

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

Université Abderrahmane Mira – Bejaia



Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire de Master
Spécialité : Physique des matériaux

Etude des propriétés physico-chimiques des clusters de silicium dopés aux métaux de transitions

Présenté par :
M^{elle} : AIT AMRAOUI Sylia

Soutenu le 03/10/2021
Devant le jury composé de :

M.SAFER Sofiane	Univ. Bejaia	MCB	Président
M.BOUFALA Khaled	Univ. Bejaia	MCA	Examineur
M. MAHTOUT Sofiane	Univ. Bejaia	Prof	Rapporteur

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Ce travail de mémoire de master a été réalisé au sein de l'Université de Bejaia faculté des Science Exacte, dans l'équipe de physique des Matériaux.

*Je tiens avant tout à remercier **Allah** le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et m'a accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.*

Je remercie vivement tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner et évaluer mon travail.

*J'adresse mes profonds remerciements à mon encadrant **Monsieur MAHTOUI**, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant tout au long de ce travail, pour sa disponibilité, son écoute, ses conseils.*

*J'exprime toute ma gratitude à **mes parents** qui me donne la force pour voir le chemin quel que soit l'obscurité, et à mes sœurs **Dalila Warda Kahina Nassima et Zineb** qui m'ont rendu plus responsable, à mes frères **Belhani Yacine et Farid** qui m'ont donné le sens de la patience et la sagesse, à mon petit frère **Amazigh** qui sait comment procurer ma joie et mon bonheur.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Un grand merci à **Hanane et Meriem** pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.*

Merci a tous

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail à :

** Mes très chers parents, aucune dédicace ne saura exprimer l'affection et l'amour que j'éprouve envers vous, ce modeste travail constitue une légère compensation pour tous les nobles sacrifices que vous avez fait pour assurer mon bien être et mon éducation.*

** Mes sœurs, mes frères, et toute ma famille et mes amis.*

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de densité et les pseudo-potentiels	
Introduction	3
1.1. Équation de Schrödinger	3
1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (BOA).....	4
1.3. Approximation de Hartree	5
1.4. Approximation de Hartree-Fock	6
1.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	7
1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
1.5.2 Équation de Kohn Sham	9
1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation	10
1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	11
1.6.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)	12
1.7. La méthode du pseudo-potentiel	13
1.7.1 Le pseudo-potentiel ab initio (à norme conservée).....	14
1.8. La méthode LCAO (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques)	14
1.8.1 les méthodes de relaxation.....	15
1.8.2 Les différentes méthodes de relaxation	15
Chapitre II : Description du code de calcul SIESTA	
Introduction	18
2.1 Définition du code de SIESTA	18
2.2 Caractéristiques du code SIESTA	18
2.3 L'utilisation de ce programme	19
2.4 Exécution du code SIESTA	19
2.5 Paramètres utilisés dans la relaxation avec Conjugate Gradient	21
Chapitre III : Description des propriétés physico-chimique des matériaux utilisées	
3.1 Définitions.....	24
3.1.1 Cluster	24
3.1.2 Semi-conducteur	25
3.1.3 Métaux de transitions	26
3.2 Le Silicium	27
3.2.1 Description de Silicium	27
3.2.2 Propriétés physico-chimiques de Silicium	28

3.3 Le Vanadium	29
3.2.1 Description de Vanadium	29
3.2.2 Propriétés physico-chimiques de Vanadium	30
3.4 Le Niobium	31
3.4.1 Description de Niobium.....	31
3.4.2 Propriétés physico-chimiques de Niobium	32
3.5 Le Tantale	33
3.5.1 Description de Tantale.....	33
3.5.2 Propriétés physico-chimiques de Tantale	34

Chapitre IV : Description des propriétés physiques de clusters de Silicium pures et dopés des tailles allant de 2 à 12 atomes

Introduction	36
4.1 Propriétés structurales	36
4.1.1 Présentation des clusters Silicium pure	36
4.1.2 Description des structures des clusters du Silicium pur	38
4.1.3 Présentation des clusters Silicium dopé vanadium	40
4.1.4 Description des structures de cluster du Silicium dopé vanadium	42
4.1.5 Présentation des clusters Silicium dopé Niobium	44
4.1.6 Description des structures des clusters du Silicium dopé Niobium	46
4.1.7 Présentation des clusters Silicium dopé Tantale	48
4.1.8 Description des structures de Silicium dopé Tantale	50
4.2 Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Silicium pure et dopés	52
4.2.1 Energie de cohésion	52
4.2.2 Gap HOMO_LUMO	54
4.2.3 Potentiel d'ionisation Vertical	55
4.2.4 Affinité électronique vertical	56
4.2.5 La dureté chimique	58
4.2.6 Le Moment magnétique	59
Conclusion général	61
Références Bibliographique	63

Liste des tableaux :

- Tableau 3.1 : les propriétés physiques et chimiques du silicium
- Tableau 3.2 : différentes caractéristiques de Vanadium.
- Tableau 3.3 : Propriétés physiques et chimiques de Niobium
- Tableau 3.4 propriétés physiques et chimiques de Tantale
- Tableau 4.1 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters Si_{n+1}
- Tableau 4.2 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters Si_{n+1} des structures les plus stables
- Tableau 4.3 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters VSi_{n+1} des structures les plus stables
- Tableau 4.4 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters VSi_{n+1}
- Tableau 4.5 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters NbSi_{n+1}
- Tableau 4.6 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters NbSi_{n+1} des structures les plus stables
- Tableau 4.7 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters TaSi_{n+1} des structures les plus stables
- Tableau 4.8 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters TaSi_{n+1}

Liste des figures

- Figure 1.1: Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes.
- Figure 1.2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie
- Figure 3.1 Les métaux de transitions dans un tableau périodique
- Figure 3.2 Silicium a état solide
- Figure 3.3 Niobium a l'état solide
- Figure 3.4 :Tantale a l'état solide
- Figure 4.1 : Les structures de Silicium pur
- Figure 4.2 : Les structures de Silicium dopée Vanadium
- Figure 4.3 : Les structures de Silicium dopée Niobium
- Figure 4.4 : Les structures de Silicium dopée Tantale
- Figure 4.5 : Énergie de cohésion par atome des clusters du Silicium pur (Si_n), et dopé (VSi_n), (NbSi_n) et (TaSi_n) En fonction de la taille du cluster
- Figure 4.6 : Gap HOMO-LUMO des clusters Si_n , NbSi_n et VSi_n TaSi_n en fonction de la taille du cluster
- Figure 4.7 : Potentiel d'ionisation vertical des clusters Si_n , VSi_n , NbSi_n et TaSi_n en fonction de la taille cluster
- Figure 4.8 : Affinité électronique des clusters Si_n , VSi_n , NbSi_n et TaSi_n en fonction de la taille du cluster
- Figure 4.8 Dureté chimique des clusters Si_n , VSi_n , NbSi_n et TaSi_n en fonction de la taille du cluster
- Figure 4.9 Moment magnétique total des clusters Si_n , VSi_n , NbSi_n et TaSi_n en fonction de la taille du cluster

Introduction

Générale

Introduction générale

Ces dernières années, le développement fulgurant des technologies de dépôt et de caractérisation, les nanomatériaux ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales qui ont ouvert la voie à l'étude de la matière à l'échelle atomique. Aujourd'hui, les nanomatériaux ont montré un grand intérêt scientifique et technologique dans la recherche mondiale. Cet intérêt est dû d'une part aux nombreuses applications de tels matériaux en nanotechnologie, et d'autre part au fait que les propriétés physiques de ces systèmes à petite échelle sont complètement différentes de celles des matériaux solides. Une bonne compréhension de la structure électronique est un facteur important pour comprendre les propriétés physiques uniques de ces nanomatériaux. L'évolution des propriétés physiques de ces nanostructures qui constituent le système intermédiaire entre les atomes et les solides est l'une des directions de recherche les plus convoitées aujourd'hui pour comprendre l'évolution des propriétés des matériaux et fabriquer des nanomatériaux aux propriétés spécifiques pour une utilisation possible et applicable en nanotechnologies. Une bonne compréhension des propriétés physiques des nanomatériaux est essentielle pour la fabrication de dispositifs électroniques de nouvelle génération et la découverte de matériaux émergents dotés de nouvelles caractéristiques.

D'un point de vue théorique, le calcul des propriétés électroniques des matériaux cristallins, revient à résoudre le problème des électrons et des noyaux qui ont un grand nombre d'interactions. En pratique, la recherche sur ces caractéristiques se fait par l'expérimentation ou la théorie. Parmi les différentes méthodes de calcul utilisant la mécanique quantique et la physique des solides se trouve le calcul ab-initio. Dans notre travail, tous les calculs sont dans le cadre de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant les pseudo-potentiels intégrés dans le code SIESTA.

Dans ce travail que nous avons réalisé, qui a comme objectif d'étudier les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des clusters du silicium pure et dopés par des métaux de transition (Le Vanadium, Le Niobium, Le Tantale) de taille allant de 2 jusqu'à 12 atomes afin d'obtenir les propriétés de ces clusters

Ce mémoire est composé de quatre chapitres, plus une introduction générale et une conclusion. Le premier chapitre sera consacré au cadre théorique du traitement quantique conduisant à la résolution de différentes approximations de l'équation de Schrödinger, impliquant le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT) et les principes de la méthode ab initio. Dans les chapitres suivants, nous décrirons les codes SIESTA utilisés dans notre travail. Le troisième chapitre est la description des propriétés physiques et chimiques des matériaux étudiés. Dans le dernier chapitre, nous publierons les résultats et les interprétations qui déterminent la structure du cluster et les propriétés électroniques.

*Chapitre I:
La théorie de la
fonctionnelle de
densité et les
pseudo-potentiels*

Introduction

L'étude des propriétés microscopiques des systèmes physiques nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est un ensemble d'équations de base de la mécanique quantique pour le mouvement des électrons et des atomes. Elle existe sous forme d'équations d'onde. Le but est d'utiliser certaines méthodes du calcul numérique (approximation), qui simplifier la résolution du système avec N-corps en interaction. Tel qu'il apparait en physique du solide qui est les fondements théorique de la méthode ab-initio. Ce dernier décrit toutes les forces agissantes dans un système comme résultantes des interactions coulombiennes entre charges ponctuelles, noyaux et électrons. D'autre part, les méthodes basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) sont plus utilisées pas les physiciens et constituent un outil puissant pour prédire les propriétés électroniques, structurales, magnétiques et optiques. Elle est basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Le principe est que la densité électronique remplace la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, permettent ainsi d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique qui régit une grande partie des interactions entre atomes.

Les progrès considérables des dix dernières années font dans le domaine de la théorie des implémentations de cette théorie et le développement des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable.

1.1 Équation de Schrödinger

Au début du 20^{ème}, Les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne peuvent pas décrire avec précision le comportement de très petites particules, telles que les électrons, les noyaux et les molécules. En fait, leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précédées de l'équation de Schrödinger [1]. Les propriétés observables de tous ces systèmes peuvent en principe être déterminées par leurs fonctions d'onde. Elle s'écrit sous forme :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

- E : l'énergie électronique.
- Ψ : fonction d'onde du système.
- H : Le Hamiltonien du système (N noyaux et N électron) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_i \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (1.2)$$

- T_e : énergie cinétique des électrons.
- T_N : énergie cinétique des noyaux.
- V_{ee} : potentiel d'interaction électron-électron.
- V_{eN} : potentiel d'interaction électron-noyau.
- V_{NN} : potentiel d'interaction noyau-noyau
- Les deux premiers termes de l'équation précédente, représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes

représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau respectivement.

- m_i : la masse de l'électron i r_i : rayon d'électron
- M_α : la masse de noyau α r_α : rayon du noyau Z_α : numéro atomique du noyau

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous forme suivant :

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_i \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right] \psi = E\psi \quad (1.3)$$

Le potentiel U_{ee} varie selon la loi $(1/r_{ij})$, et la solution analytique est très compliquée. Ce n'est même pas possible, ce qui signifie que les coordonnées des différents électrons ne sont pas Indivisible, ce problème est appelé "problème à N corps". Pas de solution analytique. Pour cela, plusieurs chercheurs ont proposé plusieurs méthodes afin de résoudre ce problème et réduire le nombre de degrés de liberté.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

On dit que cette approximation adiabatique introduite en 1927 (vibration du réseau sont négligeable) ou approximation BOA (Approximation Born-Oppenheimer) [2], permet de négliger l'énergie cinétique du noyau alors l'équation de Schrödinger contiennent un ensemble de noyaux figé dans une position fixe. Cette approximation est raisonnable car la différence significative entre la masse de l'électron et la masse du noyau (le rapport de masse est de 1836) par conséquent la vitesse des électrons est plus grande que celle des noyaux atomiques alors la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées électroniques \vec{r} et par métriquement \vec{R} . donc l'Hamiltonien est sous forme :

$$H_e = T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$$

On peut également écrire l'équation du Schrödinger relative aux électrons :

$$H'\psi' = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi' = E'\psi' \quad (1.4)$$

- E' : l'énergie électronique avec l'approximation du Born Oppenheimer
- Ψ' : fonction d'onde du système avec l'approximation du Born Oppenheimer
- H' : Le Hamiltonien du système avec l'approximation du Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais reste encore insuffisante à cause de l'existence du terme d'interaction électron – électron et du nombre important d'électrons.

1.3 Approximation de Hartree

Selon Hartree, cette approximation simplifie le problème d'interaction N-corps au problème d'un seul électron indépendant interagissant avec le reste. L'électron et le noyau d'un milieu décrit par le produit de toutes les fonctions à un électron. Si nous ignorons les interactions électron-électron, l'hamiltonien s'écrira comme la somme des termes électron unique. Hartree a développé des méthodes incluant la modélisation interaction coulombienne du potentiel effectif V_H , agissant sur chaque électron et reflètent l'effet moyen et la fonction de tous les autres électrons. L'onde sera le produit de la fonction d'onde mono-électronique [3].

$$\psi(\vec{r}_1 \dots \dots \dots \vec{r}_n) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.5)$$

L'équation de Schrödinger est composée de l'opérateur de l'énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau V_{eN} et électron-électron dit de Hartree V_H .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eN} + V_H\right] \phi(r) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (1.6)$$

- Avec :

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr$$

Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde mono-électroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r)$$

L'hamiltonien initial n'est qu'une approximation du champ moyen et des électrons non considérée comme des fermions, la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Cette méthode ignore le fait que les électrons sont des particules identiques, indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli, fonction l'onde doit être antisymétrique pour la disposition des deux électrons.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [4] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme important. Le terme d'échange dû à la forme antisymétrique alors il proposa une nouvelle approximation en gardant l'Hamiltonien inchangé mais avec une fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques ; en tenant compte de la nature des électrons et du principe de Pauli, faut d'être antisymétrique (les électrons étant des fermions), la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono électronique :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(n) \\ \vdots & & & & & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

- Avec :

$$\frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \text{ Est le facteur de normalisation}$$

Définie sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous cette forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_i \right] \phi(\mathbf{r}) + V_{\text{ex}} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.8)$$

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i [3]. Cette approximation tient compte de l'interaction d'échange mais incapable de décrire l'énergie d'échange-corrélation, ce qui présente l'échec majeur de cette théorie.

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Cette théorie est un outil mathématique, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly-électroniques corrélés, en général et des solides cristallins en particulier. La DFT [5] [6] a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste à remplacer le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système en exprimant son énergie en fonction de sa densité. Elle est basée sur les deux théorèmes suivants :

Théorème 1 :

Le potentiel externe est uniquement déterminé, à un constant près par la densité des particules dans l'état fondamental [7].

L'énergie totale E d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E[V_{ext}(r)] = E(\rho)$$

Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(r)$. La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental. [8] [9]

$$E(\rho_0) = E_{min}(\rho)$$

- Avec : $E(\rho)$: l'énergie de l'état fondamental.

$E(\rho_0)$ est l'énergie de l'état fondamental

Le principe développé dans cette méthode consiste à utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree Fock. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberget-Kohn :

Dans le cas d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel externe V_{ext} ce même potentiel est déterminé (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental ρ

$$E = E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (1.9)$$

Avec

- T_e : l'énergie cinétique d'électron
- V_{ee} : potentiel d'interaction électron-électron
- V_{ext} : potentiel extérieur

La densité électronique de l'état fondamental est la seule fonction requise obtenir toutes les propriétés électroniques du système en interaction avec le potentiel V_{ext} externe (r). Par conséquent, nous pouvons définir la fonction générale de densité électronique F_{HK} (ρ), dans ce cas l'énergie électronique est :

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = F_{\text{HK}}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr^3 \quad (1.10)$$

Deuxième théorème de Hohenberert-Kohn :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons pour un V_{ext} donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $\rho(r)$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte [10].

$$\left. \frac{dE(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho = \rho_0} = 0$$

Alors
$$E[\rho(r)] = V_{\text{Ne}}[\rho(r)] + T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.11)$$

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

1.5.2 Équation de Kohn Sham

La seule solution pour la densité de l'état fondamental est de trouver la façon de la calculer. En 1965, Kohn et Sham [Kohn-Sham-1965] ont réussi ce calcul, leur idée est de remplacer le système de particules réel (en Interaction), par un système équivalent à particules indépendantes, à condition que l'état fondamental des deux systèmes a la même densité, après le système du sortie sera remplacée par un système fictif, des particules indépendantes immergées dans un potentiel, on obtient la densité associée. La densité de Kohn Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'onde des particules libres décrites par le système, telles que comme suit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho)$$

La densité de Kohn et Sham s'écrit :

$$\rho^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N (\rho_i(\mathbf{r}))^2$$

Avec

- T_{KS} : L'énergie cinétique
- $E_H(\rho)$: l'énergie e Hartree tel que :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

- E_{xc} : C'est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange et corrélation.

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (1.12)$$

Correspondant aux équations de Kohn et Sham, les fonctionnelles d'échange et en plus du calcul auto-cohérent de la corrélation, la différence d'énergie doit également être considérée dynamique entre système virtuel non interactif et système réel. Déterminer la fonctionnelle avec précision équivaut à trouver la solution exacte le problème a N objets, ce qui est une tâche impossible et une approximation jusqu'à présent forcez-vous à l'approcher.

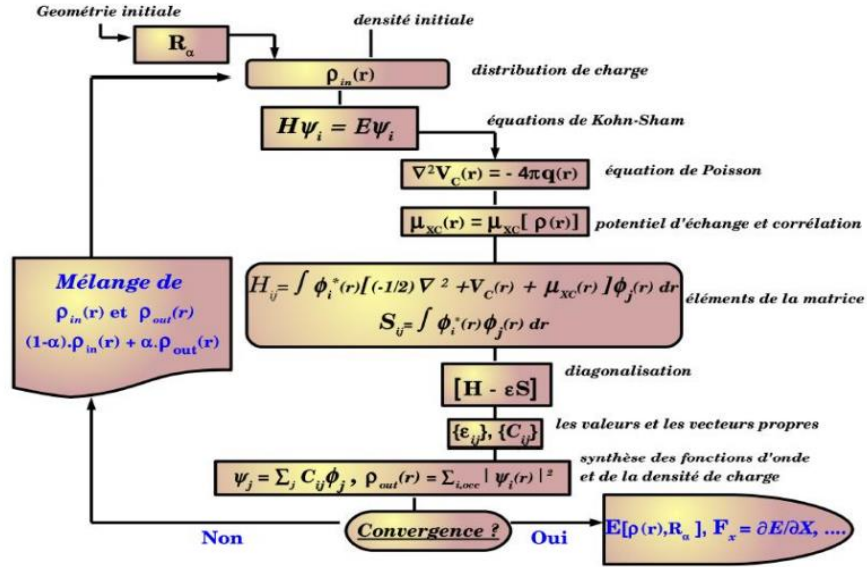


Figure 1.1: Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes.

1.6 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'effet d'échange provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale par rapport à l'échange de coordonnées électroniques. Cela correspond au principe de Pauli, c'est-à-dire que la probabilité que deux électrons de même spin se trouvent au même endroit est nulle. L'exclusion de Pauli et la corrélation entre les électrons jouent un rôle dans la prévention de l'existence d'électrons de spin σ ($\sigma = \mp \frac{1}{2}$) dans la même région spatiale à travers l'échange XC de trous liés.

Probabilité d'occupation spatiale : $\rho(r_2^\sigma, r_1^\sigma) = \rho(r_{2/1})$ de l'espace ; signifie que la probabilité de trouver l'électron représenté par l'indice 2 de spin σ' dans r_2 est en fait affectée par la probabilité de trouver l'électron d'indice 1 de spin σ dans r_1 , car il existe un gaz d'électrons indépendant si on développe $\rho(r_{2/1})$ nous obtenons une matrice de densité à deux corps impliquant deux centres intégraux

$$\rho(r_{2/1}) = \rho(r_1) \cdot [\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou}] = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) \cdot \rho_{xc}^{trou} \quad (1.13)$$

Cet effet est indépendant de la charge de l'électron par la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie de déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation représente la corrélation entre les mouvements électroniques provoqués par la répulsion inter électronique coulombienne, avec $\frac{1}{r-r'}$, qui correspond essentiellement à l'effet de corrélation des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron, mais il est indépendant du spin. La théorie de Hartree-Fock ignore cet effet, et la fonction d'échange pertinente peut obéir à l'approximation de l'ordre local ou proche de la densité, ce qui signifie que l'énergie E_{xc} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[(\rho, r)] d^3r \quad (1.14)$$

1.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La validité de cette approximation est apparue dans les années 1970 avec Les travaux de Zunger et Freeman [11].

L'approximation de la densité locale (LDA) considère un gaz d'électrons inhomogène (réel) Être localement homogène, cela revient à ignorer l'impact des changements densité. En d'autres termes, l'énergie de corrélation d'échange ne dépend que de la valeur locale $\rho(r)$. Supposons donc que le solide puisse être traité comme un gaz localement électrons uniformes sur un petit volume, la densité est une fonction le changement est très lent. Ensuite, nous intégrons toutes ces énergies liées aux échange-corrélation de tous ces volumes sur le volume total, et on obtient alors une approximation de E_{xc} totale. Cela se traduit mathématiquement de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho (r)] = \int \rho (r) \varepsilon_{XC}^{hom} [\rho (r)] dr^3 \quad (1.13)$$

Avec

- E_{xc} peut être décrite comme une somme des deux termes suivants :
 $E_{XC} = E_X + E_C$
- ε_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $[\rho(r)]$.
- E_X est Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac, est connu exactement [Dans le cas de gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal [12])]. Donc, le terme échange est connue analytiquement [13] et calculer par P.A.M.Dirac [14]. Or que la partie corrélation a été évaluée par simulation Monte-Carlo [15], il existe plusieurs modèles de para métrisation, pour l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} d'un gaz homogène d'électrons, qui mène à des résultats très similaire, comme par exemple celles de Ceperley-Alder [16], Perdew-Wang [17]... etc. la partie d'échange est donnée par :

$$E_X^{LDA} = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho (r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.14)$$

Succès et limites de la LDA :

La LDA est une bonne approximation :

- Elle permet de décrire avec précision les différentes propriétés, mécaniques comme la constante de compressibilité et les constantes élastiques, et encore d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable et aussi l'énergie de liaison
- La LDA sous-estime en général les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion. • Le principal désavantage de la LDA est le traitement des Systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.
- Les principales limites de LDA a une mauvaise description des liaisons hydrogènes, et les bandes interdites dans les semi-conducteurs sont toujours largement sous évaluées.

- L'approximation locale de la densité donne des résultats équivalents à un calcul Hartree-Fock, pour un temps de calcul beaucoup moins grand. C'est l'un des grands succès de la DFT de ces vingt dernières années.
- L'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement lié

1.6.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Le système réel n'étant pas homogène, la LDA a tout de même des limites importantes, c'est une approximation locale. Il faut donc essayer de trouver un moyen d'avoir une approximation pour prendre en compte au moins localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Cependant l'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance, la LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel se révèle être la base de l'approximation GGA.

L'approximation GGA apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la densité $[\rho(r)]$ alors que dans l'approximation GGA, l'énergie s'exprime en fonction de la densité électronique et de son gradient [18] [19].

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r) \nabla_{\rho(r)}] dr^3 \quad (1.14)$$

Avec

- $f_{xc}[\rho(r) \nabla_{\rho(r)}]$: La fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient

Il existe de nombreuses para-métrisations de la fonction f_{xc} en GGA. La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

Les avantages de la GGA :

- Favorise les inhomogénéités.
- Améliore la description des systèmes faiblement liés.
- Améliore la stabilité relative entre phase.
- Paramètre de mailles surestimés (jusqu'à 3%), longueurs de la liaison 1% plus grande.
- Permis d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion et les modules de compressibilité.
- Améliore l'énergie de gap par rapport à la LDA.

1.7 La méthode du pseudo-potentiel

Le but de cette approche est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. On va simplifier avec l'approximation de Born Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. La solution possible pour simplifier le problème est d'essayer d'utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal, de manière à considérer deux groupes d'électrons : les électrons de cœur (chimiquement inertes) et les électrons de valence qui sont des agents principaux des réactions chimiques. De cette séparation, on adopte le schéma suivant :

Chaque noyau et ses électrons de cœur forment le potentiel effectif, agissant sur les électrons de valence. On peut donc dire que le pseudo-potentiel comprend toutes les interactions existantes entre ce noyau et les électrons de valence ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence [20].

Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre du fait qu'on réduit le nombre des électrons de notre système à traiter. Cela permet aussi (et notamment) de s'affranchir des résultats les plus localisés qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. Cette solution a été pour la première fois suggérée par Fermi en 1934. Hellmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme [21]:

$$U^{HELL}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2,74}{r} e^{-1,16r} \quad (1.15)$$

L'évolution des pseudo-potentiels à partir des années cinquante (1950) est basée sur les travaux de Phillips et Kleinman. Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudo-potentiels, nous allons étudier le pseudo-potentiel de Phillips et Kleinmann [22] qui fait partie de la classe des potentiels empiriques.

1.7.1 Le pseudo-potentiel ab initio (à norme conservée)

Les Pseudo-potentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

1. Egalité des valeurs propres pseudo (ps) et réelle (AE) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{ps}$$

2. Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au delà du rayon de coupure r_c .

$$R_{n,l}^{AE} = R_{n,l}^{ps} \quad \text{pour } r > r_c$$

3. Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds.
4. La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.16)$$

1.8 La méthode LCAO (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques)

C'est un moyen d'exprimer l'orbitale moléculaire MO sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques individuelles de la molécule.

$$\psi_{\text{moléculaire}} = \sum_{k=1}^n \psi_k C_k \psi_k \quad (1.17)$$

Avec

- K : représente le nombre d'orbitales atomiques contenues dans chaque orbitale moléculaire
-

Nous utilisons le principe de variation pour trouver la valeur du coefficient C_k . ce principe montre que avec la valeur attendue $\langle E(\rho) \rangle$ de l'hamiltonien H on peut calculer n'importe quelle fonction ρ :

$$E(\rho) = \frac{\int \rho' H \rho dr}{\int \rho' \rho dr} \quad (1.18)$$

Cette valeur doit se trouve au-dessus de l'énergie vraie de l'état fondamentale

1.8.1 Les méthodes de relaxation

est basée sur des champs de force empiriques. C'est une méthode non quantique. Il est vrai que le système électronique n'est pas explicitement pris en compte, mais l'impact est pris en compte indirectement. Les atomes sont assimilés à des boules reliées par des tiges ou des ressorts, et la déformation structurelle provoque des changements dans l'énergie potentielle du système [23].

La méthode de relaxation permet de d'étudier le mouvement et l'évolution de la configuration spatiale des systèmes moléculaires. En pratique, il peut être exploité en résolvant les équations classiques du mouvement de Newton

$$\vec{F} = m \vec{a}$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par la forme suivante :

$$E_C = \sum_1^n \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1.19)$$

Le mouvement des atomes est inhérent à tout système chimique par suite des vibrations atomiques dépendant de la température. Au niveau moléculaire, cet effet se traduit par une compression/extension des liaisons ou par la variation des angles de liaison ou de torsion, alors l'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = \frac{K}{2} T (3N - N_C) \quad (1.20)$$

Avec

- K : la constante de Boltzmann
- N_C : le nombre de contrainte
- $(3N - N_C)$: le nombre de degrés de liberté

1.8.2 Les différentes méthodes de relaxation

a) La méthode de plus grande pente (steepest descent) :

La première procédure de minimisation pouvant effectuer une optimisation géométrique est due à Wiberg [24] et après avoir calculé l'énergie correspondant à la géométrie initiale, en utilisant la méthode de la pente maximale (Steepest descent), on déplace chacun séparément selon ses trois coordonnées cartésiennes. Les coordonnées et l'énergie sont recalculées après chaque déplacement.

Cela équivaut à calculer uniquement la dérivée première. Ensuite, déplacez tous les atomes qu'il contient sur une distance qui dépend de $(\frac{dE}{dr_i})$, et ainsi de suite. Par conséquent, l'algorithme suivra la direction imposée par la force interatomique dominante.

b) Méthode du gradient conjugué

Cette méthode est basée sur le même principe que la méthode de la plus grande pente, et les étapes précédentes sont également considérées. Afin de déterminer plus précisément la direction et le pas, pour la surface d'énergie secondaire, fonction de $3N$ variables, la méthode converge vers $3N$ pas [25] .

Il conserve une bonne efficacité, mais est plus coûteux en temps de calcul par rapport au précédent. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter les comportements oscillants autour du minimum et d'accélérer la convergence. Il s'avère que l'efficacité est faible ou que le même est indisponible (pas de convergence)) Pour les structures avec un grand nombre de mauvais contacts

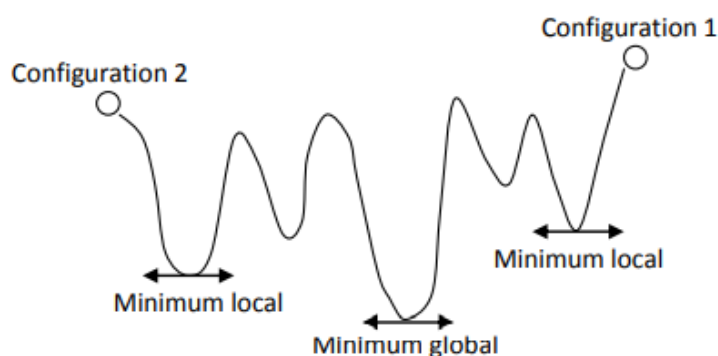


Figure 1.2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie

c) La méthode de Newton Raphson

La seconde approximation de la fonction F obtenue en utilisant le développement en série de Taylor [26] peut encore améliorer la convergence.

La méthode consiste à trouver le développement minimum de second ordre de la fonction F à chaque étape. Cette méthode dite "Newton-Raphson" utilise une dérivée seconde. Maintenant, nous préférons utiliser cette technique d'optimisation, qui évalue la dérive secondaire de l'énergie moléculaire liée aux paramètres géométriques, elle converge donc plus rapidement.

Bref, l'optimisation complète selon la méthode de Newton-Raphon nécessite le calcul de la matrice complète de la dérivée seconde. Ces éléments $3N * 3N$ sont pour une molécule de N atomes. $3N$ dimensions correspondant aux trois degrés de mouvement de chaque atome

Cependant, l'optimisation géométrique ne nécessite que $3N-6$ degrés de liberté, car trois translations et trois rotations ne s'accompagnent pas de changements d'énergie, puis la constante de force est manipulée sous la forme d'une matrice de dérivée seconde.

Chapitre II:
Description du
code de calcul
SIESTA

Introduction

Diverses méthodes ont été appliquées pour déterminer les propriétés physiques et chimiques des matériaux. D'après les recherches qui ont été menées, il est clair que la méthode de caractérisation a une influence sur les propriétés physiques telles que la structure cristalline, les longueurs de liaison interatomiques et les moments magnétiques. Le calcul ab initio fournit une méthode intéressante pour déterminer les différentes propriétés physiques des matériaux.

L'importance fondamentale de ces calculs est que le résultat obtenu est comparable à la plupart des résultats expérimentaux. Basé sur cette technique du calcul, plusieurs codes ont été mis en place pour établir des moyens de calcul sophistiqués, précis et faciles à utiliser.

En pratique, pour savoir l'origine de structures cristallines des matériaux et les propriétés physiques microscopiques des matériaux. Il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques. Ainsi, ces simulations permettent de décrire les propriétés physiques et chimiques à l'échelle macroscopique. De nombreux codes permettent de faire ces calculs parmi les plus connues on cite le code SIESTA

2.1 Définition du code de SIESTA

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un code (programme) développé par Soler et al, en 2002 C'est un ensemble de programmes informatiques écrits en deux langage ; Le C+ et le gfortran. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physique et chimique des matériaux, il effectue des calculs de structures électroniques et des simulations de dynamique moléculaire ab-initio des molécules et des solides, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Il utilise des pseudopotentiels à normes conservée et une base constituée d'orbitales atomique numérisées. Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange-corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel

2.2 Caractéristiques du code SIESTA

Les principales caractéristiques du code SIESTA sont :

- Ce code permet d'exécuter des calculs de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire dans les solides et molécules.
- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur l'espace réel afin de permettre le calcul des potentiels de Hartree et l'échange-corrélation et leur élément de matrice.

- Les électrons de cœur sont remplacés avec des pseudos potentiels à norme conservé dans la forme non locale de (Kleinman-Bylander)
- Il a une possibilité de compilation et d'exécution des calculs de manière périodique et en parallèle
- Ce programme est écrit par le fortran 90 et a une mémoire assignée dynamiquement.
- Le programme est installé avec le système Ubuntu qui aide les scientifiques et les chercheurs avec sa facilité d'utilisation et les nouvelles versions qui permettent une amélioration continue de ce système.
- Il n'est pas nécessaire de recompiler le programme lorsque la taille du problème change.
- Ce programme utilise la dynamique moléculaire ab initio, et l'optimisation des structures des agrégats et la détermination de leurs propriétés structurales et électroniques.

2.3 L'utilisation de ce programme

Ce programme nous permet de conclure aux résultats suivants :

- Les énergies totales et partielles.
- Les forces atomiques.
- Les tenseurs de contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- Les populations des bandes et des orbitales dans les atomes (Mulliken).
- La densité des électrons.
- La relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables.
- La dynamique moléculaire à température constante.
- La dynamique des cellules variables (Parrinello-Rahman). –
- Les calculs de spins polarisés (colinéaires ou non).
- Les densités d'état local et sa projection orbitale.
- la structure de bandes.
- l'analyse des populations électroniques (par sites, par orbitales, etc.)

2.4 Exécution du code SIESTA

Le code SIESTA contient des exemples d'application, parmi ces exemples on trouve un nombre de fichiers typiques d'extension flexible data format. fdf. Pour créer un fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation, on utilise ce type de fichier. Fdf qui présente une certaine base spéciale. Pour exécuter le code SEISTA une autre donnée est nécessaire c'est bien le pseudo potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension. Vps où. Psf. A la fin de l'exécution du programme SEISTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution, on peut citer comme exemple :

Fichier d'extension

- **Le fichier « out.fdf »** : contient toutes les informations du système utilisées et les étapes de calculs dès le début.
- **« espece.ion »** contient l'information complète de toutes les espèces atomiques présentes dans le système.
- **« systeme. XV »** contient les positions et les vitesses atomiques.
- **« systeme. STRUCT-OUT »** contient les vecteurs et les positions finales de la cellule dans le format cristallographique.
- **« systeme.DM »** contient la matrice densité qui permet de redémarrer le calcul.
- **« systeme.ANI »** comprend toutes les coordonnées des atomes lorsqu'ils se déplacent.
- **« systeme. Fa »** contient les forces atomiques. - « systeme.EIG » comprend les valeurs propres de l'Hamiltoniens de Kohn-Sham.
- **« systeme. Out »** c'est le fichier de sortie standard (contient tous les résultats).

Fichier de données d'entrées

Le fichier d'entrée standard comprend toutes les informations physiques nécessaires au système et aussi des paramètres obligatoires de simulations pour l'exécution du programme. Le format FDF est un format spécial avec lequel ce fichier est écrit et qui a été développé par Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format lit les données dans n'importe quel ordre. Pour construire un fichier FDF il faut prendre en considération les règles suivantes

- L'ensemble d'informations physiques (la syntaxe de FDF) est donné sous forme de valeurs précises et les valeurs par défaut ne sont pas indiquées dans le fichier d'entrée. - Les commentaires sont des textes suivis par le caractère #.
- Les valeurs logiques sont désignées par : T, true, true., yes, F, false, false., no, et un autre caractère qui est équivalent à true est le caractère blanc ou espace.
- Mettre les unités pour les valeurs réelles représentant les magnitudes physiques et l'inclusion d'une virgule décimale dans les nombres réels à une importance de les distinguer des nombres entiers.
- Les étiquettes fdf peuvent transmettre plusieurs informations à SIESTA dans le fichier d'entrée. Presque toutes ces étiquettes sont facultatives ; pour les étiquettes non disponibles le programme SIESTA assignera une par défaut si nécessaire.

Les étiquettes obligatoires

- **SystemLabel (chaîne)** : un seul mot qui se compose au maximum de 20 caractères sans espaces (les blancs). Il est utilisé pour donner des noms aux fichiers de sortie. Valeur par défaut : siesta.
- **NumberOfSpecies** : C'est un nombre entier d'espèces atomiques présentes dans la simulation avec leurs ensembles de base et pseudo-potentiels. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.
- **NumberOfAtoms** : c'est un nombre entier d'espèces atomiques (atomes) présentes dans la simulation. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.
- **ChemicalSpeciesLabel** : c'est un bloc de data qui spécifie les différentes espèces, il convoque un nombre pour identification. Dans le code SIESTA, les différents atomes sont reconnus par leurs numéros atomiques correspondants.
- **Atomic Mass** : C'est un bloc data qui nous permet d'introduire à chaque espèce chimique sa masse atomique. On suppose une masse normale correspondante au numéro atomique, si on ne trouve pas l'index des espèces dans le bloc. Si on n'a pas introduit ce dernier, le programme choisi pour chaque espèce une masse atomique naturelle. Toutes les espèces se caractérisent par une ligne, qui contient deux nombres (entier et réel), le premier indique le numéro d'espèce et le deuxième indique la masse atomique.
- **NetCharge** : est nombre réel qui caractérise la charge nette du système. L'énergie pour les systèmes chargés converge avec la taille de la cellule, mais lentement. Pour faciliter la convergence de l'énergie pour les molécules et les atomes avec la taille de la cellule, un terme correctif de Madelung est appliqué à cette énergie, mais seulement pour les cellules CS, CC et CFC. Pour les autres cellules et systèmes périodiques le programme nous avertit (le terme correctif ne s'applique pas)

2.5 Paramètres utilisées dans la relaxation avec conjugate gradient

Tous les calculs que nous avons réalisés sur les clusters Silicium purs (Si_{n+1}) et dopés ($n= 1$ à 12), sont effectués en utilisant le même programme SIESTA. Pour avoir plus de précisions dans nos calculs, nous avons utilisés la base double C pour les atomes Si et la base double C polarisée pour les atomes V, Nb et Ta. Cette dernière inclut des corrections relativistes, donnant ainsi une description plus précise du système et une bonne précision dans les calculs.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) de la fonctionnelle de la densité a été appliquée dans la DFT avec le terme d'échange et corrélation paramétrées par Perdew et Zinger [27], et Perdew, Burke et Ernserhof (PBE) [28]. Dans la relaxation structurale, en utilisant une méthode du gradient conjugué, et durant la simulation

dynamique, les forces de Hellmann-Feynman appliquées sur les atomes sont évaluées à chaque cycle d'optimisation, c'est-à-dire à chaque étape de dynamique moléculaire. Le critère de convergence est atteint lorsque le maximum des forces interatomiques est inférieur à 10^{-2} eV/Å. Nous avons aussi utilisé la GGA dans le calcul des énergies de liaisons pour chaque cluster, cette dernière donne plus de précisions que la LDA. La densité de charge a été calculée dans une grille de l'espace réel avec une énergie de coupure de 150 Ry. Afin d'éviter les interactions entre les clusters, notre système est modélisé par une grande super cellule cubique avec un paramètre de maille de $5,65 \times 7$ Å, incluant un sur-sommet d'espace entre les clusters voisins et les conditions aux limites périodiques sont imposées.

Dans le processus d'optimisation de la géométrie des clusters dopées, beaucoup de structures initiales unidimensionnelles, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) ont été prises en compte pour chaque taille. Nous avons d'abord relaxé différents isomères possibles des clusters neutres, puis les structures les plus stables ont été prises en compte dans la configuration des clusters chargés. Après la relaxation de ces derniers, nous avons fait une comparaison des différentes propriétés physiques des clusters neutres et chargés. Nous avons aussi testé plusieurs multiplicités de spin (les valeurs de spin total) pour chaque structure.

*Chapitre III:
Description des
propriétés
physico-chimiques
des matériaux
utilisées*

3.1 Définitions :

3.1.1 Cluster :

La première définition du terme cluster en chimie de coordination (le mot agrégat est aussi utilisé en français) semble avoir été proposée par Cotton au début des années 1960 [29].

Les clusters sont de petits agrégats d'atomes ou de molécules. Un cluster peut être décrit comme une combinaison de deux atomes, jusqu'à quelques milliers d'atomes reliés par deux liaisons directes (métal-métal, liaison covalente ou van der Waals). Ils peuvent être de n'importe quelle taille et provenir de n'importe quelle substance.

Jusqu'en 1960, peu de clusters étaient connus faute de moyens et de techniques de synthèse complexes. Ce n'est qu'après 1960, après les travaux expérimentaux de cristallographes comme DAHL [30], que la synthèse et les caractéristiques des amas ont été clarifiées. Les dix dernières années. Plusieurs. Des travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters grâce à leurs intérêts dans les champs d'application

On trouve deux objectifs principaux pour leurs études :

- Comprendre l'évolution des propriétés des matériaux du monde atomique, moléculaires, microscopique à celle du massif, matière condensée ou macroscopique.
- Explorer les nouvelles propriétés exposées par certaines tailles de grappes, et ainsi développer la possibilité de leurs applications.

Le terme nano-clusters réfère simplement un grands amas dont les dimensions sont mesurées en nanomètres [31].

Classification des clusters :

Classification à base de clustering est le même que celui de la classification supervisée, c'est-à-dire prédire la classe des nouvelles instances à partir d'un ensemble de données étiquetées

Classification selon la taille :

- Les très petits clusters (ou les microclusters)
- Les petits clusters
- Les grands clusters
- Les petites particules

Classification selon le type de liaison:

- Liaison covalente
- Liaison métallique

- Liaison ioniques
- Liaison de Van-Der-Waals

3.1.2 Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un cristal qui dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants. Du sort que il est isolant s'il est pur et au zéro absolu (à une température de zéro kelvin), et dont la conductivité électrique est due à l'agitation thermique, à des impuretés ou à différents types de défauts. la résistivité des semi-conducteurs typiques, à température ambiante varie de $10^{-3} \Omega$ à $10^9 \Omega.cm$. la théorie quantique des solides a lié ce caractère au états électronique du sort que un semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers, etc. On dit d'ailleurs que nous sommes à l'âge du silicium, le plus utilisé des semi-conducteurs.

3.1.3 Métaux de transitions

Les métaux de transition sont les 38 éléments dont les numéros atomiques sont : (21 à 30) et (39 à 48) et (72 à 80) Les métaux de transition ont une sous couche d'orbitale « d » partiellement occupée en électrons.

Les métaux de transition utilisent dans trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte [32] Leur particularité est leurs orbitales « d » leur confèrent des propriétés physiques particulières : couleur, magnétisme, conductivité [33].

En général, les éléments de transition ont une large application industrielle partout, dans l'industrie mécanique comme éléments structuraux (Fer, Aciers, fonte). Aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), de l'industrie des pigments (Fer – bleu de Prusse-, Titane, Zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène [34]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	nn	nn	nn							
*Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
*Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Figure 3.1 Les métaux de transitions dans un tableau périodique

3.2 Le Silicium

3.2.1 Description de Silicium

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. Ce métalloïde tétravalent appartient au groupe 14 du tableau périodique. C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 25,7 % de sa masse, mais il n'est comparativement présent qu'en relativement faible quantité dans la matière constituant le vivant. Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), d'origine biogénique (fabriqué par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires), on le trouve sous forme de silice amorphe (dans le sable), 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 xx^e 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 [35].



Figure 3.2 Silicium a état solide

3.2.2 Propriétés physico-chimiques de Silicium

Silicium assemble des propriétés métalliques et non métalliques. Il est classifié dans catégorie des (métalloïdes) :

Tableau 3.1 : les propriétés physiques et chimiques du silicium

<i>Classification</i>	<i>Semi-conducteur</i>
<i>Etat standard</i>	<i>Solide</i>
<i>Température de fusion (K)</i>	<i>1410 C°</i>
<i>Température d'ébullition(K)</i>	<i>2355 C°</i>
<i>Electronégativité Pauling</i>	<i>1,8</i>
<i>Configuration électronique</i>	<i>[Ne] 3S² 3p²</i>
<i>Conductivité électrique</i>	<i>2,52 .10⁻⁴ S.m⁻¹</i>
<i>Conductivité thermique</i>	<i>148 W m⁻¹.K⁻¹</i>
<i>Cristallisation Structure</i>	<i>Cubique</i>
<i>Rayon atomique van der wales</i>	<i>0,132 nm</i>
<i>Rayon ionique</i>	<i>0,271 (-4) nm 0,041 (+4)</i>
<i>Dureté</i>	<i>6,50</i>
<i>Couleur</i>	<i>gris foncé avec une teinte bleutée</i>
<i>Masse atomique relative</i>	<i>28,0855 Uam</i>
<i>Masse Volumique</i>	<i>2,33 g.cm⁻³</i>
<i>Volume molaire</i>	<i>12,06 .10⁻⁶ m³ Mol⁻¹</i>
<i>Bande interdite a 300K</i>	<i>1,12 ev</i>
<i>Energie de fusion</i>	<i>50,55 KJ.Mol⁻¹</i>
<i>Energie de Vaporisation</i>	<i>384,22 KJ.Mol⁻¹</i>

3.3 Le Vanadium

3.2.1 Description de Vanadium

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V et de numéro atomique 23. C'est un élément de transition du groupe Va de la classification périodique. Il a été découvert de façon certaine en 1830, dans un minerai de fer suédois, par Nils Gabriel Sefström. Le vanadium est le trente-deuxième élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Il est largement répandu dans la nature mais est très dispersé. Décelé dans les météorites et dans de nombreuses étoiles, dont le Soleil, il est présent en faibles quantités dans l'eau de mer et dans les êtres vivants, tant du règne végétal que du règne animal, ce qui montre son importance biologique.

Le vanadium est un élément important dans la vie courante soit à l'échelle massif ou nano, le vanadium est utile et omniprésent surtout dans l'industrie métallurgique. Ces propriétés physiques et chimiques et les caractéristiques magnétiques élargissent son champ d'application. Les Oxydes de Vanadium sont nombreux, car le Vanadium adopte plusieurs états d'oxydation [VV+3VV+4 VV+5] Le pentoxyde VV_{2O05} (ci-contre) est le plus connu. De couleur rouge orangé, sa structure peut adopter plusieurs formes dont une amorphe, de type polymère en fils ou en couche mince. Il est largement utilisé comme catalyseur sur support d'alumine pour l'oxydation du dioxyde en trioxyde de soufre dans la fabrication de l'acide sulfurique. [36]

Le Vanadium est un composant d'alliages très important. On l'ajoute aux aciers sous forme de Ferro-Vanadium pour donner des aciers spéciaux tels que les aciers inoxydables durs et résistants pour les couteaux ou les instruments chirurgicaux. Allié au fer et au chrome il donne les aciers chrome-vanadium très utilisés pour l'outillage. Enfin les alliages avec le Titane, par exemple le TAV6 (90 % de Titane, 6 % d'Aluminium et 4 % de Vanadium) [37], présentent le meilleur rapport robustesse/légèreté et sont essentiels en construction aéronautique ou spatiale (La NASA, baounig). Et certains moteurs de jet. Ces utilisations de haute technologie en font un métal moins coûteux et quasi stratégique, il est connu que dans les pays développés la Chine et la Russie. [38]

Tous les utilisateurs d'aciers contenant du vanadium, en particulier pour les aciers rapides et inox (industries mécaniques, construction, nucléaire, fabricants d'équipements quincaillerie, etc.) et certains superalliages (défense, turbines à gaz). Le vanadium contenu, en faible teneur, dans les aciers n'est pas récupéré. Par contre celui contenu dans les aciers rapides et les superalliages est récupéré et recyclé [39]

3.2.2 Propriétés physico-chimiques de Vanadium

On peut résumer quelques propriétés dans le tableau suivant [40] :

Tableau 3.2 différentes caractéristiques de Vanadium.

<i>Classification</i>	<i>Métaux de la transition</i>
<i>Etat standard</i>	<i>Solide</i>
<i>Température de fusion (K)</i>	<i>1910 C°</i>
<i>Température d'ébullition(K)</i>	<i>3407 C°</i>
<i>Electronégativité Pauling</i>	<i>1,63</i>
<i>Configuration électronique</i>	<i>[Ar] 3d³ 4s²</i>
<i>Conductivité électrique</i>	<i>4,89 .10⁶ S.m⁻¹</i>
<i>Conductivité thermique</i>	<i>30,7 W m⁻¹.K⁻¹</i>
<i>Cristallisation Structure</i>	<i>Cubique centré</i>
<i>Rayon atomique van der waals</i>	<i>171 pm</i>
<i>Rayon de covalence</i>	<i>153 pm</i>
<i>Dureté</i>	<i>7</i>
<i>Couleur</i>	<i>Blanc argenté</i>
<i>Masse atomique relative</i>	<i>50,9415 Uam</i>
<i>Masse Volumique (densité)</i>	<i>5,96 g.cm⁻³</i>
<i>Volume molaire</i>	<i>8,32.10⁻⁶ m³ Mol⁻¹</i>
<i>Energie de fusion</i>	<i>20,9 KJ.Mol⁻¹</i>
<i>Energie de Vaporisation</i>	<i>452 KJ.Mol⁻¹</i>

3.4 Le Niobium

3.4.1 Description de Niobium

Le niobium, est l'élément chimique de numéro atomique 41, de symbole Nb. C'est deuxième élément du groupe 5 et cinquième de la période 5 du bloc d appartient à la famille des métaux de transition .Il est un agent d'alliage qui donne des propriétés uniques aux matériaux auxquels il est ajouté. En effet, l'ajout de niobium à l'acier lui procure deux avantages indéniables, tant au niveau économique qu'environnemental, puisqu'il permet à la fois d'augmenter sa résistance et de l'alléger. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, on l'utilise notamment pour l'industrie automobile, aéronautique et pétrochimique et la construction de pipelines, de ponts ou divers travaux.

Le niobium a une histoire tourmentée. En 1801, Charles Hatchett (1765-1847) identifie ce métal dans son minerai la colombite et le nomme columbium. Huit ans plus tard, William Hyde Wollaston (1766-1828) déclare que le columbium est en fait le tantale, déjà connu. En 1846, le chimiste allemand Heinrich Rose (1795-1864) comprend que le minerai de tantale renferme les deux éléments. Il nomme le « nouvel » élément « niobium », d'après Niobe.

Le niobium appartient au groupe des cinq métaux réfractaires au sens où leur point de fusion est supérieur à celui du platine. Les quatre autres corps simples sont le tantale Ta, le tungstène W, le molybdène Mo et le rhénium Re.

Le niobium est produit par capture de neutrons, en partie dans le coeur des étoiles massives et lors de l'explosion en supernova en fin de vie de ces étoiles. Il est également produit lors de la fusion de deux étoiles à neutrons.



Figure 3.3 Niobium a l'etat solide

3.4.2 Propriétés physico-chimiques de Niobium

On peut résumer quelques propriétés dans le tableau [41]

Tableau 3.3 Propriétés physiques et chimiques de Niobium

<i>Classification</i>	<i>Métaux de la transition</i>
<i>Etat standard</i>	<i>Solide</i>
<i>Température de fusion (K)</i>	2477 C°
<i>Température d'ébullition(K)</i>	4744 C°
<i>Electronégativité Pauling</i>	1,6
<i>Configuration électronique</i>	$[Kr] 4d^4 5s^1$
<i>Conductivité électrique</i>	$6,93 \cdot 10^6 S.m^{-1}$
<i>Conductivité thermique</i>	$53,7 W m^{-1}.K^{-1}$
<i>Cristallisation Structure</i>	<i>Cubique centré</i>
<i>Rayon atomique van der waals</i>	198 pm
<i>Rayon de covalence</i>	164 pm
<i>Dureté</i>	6
<i>Couleur</i>	<i>Gris métallique</i>
<i>Masse atomique relative</i>	92,9063 U_{am}
<i>Masse Volumique (Densité)</i>	$8,57 g.cm^{-3}$
<i>Volume molaire</i>	$14,02 \cdot 10^{-6} m^3 Mol^{-1}$
<i>Energie de fusion</i>	$26,4 KJ.Mol^{-1}$
<i>Energie de Vaporisation</i>	$696,6 KJ.Mol^{-1}$

3.5 Le Tantale

3.5.1 Description de Tantale

Le tantale est l'élément chimique de numéro atomique 73, de symbole Ta. Le corps simple tantale est un métal de transition, il est utilisé pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'implants car il ne réagit pas avec les fluides corporels. Il est connu en électronique entrant dans la composition de condensateurs dits « gouttes », à cause de leur forme, ou « tantale » et qui ont la capacité la plus importante par unité de volume.

La proportion de tantale est estimée à environ 1 ou 2 ppm (1 ou 2 partie par million) de la masse de la croûte terrestre [42]. Il se trouve principalement dans les filons hydrothermaux qui sont des zones où les éléments présents dans l'eau peuvent se minéraliser en rencontrant une source importante de chaleur, comme une poche de magma. Ces endroits sont plus facilement présents dans des endroits géologiquement instables, proche de faille tectonique et de région volcanique.



Figure 3.4 Tantale à l'état solide

3.5.2 Propriétés physico-chimiques de Tantale

On peut résumer quelques propriétés dans le tableau [43].

Tableau 3.4 propriétés physiques et chimiques de Tantale

<i>Classification</i>	<i>Métaux de la transition</i>
<i>Etat standard</i>	<i>Solide</i>
<i>Température de fusion (K)</i>	<i>3017 C°</i>
<i>Température d'ébullition(K)</i>	<i>5458 C°</i>
<i>Electronégativité Pauling</i>	<i>1,5</i>
<i>Configuration électronique</i>	<i>[Xe] 4f¹⁴ 5d³6s²</i>
<i>Conductivité électrique</i>	<i>7,61 .10⁶ S.m⁻¹</i>
<i>Conductivité thermique</i>	<i>57,5 W m⁻¹.K⁻¹</i>
<i>Cristallisation Structure</i>	<i>Cubique centré</i>
<i>Rayon atomique van der waals</i>	<i>200 pm</i>
<i>Rayon de covalence</i>	<i>170 pm</i>
<i>Dureté</i>	<i>6,5</i>
<i>Couleur</i>	<i>Bleu gris</i>
<i>Masse atomique relative</i>	<i>180,947 Uam</i>
<i>Masse Volumique (Densité)</i>	<i>16,4 g.cm⁻³</i>
<i>Volume molaire</i>	<i>10,85 .10⁻⁶ m³ Mol⁻¹</i>
<i>Energie de fusion</i>	<i>743 KJ. Mol⁻¹</i>
<i>Energie de Vaporisation</i>	<i>753 KJ. Mol⁻¹</i>

Chapitre IV :
Description des
propriétés
physiques de
clusters de Silicium
pures et dopés de
taille allant de 2 à
12 atomes

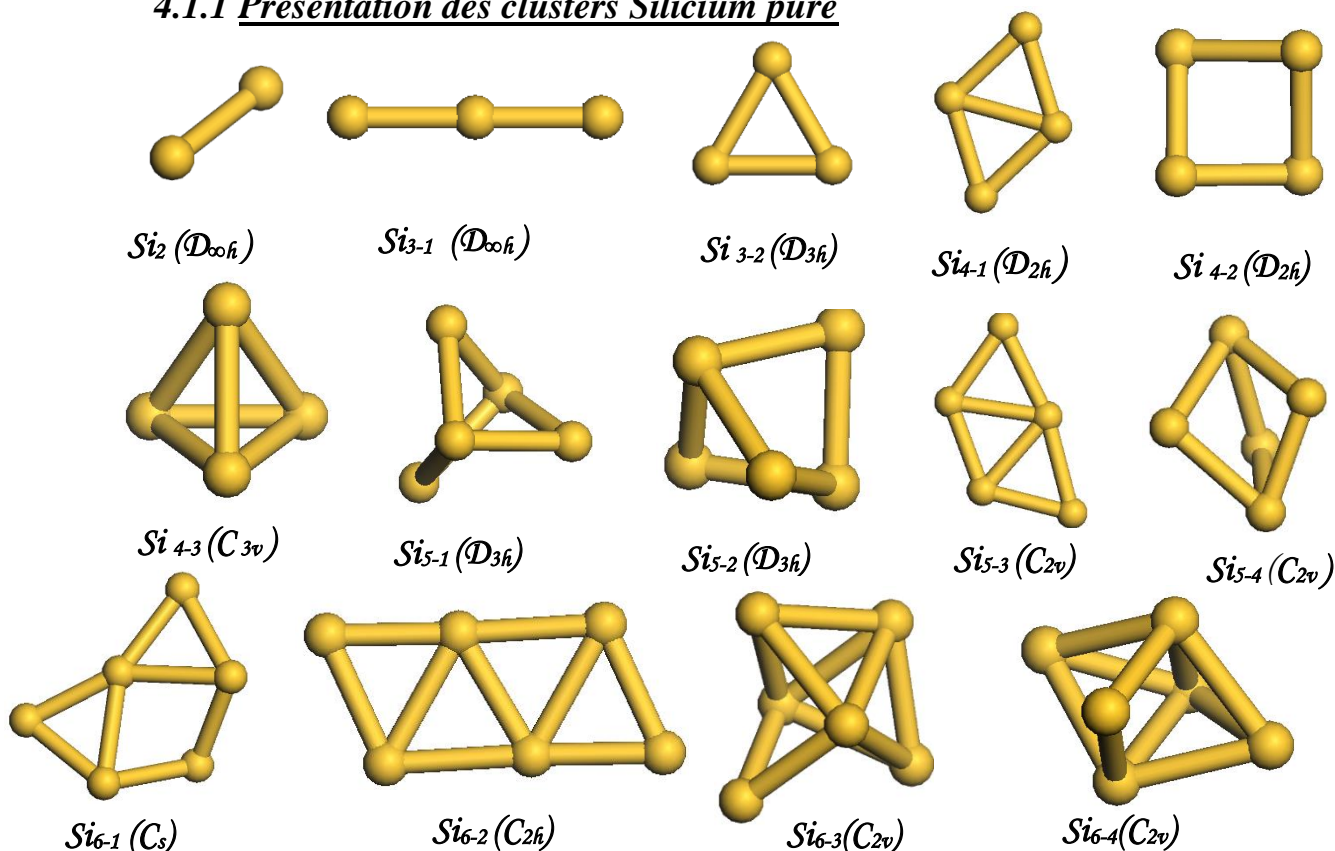
Introduction

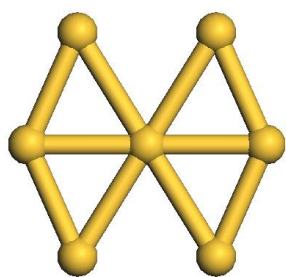
L'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters est devenue un axe de recherche très intéressant. Certains chercheurs se sont consacrés à révéler les différentes caractéristiques de plusieurs applications techniques récentes pouvant être utilisées dans divers domaines. Ce sont ces dimensions qui produisent en grande partie les différentes Pour les matériaux solides, c'est un domaine de recherche intéressant pour comprendre les effets de taille dans les systèmes de dimension finie. A cet effet, de nombreux travaux techniques, expérimentaux et théoriques sont consacrés à l'étude des propriétés physiques et chimiques des amas, en partant généralement de l'analyse de leurs caractéristiques de structure géométrique, afin de comprendre leur organisation à l'échelle atomique et la forme des amas. , et leurs positions atomiques Et la symétrie existe, les amas de silicium ont fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales pour ses applications industriel touchent différents domaines mais les structures géométriques et les propriétés physiques de ces petits systèmes incertaines

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés physiques et chimiques d'agrégats de silicium pur dopé au vanadium, niobium et tantale ($n = 1-12$) par substitution atomique. Dans la première section, nous présentons les résultats de calcul obtenus en utilisant le code de calcul ab initio SIESTA basé sur DFT en utilisant les pseudo-potentiels. Nous allons concentrer notre concentration principalement sur les structures les plus stables obtenues à travers les énergies de cohésions les plus basses obtenues pour chacune des tailles et des espèces étudiées.

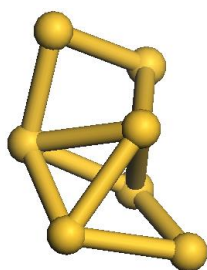
4.1 Propriétés structurales

4.1.1 Présentation des clusters Silicium pure

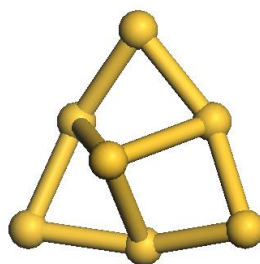




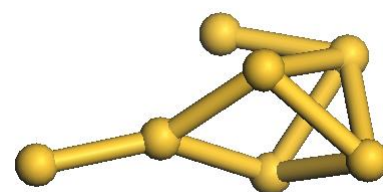
$Si_{7-1} (D_{2h})$



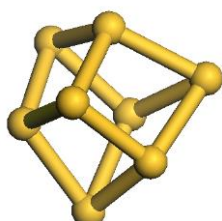
$Si_{7-2} (C_2)$



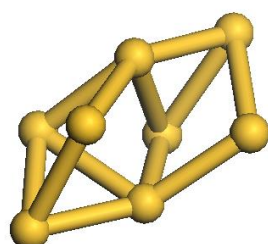
$Si_{7-3} (C_{3v})$



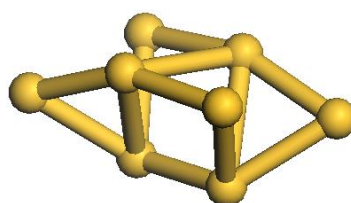
$Si_{7-4} (C_s)$



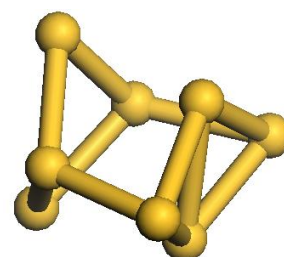
$Si_{8-1} (C_s)$



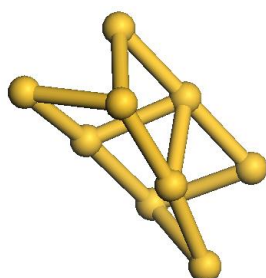
$Si_{8-2} (C_2)$



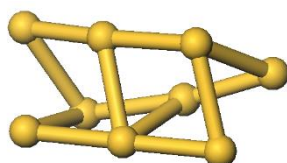
$Si_{8-3} (C_2)$



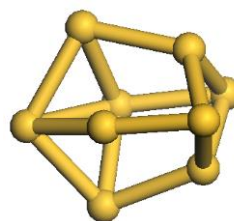
$Si_{8-4} (C_{2v})$



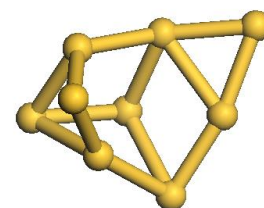
$Si_{9-1} (C_2)$



$Si_{9-2} (C_2)$



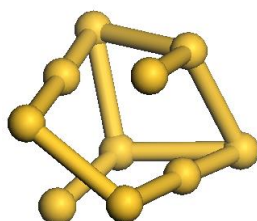
$Si_{9-3} (C_s)$



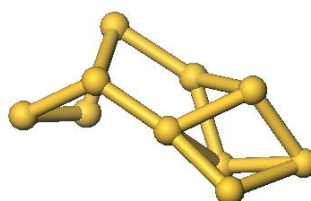
$Si_{9-4} (C_1)$



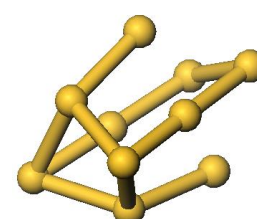
$Si_{10-1} (C_2)$



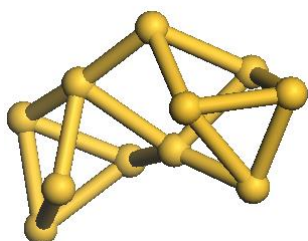
$Si_{10-2} (C_{2v})$



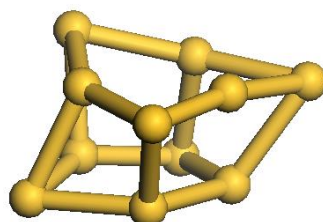
$Si_{10-3} (C_1)$



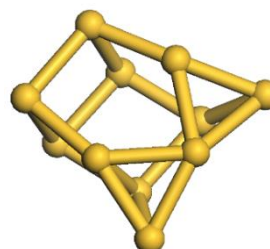
$Si_{10-4} (C_{2v})$



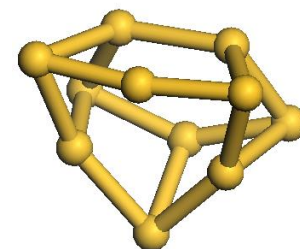
$Si_{11-1} (C_1)$



$Si_{11-2} (C_s)$



$Si_{11-3} (C_1)$



$Si_{11-4} (C_s)$

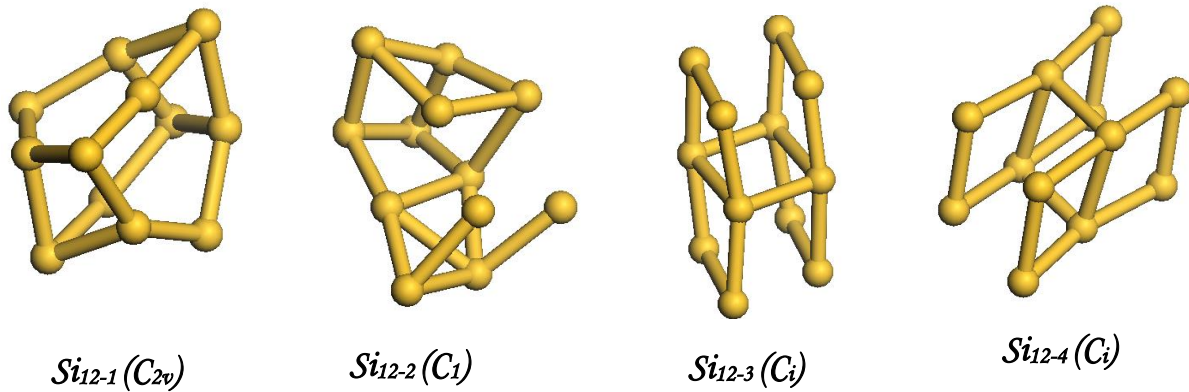


Figure 4.1. Les structures de plus basses énergies et leurs proches isomères des clusters du Silicium pure

4.1.2 Description des structures des clusters de Silicium pure

L'étude des caractéristiques du cluster est basée sur l'analyse structurale de sa structure géométrique. La structure de cluster et sa symétrie peuvent affecter de manière significative les propriétés physiques et chimiques. Dans ce qui suit, nous décrivons les structures les plus stables obtenues pour les clusters de silicium pur.

Comme on remarque sur la figure 4.1, les structures finales des clusters de silicium sont partagées en deux catégories, des structures à deux dimensions (2D, planaires) et des structures à trois dimensions (3D). Le dimer Si_2 de silicium possède une énergie de liaison par atome de 1.558 (eV) et possède une symétrie $D_{\infty h}$. Même résultat est observé pour le cas de Si_3 où la structure linéaire avec la symétrie $D_{\infty h}$ et une énergie de liaison par atome de 2.281 (eV) est obtenue comme meilleur isomère. Pour le cas du Si_4 , on obtient une structure sous forme d'un losange, avec une énergie de cohésion de 2.772(eV) et un gap de 1.094 (eV). Ce cluster appartient au groupe de symétrie D_{2h} . Une structure à base d'un parallélogramme distordu surmonté de d'un atome constituant ainsi une pyramide déformée à la base est obtenue pour l'isomère le plus stable du cluster Si_5 . Son énergie de liaison par atome est de 2.920 (eV) et il appartient au groupe de symétrie D_{3h} . Le cluster de Si_6 est formé de deux pyramides à base carré. Il a une énergie de liaison par atome de 3.044 (eV) et appartient au groupe de symétrie C_{2v} . La structure de cluster de Si_7 se compose de trois pyramides imbriquées à base triangulaires. Son énergie de liaison par atome est de 3.095 (eV) et son groupe de symétrie C_{3v} . Pour le cas du Si_8 , la structure est formée de deux pyramides à bases triangulaire et parallélogramme distordu d'une énergie de liaison de 3.102(eV) et une symétrie C_2 . Une structure à base carrée surmonté d'un parallélogramme distordu de symétrie C_5 et une énergie de liaison par atome est de 3.214 (eV) est obtenue pour la structure la plus stable du Si_9 . Le cluster de Si_{10} possède une structure de forme pseudo sphérique, tous les atomes sont situés sur la surface, chaque une possède trois liaisons avec les atomes voisins sachant que les distances interatomiques sont différentes. L'énergie de liaison correspondante est 3.191 eV et appartient au groupe de symétrie C_{2v} . La structure la plus stable du cluster Si_{11} possède une symétrie C_s . Les onze atomes qui la constituent forment une cage à plusieurs faces hexagonale et carrés distordues. Son énergie de liaison par atome est 3.266 eV. La configuration la plus stable pour le Si_{12} est une cage formée de deux faces hexagonales et deux autres faces parallélogramme distordues. Cette structure possède une symétrie C_{2v} et une énergie de liaison est de 3.244 eV/atome.

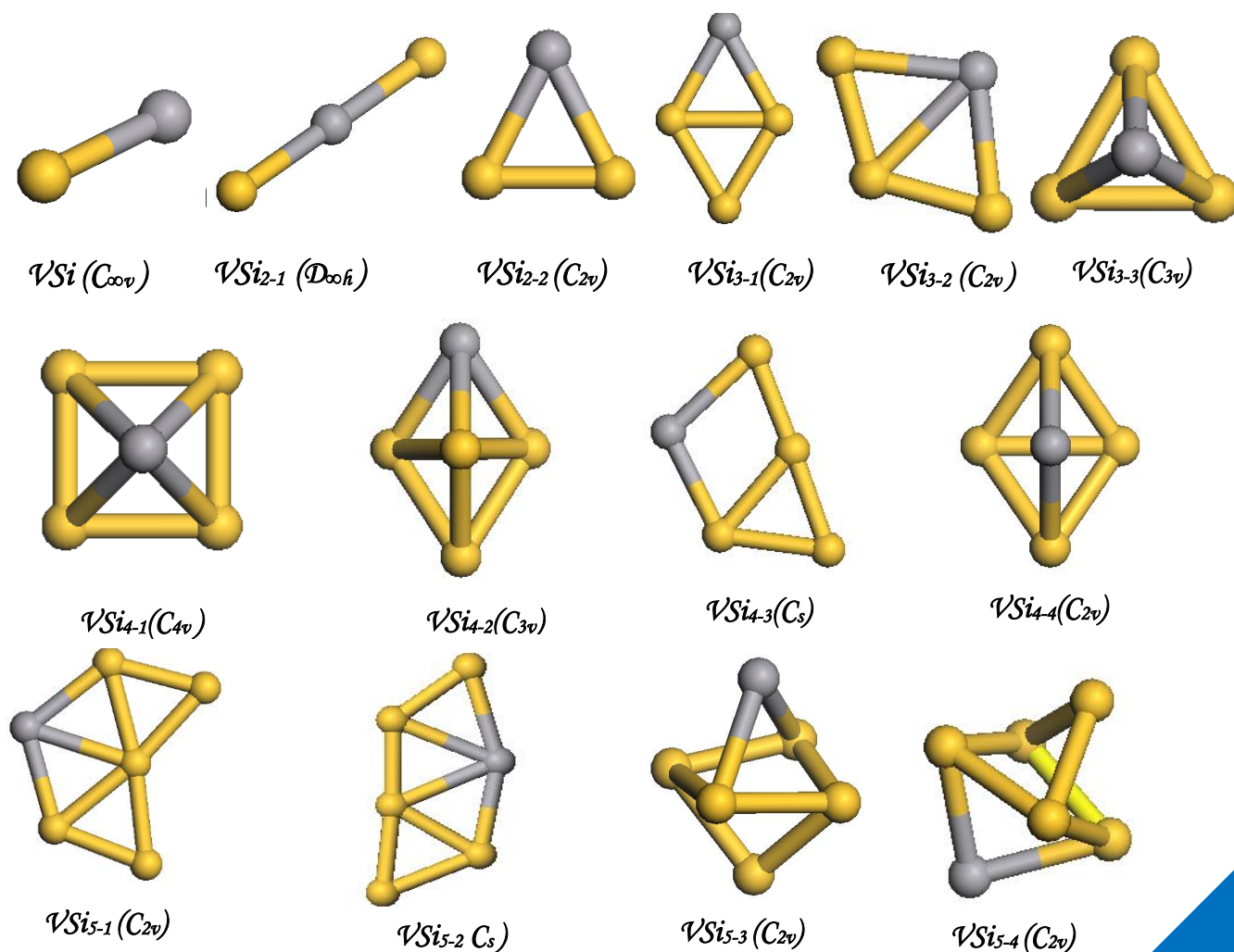
Tableau 4.1 : Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters Si_{n+1} .

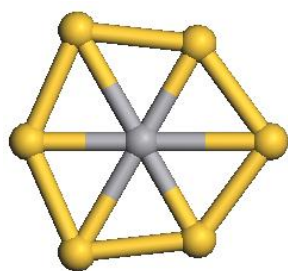
n	$E_6/atm(ev)$	$\Delta E_{\uparrow}(ev)$	$\Delta E_{\downarrow}(ev)$	$E_g(ev)$	sym	$VI\mathcal{P}(ev)$	$VEA(ev)$	$\eta(ev)$
2	1,558	1,876	0,194	0,194	$D_{\infty h}$	7,658	1,639	6,019
3-1	2,280	1,433	1,433	1,433	$D_{\infty h}$	8,351	1,559	6,792
3-2	2,269	2,523	0,753	0,753	D_{3h}	/	/	/
4-1	2,772	1,094	1,094	1,094	D_{2h}	8,204	1,760	6,444
4-2	2,593	1,924	1,524	1,524	D_{2d}	/	/	/
4-3	2,202	3,542	0,575	0,575	C_{3v}	/	/	/
5-1	2,920	2,077	2,077	2,077	D_{3h}	8,456	1,348	7,108
5-2	2,920	2,077	2,077	2,077	D_{3h}	/	/	/
5-3	2,752	0,593	0,593	0,593	C_{2v}	/	/	/
5-4	2,782	2,307	0,606	0,606	C_{2v}	/	/	/
6-1	2,907	1,378	1,378	1,378	C_s	/	/	/
6-2	2,915	1,136	1,136	1,136	C_{2h}	/	/	/
6-3	3,044	2,002	2,002	2,002	C_{2v}	8,140	1,296	6,844
6-4	3,044	2,002	2,002	2,002	C_{2v}	/	/	/
7-1	2,820	0,517	0,517	0,517	D_{2h}	/	/	/
7-2	3,064	1,404	1,404	1,404	C_2	/	/	/
7-3	3,095	2,477	2,477	2,477	C_{3v}	7,957	1,026	6,931
7-4	2,921	1,031	1,045	1,031	C_s	/	/	/
8-1	3,053	1,647	0,743	0,743	C_s	/	/	/
8-2	3,102	1,176	1,176	1,176	C_2	7,459	1,940	5,519
8-3	3,052	0,858	0,858	0,858	C_2	/	/	/
8-4	3,097	1,150	1,150	1,150	C_{2v}	/	/	/
9-1	3,104	1,419	1,419	1,419	C_2	/	/	/
9-2	3,104	1,360	1,360	1,360	C_2	/	/	/
9-3	3,213	1,930	1,930	1,930	C_s	7,994	1,819	6,175
9-4	3,202	1,001	1,001	1,001	C_1	/	/	/
10-1	3,261	1,244	1,244	1,244	C_2	7,655	2,285	5,370
10-2	3,191	1,487	1,487	1,487	C_{2v}	/	/	/
10-3	3,095	0,995	0,995	0,995	C_1	/	/	/
10-4	3,191	1,485	1,485	1,485	C_{2v}	/	/	/
11-1	3,179	1,536	1,536	1,536	C_1	/	/	/
11-2	3,266	1,548	1,548	1,548	C_s	7,557	2,035	5,522
11-3	3,190	0,828	0,828	0,828	C_1	/	/	/
11-4	3,266	1,547	1,547	1,547	C_s	/	/	/
12-1	3,244	1,428	1,428	1,428	C_{2v}	7,301	1,943	5,358
12-2	3,206	1,119	1,119	1,119	C_1	/	/	/
12-3	3,154	0,937	0,937	0,937	C_i	/	/	/
12-4	3,154	0,937	0,937	0,937	C_i	/	/	/

Tableau 4.2: Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters Si_{n+1} des structures les plus stables

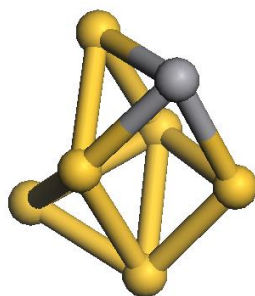
n	E_6/atm (eV)	ΔE_{\uparrow} (eV)	ΔE_{\downarrow} (eV)	E_g (eV)	sym	\mathcal{VIP} (eV)	\mathcal{VEA} (eV)	η (eV)
2	1,558	1,876	0,194	0,194	$D_{\infty h}$	7,658	1,639	6,019
3-1	2,280	1,433	1,433	1,433	$D_{\infty h}$	8,351	1,559	6,792
4-1	2,772	1,094	1,094	1,094	D_{2h}	8,204	1,760	6,444
5-1	2,920	2,077	2,077	2,077	D_{3h}	8,456	1,348	7,108
6-3	3,044	2,002	2,002	2,002	C_{2v}	8,140	1,296	6,844
7-3	3,095	2,477	2,477	2,477	C_{3v}	7,957	1,026	6,931
8-2	3,102	1,176	1,176	1,176	C_2	7,459	1,940	5,519
9-3	3,213	1,930	1,930	1,930	C_s	7,994	1,819	6,175
10-1	3,261	1.244	1.244	1.244	C_2	7,655	2,285	5,370
11-2	3,266	1,548	1,548	1,548	C_s	7,557	2,035	5,522
12-1	3,244	1,428	1,428	1,428	C_{2v}	7,301	1,943	5,358

4.1.3 Présentation des clusters Silicium dopé vanadium

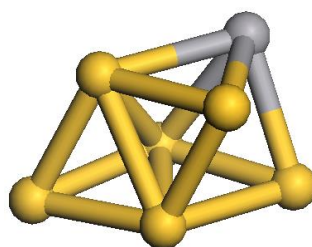




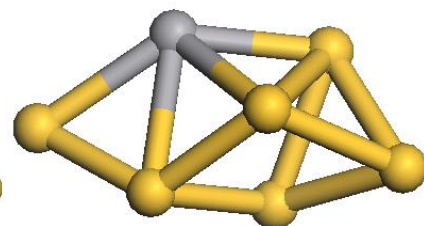
$\mathcal{V}Si_6-1 (D_{3h})$



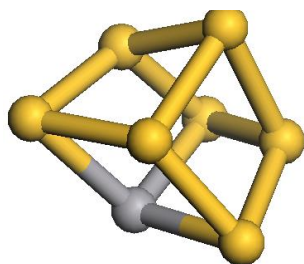
$\mathcal{V}Si_6-2 (C_1)$



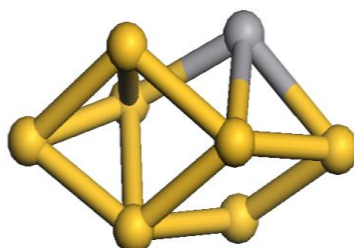
$\mathcal{V}Si_6-3 (C_s)$



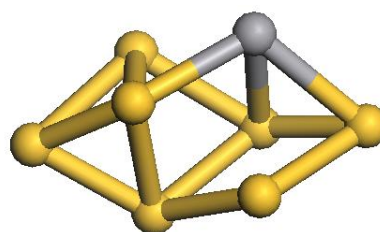
$\mathcal{V}Si_6-4 (C_1)$



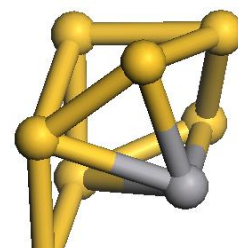
$\mathcal{V}Si_7-1 (C_{3v})$



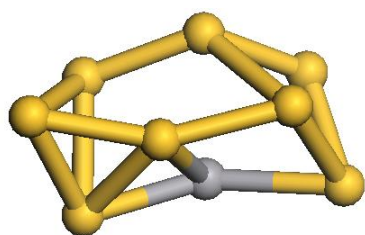
$\mathcal{V}Si_7-2 (C_1)$



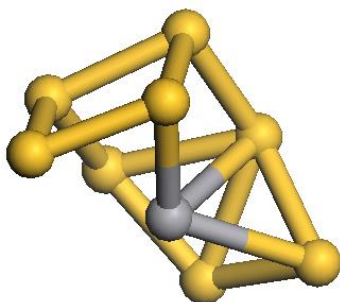
$\mathcal{V}Si_7-3 (C_1)$



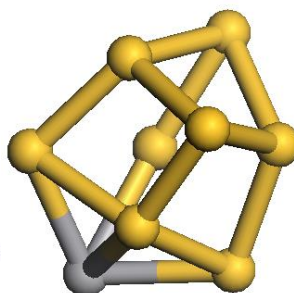
$\mathcal{V}Si_7-4 (C_s)$



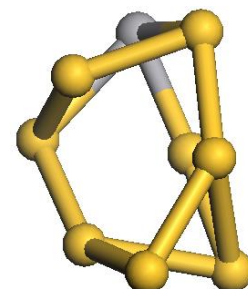
$\mathcal{V}Si_8-1 (C_1)$



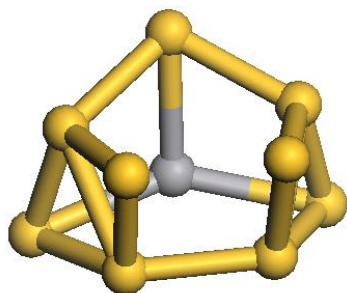
$\mathcal{V}Si_8-2 (C_1)$



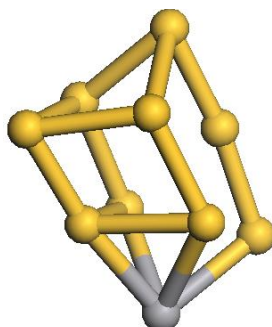
$\mathcal{V}Si_8-3 (C_s)$



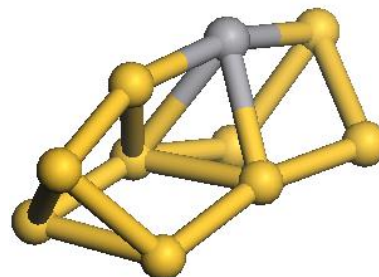
$\mathcal{V}Si_8-4 (C_s)$



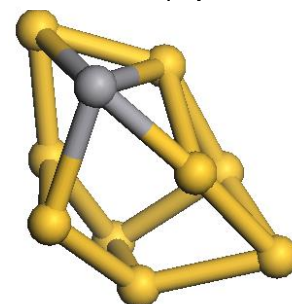
$\mathcal{V}Si_9-1 (C_s)$



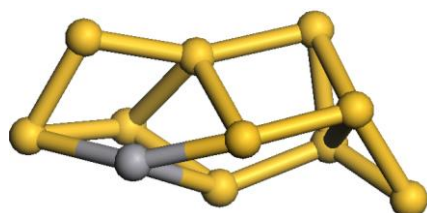
$\mathcal{V}Si_9-2 (C_s)$



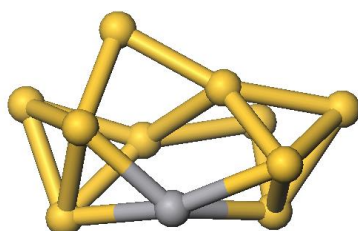
$\mathcal{V}Si_9-3 (C_1)$



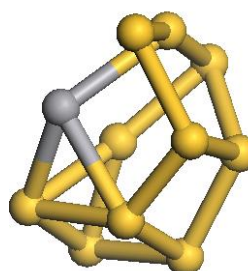
$\mathcal{V}Si_9-4 (C_1)$



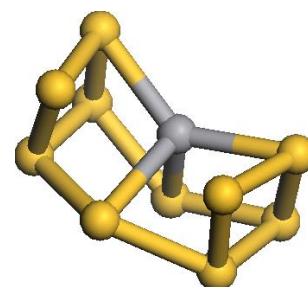
$\mathcal{V}Si_{10}-1 (C_1)$



$\mathcal{V}Si_{10}-2 (C_2)$



$\mathcal{V}Si_{10}-3 (C_1)$



$\mathcal{V}Si_{10}-4 (C_s)$

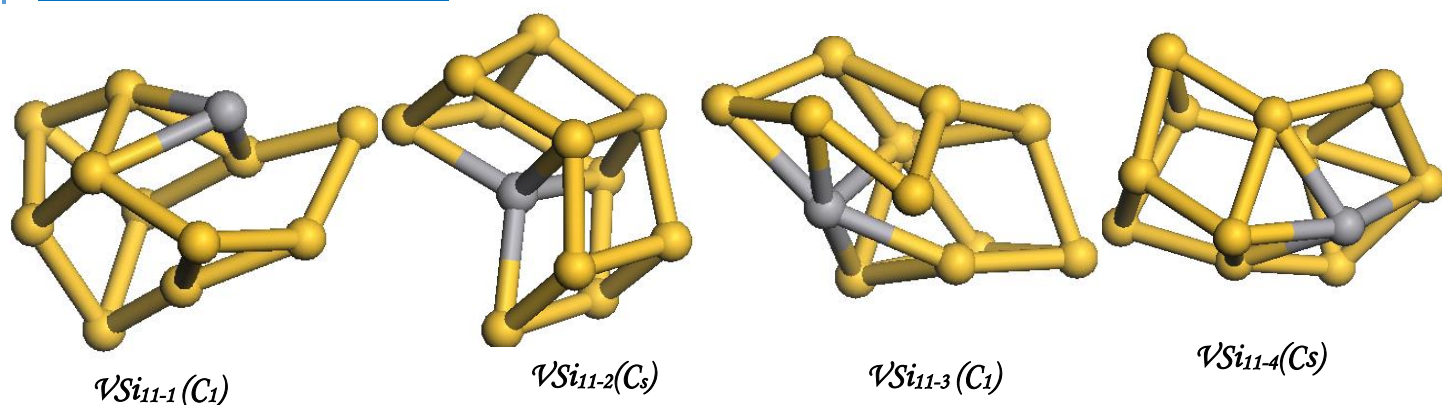


Figure 4.2 Les structures de Silicium dopée Vanadium

4.1.4 Description des structures de cluster du Silicium dopé vanadium

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution de la structure du silicium dopées composé d'atomes de Vanadium. Les résultats sont obtenus après avoir dopé les structures relaxées de silicium pur, par substitution d'un atome de la structure pure par un atome de vanadium. Les calculs sont effectués dans les mêmes conditions de relaxation que celle utilisées dans le cas du silicium pur. Pour garantir l'obtention de la meilleure structure pour chaque taille des clusters, différentes structures de départ sont générées et utilisées dans les calculs de relaxation.

Le dimer de VSi de symétrie $C_{\infty v}$ possède une énergie de liaison par atome de 1,241 eV. La structure la plus stable du cluster VSi₂ est un triangle équilatéral de trois atomes avec deux longueurs, d'une énergie de liaison par atome de 2.366 (eV) et appartient au groupe de Symétrie C_{2v} . La structure du VSi₃ un losange, avec une énergie de cohésion de 2,575(eV) et une de symétrie C_{2v} . par contre le Cluster VSi₄ est forme d'une pyramides à base d'un parallélogramme régulier d'énergie de liaison par atome de cette structure est de 2,774 (eV) et de symétrie C_{2v} . la structure de VSi₅ est formé de deux pyramides à base d'un carré. Il a une énergie de liaison par atome est 2,935 (eV) et appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Le Cluster de VSi₆ est formé de deux pyramides à base carré. Son énergie de liaison par atome est de 2,940 (eV) et il appartient au groupe de symétrie C_1 . La structure de cluster de VSi₇ possède une forme cubique distordue d'énergie de liaison par atome de 3.149 (eV) et un groupe de symétrie C_s . Le cluster Vsi₈ est d'une forme de cage légèrement étirée où tous les atomes se situent à la surface de la structure. Son énergie de liaison de cette structure est 3.162 (eV)/atome et appartient au groupe de symétrie C_s . Le cluster VSi₉ possède une structure en cage avec une configuration favorable de symétrie C_s . Son énergie de liaison par atome est de 3.204(eV)/atome. La structure du cluster VSi₁₀ est formée par une base cubique distordue surmontée par trois atomes de silicium. Son énergie de liaison correspondante est 3.183 (eV)/atome et appartient au groupe de symétrie C_s .

La structure la plus stable du cluster VSi₁₁ est formée par une superposition de deux cubes distordue au milieu à cause de la contrainte imposée par l'atome de dopage V. son énergie de liaison par atome est 3,291(eV)/atome et affiche une symétrie C_s .

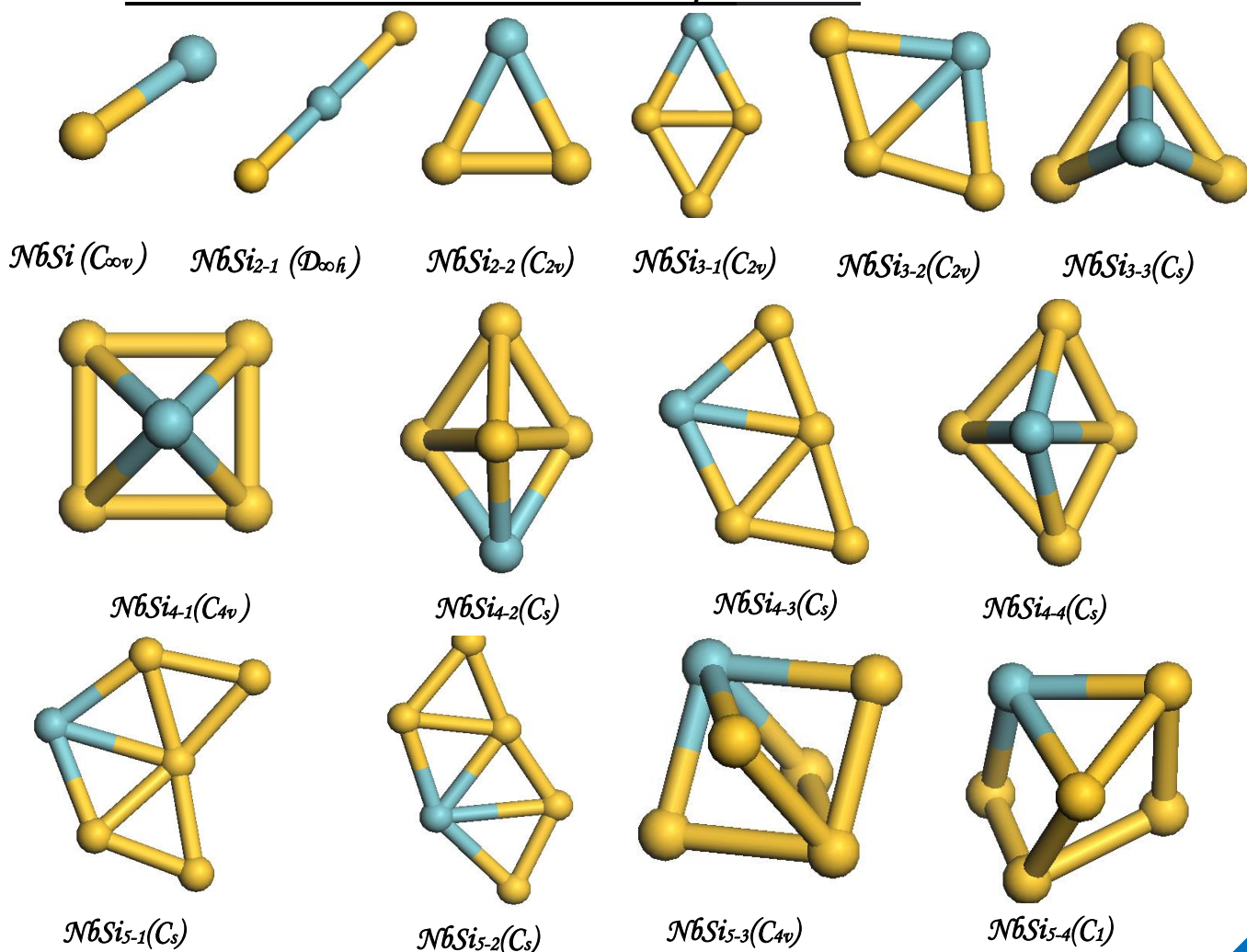
Tableau 4.3 Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters VSi_n.

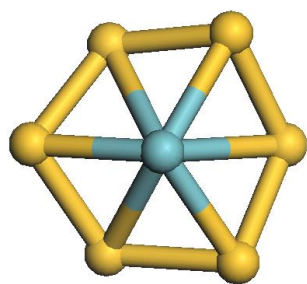
<i>n</i>	$E_c/atm(eV)$	$\Delta E_{\uparrow}(eV)$	$\Delta E_{\downarrow}(eV)$	$E_g(eV)$	$\mu(\mu_B)$	<i>sym</i>	$VI\Phi(eV)$	$VEA(eV)$	$\eta(eV)$
1	1,241	0,771	0,980	0,771	5	<i>C_{∞v}</i>	6,400	0,635	5,765
2-1	1,537	0,930	5,597	0,930	9	<i>D_{∞h}</i>	7,087	1,600	5,487
2-2	2,366	0,960	2,040	0,960	3	<i>C_{2v}</i>	7,190	0,902	6,288
3-1	2,575	0,356	2,236	0,356	3	<i>C_{2v}</i>	6,934	1,419	5,515
3-2	2,534	0,802	1,566	0,802	5	<i>C_{2v}</i>	6,663	1,471	5,192
3-3	2,517	0,481	1,569	0,481	3	<i>C_{3v}</i>	6,573	1,002	5,571
4-1	2,570	0,841	1,530	0,841	7	<i>C_{4v}</i>	6,641	1,514	5,127
4-2	2,680	0,281	2,787	0,281	1	<i>C_{3v}</i>	6,810	1,795	5,015
4-3	2,727	0,686	1,251	0,686	5	<i>C_s</i>	6,527	1,959	4,568
4-4	2,774	0,867	1,084	0,867	5	<i>C_{2v}</i>	6,862	1,518	5,344
5-1	2,900	0,591	2,160	0,591	3	<i>C_{2v}</i>	6,877	1,966	4,911
5-2	2,869	1,016	1,048	1,016	3	<i>C_s</i>	7,193	1,919	5,274
5-3	2,870	0,777	1,358	0,777	5	<i>C_{2v}</i>	6,990	1,874	5,116
5-4	2,935	0,775	1,358	0,775	5	<i>C_{2v}</i>	6,990	1,875	5,115
6-1	2,843	1,157	0,759	0,759	3	<i>D_{3h}</i>	7,668	2,771	4,897
6-2	2,992	1,130	1,690	1,130	5	<i>C₁</i>	6,517	1,614	4,903
6-3	3,030	0,684	0,635	0,635	3	<i>C_s</i>	6,739	1,927	4,812
6-4	2,940	0,547	0,580	0,547	3	<i>C₁</i>	6,998	2,290	4,708
7-1	3,087	1,158	0,874	0,874	1	<i>C_{3v}</i>	6,929	2,076	4,853
7-2	3,101	0,570	0,254	0,254	3	<i>C₁</i>	6,844	2,197	4,647
7-3	3,101	0,515	0,901	0,515	3	<i>C₁</i>	6,845	2,197	4,648
7-4	3,149	0,667	1,084	0,667	3	<i>C_s</i>	7,089	2,294	4,795
8-1	3,098	0,432	0,687	0,432	3	<i>C₁</i>	7,027	2,708	4,319
8-2	3,118	0,728	0,804	0,728	3	<i>C₁</i>	7,079	2,540	4,539
8-3	3,162	0,649	1,755	0,649	3	<i>C_s</i>	6,914	2,195	4,719
8-4	3,081	0,848	1,010	0,848	3	<i>C_s</i>	6,745	1,936	4,809
9-1	3,204	0,679	0,661	0,661	3	<i>C_s</i>	7,294	2,733	4,561
9-2	3,158	0,331	1,455	0,331	3	<i>C_s</i>	6,664	2,405	4,259
9-3	3,113	0,860	0,438	0,438	3	<i>C₁</i>	6,627	2,426	4,201
9-4	3,185	0,801	0,917	0,801	3	<i>C₁</i>	6,909	2,295	4,614
10-1	3,122	0,549	0,832	0,549	1	<i>C₁</i>	6,794	2,820	3,974
10-2	3,166	0,786	1,001	0,786	3	<i>C₂</i>	6,952	2,433	4,519
10-3	3,222	0,546	1,100	0,546	3	<i>C₁</i>	6,893	2,566	4,327
10-4	3,183	0,889	0,583	0,583	3	<i>C_s</i>	7,227	2,989	4,238
11-1	3,273	0,820	0,787	0,787	3	<i>C₁</i>	6,974	2,544	4,430
11-2	3,291	0,422	0,426	0,422	1	<i>C_s</i>	7,174	3,080	4,094
11-3	3,233	0,654	0,797	0,654	3	<i>C₁</i>	6,845	2,703	4,142
11-4	3,284	0,644	1,067	0,644	3	<i>C_s</i>	6,795	2,465	4,330

Tableau 4.4 Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters VSi_n des structures les plus stables.

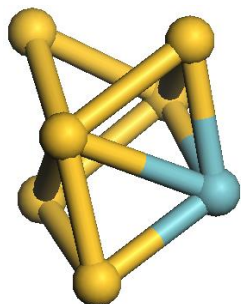
n	$E_b/atm(ev)$	$\Delta E\uparrow(ev)$	$\Delta E\downarrow(ev)$	$E_g(ev)$	$\mu(\mu_B)$	sym	$VIP(ev)$	$VEA(ev)$	$\eta(ev)$
1	1,241	0,771	0,980	0,771	5	$C_{\infty v}$	6,400	0,635	5,765
2-2	2,366	0,960	2,040	0,960	3	C_{2v}	7,190	0,902	6,288
3-1	2,575	0,356	2,236	0,356	3	C_{2v}	6,934	1,419	5,515
4-4	2,774	0,867	1,084	0,867	5	C_{2v}	6,862	1,518	5,344
5-4	2,935	0,775	1,358	0,775	5	C_{2v}	6,990	1,875	5,115
6-4	2,940	0,547	0,580	0,547	3	C_1	6,998	2,290	4,708
7-4	3,149	0,667	1,084	0,667	3	C_s	7,089	2,294	4,795
8-3	3,162	0,649	1,755	0,649	3	C_s	6,914	2,195	4,719
9-1	3,204	0,679	0,661	0,661	3	C_s	7,294	2,733	4,561
10-4	3,183	0,889	0,583	0,583	3	C_s	7,227	2,989	4,238
11-2	3,291	0,422	0,426	0,422	1	C_s	7,174	3,080	4,094

4.1.5 Présentation des clusters de Silicium dopé Niobium

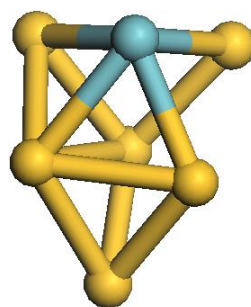




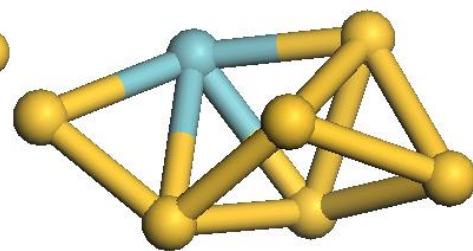
$NbSi_{6-1}(C_s)$



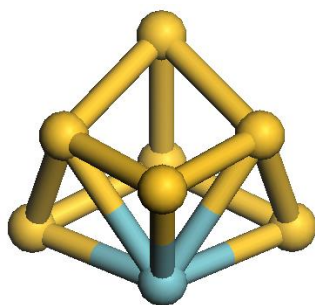
$NbSi_{6-2}(C_1)$



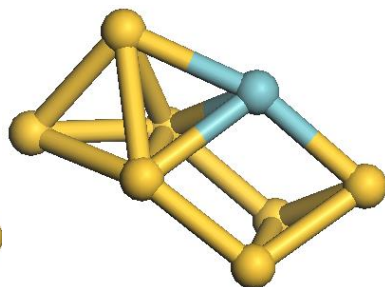
$NbSi_{6-3}(C_1)$



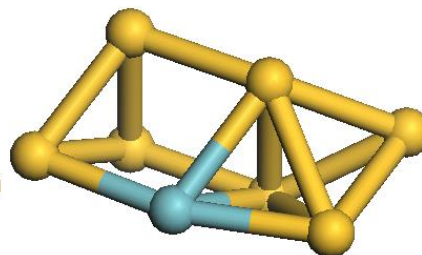
$NbSi_{6-4}(C_1)$



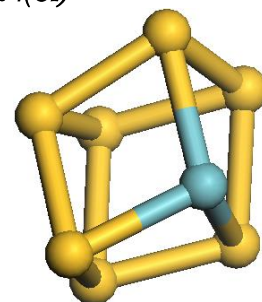
$NbSi_{7-1}(C_{3v})$



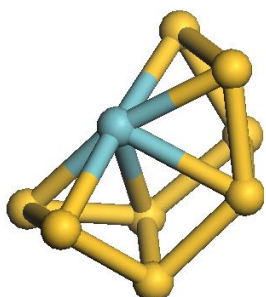
$NbSi_{7-2}(C_1)$



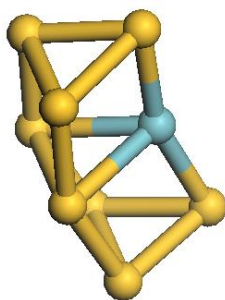
$NbSi_{7-3}(C_s)$



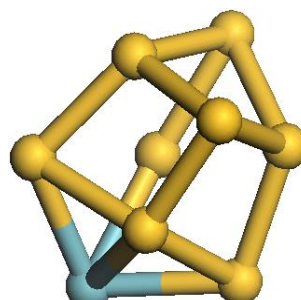
$NbSi_{7-4}(C_s)$



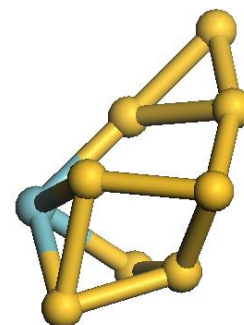
$NbSi_{8-1}(C_2)$



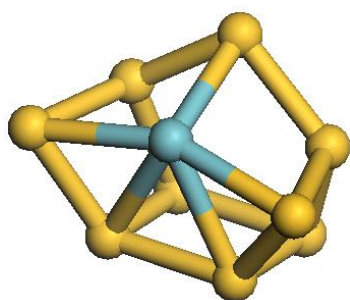
$NbSi_{8-2}(C_{2v})$



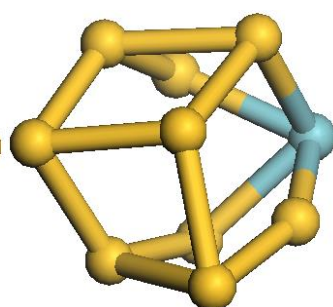
$NbSi_{8-3}(C_s)$



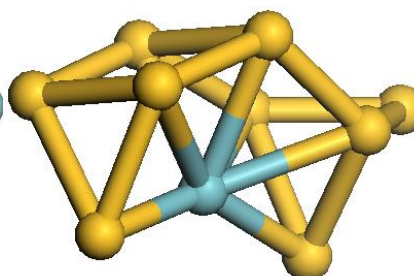
$NbSi_{8-4}(C_1)$



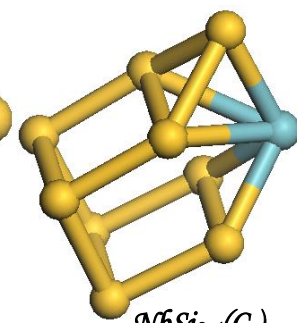
$NbSi_{9-1}(C_s)$



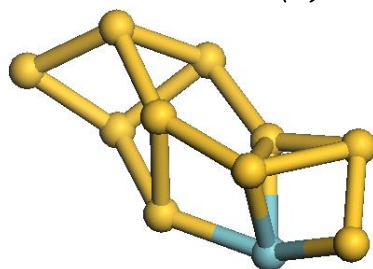
$NbSi_{9-2}(C_1)$



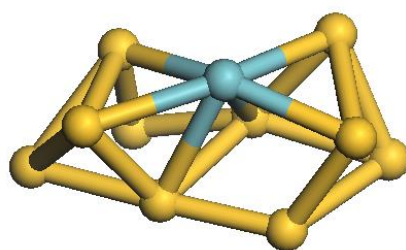
$NbSi_{9-3}(C_1)$



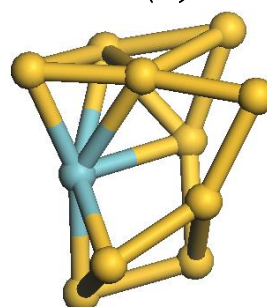
$NbSi_{9-4}(C_s)$



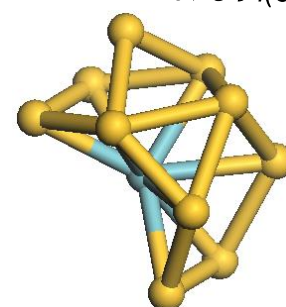
$NbSi_{10-1}(C_1)$



$NbSi_{10-2}(C_1)$



$NbSi_{10-3}(C_1)$



$NbSi_{10-4}(C_s)$

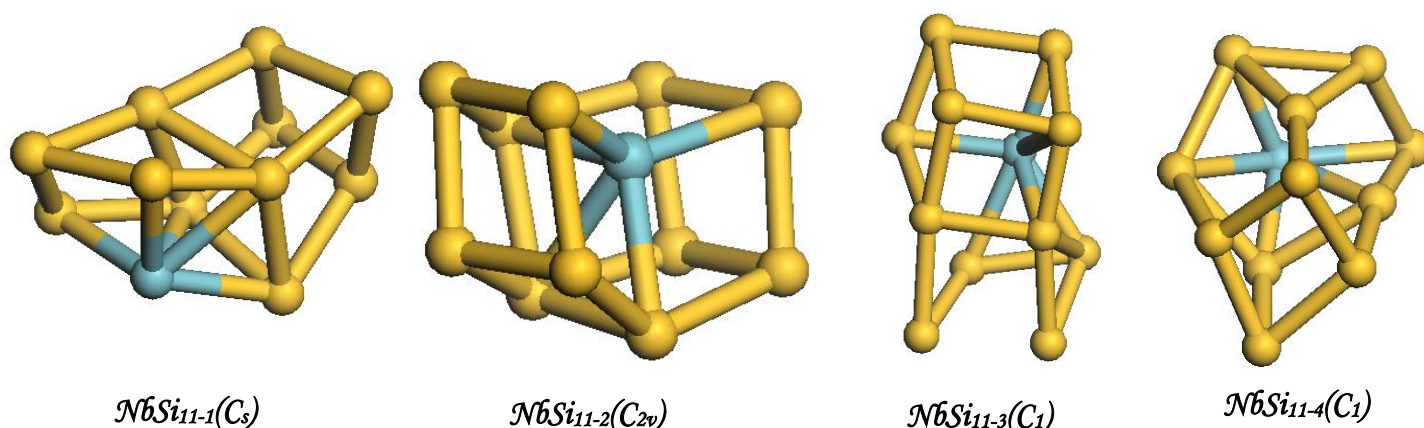


Figure 4.3 Les structures de Silicium dopée Niobium

4.1.6 Description des structures des clusters de Silicium dopé Niobium

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution structurale du silicium dopé par un atome de Niobium. Les conditions et les circonstances de calculs sont les mêmes que celles utilisées dans le cas du dopage avec le vanadium. Le dimer NbSi possède une énergie de liaison par atome de 1,305 (eV) et appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Le trimer NbSi₂ est un triangle équilatéral de trois atomes avec deux longueurs identiques, d'une énergie de liaison par atome de 2,394 (eV) et appartient au groupe de Symétrie C_{2v} . Le cluster de NbSi₃ possède une structure sous forme d'une pyramide, avec une énergie de cohésion de 2,680 (eV) et une symétrie C_s . La structure du cluster de NbSi₄ est sous forme d'un losange, son énergie de liaison par atome de cette structure est de 2,882 (eV) et appartient au groupe de symétrie C_s . dans le cas de NbSi₅ : nous avons obtenu une structure bipyramidale avec une base carré, son énergie de liaison par atome de cette structure est de 3,023 (eV) et affiche une symétrie C_{4v} . Une structure à base hexagonale distordue surmontée d'un atome Nb est obtenue comme la configuration la plus favorable du cluster VSi₆. Son énergie de liaison par atome est 3,155(eV) et appartient au groupe de symétrie C_s . Dans le cas du cluster NbSi₇, une structure sous forme cubique distordue possédant une symétrie C_s et une énergie de liaison par atome de 3.276(eV) est obtenue comme la configuration la plus favorable. La structure de NbSi₈ est constituée de deux pyramides à base carrées distordues reliées entre elles par un atome de Nb. Son énergie de liaison est 3.267 (eV)/atome et appartient au groupe de symétrie C_s . Une structure sous forme d'une cage sans atome au centre est la configuration est plus stable dans le cas du cluster de NbSi₉. Elle possède une énergie de liaison par atome est de 3.283(eV)/atome et une symétrie C_s . Dans le cas du cluster de NbSi₁₀ la configuration la plus favorable est formée par deux pyramides à bases hexagonale distordues jointent à travers l'atome de Nb. Son énergie de liaison correspondante est de 3.287 (eV)/atome et possède une symétrie C_s . Le cluster le plus stable de la série NbSi_n est dans montré dans la structure NbSi₁₁₋₂ avec une énergie de liaison par atome est 3,473 (eV). Elle est formée par deux cubes ; un régulier et un autre distordu. Elle possède une de symétrie C_{2v} .

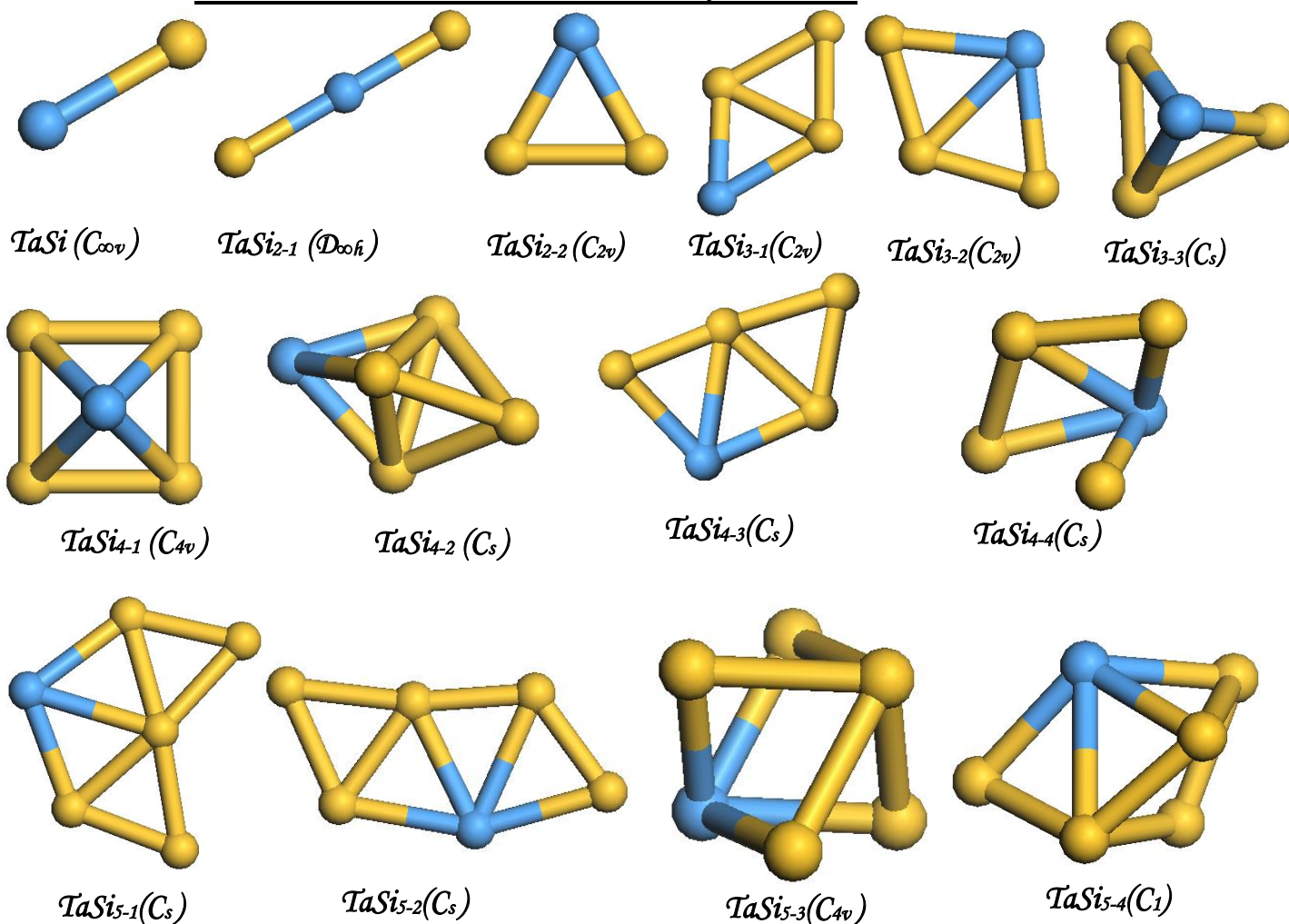
Tableau 4.5 Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters NbSin.

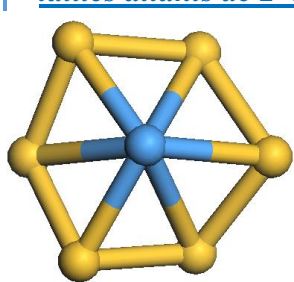
n	$E_6/atm(ev)$	$\Delta E\uparrow(ev)$	$\Delta E\downarrow(ev)$	$E_g(ev)$	$\mu(\mu_B)$	sym	$VIP(ev)$	$VEA(ev)$	$\eta(ev)$
1	1,305	1,047	0,751	0,751	5	$C_{\infty v}$	6,739	0,739	6
2-1	1,467	0,156	0,366	0,156	7	$D_{\infty h}$	6,887	1,931	4,956
2-2	2,394	1,062	1,720	1,062	3	C_{2v}	7,275	0,895	6,380
3-1	2,650	0,549	2,159	0,549	3	C_{2v}	6,736	1,422	5,314
3-2	2,596	1,034	0,570	0,570	3	C_{2v}	6,917	1,645	5,272
3-3	2,680	1,761	0,582	0,582	1	C_s	7,083	1,771	5,312
4-1	2,685	0,874	1,235	0,874	3	C_{4v}	6,878	1,876	5,002
4-2	2,817	0,240	1,919	0,240	1	C_s	6,525	1,651	4,874
4-3	2,814	0,765	0,319	0,319	3	C_s	6,952	2,229	4,723
4-4	2,882	1,469	0,960	0,960	1	C_s	7,297	1,817	5,480
5-1	2,915	0,499	1,7461	0,499	3	C_s	6,620	1,919	4,701
5-2	2,927	0,915	0,954	0,915	3	C_s	7,180	2,175	5,005
5-3	3,023	1,419	0,645	0,645	1	C_{4v}	7,411	2,482	4,929
5-4	2,981	0,790	0,795	0,790	3	C_1	6,906	2,144	4,762
6-1	3,155	1,144	0,605	0,605	1	C_s	7,314	2,619	4,695
6-2	3,089	0,958	0,705	0,705	1	C_1	7,166	2,343	4,823
6-3	3,132	0,747	1,495	0,747	1	C_1	6,762	1,907	4,855
6-4	3,029	0,619	0,901	0,619	3	C_1	6,964	2,266	4,698
7-1	3,239	1,300	0,797	0,797	1	C_{3v}	7,296	2,305	4,991
7-2	3,125	0,893	0,731	0,731	1	C_1	7,065	2,287	4,778
7-3	3,125	0,906	0,733	0,733	1	C_s	7,069	2,284	4,785
7-4	3,276	1,219	0,513	0,513	1	C_s	7,197	2,617	4,580
8-1	3,267	1,041	0,779	0,779	1	C_2	7,197	2,756	4,441
8-2	3,145	0,382	0,532	0,382	1	C_{2v}	7,171	2,880	4,291
8-3	3,185	0,611	1,437	0,611	3	C_s	6,305	2,402	3,903
8-4	3,151	0,674	1,119	0,674	1	C_1	6,648	2,236	4,412
9-1	3,283	0,899	0,653	0,653	3	C_s	6,947	2,905	4,042
9-2	3,210	0,591	0,880	0,591	1	C_1	6,700	2,471	4,229
9-3	3,251	1,042	0,385	0,385	1	C_1	7,198	3,043	4,155
9-4	3,236	0,614	1,277	0,614	1	C_s	6,716	2,430	4,286
10-1	3,155	0,655	0,699	0,655	1	C_1	6,682	2,556	4,126
10-2	3,273	0,893	1,347	0,893	1	C_1	6,774	2,258	4,516
10-3	3,287	1,029	0,785	0,785	1	C_1	6,956	2,575	4,381
10-4	3,365	0,778	0,734	0,734	1	C_s	7,194	2,985	4,209
11-1	3,366	0,806	1,419	0,806	1	C_s	6,535	2,235	4,300
11-2	3,473	0,604	0,885	0,604	1	C_{2v}	7,040	2,965	4,075
11-3	3,344	0,666	0,783	0,666	1	C_1	6,827	2,744	4,083
11-4	3,355	0,382	1,032	0,382	1	C_1	6,755	2,518	4,237

Tableau 4.6 : Énergie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters NbSi_n des structures les plus stables

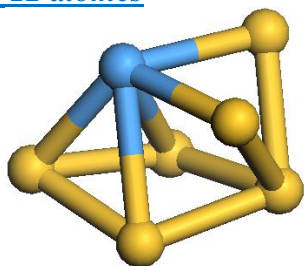
<i>n</i>	$E_b/atm(eV)$	$\Delta E\uparrow(eV)$	$\Delta E\downarrow(eV)$	$E_g(eV)$	$\mu(\mu_B)$	<i>sym</i>	$\mathcal{VIP}(eV)$	$\mathcal{VEA}(eV)$	$\eta(eV)$
1	1,305	1,047	0,751	0,751	5	$C_{\infty v}$	6,739	0,739	6
2-2	2,394	1,062	1,720	1,062	3	C_{2v}	7,275	0,895	6,380
3-3	2,680	1,761	0,582	0,582	1	C_s	7,083	1,771	5,312
4-4	2,882	1,469	0,960	0,960	1	C_s	7,297	1,817	5,480
5-3	3,023	1,419	0,645	0,645	1	C_{4v}	7,411	2,482	4,929
6-1	3,155	1,144	0,605	0,605	1	C_s	7,314	2,619	4,695
7-4	3,276	1,219	0,513	0,513	1	C_s	7,197	2,617	4,580
8-1	3,267	1,041	0,779	0,779	1	C_2	7,197	2,756	4,441
9-1	3,283	0,899	0,653	0,653	3	C_s	6,947	2,905	4,042
10-3	3,287	1,029	0,785	0,785	1	C_1	6,956	2,575	4,381
11-2	3,473	0,604	0,885	0,604	1	C_{2v}	7,040	2,965	4,075

4.1.7 Présentation des clusters Silicium dopé Tantale

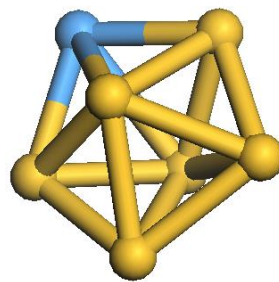




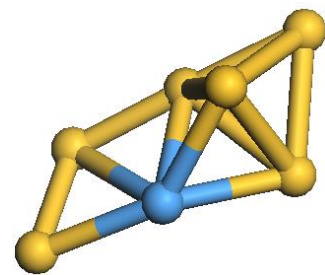
$TaSi_{6-1}(C_s)$



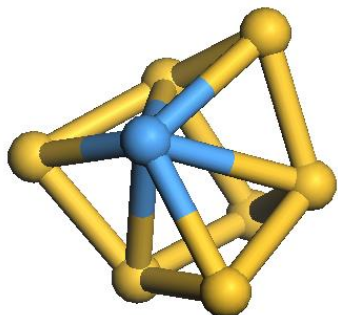
$TaSi_{6-2}(C_s)$



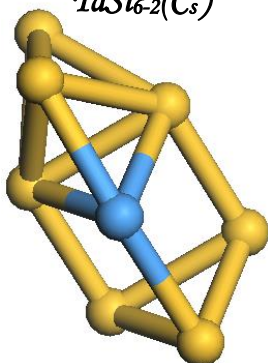
$TaSi_{6-3}(C_{2v})$



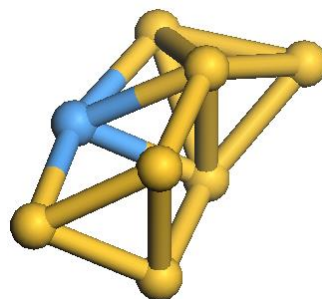
$TaSi_{6-4}(C_s)$



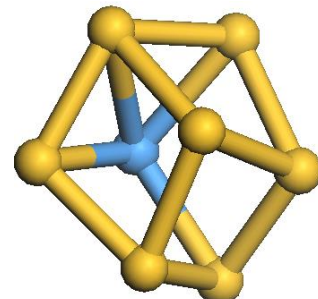
$TaSi_{7-1}(C_{3v})$



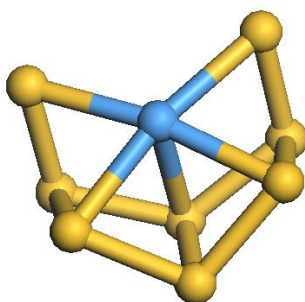
$TaSi_{7-2}(C_s)$



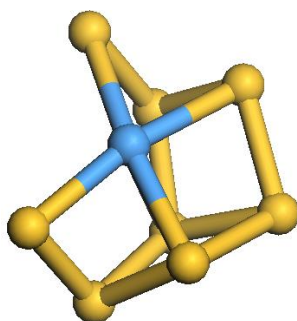
$TaSi_{7-3}(C_s)$



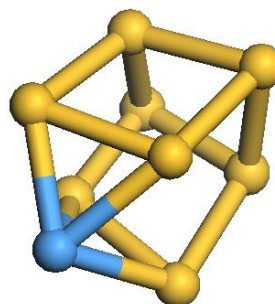
$TaSi_{7-4}(C_s)$



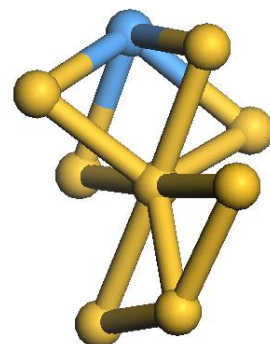
$TaSi_{8-1}(C_s)$



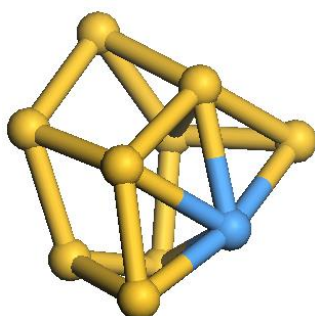
$TaSi_{8-2}(C_s)$



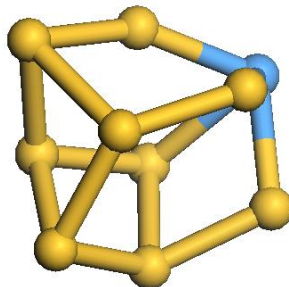
$TaSi_{8-3}(C_2)$



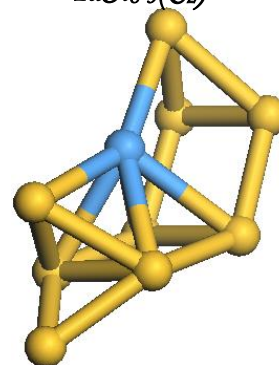
$TaSi_{8-4}(C_{2v})$



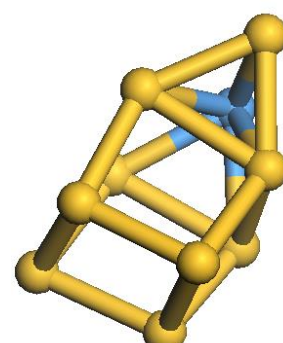
$TaSi_{9-1}(C_1)$



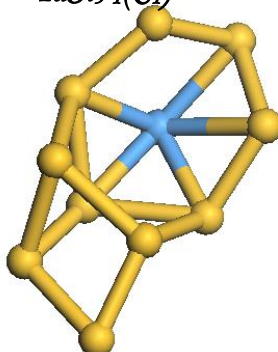
$TaSi_{9-2}(C_1)$



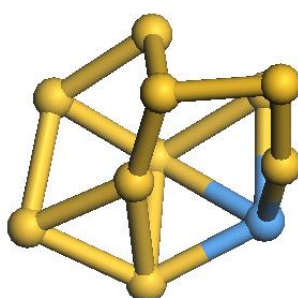
$TaSi_{9-3}(C_s)$



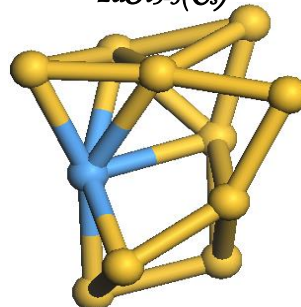
$TaSi_{9-4}(C_1)$



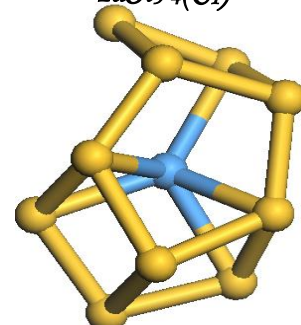
$TaSi_{10-1}(C_1)$



$TaSi_{10-2}(C_1)$



$TaSi_{10-3}(C_1)$



$TaSi_{10-4}(C_1)$

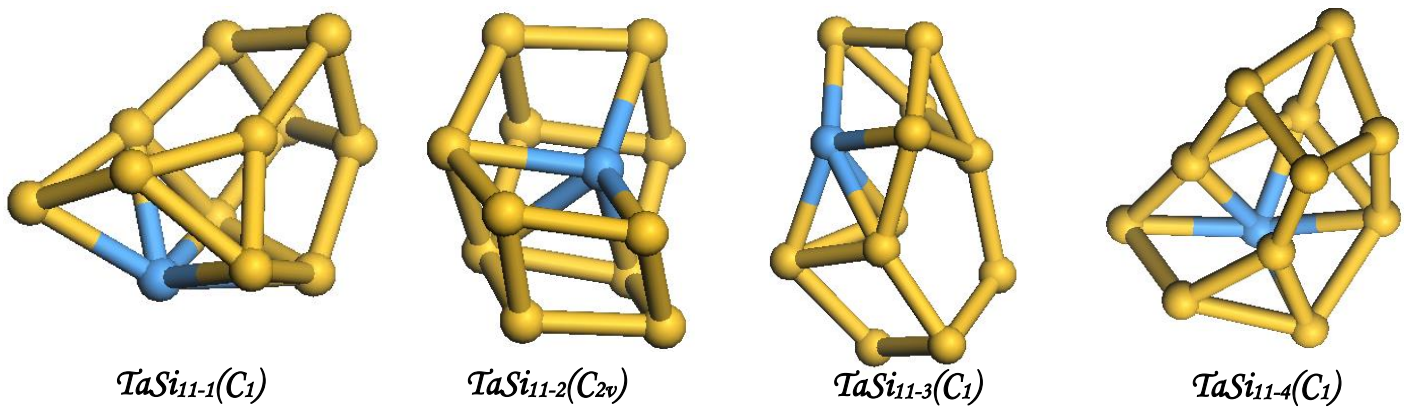


Figure 4.4 Les structures de Silicium dopée Tantale

4.1.8 Description des structures de Silicium dopé Tantale

Dans cette partie, nous nous intéressons à la description des propriétés structurales des clusters de silicium dopé avec un atome de Tantale. Les mêmes conditions de relaxation que les cas précédents sont utilisées pour calculs aussi. Après relaxation des différentes configurations possibles des clusters de silicium dopés avec différents possibilités des sites de dopage la meilleure structure et ses proches isomères sont obtenus.

Le dimer $TaSi_1$ possède énergie de liaison par atome de 1,432 (eV) et appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Pour le trimer $TaSi_2$, une structure triangulaire représentée par un triangle équilatéral avec deux longueurs Ta-Si identiques et une énergie de liaison par atome de 2.529 (eV) est obtenue comme la configuration la plus stable. Elle appartient au groupe de Symétrie C_{2v} . Le tetramer $TaSi_3$ montre une structure sous forme d'un parallélogramme distordu avec une énergie de cohésion de 2,740 (eV) et une symétrie C_s . Dans le cas de $TaSi_4$, la cluster affiche une structure sous forme d'un parallélogramme distordu comme dans le cas de $TaSi_3$ et qui surmontée d'un atome supplémentaire sur l'un de ces coté. Elle possède une énergie de liaison par atome de 2,960 (eV) et une symétrie C_s . Le cluster de $TaSi_5$ montre une structure composée par deux triangles équilatéraux superposés en zi-zag. Sa symetrie est du groupe C_{4v} et son énergie de liaison par atome est de 3,162 (eV). Cluster de $TaSi_6$ possède une structure sous forme d'une pyramide avec une base hexagonale distordue de 6 atomes de silicium surmontés par un atome de tantale au comme sommet de cette pyramide. Son énergie de liaison par atome est 3,280 (eV) et appartient au groupe de symétrie C_s . Cluster de $TaSi_7$ affiche une structure formée par un cube distordu de symétrie C_s . son énergie de liaison par atome est de 3,391 (eV). Une structure composée par trois parallélogrammes distordus de symétrie C_s et d'énergie de liaison de 3. 301 (eV)/atome est obtenue comme l'isomère le plus stable du cluster de $TaSi_8$. Une structure sous forme de cage pseudo-sphérique sans aucune symétrie apparente (C_1) et une énergie de liaison par atome est de 3.422(eV) est la configuration plus favorable pour le cluster $TaSi_9$. La superposition de deux cubes distordus avec la symétrie C_1 forment le cluster le plus son énergie de liaison correspondante est 3.468 (eV)/atome. Une structure semblable à celle obtenue pour $TaSi_{10}$ avec un atome de Si supplémentaire est obtenue pour le cluster de $TaSi_{11}$. Son groupe de symétrie est C_{2v} et son énergie de liaison par atome est 3,560 (eV).

Tableau 4.8 : Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters TaSi_n

<i>n</i>	$E_b/atm(eV)$	$\Delta E\uparrow(eV)$	$\Delta E\downarrow(eV)$	$E_g(eV)$	$\mu(\mu_B)$	<i>sym</i>	$VIP(eV)$	$VEA(eV)$	$\eta(eV)$
1	1,432	1,005	0,815	0,815	5	C _{∞v}	6,852	0,599	6,253
2-1	1,649	0,539	1,193	0,539	3	D _{∞h}	6,689	1,911	4,778
2-2	2,529	1,147	1,568	1,147	3	C _{2v}	7,178	1,053	6,125
3-1	2,740	0,460	2,119	0,460	3	C _{2v}	6,590	1,314	5,276
3-2	2,732	1,110	0,568	0,568	3	C _{2v}	6,985	1,701	5,284
3-3	2,608	1,881	0,428	0,428	1	C _s	6,077	2,793	3,284
4-1	2,841	1,001	1,097	1,001	3	C _{4v}	6,844	1,845	4,999
4-2	2,956	0,231	1,909	0,231	1	C _s	6,309	1,511	4,798
4-3	2,960	0,617	1,046	0,617	1	C _s	7,033	2,072	4,961
4-4	3,032	1,540	0,857	0,857	1	C _s	7,324	1,834	5,490
5-1	2,996	0,493	1,692	0,493	3	C _s	6,535	1,836	4,699
5-2	3,038	0,919	0,976	0,919	3	C _s	6,915	2,177	4,738
5-3	3,162	1,610	0,577	0,577	1	C _{4v}	7,424	2,483	4,941
5-4	3,154	1,384	0,666	0,666	1	C ₁	7,226	2,168	5,058
6-1	3,280	1,737	0,717	0,717	2	C _s	7,347	2,628	4,719
6-2	3,239	0,982	0,872	0,872	1	C _s	7,023	2,189	4,834
6-3	3,146	0,536	1,551	0,536	3	C _{2v}	6,414	1,653	4,761
6-4	3,197	0,863	0,922	0,863	1	C _s	7,033	2,326	4,707
7-1	3,347	1,197	0,749	0,749	1	C _{3v}	7,184	2,314	4,870
7-2	3,241	0,936	0,741	0,741	1	C _s	7,037	2,277	4,760
7-3	3,242	0,938	0,741	0,741	1	C _s	7,038	2,276	4,762
7-4	3,391	1,238	0,488	0,488	1	C _s	7,199	2,575	4,624
8-1	3,301	1,131	0,434	0,434	1	C _s	7,250	2,919	4,331
8-2	3,301	1,131	0,432	0,432	1	C _s	7,249	2,919	4,330
8-3	3,252	0,649	0,706	0,649	1	C ₂	6,400	2,191	4,209
8-4	3,033	0,428	0,561	0,428	1	C _{2v}	6,282	2,305	3,977
9-1	3,422	1,032	1,233	1,032	1	C ₁	6,998	2,336	4,662
9-2	3,293	0,660	0,861	0,660	1	C ₁	6,639	2,459	4,180
9-3	3,346	0,824	0,215	0,215	1	C _s	7,112	3,099	4,013
9-4	3,320	0,617	0,862	0,617	1	C ₁	6,650	2,316	4,334
10-1	3,309	0,942	0,423	0,423	1	C ₁	6,831	2,897	3,934
10-2	3,292	0,723	0,955	0,723	1	C ₁	6,504	2,207	4,297
10-3	3,376	1,046	0,796	0,796	1	C ₁	6,929	2,564	4,365
10-4	3,468	1,026	0,468	0,468	1	C ₁	7,117	3,032	4,085
11-1	3,430	0,682	1,028	0,682	1	C ₁	6,666	2,484	4,182
11-2	3,560	0,642	0,862	0,642	1	C _{2v}	7,049	2,980	4,069
11-3	3,407	0,789	0,632	0,632	1	C ₁	6,802	2,796	4,006
11-4	3,430	0,683	1,028	0,683	1	C ₁	6,666	2,487	4,179

Tableau 4.7 : Energie de cohésion par atome, gap HOMO-LUMO, potentiel d'ionisation et affinité électroniques verticaux (eV), dureté chimique (eV) et groupe de symétrie des clusters $TaSi_n$ des structures les plus stables

n	$E_b/atm(eV)$	$\Delta E\uparrow(eV)$	$\Delta E\downarrow(eV)$	$E_g(eV)$	$\mu (\mu_B)$	sym	$VIP(eV)$	$VEA(eV)$	$\eta(eV)$
1	1,432	1,005	0,815	0,815	5	$C_{\infty v}$	6,852	0,599	6,253
2-2	2,529	1,147	1,568	1,147	3	C_{2v}	7,178	1,053	6,125
3-1	2,740	0,460	2,119	0,460	3	C_{2v}	6,590	1,314	5,276
4-3	2,960	0,617	1,046	0,617	1	C_s	7,033	2,072	4,961
5-3	3,162	1,610	0,577	0,577	1	C_{4v}	7,424	2,483	4,941
6-1	3,280	1,737	0,717	0,717	2	C_s	7,347	2,628	4,719
7-4	3,391	1,238	0,488	0,488	1	C_s	7,199	2,575	4,624
8-1	3,301	1,131	0,434	0,434	1	C_s	7,250	2,919	4,331
9-1	3,422	1,032	1,233	1,032	1	C_1	6,998	2,336	4,662
10-4	3,468	1,026	0,468	0,468	1	C_1	7,117	3,032	4,085
11-2	3,560	0,642	0,862	0,642	1	C_{2v}	7,049	2,980	4,069

4.2 Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Silicium pure et dopé

4.2.1 Énergie de cohésion

La cohésion de la matière correspond à l'énergie d'interaction entre les constituants d'un corps s'opposant à leur séparation. Au sein de la molécule, la cohésion est assurée essentiellement par l'interaction électromagnétique. On peut ainsi définir, pour chaque molécule, une énergie de cohésion intramoléculaire qui est égale à la somme des énergies moyennes des liaisons présentes dans cette molécule.

Pour les clusters purs :
$$E(Si_n) = \frac{Et(Si)_n - nE(Si)}{n} \quad (4.1)$$

Pour les clusters dopés :
$$E(XSi_n) = \frac{Et(XSi)_n - [nE(Si) + E(X)]}{n+1} \quad (4.2)$$

Avec

- $Et(Si)$: Énergie totale des clusters
- $E(Si)$: Énergie d'atome du Silicium
- $Et(XSin)$ Énergie totale des clusters dopés
- $E(X)$ Énergie d'atome dopé

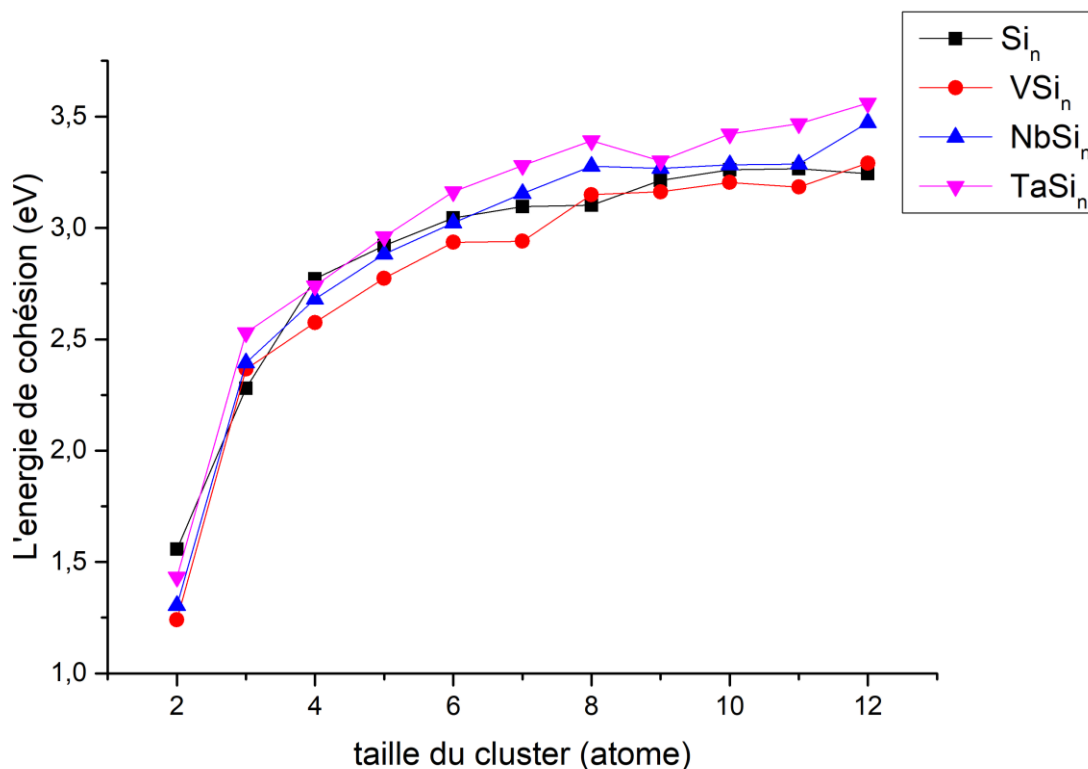


Figure 4.5 : Energie de cohésion par atome des clusters du Silicium pur (Si_n), et dopé (VSi_n), ($NbSi_n$) et ($TaSi_n$) En fonction de la taille du clusters

Interprétation des résultats

Les énergies de cohésion calculées pour tous les clusters sont données dans les tableaux et leur évolution avec la taille du cluster (n) est représentée sur la figure (4.1) pour les meilleurs isomères de chaque système à évaluer.

Comme prévu, l'énergie de cohésion augmente généralement avec l'augmentation de la taille, ce qui signifie que ces clusters peuvent gagner de l'énergie pendant le processus de croissance. Ceci est probablement associé à l'augmentation du nombre moyen de voisins par atome. L'énergie de cohésion par atome de tous les systèmes dopés ; dopé Tantale (Ta) augmente rapidement de $n=1$ à 5, puis une croissance lente et non monotone est observée. L'atome de dopage Ta (Tantale) la stabilité de la structure $TaSi_n$ correspondante à partir de $n=3$, c'est-à-dire lorsque les clusters $TaSi_n$ adoptent, les énergies de cohésion de Si_n , $NbSi_n$ et VSi_n sont toujours inférieures à celles des clusters Silicium dopé Tantale et les clusters Si_n , $NbSi_n$ et VSi_n sont moins stables que les clusters dopés par Tantale. Ce comportement peut être dû à la nature de la liaison impliquant des espèces. Dans l'évolution des énergies de cohésion, les trois espèces XSi_n montrent un pic apparent à la taille $n=8$, ce qui suggère que ces clusters sont plus stables que les autres clusters voisin de la même espèce.

4.2.2 Gap HOMO-LUMO

Le gap HOMO-LUMO (de l'anglais « Highest Occupied Molecular Orbitals » et « Lowest Unoccupied Molecular Orbitals », signifie l'écart énergétique entre les orbitales frontières le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau non occupé (LUMO) du spectre des niveaux d'énergies du cluster. C'est un paramètre très important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. C'est aussi un caractère important qui nous informe aussi une la réactivité des clusters avec le milieu environnant. Les clusters possédant des gaps importants son mois réactifs.

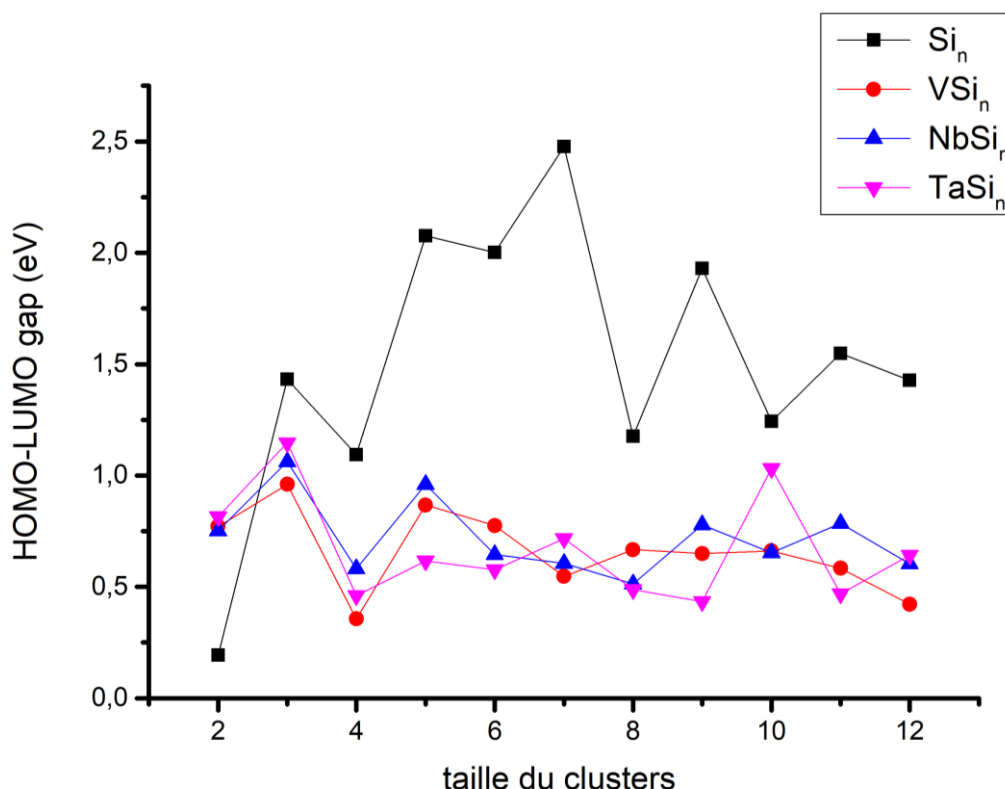


Figure 4.6 Gap HOMO-LUMO des clusters Si_n, NbSi_n et VSi_n TaSi_n en fonction de la taille du cluster

Interprétation des résultats

Les valeurs de l'écart énergétique HOMO-LUMO des clusters ont été calculées et rapportées dans les tableaux ainsi que leurs représentations en fonction de la taille du cluster dans la figure (4.8)

- Pour Silicium pur (Si_n)

On remarque que les clusters du Silicium les plus petite taille sont les plus stables par contre de plus faible réactivité avec les milieux extérieur. Notons que Si₂ est le plus réactif par rapport aux autres clusters de petite taille. Ce qui nous informe sur l'augmentation de la réactivité chimique. Les clusters de Silicium purs possèdent des gaps plus élevés par rapport aux clusters de mêmes tailles pour les espèces dopées, en conséquence, ils sont les mois réactifs.

- Pour les clusters dopées (VSi_n , NbSi_n et TaSi_n)

On remarque la stabilité relativement importante de ces clusters car il faut fournir une énergie importante pour extraire un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO comparativement aux autres clusters, ce qui montre le caractère fortement métallique de ces clusters par rapport à leur voisin, particulièrement pour les tailles élevées. Finalement, ces résultats montrent le caractère fortement métallique des clusters correspondants pour VSi_n .

4.2.3 Potentiel d'Ionisation Vertical (VIP)

Le potentiel d'ionisation vertical est une grandeur (énergie) calculée pour mesurer l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'une structure. Le potentiel d'ionisation vertical est donné par la relation suivante :

Pour Silicium pur

$$VIP(\text{Si}_n) = Et(\text{Si}_n) - Et(\text{Si}_n^+) \quad (4.3)$$

Pour Silicium dope

$$VIP(\text{XSi}_n) = Et(\text{XSi}_n) - Et(\text{XSi}_n^+) \quad (4.4)$$

Avec $Et(\text{Si}_n)$ l'énergie totale du Silicium pur

- $Et(\text{Si}_n^+)$ l'énergie totale du silicium pur chargé $q=+1$
- $Et(\text{XSi}_n)$ l'énergie totale du Silicium dopé
- $Et(\text{XSi}_n^+)$ l'énergie totale du silicium dopé chargé $q=+1$

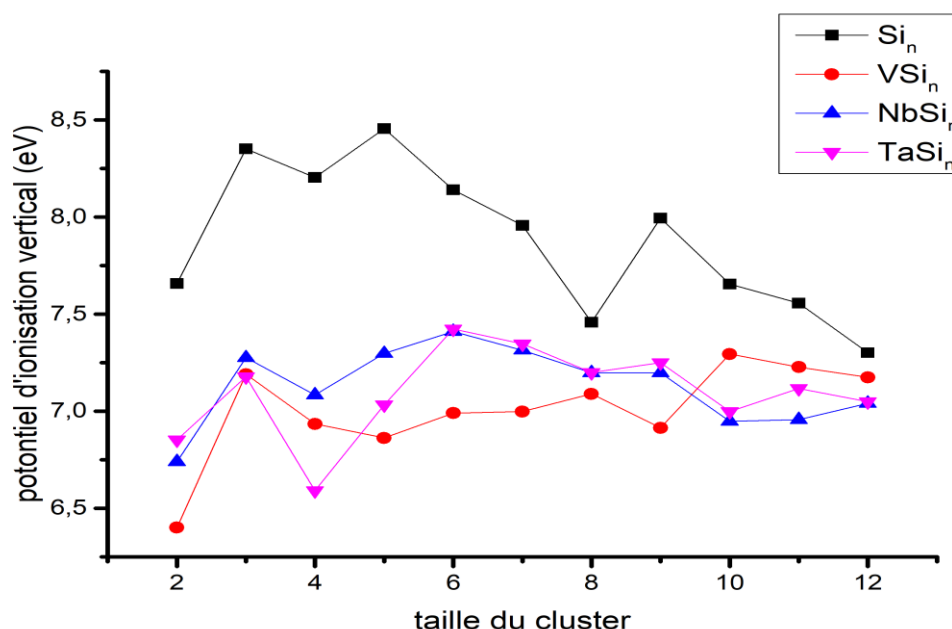


Figure 4.7 : Potentiel d'ionisation vertical des clusters Si_n , VSi_n , NbSi_n et TaSi_n en fonction de la taille cluster

Interprétation des résultats

Les valeurs des VIP pour les clusters de Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ sont données dans les tableaux. L'évolution des VIP en fonction de la taille n pour les clusters les plus stables des quatre espèces est présentée sur la figure (4.7). On remarque que pour les types de clusters dopés, le potentiel d'ionisation diminue en fonction de la taille n ce qui signifie que l'extraction d'un électron dans le cluster devient de plus en plus facile quand ce système augmente en taille. Pour les clusters du Silicium pur on remarque une diminution (faible VIP). D'autre part, le potentiel d'ionisation des clusters silicium pur est plus grand que celui des clusters dopés, alors ces atomes améliore considérablement le caractère d'ionisation

4.2.4 Affinité électronique vertical (VEA)

L'affinité électronique est la quantité d'énergie qu'il faudrait fournir à un cluster pour lui attacher un électron. Elle est donnée par la relation suivante :

Pour Silicium pur :

$$VEA(Si_n) = Et(Si_n^-) - Et(Si_n) \quad (4.5)$$

Pour Silicium dopé :

$$VEA(XSi_n) = Et(XSi_n^-) - Et(XSi_n) \quad (4.6)$$

Avec

- $Et(Si_n)$ l'énergie totale du Silicium pur
- $Et(Si_n^-)$ l'énergie totale du silicium pur chargé $q=-1$
- $Et(XSi_n)$ l'énergie totale du Silicium dopé
- $Et(XSi_n^-)$ l'énergie totale du silicium dopé chargé $q=-1$

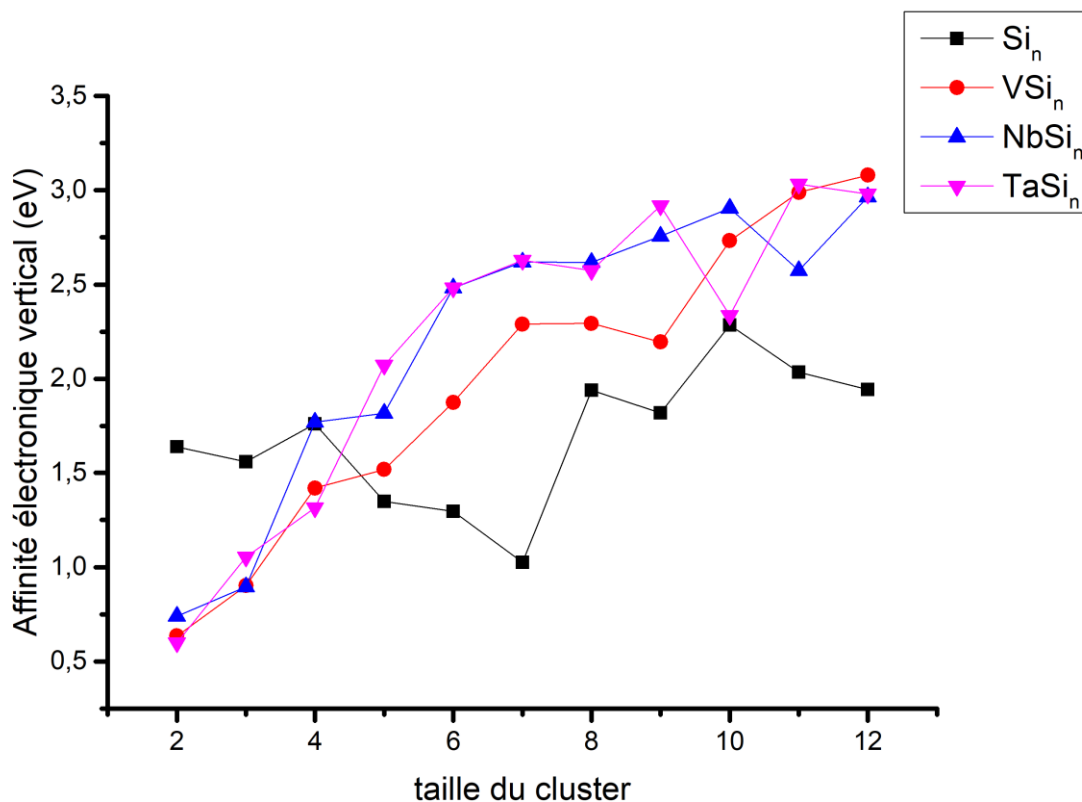


Figure 4.8 : Affinité électronique des clusters Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ en fonction de la taille du cluster

Interprétation des résultats

Les valeurs des VEA pour les clusters de Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ sont données dans les tableaux. L'évolution des VEA en fonction de la taille n pour les clusters les plus stables des espèces est présentée sur la figure (4.8). On remarque sur la figure que l'affinité électronique des espèces (Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$) augmente avec l'augmentation de la taille ce qui signifie que les clusters de grandes tailles sont plus stables et ont une faible possibilité de perte des électrons, on remarque aussi que la valeur de VEA des clusters dopés avec le Tantale est plus grande que celle obtenue pour un dopage avec les autres espèces, ils deviennent de plus en plus stables.

4.2.5 La dureté chimique

Il a été établi que la dureté chimique η est une quantité importante qui peut être utilisée pour caractériser la stabilité relative des molécules et des clusters selon le principe de dureté maximale (PMH) de Pearson. Sur la base du théorème de Koopmans, la dureté chimique η est définie comme suit :

$$\eta = VIP - VEA \quad (4.7)$$

Avec

- η : dureté chimique
- VIP : Potentiel d'Ionisation Vertical
- VEA : Affinité électronique vertical

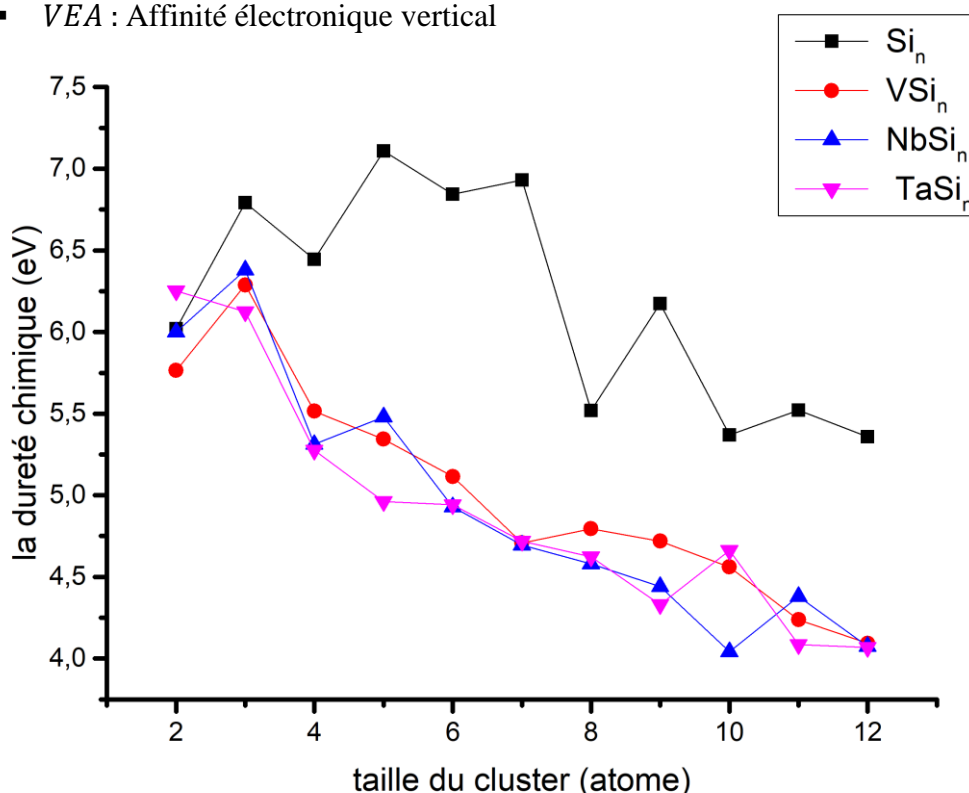


Figure 4.8 Dureté chimique des clusters Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ en fonction de la taille du cluster

Interpretation des resultants

Les résultats du calcul de la dureté chimique sont donnés dans les tableaux. Elles sont représentées sur la figure (4.8) pour les structures les plus stables. On remarque sur la figure que la dureté chimique diminue avec l'augmentation de la taille des clusters pour silicium pur et dopé. Des pics locaux des valeurs de η du Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ sont observés pour $Si_{3,6,7,9}$, VSi_3 , $NbSi_{3,5,11}$ et $TaSi_{2,10}$. Ces clusters sont donc plus stables que leurs voisins de la même espèce.

4.2.6 Le Moment magnétique

En physique, le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être un courant électrique, ou bien un objet aimanté. L'aimantation est la distribution spatiale du moment magnétique. Le moment magnétique d'un corps se manifeste par la tendance qu'a ce corps à s'aligner dans le sens d'un champ magnétique. Dans le cas de notre travail, le moment magnétique de spin est calculé sur la base de la différence des charges des populations électroniques totale en spin up et en spin down.

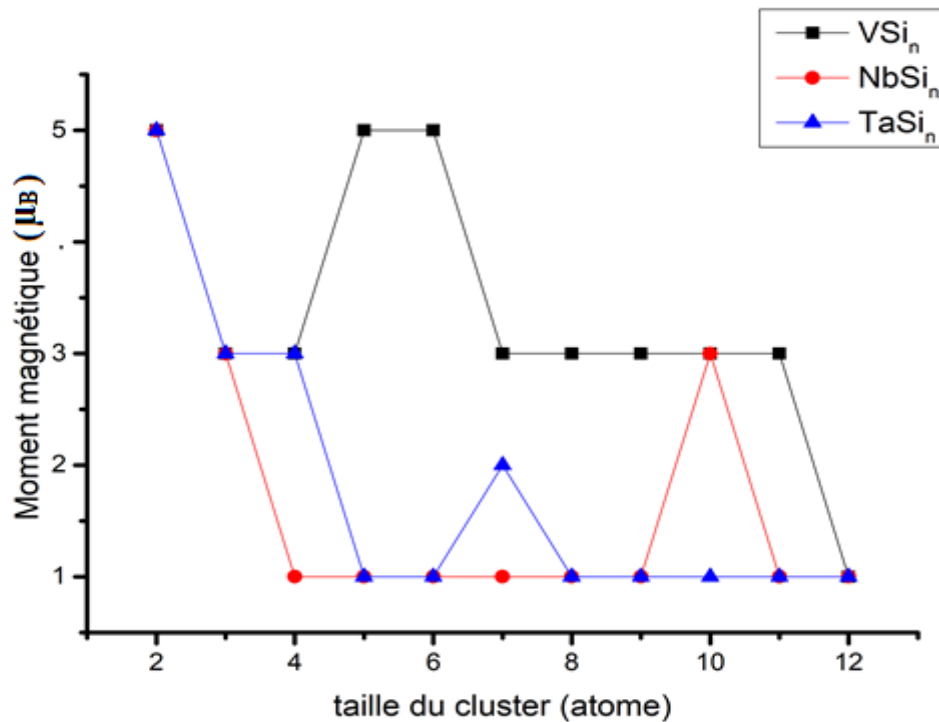


Figure 4.9 Moment magnétique total des clusters Si_n , VSi_n , $NbSi_n$ et $TaSi_n$ en fonction de la taille du cluster

Interprétation des résultats

Dans ce qui suit nous allons discuter l'évolution du moment magnétique des clusters du Silicium pur et dopés (V, Nb et Ta) en fonction de la taille du cluster. Cette évolution est représentée sur la figure (4.9). Les propriétés magnétiques sont étudiées sur la base du moment magnétique total de chaque cluster. L'une des propriétés physiques les plus importantes à tirer de cette courbe, c'est que le moment magnétique par atome du Silicium à l'état pur est généralement nul par contre après le dopage les clusters de silicium dopés gagnent une nouvelle propriété magnétique. Le moment magnétique des différents clusters dépend des tailles, de la structure et des différentes espèces de dopage. Pour comprendre son origine et la contribution des différentes orbitales atomiques des espèces composantes des clusters, une analyse plus approfondie basée sur les calculs des densités d'états totales et partielles sont nécessaires. Elles feront l'objet de la suite à donner au présent travail.

Conclusion général

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, nous avons utilisé la méthode ab-initio dans le cadre théorique théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code SIESTA ,pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters du Silicium pur et dopé avec des métaux du transitions (vanadium, Niobium et Tantale) du taille de 2 à 12 atomes .

Dans la première partie, nous avons étudié l'évolution de la stabilité structurelle Silicium pur selon leur taille, nous avons remarqué que les clusters de faibles tailles ($n \leq 3$) présentent des structures planes et 3D pour $n > 3$. L'énergie de cohésion et l'affinité électronique de ces clusters augmente avec l'augmentation de la taille, contrairement au gap HOMO-LUMO, la dureté chimique et au potentiel d'ionisation qui décroît lorsque la taille augmente

Après avoir étudié la structure et les propriétés électroniques des clusters de silicium pur, nous avons étudié l'influence de l'insertion d'atomes de group des métaux du transitions (Vanadium, Niobium et Tantale) sur ces propriétés, et déterminez la structure la plus stable. On remarque d'abord l'atome dopé est toujours placé dans la position superficielle des cages atomiques. Les figures géométriques de taille $n \leq 3$ sont toujours planes et les figures géométriques de $n > 3$ sont toujours en 3D. Comme dans le cas des clusters de silicium pur, nous avons également remarqué l'énergie de cohésion augmente et l'écart HOMO-LUMO diminue.

La comparaison de ces quatre cas d'études, nous avons noté que le dopage avec un atome de métaux de transition augmente généralement la stabilité et la réactivité des clusters de silicium purs, ce comportement est probablement lié à un transfert de charge entre le silicium et ces atomes dopants. Les structures les plus stables évoluent vert des configurations présentant un caractère métallique. Les structures les moins réactives sont celle qui présente un nombre d'atome réduit.

Ce travail a été fait dans le but d'apporter une explication au comportement des clusters de silicium purs et ceux dopés avec des métaux de transition. Certainement, il sera nécessaire qu'une étude plus approfondie soit effectué pour mieux comprendre et élucider les propriétés physico-chimiques de ce type de matériaux, à savoir :

- Etudes des propriétés thermodynamiques
- Etude et analyse des propriétés phononique et des fréquences de vibration pour déterminer de manière rigoureuse les clusters les plus stables.
- Etudes des propriétés et les réponses optiques de ces clusters.
- Confronter les résultats dès la simulation aux différents résultats expérimentaux de la littérature

Références
Bibliographique

Références bibliographique

- [1] E. Schrödinger, *annalen der phys*79, 361(1926)
- [2] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electric properties of graphene. *Review of Modern Physics*, page Volume 81, Jan 2009.
- [3] Jannik C Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, page 05545, March 2007.
- [4] V.Z. Fock, *phys.rev.* 61,126(1930)
- [5] Bennacer Keyan. Transport électronique dans le graphène. PHD thesis Paris XI, 2011.
- [6] R. Ruoff et coll., *Nano Letters* 2008.
- [7] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium PhD thésis, l'université de bordeaux, 2008
- [8] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005
- [9] Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. (2006). "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons".
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133 (1965).
- [11] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*15, 5049 (1977)
- [12] P. Chaquin. « Méthodes des fonctionnelles
- [13] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. PhD thesis, L'université Joseph Fourier, (2008).
- [14] Hiebel Fanny. « Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio ». PhD thesis, l'université de grenoble, (2011).
- [15] A. Allard, « Étude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats métalliques ». PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, (2011).
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 23, 5048 (1980).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang., *Phys. Rev. B*, 45, 23 (1992).
- [18] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102,9345 (1995)
- [19] J. Backer, M. Muir and Zelm, *J. Chem. Phys.* 102,2063 (1995)
- [20] M. L. Cohen, J. R. Celakovsky, *structure électronique et propriétés optique des Matériaux semi-conducteurs*, springer séries dans l'état de solide science (1989)16,17,19,20,23.
- [21] Micael Oliveira, *Relativistic effects in the Optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a time-dependent density functional Theory framework*, University of Coimbra, 2008
- [22] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev* 116, 1959

- [23] S. Belaidi ,thèse de doctorate ,Université de Batna 2002
- [24] D . Hamann , M Schluter ,and C .Chiang ,Phys . Rev .Lett .43 ,1494 (1979)
- [25] A.Warshel and S.Lifson , J .Chem .Phys ,1970 ,53 ,582 .
- [26] K .B.Wiberg J .Am.chem.soc.1965,87,1070
- [27] F. Rabiolle, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2000 ; D. A. Vito, thèse de Doctorat de l'université de Genève, 2003.
- [28] M. L. Cohen, J. R. Celakovsky, structure électronique et propriétés optique des Matériaux semi-conducteurs, springer séries dans l'état de solide science (1989)16,17,19,20,23.
- [29] F,A.Cotton;quart.Rev.Chem.Soc.1966,20,389
- [30] F ,R,Corey ; L,F ;Dahl ,Amer.Chem .Soc.1963,85,1202.
- [31] L .B.Kidder .C.A .Fancher .J.M.Collins .H.W.Sarkas .D.W.Robinson,c,A,Jones “,and K.H,Bowen ,NANOCLUSTERS :Their Generation and Characterization in Beams and the Bulk,Department of Chemistry,Johans Hopkins University .Baltimore,MD 21218.USA
- [32] mémoire de master Phy matériaux université de Bejaia présente par IRZAANE HALZA et MEDDAH FAHIMA , « simulation à travers la DFT des propriétés de nanomatériaux de métaux de transition » 2013-2014, généralité sur les métaux de transition page 23
- [33] Doctorat de l'université de Toulouse Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier Discipline ou spécialité : Sciences de la Terre et Environnement Présentée et soutenue par Matías Miguel Salvarredy Aranguren Le 29 avril 2008
- [34] MEMOIRE DE MAGISTER Spécialité : Electronique Option : Micro-électronique Présenté par : Melle FERHATI Faria Thème « Elaboration de l'oxyde de vanadium V2O5 par APCVD Application photovoltaïque » UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU 2011
- [35] Kröger, N., and E. Brunner. 2014. *Complex-shaped microbial biominerals for nanotechnology: Complex-shaped microbial biominerals for nanotechnology*. Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 6: 615–627
- [36] Stable vanadium isotopes as à redox proxy in magmatic systems J. Prytulak^{1*}, P.A. Sossi², A.N. Halliday³, T. Plank⁴, P.S. Savage⁵, J.D. Wood head, European Association of Geochemistry 2017
- [37] mémoire sur le titre « MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES » présenté par : CADIEUX Catherine en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL 2014
- [38] Détails et explications sur l'obtention et la lecture des champs à consulter sur le rapport BRGM/RP-64269-FR
- [39] THÈSE Pour l'obtention du titre de : DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE Spécialité : Sciences des Matériaux Présentée par : Aurélien DIDELOT sur le thème « Films d'oxydes de vanadium thermo chromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation cristallisation pour applications dans le solaire thermique. » 2017.

Références bibliographique

- [40] Synthesis and characterisation of vanadium(III) complexes of biphenyl phenols present par: Neural SHARMA*, Marilia THAKUR and Sub hash Chand CHAUDHRY Department of Chemistry, Himachal Pradesh University, Summer Hill, Shimla-171005, INDIA Received 15.07.2009
- [41] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [42] John Emsley, Nature's Building Blocks : An A-Z Guide to the Elements, Oxford, England, UK, Oxford University Press, 2001, 538 p., poche (ISBN 978-0-19-850340-8)
- [43] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)