



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 clusters Si_n et les
clusters Si_n dopés par le cobalt**

Préparé par :
Samei Sonia

Soutenu le :21/06/2023

Devant le jury :

Président : Regaigui Gasmi

MAA Univ BBA

Rapporteur: Moula Baghdadi

MCB Univ BBA

Examineur: Khaldi Abdelghani

MCA Univ BBA

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

À l'issue du cycle de mes études, je tiens à remercier dieu le tout-puissant.

Mes remerciements le plus sincère vont à : Dr. MOULA pour ces conseils précieux et pour son suivi durant mon travail.

Mes vifs remerciements vont aux membres de jury pour avoir accepté de juger mon modeste travail.

Enfin toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire soit sincèrement remerciée surtout mes parents.

Dédicace

Je remercie dieu le tout-puissant, le tout miséricordieux qui m'a donné la patience et la compétence pour réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce mémoire :

- A mes chers parents pour les soutiens et l'encouragement qu'ils m'ont apporté durant ces années d'études, je leur souhaite la joie et la bonne santé.
- A mon mari : Abd-el-basset qu'Allah nous bénisse, nous protège et nous accorde le succès.
- A mes frères : Mohamed et Youcef qu'Allah vous protège et vous guide vers la réussite dans vos études.
- A mes sœurs : Chaima, Anfel et Mouna.
- A mon fœtus : SanedNadjem-el-din.
- A ma grand-mère, à mes oncles et tantes.
- A mes chères amies : Rayan et Messouda, qui je leur souhaite plus de succès.
- A ma deuxième famille : mes beaux parents, Racha, Said, Islam, Amar et Mahdi.
- A toutes les amies que je n'ai pas pu citer leurs noms. Je vous remercie tous.

Liste des tableaux

Numéro de tableau	Titre	Page
II-1	Classifications des clusters selon les liaisons	15
II-2	Propriétés physico-chimiques de Silicium	17
II-3	Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Si_n	18
II-4	Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Si_nCo	18
II-5	Groupe d'espace des clusters Si_n	19
II-6	Groupe d'espace des clusters Si_nCo	19

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Titre	page
III-01	L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de Si_n	32
III-02	Les variations du gap en fonction de la taille du cluster	33
III-03	Densité d'état du cluster Si_6	33
III-04	Moment magnétique atomique par atome	34
III-05	La densité d'états partielle dans les clusters Si_6	35
III-06	l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atome dans les clusters Si_nCo	41
III -07	Les variations du gap en fonction de la taille des clusters Si_nCo	42
III-08	Densité d'états en fonction d'énergie du cluster Si_8Co	43
III-09	Moment magnétique atomique par atome dans les clusters Si_nCo	43
III-10	La densité d'états partielle du Cluster Si_8Co	43

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Bases théoriques

I- Introduction.....	3
II- Equation de Schrödinger.....	3
III- L'approximation de Born Oppenheimer.....	4
IV- Approximation de Hartree.....	5
V- Approximation de Hartree-Fock.....	6
VI- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
VI.1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	7
VI.2- Les équations de Kohn et Sham.....	8
VI.3- Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	9
VI.3.1- Approximation de la densité locale (LDA).....	9
VI.3.2- Approximation du gradient généralisé.....	9
VII- La méthode des pseudo-potentiels.....	10

Chapitre II : Généralités sur les clusters

I- Introduction.....	12
II- Les clusters de l'atome au massif.....	12
II.1- Classification des clusters.....	13
II.1.1- Selon la taille.....	13
II.1.1- Selon la liaison.....	14
III- Propriétés physico-chimiques des clusters.....	15
III.1- Propriétés électroniques.....	15
III.1.1- Energie ionisante.....	15
III.1.2- Affinité électronique.....	15
III.1.3- Réactivité chimique des clusters.....	15
III.2- Propriétés magnétiques.....	16
IV- Le silicium.....	16
IV.1- Définition.....	16
IV.2- Propriétés physicochimiques de silicium.....	17
V- Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters.....	17

Chapitre III : Résultats et discussion

I- Introduction	20
II- Description du code SIESTA.....	20
II.1- Définition	20
II.2- Caractéristiques du code SIESTA.....	20
II.3- Utilisation de SIESTA.....	21
II.4- Exécution du code de SIESTA.....	21
II.5- Le pseudo-potentiel.....	22
II.6- Le fichier d'entrée.....	22
II.6.1- Définition	22
II.6.2- Descripteurs de la structure	23
III- Propriétés physiques des clusters Si_n ($n=2-20$).....	24
III.1- Propriétés structurales.....	24
III.2- Propriétés électroniques des clusters Si_n	32
III.3- Propriétés magnétiques.....	34
IV- Propriétés physiques des clusters Si_nCo	35
IV.1- Propriétés structurales.....	35
IV.2- Propriétés électroniques des Si_nCo	41
IV.3- Propriétés magnétiques des Si_nCo	43
Conclusion générale.....	45
Bibliographie.....	46

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La physique des matériaux a connu d'importantes avancées au cours des dernières années. Voici quelques domaines clés où des progrès significatifs ont été réalisés : Les matériaux 2D, nanostructures fonctionnelles et les matériaux composites et hybrides.

Les nanostructures forment une classe très intéressante à cause des propriétés inhabituelles qu'ils présentent. Les chercheurs ont développé des techniques pour fabriquer et caractériser des matériaux de structures nanométriques. Ces matériaux présentent souvent des propriétés différentes de celles de leurs homologues dans l'état massif en raison des effets de taille quantique et de la modification de la structure de bande électronique. Les nanomatériaux trouvent des applications dans de nombreux domaines, tels que l'électronique, l'énergie et la catalyse. Pour étudier une nanostructure, il faut d'abord pouvoir la reconnaître, peut-être la manipuler pour l'isoler de son environnement, puis recueillir et identifier des données relatives uniquement à ses caractéristiques physico-chimiques.

Les outils de modélisation et de simulation ont joué un rôle crucial dans l'avancement de la physique des matériaux. Ces outils ont contribué à une meilleure compréhension des propriétés physiques des matériaux.

Pour minimiser le coût de ce type de recherche, les physiciens ont pensé à remplacer les méthodes expérimentales par d'autres méthodes de caractérisation basées sur des modèles semi-empiriques ou purement théoriques. Ces modèles ont montré un succès considérable de leur efficacité et leur précision par rapport aux méthodes purement expérimentales. En outre, les coûts sont considérablement réduits en utilisant ces méthodes.

Les calculs *ab initio* sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils permettent de prédire les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Actuellement, un large éventail de codes de calcul sont développés sur cette base.

Le code SIESTA est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) et il utilise une base d'ondes localisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques. Il prend en compte les interactions électron-électron via des approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation, telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA) ou l'approximation de la densité locale (LDA). Il utilise également des techniques d'optimisation de la structure pour trouver les configurations d'énergie minimale des systèmes.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de faire une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des petits clusters de silicium et de silicium dopés par des

INTRODUCTION GENERALE

atomes de cobalt. Nous avons choisi de simuler ces propriétés physiques en utilisant le code SIESTA. Notre choix a découlé de l'intérêt pratique de ces matériaux.

Ce travail divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré aux fondements théoriques, à la DFT et à la théorie pseudo-potentielle.
- Le deuxième chapitre fournira une recherche bibliographique sur les clusters. Ces clusters seront classés selon un certain nombre de facteurs, y compris la taille et le type de liaisons interatomiques.
- Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus durant la période de préparation de ce mémoire. On commencera ce chapitre par une brève description du code de calcul.

Ce mémoire sera achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

BASES THEORIQUES

Chapitre I : Bases théoriques

I. Introduction

Les procédures qui sont réellement utilisées dans les sciences des matériaux sont celles qui sont basées sur la théorie fonctionnelle de la densité, ou DFT. Leur validité ne fut déterminée que plus tard par les connaissances acquises au cours des années précédentes.

Dans les années 1960, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham ont développé la théorie fonctionnelle de la densité [1]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème des fermions N en contact qui, en principe, fournit la solution fondamentale exacte à cette équation en nécessitant la connaissance d'une propriété fonctionnelle spécifique de la densité électronique du système. En raison du fait que ce dernier est inconnu, on doit recourir à diverses approximations, en particulier celles locales. (Local Density Approximation). La notion clé de cette théorie est de supposer que la densité électronique est dans un état fondamental négatif.

Comme la variable principale, et d'exprimer toute autre grandeur en termes de cette variable. Cette théorie est basée sur un principe de variation qui exige que l'énergie totale soit une fonction unique de densité et que cette énergie est négligeable pour la densité de l'état fondamental.

Les premiers à inclure la densité électronique dans leurs calculs furent Thomas (1927) et Fermi. Ce n'est que vers le milieu des années 1960 que Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham ont relancé le DFT en 1964 à la suite de leur travail (Kohn-Sham), que la DFT a permis le traitement pratique du problème N .

L'équation de Schrödinger sert de point de départ pour le développement de la DFT, qui vise à prédire les propriétés des matériaux en résolvant des équations mécaniques quantiques [2].

Dans ce chapitre, nous avons regardé en arrière sur le développement et la progression de la DFT dans certains détails pour obtenir un sens des différentes étapes et approches qui nous ont permis d'arriver à la théorie que nous connaissons aujourd'hui.

II. Equation de Schrödinger

Il semble que la mécanique classique est insuffisante et qu'il faut se tourner vers le mécanisme quantique, dont l'idée fondamentale est la solution de l'équation de Schrödinger [3] :

$$H\psi = E\psi \dots\dots\dots (I-1)$$

H : l'Hamiltonien.

Ψ : une fonction d'onde décrivant l'état du système.

E : l'énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est sous la forme :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \dots\dots\dots (I-2)$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_N : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons.

V_{eN} : l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux.

V_{NN} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \dots\dots\dots (I-3)$$

m_i : la masse de l'électron i

M_α : la masse du noyau α .

Z_α : sa charge.

Les systèmes hydrogénoïdes peuvent résoudre avec précision l'équation de Schrödinger (I-1). Tous les autres cas (systèmes poly-électroniques) nécessitent l'utilisation d'approximations, en particulier celle de Born-Oppenheimer [3].

III. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation Born-Oppenheimer est également appelée approximation adiabatique. Toutes les approches pour résoudre l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation. Comme les noyaux sont un peu plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent, permettant la séparation des contributions électroniques et nucléaires dans la manifestation de la fonction sur place. Le mouvement des noyaux est traité classiquement, tandis que celui des électrons est traité quantitativement. L'équation de Schrödinger est simplifiée dans cette hypothèse parce

que, lorsque la valeur constante de l'énergie potentielle noyau-noyau est utilisée comme référence, l'énergie cinétique T_N et l'énergie potentielle Noyau V_{NN} deviennent zéro [2].

Ainsi l'H peut se mettre sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \dots\dots\dots (I-4)$$

IV. Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree de 1928 [2] impliquait la recherche des fonctions uniques de l'Hamiltonien sous la forme souhaitée.

L'approximation de Hartree basée sur le fait que les électrons ne perçoivent qu'un potentiel effectif qui résulte de tous leurs voisins, La fonction d'onde à N électrons $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est séparable en un produit des fonctions d'onde à un seul électron $\psi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N) \dots\dots\dots (I-5)$$

Cette approximation ignore les interactions entre les électrons et les états de spin puisqu'elle est basée sur l'hypothèse de l'électron libre. Deux conséquences clés de ceci sont :

- ✓ La répulsion coulombienne totale du système électronique est assurée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

La deuxième répercussion, qui est plus sévère que la première, est que le système électronique approximatif de Hartree n'est pas complètement décrit. L'approche "Hartree-Fock" a été introduite pour tenir compte du spin électronique dans la solution de l'équation de Schrödinger. Cette erreur a été corrigée en ajoutant un terme d'échange non local supplémentaire qui complique considérablement les calculs. En conséquence, une détermination de Slater remplace la fonction du total sur le temps. Le mono-électron est antagoniste à l'échange de deux électrons [2].

V. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock a démontré que la fonction onde de Hartree a violé le principe d'exclusion de Pauli et le caractère fermion des électrons comme nous l'avons évoqué précédemment. En conséquence, la fonction d'une onde d'électron N doit être antisymétrique et elle est remplacée par un déterminant de Slater [2] :

$$\psi^{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (I-6)$$

- $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation

On se rappelle que la première intégrale de cette équation est la même que celle de l'équation de Hartree. Le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'apparaissent pas dans l'équation de Hartree. Les interactions électron-électron entraînent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation Hartree-Fock. Ces termes sont connus sous le nom de termes d'énergie de corrélation.

Les équations de Hartree-Fock sont trop compliquées, et il est très difficile de les résoudre directement en utilisant des techniques numériques. Il est donc nécessaire de procéder à une transformation supplémentaire, plus appropriée [4].

Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons discuter ci-dessous, est l'une des théories les plus importantes.

VI. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les deux travaux de Hohenberg et Kohn en 1964 et de Kohn et Sham en 1965, qui ont posé les bases de cette théorie, sont crédités en donnant naissance à la théorie actuelle de la densité fonctionnelle. (DFT : density functional theory)[5].

L'objectif principal de la théorie des fonctions de densité est de remplacer la densité électronique comme la quantité utilisée comme base pour les calculs au lieu de la fonction d'onde multi-électronique. La densité n'est qu'une fonction de trois variables, contrairement à la fonction d'un dispositif multi-électronique, qui dépend de variables 3N (où N est le nombre total de particules dans le système); cela facilite la gestion à la fois mathématiquement et conceptuellement. L'idée fondamentale derrière DFT est la reformulation du problème mécanique quantique du corps N en un problème monocorpus (ou, strictement parlant, un problème bicorpus si l'on prend en compte les problèmes de spin), où la densité électronique sert de paramètre. Le concept essentiel de

la DFT est que la densité électronique unique de l'état fondamental du système détermine complètement tous les paramètres du système [6].

VI.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964[7], P. Hohenberg et W. Kohn ont publié un article dans lequel ils ont annoncé deux théorèmes fondamentaux qui deviennent plus tard la base de la DFT actuelle, permettant la mise en œuvre d'une approche différente pour aborder les problèmes avec de nombreux corps de la théorie de la relativité.

- Premier théorème :

La fonction d'onde à plusieurs corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et $V(\vec{r})$ sont déterminées uniquement par la distribution de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$. En d'autres termes, la seule fonction est la densité électronique nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de n'importe quel système.

- Deuxième théorème :

Malgré les fluctuations de la densité de l'état fondamental, il existe une énergie fonctionnelle stationnaire de cette densité $E[\rho(\mathbf{r})]$. En d'autres termes, $E[\rho(\mathbf{r})]$ est minimal lorsque toute densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électrique de l'état fondamental : $E_0 = E_0(\rho_0) = \min E(\rho)$

Malheureusement [7], la théorie Hohenberg-Kohn n'offre aucune orientation sur la forme de $E[\rho(\mathbf{r})]$ et en conséquence, l'utilité de la DFT dépend de l'identification d'approximations suffisamment précises. Pour ce fait, la fonction non définie $E[\rho(\mathbf{r})]$, est réécrit comme l'énergie totale de Hartree plus une fonction supplémentaire, encore inconnue, mais nettement plus petite, connue sous le nom de fonction de corrélation d'échange (xc), $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{ei}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{ii}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (I-7)$$

$T_s[\rho(\mathbf{r})]$ définit l'énergie mécanique quantique d'une seule particule

$E_{ei}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de Coulomb de l'interaction entre les électrons et les ions

$E_{ii}[\rho(\mathbf{r})]$ est produit de l'interaction des ions

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$ est la composante de Hartree de l'énergie électron-électron

Savoir que la fonction de corrélation d'échange (xc), $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est inconnue.

VI.2. Les équations de Kohn et Sham

La seule chose qui reste à déterminer est comment calculer la densité de l'état fondamental puisqu'il a une solution singulière. Par conséquent, en 1965, Kohn et Sham ont mis en place une méthode pratique pour effectuer ce calcul de manière précise. L'idée brillante.

Il s'agit de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à des particules indépendantes, puisque dans leur état fondamental ces deux systèmes ont la même densité. En conséquence, le système initial est remplacé par un système hypothétique de particules indépendantes injectées dans un milieu potentiel. L'état fondamental désiré pour lequel on obtient la densité associée correspond à la plus petite quantité d'énergie dans le système hypothétique de Kohn-Sham.

La densité de Kohn-Sham est exprimée comme une fonction du nombre N des fonctions d'onde de particules flottantes libres [5] :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (I-8)$$

La fonctionnelle de Kohn-Sham sous la forme :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \dots\dots\dots (I-9)$$

Avec :

T_{KS} L'énergie cinétique

$E_H(\rho)$ L'énergie de Hartree

$E_{xc}(\rho)$ L'énergie d'échange-corrélation

L'équation de Schrödinger avec un potentiel effectif est alors résolue pour obtenir les fonctions d'onde φ

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \dots\dots\dots (I-10)$$

Avec : $V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc}$

La base des calculs DFT est la solution des équations de Kohn-Sham [3], bien que la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ soit inconnue. Cependant, certaines approximations ont été mises en avant.

VI.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Une théorie parfaitement précise (à l'exception de l'approximation Born d'Oppenheimer et des approches numériques précédemment discutées) est la DFT au stade des équations de Kohn-Sham [8].

L'énergie totale est exactement égale à la densité du système d'électrons interagissant N . Cependant, la fonction de corrélation d'échange reste inconnue, ce qui rend le DFT inapplicable. Seul le fonctionnement du système avec un gaz électronique uniforme était bien compris. À ce stade il est nécessaire de rapprocher cette fonction d'échange-corrélation [9].

Il existe deux types différents d'approximations : l'approche de densité locale (LDA) et l'approche gradient généralisée (GGA), ainsi que des méthodes dérivées qui sont basées sur une approche non locale [8].

VI.3.1 L'approximation de Densité Locale

En traitant un système inhomogène comme localement homogène (un gaz uniforme d'électrons interagissant où il est constant), la densité locale est approximative (LDA) en conséquence, l'énergie de l'échange et de la corrélation dépend uniquement de la densité locales. Électronique en un seul endroit, sans tenir compte de tout impact de l'homogénéité du système. Elle dépend de l'énergie d'échange et de la corrélation des particules ε_{xc} [10]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \dots\dots\dots (I-11)$$

La LDA suppose que la fonctionnalité de ε_{xc} est entièrement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)\dots\dots\dots (I-12)$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe différentes définitions pour les termes « échange et corrélation d'un gaz homogène d'électrons », y compris ceux de Kohn et Sham, Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et Wang, et Hedin et Lundqvist [10].

VI.3.1 L'approximation du Gradient Généralisé

L'introduction de l'approximation du gradient généralisé a amélioré l'exactitude des résultats LDA. Il implique non seulement d'écrire l'énergie de l'échange et de la corrélation en termes de densité électronique ainsi que son gradient pour tenir compte

de la nature non uniforme de la densité des gaz électroniques. Elle a écrit ce qui suit [10] :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (I-13)$$

La GGA est récompensée pour plusieurs paramétrages, dont celui de Perdew et de ses collaborateurs [10].

VII. La Méthode de Pseudo potentiel

L'utilisation de la fonction de densité par les équations de Kohn et Sham provoque que tous les électrons de chaque atome soient impliqués dans chaque système chimique, ce qui affecte le temps de calcul. L'idée des pseudo-potentiels repose sur la séparation des électrons de valence et les électrons de cœur sont deux types d'électrons différents. En termes de fonction d'onde, cela équivaut à supposer que la probabilité de découvrir un électron lointain est pratiquement nulle. La vitesse de calcul de $V_s(\vec{r})$ dans les équations Kohn et Sham est accélérée par la création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons cœur qui sont hypothétiquement gelés dans une configuration atomique de référence. Ce potentiel est quelque peu dépendant de l'environnement autour de l'atome, et Il peut donc être calculé une fois pour toutes.

En appliquant ce concept aux équations de Kohn et de Sham, l'équation devient :

$$[-\nabla^2 + V_s(r) + V_R(r)]\varphi_i = E_i\varphi_i \dots\dots\dots (I-14)$$

Où φ_i définissent les fonctions d'onde de valence.

V_R Est le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudopotentiel.

Avec : $V_{\text{pseudo}} = V_s + V_R$

En plus de l'exigence selon laquelle les valeurs internes de la fonction de valence E_i sont identiques aux valeurs intérieures de la fonction de valence globale du système, il existe un certain nombre de règles supplémentaires. En ce qui concerne la nécessité de la vérification fonctionnelle des commutateurs:

1. Les pseudo-fonctions de valence manquent de noyaux et ne sont plus orthogonales aux fonctions du cœur.
2. Au-delà d'un rayon de couplage r_c , les pseudo-fonctions sont identiques aux fonctions globales du système.
3. La continuité des fonctions d'onde est valable à tout moment.

4. Les dérivés des fonctions ondes sont continus.

5. La préservation de la norme est établie : $\int \varphi^*(r)\varphi(r)r^2 dr = \int \psi^*(r)\psi(r)r^2 dr$

Cette restriction finale, qui est trop stricte en pratique sur la forme des pseudo-fonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections post-hoc.

De nombreuses études ont contribué au développement de pseudo-potentiels qui entraînent des fonctions d'onde de plus en plus similaires à celles obtenues lorsque tous les électrons sont pris en compte (calcul all-électron).

En conséquence, trois grandes familles de pseudo-potentiels ont été développées, y compris celles qui préservent la norme, les pseudopotentiels ultra-grosses de Vanderbilt ou américains, et les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Waves) qui ne le font pas.

Un terme d'augmentation (correction) est ajouté à la densité électronique pour compenser les deux cas où la norme n'a pas été maintenue [11].

CHAPITRE II

Généralités sur les clusters

Chapitre II : Généralités sur les clusters

I. Introduction

Moins d'un million d'atomes sont trouvés dans chaque cluster, allant de quelques à plusieurs milliers. Ces derniers sont reliés par divers liens, y compris les liens métalliques, covalents et Van-Der-Waals, pour former des molécules également connues sous le nom de petits agrégats d'atomes.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées ces dernières années pour mieux comprendre les clusters et leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Ces caractéristiques ont conduit à l'utilisation de clusters dans de nombreuses applications importantes. En raison de leur taille extrêmement petite, les propriétés des clusters diffèrent de celles du matériau massif composé du même type d'atomes.

Par conséquent, ils peuvent être considérés comme une nouvelle classe de matériaux. Pour cela, beaucoup de travaux ont été mis en œuvre pour étudier les propriétés physiques et chimiques des clusters ainsi que leurs nombreuses caractéristiques [4].

II. Les clusters de l'atome au massif

Comme mentionné ci-dessus, les clusters sont des ensembles d'atomes ou de molécules qui sont construits arbitrairement à partir de blocs de base dans une répétition régulière. Ils équilibrent l'univers de l'atome au massif. Les clusters peuvent être décrits en utilisant la formule suivante [6] :

$$X_n (3 \leq n \leq 10^{5-7})$$

Il est difficile de déterminer la limite supérieure. Les molécules ont une structure et une composition faciles à définir, contrairement aux clusters. Ces systèmes ont un très faible nombre d'isomères. Même si les clusters sont petits, un nombre important d'isomères peut être noté.

Par exemple, Davis et al. ont compté des centaines d'isomères pour le cluster Ar₁₃ [4]. Le nombre d'isomères dépend du potentiel interatomique utilisé. Il est évident qu'il est difficile de choisir l'isomère le plus stable parmi tous les isomères potentiels. Bien que les atomes qui composent le matériau du massif soient les mêmes que ceux qui constituent ses amas, leurs caractéristiques physiques et chimiques sont très différentes. Pour les matériaux massifs, la structure de la bande (niveaux d'énergie) domine leurs propriétés.

Dans une première approximation, les petits clusters peuvent être étudiés par des méthodes chimiques (comme les atomes) et les grands clusters nécessitent l'utilisation provenant de la physique du solide, des techniques plus sophistiquées sont indispensables lorsque la taille du cluster augmente. L'étude des clusters impose donc une classification de ces derniers selon leur taille. Cependant, dans d'autres systèmes, ces propriétés sont décrites par des niveaux discrets. (The lowest portion of their spectral range) [4].

II.1. Classification des clusters

La structure de l'édifice atomique varie considérablement en fonction de la composition des éléments chimiques et du nombre d'atomes "n" qui composent le cluster.

La taille et la composition chimique de ces composants sont deux facteurs qui affectent les propriétés intrinsèques des clusters. En conséquence, les clusters peuvent être divisés en deux classes en fonction de leurs tailles et de leurs types. Ils dépendent du type de liaison qui maintient la cohésion entre les atomes qui composent ces clusters.

II.1.1. Selon la taille

La taille des clusters et le nombre d'atomes n qui les composent a une relation directe, comme le nombre des atomes n augmentent, ainsi que la taille des clusters, et vice versa. Ils pourraient également être classés en fonction de la proportion des atomes de surface à ceux du volume [4].

En fonction du volume

-Les micro-clusters (very small clusters):

Tous les atomes du cluster se trouvent à la surface de celui-ci. Le nombre d'atomes "n" varie de 2 à 13 ($2 \leq n \leq 13$). Leur diamètre est souvent inférieur à 1 nm. En passant de n à n + 1, on observe un changement dramatique dans les propriétés de ces types de cluster.

-Les petits clusters

Le nombre d'atomes qui composent les clusters varie de 13 à 100 ($n = 100$), leur taille varie entre 1 et 3 nm, et le pourcentage des atomes de surface au nombre total d'atomes dans ces clusters est compris entre 0,50 et 0,9 [6].

-Les grands clusters

Ces types de clusters contiennent entre 100 et 2000 atomes, ce qui entraîne une gamme de taille d'environ 3 nm à 100 nm et le rapport d'atomes de surface est à ceux du volume est inférieur à 0,5 [4].

-Les petites particules

Un cluster n'est plus traité comme un cluster mais plutôt comme une particule produisant les propriétés physiques du solide lorsque le nombre d'atomes dans le cluster dépasse 2000. Ce cluster importe ensuite progressivement les propriétés du massif solide [4].

II.1.2. Selon la liaison

Lorsque les atomes du même agrégat sont identiques, la forme de la liaison dépendra fortement de la configuration électronique de cet élément chimique.

En d'autres termes, la configuration électronique spécifiera la nature de la liaison entre les atomes. On peut décrire ces types de liaisons divisées en cinq groupes en utilisant une base orbitale électronique (s, p, d, f...) ou leurs combinaisons linéaires [4] :

- Liaison covalente : c'est une liaison qui caractérise les semi-conducteurs.
- Liaison ionique : pour les halogénures des alcalins d'électronégativité considérable.
- Liaison hydrogène : présente dans la molécule d'eau et dans les structures organiques.
- Liaison de Van-Der-Waals : Cette liaison caractérise les gaz rares et elle est très fragile.
- Liaison métallique : Cette liaison caractérise les métaux.

La nature du cluster et la technique d'observation utilisée détermineront la convergence vers les valeurs typiques des matériaux massifs à mesure que la taille du cluster augmente.

Le tableau II-1 donne un bref résumé des quatre types de clusters énumérés ci-dessous. Quel que soit le type de cluster utilisé, il est évident que l'énergie de la liaison est dans la plage 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. [11]

Tableau II-1 : classifications des clusters selon les liaisons

Type des clusters	Exemples	Nature de liaison	Energie de liaison
Les clusters des métaux de transition	Rh _n	Liaison métallo-covalente ; Liaison modérée forte	0,5-3eV
Les clusters des métaux simples et nobles	Al _n	Liaison métallique ; Liaison modérée forte	0,5-3eV
Les clusters de Van-Der-Waals	Les clusters des gaz rares : Ar _n	Effet de polarisation ; liaison faible	≤0,3eV
Les clusters ioniques	(Na Cl) _n	Liaison ioniques ; Liaison forte	2-4eV
Les clusters covalents	C ₆₀ , S _n	Liaison covalente ; Liaison forte	1-4eV

III. Propriétés physico-chimiques des clusters

III.1. Propriétés électroniques

III.1.1. Énergie ionisante

Il est possible d'utiliser des énergies d'ionisation pour identifier indirectement les isomères existant dans les expériences. Par exemple, il est une preuve indirecte que les structures calculées sont correctes si les calculs de l'énergie d'ionisation (EI) reproduisent les données expérimentales [4].

III.1.2. Affinité électronique

Le calcul théorique de l'affinité électronique des clusters est simple lors de la comparaison des énergies du cluster d'anion et de neutrons. Le terme AEA (adiabatique) est obtenu en comparant les énergies du neutron et de l'anion dans leurs géométries les plus stables. Afin de déterminer l'affinité électronique verticale (AEV), il faut définir l'énergie de l'anion à la géométrie du neutre [12].

III.1.3. Réactivités chimiques des clusters

La plupart des molécules stables adhèrent à ce que les Anglais appellent le « principe de la coquille fermée », parfois connu sous le nom de « principe de la peau fermée ». Selon cette notion les molécules sont souvent stables lorsqu'il y a une différence d'énergie significative entre l'HOMO et le LUMO. Dans un tel scénario, les orbitales qui sont occupées sont généralement les liantes et les non-liantes, tandis que les orbitales vacantes sont typiquement les anti-liantes. Cette différence significative donne la

stabilité de la molécule. Selon la théorie de la boucle fermée, un faible niveau d'énergie HOMO et un LUMO élevé sont préférés [12].

III.2. Propriétés magnétiques

La taille, la composition, l'environnement atomique local et la température ont tous un impact significatif sur les propriétés magnétiques d'un matériau. Cependant, on se demande si le comportement magnétique des nanoparticules pourrait différer significativement de celui des matériaux des massifs.

La principale source du magnétisme dans les atomes, les agglomérats et les solides est le courant associé au mouvement électronique (magnétisme orbital) et au moment électronique intrinsèque. (Spin magnetism).

Par conséquent, le comportement des électrons de valence est lié au magnétisme. Pratiquement chaque atome expose un moment magnétique qui ne disparaît jamais. (Hund rule). Cependant, peu de solides massifs présentent cette propriété. Une magnification soudaine. Par conséquent, il est intrigant d'apprendre comment une entité qui existe entre l'atome (qui est toujours « magnétique ») et le solide (qui n'est pas « magnétique ») pourrait se comporter. Le magnétisme atomique est causé par des électrons qui occupent des orbitales focalisées. Cependant, en termes de métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme occupent des niveaux de conduction "d" et sont déplacés. En ce qui concerne les agrégats, c'est en fait cette propriété qui provoquera leur agrandissement spontané [12].

IV. Le Silicium

IV.1. Définition

Ce matériau est classé dans le groupe 14 de la table périodique. Le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre est celui-ci, représentant 25,7% de sa masse totale, mais elle n'est réellement présente que dans de très petites quantités dans les choses qui composent les êtres vivants. Il ne se produit pas dans la nature comme un corps simple mais plutôt sous la forme de composés : on peut le trouver sous forme amorphe (en sable) sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), qui a été produit à l'origine par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires, ou d'origine litho génique lorsqu'il est sous la forme de silice minérale (le quartz, la cristobalite, etc.) ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...). Sous sa forme amorphe, la silice (SiO_2) provenant généralement de la terre de diatomées, est utilisée depuis très longtemps comme composant essentiel du verre. Il a depuis le milieu du XXe siècle de nouveaux usages en électronique (transistor), pour la production de matériaux tels que

les silicones ou, pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques et en tant que biominéral, la silice amorphe est actuellement étudiée pour ses utilités en nanotechnologie [13].

IV.2. Propriétés physico-chimiques de Silicium

Le Silicium possède à la fois des propriétés métalliques et non-métallique. Il appartient à la catégorie de semi-conducteurs [13] :

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de Silicium

Classification	Semi-conducteur
Etat standard	Solide
Température de fusion (K)	1410 C°
Température d'ébullition (K)	2355C°
Électronégativité Pauling	1.8
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Conductivité électrique	2.52 .10 ⁻⁴ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	148 W m ⁻¹ .K ⁻¹
Cristallisation structure	Cubique
Rayon atomique Van Der Waals	0.132nm
Rayon de covalence	0.271(-4) nm 0.041(+4)
Dureté	6.50
Couleur	Gris foncé avec une teinte bleutée
Masse atomique relative	28.0855Vam
Masse volumique (densité)	2.33g.cm ⁻³
Volume molaire	12.06. 10 ⁻⁶ m ³ Mol ⁻¹
Energie de fusion	50.55 KJ. Mol ⁻¹
Energie de vaporisation	384.22 KJ. Mol ⁻¹
La bande interdite a 300 K	1.12 ev

V. Les propriétés structurales électroniques et magnétiques des clusters Si_n

Le tableau II-3 résume quelques données des clusters Si_n telles que l'énergie des liaisons par atome E_b (eV), l'énergie ΔE(eV) obtenue en ajoutant un atome Si a un cluster Si_{n-1} existant, différences secondaires d'énergies de cluster Δ₂E (eV) et l'écart HOMO-LUMO des clusters de Si_n [15] :

Tableau II-3 : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Si_n

Cluster	ΔE (eV)	E_b (eV)	$\Delta_2 E$ (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Si ₁	-	0.03	-	1.60
Si ₂	3.34	1.70	-0.79	1.50
Si ₃	4.13	2.52	-0.43	1.26
Si ₄	4.56	3.04	0.56	1.15
Si ₅	3.99	3.23	-0.22	2.04
Si ₆	4.22	3.40	0.00	2.00
Si ₇	4.22	3.52	1.76	2.13
Si ₈	2.46	3.40	-2.31	1.17
Si ₉	4.78	3.55	0.35	2.01
Si ₁₀	4.44	3.64	1.69	2.07
Si ₁₁	2.74	3.59	0.51	1.12
Si ₁₂	2.24	3.54	0.98	1.74
Si ₁₃	3.11	3.58	-	1.12

Dans Le tableau II-4, on donne un résumé de quelques propriétés physiques des clusters Si_n dopés par des atomes de Cobalt. On cite l'énergie de liaison par atome E_b (eV), énergie obtenue ΔE (eV) en ajoutant un atome Si a un cluster $CoSi_{n-1}$ existant, énergie obtenue $\Delta_1 E$ (eV) en ajoutant un atome de Co à un cluster Si_n et l'écart HOMO-LUMO des clusters de Si_nCo

Tableau II-4 :propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Si_nCo

Cluster	ΔE (eV)	ΔE_1 (eV)	E_b (eV)	HOMO-LUMO (eV)	Moment Magnétique
SiCo	3.29 ^[15]	3.29 ^[15]	2.52 ^[15] , 3.046 ^[16]	1.22 ^[15] , 0.354 ^[16]	1.001 ^[16]
Si ₂ Co	4.08 ^[15]	4.02 ^[15]	3.05 ^[15] , 3.314 ^[16]	0.36 ^[15] , 1.323 ^[16]	1.000 ^[16]
Si ₃ Co	4.08 ^[15]	3.97 ^[15]	3.31 ^[15] , 3.295 ^[16]	0.42 ^[15] , 0.770 ^[16]	1.001 ^[16]
Si ₄ Co	3.14 ^[15]	2.55 ^[15]	3.28 ^[15] , 3.610 ^[16]	0.52 ^[15] , 0.633 ^[16]	1.000 ^[16]
Si ₅ Co	3.80 ^[15]	2.36 ^[15]	3.37 ^[15] , 3.628 ^[16]	0.50 ^[15] , 0.876 ^[16]	0.717 ^[16]
Si ₆ Co	3.95 ^[15]	2.09 ^[15]	3.46 ^[15] , 3.687 ^[16]	0.58 ^[15] , 0.505 ^[16]	0 ^[16]
Si ₇ Co	4.56 ^[15]	2.42 ^[15]	3.60 ^[15] , 3.727 ^[16]	0.43 ^[15] , 1.216 ^[16]	0 ^[16]
Si ₈ Co	3.44 ^[15]	3.39 ^[15]	3.59 ^[15] , 3.802 ^[16]	0.39 ^[15] , 0.834 ^[16]	0 ^[16]
Si ₉ Co	5.35 ^[15]	3.95 ^[15]	3.76 ^[15] , 3.906 ^[16]	0.34 ^[15] , 0.732 ^[16]	0 ^[16]
Si ₁₀ Co	4.77 ^[15]	4.28 ^[15]	3.86 ^[15] , 3.893 ^[16]	0.43 ^[15] , 0.402 ^[16]	0 ^[16]
Si ₁₁ Co	4.06 ^[15]	5.59 ^[15]	3.88 ^[15] , 3.933 ^[16]	0.31 ^[15] , 0.854 ^[16]	0 ^[16]
Si ₁₂ Co	3.56 ^[15]	6.92 ^[15]	3.85 ^[15] , 3.901 ^[16]	0.26 ^[15] , 1.235 ^[16]	0 ^[16]
Si ₁₃ Co	3.36 ^[15]	7.17 ^[15]	3.82 ^[15] , 3.916 ^[16]	0.27 ^[15] , 1.027 ^[16]	0 ^[16]

Les tableaux II-5 et II-6 donnent le groupe d'espace des clusters $\text{Si}_n\text{Si}_n\text{Co}$ respectivement.

Tableau II-5 : Groupe d'espace des clusters Si_n [16]

Cluster	Groupe d'espace
Si_2	$D_{\infty h}$
Si_3	C_{2v}
Si_4	D_{2h}
Si_5	D_{3h}
Si_6	C_{2v}
Si_7	D_{5h}
Si_8	C_2
Si_9	C_{2v}
Si_{10}	C_{3v}
Si_{11}	C_{2v}
Si_{12}	C_{2v}
Si_{13}	C_s
Si_{14}	C_s

Tableau II-6 : Groupe d'espace des clusters Si_nCo [16]

Cluster	Groupe d'espace
Si_2Co	C_{2v}
Si_3Co	C_{2v}
Si_4Co	C_s
Si_5Co	C_{4v}
Si_6Co	C_{5v}
Si_7Co	C_s
Si_8Co	C_2
Si_9Co	C_s
Si_{10}Co	D_{5h}
Si_{11}Co	D_{5v}
Si_{12}Co	D_{2d}
Si_{13}Co	C_{2v}
Si_{14}Co	C_s

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons fourni un aperçu des propriétés physiques des clusters de Silicium et le Cobalt basé sur les résultats des recherches durant les dernières années. [4]

De nombreuses techniques basées sur la DFT ont été utilisées pour étudier les propriétés physiques des petits clusters métalliques. Les calculs ab initio permettent de déterminer les différentes propriétés physiques des matériaux.

Dans la suite de notre travail, nous fournirons nos résultats à partir des calculs de premier principe (ab initio) des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des clusters de Silicium Si_n ($n=2-20$) et des clusters Si_n dopés au cobalt, c'est-à-dire Si_nCo . Nous avons utilisé un code spécialement conçu pour les matériaux avec un nombre d'atomes limité, ce code est appelé < SIESTA >

II. Description du code SIESTA

II.1. Définition

Un code (logiciel) appelé Siesta, qui signifie l'initiative espagnole pour la simulation électronique avec des milliers d'atomes, il a été créé en 2002 par Soler et al. Il s'agit d'une collection de programmes d'ordinateur écrits dans les langues C+ et gfortran. Il est employé pour des calculs ab initio de la structure électronique et des simulations de la dynamique moléculaire dans les molécules et les solides, spécifiquement pour simuler les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Ceci est fait dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT). Il utilise des pseudo-potentiels standards et une base composée d'orbitales atomiques numériques. Le potentiel de Hartree et les potentiels de corrélation d'échange sont calculés en projetant les fonctions d'onde électronique et la densité sur un réseau réel. [13]

II.2. Caractéristiques du code SIESTA

Les principales caractéristiques du code SIESTA sont les suivantes :

- Il permet l'exécution de calculs de structure électronique et il projette les fonctions d'onde électronique et la densité sur l'espace réel pour permettre le calcul des potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et de leurs éléments de matrice.
- Il permet l'exécution de calculs des simulations de la dynamique moléculaire dans les solides et les molécules.
- Il permet une possibilité de compilation et d'exécution de calculs sous forme dite (Kleinman-Bylander) lorsque les atomes du cœur sont remplacés par des pseudo-potentiels avec conservation standard.
- Ce logiciel est écrit en Fortran 90 et a une mémoire dynamiquement allouée.
- Le programme est installé avec le système d'exploitation Linux, qui soutient les scientifiques et les chercheurs avec sa convivialité et de nouvelles mises à jour qui permettent l'amélioration continue du système. [13]

II.3.Utilisation de SIESTA

On peut résumer les différentes propriétés physiques fournies par SIESTA en ce qui suit :

- Energie totale et partielle.
- Les forces nucléaires.
- Les contraintes de tension.
- Les moments électriques.
- Les populations de bandes et de populations orbitales dans les atomes (Mulliken).
- La densité des électrons.
- Relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables.
- Dynamique moléculaire à température constante.
- La dynamique des cellules modifiables (Parrinello-Rahman). - Calculs de rotation polarisés, qu'ils soient colinéaires ou non.
- Structure de liaison, densités d'états locaux et leurs orbitales projetées, avec une analyse électronique de la population (par sites, orbitaux, etc.) et plus encore. [13]

II.4.Exécution du code SIESTA

Trois fichiers sont nécessaires pour faire un calcul en utilisant Siesta, à savoir:

- 1- Le fichier d'entrée avec l'extension <<fdf>> qui contient les informations relatives au Travail de simulation (types d'atomes, symétries, coordonnées des atomes...etc.).

- 2- Le pseudo-potentiel sous forme de fichier non formaté avec une extension de type «psf» ou «vps».
- 3- L'exécutable du programme qui est produit après la compilation du code source Siesta. Après une exécution réussite du programme SIESTA, un groupe de fichiers contenant différents types d'informations sont créés dans le même répertoire. Les résultats du calcul, tels que la structure détendue, le magnétisme, l'énergie totale, etc., sont contenus dans le fichier de sortie généré. La structure de bande, la densité d'états et la densité de charge sont tous stockés dans des fichiers indépendants qui peuvent être utilisés à l'aide d'outils qui sont inclus dans différentes versions de Siesta. Le calcul est effectué par l'algorithme SIESTA, qui cherche à localiser la position d'énergie minimale à laquelle les propriétés physiques seront déterminées suite à la convergence des calculs. (auto-coherent cycles and geometry relaxation). [14]

II.5. Pseudo-potentiel

Pour chaque espèce atomique définie dans le fichier d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit entrer un pseudo-potentiel nucléaire sous forme d'un fichier soit binaire (extension.vps) ou de type ASCII (extension.psf).

Ces potentiels fantômes sont lus au début de l'exécution. Les fichiers pseudo-potentiels doivent utiliser les mêmes noms prédéfinis provenant du fichier d'entrée.

Les pseudo-potentiels peuvent être générés à l'aide du programme ATOM, qui est disponible dans le dossier siesta/pseudo/atom du paquetage Siesta. Il convient de noter que les pseudo-potentiels générés avant d'utiliser, ce programme doivent être testés. [4]

II.6. Le fichier d'entrée

II.6.1. Définition

Le fichier d'entrée contient, par défaut, toutes les informations du système, les paramètres de simulation (par exemple, le maillage et les magnitudes physiques ou numériques).

Les espèces chimiques que l'on souhaite calculer après la convergence du calcul.

Le fichier a une extension spéciale (fdf) créée par Alberto Garcia et José M. Soler qui permet de lire dans n'importe quel ordre et utilise des valeurs par défaut en l'absence d'une déclaration. Ce fichier est organisé soit par des instructions, soit sous la forme de blocs tels que la structure de la bande ou la densité, entre autres. [14]

II.6.2. Descripteurs de la structure

SystemName : Chaîne de données. Elle contient un mot ou un ensemble de mots sans espaces (20 Caractères au maximum). Il définit le nom du système étudié

Exemple : SystemName Cobalt

Valeur par défaut : Siesta

SystemLabel : Chaîne de données. Il définit le Symbole chimique du système étudié

Exemple : SystemLabel Co

Valeur par défaut : Siesta

NumberOfSpecies : Nombre entier définissant le nombre d'espèces chimiques présents dans le système.

Exemple : NumberOfSpecies 1

Valeur par défaut : Pas de valeur par défaut

NumberOfAtoms : Nombre entier définissant le nombre d'atomes du système (ex : dans une maille élémentaire du CS = 1)

Exemple : NumberOfAtoms 1

Valeur par défaut : Pas de valeur par défaut

BlockChemicalSpeciesLabel : C'est un bloc de données qui spécifie les différentes espèces chimiques avec leurs numéros atomiques respectifs. On attribue à chaque espèce un numéro qui l'accompagne pendant le calcul pour le distinguer des autres espèces.

Exemple:

```
%block ChemicalSpeciesLabel
1 27 Co
%end block ChemicalSpeciesLabel
```

LatticeParameters : C'est un bloc qui définit la structure cristalline du système étudié, il est formé par une ligne contenant 3 nombres réels (paramètres du réseau) et 3 angles.

Exemple :

```
%block LatticeParameters
3.52 3.52 3.52 90. 90. 90.
%endblockLatticeParameters
```

Remarque : Ce bloc caractérise un réseau cubique simple de paramètre de maille 3.52 Å. Ce paramètre de maille peut être introduit de façon différente (Lattice Constant 3.52 Å) sur une ligne indépendante et dans ce cas on remplace les valeurs dans le bloc LatticeParameters par 1.0 et le programme multiplie ces valeurs par le paramètre de maille.

LatticeVectors : C'est bloc de données qui définit les vecteurs de base de la maille élémentaire. Il contient 3 lignes chacune définit un vecteur. En cas de présence de la valeur de Lattice Constant, ces vecteurs sont multipliés par ce dernier.

Exemple : pour le système cubique simple

```
%block LatticeVectors
1.0 0 0
0 1.0 0
0 0 1.0
%end block LatticeVectors
```

AtomicCoordinatesFormat : c'est une chaîne qui donne l'unité utilisée pour le paramètre de maille, on choisit entre Ang, Bohr, Fractional ou ScaledCartesian

Exemple :

```
AtomicCoordinatesFormatAng
```

AtomicCoordinates and Atomic Species : Bloc de data définissant les positions de tous les atomes présents dans le calcul, ce nombre étant égale au nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

Exemple :

```
%block AtomicCoordinateAndAtomicSpecies
0.000 0.000 0.000 1
%end block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

Ce bloc caractérise le Cobalt cubique simple ou le nombre d'atomes par mailleélémentaire est égal à 1 (à l'origine de la maille).

III. Propriétés physiques des clusters de Si_n (n=2-20)

III.1. Propriétés structurales

Nous avons effectué des calculs en utilisant le Code SIESTA sur les petits clusters Si_n (n=2-20) pour savoir la structure la plus stable de chaque cluster.

La méthode consiste à faire le calcul sur plusieurs configurations pour chaque cluster. Le cluster le plus stable correspond à celui dont l'énergie est minimale. Ensuite, nous avons calculer l'énergie de cohésion des clusters en utilisant l'équation suivante :

$$E_{b/atome} (Si_n) = \frac{nE(Si) - E(Si_n)}{n} \dots\dots\dots(III-1) [15]$$

$E(Si)$: Energie de l'atome de Silicium isolé

$E(Si_n)$: Energie du cluster Si_n

Les résultats obtenus montrent ce qui suit :

- Le cluster Si_2 :

La structure de Si_2 contient deux atomes de Si qui sont liés par une distance interatomique avec une symétrie $D_{\infty h}$. Son énergie de cohésion est de 2.2114 eV/atome elle est calculée par la méthode de la fonctionnelle de la densité et l'approximation du gradient généralisé. Son HOMO-LUMO gap est de 0.5 eV.



- ✓ L'énergie de cohésion 2.2114 eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace $D_{\infty h}$
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.5 eV.
- ✓ La longueur de liaison de 2.2Å

- Le cluster Si_3 :

La structure de Si_3 contient trois atomes de Si de la forme triangulaire ouverte avec longueur de liaison de 2.292Å et une symétrie C_{2v} . Son énergie de cohésion est de 3.289eV/atome et son HOMO-LUMO gap est de 1.49eV.



- ✓ L'énergie de cohésion 3.289eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 1.49 eV
- ✓ La longueur de liaison moyenne 2.292Å

- Le cluster Si_4 :

La structure de Si_4 contient quatre atomes de Si de forme carrée. Son groupe d'espace est D_{4h} . Son énergie de cohésion de 3.5448 eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.83 eV.



- ✓ L'énergie de cohésion 3.5448 eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace D_{4h}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.83 eV.
- ✓ La longueur de liaison moyenne 2.357 Å

- Le cluster Si_5 :

La structure de Si_5 contient cinq atomes de Si qui représentent une symétrie D_{3h} . Son énergie de cohésion est de 4.3028 eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.3028 eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace D_{3h}
- ✓ HOMO-LUMO gap est de 0 eV.
- ✓ La longueur de liaison 2.354 Å

- Le cluster Si_6

La structure de Si_6 contient six atomes de Si réparties selon une structure ouverte où 4 atomes forment une base avec deux autres atomes reliés à cette base. Cette structure est selon le groupe d'espace D_{4h} . L'énergie de cohésion est de 4.4269 eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 1.5 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.4269 eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace D_{4h}
- ✓ HOMO-LUMO gap 1.5 eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.4089 Å

- Le cluster Si_7

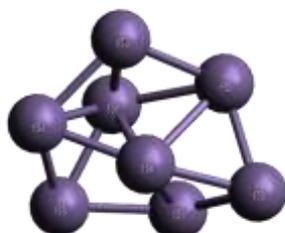
La structure de Si_7 est une bipyramide à base pentagonale de groupe d'espace D_{5h} . Son énergie de cohésion est égale à 4.7084eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.05 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.7084eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace D_{5h}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.05eV .
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.522Å

- Le cluster Si_8 :

Les huit atomes de ce cluster sont répartis sur une structure fermée de groupe d'espace C_s . L'énergie de cohésion de 4.6184eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.2eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.6184eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_s
- ✓ HOMO-LUMO gap est de 0.2eV .
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.454Å

- Le cluster Si_9

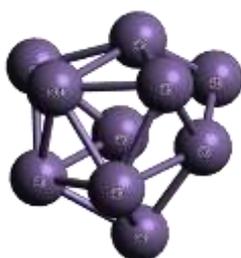
La structure de Si_9 est une structure fermée et tous les atomes qui le forment sont superficiels, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'atomes dans le volume du cluster. Ce cluster se cristallise selon le groupe d'espace C_s . Son énergie de cohésion de 4.7984eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.06eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.7984eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace Cs
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.06eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.451Å

- Le cluster Si₁₀

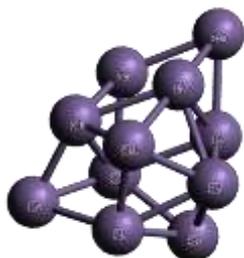
La structure de Si₁₀ est une petite sphère légèrement déformée de symétrie C_{3v}. La valeur de son énergie de cohésion est 4.9405eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.8eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9405eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{3v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.8eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.270Å

- Le cluster Si₁₁

En ajoutant un atome de Si au cluster Si₁₀, la structure de Si₁₁ devient légèrement allongée et le groupe d'espace devient Cs. L'énergie de cohésion de ce cluster est de 4.8844 eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.14 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.8844eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace Cs
- ✓ HOMO-LUMO gap est de 0.14eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.463Å

- Le cluster Si₁₂

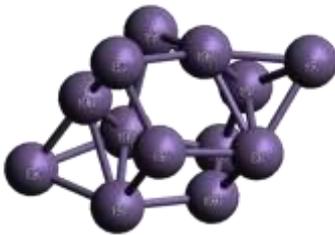
La structure du cluster Si₁₂ est similaire à une bipyramide dont la base contient 4 atomes et les deux sommets sont formés de deux rangées atomiques ; la première contient 3 atomes et la deuxième contient un seul atome. Le groupe d'espace est Cs. L'énergie de cohésion est de 4.8646eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.1 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.8646eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace Cs
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.1eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.438Å

- Le cluster Si₁₃

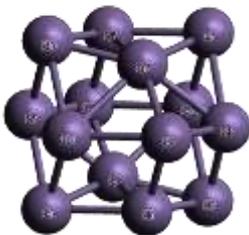
La structure de bipyramide devient dans ce cluster est plus claire et la symétrie est de groupe Cs. L'énergie de cohésion est 4.9132eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est 0.71ev



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9132eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.71eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.507Å

- Le cluster Si₁₄

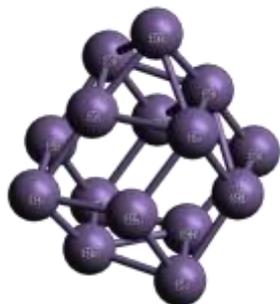
Le cluster Si₁₄ préfère une structure presque sphérique, mais on observe que certains atomes commencent à se diriger vers le volume du cluster, c'est-à-dire que le taux des atomes superficiels commence à diminuer. Ce cluster a un groupe d'espace D_{3d}. Son énergie de cohésion est de 4.9174eV/atome et l'HOMO-LUMO gap est de 0.87 eV



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9174eV/atome
- ✓ Groupe d'espace D_{3d}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.87eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.454Å

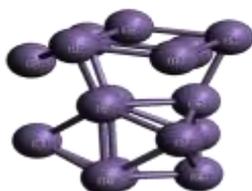
A partir du cluster Si₁₅, on observe que l'ajout d'un atome déforme considérablement la structure. Certains clusters ont une structure ouverte et parfois il y a des atomes qui sont complètement dissociés de leurs clusters, c'est-à-dire, il n'y a aucune liaison qui les relie à leurs clusters. Dans ce qui suit on présente d'une façon brève les différentes propriétés des clusters Si₁₅ à Si₂₀

- Le cluster Si₁₅



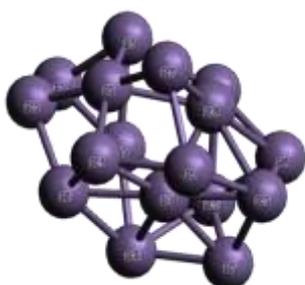
- ✓ L'énergie de cohésion 4.9816eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.18eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.465Å

- Le cluster Si₁₆



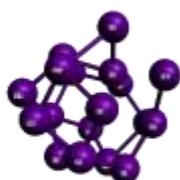
- ✓ L'énergie de cohésion 4.9926eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{3v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.2eV.
- ✓ Longueur de liaison de 2.477Å

- Le cluster Si₁₇



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9692eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C₁
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.29eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.461Å

- Le cluster Si₁₈



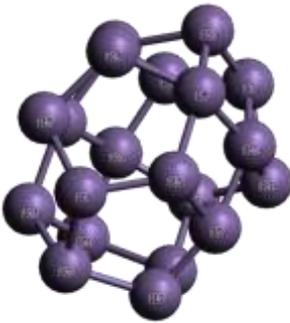
- ✓ L'énergie de cohésion 4.9906eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C₁
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.18eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.24Å

- Le cluster Si_{19}



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9754eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.28eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.29 Å

- Le cluster Si_{20} :



- ✓ L'énergie de cohésion 4.9547eV/atome
- ✓ Le groupe d'espace C_1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.1eV.
- ✓ Longueur de liaison moyenne 2.53Å

La figure III-1 représente l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes dans les clusters Si_n ($n=2-20$). On remarque sur cette figure que pour les petits clusters cette énergie est petite et elle augmente avec le nombre d'atomes jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur proche de celle du matériau massif. Donc, on remarque que les clusters deviennent de plus en plus stables avec leurs tailles.

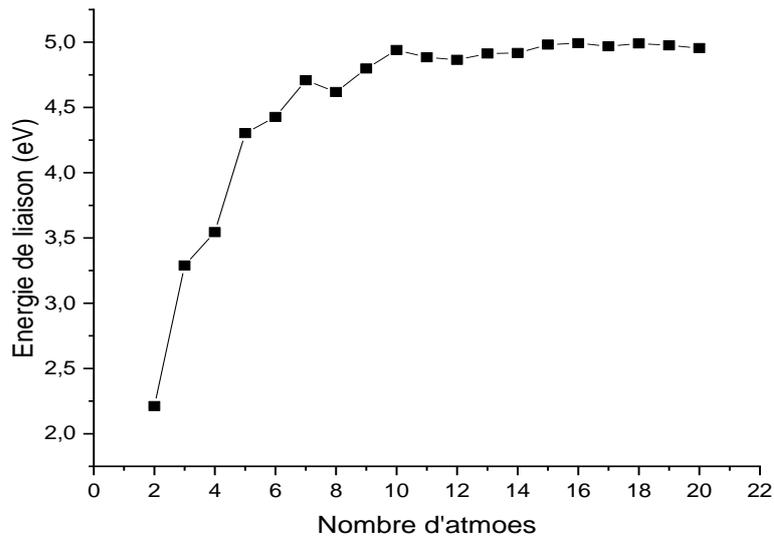


Figure III-1 :L'énergie de liaison en fonction du nombre d'atomes de Si_n

III.2. Propriétés électroniques des clusters Si_n

L'étude des propriétés électroniques des matériaux a un intérêt particulier en physique des matériaux, puisque ça nous permet de classer le matériau étudié et savoir son champ d'utilisation pratique.

Dans le cas des clusters Si_n les résultats obtenus montrent ce qui suit :

- Le gap d'énergie est situé dans la gamme allant de 0 jusqu'à 1.5eV, ce qui indique que les clusters étudiés sont des semi-conducteurs à faible gap et même ils convergent vers la nature métallique.
- En traçant la variation du gap en fonction de la taille du cluster (en fonction du nombre d'atomes), on constate que le gap varie considérablement lorsqu'on passe de n à $n+1$.
- Ce gap a une valeur maximale recueillie pour les clusters Si_3 et Si_6 et une valeur nulle pour Si_5 .
- A partir de Si_{14} nous constatons que le gap diminue pour atteindre une zone où il devient stable tout en restant dans la gamme des semi-conducteurs à faible gap.

La figure III-2 représente les variations du gap en fonction de la taille du cluster.

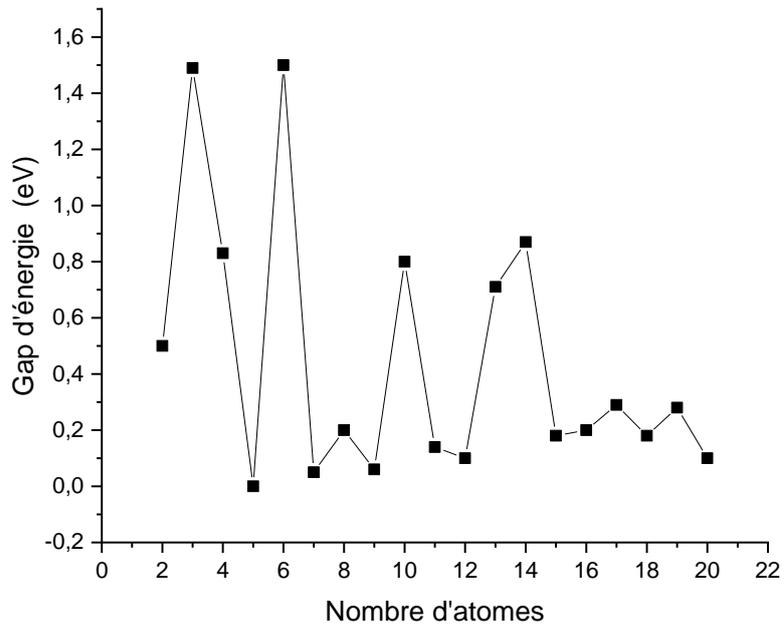


Figure III-2: Les variations du gap en fonction de la taille du cluster.

Pour confirmer les résultats obtenus nous avons tracé la densité d'états électroniques pour le cluster Si_6 . Le graphe est représenté sur la figure

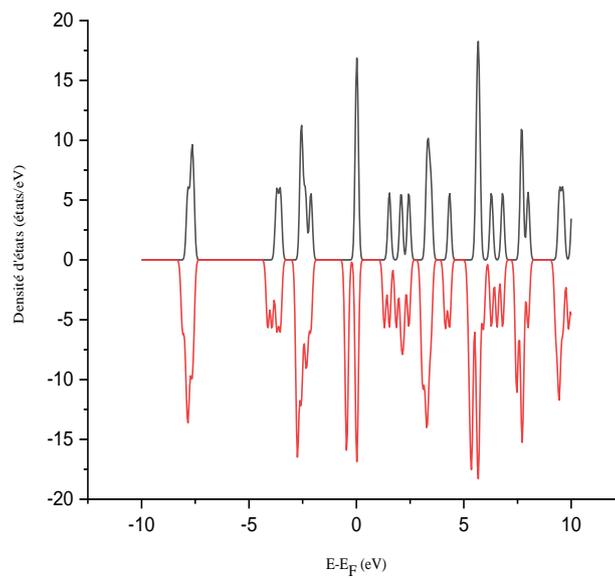


Figure III-3 : Densité d'état en fonction d'énergie

On remarque sur la figure III-3 que les états de spin up et spin down sont presque symétriques à l'exception des quelques traces qui donnent naissance au petit gap enregistré.

III-3. Propriétés magnétiques

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des clusters Si_n , nous avons calculé le moment magnétique atomique moyen dans chaque cluster et nous avons tracé les variations du moment magnétique avec la taille du cluster. Le graphe est représenté sur la figure III-4.

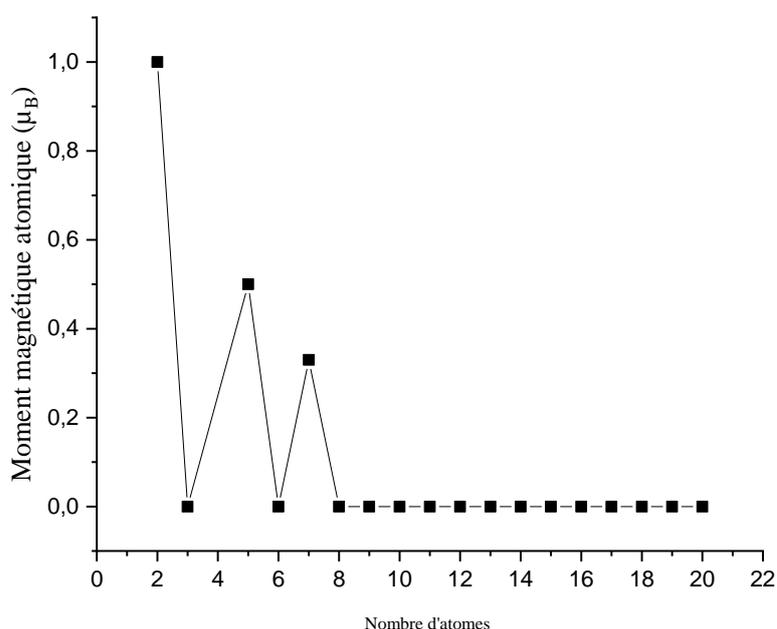


Figure III-4 : Moment magnétique atomique par atome

On observe que les clusters Si_n ont un caractère non magnétique puisque le moment est nul à l'exception des clusters Si_2 ($1 \mu_B$), Si_4 ($0,5 \mu_B$) et Si_6 ($0,33 \mu_B$). Ceci confirme que ces trois clusters ont un caractère magnétique même si la valeur du moment magnétique reste très petite. Pour avoir une idée plus claire, nous avons tracé la densité d'états partielle ce qui nous a permis de savoir l'orbitale responsable de la naissance de ce petit moment. La figure III-5 représente la densité d'états partielle dans les clusters Si_6 . Sur cette figure, on observe une symétrie entre les états de spin up et de spin down. Cette symétrie est beaucoup plus claire dans l'orbitale 3S. Pour l'orbitale 3P, il y a toujours cette symétrie mais avec un petit décalage entre les spins up et down. Ce décalage

semble être responsable de la présence du petit moment magnétique présent dans ce cluster. D'où le caractère magnétique pour cette structure.

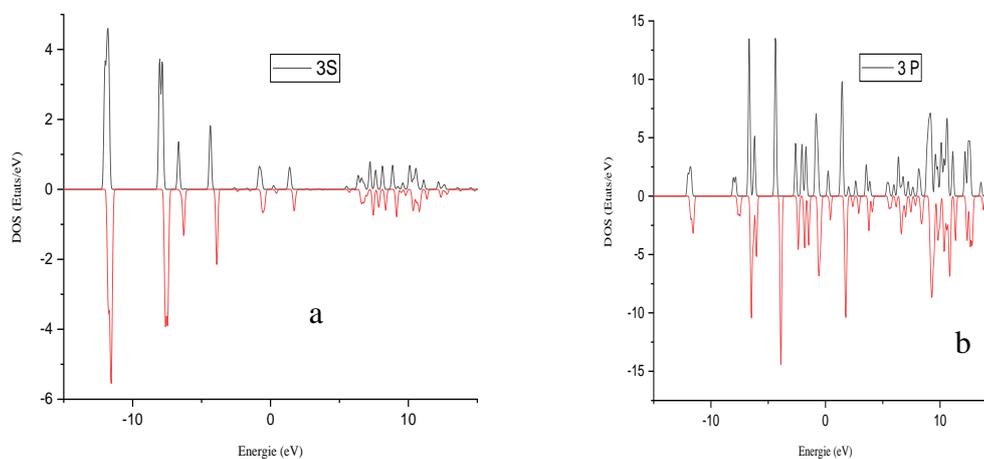


Figure III-5 : La densité d'états partielle dans les clusters Si₆

(a : Orbitale 3s du Si ; b : orbitale 3p du Si)

IV. Propriétés Physiques des clusters Si dopé avec Co

IV.1. Propriétés structurales

L'énergie de cohésion est calculée par l'équation suivante :

$$E_{b/atome}(Si_nCo) = \frac{nE(Si) + E(Co) - E(Si_nCo)}{n+1} \dots \dots \dots (III-2) \quad [16]$$

- Le cluster SiCo :



- ✓ L'énergie de cohésion 8.9849 eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C₁fv
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.74eV
- ✓ Longueur de liaison 2.310Å

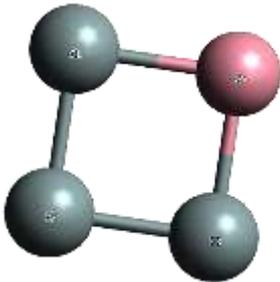


- Le cluster Si_2Co :



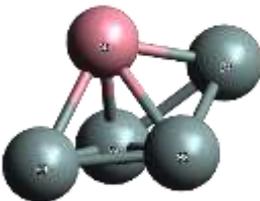
- ✓ L'énergie de cohésion de 0.54eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C_s
- ✓ L'HOMO-LUMO gap 0.7eV
- ✓ Longueur de liaison 2.222Å

- Le cluster Si_3Co :



- ✓ L'énergie de cohésion 2.35eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.42eV
- ✓ Longueur de liaison 2.291Å

- Le cluster Si_4Co :



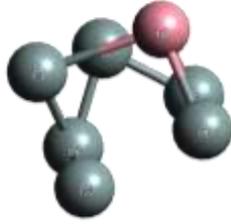
- ✓ L'énergie de cohésion 3.44eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C_{2v}
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.19eV
- ✓ Longueur de liaison 2.288Å

- Le cluster Si_5Co :



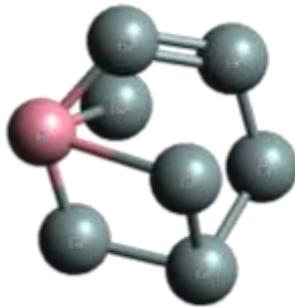
- ✓ L'énergie de cohésion 3.29eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C_s
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.31eV
- ✓ Longueur de liaison 2.363Å

- Le cluster Si₆Co :



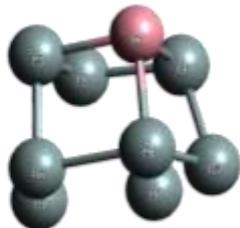
- ✓ L'énergie de cohésion 3.58eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.24eV
- ✓ Longueur de liaison 2.252Å

- Le cluster Si₇Co :



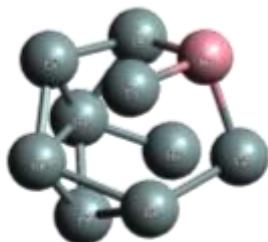
- ✓ L'énergie de cohésion 4.07eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.17eV
- ✓ Longueur de liaison 2.172Å

- Le cluster Si₈Co :



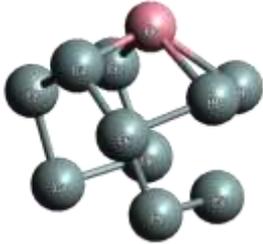
- ✓ L'énergie de cohésion 3.60eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.08eV
- ✓ Longueur de liaison 2.35Å

- Le cluster Si₉Co:



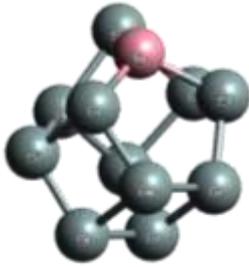
- ✓ L'énergie de cohésion 3.87eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.06eV
- ✓ Longueur de liaison 2.270Å

- Le cluster Si_{10}Co :



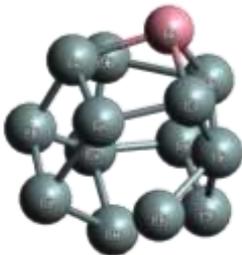
- ✓ L'énergie de cohésion 3.72eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.26eV
- ✓ Longueur de liaison 2.245 Å

- Le cluster Si_{11}Co :



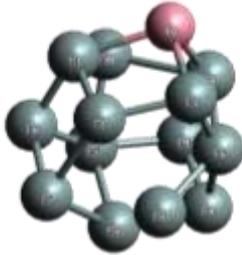
- ✓ L'énergie de cohésion 3.98eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.33eV
- ✓ Longueur de liaison 2.249 Å

- Le cluster Si_{12}Co :



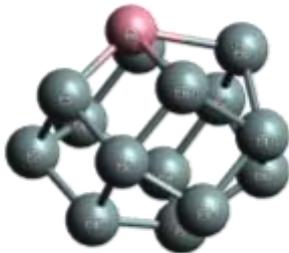
- ✓ L'énergie de cohésion 3.83eV/atome
- ✓ Groupe d'espace Cs
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.15eV
- ✓ Longueur de liaison 2.152 Å

- Le cluster Si_{13}Co :



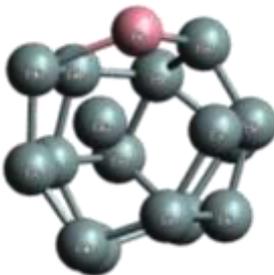
- ✓ L'énergie de cohésion 3.86eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.27eV
- ✓ Longueur de liaison 2.26Å

- Le cluster Si_{14}Co :



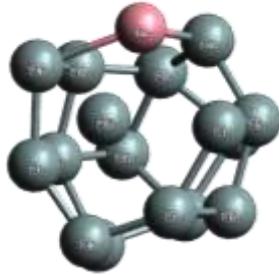
- ✓ L'énergie de cohésion 3.93eV/atome
- ✓ Groupe d'espace Cs
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.26eV
- ✓ Longueur de liaison 2.396 Å

- Le cluster Si_{15}Co :



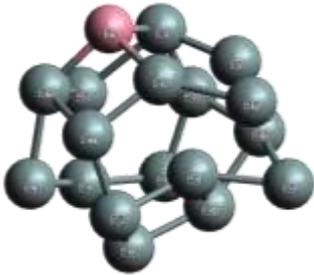
- ✓ L'énergie de cohésion 3.53eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.16eV
- ✓ Longueur de liaison 2.304 Å

- Le cluster Si_{16}Co :



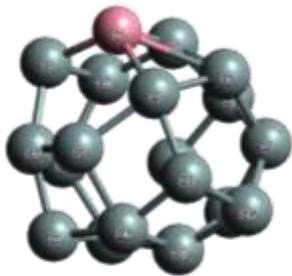
- ✓ L'énergie de cohésion 4.15eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.15eV
- ✓ Longueur de liaison 2.229 Å

- Le cluster Si_{17}Co :



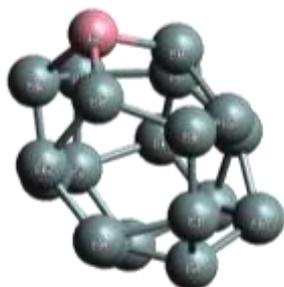
- ✓ L'énergie de cohésion 4.37eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 1.03eV
- ✓ Longueur de liaison de 2.24Å

- Le cluster Si_{18}Co :



- ✓ L'énergie de cohésion 4.11eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.18eV
- ✓ Longueur de liaison de 2.15Å

- Le cluster Si_{19}Co :



- ✓ L'énergie de cohésion 3.74eV/atome
- ✓ Groupe d'espace C1
- ✓ HOMO-LUMO gap 0.22eV
- ✓ Longueur de liaison 2.224Å

La figure III-6 définit l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atome dans les clusters Si_n dopé par le Co. On observe sur cette figure que l'énergie est relativement faible et elle augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes jusqu'à ce qu'elle se rapproche de l'énergie du matériau massif.

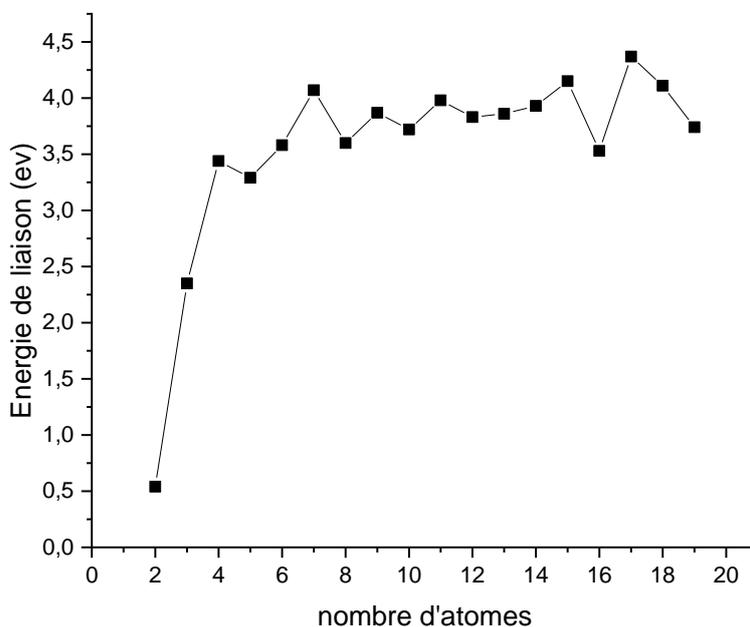


Figure III-6 : l'énergie de liaison en fonction du nombre d'atome dans les clusters Si_nCo

IV.2 Propriétés électroniques des Si_nCo

Dans le cas des clusters Si_nCo les résultats obtenus montrent ce qui suit :

- Le gap d'énergie est situé dans la gamme allant 0.06 vers 1.03 eV. Ce qui indique que l'ajout de l'atome de Cobalt au cluster Si_n ne change pas le caractère semi-conducteur du cluster. C'est un semi-conducteur à très faible gap.

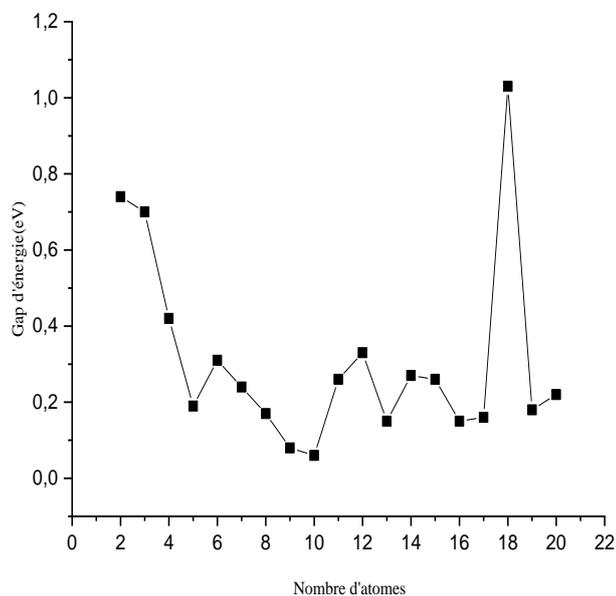


Figure III-7 : Les variations du gap en fonction de la taille des clusters Si_nCo

Pour confirmer les résultats obtenus nous avons tracé la densité d'états électronique pour le cluster Si_8Co . Le graphe représente sur la figure suivante

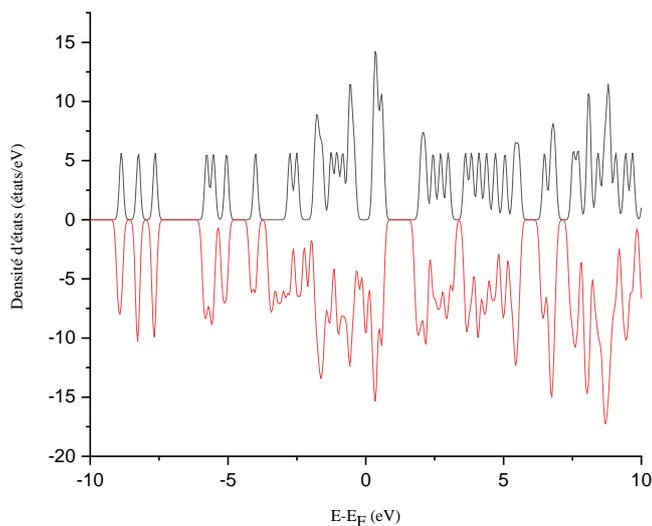


Figure III-8 : Densité d'états en fonction d'énergie du Cluster Si_8Co

IV.3 : propriétés magnétiques

Pour examiner les propriétés magnétiques des clusters Si dopé par le Co nous avons calculé le moment magnétique atomique moyen dans chaque cluster et aussi nous avons tracé les variations du moment magnétique avec la taille du cluster. Le graphe est représenté sur la figure III-9.

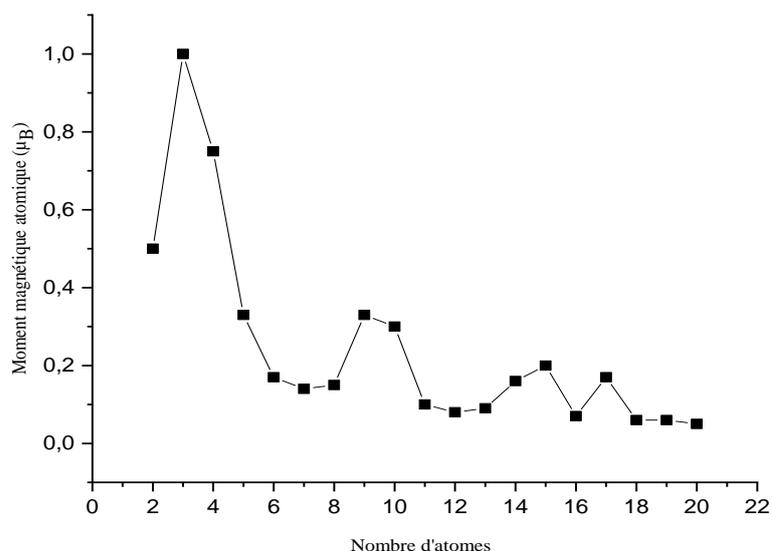


Figure III-9 : Moment magnétique atomique par atome dans les clusters Si_nCo

En analysant les graphes de la densité d'état partielle du cluster Si_8Co , on constate que l'orbitale S n'a pas de contribution sur le moment magnétique parce qu'on observe une symétrie parfaite entre les états de spin up et down. La même remarque a été observée pour l'orbitale 3P du silicium.

Sur la même figure, on observe une différence entre les états de spin up et down dans l'orbitale 3d de l'atome de cobalt. Ceci confirme le caractère magnétique du cobalt et que cette orbitale est responsable du petit moment magnétique qui apparaît dans ces clusters.

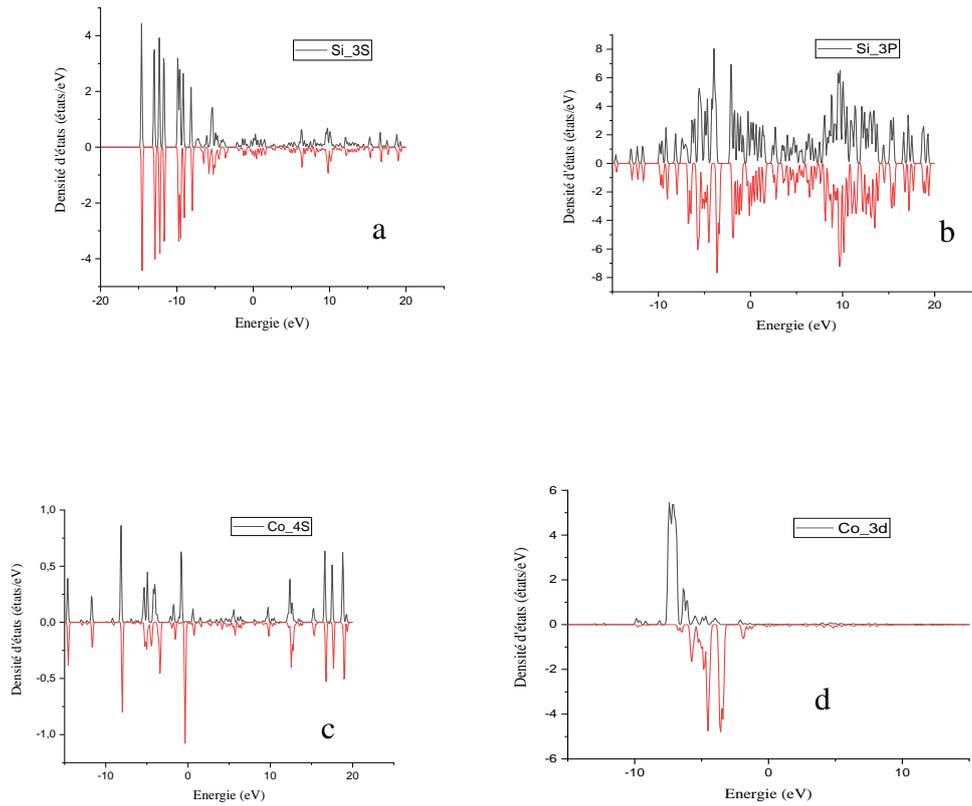


Figure III-10 : La densité d'états partielle des clusters Si₈Co (a : orbitale 3s du Si ; b : orbitale 3p du Si ; c : orbitale 4s du Co ; d : orbitale 3d du Co)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail est une étude faite sur les propriétés physiques de clusters Si_n et Si_nCo . Cette étude a été réalisée en utilisant le code SIESTA (Spanish Initiative Electronic Simulation with Thousands of Atoms). C'est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT combinée avec la théorie des pseudopotentiels.

Le choix de ces matériaux découle de leur utilité pratique à cause des propriétés physiques inhabituelles qu'ils présentent. Ils font partie d'une classe des matériaux dite « les nanomatériaux ».

Au premier lieu, nous avons déterminé les structures les plus stables des clusters Si_n . Ceci est réalisé en répétant les calculs pour plusieurs configurations possibles du même cluster. L'énergie minimale correspond au cluster le plus stable.

Les propriétés physiques ont été calculées pour les structures stables. En fait, nous avons déterminé, pour chaque structure, les propriétés structurales telles que la forme géométrique et le groupe d'espace de symétrie ; les propriétés électroniques telles que le gap HOMO LUMO et la densité d'états électroniques et enfin les propriétés magnétiques telles que la valeur du moment magnétique atomique.

La dernière étape du travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters Si_n dopés par le cobalt.

Les résultats obtenus étaient globalement comparables aux résultats d'autres travaux. Ce qui nous encourage à suivre cette étude et l'élargir pour traiter d'autres propriétés physiques.

Comme perspective à notre étude, nous souhaitons traiter de façon détaillée les propriétés physiques de cette classe de matériaux présentant des particularités largement différentes de celles des matériaux massifs.

Bibliographie

- [1] : N. Lebga, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas-Sétif_2011
- [2] : Selma.Touam, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba_2015
- [3] : Daoud. Salah, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas-Sétif_2013
- [4] : B. Moula, Thèse de doctorat de l'université A-Mira-Bejaia_2012
- [5] : M. Benhamida, Thèse de doctorat de l'université de Sétif I_2014
- [6] : B. Barka, Mémoire de Master de l'université A-Mira-Bejaia_2014
- [7] : H. Hamza, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba_2019
- [8] : A. Bejaoui, Mémoire de Magister de l'université Ferhat Abbas-Sétif_2011
- [9] : S. Aouadi, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba_2009
- [10] : A. Meziani, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba_2012
- [11] : H. Langueur, Thèse de doctorat de l'université de Sétif I_2014
- [12] : A. Maghnaoui, Thèse de doctorat de l'université de 8 Mai 1945, Guelma_2014
- [13] :A. Sylia, Mémoire de Master de l'université A-Mira-Bejaia_2021
- [14] :Z. Safer, Mémoire de Master de l'université A-Mira-Bejaia_2018
- [15] : Li Ma, J. Zhao, J. Wanguang, G. Wang, Z. Lianzhong, Q. Lu, Chemical Physics Letters 411(2005) 279-284
- [16] : J. Wanguang, J. Zhao, Li Ma, B. Wang, G. Wang Chemical Physics Letters 367 (2007) 335-334

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales électroniques et magnétiques des clusters de Silicium et des clusters de Silicium dopés par des atomes de cobalt. Le calcul a été effectué par le code SIESTA basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité combinée avec les pseudo-potentiels.

Mots clés : DFT, Pseudo-potentiels, SIESTA, Cluster de Silicium.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and magnetic properties of silicon clusters and silicon clusters doped with cobalt. The calculation was done using the SIESTA code which is based on a combination between density functional theory and pseudopotentials.

Key words: DFT, Pseudopotentials, SIESTA, silicon cluster.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لبعض البنى النانومترية وهي تجمعات لذرات السيليسيوم ثم مزجها بذرات الكوبالت. خلال هذه الدراسة استعملنا برنامج SIESTA المبني على مزاجية نظرية الدالية للكثافة مع أشباه الكمونات.

الكلمات المفتاحية: DFT, Pseudo-potentiels, SIESTA, Cluster de Silicim