



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE Master

Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

THÈME

Etude des propriétés physiques des petits clusters de
Germanium dopés par le Cobalt

Préparé par :
BOUDJELLAL Nadjib
Soutenu le : 01/07/2025

Devant le jury :

Président : Mechouma Farid
Rapporteur : Moula Baghdadi
Examineur 1 : Mameri Samir
Examineur 2 : Regaigui Gasmi

MAA	Univ BBA
MCB	Univ BBA
MCB	Univ BBA
MAA	Univ BBA

Année Universitaire 2024-2025

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux

Je dédie ce travail à ma mère.

à mon épouse et à mes enfants.

à mes enseignants.

à mes collègues BENTALEB Mounir et BENSAADI Heythem.

à moi-même.

et à tous ceux qui ont laissé leur empreinte dans ce parcours.

Remerciements

Je loue Allah et Le remercie pour m'avoir accordé la réussite et l'aide nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude au Dr MOULA Baghdadi pour son soutien constant, ses précieux conseils et sa supervision rigoureuse, qui ont eu un impact déterminant dans la préparation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier chaleureusement les professeurs de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Département des Sciences des Matériaux, à l'Université Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, et en particulier le Pr. KAHOUAL Abdelhalim et le Pr.BENTABET Abdelouahab pour leurs efforts remarquables.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail modeste.

Enfin, je remercie sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Numéro de Tableau	Titre	page
I.1	Comparaison des méthodes d'optimisation	19
II.1	Propriétés Physique du Germanium	24
II.2	Propriétés Physique du Cobalt	27
III.1	L'énergie Totale, L'énergie de liaison, Moment Magnétique et Gap HOMO-LUMO	35

Liste des figures

Numéro de figure	Titre	page
I.1	Évolution annuelle du nombre de publications concernant la DFT	3
I.2	Évolution annuelle du nombre de publications concernant la DFT	4
I.3	Distances inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons	5
I.4	Organigramme des équations de Kohn-cham	10
I.5	Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonctions	14
I.6	Cycle auto-cohérent et processus itératif	17
II.1	Classification des matériaux en fonction de l'échelle de taille	21
II.2	la mise en commun de deux électrons Chaque atome fournit un électron de valence	22
II.3	Le sodium a cédé son électron au chlore. Il devient Na^+ et Cl^-	23
II.4	la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence	23
II.5	Ce type de liaison proviennent de l'attraction ou la répulsion Électrostatique entre les molécules	24
II.6	Répartition des usages de germanium par filier en 2019	26
III.1	Méthode auto-cohérente (Self Consistent Method)	32
III.2	Paramètres d'Entrée fdf	33
III.3	interface de Convergence des Cycles SCF	33
III.4	Quelques structures proposées de $\text{Ge}_n(n=2-10)$	34
III.5	L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de $\text{Ge}_n(n=2-10)$	38
III.6	L'énergie de gap en fonction du nombre d'atomes de $\text{Ge}_n(n=2-10)$	38
III.7	Moment magnétique atomique en fonction du nombre d'atomes de $\text{Ge}_n(n=2-10)$	39
III.8	L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de Ge_{n-1}Co	41
III.9	L'énergie de gap en fonction du nombre d'atomes de Ge_{n-1}Co	42
III.10	Moment magnétique atomique en fonction du nombre d'atomes de Ge_{n-1}Co	43

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	3
1.1. Introduction.....	3
1.2. Equation de Schrödinger.....	4
1.3. Hamiltonien moléculaire.....	4
2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
3. Approximation de Hartree.....	6
4. Approximation de Hartree-Fock	6
5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	8
6. Les équations de Kohn-Sham	9
7. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	11
8. Approximation de la densité locale LDA.....	11
9. Approximation du gradient généralisé GGA.....	12
10. La méthode du pseudopotentiel	12
10.1. Introduction	12
10.2. Méthode de Pseudo-potentiel	12
10.3. Approximation des pseudopotentiels.....	13
10.4. Description Schématique de construction du pseudo-potentiel.....	14
10.5. L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel.....	15
11. Méthode du Gradient Conjugué.....	16
12. Dynamique Moléculaire (MD).....	17
13. Dynamique Moléculaire Ab Initio (AIMD).....	18
13.1. Détermination de la Géométrie d'Équilibre.....	18
13.2. Application de l'AIMD.....	20

Chapitre II

1. Les Clusters.....	21
1.1. Définition	21
1.2. Classification des Clusters.....	21

1.2.1. Classification selon l'Homogénéité.....	21
1.2.2. Classification selon la Taille.....	22
1.2.3. Classification selon la Nature des Forces de Liaison.....	22
2. Germanium.....	25
2.1. Définition.....	25
2.2. Utilisations du Germanium.....	26
3. Le cobalt.....	27
3.1. Définition.....	27
4. Les clusters de germanium.....	28

Chapitre III

1. Méthode de calcul.....	29
1.1. Code de calcul SIESTA.....	29
1.1.1. Définition.....	29
1.2. Fondements théoriques et méthodologiques.....	29
1.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
1.2.2. Pseudopotentiels.....	29
1.3. Fonctionnalités et capacités.....	30
1.4. Exécution de base de SIESTA.....	30
1.4.1. Exécution du Programme.....	30
1.4.1.1. Fichiers Requis.....	30
1.4.1.2. Commande d'Exécution.....	30
1.4.1.3. Fichiers de Sortie	30
1.5. Étapes pour une Simulation Convergente (Flux de Travail).....	30
1.6. Description du Fichier FDF (Paramètres d'Entrée).....	31
1.6.1. Descripteurs Généraux du Système.....	31
1.6.2. Définition de la Cellule et des Positions Atomiques.....	31
1.7. Convergence des Cycles SCF(self-consistent).....	31
1.8. Fichier de Sortie.....	32
2. Résultats et discussions.....	34
2.1 Propriétés physiques des clusters de Gen (n=2-10).....	34
2.1.1. Propriétés structurales.....	34
2.1.2. Propriétés des structures stables.....	36
2.1.3. Énergie de liaison des structures stables.....	38

2.1.4. Propriétés Electroniques des clusters stables.....	38
2.1.5. Propriétés magnétiques des cluster stables.....	39
2.2. Propriétés Physiques des clusters stables de Ge dopé avec Co.....	39
2.2.1. Propriétés structurales.....	39
2.2.2. Energie de liaison des Ge_{n-1}Co	41
2.2.3. Propriétés Electroniques des Ge_{n-1}Co	42
2.2.4. Propriétés magnétiques des Ge_{n-1}Co	42
2.2.5. Conclusion.....	43
Conclusion générale.....	44
Bibliographie.....	45

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux est une partie très intéressante de la physique moderne. Elle fournit un moyen pour comprendre et caractériser les matériaux existant dans la nature et, par conséquent, elle permet de les exploiter dans les différents domaines de notre vie quotidienne.

Les nanomatériaux sont une classe de matériaux présentant des caractéristiques largement différentes de celles des matériaux massifs. À cause de leurs propriétés particulières, ils peuvent être utilisés dans plusieurs domaines technologiques tels que la médecine, l'informatique et plusieurs autres applications. Leur exploitation dans tous ces domaines est très compliquée à cause de leur très petite taille (de l'ordre du nanomètre).

La caractérisation expérimentale des nanomatériaux est très difficile et elle demande des moyens technologiques compliqués et coûteux. Ceci a conduit les chercheurs à réfléchir en d'autres méthodes efficaces et moins coûteuses de caractérisation. Parmi ces nouvelles méthodes, les calculs *ab initio* ont donné des résultats efficaces et même comparables aux résultats expérimentaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie moderne qui fait actuellement la base d'un grand nombre de travaux. Plusieurs codes de calcul basés sur cette théorie sont disponibles. Ils permettent de dévoiler avec succès les propriétés physico-chimiques des matériaux existant et même de prévoir des matériaux avec propriétés privilégiées dans certaines applications.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de simuler les propriétés physiques des clusters Ge_n ($n=2-10$) et des clusters Ge_{n-1}Co . Une étude comparative sera faite, afin de savoir l'effet du cobalt (matériaux dopant) sur les clusters Ge_n . Notre objectif est, donc, de prévoir une nouvelle classe de clusters fabriquée par un mélange entre un matériau semi-conducteur non magnétique et un matériau conducteur magnétique. La méthode utilisée est un calcul *ab initio* basé sur la théorie DFT et implantée dans le code de calcul SIESTA.

Afin de réaliser ce travail, nous avons tracé un plan de travail constitué de trois parties :

- Dans la première partie, nous exposerons le cadre théorique de l'étude où on discutera la théorie DFT et la méthode des pseudopotentiels.

Introduction générale

- La deuxième partie sera consacrée à une recherche bibliographique pour exposer les travaux déjà réalisés dans ce domaine.
- Dans la troisième partie, nous exposerons nos résultats en essayant de les comparer aux travaux précédents.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Bases théoriques

1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1. Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une approche ab-initio centrale, largement employée pour analyser et anticiper les structures électroniques et les propriétés des matériaux ainsi que des systèmes physico-chimiques variés. Ces méthodes reposent uniquement sur les lois fondamentales de la physique quantique et de l'électromagnétisme, ne nécessitant que des informations primaires telles que les numéros atomiques des constituants. L'application concrète des méthodes ab initio, incluant celles fondées sur la DFT, exige des techniques numériques avancées et d'importantes ressources informatiques, les positionnant ainsi fermement dans le champ de la physique numérique.

Les origines de la DFT remontent aux travaux pionniers de Hohenberg et Kohn, complétés par ceux de Kohn et Sham. L'impact significatif de ces avancées a été souligné par l'attribution du prix Nobel à W. Kohn en 1998. La DFT permet d'étudier la structure électronique des systèmes composés d'ions et d'électrons en utilisant la densité électronique comme grandeur fondamentale.

Les méthodes de physique numérique ab initio basées sur la DFT ont conduit à des résultats substantiels qui seraient ardues, voire inatteignables, par d'autres approches. L'extension et l'application de ces méthodes s'avèrent particulièrement prometteuses dans les domaines des nanosciences et des nanotechnologies, générant un intérêt croissant à l'échelle mondiale (Figures I.1 et I.2). [06]

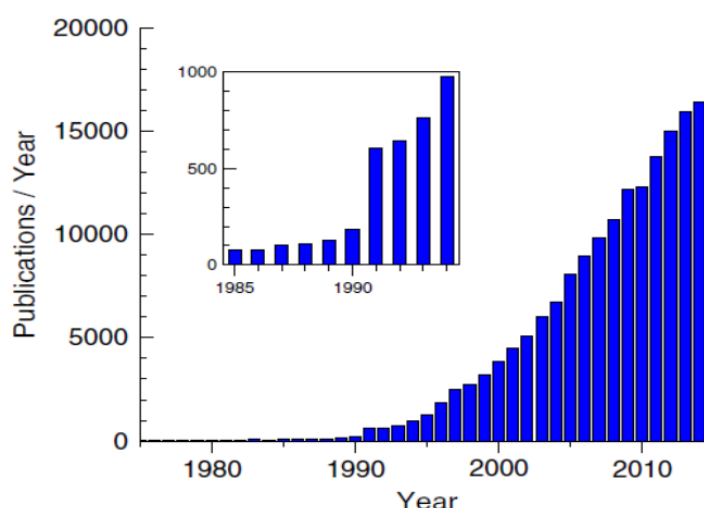


Figure I.1 : Évolution annuelle du nombre de publications concernant la DFT [21].

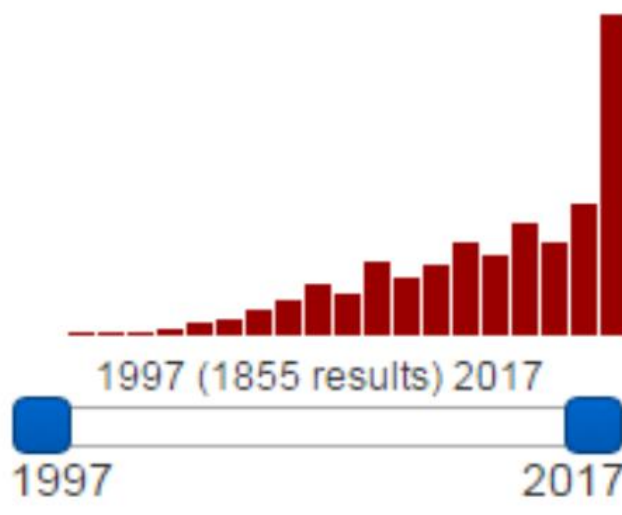


Figure I.2 : Évolution annuelle du nombre de publications concernant la DFT [21].

L'objectif de ce travail est de fournir une vue d'ensemble de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de ses applications dans le champ des nanotechnologies. Nous aborderons brièvement l'approche générale employée en physique quantique non relativiste pour décrire la matière comme un système d'ions et d'électrons. Nous présenterons le formalisme de la DFT, discuterons des implémentations numériques des méthodes de calcul basées sur cette théorie, ainsi que des logiciels associés. Le cas spécifique du logiciel SIESTA sera examiné plus en détail.

1.2. Equation de Schrödinger.

La caractérisation des propriétés électroniques d'un système est intrinsèquement liée à la détermination de son énergie interne. Cette dernière est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps, appliquée à un système composé de N noyaux et de n électrons. [01]

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \dots\dots\dots \text{I.1}$$

1.3. Hamiltonien moléculaire.

L'hamiltonien moléculaire est la somme des opérateurs associés aux différentes formes d'énergie des particules. Leurs positions relatives sont repérées par les paramètres de la (Figure 3). Les noyaux, de masse M_K et de numéro atomique Z_K , sont indicés de 1, 2, ..., K , ... L , ..., tandis que les électrons sont indicés 1, 2, ..., i , ... j . [02,01]

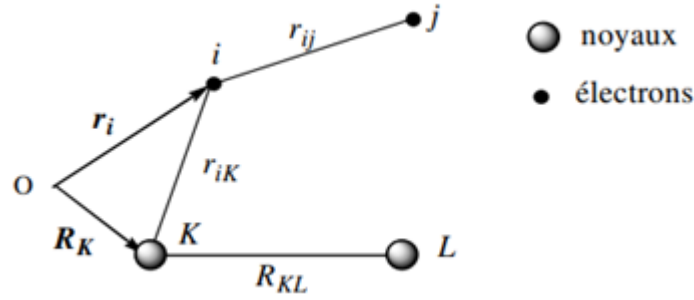


Figure I.3 : Distances inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \dots\dots\dots \text{I.2}$$

On distingue les opérateurs suivants, associés aux diverses composantes de l'énergie :

$$\hat{T}_e = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \dots\dots\dots \text{I.3}$$

T_e : L'Opérateur d'énergie cinétique des électrons ; chaque laplacien agit sur les coordonnées d'un électron i :

$$\hat{T}_N = \sum_K^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K \right) \dots\dots\dots \text{I.4}$$

T_N : L'Opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{i,K} \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_K|} \dots\dots\dots \text{I.5}$$

V_{eN} : L'Opérateur d'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons.

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \dots\dots\dots \text{I.6}$$

V_{ee} : L'Opérateur d'énergie potentielle d'interaction électrons-électrons, la condition $j > i$ dans la sommation évite de compter deux fois la même interaction avec $|r_i - r_j|$ et avec $|r_j - r_i|$.

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{K \neq L}^M \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_K - R_L|} \dots\dots\dots \text{I.7}$$

V_{NN} : L'Opérateur d'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau :

Les approximations suivantes seront faites pour la recherche de solutions approchées de l'équation de Schrödinger, le calcul de solutions exactes étant impossible.

2. Approximation de Born-Oppenheimer

Étant donné que les noyaux sont intrinsèquement au moins 2000 fois plus massifs que les électrons, leur dynamique est considérablement plus lente. Cette disparité de masse permet de traiter les noyaux comme immobiles lors du calcul de la fonction d'onde électronique.

Cette simplification fondamentale, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer, implique que l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire (T_{NN}) est considéré comme nul ($T_{NN}=0$). De plus, l'énergie de répulsion noyau-noyau (V_{NN}) devient une constante pour une géométrie moléculaire figée. [02]

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \dots\dots\dots I.8$$

3. Approximation de Hartree

En vue de la résolution de l'équation de Schrödinger, Douglas Hartree introduisit en 1928 sa méthode. Celle-ci simplifie l'équation polyélectronique à N électrons en N équations monoélectroniques, exprimant la fonction d'onde totale comme le produit des fonctions d'onde individuelles de chaque électron. [03]

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \dots\dots\dots I.9$$

Cependant, Slater et Vladimir Fock ont démontré en 1930 que cette approche ne respectait pas le principe d'exclusion de Pauli, lequel énonce l'impossibilité pour deux électrons d'occuper simultanément le même état quantique.

4. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est fondamentale pour la majorité des méthodes ab-initio (basées sur la fonction d'onde), car l'équation de Schrödinger, n'admet de solutions exactes que pour des systèmes triviaux (ex : atome d'hydrogène). Cette limitation découle de la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques, exacerbée par les termes de répulsion coulombienne inter-électrons (de la forme $1/r_{ij}$), qui induisent un couplage des mouvements électroniques.

Pour surmonter cette complexité, la première approximation majeure est le principe du champ moyen. Il consiste à réduire le problème à une seule particule évoluant dans un potentiel moyen

effectif, résultant de la présence des autres électrons. La répulsion électron-électron est ainsi traitée comme un effet moyen. La méthode de Hartree-Fock (HF) exploite directement cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Par ailleurs, pour satisfaire le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ (qui exige un changement de signe lors de la permutation de deux électrons), une approximation robuste est construite sous la forme d'un déterminant de Slater. [03]

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \dots\dots\dots \text{I.10}$$

Où la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i(X) = \phi_i(X_i) \alpha(X_i) \quad \dots\dots\dots \text{I.11}$$

Avec α la fonction orthonormée de spin ($\pm 1/2$).

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde ψ est appelé Hartree-Fock Restreint

A partir de la fonction d'onde ψ , on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\begin{cases} f(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \\ f(1) = h(1) + v_{eff} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2j(1) - K_a(1) \end{cases} \quad \dots\dots\dots \text{I.12}$$

ε_i le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent.

L'index 1 renvoi à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs.

Le terme v_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\begin{cases} J_a(1) = \int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \\ K_a(1)\phi_i(1) = \left[\int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \right] \phi_a(1) \end{cases} \dots\dots\dots I.13$$

L'opérateur de Coulomb $J_a(i)$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_a(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E^{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \dots\dots\dots I.14$$

Les équations de Hartree-Fock sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique : [03]

5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La base solide de la DFT est apparue en 1964 sous la forme du formalisme de Hohenberg-Kohn, qui ont introduit leurs deux théorèmes suivants :

Théorème I : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, ce dernier peut être déterminé de façon unique par la densité de particules de l'état fondamental $n_0(r)$ (en d'autres termes, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité).

Théorème II : On peut définir une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ en fonction de la densité $\rho(r)$, valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, de sorte que l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle et la densité $\rho(r)$, qui minimise la fonctionnelle, est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. [04]

En suivant ces deux théorèmes, l'énergie totale du système peut être écrite comme suit :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{E}_{HF}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(r) v_{ext}(r) dr} \dots\dots\dots I.15$$

$\hat{F}_{HF}[\rho]$: est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn. Elle est universelle car elle est indépendante du potentiel externe (donc du type de noyaux) et est la même pour tout système électronique.

$\hat{T}[\rho]$: est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{ee}[\rho]$: Exprime l'interaction électron-électron. Ce terme peut être décomposé en une répulsion coulombienne classique (le terme de Hartree, souvent noté $\hat{J}[\rho]$) et un terme non-classique d'échange-corrélation, crucial et difficile à évaluer précisément.

Heureusement, Kohn et Sham ont proposé une méthode simple et efficace pour réaliser des calculs DFT, qui préserve la nature exacte de la théorie, contournant la difficulté de la forme exacte de $\hat{F}_{HF}[\rho]$.

6. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham ont introduit une méthode pratique qui a révolutionné l'application de la DFT. Leur approche repose sur l'hypothèse qu'il existe un système fictif composé de N électrons non-interagissants qui possède la même densité électronique d'état fondamental, $\rho_{\text{fond}}(r)$, que le système réel interagi.

Par la suite, ils ont démontré que pour que cette équivalence de densité soit maintenue, ces électrons non-interagissants devaient évoluer dans un potentiel externe effectif, $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$. C'est ce concept qui donne naissance à la première équation de Kohn-Sham (K.S). [06]

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = (V_{eN}(r) + V_{\text{Htree}}(r) + V_{\text{XC}})[\rho(r)] \quad \dots\dots\dots \text{I.16}$$

Avec :

$V_{\text{Htree}}(r)$: est le potentiel de Hartree qui définit l'interaction classique entre les électrons :

$$V_{\text{Htree}}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r - r'|} \quad \dots\dots\dots \text{I.17}$$

V_{xc} : est le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \dots\dots\dots \text{I.18}$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation.

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger pour obtenir les Ψ_i

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad \dots\dots\dots \text{I.19}$$

ε_i : Ce sont les valeurs propres de Kohn-Sham, correspondant aux énergies des orbitales de Kohn-Sham.

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique à partir des n fonctions d'onde Ψ_i obtenues :

$$\rho(r) = \sum_i^n |\Psi_i|^2 \quad \dots\dots\dots \text{I.20}$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des carrés des modules des orbitales de Kohn-Sham.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I.4). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de band. [06]

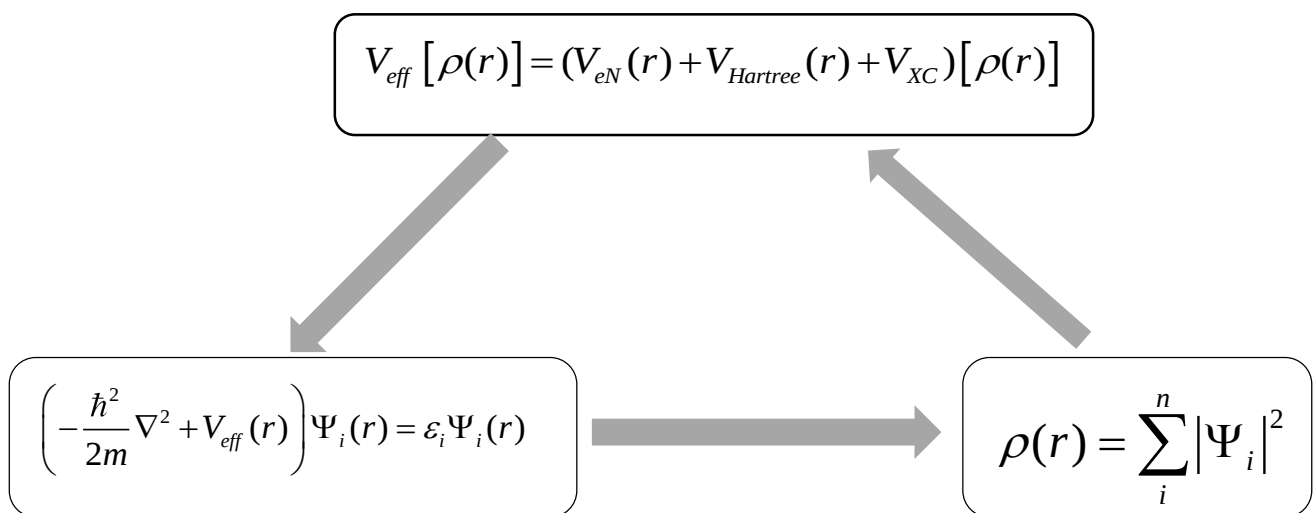


Figure I.4 : Organigramme des équations de Kohn-Sham.

7. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{XC} peut être écrite sous la forme : [06]

$$E_{XC}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots I.21$$

$E_{XC}(\rho(r))$: est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point « r », elle dépende de $\rho(r)$ dans le voisinage de « r »

8. Approximation de la densité locale LDA

Dans un gaz homogène d'électrons, le potentiel d'échange-corrélation est connu avec une grande précision, voire exactement. Par exemple, dans le cas des électrons de conduction dans un métal, la densité électronique est supposée localement uniforme. En tenant compte du spin, on considère une densité distincte pour chaque polarisation, ce qui conduit à une description du système par deux fonctions dans un espace tridimensionnel. Cette méthode est appelée LSDA (Local Spin Density Approximation). L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante : [05]

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr^3 \dots\dots\dots I.22$$

L'énergie d'échange-corrélation, notée $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$, correspond à l'énergie par particule d'un gaz d'électrons homogène et est déterminée via des calculs Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire, sans recours à des paramètres empiriques externes.

La LSDA offre d'excellents résultats pour les systèmes où la densité électronique varie lentement, et étonnamment, elle reste fiable même lorsque cette condition n'est pas strictement remplie, ce qui explique son large succès. Toutefois, elle est moins performante pour les semi-conducteurs et isolants, où les électrons sont fortement localisés près des noyaux.

Un défaut majeur de la LSDA est qu'elle ne corrige pas l'erreur de self-interaction (SIC) dans la construction du potentiel effectif, un électron contribue faussement au potentiel qui agit sur lui-même, ce qui est physiquement incorrect.

9. Approximation du gradient généralisé GGA

Etant donné que les problèmes de l'approche de la densité locale apparaissent pour les systèmes à forte délocalisation électronique, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, sous la forme générale suivante [05] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho \uparrow, \nabla \rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad \text{.....I.23}$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'obtenir une meilleure précision dans les calculs par rapport à la méthode LDA (Local Density Approximation). Parmi les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées, on trouve GGA-PBE (PerdewBurke-Ernzerhof). Ces fonctionnelles ont été développées en incorporant des termes dépendant du gradient de la densité électronique, ce qui permet de mieux prendre en compte les variations locales de la densité et d'améliorer la description des interactions électroniques.

10. La méthode du pseudopotentiel

10.1. Introduction

Il est bien établi que les propriétés physiques des solides dépendent principalement des électrons de valence, bien plus que de ceux du cœur, car ce sont ces derniers qui participent activement à la formation des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde des électrons de valence présentent des oscillations rapides dans la région occupée par les électrons du cœur, en raison du potentiel ionique intense dans cette zone. Ces oscillations assurent l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, conformément au principe d'exclusion de Pauli.

Le concept fondamental du pseudopotentiel consiste à substituer un problème complexe par un problème plus simple. En structure électronique, cela revient à remplacer le potentiel de Coulomb très fort, engendré par les noyaux et les électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif. Ce potentiel agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, qui remplacent les fonctions d'onde réelles des électrons de valence.

La majorité des pseudopotentiels sont élaborés à partir de calculs atomiques impliquant tous les électrons de l'atome isolé. Ils sont ensuite appliqués pour étudier les propriétés des électrons de valence dans des systèmes plus complexes, tels que les molécules ou les solides [07]

10.2. Méthode de Pseudo-potentiel

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs de structure électronique. Elle consiste à substituer le système complexe initial, composé des noyaux et de

tous les électrons (électrons de cœur et de valence), par un système réduit où seuls les électrons de valence sont considérés comme actifs, interagissant avec un pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel remplace l'interaction forte du noyau atomique et l'effet des électrons de cœur. Cette simplification est bien justifiée par les propriétés distinctes des électrons de cœur et de valence :

Les orbitales de cœur possèdent une énergie plus basse et sont fortement localisées près du noyau. Elles sont intrinsèquement peu sensibles à l'environnement chimique et ne participent pas directement aux liaisons chimiques. De plus, leur représentation dans une base est difficile en raison de leurs fortes oscillations près du noyau.

À l'inverse, les orbitales de valence sont moins localisées, s'étendent plus loin du noyau, et sont les principaux déterminants des propriétés physiques et chimiques d'un matériau.

L'idée fondamentale, proposée initialement par Fermi, vise donc à simplifier radicalement les calculs en éliminant explicitement les états de cœur. L'effet des électrons de cœur est alors efficacement intégré dans ce pseudo-potentiel, qui remplace le potentiel coulombien fort "électrons-noyaux" par un potentiel plus faible, traduisant l'effet d'écrantage exercé par les électrons de cœur. [08]

10.3. Approximation des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure I.5)

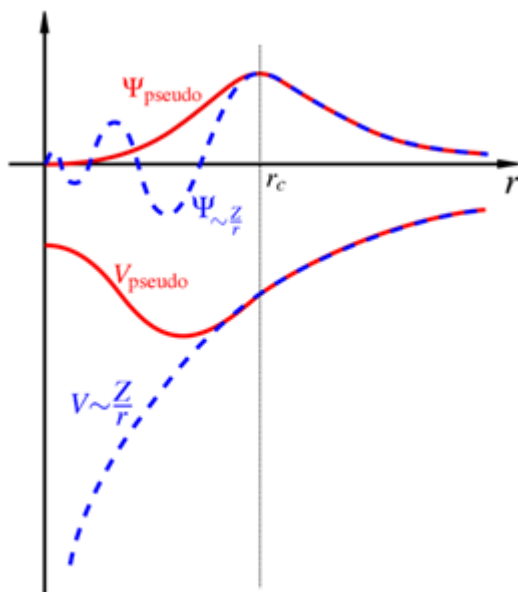


Figure I.5 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi_{ps}(r)$ (figure (I.2)). L'égalité $\Psi_{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon (r_c) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi_{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudopotentiel sont divisées en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme.

10.4. Description Schématique de construction du pseudo-potentiel

-utiliser un DFT programme :

$$\Psi_{min}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \dots\dots\dots I.24$$

Donné

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ae}(r) - \varepsilon_{nl} \right] \Psi_{nl}^{ae}(r) = 0 \dots\dots\dots I.25$$

Mém pour $r > r_c$ à trouver :

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ps}(r) - \varepsilon_{nl} \right] \Psi_{nl}^{ps}(r) = 0 \quad \dots\dots\dots I.26$$

On peut écrire le pseudo-potentiel en deux termes, le premier ne dépend que de r , est dit pseudopotentiel local, et un deuxième terme, comme suit :

$$V_{ps}(r) = V_{ion}^{ps}(r) = V_{local}(r) + \sum_{lm} \Delta V_l(r) |l, m\rangle \langle l, m| \quad \dots\dots\dots I.27$$

On a donc

$$\Delta V_l(r) = V_{ion,l}(r) - V_{local}(r) \quad \dots\dots\dots I.28$$

Où le deuxième terme nous indique la dépendance en moment angulaire l .

10.5. L'avantage de l'utilisation du pseudopotentiel

L'emploi des pseudopotentiels en calcul de structure électronique offre plusieurs avantages significatifs :

Simplification de la base d'ondes planes : L'assouplissement du potentiel dans la région du cœur permet l'utilisation plus efficace d'une base d'ondes planes pour la description des orbitales de valence. Cela est dû au fait que les fonctions d'onde des électrons de valence ne présentent plus les fortes oscillations près du noyau comme dans les calculs "tous-électrons".

Facilité de calcul des forces et pressions : La formulation des forces de Hellmann-Feynman et des pressions est relativement aisée lorsqu'on utilise des ondes planes, ce qui est un atout majeur pour les optimisations de géométrie et les études de dynamique moléculaire.

Réduction de la précision requise pour l'énergie totale : En l'absence de la contribution des électrons de cœur, qui sont fortement liés et difficiles à calculer avec précision, cinq chiffres significatifs sont généralement suffisants pour l'énergie totale par atome dans l'approche pseudopotentiel. En revanche, les calculs "tous-électrons" (qui incluent explicitement les électrons de cœur) nécessitent au moins huit chiffres significatifs pour atteindre une précision comparable (10^{-5} Ry). Cette réduction des exigences de précision rend les calculs pseudopotentiels plus rapides et moins coûteux en ressources.

Absence de spectre de bande fantôme : L'utilisation du concept de pseudopotentiel élimine l'apparition de spectres de bande "fantômes". Dans les calculs "tous-électrons" (comme LMTO, LAPW), il peut y avoir une limitation de la plage d'énergie possible (souvent limitée à 1 Ry), ce qui peut entraîner des artefacts ou une description incomplète des états électroniques. Le pseudopotentiel évite ces problèmes, offrant une description plus propre du spectre d'énergie des électrons de valence.

11. Méthode du Gradient Conjugué

La méthode du gradient conjugué (CGM) est un algorithme itératif efficace pour résoudre des systèmes d'équations algébriques linéaires. Initialement publiée par Hestenes et Stiefel (1952), la CGM a depuis suscité une attention considérable dans la communauté de l'analyse numérique. Bien que la CGM repose sur un schéma itératif, elle converge vers la vraie solution du système linéaire en un nombre fini d'itérations en l'absence d'erreurs d'arrondi.

La méthode du gradient conjugué est particulièrement efficace pour résoudre des systèmes de grande taille.

En DFT-GGA, la méthode du gradient conjugué est utilisée pour minimiser l'énergie du système et trouver la fonction d'onde de basse énergie (*Figure I.6*).

La DFT-GGA utilise la méthode du gradient conjugué pour trouver la solution de l'équation de Kohn-Sham.

La méthode du gradient conjugué permet de résoudre efficacement ce système d'équations linéaires, ce qui permet de déterminer la fonction d'onde et l'énergie du système. [09]

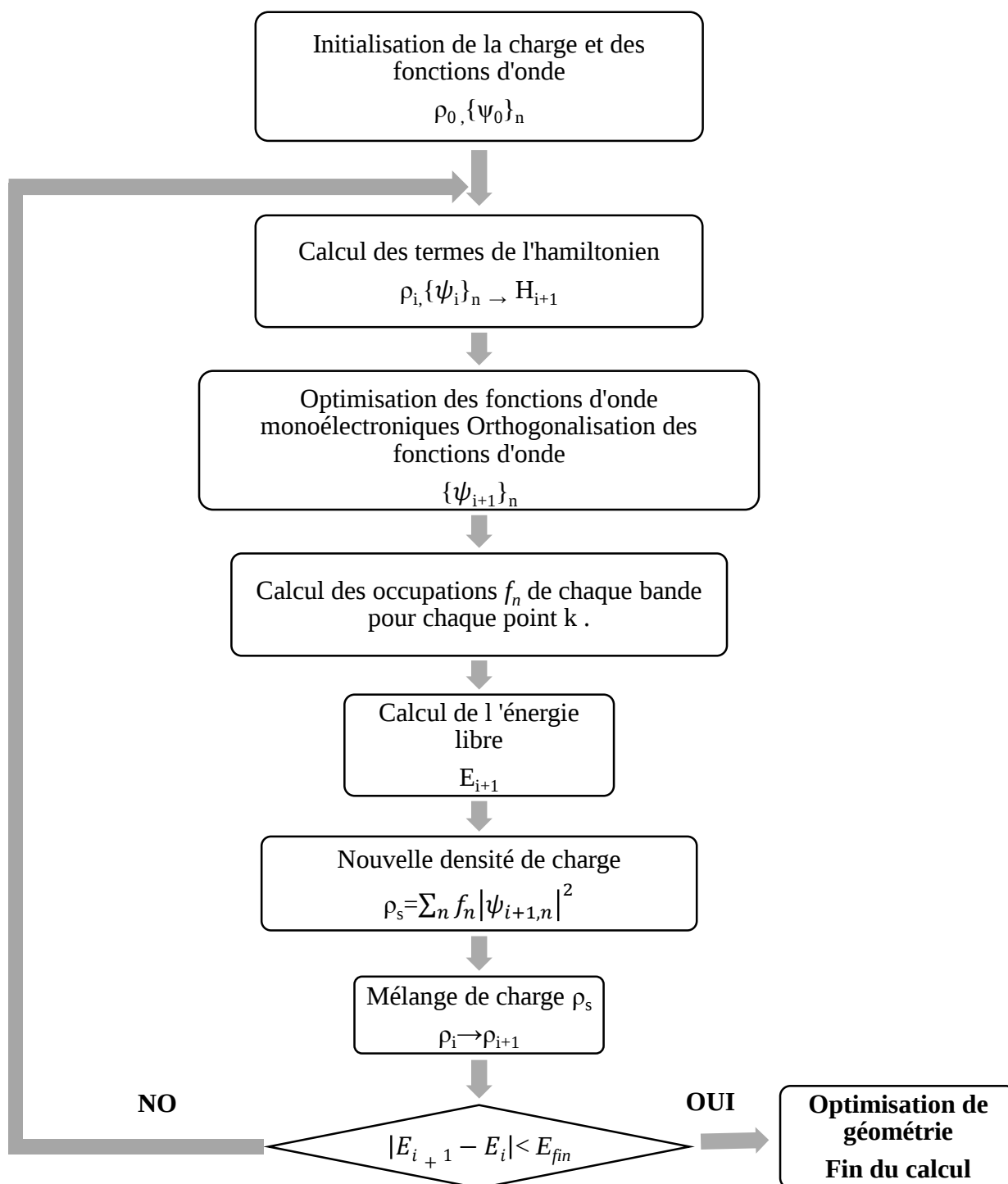


Figure I.6 : Cycle auto-cohérent et processus itératif

12. Dynamique Moléculaire (MD)

Est une technique de simulation qui modélise l'évolution temporelle d'un système atomique ou moléculaire. Elle traite les atomes comme des points interagissant via des forces et suit leur mouvement selon la mécanique classique (équations de Newton). Les étapes clés

d'une simulation MD incluent la définition des conditions initiales, le calcul des forces, l'intégration numérique des équations de mouvement et l'évaluation des propriétés thermodynamiques. Le choix du **potentiel d'interaction** est crucial pour la MD classique. [10]

13. Dynamique Moléculaire *Ab Initio* (AIMD)

La Dynamique Moléculaire *Ab Initio* (AIMD) est une technique de simulation numérique puissante utilisée pour étudier le comportement des systèmes moléculaires et des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire, en particulier à des températures finies. Sa particularité est qu'elle ne s'appuie pas sur des modèles ou des potentiels interatomiques prédéfinis ou dérivés empiriquement.

Au lieu de cela, l'AIMD calcule les forces agissant sur chaque atome "à la volée" (on the fly), c'est-à-dire directement à chaque pas de temps de la simulation. Ce calcul est basé sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique, et est le plus souvent réalisé en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). [10]

13.1. Détermination de la Géométrie d'Équilibre

Les équations de Kohn-Sham sont utilisées pour déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. À partir de là, il est possible de calculer les forces (par exemple, la force de Hellmann-Feynman) appliquées aux atomes et de les déplacer. Ensuite, l'état fondamental de la structure électronique est recalculé pour les nouvelles positions. Nous continuons à répéter ce processus jusqu'à ce que les forces s'annulent, ce qui nous permet de déterminer le minimum absolu de l'énergie totale du système, correspondant à sa géométrie d'équilibre.

Il existe des méthodes pour déterminer l'état fondamental du système et réduire son énergie totale afin d'atteindre une plus grande stabilité. De telles méthodes peuvent permettre de traiter des systèmes plus grands de manière efficace.

Parmi celles-ci : des méthodes statiques comme la simulation par gradient conjugué, que nous avons utilisée pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre système étudié, et des méthodes dynamiques comme la simulation par recuit simulé.

Un résumé de ces deux méthodes est présenté dans le (tableau I.1) qui détaille leurs principes. [10]

Tableau I.1 : Comparaison des méthodes d'optimisation.

Caractéristique	Simulation par Gradient Conjugué (Conjugate Gradient Simulation)	Recuit Simulé (Simulated Annealing)
Nature	Méthode physique statique , dérivée de la méthode de la plus forte pente (Steepest Descent).	Méthode physique thermique , basée sur l'algorithme de Metropolis.
Principe	Détermine des fonctions d'onde pour minimiser l'énergie totale en suivant la direction du gradient le plus raide.	Décrit l'évolution d'un système thermique d'un état de haute énergie (haute température) vers un état de basse énergie (très basse température).
Dépendance	Le résultat dépend fortement du choix des configurations initiales. Pour trouver le minimum global, il faut explorer de nombreuses configurations initiales, ce qui devient difficile pour les grands systèmes.	Modélise la recherche du minimum global pour des systèmes atomiques ou agrégats, en imitant le refroidissement lent d'un métal. Permet au système de "s'échapper" des minima locaux.
Application	Utile pour la minimisation d'énergie et la recherche de structures stables à partir de configurations initiales spécifiques.	Efficace pour la recherche de minima globaux dans des paysages énergétiques complexes, même si le point de départ initial est loin de l'optimum.
Caractéristique	Simulation par Gradient Conjugué (Conjugate Gradient Simulation)	Recuit Simulé (Simulated Annealing)
Nature	Méthode physique statique , dérivée de la méthode de la plus forte pente (Steepest Descent).	Méthode physique thermique , basée sur l'algorithme de Metropolis.
Principe	Détermine des fonctions d'onde pour minimiser l'énergie totale en suivant la direction du gradient le plus raide.	Décrit l'évolution d'un système thermique d'un état de haute énergie (haute température) vers un état de basse énergie (très basse température).
Dépendance	Le résultat dépend fortement du choix des configurations initiales. Pour trouver le minimum global, il faut explorer de nombreuses configurations initiales, ce qui devient difficile pour les grands systèmes.	Modélise la recherche du minimum global pour des systèmes atomiques ou agrégats, en imitant le refroidissement lent d'un métal. Permet au système de "s'échapper" des minima locaux.
Application	Utile pour la minimisation d'énergie et la recherche de structures stables à partir de configurations initiales spécifiques.	Efficace pour la recherche de minima globaux dans des paysages énergétiques complexes, même si le point de départ initial est loin de l'optimum.

13.2. Application de l'AIMD

Utiliser les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec des codes comme

Logiciels gratuits tels que : PWSCF, ABINIT et SIESTA.

Logiciels non gratuits (ou commerciaux) tels que : VASP, WIEN2k et CASTEP.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le logiciel **SIESTA** pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre système étudié.

Chapitre II

Généralités sur les clusters

1. Les Clusters

1.1. Définition

Les **clusters**, également appelés **agrégats**, sont des entités de matière composées d'un nombre relativement petit d'atomes ou de molécules. Ils représentent un état intermédiaire entre les atomes isolés et la matière massive (solide). La notion de cluster a été introduite pour la première fois en 1966 par F. Albert Cotton pour désigner des complexes polynucléaires d'atomes métalliques.

Caractéristiques

- **Taille Intermédiaire** : Un cluster est une structure intermédiaire entre l'atome isolé et le matériau massif.
- **Dimensions** : Leur taille varie généralement de 1 nm à environ 10 nm. Au-delà de 10 nm, on parle plutôt de nanoparticules.

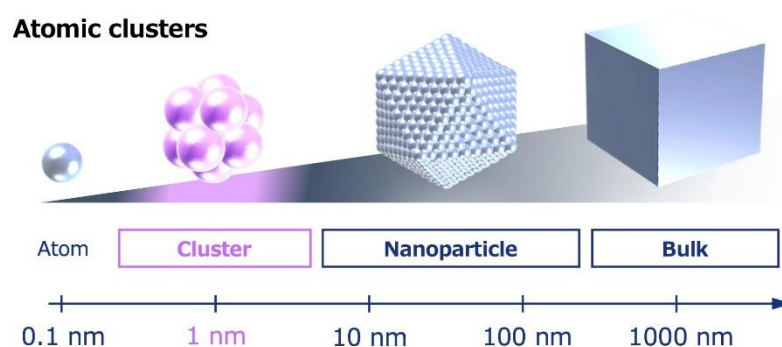


Figure.II.1 : Classification des matériaux en fonction de l'échelle de taille. [11].

- **Isomères** : Contrairement aux solides massifs qui ont une structure cristalline répétitive ou aux molécules qui ont une géométrie bien définie avec un nombre réduit d'isomères, les clusters peuvent présenter un nombre "incroyable" d'isomères. Par exemple, pour un cluster de 13 atomes d'argon, une centaine d'isomères possibles ont été trouvés.

1.2. Classification des Clusters

Les Clusters peuvent être classifiés selon divers critères, notamment l'homogénéité de leurs constituants et la nature des forces de liaison qui les stabilisent.

1.2.1. Classification selon l'Homogénéité

- **Clusters Homogènes** : Composés d'atomes ou de molécules tous identiques (par exemple, Au_n , Ag_n).

- **Clusters Hétérogènes** : Composés de différents types d'atomes ou de molécules (par exemple, CuGe_n , CuNi_n).

1.2.2. Classification selon la Taille [22]

Selon leur taille, les agrégats peuvent être classés en plusieurs catégories :

- **Très petits agrégats ou microagrégats ($n = 2-12$)**

Dans cette gamme, tous les atomes sont situés en surface, ce qui signifie qu'il n'existe généralement pas d'atomes internes. Ces agrégats se caractérisent par des changements drastiques de leurs propriétés lorsqu'on passe de n à $n+1$.

- **Petits agrégats ($n = 13-100$)**

Leurs propriétés physiques sont fortement influencées par les effets quantiques. L'ajout d'un seul atome peut entraîner des modifications importantes. Les niveaux électroniques sont rapprochés, mais l'écart énergétique reste supérieur à $k_B T$, ce qui implique que la structure de bande n'est pas encore formée. Ces agrégats présentent de nombreux isomères aux énergies très proches.

- **Grands agrégats ($n = 100-2000$)**

Ils sont caractérisés par une transition progressive vers les propriétés du solide massif, marquant ainsi un comportement intermédiaire entre l'état clusterique et l'état massif.

- **Très grosses particules ($n > 2000$)**

Elles possèdent la majorité des propriétés caractéristiques des matériaux massifs, tant sur le plan structural qu'électronique.

1.2.3. Classification selon la Nature des Forces de Liaison

Ces liaisons sont responsables de la cohésion des atomes au sein des molécules.

On distingue principalement trois types de liaisons fortes [12-13] :

- **Liaison Covalente**

Elle implique le partage d'électrons entre deux atomes. Elle se forme principalement entre des non-métaux, entre deux atomes identiques.

Les atomes partagent des électrons pour atteindre une configuration stable (souvent l'octet ou le duet).

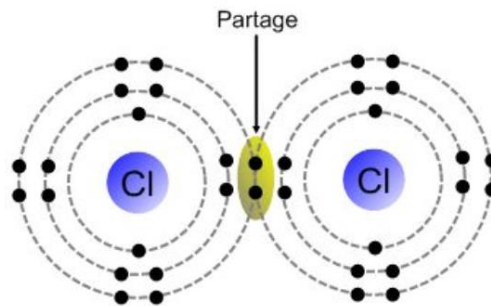


Figure II.2 : la mise en commun de deux électrons

Chaque atome fournit un électron de valence. [13]

- **Liaison Ionique**

Elle résulte du transfert complet d'un ou plusieurs électrons d'un atome très électropositif vers un atome très électronégatif, formant des ions (cation positif et anion négatif). La liaison est assurée par l'attraction électrostatique (coulombienne) entre ces ions de charges opposées.

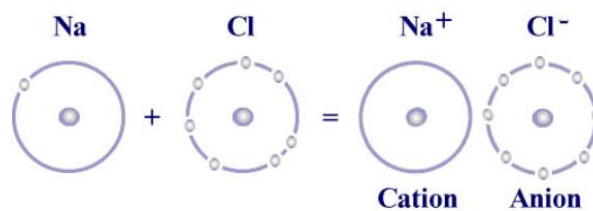


Figure II.3 : Le sodium a cédé son électron au chlore. Il devient Na^+ et Cl^- . [13]

- **Liaison Métallique**

Caractéristique des solides métalliques, elle implique le partage des électrons de valence qui forment un "nuage électronique" ou "mer d'électrons" mobile à travers tout le réseau atomique. Les attractions entre les cœurs atomiques positifs et ce nuage électronique maintiennent le métal uni.

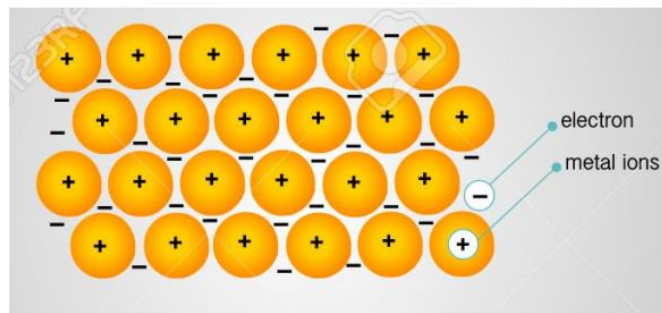


Figure II.4 : la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence. [13]

• Liaisons de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals sont des **forces intermoléculaires faibles**. Elles résultent d'attractions ou de répulsions électrostatiques entre molécules. Ces interactions peuvent être dues à :

- Des **dipôles électriques permanents** dans le cas des molécules polaires (interactions dipôle-dipôle).
- Des **dipôles temporaires** (instantanés et induits) pour les molécules non polaires (forces de dispersion de London).

Ces liaisons, bien que peu intenses individuellement, jouent un rôle cumulatif important dans les propriétés physiques des substances, telles que les points d'ébullition et de fusion.

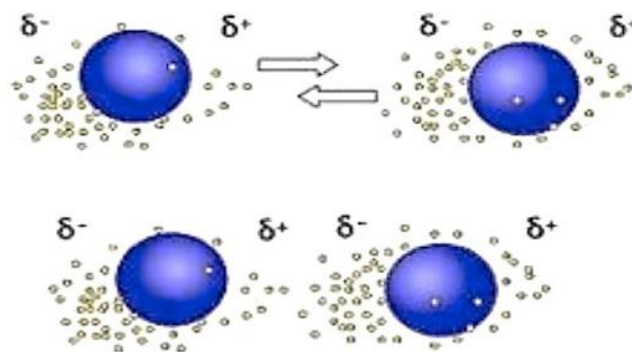


Figure II.5 : Ce type de liaison proviennent de l'attraction ou la répulsion Électrostatique entre les molécules [13]

2. Germanium

2.1. Définition

Le germanium est un élément chimique de symbole 'Ge' et de numéro atomique 32. C'est un métalloïde (semi-métal) brillant, dur et gris-blanc, appartenant au groupe du carbone, et chimiquement similaire à l'étain et au silicium. Il est principalement utilisé dans les semi-conducteurs et la fibre optique, reconnu pour sa capacité à conduire l'électricité de manière contrôlée. Ses propriétés uniques en font un élément essentiel dans l'électronique et la technologie modernes [14].

Tableau II.1 : Propriétés Physique du Germanium. [14]

Propriété	Description / Valeur
Apparence	Métalloïde brillant, dur, gris-blanc.
Numéro Atomique	32
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Type de liaison	Le germanium forme des liaisons covalentes, caractéristiques de ses quatre électrons de valence.
Masse Atomique	72.630 u
Densité	5.323 g/cm ³ (à 25°C), le rendant assez dense et lourd pour sa taille.
Point de Fusion	938.3°C (1720.85°F), indiquant sa stabilité à température ambiante.
Point d'Ébullition	2833°C (5131°F), montrant une grande stabilité thermique.
État à Température Ambiante	Solide
Structure Cristalline	Cubique à faces centrées, contribuant à ses propriétés semi-conductrices.
Conductivité	Semi-conducteur, avec une conductivité électrique très sensible aux impuretés.
Conductivité Thermique	59 W/(m.K) à 300 K, indiquant une capacité modérée de conduction de chaleur.
Bande Interdite (Band Gap)	0.67 eV à 300 K, important pour son utilisation dans les semi-conducteurs et l'électronique.
Indice de Réfraction	Environ 4 à des longueurs d'onde de 2 µm, significatif pour les applications optiques.

Dureté	Relativement dur, capable de rayer le verre et des matériaux similaires.
Résistance à la Traction	48 MPa
Module d'Élasticité	102.7 GPa
Coefficient de Poisson	0.278
Solubilité dans l'eau	Insoluble

2.2. Utilisations du Germanium [14]

- **Systèmes de fibres optiques** : Composant critique pour augmenter l'indice de réfraction du cœur des câbles, permettant une transmission efficace du signal sur de longues distances.
- **Optique infrarouge** : Transparent à la lumière infrarouge, essentiel dans les caméras thermiques, les dispositifs militaires de vision nocturne et les outils de spectroscopie infrarouge.
- **Industrie des semi-conducteurs** : Utilisé dans les transistors, les diodes et comme substrat pour divers composants électroniques.
- **Cellules solaires** : Sert de matériau de substrat pour les cellules photovoltaïques multi-jonctions à haute efficacité, employées dans les applications spatiales et les panneaux solaires.
- **Catalyseurs chimiques** : Certains composés de germanium sont utilisés comme catalyseurs dans la polymérisation et d'autres réactions chimiques, notamment pour la production de plastiques PET.

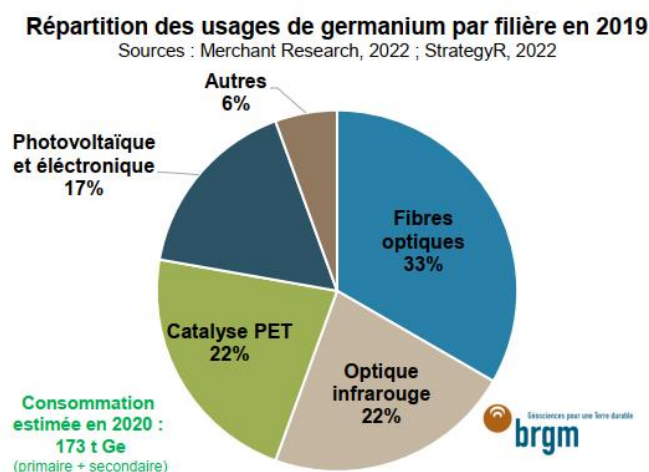


Figure II.6 : Répartition des usages de germanium par filier en 2019[15].

3. Le cobalt

3.1. Définition [16]

Le Cobalt est un élément chimique de symbole **Co** et de numéro atomique **27**. Il figure dans le groupe 9 du tableau périodique des éléments et fait partie de la famille des métaux de transition, proche du fer et du nickel.

Sous sa forme élémentaire, une fois raffiné, c'est un métal de couleur gris-argenté qui est dur, magnétique et ferromagnétique. Il est relativement rare dans la croûte terrestre et se trouve principalement associé à d'autres métaux comme le nickel, le cuivre et le fer dans divers minerais.

Tableau II.2 : Propriétés Physique du Cobalt [16].

Propriété	Valeur/Description
Symbol critique	Co
Numéro atomique	27
Masse atomique	58.933194±0.000004 u
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Groupe dans le tableau périodique	9
Famille d'éléments	Métal de transition
Électronégativité	1.88
Point de fusion	1495°C (pour le cobalt pur)
Point d'ébullition	2927°C (généralement entre 2600°C et 3100°C)
Couleur	Gris argenté avec des reflets rouges
Densité	8.8 à 8.9 g/cm ³ à 25°C
Magnétisme	Ferromagnétique jusqu'à 1121°C (Point de Curie)
Conductivité électrique	26% de celle du cuivre pur (relativement faible)
Présence naturelle	Relativement rare dans la croûte terrestre, présent dans les minerais de cobalt, de nickel et de cuivre, notamment les arséniures et les sulfures.
Isotopes	Un seul isotope stable naturel (⁵⁹ Co) et 28 radioisotopes artificiels (le plus stable est ⁶⁰ Co)
Résistance chimique	Résistant à l'air et à l'eau à température ambiante (cobalt massif). S'oxyde radicalement lorsqu'il est chauffé au rouge.
Solubilité dans l'eau	Insoluble dans l'eau (la poudre de cobalt est soluble à 1.1 mg/L)
Réaction avec les acides	Se dissout rapidement dans les acides oxydants dilués (ex: acide nitrique), plus lentement dans les acides non oxydants (ex: acide chlorhydrique).

4. Les clusters de germanium

Le germanium (Ge), élément semi-conducteur appartenant au groupe IV du tableau périodique, occupe une place centrale dans de nombreuses applications électroniques et optoélectroniques. Avec l'essor des nanotechnologies, l'intérêt s'est fortement accru pour l'étude des clusters de germanium (Ge_n), qui sont des agrégats constitués d'un petit nombre d'atomes.

Ces clusters présentent des propriétés physiques et chimiques originales, distinctes de celles des atomes isolés ou du matériau massif. Cette singularité est principalement due aux effets de taille quantique et à la forte proportion d'atomes en surface, entraînant des modifications notables dans la structure électronique, la stabilité, ainsi que dans le comportement magnétique et optique.

L'ajout d'atomes dopants, tels que des métaux de transition ou d'autres semi-conducteurs, permet de moduler les propriétés structurales et électroniques des clusters de germanium, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la photonique, de la spintronique, de la catalyse ou encore des capteurs nanométriques.

L'étude des clusters de germanium, qu'ils soient purs ou dopés, constitue donc un domaine de recherche dynamique à l'interface entre la chimie quantique, la physique des matériaux et la nanoscience.

Chapitre III

Résultats et discussion

1. Méthode de calcul

1.1. Code de calcul SIESTA

1.1.1. Définition

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) est un logiciel open-source conçu pour réaliser des calculs de structure électronique ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Sa principale force réside dans l'utilisation de bases atomiques strictement localisées, ce qui réduit considérablement le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre une précision donnée. Cette localisation entraîne une grande parcimonie dans les matrices d'Hamiltonien et de recouvrement, permettant ainsi l'utilisation de méthodes à complexité réduite, particulièrement adaptées aux systèmes de grande taille contenant des milliers d'atomes.

SIESTA est largement utilisé pour des calculs efficaces de structure électronique ainsi que pour des simulations de dynamique moléculaire ab initio, aussi bien pour des molécules que pour des solides. Ses capacités ont été démontrées dans diverses études, où SIESTA a été employé pour étudier les structures moléculaires et les interactions au niveau atomique, ainsi que pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire afin d'analyser l'énergie et la stabilité structurelle. Cela fait de SIESTA un outil puissant pour les chercheurs travaillant sur des matériaux complexes et des systèmes à grande échelle où l'efficacité et l'évolutivité des calculs sont essentielles.

1.2. Fondements théoriques et méthodologiques[5]

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

SIESTA utilise la DFT auto-cohérente de Kohn-Sham, qui permet de résoudre les équations quantiques fondamentales en se basant sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde multi-corps.

- **Approximations d'échange-corrélation (XC)**
- **Approximation de densité locale (LDA)** : basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons.
- **Approximation des gradients généralisés (GGA)** : prend en compte l'inhomogénéité de la densité électronique via son gradient.

1.2.2. Pseudopotentiels

- Les électrons de cœur sont traités par des pseudopotentiels à norme conservée, simplifiant ainsi le calcul des interactions noyau-électron.

1.3. Fonctionnalités et capacités

- **Calculs ab initio** : SIESTA ne repose sur aucune donnée expérimentale ou paramètre ajusté.
- **Optimisation structurale** : relaxation des positions atomiques par méthodes telles que le gradient conjugué (CG).
- **Dynamique moléculaire (DM)** : simulations temporelles des systèmes à différentes températures.

1.4. Exécution de base de SIESTA[19]

1.4.1. Exécution du Programme

1.4.1.1. Fichiers Requis : Pour exécuter un calcul SIESTA, deux types de fichiers sont nécessaires :

- Un **fichier d'entrée FDF** (Flexible Data Format), par exemple Ge4.fdf ,qui contient tous les paramètres de la simulation et la description du système.
- Un **fichier de pseudopotentiel PSF** (Pseudopotential File), par exemple Ge.psf, pour chaque espèce atomique présente dans le système. Les pseudopotentiels modélisent l'interaction entre les électrons de valence et le cœur atomique.

1.4.1.2. Commande d'Exécution : Le code est exécuté via une commande simple dans le terminal, redirigeant l'entrée et la sortie, par exemple : `./siesta < Ge4.fdf | tee Ge4.out`.

1.4.1.3.Fichiers de Sortie : Après une exécution réussie, SIESTA génère plusieurs fichiers de sortie contenant les résultats de la simulation, tels que Ge4.out (sortie principale), Ge4.EIG (valeurs propres), Ge4.DM (matrice de densité), et Ge4.xyz (coordonnées atomiques optimisées) .

1.5. Étapes pour une Simulation Convergée (Flux de Travail)

Il ya une série d'étapes essentielles pour obtenir un calcul bien convergé et fiable :

- **Choix du Pseudopotentiel** : Sélectionner un pseudopotentiel approprié qui modélise correctement la physique du système étudié.
- **Optimisation de la structure de Base** : Tester la convergence de la propriété physique d'intérêt par rapport à la structure de base choisi (compromis entre vitesse et précision). SIESTA utilise des structures de bases d'orbitales atomiques localisées.
- **Choix des Options du Programme** : Sélectionner et ajuster soigneusement les paramètres spécifiques qui définissent le calcul SIESTA (ex : k-points, meshcutoff,

fonctionnelle d'échange-corrélation (XC), traitement du spin). Les valeurs par défaut ne garantissent pas toujours une convergence.

- **Exécution de la Production** : Lancer la simulation principale une fois les paramètres optimisés.
- **Analyse des Résultats** : Examiner et interpréter les fichiers de sortie.

1.6. Description du Fichier FDF (Paramètres d'Entrée) [19]

Le fichier d'entrée FDF contient des paramètres décrivant le système et la précision du calcul (Figure III.2).

1.6.1. Descripteurs Généraux du Système :

- **SystemName** : Une chaîne de caractères descriptive du système (max. 150 caractères).
- **SystemLabel** : Un surnom du système (max. 20 caractères sans espaces), utilisé comme préfixe pour nommer les fichiers de sortie.
- **NumberOfSpecies** : Nombre d'espèces atomiques différentes dans la simulation. (Attention : les atomes de même espèce mais avec des pseudopotentiels ou données de bases différents sont comptés comme des espèces distinctes).

- **NumberOfAtoms** : Nombre total d'atomes dans la simulation.
- **ChemicalSpeciesLabel** : Un bloc de données qui associe un numéro à chaque espèce chimique présente, suivi de son numéro atomique et d'une étiquette.

(Par exemple, 1 32 Ge pour Germanium).

1.6.2. Définition de la Cellule et des Positions Atomiques

- **LatticeConstant** : Un paramètre réel définissant l'échelle des vecteurs du réseau.
- **LatticeVectors** : Un bloc de données contenant les vecteurs (par ligne) qui définissent le réseau (forme et taille de la cellule).
- **AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies** : Un bloc de données spécifiant les positions des atomes dans la cellule (coordonnées x, y, z) et l'indice de l'espèce atomique associée.

1.7. Convergence des Cycles SCF(self-consistent)

La méthode du champ auto-cohérent de Kohn-Sham (self-consistent Kohn-Sham) est une procédure itérative. Elle commence par une densité électronique initiale, résout les équations de Kohn-Sham, puis calcule une nouvelle densité électronique. Ce cycle est répété jusqu'à ce

que la densité électronique (et, par conséquent, l'énergie totale et les forces) deviennent auto-cohérentes, c'est-à-dire qu'elles ne varient plus significativement d'une itération à l'autre.

La convergence du calcul est surveillée en analysant l'évolution de l'énergie totale et la variation de la densité électronique (dDmax) au fil des itérations. Lorsque ces variations deviennent suffisamment faibles, on considère que la solution est convergée et fiable (Figures III.1 et III.3)

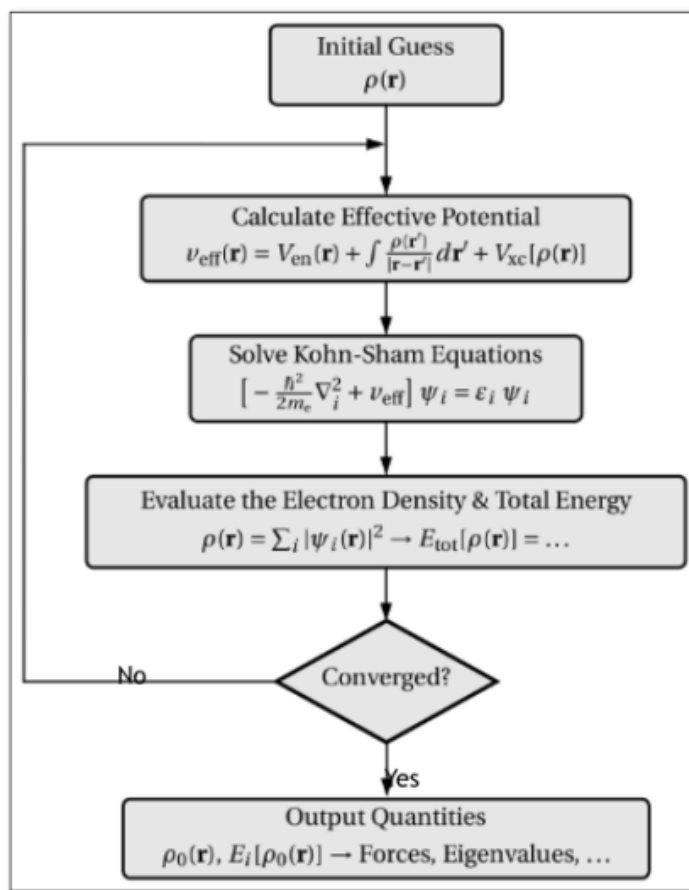


Figure III.1 : Méthode auto-cohérente (Self Consistent Method) [19].

1.8. Fichier de Sortie [19].

- Énergies totales et partielles
- Forces atomiques et tenseurs
- Moments dipolaires électriques
- Charges de Mulliken
- Densité électronique
- Propriétés structurales, électroniques (gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation vertical, affinité électronique, dureté chimique) et magnétiques des nanostructures.

```

12 *****
13 * WELCOME TO SIESTA *
14 *****
15
16 reinit: Reading from standard input
17 reinit: Dumped input in INPUT_TMP.42544
18 ***** Dump of input data file *****
19 #=====
20 # Script:FDF relaxation for XXX molecule #
21 # By Pritam Kumar Panda
22 # Dept. Of Physics and Astronomy
23 # Materials Theory Group
24 # Uppsala University
25 # Email:pritampkp15@gmail.com
26 #-----#
27 # -- NAME & LABEL --
28 SystemName Ge
29 SystemLabel Ge
30 # -- MATERIAL --
31 NumberOfSpecies 1
32 NumberOfAtoms 4
33 %block Chemical_Species_label
34 1 32 Ge
35 %endblock Chemical_Species_label
36
37 AtomicCoordinatesFormat Ang
38 %block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
39 -1.4014350000 2.1293800000 0.0793230000 1
40 -3.7408520000 1.7260590000 0.3886760000 1
41 -2.2438190000 -0.1113370000 0.0508760000 1
42 -2.1845290000 1.1191990000 2.1035600000 1
43 %endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

Figure III.2 : fichier d'Entrée fdf

	iscf	Eharris(eV)	E_KS(eV)	FreeEng(eV)	dDmax	Ef(eV)	dHmax(eV)
scf:	1	-1465.137577	-1465.170434	-1465.171890	0.002801	-4.294552	0.219791
		spin moment: S , {S} =	4.99130	0.0	4.99130		
scf:	2	-1464.810749	-1465.056935	-1465.057785	0.019228	-4.302256	1.929187
		spin moment: S , {S} =	4.99538	0.0	4.99538		
scf:	3	-1465.186335	-1465.172805	-1465.174164	0.016779	-4.295564	0.041903
		spin moment: S , {S} =	4.99198	0.0	4.99198		
scf:	4	-1465.172284	-1465.172780	-1465.174102	0.001570	-4.295005	0.097320
		spin moment: S , {S} =	4.99224	0.0	4.99224		
scf:	5	-1465.172998	-1465.172986	-1465.174310	0.000980	-4.295377	0.006231
		spin moment: S , {S} =	4.99222	0.0	4.99222		
scf:	6	-1465.172992	-1465.172989	-1465.174312	0.000039	-4.295356	0.005629
		spin moment: S , {S} =	4.99223	0.0	4.99223		
scf:	7	-1465.173040	-1465.173016	-1465.174331	0.000344	-4.295152	0.005026
		spin moment: S , {S} =	4.99229	0.0	4.99229		
scf:	8	-1465.173018	-1465.173017	-1465.174332	0.000030	-4.295127	0.005349
		spin moment: S , {S} =	4.99229	0.0	4.99229		
scf:	9	-1465.173026	-1465.173022	-1465.174338	0.000158	-4.294988	0.007396
		spin moment: S , {S} =	4.99228	0.0	4.99228		
scf:	10	-1465.173022	-1465.173022	-1465.174338	0.000020	-4.294972	0.007339
		spin moment: S , {S} =	4.99228	0.0	4.99228		
scf:	11	-1465.173025	-1465.173023	-1465.174340	0.000097	-4.294905	0.006660
		spin moment: S , {S} =	4.99228	0.0	4.99228		
scf:	12	-1465.173025	-1465.173024	-1465.174341	0.000040	-4.294887	0.006262
		spin moment: S , {S} =	4.99228	0.0	4.99228		
scf:	13	-1465.173028	-1465.173026	-1465.174342	0.000078	-4.294856	0.005813

Figure III.3 : Interface de Convergence des Cycles SCF

2. Résultats et discussion

2.1 Propriétés physiques des clusters de Ge_n ($n=2-10$)

2.1.1. Propriétés structurales

L'objectif de nos travaux a été de déterminer la structure la plus stable des clusters Ge_n (avec n de 2 à 10) en effectuant des calculs via le code SIESTA. (Figure III.4).

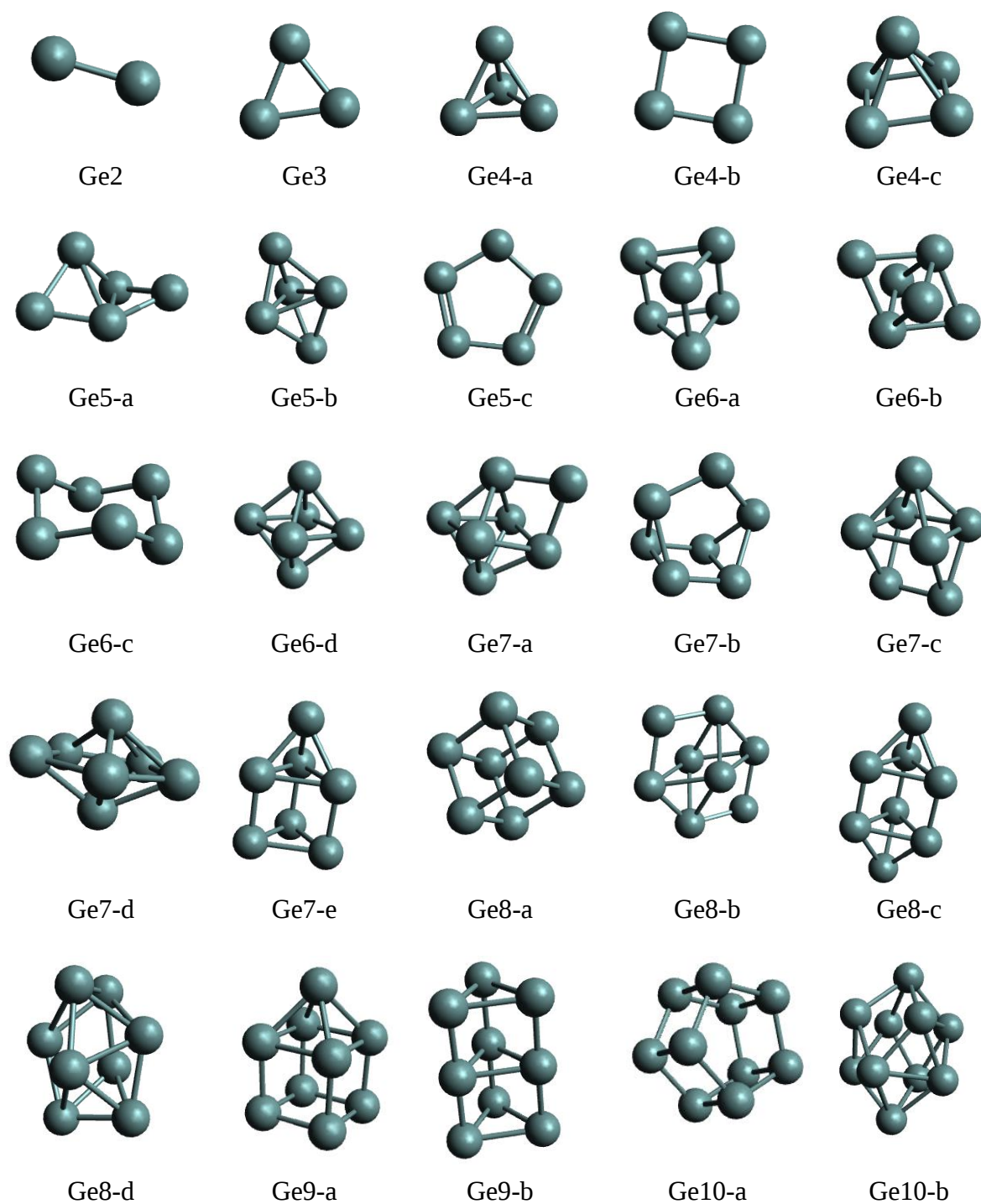


Figure III.4 : Quelques structures proposées de Ge_n ($n=2-10$)

- L'énergie de liaison par atome pour les Clusters de Ge_n peut être calculée Conformément à l'équation [20] :

$$E_b(Ge_n) = \frac{nE(Ge) - E(Ge_n)}{n} \dots\dots\dots \text{III.1}$$

- Gap HOMO-LUMO C'est la différence d'énergie entre l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO.

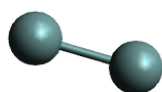
$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \dots\dots\dots \text{III.2}$$

Tableau III.1: L'énergie Totale, L'énergie de liaison, Moment Magnétique et Gap HOMO-LUMO

N Atome	Cluster	Energie Totale E_T (ev)	Energie de liaison E_b (ev/atom)	Moment Magnétique	Gap HOMO-LUMO (ev)
1	Ge1	-103.4037	0	2.0000	/
2	Ge2	-209.9429	1.5678	1.0000	0.5168
3	Ge3	-316.8371	2.2087	0.6666	1.0016
4	Ge4-a	-422.3068	2.1730	1.0000	0.1193
	Ge4-b	-423.0070	2.3481	0.5000	0.5475
5	Ge5-a	-530.4332	2.6829	0.0000	0.6495
	Ge5-b	-530.8114	2.7586	0.0000	0.3246
	Ge5-c	-530.3885	2.6740	0.4000	0.3111
	Ge5-d	-528.3206	2.2604	0.4000	0.1685
6	Ge6-a	-636.2747	2.6421	0.3333	0.5533
	Ge6-b	-638.6929	3.0451	0.0000	0.1225
	Ge6-c	-635.6692	2.5412	0.3333	1.2126
	Ge6-d	-637.6865	2.8774	0.3333	1.2954
7	Ge7-a	-744.6213	2.9708	0.0000	0.2995
	Ge7-b	-741.9599	2.5906	0.5714	0.0616
	Ge7-c	-743.1715	2.7637	0.2857	0.1989
	Ge7-d	-745.9431	3.1596	0.0000	1.8603
	Ge7-e	-743.7177	2.8417	0.0000	0.6214
8	Ge8-a	-849.8981	2.8336	0.2500	0.0907
	Ge8-b	-850.6931	2.9329	0.2500	0.1723
	Ge8-c	-849.9993	2.8462	0.2500	0.2219

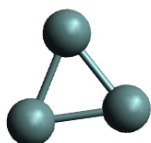
	Ge8-d	-851.1159	2.9858	0.2500	0.3079
9	Ge9-a	-957.9789	3.0384	0.0000	1.4066
	Ge9-b	-956.3857	2.8614	0.0000	0.2868
10	Ge10-a	-1063.1855	2.9149	0.2000	0.3043
	Ge10-b	-1065.5763	3.1539	0.2000	0.0995

2.1.2. Propriétés des structures stables



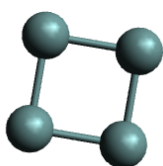
Ge2

L'énergie de cohésion 1.5678 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{∞h}
 HOMO-LUMO gap 0.5168 eV
 Moment Magnétique 1.0000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.44 Å



Ge3

L'énergie de cohésion 2.2087 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{3h}
 HOMO-LUMO gap 1.0016 eV
 Moment Magnétique 0.6666 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.50 Å



Ge4

L'énergie de cohésion 2.3481 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{4h}
 HOMO-LUMO gap 0.5475 eV
 Moment Magnétique 0.5000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.49 Å



Ge5

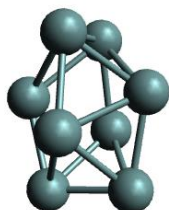
L'énergie de cohésion 2.7586 eV/atome
 Le groupe d'espace C₁
 HOMO-LUMO gap 0.3246 eV
 Moment Magnétique 0.0000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.58 Å

**Ge6**

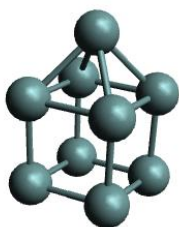
L'énergie de cohésion 3.0451 eV/atome
 Le groupe d'espace C_{2v}
 HOMO-LUMO gap 0.1225 eV
 Moment Magnétique 0.0000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.63 Å

**Ge7**

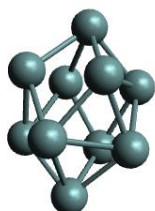
L'énergie de cohésion 3.1596 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{5h}
 HOMO-LUMO gap 1.8603 eV
 Moment Magnétique 0.0000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.69 Å

**Ge8**

L'énergie de cohésion 2.9858 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{2d}
 HOMO-LUMO gap 0.3079 eV
 Moment Magnétique 0.2500 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.74 Å

**Ge9**

L'énergie de cohésion 3.0384 eV/atome
 Le groupe d'espace C_{4v}
 HOMO-LUMO gap 1.4066 eV
 Moment Magnétique 0.0000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.60 Å

**Ge10**

L'énergie de cohésion 3.1539 eV/atome
 Le groupe d'espace D_{4d}
 HOMO-LUMO gap 0.0995 eV
 Moment Magnétique 0.2000 μ_B
 La longueur de liaison moyenne 2.74 Å

2.1.3. Energie de liaison des structures stables

L'énergie de liaison est représentée en fonction du nombre d'atomes dans les clusters Ge_n ($n = 2$ à 10). On observe sur cette courbe que, pour les petits clusters, l'énergie de liaison est faible, puis elle augmente progressivement avec la taille du cluster, jusqu'à atteindre une valeur proche de celle du matériau massif. Cela montre que la stabilité des clusters s'accroît avec leur taille. (Figure III.5)

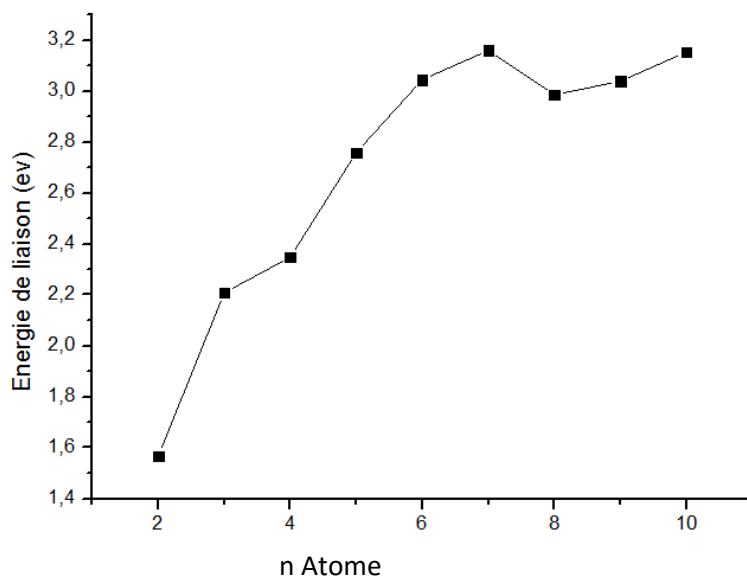


Figure III.5 : L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de Ge_n ($n=2-10$)

2.1.4. Propriétés Electroniques des clusters stables

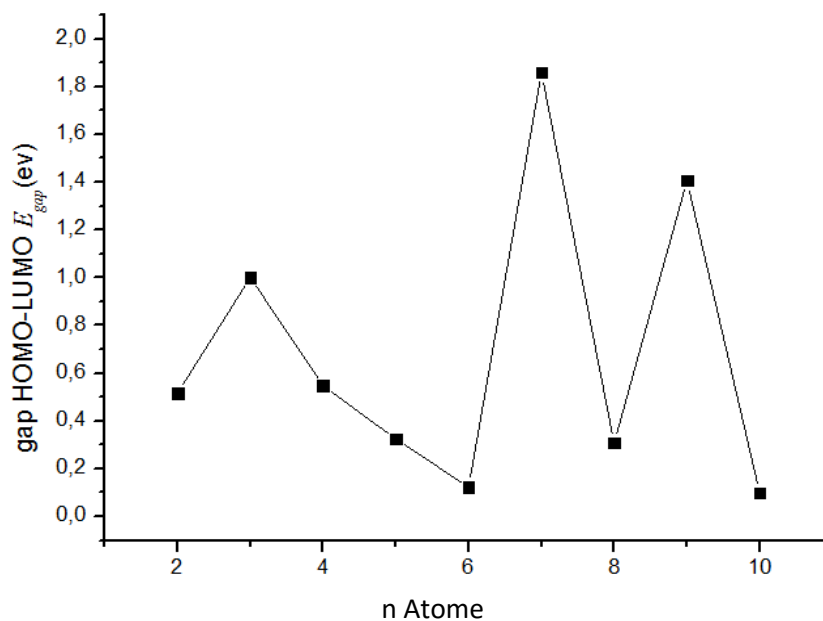


Figure III.6 : L'énergie de gap en fonction du nombre d'atomes de Ge_n ($n=2-10$)

La figure III-6 représente la variation du gap HOMO-LUMO avec la taille des clusters étudiés. Bien que la valeur du gap varie du cluster Ge_n au cluster Ge_{n+1} , on observe que ce gap est toujours très petite puisqu'il ne dépasse pas la valeur 1.9eV (cas du cluster Ge_7). Ceci montre que différemment au germanium massif (matériau semi conducteur), les clusters Ge_n ont un caractère presque conducteur (petit gap énergétique) ou au maximum, un semi conducteur à très petit gap.

2.1.5. Propriétés magnétiques des cluster stables

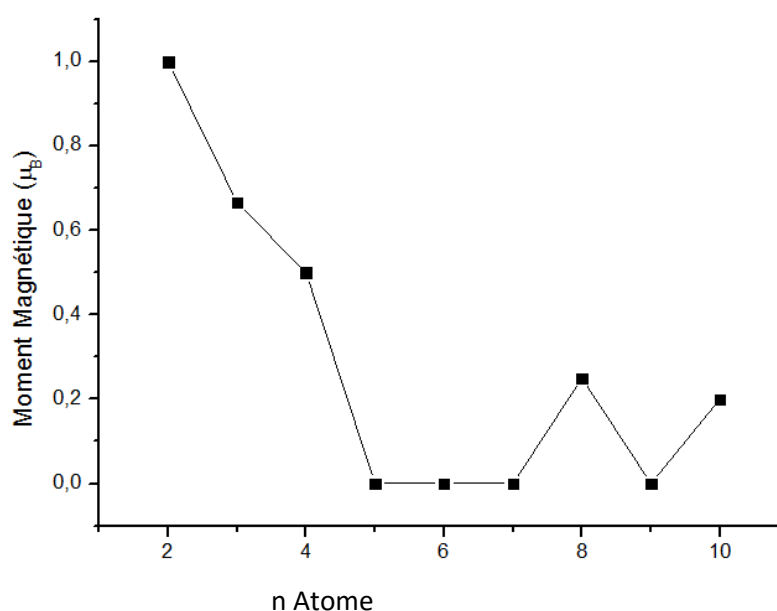


Figure III.7 : Moment magnétique atomique en fonction du nombre d'atomes de Ge_n ($n=2-10$)

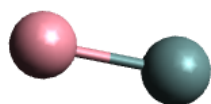
Il est bien connu que le germanium dans son état massif est un matériau non magnétique (c'est-à-dire que le moment magnétique atomique est nul). Dans le cas des clusters Ge_n , la figure III.7 montre que ces clusters ont un moment magnétique non nul sauf dans le cas ($n=5,6,7$ et 8). Dans les autres clusters, le moment magnétique a une valeur non nulle mais très petite. Cela veut dire que les clusters Ge_n ont en générale un caractère magnétique.

2.2. Propriétés Physiques des clusters stables de Ge dopé avec Co

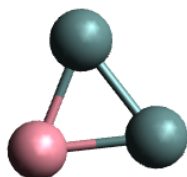
2.2.1. Propriétés structurales

- L'énergie de liaison par atome pour les Clusters de Ge_n peut être calculée Conformément à l'équation [31] :

$$E_b(Ge_{n-1}Co) = \frac{[(n-1)E(Ge) + E(Co) - E(Ge_{n-1}Co)]}{n} \quad \dots\dots III.3$$

**GeCo**

L'énergie de cohésion 0.5541 eV/atome
 Le groupe d'espace C_{infv}
 HOMO-LUMO gap 0.5801 eV
 Moment Magnétique 2.3 μ_B
 La longueur de liaison moyenne Ge-Co 2.44 Å

**Ge2Co**

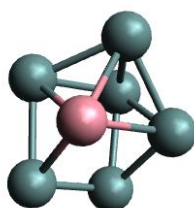
L'énergie de cohésion 1.7801 eV/atome
 Le groupe d'espace C_{2v}
 HOMO-LUMO gap 1.0542 eV
 Moment Magnétique 1 μ_B
 La longueur de liaison moyenne Ge-Co 2.38 Å
 La longueur de liaison moyenne Ge-Ge 2.46 Å

**Ge3Co**

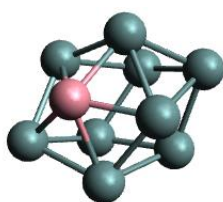
L'énergie de cohésion 2.0457 eV/atome
 Le groupe d'espace C_{3v}
 HOMO-LUMO gap 1.1262 eV
 Moment Magnétique 0.75 μ_B
 La longueur de liaison moyenne Ge-Co 2.39 Å
 La longueur de liaison moyenne Ge-Ge 2.7 Å

**Ge4Co**

L'énergie de cohésion 2.2316 eV/atome
 Le groupe d'espace C₁
 HOMO-LUMO gap 0.3328 eV
 Moment Magnétique 1 μ_B
 La longueur de liaison moyenne Ge-Co 2.51 Å
 La longueur de liaison moyenne Ge-Ge 2.51 Å

**Ge6Co**

L'énergie de cohésion 2.8307 eV/atome
 Le groupe d'espace C_s
 HOMO-LUMO gap 0.2546 eV
 Moment Magnétique 2.4 μ_B
 La longueur de liaison moyenne Ge-Co 2.51 Å
 La longueur de liaison moyenne Ge-Ge 2.66 Å

**Ge9Co**

L'énergie de cohésion	2.9541 eV/atome
Le groupe d'espace	Cs
HOMO-LUMO gap	0.0715 eV
Moment Magnétique	0.5 μ_B
La longueur de liaison moyenne Ge-Co	2.58 Å
La longueur de liaison moyenne Ge-Ge	2.73 Å

2.2.2. Energie de liaison des $Ge_{n-1}Co$

Afin d'étudier la stabilité des clusters $Ge_{n-1}Co$, nous avons calculé leur énergie de cohésion. Les résultats sont présentés sur la figure III.8. Sur cette figure, on observe que plus que la taille du cluster augmente, il devienent plus stable. L'énergie de cohésion devienent plus interessante dans les clusters de grande taille, tandisqu'elle est petite dans les clusters dont $n=2-4$.

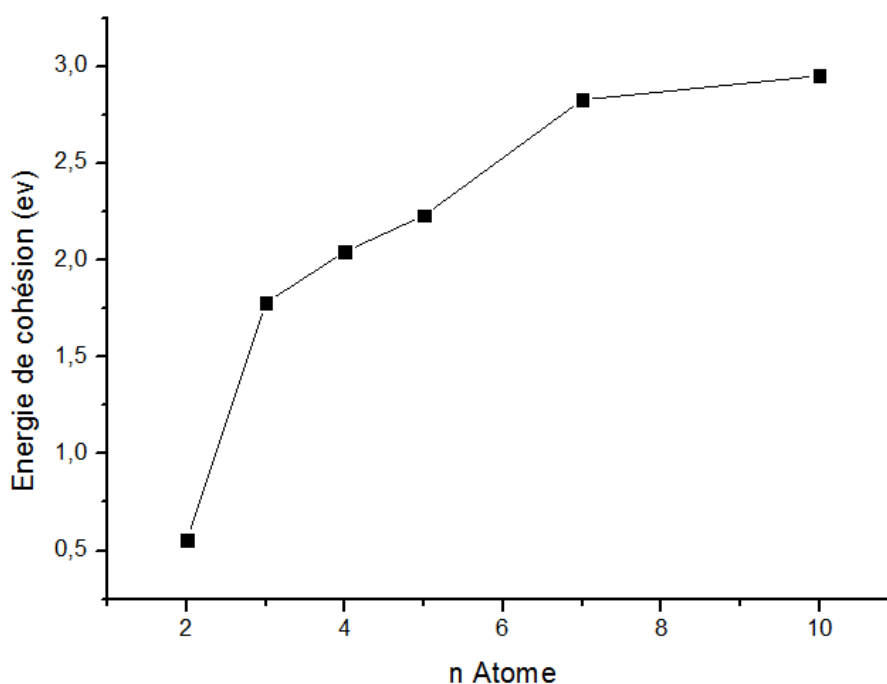


Figure III.8 : L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de $Ge_{n-1}Co$

2.2.3. Propriétés Electroniques des $Ge_{n-1}Co$

Sur la figure III.9, on observe que le gap HOMO-LUMO est très petit (entre 0.07 et 1.05eV). Ces valeurs indiquent que ces clusters sont conducteurs. L'ijection d'un atome de Cobalt dans les clusers Ge_n change, donc, leur nature et ils deviennent conducteurs contrairement aux clusters non dopés.

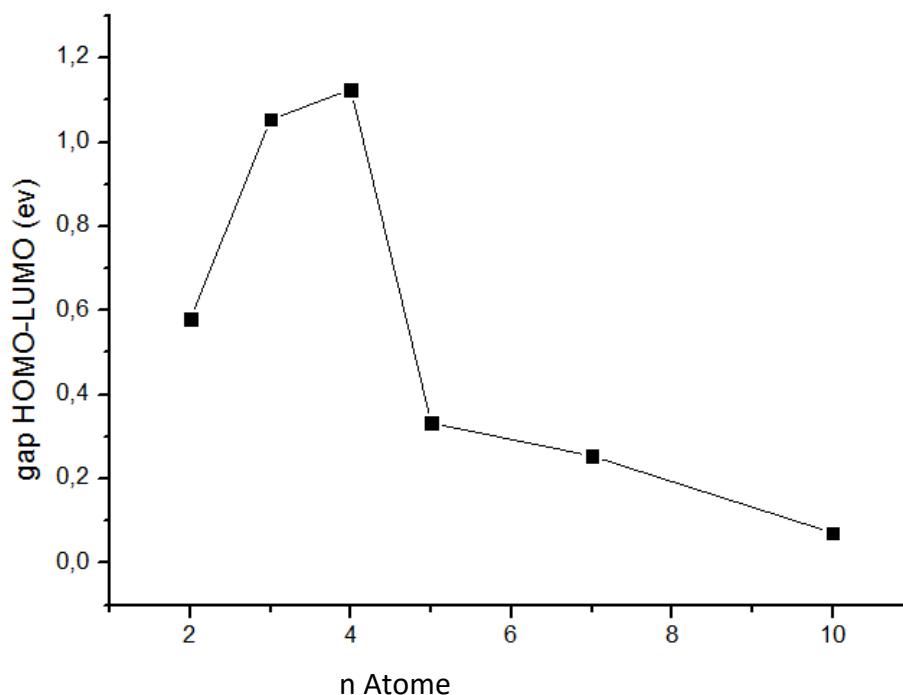


Figure III.9 : L'énergie de gap en fonction du nombre d'atomes de $Ge_{n-1}Co$

2.2.4. Propriétés magnétiques des $Ge_{n-1}Co$

Les clusters Ge_n dopés par le cobalt deviennent magnétiques. La valeur du moment magnétique atomique dans les clusters dopés est très intéressante par comparaison aux clusters non dopés. Ceci est clairement visible dans le cluster Ge_6Co où le moment magnétique atomique est de $2.4\mu_B$. l'étude de la variation du moment magnétique avec la taille du cluster est représentée sur la figure III.10, Bien que ce moment est toujours non nul, mais il change d'un cluster à l'autre. Sa valeur est plus intéressante dans les petites clusters ($n=2-3$) puis elle diminue en augmentant la taille du cluster.

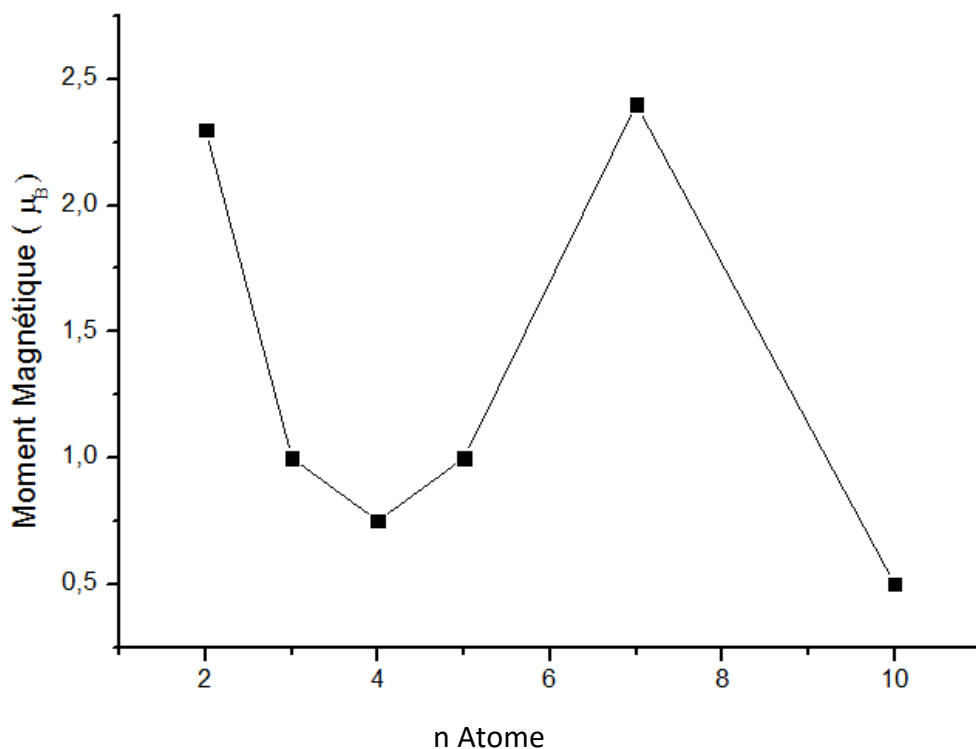


Figure III.10 : *Moment magnétique atomique en fonction du nombre d'atomes de $Ge_{n-1}Co$*

2.2.5. Conclusion

L'ajout d'un atome de cobalt aux clusters Ge_n change de façon observable leurs propriétés physiques :

- Leur stabilité diminue (énergie de liaison plus petite)
- Leur gap HOMO-LUMO diminue (ils passent de la phase semi conductrice à la phase conductrice)
- Ils deviennent matériaux magnétiques puisque leur moment magnétique atomique devient considérable.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les nanomatériaux sont devenus actuellement très intéressants dans notre vie quotidienne à cause de leur large gamme d'applications dans les différents domaines. Ceci provient de leurs propriétés physiques inhabituelles et différentes des mêmes matériaux dans leur état massif.

Les clusters forment une classe des nanomatériaux présentant des propriétés physico-chimiques qui ont attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs. Certains chercheurs ont choisi d'étudier des clusters métalliques ou semi-conducteurs.

Dans ce travail nous avons choisi de mixer entre deux types de matériaux dans le même cluster et ce pour essayer de prévoir quelques propriétés qui peuvent être adoptées dans certaines applications technologiques. Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des petits clusters Ge_n (matériau semi-conducteur non magnétique) dopé avec des atomes de cobalt (matériau conducteur magnétique).

Les résultats obtenus montrent ce qui suit :

- Les petits clusters Ge_n présentent des propriétés électroniques et magnétiques différentes de celles du germanium massif. Ils adoptent un caractère presque conducteur et légèrement magnétique.
- Lorsque ces clusters sont dopés par un atome de cobalt, ils changent dramatiquement leurs propriétés. Ils se rapprochent de la phase conductrice et ils deviennent clairement magnétiques.

Cette étude est insuffisante pour comprendre toutes les propriétés de ce type de clusters. Il est, donc, souhaitable de faire des études complémentaires pour dévoiler d'autres propriétés non traitées ici.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] : p. kireev, la physique des semiconducteurs, éditions MIR. Moscou, Traduit du russe par S. Medvedev, Traduction française Editions Mir • 1975
- [2] : P. Chaquin *LCT-UPMC*, Chapitre IV, Fonctions d'ondes moléculaires Méthode de Hückel généralisée Molécules diatomiques ; liaison chimique.
- [3] : M. Orio. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français.
- [4] : O. Chaouki, étude ab-initio des matériaux bidimensionnels à base de trihalogénures de métaux de transition, thèse vue de l'obtention du diplôme de doctorat en 3ème cycle, 2023-2024, Université 8 Mai 1945 Guelma
- [5] : y. tariket, etude ab-initio des propriétés physiques des nanostructures semi-conductrices et métalliques, thèse en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en sciences. 2020, université ferhat abbas sétif
- [6] : k. fatma, h.khaled, etude des propriétés structurales et électroniques d'un alliage ternaire Zn_xCd_{1-x} te pour les applications photovoltaïques ,mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master académique, 2021-2022, université de tissemsilt
- [7] : m. hadj ahmed hamza. Exploration des alliages III-V-nitrures (AlGa_N, BGaN et BAlN) par algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la fonctionnelle de la densité, thèse présentée devant l'université usto-mb pour obtenir le grade de doctorats en physique, 2020.
- [8] : B. Samia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, thèse en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [9] : Jean-Sébastien Filhol. Reconstructions et réactivité catalytique induites par contrainte : une étude quantique des dépôts de Pd sur Ni(110). Catalyse. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2001. Français.
- [10] : Z. Ikram, Etude des propriétés physiques des clusters de Germanium dopés pour les composants optoélectroniques, thèse vue de l'obtention du diplôme de doctorat en 3ème cycle en Sciences Physique, 2022, Université Kasdi Merbah, Ouargla
- [11] : T. Tsukamoto, Recent advances in atomic cluster synthesis: a perspective from chemical elements, Nanoscale. Volume 16 Number 22, 14 June 2024, Pages 10487-10866.
- [12] : O. Tahiri alaoui, FSTE – UMI, Introduction à la liaison chimique, Chapitre 4.

Bibliographie

- [13] : Dr. Ch Bouchameni Ép Menhane, Université Mentouri 1 Institut Des sciencesVétérinaires
Département Préclinic Chimie 2018-2019.
- [14] : Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 2010 RESA01
Christmann P., Angel JM., Bailly L., Barthélémy F., Benhamou G., Billa M., Gentilhomme
P., Hocquard C., Maldan F., Martel-Jantin B., Monthel J. et la Compagnie Européenne
d'Intelligence Stratégique (CEIS),Panorama du marché 2011 du germanium ,BRGM/RP-
60584-FR ,décembre 2011.
- [15] : minéra linfo Geosciences pour une Terre durable, Brgm, FICHE SUBSTANCE,
Germanium – Ge32,Décembre 2023.
- [16] : Étude réalisée dans le cadre des projets de Service Public du BRGM 2013
A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé avec la collaboration de J.-J. Dupuy, Panorama 2013
du marché du cobalt,Rapport public,BRGM/RP-63626-FR Mai 2014.
- [17]: Mustapha Lasmi, Sofiane Mahtout, Franck Rabilloud. The effect of palladium and
platinum doping on the structure, stability and optical properties of germanium clusters: DFT
study of PdGen,and PtGen ($n = 1-20$) clusters. Computational and Theoretical Chemistry,
2020, 1181, pp.112830, 10.1016/j.comptc.2020.112830.hal-02634488.
- [18] : C. Siouani, S. Mahtout, Franck Rabilloud. Structure, stability, and electronic properties
of niobiumgermanium and tantalum-germanium clusters. Journal of Molecular Modeling,
2019, 25 (5), pp.113. 10.1007/s00894-019-3988-5. hal-02285869.
- [19] :Tutorial 1,Basic SIESTA execution: energy optimization of H2 molecule, SIMUNE,
SIESTA
- [20]: Cristina-Elena Sporea. Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des
alcalins.Physique mathématique [math-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
Français. NNT . tel-00175624v2.
- [21]: R. T.Ranaivoson , R. Andriambololona, H. Andrianaina , R.Hanitriarivo , La Théorie de
la Fonctionnelle de la Densité et ses applications en Nanotechnologie Institut National des
Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN- Madagascar)BP 3907, Antananarivo 101,
Madagascar, instn@moov.mg
- [22] : M. Rachid , Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires
libres $\text{Cr}_n^{+/0/-}$ et $\text{Cr}_n\text{S}^{+/0/-}$ ($n=2-6$) , thèse vue de l'obtention du diplôme de doctorat
es-sciences, université mouloud mammeri de tizi-ouzou.

ABSTRACT

This work presents a theoretical study based on DFT (Density Functional Theory) to analyze the electronic, structural, and magnetic properties of germanium clusters Ge_n and cobalt-doped systems Ge_{n-1}Co . Computational techniques such as LDA and GGA approximations, along with the pseudopotential method, were employed using the SIESTA software. The study focused on the evolution of binding energy, HOMO-LUMO gap, and magnetic moment as a function of cluster size and composition. The results show significant changes in properties due to doping, highlighting the importance of such research in the field of nanotechnology.

Key Words : Density Functional Theory (DFT), Germanium clusters (Ge_n), Cobalt doping (Ge_{n-1}Co), pseudopotential, SIESTA software

RESUME

Ce travail présente une étude théorique basée sur la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) pour analyser les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des clusters de germanium Ge_n et des systèmes dopés au cobalt Ge_{n-1}Co . Des techniques de calcul telles que les approximations LDA et GGA, ainsi que la méthode des pseudopotentiels, ont été utilisées à l'aide du programme SIESTA. L'étude s'est concentrée sur l'évolution de l'énergie de liaison, du gap HOMO-LUMO et du moment magnétique en fonction de la taille et de la composition des clusters. Les résultats montrent une variation significative des propriétés avec le dopage, soulignant l'importance de ces recherches dans le domaine des

Mots clés : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), germanium Ge_n , dopage au cobalt (Ge_{n-1}Co), Pseudopotentiel, programme SIESTA.

المخلص

يعرض هذا العمل دراسة نظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحليل الخواص الإلكترونية والهيكلية والمغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم Ge_n والنظم المشوبة بالكوبالت Ge_{n-1}Co . استُخدمت تقنيات حسابية مثل تقريبات LDA و GGA، وطريقة الجهد الزائف (pseudopotential)، مع اعتماد برنامج SIESTA في المحاكاة. تم التركيز على تطور طاقة الربط، الفجوة الطاقوية HOMO-LUMO، والمغناطيسية حسب حجم وتكوين العناقيد. تظهر النتائج تغيراً ملحوظاً في الخصائص عند التشويب، مما يبرز أهمية هذه الدراسات في مجال النانوتكنولوجيا.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، الجرمانيوم (Ge_n)، التشويب بالكوبالت (Ge_{n-1}Co)، الجهد الزائف، برنامج SIESTA