. Dans la physique des clusters ce type de structures est souvent observé dans la gamme des tailles intermédiaires et qui sont les formes les plus stables comparativement aux structures linéaires et pseudosphériques. Dans la méthode DFT-GGA l'énergie de cohésion est de 3.458067 eV, HOMO-LUMO gap de 1.21107 eV et de symétrie (mm₂).

Cluster de Ge11:

$$E_{b/atom} = 3.461540 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.29194 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : $D_{2h} (m m m)$



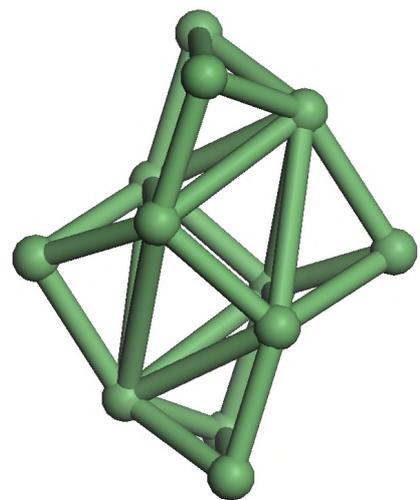
Le cluster de Ge_{11} forme étirée avec deux pyramides à bases triangulaires sur chacun des sommets supérieures et inférieurs de la structure. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.461540 eV/atome, HOMO-LUMO gap 1.29194 et de symétrie (mmm).

Cluster de Ge12:

$$E_{b/atom} = 3.350696 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.61248 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : $C_{2h} (2/m)$



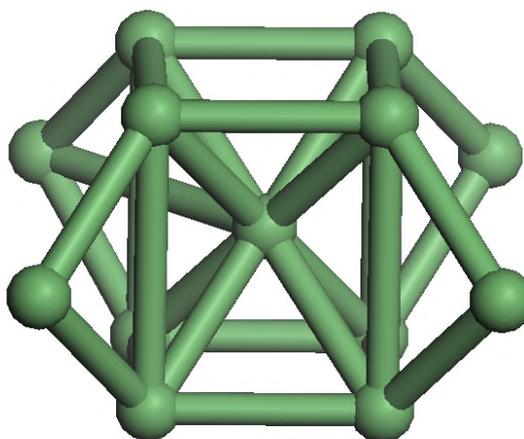
Le cluster de Ge_{12} forme qui tend à s'orienter vers les structures pseudo sphériques. Ce qui marque le début de transfert de forme des structures étirées vers les structures sphériques. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.350696 eV/atome, HOMO-LUMO gap 0.61248 et de symétrie (2/m).

Cluster de Ge_{13} :

$$E_{b/\text{atom}} = 3.262802 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.29052 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : Cs (m)



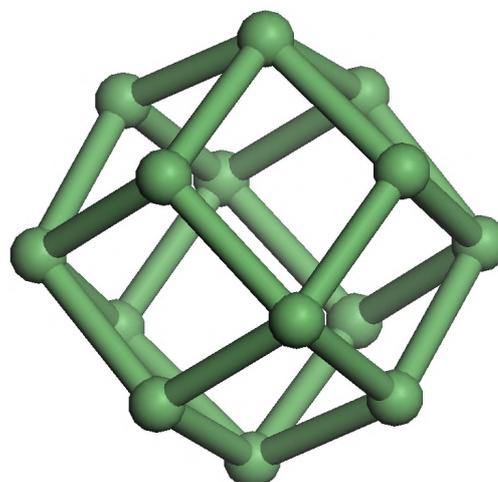
Le cluster de Ge_{13} forme une structure sphérique avec un cœur cubique centré. En général, les structures sphériques et pseudo sphériques se présentent plus condensées que les structures étirées. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.262802 eV/atome, HOMO-LUMO gap 0.29052 et de symétrie (m).

Cluster de Ge_{14} :

$$E_{b/\text{atom}} = 3.450843 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.0004 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : Oh (m -3 m)



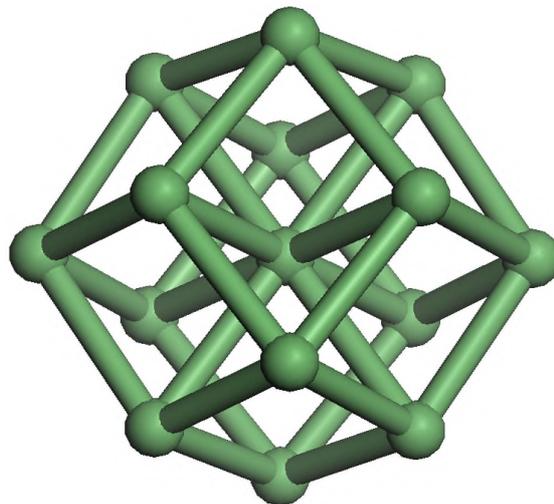
Dans le cas du cluster Ge_{14} , la structure obtenue dans notre calcul a une forme semi sphérique, ne présentant aucun atome au cœur, avec la symétrie ($m\bar{3}m$), une énergie cohésion de 3.450843 eV/atome, un HOMO-LUMO gap de 0.0004 eV.

Cluster de Ge_{15} :

$$E_{b/\text{atom}} = 3.477090 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 0.40548 eV

Le groupe de symétrie : O_h ($m\bar{3}m$)



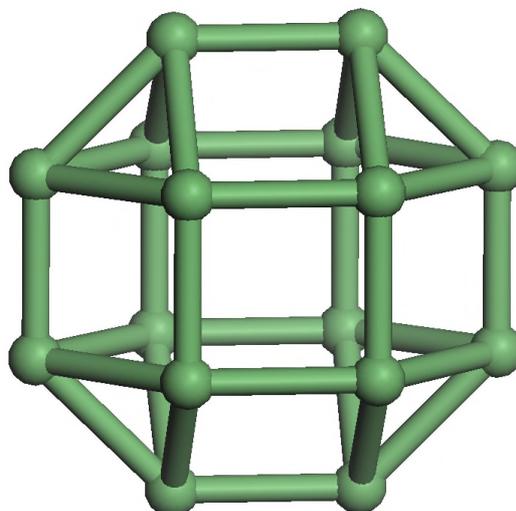
Dans le cas de Ge_{15} , la structure obtenus dans notre calcul a une forme sphérique ($m\bar{3}m$) qui rassemble à un rhombo-dodécaèdre et un atome au cœur (au centre) du cluster. Les clusters de forme étirée présentent une instabilité importante par rapport à ceux qui ont une forme sphérique pour cette taille de 15 atomes. Pour nos structures, l'atome du cœur a une forte coordination avec ces voisins. Dans la physique des clusters, le rôle de l'atome central est d'augmenter la stabilité du clusters en réduisant le nombre de liaisons pendantes des atomes qui se situent à la surface du cluster. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.477090 eV/atome ($d=2.2 \text{ \AA}$), HOMO-LUMO gap 0.40548 eV.

Cluster de Ge_{16} :

$$E_{b/\text{atom}} = 3.400967 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO Gap: 0.51884 eV

Le groupe de symétrie : D_{4h} ($4/m\bar{2}m$)



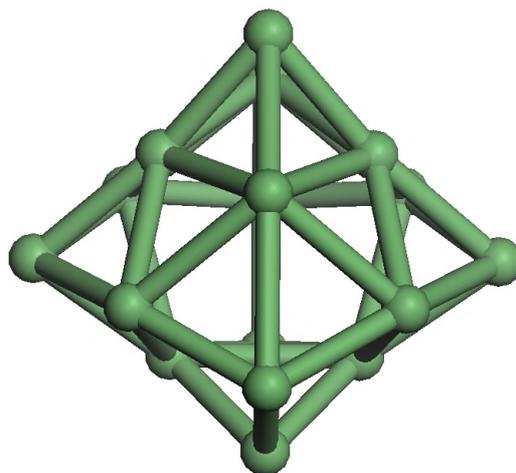
Dans le cas de Ge_{16} la structure obtenus dans notre calcul forme pseudosphérique avec un motif centrale cubique et une pyramide avec une base hexagonale et un sommet formé par deux atomes sur chacune des faces du cube. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.400967 eV/atome ,HOMO-LUMO gap 0.51884 et de symétrie (4/mmm).

Cluster de Ge17:

$$E_{b/\text{atom}} = 3.498688 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.08231 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : $C_{2v} (mm2)$



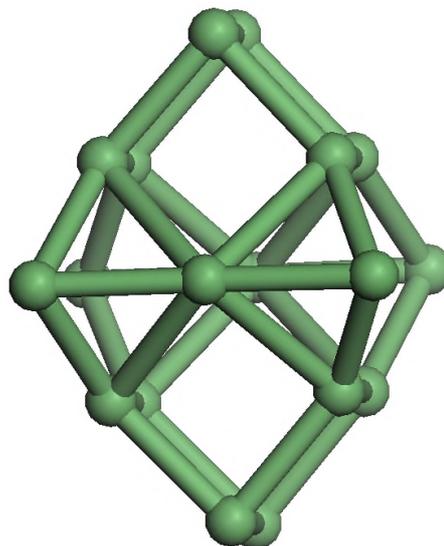
La structure de cluster de Ge_{17} forme pseudosphérique présentant quatre sommets pyramidaux. . L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.498688 eV/atome ,HOMO-LUMO gap 1.08231 et de symétrie (mm2).

Cluster de Ge18:

$$E_{b/\text{atom}} = 3.493871 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.64276 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : $C_2 (2)$



La structure de cluster Ge_{18} obtenus dans notre calcul est de forme pseudosphérique étirée légèrement des deux cotés supérieur et inférieur. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.493871 eV/atome, HOMO-LUMO gap : 0.64276 et de symétrie (C2).

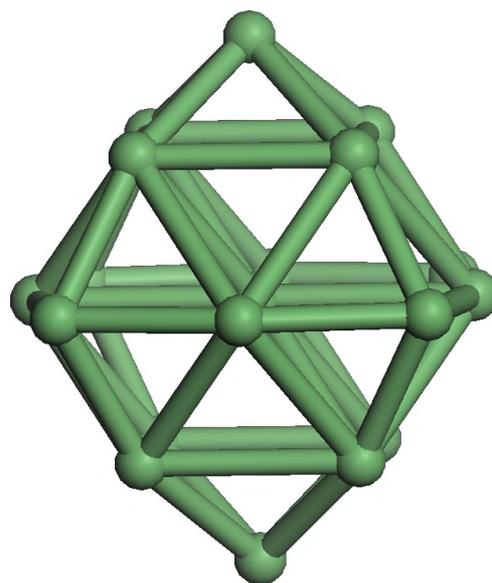
Cluster de Ge19:

$$E_{b/\text{atom}} = 3.537428 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.43621 \text{ eV}$$

Le g

roupe de symétrie : Oh (m -3 m)



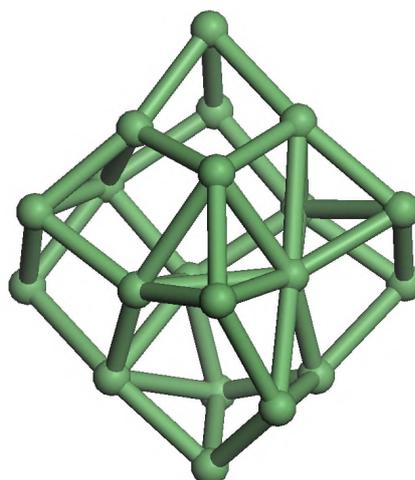
La structure du cluster Ge_{19} forme pseudosphérique étirée légèrement des deux cotés supérieur et inférieur. Elle est formée de deux familles de pyramides ; deux pyramides à base carrée des deux cotés supérieur et inférieur et quatre autres pyramides à bases hexagonales du côté latérales. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) qui est de 3.537428 eV/atome, HOMO-LUMO gap : 1.43621 et de symétrie (m -3 m).

Cluster de Ge20:

$$E_{b/\text{atom}} = 3.532758 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.59136 \text{ eV}$$

Le groupe de symétrie : C1 (1)



La structure du cluster Ge_{20} forme pseudosphérique étirée légèrement des deux cotés supérieur et inférieur. Ces structures pseudosphériques présentent une tendance à posséder une forme énergie de liaison par atome. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) est de 3.532758 eV/atome ,HOMO-LUMO gap : 0.59136 et de symétrie (C1).

V.2- Etude des propriétés électroniques des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes

V.2.1- Etudes des énergies de cohésion

Dans le but de vérifier la stabilité des clusters de germanium, l'énergie de liaison des structures est calculée en utilisant la formule suivante :

$$E_{b/atom}(Ge_n) = (n E(Ge) - E(Ge_n))/n \quad (V-1)$$

Où:

$E(Ge)$: est l'énergie d'un atome de germanium pur.

$E(Ge_n)$: est l'énergie totale des clusters de germanium de n atomes.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (V-1) et représentés sur la figure (V-1). Les valeurs des énergies de liaison obtenues sont comprises entre 1.8 et 3.5 eV/atome. D'après l'allure de la figure (V-1) on remarque une augmentation de l'énergie de liaison lorsque la taille n des clusters augmente. On s'attend à ce que cette augmentation continue au fur et à mesure que la taille augmente jusqu'à atteindre la valeur correspondante du germanium massif.

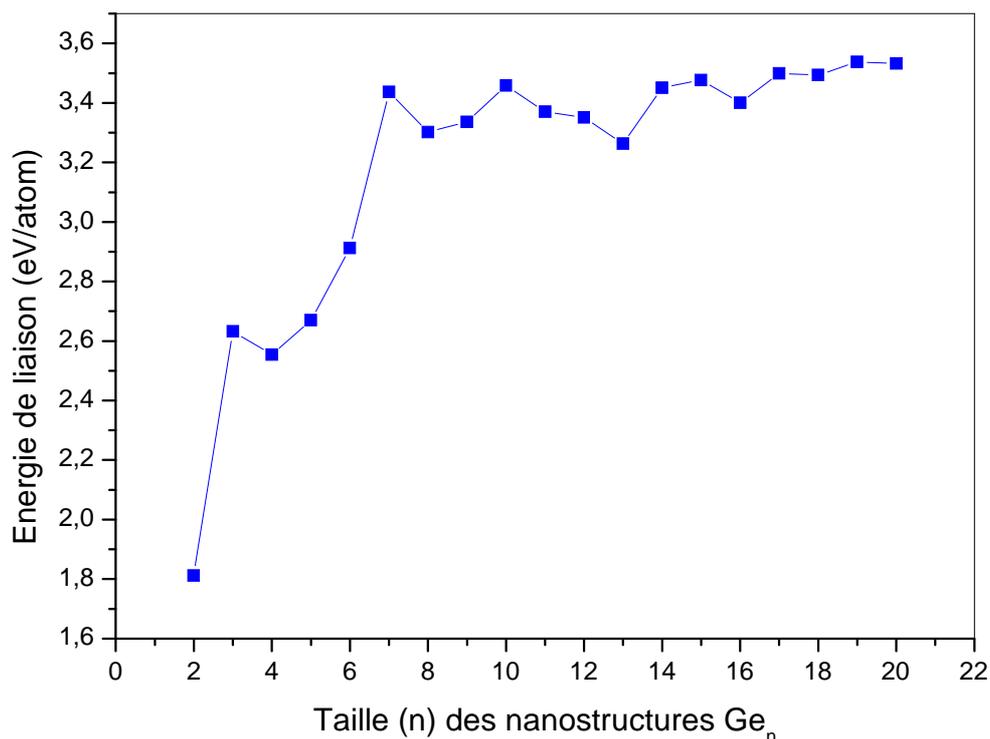


Figure (V-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes.

La relation entre la structure des clusters et leur énergie de cohésions peut être expliqué de la manière suivante, dans un cluster donné Ge_n de germanium, les n atomes du cluster se réarrangent dans l'espace et forment des liaisons de manière à trouver la configuration d'énergie de cohésion totale la plus basse pour atteindre une stabilité maximale. Par conséquent, on s'attend à voir la distance entre deux atomes de germanium augmenter ou diminuer par rapport à leur distance d'équilibre dans le massif. De ce fait, on devrait prévoir une corrélation entre la stabilité des clusters et la longueur de liaison moyenne entre les atomes de germanium.

V.2.2- HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes.

Un autre paramètre physique très important qui influe sur les propriétés d'un cluster donné est la valeur de son HOMO-LUMO gap. Il est défini par la différence entre le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé dans le spectre des niveaux d'énergie de la structure étudiée. Il est bien connu dans la littérature que la valeur du gap HOMO-LUMO est plus petite dans des systèmes de grande taille. En général, lorsque la taille d'un système augmente, l'interaction entre les orbitales moléculaires augmente et conduit à une augmentation de l'énergie du niveau HOMO et, en même temps, un certain degré de diminution de l'énergie du niveau LUMO, et par suite, un gap HOMO-LUMO plus réduit. Nous traçons, Figure (V-2), la variation du gap HOMO-LUMO, des clusters les plus stables de 2 à 20 atomes, en fonction de la taille. On remarque que l'HOMO-LUMO gap des structures étudiées a tendance à diminuer lorsque la taille des clusters de germanium augmente. Ceci est en bon accord aux prévisions de la théorie. Notons que les structures les plus stables des clusters de Ge_2 et de Ge_7 ont les plus grands gaps HOMO-LUMO, alors que de plus petits gaps HOMO-LUMO sont observés pour les clusters de Ge_4 , Ge_6 et Ge_{14} . Le plus petit gap HOMO-LUMO est observé pour $n = 14$, indiquant un caractère fortement métallique des liaisons inter atomiques.

Tableau (V-1) : Energie de cohésion par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Germanium purs de tailles allant de 2 à 20 atomes.

| Taille (n) des clusters | E (eV) | HOMO-LUMO (eV) | Symetrie |
|-------------------------|----------|----------------|-------------------|
| 2 | 1.81167 | 1.94519 | D _{infh} |
| 3 | 2.63190 | 1.35015 | C _{2v} |
| 4 | 2.55396 | 0.00013 | C _{3v} |
| 5 | 2.66973 | 1.19834 | D _{5h} |
| 6 | 2.91222 | 0.00013 | D _{3d} |
| 7 | 3.43643 | 1.53381 | D _{5h} |
| 8 | 3.30142 | 0.44974 | D _{2h} |
| 9 | 3.33663 | 1.16037 | C ₁ |
| 10 | 3.45806 | 1.21107 | C ₁ |
| 11 | 3.370663 | 1.29194 | D _{2h} |
| 12 | 3.35069 | 0.61248 | C _{2h} |
| 13 | 3.26280 | 0.29052 | D _{4h} |
| 14 | 3.45084 | 0.0004 | O _h |
| 15 | 3.47709 | 0.40548 | O _h |
| 16 | 3.40096 | 0.51884 | D _{4h} |
| 17 | 3.49868 | 1.08231 | C ₁ |
| 18 | 3.49387 | 0.64276 | C ₂ |
| 19 | 3.53791 | 1.43621 | O _h |
| 20 | 3.53275 | 0.59136 | C ₁ |

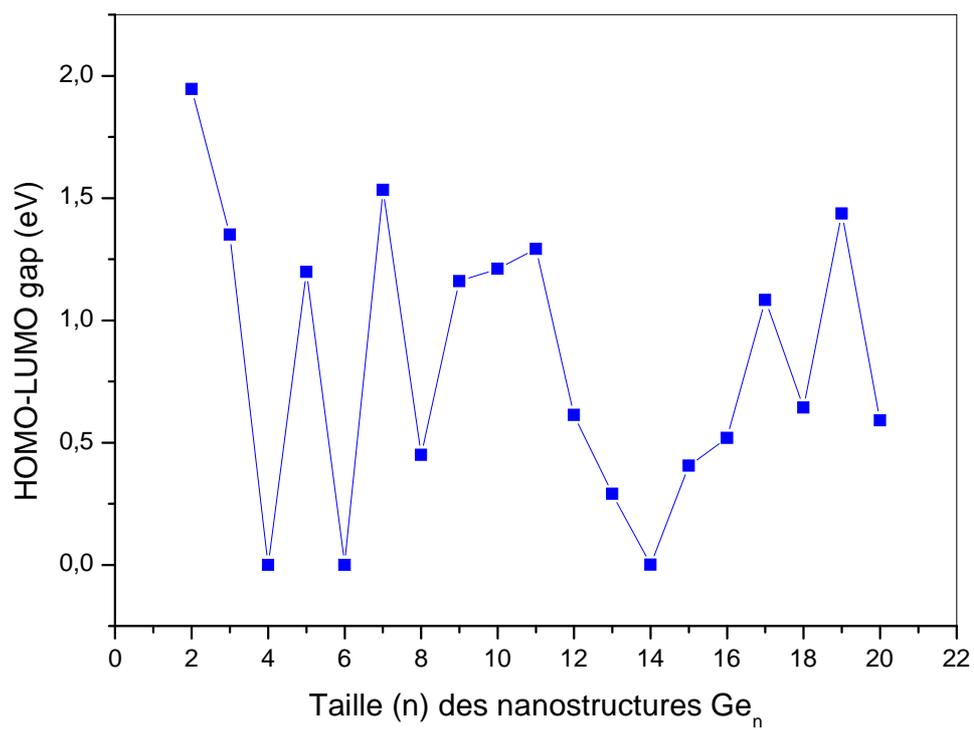


Figure (V-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium pur (Ge_n) de tailles allant de 2 à 20 atomes.

Chapitre V

Etude des propriétés des clusters de Germanium dopés au fer

Chapitre VI : Etude des propriétés physiques des clusters de germanium dopés au fer

VI.1- Etude des propriétés structurales des nanomatériaux (clusters) de FeGe_n ($2 \leq n \leq 10$)

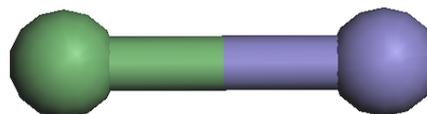
Dans cette partie de notre travail on s'intéresse à l'étude de l'évolution des propriétés physiques des clusters de germanium purs étudiées dans le chapitre précédent lorsqu'ils sont dopés par des atomes de métaux de transition, qui dans notre cas c'est le fer. Il est connu que les clusters de carbone sont très stables lorsqu'ils forment des cages grâce à l'hybridation sp^2 . Mais, dans le germanium ce n'est pas le cas. Celui-ci ne forme pas spontanément des structures stables en raison d'une hybridation sp^2 fortement défavorable dans le germanium contrairement au carbone. Une approche possible pour stabiliser les cages de germanium est de placer un ou plusieurs atomes de métaux de transition dans le cluster comme le suggèrent certaines études expérimentales et théoriques [39-42]. Ces études ont démontré que l'introduction des atomes de métaux de transition mène à des cages stables de germanium. Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement les structures des clusters de germanium dopées avec un atome de fer dans la gamme de 1 à 10 atomes de germanium.

FeGe :

$$E_{b/atom} = 1.7835749 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 2.37753 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 2.000011$$



Le groupe de symétrie : C_{1fv} (C_{1fv})

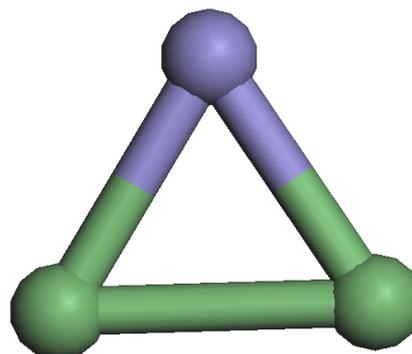
Le cluster de FeGe_1 est composé de deux atomes liés entre eux avec une longueur de liaison 2.313 \AA , avec une symétrie (C_{1fv}), une énergie de cohésion de 1.7835749 eV , un HOMO-LUMO Gap de 2.37753 eV et un moment magnétique de 2.000011 .

FeGe2 :

$$E_{b/atom} = 2.503139 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.48347 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 3.999348$$



Le groupe de symétrie : C_{2v} ($mm2$)

Le cluster de $Fe Ge_2$ forme un triangle où les atomes sont liés entre eux avec une longueur entre (Ge-Ge) qui égal à 2.589 Å et entre (Ge-Fe) égal à 2.433 Å. La symétrie de la structure est ($mm2$). Elle possède une énergie de cohésion de 2.503139 eV, un HOMO-LUMO Gap de 1.48347eV et un moment magnétique de 3.999348.

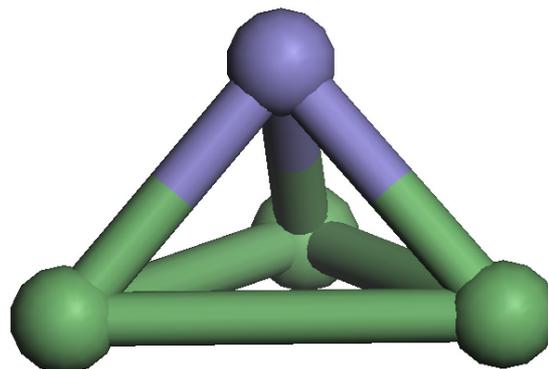
FeGe3:

$$E_{b/atom} = 2.821296 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.37327 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 1.999971$$

Le groupe de symétrie : C_s (m)



Le cluster de $Fe Ge_3$ qui forme une pyramide de base triangulaire avec une symétrie (m), une énergie de cohésion de 2.821296 eV, un HOMO-LUMO Gap de 1.37327eV et un moment magnétique de 1.999971. L'atome de fer se positionne au sommet de la pyramide.

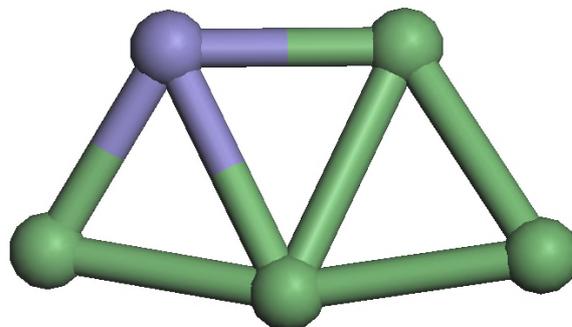
FeGe4:

$$E_{b/atom} = 2.929886 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.9502 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 1.999971$$

Le groupe de symétrie : C_1 (1)



Le cluster de $Fe Ge_4$ possède une forme presque plate (tous les atomes se trouve presque sur le même plan) avec une symétrie (C_1), une énergie de cohésion de 2.929886 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.9502 eV et un moment magnétique de 1.999971

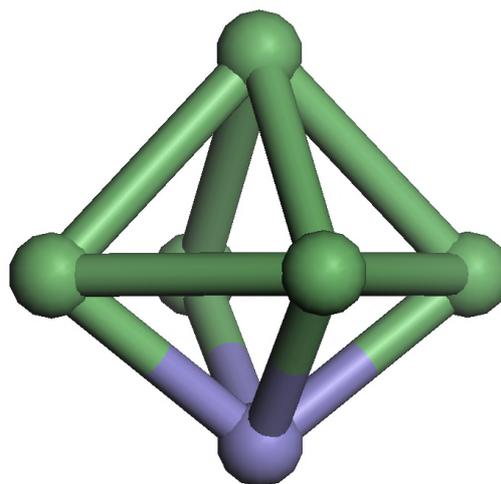
FeGe5:

$$E_{b/atom} = 3.249304 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.26985 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 2.000016$$

Le groupe de symétrie : C_{4v} ($4mm$)



Le cluster Fe Ge₅ forme une bipyramide à base carré (deux pyramides séparés par une base carrée) possédant une symétrie ($4mm$). L'atome de fer se positionne sur l'un des sommets de la bipyramide. Cette structure a une énergie de cohésion de 3.249304 eV, un HOMO-LUMO Gap de 1.26985eV et un moment magnétique de 2.000016

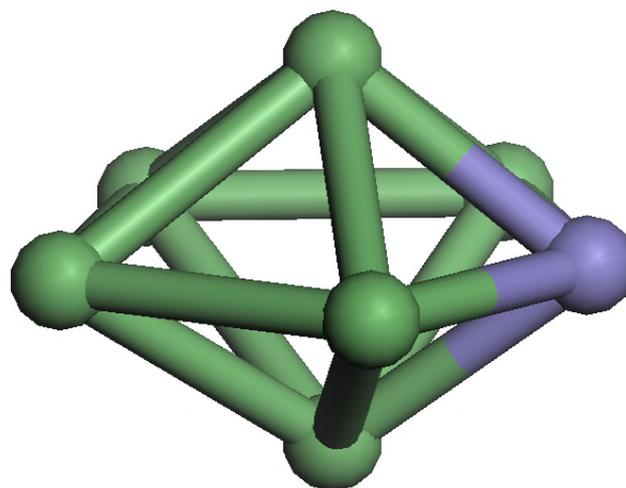
FeGe6 :

$$E_{b/atom} = 3.25093 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.84297 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 2.000016$$

Le groupe de symétrie : C_{2v} ($mm2$)



Le cluster Fe Ge₆ qui forme deux bipyramides à base pentagonique possédant une symétrie ($mm2$). Dans cette structure l'atome de fer se positionne parmi les atomes de la base pentagonique. Il possède une énergie de cohésion de 3.25093 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.84297eV et un moment magnétique de 2.000016.

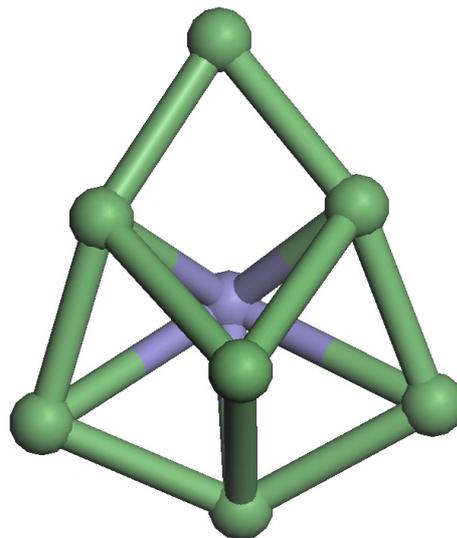
FeGe7:

$$E_{b/atom} = 3.324587 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.13827 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 3.999990$$

Le groupe de symétrie : Cs (m)



Le cluster de Fe Ge₇ possède une structure étirée avec une symétrie (m). L'atome de fer se positionne au milieu de la structure. Elle possède une énergie de cohésion de 3.324587 eV, un HOMO-LUMO Gap de 1.13827eV et un moment magnétique de 3.999990.

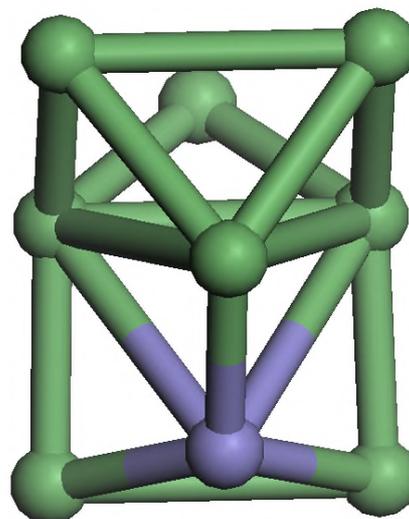
FeGe8:

$$E_{b/atom} = 3.105947 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.29554 \text{ eV}$$

$$\mu_{atome} = 3.999606$$

Le groupe de symétrie : Cs (m)



Le cluster de FeGe₈ forme aussi une structure étirée compacte (les longueurs de liaisons ont tendance à devenir plus courte) avec une symétrie (m), une énergie de cohésion de 3.105947 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.29554 eV et un moment magnétique de 3.999606.

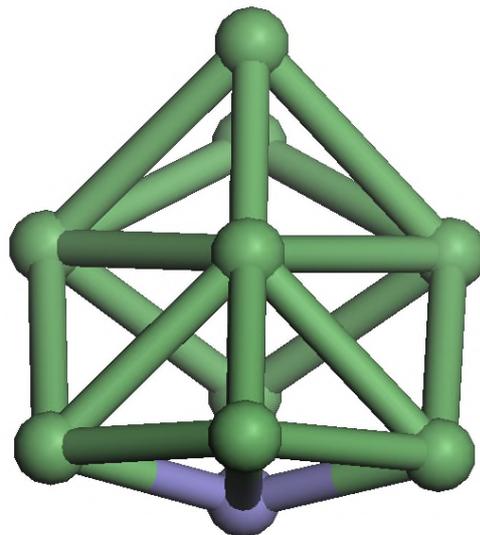
FeGe9:

$$E_{b/atom} = 3.391858 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.97579 \text{ eV}$$

$$\mu_{/atome} = 2.005451$$

Le groupe de symétrie : Cs (m)



Le cluster de Fe Ge₉ a une forme proosphérique compacte possédant une symétrie (m). L'atome de fer se positionne à la surface de la structure. Il une énergie de cohésion de 3.391858 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.97579 eV et un moment magnétique de 2.005451.

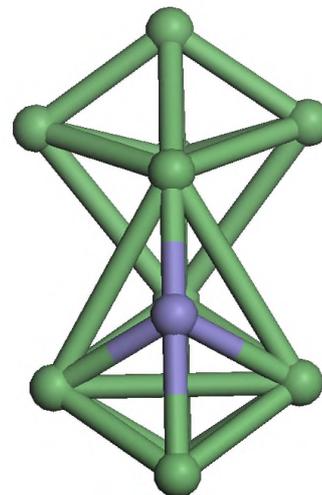
FeGe10:

$$E_{b/atom} = 3.404580 \text{ eV}$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.91382$$

$$\mu_{/atome} = 2.000145$$

Le groupe de symétrie : Cs (m)



Le cluster de Fe Ge₁₀ forme une structure étirée avec une symétrie (m). Elle possède une énergie de cohésion de 3.404580 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.91382 eV et un moment magnétique de 2.000145.

VI.2- Etude des propriétés électroniques et magnétiques des nanomatériaux (clusters) de $FeGe_n$ ($2 \leq n \leq 10$)

VI.2.1- Energie de liaison par atome

Pour étudier la stabilité des clusters $FeGe_n$ nous allons calculer leurs énergies de liaison par atome ($E_{b/atome}$) calculées en utilisant la formule suivante:

$$E_{b/atome}(FeGe_n) = (E(FeGe_n) - (n E(Ge) + E(Fe))) / (n+1) \quad (VI-1)$$

Où:

$E(FeGe_n)$: est l'énergie totale de cluster.

$E(Ge)$: est l'énergie d'un atome de Germanium.

$E(Fe)$: est l'énergie d'un atome de fer.

Les valeurs des énergies de cohésion par atome des clusters de germanium dopés au fer sont données dans le tableau (VI-1). L'évolution des valeurs de ces énergies en fonction de la taille des clusters est représentée sur la figure (VI-1). Il est intéressant de savoir si les clusters de germanium Ge_n pourraient être stabilisés par la présence de l'atome de métal de transition Fe. Ceci peut être simplement obtenu en comparant les énergies de cohésion du germanium dopé, calculées en utilisant la formule (VI-1), à celles des clusters de germanium purs obtenus dans la première partie de ce travail. Les valeurs des énergies de liaison obtenues sont comprises entre 1.783574 et 3.404580 eV/atome. On remarque que, généralement, les énergies des clusters dopés au fer sont plus élevées que celles des clusters de mêmes tailles lorsqu'ils sont dans leurs états purs. Ceci peut s'expliquer par l'effet de l'atome fer qui a contribué à améliorer la stabilité du cluster en augmentant le nombre de liaisons entre les atomes du cluster. Par ailleurs, d'après l'allure de la figure (VI-1), on remarque une augmentation de l'énergie de liaison à mesure que la taille n des clusters. On s'attend à ce que cette augmentation continue au fur et à mesure que la taille augmente jusqu'à atteindre l'énergie des structures massif lorsqu'on atteindra les grandes tailles.

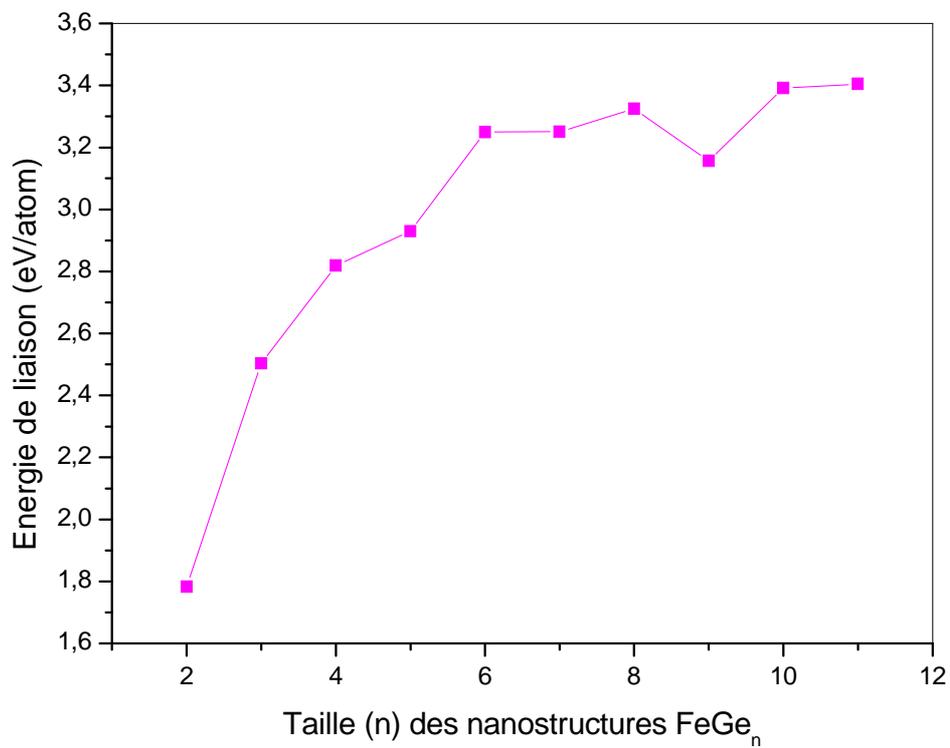


Figure (VI-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures de germanium dopées au fer (FeGe_n) de tailles allant de 2 à 11 atomes.

Tableau (VI-1) : Energie de cohésion par atome, moment magnétique, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de germanium dopés au fer de tailles allant de 2 à 11 atomes.

| Taille (n) des clusters | E (ev) | μ (μ_B) | HOMO- LUMO (ev) | Symétrie |
|----------------------------|----------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 2 | 1.78279 | 2.000011 | 2.37753 | C ₁ fv |
| 3 | 2.503139 | 3.999348 | 1.48347 | C ₂ v |
| 4 | 2.81913 | 1.999971 | 1.37327 | C ₁ |
| 5 | 2.92982 | 1.999971 | 0.9502 | C ₁ |
| 6 | 3.24930 | 2.000016 | 1.26985 | C _s |
| 7 | 3.25093 | 2.000016 | 0.84297 | C ₁ |
| 8 | 3.32458 | 3.999990 | 1.13827 | C _s |
| 9 | 3.15710 | 3.999606 | 0.29554 | C ₁ |
| 10 | 3.39185 | 2.005451 | 0.97579 | C _s |
| 11 | 3.40458 | 2.000145 | 0.91382 | C _s |

VI.2.2- HOMO-LUMO gap et moment magnétique

.On constate, d'après la figure (VI-2), que le gap HOMO-LUMO diminue au fur et à mesure que le nombre d'atomes de germanium dopé dans le cluster augmente. Ceci est en bon accord avec les résultats de la théorie qui prévoit une diminution du gap lorsque la taille des structures augmente. Notons que les grandes structures $n > 8$ possèdent les plus petits gaps HOMO-LUMO, indiquant un caractère fortement métallique des liaisons inter-atomiques. Les clusters de germanium purs, qui sont à l'origine des matériaux non magnétiques, deviennent des systèmes magnétiques après encapsulation d'un atome de fer. Ce caractère magnétique est le résultat des différents transferts de charges entre les orbitales *s*, *p* et *d* des atomes qui composent le cluster. Pour les agrégats de germanium dopés avec le fer FeGe_n , le transfert d'un électron de l'atome Fe vers Ge_n induit un dipôle μ . Ce moment magnétique des clusters dopés aux métaux de transition peut avoir des implications significatives pour d'éventuelles applications dans le domaine de l'électronique de spin.

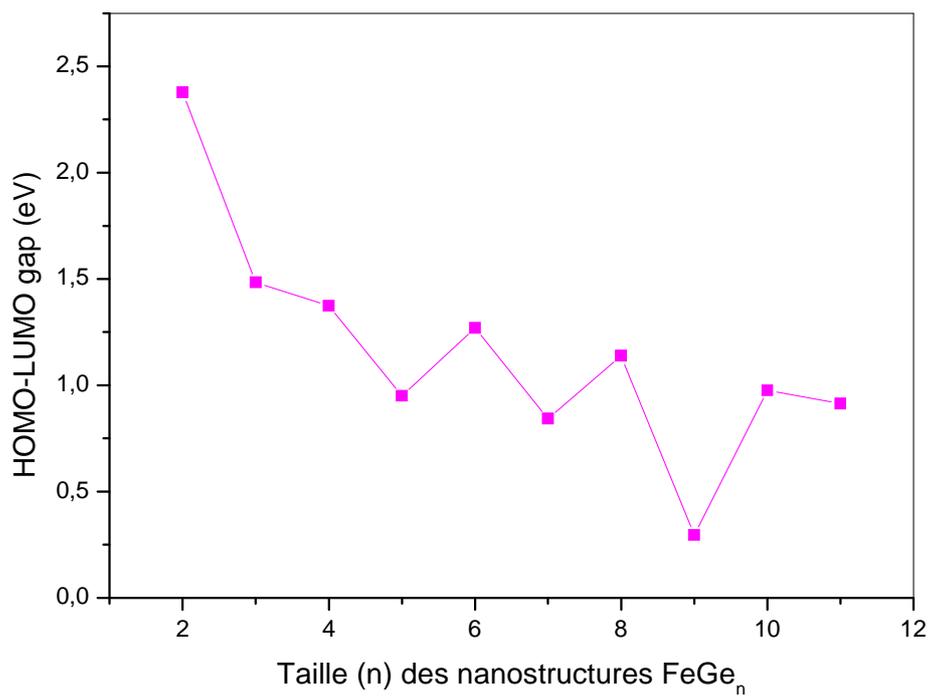


Figure (VI-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures de germanium dopées au fer (FeGe_n) de tailles allant de 2 à 11 atomes.

conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium purs et ceux de germanium dopés par un atome de fer. Nous avons pu nous familiariser avec les bases du calcul *ab initio*, la DFT et les pseudopotentiels. En plus nous avons eu l'opportunité de bien comprendre le code SIESTA.

Dans les calculs *ab initio*, on essaie de prédire les propriétés physiques des corps solides à partir des lois de la mécanique quantiques. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une formulation de Kohn et Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Hohenberg et Kohn. Celle-ci consiste à remplacer le gaz d'électrons en interaction par un système équivalent de particules fictives indépendantes dont on détermine numériquement l'énergie et la densité dans l'état fondamental. Les paramètres déterminants dans notre procédure sont le nombre atomique Z pour les pseudo-potentiels et l'approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. D'autre part, le calcul *ab initio* peut avoir un caractère prédictif. Il permet d'estimer les valeurs de grandeurs physiques pour les quelles on ne dispose pas de données expérimentales.

Dans le cas des clusters de germanium purs, les structures de plus basse énergie des clusters de taille n ($n = 2-20$) sont obtenues par des calculs de DFT-GGA avec une méthode de dynamique moléculaire, mise en application dans le code SIESTA. Les structures de plus basse énergie obtenues sont complètement différentes et ne constituent, en aucun cas, un fragment du cristal massif.

Nous avons constaté que les clusters, dans cette gamme de taille, sont organisés en deux parties. Les structures de formes étirées sont dominantes dans la classe de taille $9 \leq n \leq 11$ avec une forte préférence des atomes de germanium à se localiser à la surface plutôt qu'à l'intérieur des clusters, alors que les structures ayant une forme sphérique ou pseudosphérique avec un atome au coeur dominant à partir de $n=13$.

Les énergies de cohésion par atome des clusters augmentent avec l'augmentation de la taille, par contre, les valeurs du gap HOMO-LUMO diminuent généralement avec

l'augmentation de la taille. Ce qui est en bon accord avec les prévisions de la théorie qui prévoit ce genre de comportement.

Notre intérêt dans la deuxième partie de ce travail a été porté sur les clusters de Germanium dopés par des métaux de transition. Nous avons présenté une recherche complète sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des Ge_nFe de tailles 2 à 11 atomes. Notre étude présente un résultat important qui affirme que les clusters de germanium pur peuvent augmenter leurs stabilités lorsque qu'ils sont dopés par le fer. Cette stabilisation est expliquée par les liaisons, autrement dit le transfert de la charge, entre Fe et les Ge proches voisins.

Les géométries obtenues des clusters de germanium dopés sont semblables à celles des clusters de germanium purs où l'atome de Fe occupe un emplacement substitutionnel accompagné d'une légère déformation dans les clusters.

Les clusters de germanium purs, qui sont à l'origine des matériaux non magnétiques, deviennent des systèmes magnétiques après encapsulation d'un atome de fer. Ce caractère magnétique est le résultat des différents transferts de charges entre les orbitales s , p et d des atomes qui composent le cluster. Ce moment magnétique des clusters dopés aux métaux de transition peut avoir des implications significatives pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanotechnologie. À travers ces deux exemples de matériaux sous forme de cages nanostructurées à base de germanium et de germanium dopé au fer, nous avons pu éclaircir le comportement des propriétés physiques de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

bibliographie

Références bibliographiques

- [1] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 84, 457 (1927).
- [2] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23,542(1927).
- [3] E. Fermi, *Z.phys.* 48,73(1928).
- [4] P. Hohenberg and W.kohn, *phys. Rev* 136,864(1964).
- [5] p. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864, (1964) 136.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and Correlation effects,»*Phys. Rev. A*140 1133, (1965).
- [7] A. Berghout, «Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-VI à base de béryllium », Thèse de Doctorat de l'Université PAUL VERLAINE-METZ (2007).
- [8] C.Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [9] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A 1133.
- [10] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349,
- [11] C. Hartwigsen, S. Geodecker et J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [12] M. Fuchs et M. Scheffler, *Comuter Physics Communications* 119, 67 (1999).
- [13] N. M. Harrison, *An Introduction to Density Functional Theory*, CLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, WA4 4AD.
- [14] Allard Andrien. Étude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats Métalliques. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille,(2011).
- [15] chabbal sylvain. Formalisme et implémentation des gradients analytiques Pour les méthodes mixtes sr-DFT/lr-WFT. PhD thesis, Université de Toulouse,(2010).
- [16] J.P.Perdew et Y .Wang ; *Phys. Rev. B* 45 13-244 (1992).
- [17] D.M. Ceperly ET B.J. Alder; *Phys. Rev.Lett.* 45 566-569 (1980).
- [18] G.Ortiz et P.Ballone ; *Phys.Rev. B* 43 6376 (1991).
- [19] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*65: 035213,(2002) ; O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, and K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B*70: 155319, (2004); A. V. Postnikov, O. Pagès, J. Hugel, *Phys. Rev. B* 71: 115206,(2005).
- [20] W.kohn; *Rev.Mod.Phys.* 71 1253 (1999).
- [21] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), 1045–1097.

- [22] P.E. Gill, W. Murray and M.H. Wright, Practical optimization. Academic, Londres (Royaume-Uni) (1981).
- [23] M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan, Phys. Rev. B 40 (1989), 12255– 12263.
- [24] M.J. Gillan, J. Phys. : Condens. Matter 689–7111 (1989).
- [25] H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry, J. Chem. Phys. 86, 6456 (1987).
- [26] U.Kreibig and M.Vollmer, Optical properties of Metal Clusters, Volume 25 of Springer Series in Metal Science, (1993).
- [27] H. A.Jahn and E. Teller, Proc. Royal Soc. London A 161, 220 (1937).
- [28] M.Weissbluth, Academic press, San Diego, (1978).
- [29] B-E-N. Brahmi, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc », Thèse de Doctorat de l'Université d'Abou Bakr Belkaid, Tlemcen (2013).
- [30] N.Benahmed, Benabdallah, «Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe », Thèse de Magister de l'Université d'Abou Bakr Belkaid-Tlemcen (2006).
- [31] M.Graetzel, Coord. Chem. Re. 111 (1991) 167.
- [32] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6 (2003) 999.
- [33] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [34] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004).
- [35] <http://www.germaniumfrance.com/intro01.php>.
- [36] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Germanium>.
- [37] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) 53, 10441 (1996).
- [38] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D.Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matt. 14, 2745 (2002).
- [39] S.Mahtout, «Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters », Thèse de Doctorat de l'Université A/Mira de Bejaïa (2007).
- [40] H. Hiura, T. Miyazaki, and T. Kanayama, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1733.
- [41] T. Miyazaki, H. Hiura, and T. Kanayama, Phys. Rev. B 66 (2002) 121403.
- [42] G. Mpourmpakis and G.E. Froudakis, Phys. Rev. B 68 (2003) 125407.
- [43] V. Kumar, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 045503; V. Kumar, And Y.Kawazoe, Phys. Rev. B 65 (2002) 073404.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT combinée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et les pseudo-potentiels, implanté dans le code SIESTA pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium purs et des clusters de germanium dopés par le fer.

Les résultats obtenus pour les clusters de germanium purs montrent une augmentation de l'énergie de liaison lorsque la taille n des clusters augmente, On s'attend à ce que cette augmentation continue au fur et à mesure que la taille augmente jusqu'à atteindre la valeur correspondante du germanium massif. L'HOMO-LUMO gap des structures étudiées a tendance à diminuer lorsque la taille des clusters de germanium augmente. Ceci est en bon accord aux prévisions de la théorie. Pour les clusters de germanium dopés par le fer, on remarque une augmentation de l'énergie de liaison à mesure que la taille n des clusters.

L'encapsulation d'un atome de fer dans les structures de germanium pures conduit à améliorer leurs stabilités. L'HOMO- LUMO gap diminue au fur et à mesure que le nombre d'atomes dans le cluster augmente. Pour les clusters de germanium dopés avec le fer, les différents transferts de charges entre l'atome Fe et les atomes Ge voisins induit un moment magnétique μ . Ce moment magnétique peut avoir des implications significatives pour d'éventuelles applications dans le domaine de l'électronique de spin.

Mots clés : SIESTA, clusters, germanium, DFT

Abstract

In this work, we used the theory of the functional calculus of density DFT combined with the approximations of the generalized gradient (GGA) and the pseudopotentials, established in code SIESTA for the study of the structural, electronic and magnetic properties of the pure germanium clusters and the germanium clusters doped by iron.

The results obtained for the pure germanium clusters show an increase in the binding energy when size N of the clusters increases, One expects that these increase continues as the size increases until reaching the corresponding value of massive germanium. The HOMO-LUMO gap of the structures studied with tendency to decrease when the size of the germanium clusters increases. This is in concord with the forecasts of the theory. For the germanium clusters doped by iron, one notices an increase in the binding energy as size n of the clusters.

The encapsulation of an iron atom in the pure structures of germanium results in improving their stabilités. HOMO- LUMO gap decreases as the number of atoms in the cluster increases. For the germanium clusters doped with iron, the different ones transfer of charge enters the atom Fe and the atoms Ge neighbors induces one magnetic moment μ . This magnetic moment can have significant implications for possible applications in the field of the electronics of spin.

Key words: SIESTA, clusters, germanium, DFT