

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique



**Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgique des Matériaux**



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Spécialité : Physique
Option : Energie Renouvelable et Sciences des Matériaux

Présenté par

ZERIFI Imane

**Propriété Electroniques et Optiques des Hétérostructures semi-
conductrices pour des Applications Optoélectroniques**

Soutenu le 15/12/2024 devant le Jury :

Pre. RAHAL Wassila Leila	Présidente	Univ-Abdelhamid Ibn BadisMostaganem
Pr. MESKINE Said	Examineur	Univ- Abdelhamid Ibn BadisMostaganem
Pr. ABBAR Boucif	Examineur	Univ-DjillaliLiabès Sidi-Bel-Abbès
Pr. BOUKORTT Abdelkader	Encadreur	Univ-Abdelhamid Ibn BadisMostaganem
Pr. ASSALI Abdenacer	Co-encadreur	Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA)

2024-2025

Dédicace

Je dédie ce travail à toute ma famille, à l'âme de mon père, que dieu ait pitié de lui, à ma chère mère, à mon cher mari, à mes chers sœurs Fatima, Noura et Akila, à mes chers frères, Mohamed, Abdellah et Ahmed, ainsi qu'aux mes nièces et mes neveux qui sont chères.

Remerciement

Ce projet de thèse a été réalisé au laboratoire ECP3M (Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux) à la Faculté des Sciences et de la Technologie. Je remercie mon directeur de thèse le professeur Abdelkader BOUKORTT, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ECP3M, et de m'encadrer durant toutes les années de ma formation doctorale, et surtout pour son suivi et sa présence ainsi que ces conseils qui m'ont bien orienté et m'encouragé de finaliser cette thèse.

Je remercie aussi mon co-directeur de thèse le professeur Abdenacer ASSALI du centre de recherche CDTA de Sétif, de m'avoir aidé et suivi avec ces conseils et informations scientifiques pertinentes qui ont mené à bien la réalisation de ma thèse.

Je tiens à remercier Madame RAHAL Wassila Leila, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie cordialement les membres de jury, Monsieur ABBAR Boucif professeur de l'université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, MESKINE Said professeur de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Enfin, je tiens aussi à remercier tous les enseignants, les doctorants qui ont contribué de loin ou de prêt dans la réalisation de mes travaux de thèse.

الملخص

يدور هذا العمل حول دراسة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية الضوئية لسبائك $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ في سياق الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) استنادا إلى التقريبات التالية: WC-GGA لحساب الخصائص الهيكلية، TB-mBJ لحساب الخصائص الإلكترونية الضوئية، والتي تم اختيارها لطول موجي متوسط وبعيد.

في الفصل الأول من هذا العمل، نقدم مفاهيم أساسية حول السبائك III-V. أما في الفصل الثاني فتحدثنا عن سبائك III-V المعتمدة على Bi وخصائصها الهيكلية و الإلكترونية والبصرية، ولهذا السبب تنوعت استخدامات هذا النوع من السبائك في عدة مجالات بما في ذلك أهمها: مصابيح LED لأشباه الموصلات الكهومية. في الجزء الأول من الفصل الثالث من هذا العمل عرضنا الطرق المستعملة لحساب الخواص التركيبية والإلكترونية الضوئية لسبائك III-V بشكل عام و سبائك III-V-Bi بشكل خاص ($\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$) ثم حصلنا على النتائج اللازمة لدراسة خواصها بالنسبة للبسميد المخفف $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ للتركيزات $0 \leq x \leq 0,125$ باستخدام طريقة FP-LAPW في سياق كثافة DFT الوظيفية بطريقتين: لحساب الخصائص الهيكلية، TB-mBJ لحساب الخصائص الإلكترونية الضوئية. تزداد قيمة g بشكل خطي تقريبا بالنسبة ل $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ لكميات صغيرة من Bi بناء على حساب طاقة التكوين. نظهر الاستقرار الديناميكي الحراري لهذه السبيكة. تؤدي الكمية المنخفضة من Bi ل $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ إلى انخفاض كبير في $Bi \sim 264 \text{ meV}$ حتى تكوين $0,125$ الذي يغطي الأطوال الموجية المتوسطة والبعيدة لطيف الأشعة تحت الحمراء $3,4-12,5 \mu\text{m}$. وفقا لتحليل DOS يمكن تفسير انخفاض فجوة النطاق في $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ من خلال الحركة الصعودية لنطاق التكافؤ الناتج عن تفاعل الرنين لحالات Bi-6p في الجزء العلوي من نطاق التكافؤ ومن خلال الحركات الهبوطية ل In-s و Sb/Bi-p تنص على نطاق التوصيل. من المتوقع حدوث انتقال شبه موصل لأشباه الموصلات في $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ عند $x \sim 0,137$. تم الحصول على الخصائص البصرية من خلال وظائف العزل الكهربائي (ϵ_1, ϵ_2) و معامل الإنكسار n والإنعكاسية R و معامل الانقراض k ومعامل الامتصاص α يتم حسابها لطاقة الفوتون $0-8 \text{ eV}$ ومقارنتها بالبيانات التجريبية. تظهر هياكل الطاقة الحادة في أطيف بصرية مختلفة مرتبطة بالتحويلات بين النطاقات من مدارات In-s و Sb-p و Bi-p المشغولة الموجودة في نطاق التكافؤ الأقصى (VB_{max}) إلى حالات In-s/p و Bi-p و Sb-p غير المشغولة الموجودة في الحد الأدنى لنطاق التوصيل (CB_{min}). ويلاحظ امتصاص جيد في نطاق الأشعة فوق البنفسجية وهو أمر مفيد لتصميم الخلايا الشمسية. تعتبر سبيكة البزموت $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ مرشحا جذابا لتحقيق مصادر انبعاث الضوء وكاشفات ضوئية عالية الكفاءة تعمل في النطاق الطيفي للأشعة تحت الحمراء للطول الموجي الطويل ($\lambda_{\text{LWIR}} \geq 8 \mu\text{m}$). وفي الجزء الثاني من الفصل الثالث من هذا العمل، باستخدام طريقة FP-LAPW قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية الضوئية للخليط شبه الناقل النظريتنا طريق عن InSb على $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ بالتقريبتين GGA و mBJ، وهذا باستخراج خصائصها الوظيفية المثالية من أجل تطوير مركبات ثنائيات الليزر و تركيب الصفائح الشمسية. حيث حصلنا على نتائج مهمة تسمح لنا بتطوير وتصنيع هذه المركبات و الصفائح في المجال الضوئي فوق البنفسجي.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات، سبائك البزموت من $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ، الخليط شبه الناقل $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ ، الإلكترونية والخصائص الضوئية، تقريب WC-GGA، تقريب TB-mBJ و الهيكل الإلكتروني والثوابت البصرية و الأجهزة الإلكترونية الضوئية و DFT و FP-mBJ.

Résumé

Ce travail s'articule autour de l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques de l'alliage de bismuth $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) en se basant sur les approximations suivantes : WC-GGA pour le calcul des propriétés structurales, TB-mBJ pour le calcul des propriétés optoélectroniques, (Lasers, LED....) pour une longueur d'onde moyenne et lointaine.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons des notions fondamentales sur les alliages III-V, un deuxième chapitre, nous donnons des définitions des alliages III-V à base de Bi et leurs propriétés structurales, électroniques et optiques, pour cette raison ce type d'alliage a des utilisations variées dans plusieurs domaines dont le plus important : les LED à semi-conducteurs à puits quantiques. Dans la première partie du chapitre III, nous avons présenté les méthodes utilisées pour le calcul des propriétés structurales et optoélectroniques des alliages III-V généralement et III-V-Bi particulièrement ($\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$), puis nous avons obtenu les résultats nécessaires concernant l'étude des propriétés pour le bismuth dilué $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des concentrations $0 \leq x \leq 0,125$. Le paramètre de maille a augmenté quasi-linéairement pour $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des faibles quantités de Bi basées sur le calcul d'énergie de formation, nous montrons la stabilité thermodynamique de cet alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ qui entraîne une réduction importante de Bi ~ 264 meV jusqu'à composition de 0,125 couvrant les longueurs d'ondes moyenne et lointaine de spectre IR $\sim 3,4-12,5$ μm . D'après l'analyse de la densité d'état ; une réduction de bande interdite dans $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ peut être expliquée à la fois par le mouvement ascendant de bande de valence induit par l'interaction de résonance des états Bi-6p au sommet de bande de valence et par les mouvements vers le bas de In-s et Sb/Bi-p états sur bande de conduction. Une transition semiconducteur semimétal dans $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ à $x \sim 0,137$ est attendue. Les propriétés optiques sont obtenues par les fonctions diélectriques (ϵ_1, ϵ_2), l'indice de réfraction n , la réflectivité R , coefficient d'extinction k et le coefficient absorption α sont calculés pour un photon d'énergie 0-8 eV et comparés avec les données expérimentales. Les structures énergétiques pointues apparaissent dans divers spectres optiques associés aux transitions inter-bandes depuis les orbitales In-s, Sb-p et Bi-p occupées situées à BV_{max} vers les états In-s/p, Sb-p et Bi-p inoccupés situés à CB_{min} . Une bonne absorbance dans la gamme ultraviolette est observée, ce qui est utile pour la conception de cellules solaires. L'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ est un candidat attrayant pour la réalisation de sources électroluminescentes et de photo détecteurs hautement efficaces fonctionnant dans la plage spectrale infrarouge à grande longueur d'onde ($\lambda_{\text{LWIR}} \geq 8$ μm).

Dans la deuxième partie du chapitre III, à l'aide la même méthode, nous avons étudié les propriétés structurales et optoélectroniques de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ sur substrat InSb à travers les approximations GGA et mBJ.

Nous avons obtenu des résultats importants qui nous permettent de développer et de fabriquer ces composés dans la gamme ultraviolette.

Les mots clés : les semi-conducteurs, l'alliage de bismuth $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, optoélectroniques, l'approximation WC-GGA, l'approximation TB-mBJ, structure électronique, constantes optiques, FP-LAPW, DFT, L'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

Abstract

In this work, we have investigated a study of the structural and optoelectronic properties of bismide alloy $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ within the density functional (DFT) using the FP-LAPW method based on the following approximations: WC-GGA for the calculation of structural properties, and the TB-mBJ for calculation of optoelectronic properties are chosen for optoelectronic applications (Lasers, LED...) for a medium and far wavelength. In the first chapter, we have presented fundamental notions on III-V, and in the second chapter, we give definitions of III-V alloys based on Bi and their structural, electronic, and optical properties; for this reason, this type of alloy has varied used in several areas including the most important: quantum well semiconductor LEDs.

In Chapter 3, two parts are presented, the first for the calculation of structural and optoelectronic properties of III-V alloys, and III-V-Bi, particularly $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. We obtained the necessary results concerning the study of their properties for the dilute bismide $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ for concentrations $0 \leq x \leq 0.125$ using the FP-LAPW method in the DFT density functional by two approximations: WC-GGA for the calculation of structural properties, TB-mBJ for the calculation of optoelectronic properties. The lattice parameter increases almost linearly for $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ for small quantities of Bi-based on the formation energy calculation. We show the thermodynamic stability of this alloy. low quantity of Bi for $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ leads to a significant reduction of Bi ~ 264 meV up to the composition of 0,125 covering the mid and far wavelengths of the IR spectrum $\sim 3.4\text{--}12.5$ μm . According to the density of state (DOS) analysis, a band gap reduction in $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ can be explained both by the upward movement of the valence band induced by the resonance interaction of Bi-6p states of the top of the valence band and by the downward movements of In-s and Sb/Bi-p states on conduction band. A semiconductor-semimetal transition in $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ at $x \sim 0.137$ is expected. The optical properties are obtained by the dielectric functions (ϵ_1 , ϵ_2), the refractive index n , the reflectivity R , extinction coefficient k , and absorption coefficient α are calculated for a photon of energy 0-8 eV and compared with experimental data. The sharp energy structures appear in various optical spectra associated with inter-band transitions from occupied In-s, Sb-p, and Bi-p orbitals located at VB_{max} to unoccupied In-s/p, Sb-p, and Bi-p states located at CB_{min} . Good absorbance in the ultraviolet range is observed, which is useful for solar cell design. $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ bismide alloy is an attractive candidate for realizing highly efficient light-emitting sources and photodetectors operating in the long wavelength infrared spectral range ($\lambda_{\text{LWIR}} \geq 8$ μm).

In part B of chapter III, using the FP-LAPW method, we studied the structural and optoelectronic properties of $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ Alloying on InSb substrate with spans approximations GGA and mBJ. We have obtained results that allow us to develop and manufacture these compounds in the ultraviolet range

Keywords: The semiconductors, $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ bismide alloy, $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ quaternary alloy, optoelectronics, WC-GGA approximation, TB-mBJ approximation, electronic structure, Optical constants, FP-LAPW, DFT, optoelectronic devices.

Table de matière

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciement</i>	<i>ii</i>
<i>Résumés</i>	<i>iii</i>
<i>Table de matière</i>	<i>1</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>4</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>7</i>

Introduction générale	9
------------------------------------	----------

CHAPITRE I :

Composés semi-conducteurs III-V-(Bi) et sources de lumière dans la gamme infrarouge moyenne et lointaine.

I.1 Introduction	12
I.2 Concepts des semi-conducteurs III-V-Bi	12
I.2.1 Définition des semi-conducteurs III-V-Bi	13
I.2.2 Applications des matériaux semi-conducteurs III-V-Bi	14
I.2.2 a) Pour photovoltaïque.....	14
I.2.2 b) Pour systèmes des télécommunications.....	14
I.2.2 c) Pour le domaine de l'électronique.....	16
I.2.2 d) Pour les fréquences élevées Téra hertz.....	16
I.2.2 e) Pour le domaine de spintronique.....	17
I.3 Les types des semi-conducteurs III-V(Bi)	18
I.3.1 Les composés binaires.....	18
I.3.2 Les alliages ternaires.....	18
I.3.3 Les alliages quaternaires.....	18
I.4 Les propriétés des alliages binaires III-V	18
I.4.1 La structure cristallographique.....	18
I.4.2 La structure de bande d'énergie.....	19
I.4.3 Le composé GaAs.....	21
I.4.3 a) Propriétés cristallines.....	22
I.4.3 b) Propriétés Electroniques.....	23
I.5 Conclusion	24

CHAPITRE II :

Les alliages ternaires $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ et $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$

II.1 Introduction	27
--------------------------------	-----------

II.2 GaAs_{1-x}Bi_x	27
II.2.1. Propriétés Structurales.....	27
II.2.2. Propriétés Electroniques	28
II.3 GaP_{1-x}Bi_x	29
II.3.1 Propriétés Structurales.....	29
II.3.2 Propriétés Electroniques	31
II.3.2 a) L'énergie de bande interdite	31
II.3.2 b) Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)	33
II.3.3 Propriétés Optiques	34
II.4. InP_{1-x}Bi_x	36
II.4.1. Propriétés Structurales.....	36
II.4.2. Propriétés Electroniques.....	38
II.4.3. Propriétés Optiques.....	40
II.5. InAs_{1-x}Bi_x	41
II.5.1. Propriétés Structurales.....	42
II.5.2. Propriétés Electroniques.....	44
II.5.3. Propriétés Optiques	47
II.6 Conclusion	48

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Calcul des propriétés structurales et optoélectroniques du composé InSb et son alliage ternaire InSb_{1-x}Bi_x et quaternaire InSb_{0,8125}As_{0,0625}Bi_{0,125}.

Partie A

III.A.1 Le formalisme de calcul à base de la DFT.....	50
III.A.2 La méthode (FP-LAPW)	52
III.A.3 Le code Wien2k.....	52
III.A.4 Détail de calcul	53
III.A.5 Etude des propriétés structurales, électroniques optiques du composé binaire InSb et ternaire InSb _{1-x} Bi _x sur substrat InSb.....	54
III.A.5. 1 Propriétés structurales.....	54
A. Paramètres de l'état fondamental.....	54
B. Energie de formation.....	57
III.A.5.2 Structure électronique.....	58
A. Energie de bande interdite.....	58
B. Masse effective.....	60
C. Densité d'état (DOS).....	62
D. Densité de charge électronique.....	64
III.A.5.3 Propriétés optiques.....	65
III.A.6 Conclusion	69

Partie B

III.B.1 Introduction	71
III.B.2 Détail de calcul	71
III.B.3 Etude des propriétés structurales, électroniques optiques d'alliage quaternaire InSb _{0,8125} As _{0,0625} Bi _{0,125} épitaxie sur substrat InSb	71
III.B.3.1 Les paramètres structuraux.....	72
III.B.3.2 Les propriétés électroniques.....	74
A. Energie de bande interdite.....	74
B. Densité d'état partielle (PDOS).....	75
C. Densité de charge électronique.....	77
III.B.3.3 Propriétés optiques	78
III.B.4 Conclusion	80
CONCLUSION GENERALE.....	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	84
ANNEXES	89

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Composés semi-conducteurs III-V-(Bi) et sources de lumière dans la gamme infrarouge moyenne et lointaine.

Fig.I.1: Energie de la bande en eV en fonction de la variation de la constante de réseau a en Å à base de (Ga, As, Bi, In, Sb....).

Fig.I.2: énergie de séparation spin-orbite (Δ_{SO}) et énergie de la bande interdite (E_g) en eV dans GaAsBi non contraint en fonction de la composition de Bi. Les points sont des données expérimentales tandis que les courbes pleines pour E_g et Δ_{SO} sont des calculs théoriques. [Sweeny et Jin-2013].

Fig.I.3: les spectres de photoluminescence à longueur d'onde λ_{exc} égal à 532 nm (à $T=300$ K) obtenus sur des couches minces de GaAsBi épitaxiées au LAAS avec intensité normalisées (a) et (b) des puits quantiques simples GaAsBi/GaAs.

Fig.I.4: La structure zinc-blende d'un alliage III-V GaS.

Fig.I.5: la variation de gap de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteur de structure cubique.

Fig.I.6: 1^{ère} zone de Brillouin de la structure Zinc-blende (les points et les axes de haute symétrie).

Fig.I.7: la : la structure C.F.C des vecteurs primitifs a_1, a_2, a_3 .

Fig.I.8: la structure cristalline (zinc-blende) de matériau GaAs et selon la projection (011).

Fig.I.9 : la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (u.a).

Fig.I.10: Variation des énergies de bande interdite (eV) en fonction de variation de paramètre de maille a (μm).

Fig.I.11: Variation des énergies (eV) en fonction de vecteur d'onde (structure de bande de GaAs).

CHAPITRE II : Les alliages ternaires GaAs_{1-x}Bi_x, GaP_{1-x}Bi_x, InP_{1-x}Bi_x et InAs_{1-x}Bi_x

Fig.II.1 : Energie de bande interdite (eV) des alliages III-V en fonction de variation de paramètre de maille (Å).

Fig.II.2: Structure de bande calculée pour l'alliage GaAsBi avec indication au niveau du Bismuth en fonction de la concentration de Bi.

Fig.II.3 : la structure cristalline d'une supercellule ($2a \times 2b \times 2c$) de cristal GaPBi.

Fig.II.4: le paramètre de réseau calculé a et module de compressibilité B en fonction de la concentration de Bi pour l'alliage GaP_{1-x}Bi_x.

Fig.II.5: Structure de bande calculée pour l'alliage GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI (le niveau de fermi à zéro) pour différents concentrations : (a) $x=0$; (b) $x=0,062$ et (c) $x=0,187$.

Fig.II.6 : énergies de bande interdite (Γ -X) et directe (Γ - Γ) pour GaP_{1-x}Bi_x en fonction de composition x de Bi par l'approximation TB-mBJ+SOI.

Fig.II.7 : Densités d'états partielle [(a) $x=0$; (b) $x=0,0625$; (c) $x=0,187$] et totale (d) $x=0,062$ et $0,187$ comparés par GaP pour GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI.

Fig.II.8 : Variation de coefficient d'indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et coefficient d'extinction $k(\omega)$ (b) pour un photon d'énergie pour GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI.

Fig.II.9 : Variation de réflectivité $R(\omega)$ (a) et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (b) pour un photon d'énergie pour $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ par l'approximation TB-mBJ+SOI.

Fig.II.10: la structure cristalline (zinc blende) de matériau InPBi .

Fig.II.11: la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u^3) du matériau InP .

Fig.II.12 : La variation la constante de réseau calculés $a(\text{Å}^\circ)$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction de la variation de la concentration de Bi pour l'alliage $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig.II.13 : Structure de bande calculée d'un alliage $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig.II.14: l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ d'un alliage $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de l'énergie du photon.

Fig.II.15: Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et Réflectivité $R(\omega)$ d'un alliage $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de l'énergie du photon.

Fig.II.16: la structure cristalline (zinc blende) de matériau InAsBi .

Fig.II.17: la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u^3) du matériau InAs .

Fig.II.18 : La variation la constante de réseau calculés $a(\text{Å}^\circ)$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction de la variation de la concentration de Bi pour l'alliage $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig.II.19: Energie de bande interdite d'un alliage $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig.II.20: Structure de bande calculée d'un alliage $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig.II.21 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) d'un alliage $\text{InAs}_{0.968}\text{Bi}_{0.031}$ et $\text{InAs}_{0.906}\text{Bi}_{0.093}$.

Fig.II.22 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et extinction k (b).

Fig.II.23 : Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (a) et Réflectivité R (b).

CHAPITRE III : Calcul des propriétés structurales et optoélectroniques du composé InSb et son alliage ternaire $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$

Partie A

Fig.III.A.1 Structure cristalline de l'alliage zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour (a) $\text{InSb}_{0.968}\text{Bi}_{0.031}$ et (b) $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$.

Fig.III.2 : La variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u^3).

Fig.III.A.3: (a) Le paramètre de maille calculée a et (b) le module de compressibilité B en fonction de la concentration de Bi pour l'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Fig. III.A.4 : Structure de bande et TDOS pour les alliages de zinc blende InSb , $\text{InSb}_{0.9675}\text{Bi}_{0.0325}$ and $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$ obtenus à l'aide de la fonctionnelle TB-mBJ+SOC. Le niveau de Fermi level (E_f) est fixé à l'énergie zéro.

Fig.III.A.5: Bande interdite en fonction de la fraction molaire de Bi pour les alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ utilisant la fonctionnelle TB-mBJ.

Fig.III.A.6 : Densités d'états total (TDOS) et partiel (PDOS) pour les alliages de zinc blende (a) $\text{InSb}_{0.9675}\text{Bi}_{0.0325}$ et (b) $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$ obtenus à partir de TB-mBJ+SOC fonctionnel. (c) montre la comparaison de la TDOS pour les systèmes InSbBi avec des contenus en Bi avec la TDOS mesurée de l' InSb tirée de la référence.

Fig.III.A.7 : Contours de densité de charge électronique projetés dans le plan (101) pour l'alliage zinc blende (a) $\text{InSb}_{0.9675}\text{Bi}_{0.0325}$ et (b) $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$ (en tant que prototypes) utilisant les potentiels TB-mBJ+SOC.

Fig. III.A.8 : Calculs réels $\epsilon_1(\omega)$ (a) et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ (b) de la fonction diélectrique avec l'énergie photonique des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées.

Fig.III.A.9 :Indice de refraction $n(\omega)$ (a) et coefficient d'extinction $k(\omega)$ (b) avec l'énergie photonique des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées.

Fig.III.A.10 : Calcul de la réflectivité $R(\omega)$ (a) et du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (b) avec l'énergie photonique des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées.

Partie B

Fig.III.B.1 : La Structure cristalline de l'alliage quaternaire de type zinc-blende $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_y$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

Fig.III.B.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ sur un substrat InSb les concentrations $x=0,125$ et $y=0.0625$ de Bi et As respectivement.

Fig.III.B.3 : La structure de Bande et les densités d'état totales (TDOS) trouvés par l'approximation mBJ de la structure relaxé de type zinc-blende d'alliage $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

Fig.III.B.4 : Les densités d'état partielles (PDOS) trouvés par l'approximation mBJ de la structure relaxé de type zinc-blende d'alliage $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

Fig.III.B.5 : Contours de densité de charge électronique projetés dans un plan par l'approximation TB-mBJ-SOC pour l'alliage quaternaire de type zinc blende de la structure relaxé d'alliage $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

Fig III.B.6: La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$ en fonction d'énergie de photon.

Fig III.B.7 : La variation de Reflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon pour $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ en utilisant l'approximation mBJ.

Fig III.B.8 : La variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x= 0,125$ et $y= 0,0625$ par l'approximation mBJ.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Composés semi-conducteurs III-V-(Bi) et sources de lumière dans la gamme infrarouge moyenne et lointaine.

Tableau I.1 : Différents types des éléments de groupe III et V dans le tableau périodique

CHAPITRE II : Les alliages ternaires GaAs_{1-x}Bi_x, GaP_{1-x}Bi_x, InP_{1-x}Bi_x et InAs_{1-x}Bi_x

Tableau.II.1 : La constante de réseau calculés $a(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ calculé pour différents concentrations x allant de 0 à 0,5 d'un système InPBi.

Tableau.II.2 : les Propriétés électroniques des gaps d'énergie de système InPBi obtenus par l'approximation mBJ.

Tableau II.3 : Les énergies calculées pour le point critique (CP) à $\epsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et Réflectivité $R(0)$ pour l'alliage InP_{1-x}Bi_x comparées par des travaux expérimentaux et d'autres travaux théoriques.

Tableau.II.4 : les Propriétés électroniques des gaps d'énergie de système InAsBi obtenus par l'approximation mBJ.

Tableau II.5 : Les énergies calculées pour le point critique (CP) à $\epsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(0)$ pour l'alliage InAs_{1-x}Bi_x comparées par des travaux expérimentaux et d'autres travaux théoriques.

CHAPITRE III : Calcul des propriétés structurales et optoélectroniques du composé InSb et son alliage ternaire InSb_{1-x}Bi_x

Table III.A.1: Calcul de paramètre de maille a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et l'énergie de formation ΔE_f (eV) pour l'alliage InSb_{1-x}Bi_x alloys pour $0 \leq x \leq 0.125$.

Table III.A.2 : Calcul de bande interdite directe (E_g^Γ) et indirecte (E_g^X) et les masses effectives d'électrons (m_e^*) et de trous (m_h^*) au point Γ en unité de la masse au repos des électrons (m_e) de TB-mBJ avec (+SOC) et sans effets (no-SOC) effets par rapport aux résultats disponibles dans la littérature.

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques nouvelles et spéciales avec une gamme spectrale existantes est un objectif de la technologie moderne en science des nanomatériaux. [1]

L'avancement dans la technologie des semi-conducteurs est très rapide qui privilégie la recherche des matériaux artificiels telle que : les super réseaux ...etc. [2]

La recherche s'est fortement développée depuis l'année 1947 (l'invention du transistor), les semi-conducteurs représentent la base de notre vie électronique moderne en raison de leurs besoins en matière de rapidité, efficacité, faible consommation et le développement de plusieurs dispositifs optoélectroniques. Le Si représente le premier semi-conducteur révolutionné dans l'industrie dans le domaine microélectronique. Mais le Si possède un gap indirect pour cela ce matériau n'est pas adapté dans l'application optoélectronique, pour cette raison, les semi-conducteurs III-V sont choisis pour les applications optoélectroniques parce qu'elles possèdent des propriétés physiques uniques, notamment : la bonne mobilité électronique et le gap direct. Parmi ces matériaux, nous avons : le matériau GaAs est beaucoup utilisé en télécommunications par la fabrication du laser pour une gamme de longueur d'onde $\lambda=1.3\mu\text{m}$, aussi InP et GaAs sont très utilisés pour la communication à fibres optiques à partir du développement des LEDs pour un intervalle de longueur d'onde λ infrarouge, rouge et visible. [3], en addition, InAs et AlAs possèdent une bande de conduction large avec lesquels ils peuvent être utilisés dans le développement les lasers à cascade quantique pour une longueur d'onde infrarouge moyen et lointain. [4]

L'alliages III-V avec Bi représentent des avantages à la communauté scientifique. [4], l'application de GaAsBi est le développement des dispositifs optiques et spintroniques dans la gamme infrarouge moyens et lointains et dans les cellules solaires multijonctions, l'incorporation de Bi dans la cellule GaAs entrainer une diminution dans l'énergie de la bande interdite de 90 meV/% Bi et augmentation de spin (Δ_{so}), on a aussi le matériau $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ est un alliage prometteur pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques, notamment : les diodes lasers fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde IR moyen et les photodétecteurs. [5], Les alliages dilués $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont des matériaux possèdent des propriétés uniques dans la réalisation des futurs dispositifs photoniques fonctionnant dans la région proche IR. [6], Le matériau InPBi est un autre composé des alliages de bismuth utilisé pour la

réalisation des nouveaux dispositifs optiques : les détecteurs fonctionnant dans la gamme infrarouge moyenne et les diodes lasers [7].

Les méthodes ab-initio sont basées sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique prenant à partir des méthodes de développement de Hartree-Fock produit dans les années soixante, elle est basée sur la densité de charge et les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn dépendent de la DFT afin de résoudre les structures électroniques au moyen des résultats précis, plusieurs approximations décrites pour le calcul des propriétés physiques des matériaux tel que : LDA, GGA et TB-mBJ, dans ce travail, nous utilisons différentes approximations : GGA pour le calcul des propriétés structurales et TB-mBJ pour le calcul des propriétés optoélectroniques pour ce type d'alliage étudié. [1]

Au cours des dernières décennies, la grande attention est attirée dans le nouveau domaine dit «spintronique». Ce domaine a fait l'objet d'études à cause de son importance dans le contrôle du spin des semi-conducteurs dans plusieurs domaines d'utilisation notamment le traitement de l'information quantique et les dispositifs de stockage. [8]

Le bismuth fut découvert en 1753 par Claude François Jeoffroy, c'est le dernier élément de la colonne V du tableau périodique, il est défini comme un élément non toxique et non radioactif qui possède des propriétés physiques et chimiques différentes des autres atomes du groupe V. [9]

Notre objectif est le calcul des propriétés structurales (paramètre de maille a , module de compressibilité B et l'énergie de formation E_f) et des propriétés électroniques(structure de bande, TDOS, PDOS, densité de charge) et des propriétés optiques (l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ et Réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$) pour des alliages de Bismide dilués (InSbBi) à bande interdite étroite pour les applications optoélectroniques (Laser, LED, photodétecteur...etc) à une gamme de longueur d'onde infrarouge lointain(LWIR) et d'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ pour fabrication des cellules solaires.

Cette thèse est répartie en trois chapitres comme suit :

Dans la première chapitre, nous avons présentés certaines notions fondamentales sur les semi-conducteurs III-V et III-V-Bi, on résume aussi les méthodes théoriques que peuvent être utilisées pour le calcul des propriétés structurales, optoélectroniques des alliages III-V-Bi,

nous avons utilisées la méthode FP-LAPW(Ondes Planes Augmentées Linéarisées) basée sur la DFT (théorie fonctionnelle de la densité) implantée dans la code WIEN2K et puis nous montrons les approximations que nous avons utilisées dans la théorie DFT, telle que : GGA pour le calcul les propriétés structurales et TB-mBJ(Becke-Jhonson-modified) pour le calcul les propriétés optoélectroniques. Puis nous montrons leurs propriétés structurales, optoélectroniques, puis une description générales de ce type des semi-conducteurs qui sont très prometteurs dans divers applications, à savoir : électronique, spectroscopie, photonique et l'imagerie thermique...etc pour fabriquer les lasers à haute performance à puits quantiques et les LEDs électroluminescences, d'autre part de ce chapitre, nous avons mentionné les différents types de cet alliages et on montre les divers propriétés, à savoir : structurales, électroniques et optiques de ce type d'alliage pour l'appliquer dans les domaines mentionnée précédemment.

La première partie de chapitre III étudie les principaux résultats de mon travail qui s'articule autour des propriétés électroniques et optiques des hétéro-structures conductrices pour des applications optoélectroniques concernant l'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des concentrations allant de $0 \leq x \leq 0,125$ et étudier leurs propriétés structurales (paramètre de maille a , module de compressibilité B et l'énergie de formation E_f) et les propriétés électroniques (structure de bande, TDOS, PDOS, densité de charge), les propriétés optiques (l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ et Réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$) de ce type d'alliage.

Dans la deuxième partie du chapitre III, nous expliquons divers propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ dans le domaine de la technologie optoélectronique.

Chapitre I

I.1 Introduction

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des alliages composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III avec plusieurs éléments de la colonne V du tableau périodique.

Les semi-conducteurs III-V-Bi sont très intéressants pour variété d'applications électroniques, photoniques, commerciales, militaires et universitaires, y compris la détection de gaz, l'imagerie thermique et spectroscopie infrarouge etc. à cause des deux propriétés fondamentales : le gap direct et la mobilité des électrons élevée, couvrant la gamme de longueurs d'ondes allant de visible, IR moyenne et lointaine.

Nous présentons dans ce chapitre les notions fondamentales à base de Bismuth (III-V-Bi), nous mentionnons les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V-Bi et leurs applications. Une des applications les plus importantes de l'III-V-Bi sont les LED à semi-conducteurs à puits quantiques.

I.2 Concepts des semi-conducteurs III-V-(Bi) :

En 1753, le scientifique Claude François Geoffroy découvrit l'élément Bi, qui est considéré comme un élément non radioactif et non toxique, aussi il est considéré comme le dernier élément de la 5^{ème} colonne du tableau périodique le plus lourd, et nous en concluons donc qu'il a différentes propriétés physiques-chimiques que celles des autres atomes du groupe. [9]

Parce que les alliages III-Bi sont difficiles à fabriquer, Bi a longtemps été négligé en tant que membre de la famille des semi-conducteurs composés III-V-Bi (GaAsBi et GaSbBi et InAsBi etc...), les paramètres structurales et électroniques des diodes III-Bi (BBi, AlBi, GaBi et InBi) doivent être connus. Le seul qui a été synthétisé avec succès est InBi car il n'y a pas de diode naturelle sur terre, ce qui montre que la structure d'InBi est une structure cristalline de PbO. En utilisant une théorie différente, la croissance supra-axiale ne peut pas être obtenue malgré l'utilisation de l'épitaxie de GaBi et AlBi. Nous prédisons les paramètres des diodes III-Bi en raison du manque de résultats expérimentaux. [4]

Jean-Louis et al à la fin des années 1960 ont eu l'idée d'utiliser Bi avec les semi-conducteurs III-V standard existe par la méthode Czochralski ont rapporté la croissance des cristaux massifs d'InSbBi à cause de la nature semi-métallique semi-conductrice susmentionnée de l'InSb, ces cristaux ont abouti à une extension de la longueur d'onde de l'InSb pour atteindre la fenêtre atmosphérique infrarouge 8-14 μm . [4]

Étant donné que InBi a un réseau PbO tandis que InSb a un réseau cubique, la solubilité de Bi sur les sites alternatifs dans InSbBi s'est avérée limitée à 2,2%. Pour les techniques de croissance cristalline à l'équilibre, cela est regrettable car la bande interdite diminue de 36 meV/% Bi. Des films instables avec des contenus binaires plus élevés ont été obtenus par des techniques de croissance hors équilibre ultérieures telles que MBE [Oe-1981, Noreika-1982] ou MOCVD [Wagener-2000], les surfaces de l'échantillon étaient recouvertes de gouttelettes de Bi et la composition de Bi obtenue à ce moment restait plutôt faible (Environ 3%). [4]

Les travaux sur les alliages contenant du Bi se sont concentrés sur le développement de nouveaux détecteurs infrarouges dans les 20 prochaines années. [4]

En 1969, les alliages III-V-Bi ont été réalisés pour l'alliage ternaire InSbBi pour la première fois. [8]

Les Bismuth dilués à enlever une communauté mondiale est très active sur l'incorporation de Bismuth dans les matériaux III-V, les alliages de type Bismuth dilués a fait l'objet de recherches telles que : les alliages ternaires InAsBi/InAs, InPBi/InP et aussi GaSbBi/GaSb ou encore les alliages quaternaires GaAsNBi, GaSbNBi. [9]

I.2.1 Définition des semi-conducteurs III-V-Bi:

Un nouveau semi-conducteur fonctionnel qui a été proposé pour la première fois est l'alliage semi-conducteur III-V contenant du bismuth et est défini comme un alliage composé d'un semi-conducteur (III-V) et d'un semi-métal (III-Bi), bien que les conditions de croissance tandis que les fenêtres de croissance très strictes et étroite sont importantes pour la fabrication de dispositifs optiques infrarouges à longues longueurs d'ondes et de diodes laser sensible à la longueur d'onde lointain.

Les alliages III-V-Bi sont apparus comme une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs en montrant que les calculs de structure de bande sont sans équivoque différents

des analogues d'alliages III-V-N qui ont été étudiés de manière intensive au cours de la dernière décennie (voir le tableau I).

Tableau I.1 : Différents types des éléments de groupe III et V dans le tableau périodique

Groupe III	Groupe IV	Groupe V
Bore (B)	Carbone (C)	Azote (N)
Aluminium (Al)	Silicium (Si)	Phosphore (P)
Galium (Ga)	Germanium (Ge)	Arsenic (As)
Indium (In)	Etain (Sn)	Antimoine (Sb)
Tallium (Tl)	Plomb (Pb)	Bismuth (Bi)

I.2.2 Applications des matériaux semi-conducteurs III-V-Bi :

Grace aux caractéristiques diverses des alliages bismures dilués, cela conduit à plusieurs domaines dans lesquels nous utilisons ces alliages bismures dilués, notamment :

I.2.2 a) Pour photovoltaïque

Il faut aller vers plus d'efficacité et ceci afin de rendre les cellules photovoltaïques plus compétitives, car le pourcentage de cout d'une cellule photovoltaïque varie entre 30% et 40% du cout totale du panneau photovoltaïque à concentration [8]. A cause de l'augmentation de l'écart entre les bandes de valence et spin-orbite avec la concentration de bismuth ainsi que grande réduction de gap accessible font de l'alliage III-V-Bi un candidat prometteur pour les cellules solaires. Par exemple, dans des cellules solaires multijonctions, une couche GaAsBi possédant un gap à 1 eV peut jouer le rôle de l'absorbeur dans des rayons infrarouges, grâce auquel la production de ces cellules est augmentée. [9]. R. D. Richards explique que le potentiel des dispositifs à base de puits quantiques multiples de GaAsBi/GaAs par comparaison avec des dispositifs à base de InGaAs/GaAs. [8]

I.2.2 b) Pour systèmes des télécommunications

La possibilité de modifier la structure des alliages III-V de manière contrôlable et d'étendre les longueurs d'onde d'émission de manière significative sur des substrats conventionnels, était due à la disponibilité de dispositifs photoniques basés sur III-V-Bi. [8]. Assali et al ont confirmé également que $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ s'avère avoir un comportement semi-métallique ayant une plage de

composition Bi très élevée supérieure à 64.6%. L'analyse de la structure de bande électronique montre une diminution significative de l'énergie de la bande interdite lorsque P est remplacé par Bi (de ~548 meV par $x=0.062$). La bande interdite peut être réglée dans la gamme de longueurs d'onde d'émission du spectre visible au proche infra (~0.414-1.633 μm pour $x=0.187$). Les alliages dilués $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont un système de matériaux prometteur pour la réalisation des futurs dispositifs photoniques fonctionnant dans le proche infra-spectre. L'origine de la transition d'écart est due au caractère semi-métallique du composé GaBi binaire parent lors de l'augmentation de la teneur en bismuth. [6]

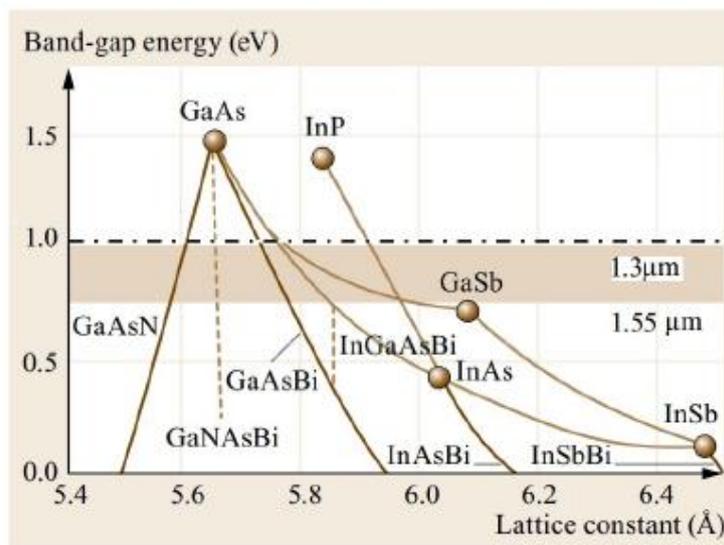


Fig.I.1: Energie de la bande en eV en fonction de la variation de la constante de réseau a en Å à base de (Ga, As, Bi, In, Sb....). [8]

Assali et al ont conclu que pour une petite composition de Bi, les alliages $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ présentent une grande réduction de la bande interdite (~380 meV pour $x=0,125$) couvrant la gamme de longueur d'onde de l'IR moyen et lointain (~2,6-14 μm). Grâce à ces propriétés, $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ devient un détecteur optique avancé comme les photodiodes et les diodes laser fonctionnant dans la région de longueur d'onde de l'infrarouge moyen. [5]

I.2.2 c) Pour le domaine de l'électronique

Les avantages de l'incorporation de Bi dans GaAs sont indéniables, car il ya une diminution significative de la bande interdite de 88 meV/% Bi et une forte augmentation de ΔSO . En réalité, ΔSO est environ 10% plus grand que l'énergie de la bande interdite de Bi. Il a été rapporté que l'incorporation de Bi avait un léger effet sur la mobilité des porteurs et dans ce cas supprimait la recombinaison Auger impliquant des trous dans l'orbite de spin, la bande de

trous lourds et l'absorption de la bande de valence (IVBA) réduisent ainsi les pertes Auger qui ont un rôle essentiel responsable pour le courant de seuil dans les appareils laser pour les communications en cours. [4]

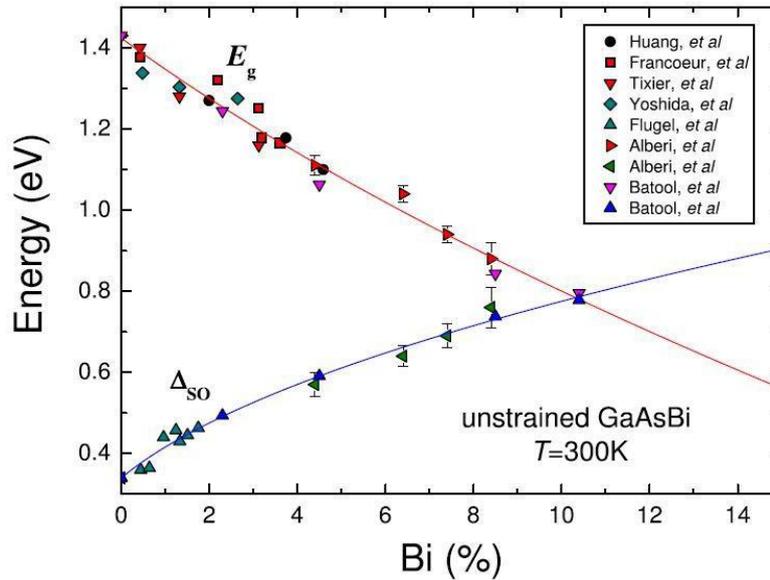


Fig.I.2: Energie de séparation spin-orbite (Δ_{so}) et énergie de la bande interdite (E_g) en eV dans GaAsBi non contraint en fonction de la composition de Bi. Les points sont des données expérimentales tandis que les courbes pleines pour E_g et Δ_{SO} sont des calculs théoriques. [Sweeny et Jin-2013]. [10]

I.2.2 d) Pour le domaine de l'électronique

La possibilité et la potentialité de l'utilisation des semi-conducteurs à base de GaAsBi ont montré par plusieurs travaux comme des antennes photoconductrices : les sources et les détecteurs THZ dont des performances sont meilleures que celles fabriqués à base de Lt-GaAs. [11, 12]

I.2.2 e) Pour le domaine de spintronique

Concernant la spintronique, le sujet est consacré à l'impact du bismuth sur l'interaction spin-orbite et ceci en trouvant le facteur de Landé des électrons dans les couches massives fabriquées au LAAS. Comme ces résultats sont importants pour utiliser ces matériaux pour traiter le spin des électrons. [13], Bien que l'effet du laser par X a été démontré, des résultats modestes ont été obtenus jusqu'à présent sur l'émission laser dans des géométries de guides d'ondes standard. Liu et al [14] dans des lasers à microdisques à puits quantiques de GaAsBi

avec concentrations de Bi à 5,8% accordables émettant à des longueurs d'onde élevées (1276 nm et 1407 nm) ce qui très prometteuses. [9]

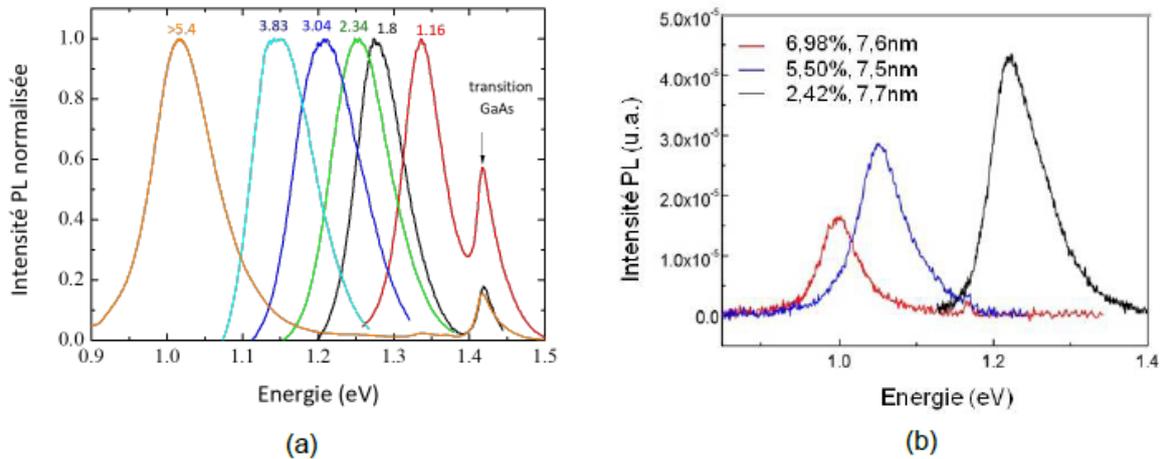


Fig.I.3: Les spectres de photoluminescences à longueur d'onde λ_{exc} égal à 532 nm (à $T=300$ k) obtenus sur des couches minces de GaAsBi épitaxiés au LAAS avec intensité normalisées (a) et (b) des puits quantiques simples GaAsBi/GaAs. [15]

La figure.I.3 représente les spectres de photoluminescence à λ_{exc} égal à 532 nm et à $T=300$ k dans des couches GaAsBi/GaAs épitaxiés au LAAS avec intensité normalisées où en montrant à l'aide cette figure la méthode d'augmentation la longueur d'onde d'émission du matériau avec la concentration de bismuth dans la couche GaAsBi/GaAs. [15]

Malgré que la diminution d'intensité du pic d'émission de l'alliage fût moins forte que celle mesurée pour GaAsN, ces spectres sont normalisés. [9]

I.3 Les types des semi-conducteurs III-V-(Bi) :

Les semi-conducteurs III-V-Bi occupent une place importante dans notre vie, ces matériaux sont classés en plusieurs groupes selon le type de composants :

I.3.1 Les composés binaires :

Parmi ces matériaux, nous trouvons les plus courants pour les utilisations optoélectroniques, à savoir : InSb, InAs, InP, GaAs, GaSb, GaP

I.3.2 Les alliages ternaires :

Des matériaux composés d'un ou plusieurs de la colonne III (In, Ga, etc...) et de la colonne V (As, P, etc ...), à savoir : $InAs_{1-x}Bi_x$, $InSb_{1-x}Bi_x$, $InP_{1-x}Bi_x$, $GaP_{1-x}Bi_x$, $GaSb_{1-x}Bi_x$, $InGa_{1-x}P_x$, ... , sont utilisés dans des applications optoélectroniques (les diodes lasers, les cellules solaires ...etc), par rapport aux matériaux binaires avec la variation de la concentration x.

I.3.3 Les alliages quaternaires

Intérêt particulier de cette forme est l'avantage de concevoir des dispositifs avec des propriétés physiques uniques, on peut diviser deux alliages quaternaires :

Les alliages quaternaires quadratiques : la forme de ces alliages est : quatre matériaux binaires, sont caractérisés par deux coefficients stœchiométriques x et y, ont été les premiers et les plus recherchés, à savoir : $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Ga_xIn_xAs_yP_{1-y}$.

Les alliages quaternaires triangulaires : Cette forme est constituée en trois composés binaires et diviser en deux formes :

Anioniques : $A^NB_x^{8-N}C_y^{8-N}D_{1-x-y}^{8-N}$

Cationiques : $A_x^NB_y^NC_{1-x-y}^{8-N}D^{8-N}$. [1]

I.4 Les propriétés des alliages binaires III-V :

I.4.1 La Structure cristallographique :

La structure zinc-blende qui équivaut à la structure diamant est la structure la plus couramment utilisé dans les alliages III-V, cette structure est constituée de deux réseaux à face centrée(CFC). [16, 17, 18, 19, 20], de sorte qu'il a décalés d'une quantité de $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ avec : a_0 est le paramètre de maille d'un cristal (un atome de groupe III et d'autre atome du groupe V), chaque atome dans la maille élémentaire attesté quatre liaisons avec ses atomes plus proches voisins. [2]

Le type de cette liaison ne pas toujours covalent, cette répartition du groupe V sur ceux du groupe III appelé semi-conducteur dipolaire est de type covalent. [21]

La signification de ce semi-conducteur dipolaire est l'existence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique à ondes longues de la même manière que les cristaux ioniques et la lumière infrarouge interagissent. [21]

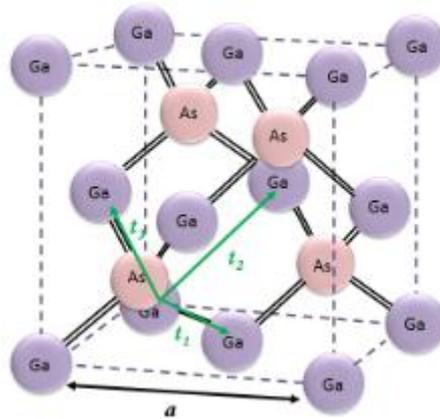


Fig.I.4: La structure zinc-blende d'un alliage III-V GaS [8]

I.4.2 La structure de bande d'énergie :

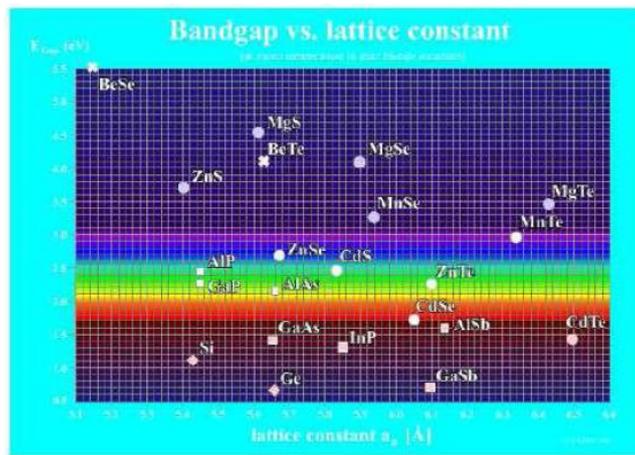


Fig.I.5: la variation de gap de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteur de structure cubique. [1]

Avec : les matériaux IV-IV (diamant) et les matériaux III-V (carée), II-VI (cercle), le BeSe (croix)

Les semi-conducteurs se composent de bande de conduction (BC) et bande de valence (BV) (entre les deux bandes de conduction et de valence se trouve le gap), où les extrêmes de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de zone de Brillouin. L, Γ et X sont les points de haute symétrie, [3].

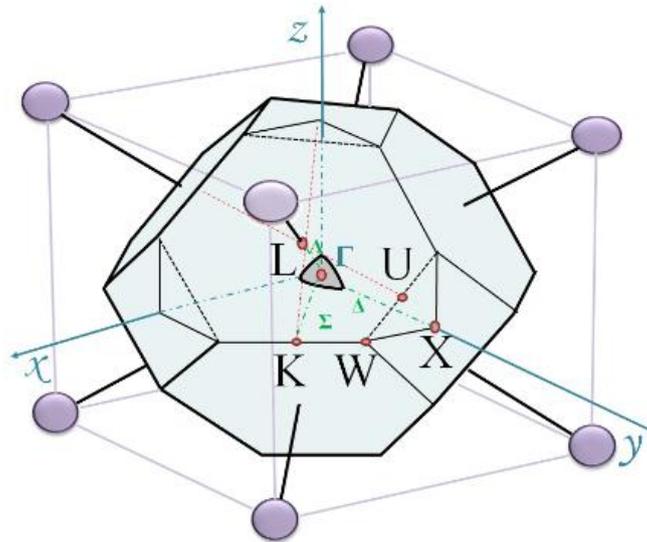


Fig.I.6: la 1^{ère} zone de Brillouin de la structure Zinc-blende (les points et les axes de haute symétrie). [8]

La Figure I.6 montre que la forme de la 1^{ère} zone de Brillouin est un octaèdre tronqué de sorte que l'on remarque trois directions fondamentales :

- La direction Λ relie entre Γ et L : $[\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$
- La direction Σ relie entre Γ et k : $[\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)]$
- La direction Δ relie entre le centre de la zone de Brillouin entre Γ et x : $[\frac{2\pi}{a}(1,0,0)]$. [3]

Cette figure représente la 1^{ère} zone de Brillouin qui la compose d'un ensemble des points de l'espace réciproque avec les points de symétrie élevée Γ , L, X (sont indiqués). [2]

Avec : les vecteurs primitifs d'un structure C.F .C sont : $\hat{a}_1 = a/2(\hat{y} + \hat{z})$

$$\hat{a}_2 = a/2(\hat{x} + \hat{z})$$

$$\hat{a}_3 = a/2(\hat{x} + \hat{y})$$

Avec le vecteur primitive est d'équation suivant : $\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2 \cdot \hat{a}_3 = a/4$. [19]

La 1^{ère} zone de Brillouin de structure cubique à face centrée c'est le même d'une cellule de Wigner-Seitz de structure c.b.c, avec: le réseau réciproque d'un C.F.C est c.b.c. [2]

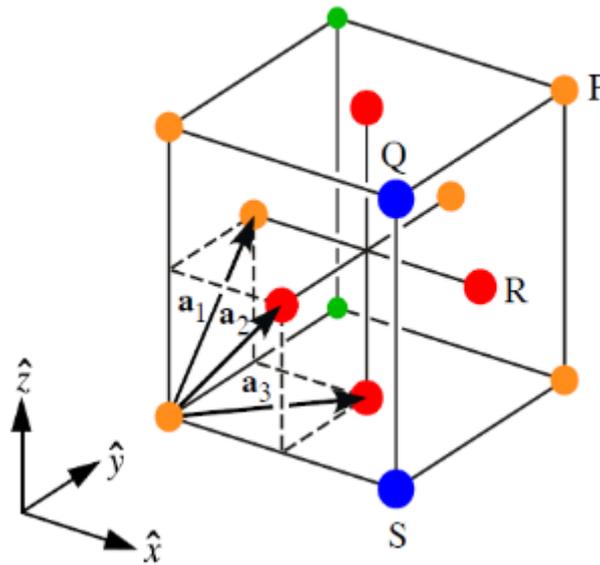


Fig.I.7: la structure C.F.C des vecteurs primitifs a_1 , a_2 , a_3 . [2]

Le composé GaAs :

a) Propriétés cristallines :

Arseniure de Gallium (GaAs) est un semi-conducteur du groupe III-V de structure zinc-blende, Ga situé dans le groupe III à l'origine et As situé dans le groupe V en position $(a/4, a/4, a/4)$ [2]. La structure (GaAs) est la structure la plus semblable de cette structure diamant -(Ge, Si, etc)qui se compose de deux sous-réseaux cubique à face centrée dont l'une est de groupe III et l'autre de groupe V décalé l'un par rapport à l'autre du $(a/4, a/4, a/4)$ (quatre diagonale principale) avec : a est le paramètre de réseau d'un cristal. [2], 5.65325 \AA est le paramètre de réseau d'un cristal zinc-blende de GaAs. [22]

Le cristal de GaAs (Zinc-blende) possède des propriétés physiques différentes dans toutes les directions cristallographiques.

La nature des liaisons atomiques n'est pas simplement covalente (dans le cas de Si) dans les semi-conducteurs III-V. il dépend du transfert d'électrons des atomes Ga appartenant au groupe III et des atomes As appartenant au groupe V bien que dans un cristal constitué de Arseniure de Gallium bien que chaque atome de Ga soit entouré de quatre atomes de Arseniure et chaque atome d'As soit entouré de quatre atome de Ga bien qu'il construise le cristal en utilisant Ga^- et As^+ qui contiennent toutes quatre électrons environnants et les échanges entre eux. L'origine du caractère moléculaire covalent et ionique des liaisons est due à cette

répartition des semi-conducteurs polaires orientés dans l'espace selon les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. [23]

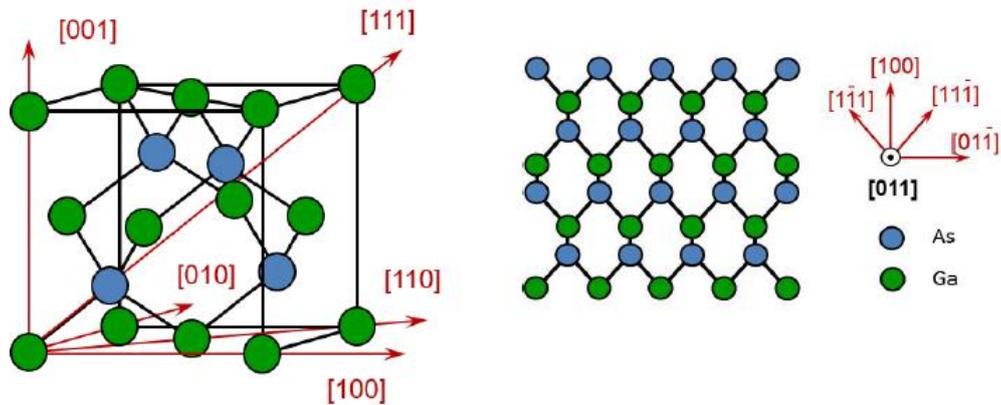


Fig.I.8: la structure cristalline (zinc-blende) de matériau GaAs et selon la projection (011). [9]

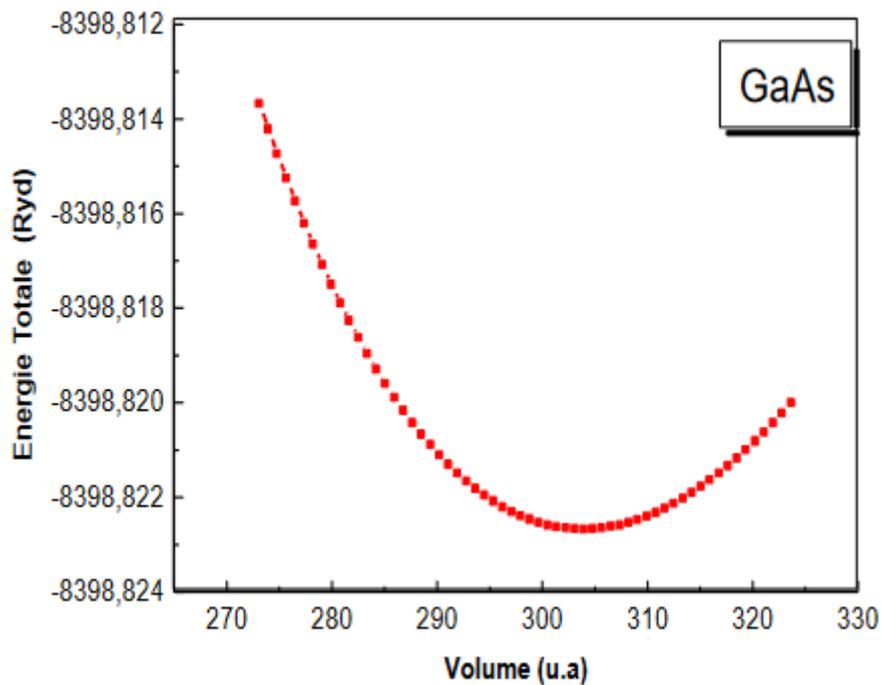


Fig.I.9: la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (u.a)³. [2]

b) Propriétés électroniques :

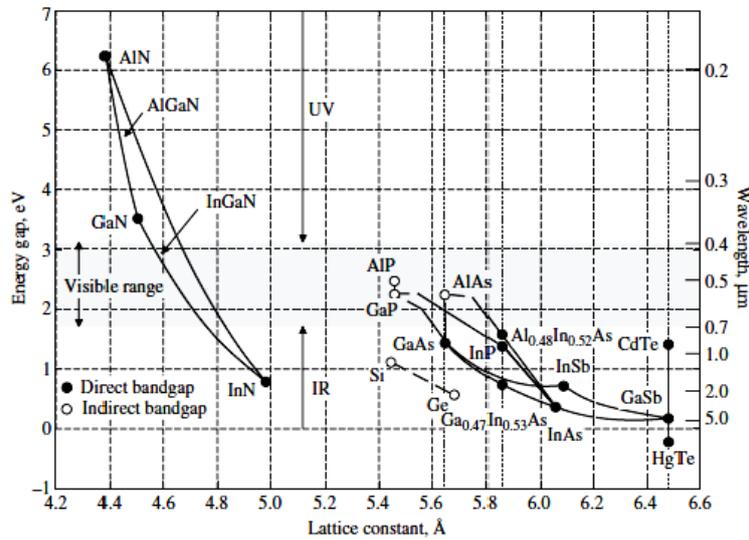


Fig.I.10: Variation des énergies de bande interdite (eV) en fonction de variation de paramètre de maille a (μm). [3]

Il y a 8 électrons par cellule unitaire de matériaux semi-conducteurs III-V où d’autres électrons ne contribuent pas aux propriétés optiques des hétéro-structures et les électrons III-V participent aux liaisons chimiques. [2]

Les orbitales s et p de As s’hybrident avec les orbitales de Ga et forment des liaisons covalentes tétraédrique de type sp^4 où les 4 orbitales anti-liantes forment la bande de conduction qui inoccupées et séparée de celle précédente par une bande d’énergie interdite de largeur E_g et donnent naissance à quatre bandes supérieures et 4 orbitales liantes forment la bande de valence. Pour un semi-conducteur parfait, cette bande est pleinement occupée à $T=0^\circ K$ par des électrons et donnent lieu à quatre bandes d’énergie, chacune deux fois dégénérée de spin. [2]

Le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés au point Γ qui appelé le semi-conducteur à gap direct. La bande de conduction est le centre de la zone de Brillouin pour un minimum non dégénérée, 4 vallées de symétrie L dans la directions (111) et la direction équivalente des autres bornes inférieures à des niveaux d’énergie plus élevés, de sorte que le nombre d’électrons mobiles est beaucoup plus grand par rapport aux vallées x et L et cela est dû à la courbure des différentes vallées auxquelles s’attache la masse effective des électrons les plus légers, mais malgré cela, les transitions électriques les moins énergétiques ça peut arriver entre BV et BC avec conservation du vecteur d’onde K. Puisque

cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans les semi-conducteurs GaAs, donc on conclure que le GaAs possède un gap direct. [2]

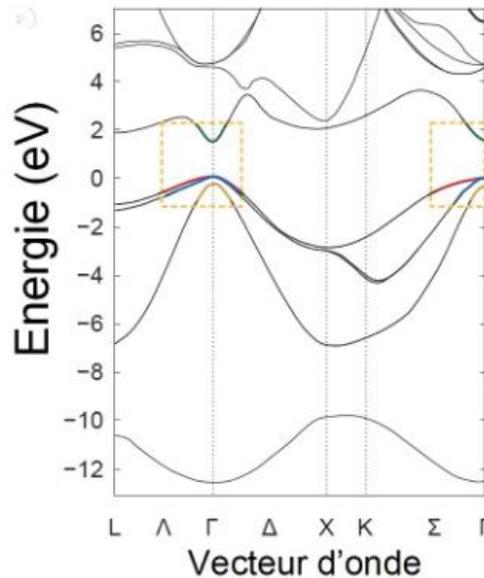


Fig.I.11: Variation des énergies (eV) en fonction de vecteur d'onde (structure de bande de GaAs). [8]

I.5 Conclusion

La chapitre I présente un aperçu sur les semi-conducteurs III-V possèdent des propriétés très suffisantes par rapport au semi-conducteurs au Si, à savoir : bonne mobilité électrique et le gap direct. [3], c'est pour cela ces types de semi-conducteurs plus choisis pour divers domaines tel que : les LED à semi-conducteurs à puits quantiques, dans le domaine de photovoltaïque, les dispositifs photoniques fonctionnant dans la gamme proche Infra-rouge.

Les hétéro-structures de forme de III-V-Bi sont prometteurs pour développer des nouvelles sources de lumière dans la gamme de longueur d'onde IR (proche,moyen, lointain et lointain-lointain) à savoir : les antimoniures GaSb sont très agréables pour la production des diodes Lasers émettant à température ambiante à longueur d'onde 2,7 μm par injection électrique pulsé. [9]

Nous mentionnons également InP qui sont plus couramment utilisés pour le développement des LD/LEDs en émission visible et IR. [3]

La croissance des alliages GaAsBi/GaAs sont plus compliqué car ces types d'alliage composés de binaires les plus désaccordés, c'est ce qui fait que les alliages GaAsBi/GaAs sont

actifs sur les applications photovoltaïque, spintronique et optoélectronique dans la gamme proche IR.

Les lasers au GaAs sont très actifs dans le domaine de télécommunication grâce à ses longueurs d'onde émettant $\sim 1,3 \mu\text{m}$, actuellement le système InGaAsP/InP très prometteur pour la fabrication de lasers à longueur d'onde $1,3 \mu\text{m}$ pour les télécommunications par fibre à longue distance.

Chapitre II

II.1. Introduction

Les Semi-conducteurs III-V-Bismides à faible gap sont des nouveaux matériaux réalisés par l'addition des quantités de Bi dans les matrices III-Vs Binaires afin de former de nouveaux alliages InP_{1-x}Bi_x, InAs_{1-x}Bi_x et InSb_{1-x}Bi_x. L'importance major de ces alliages réside dans leurs faibles gaps qui peuvent générer des couleurs dans IR moyen et lointain.

Ces matériaux sont utilisés pour réaliser des dispositifs optiques telles que les Diodes Laser et LEDs fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde allant de ~3 au 30 μm, pour une large gamme d'applications technologiques à savoir: les capteurs optiques de gaz, les télécommunications optiques spatiaux, la chirurgie au laser, l'imagerie thermique et la surveillance de l'environnement.

II.2. GaAs_{1-x}Bi_x

II.2.1 Propriétés Structurales

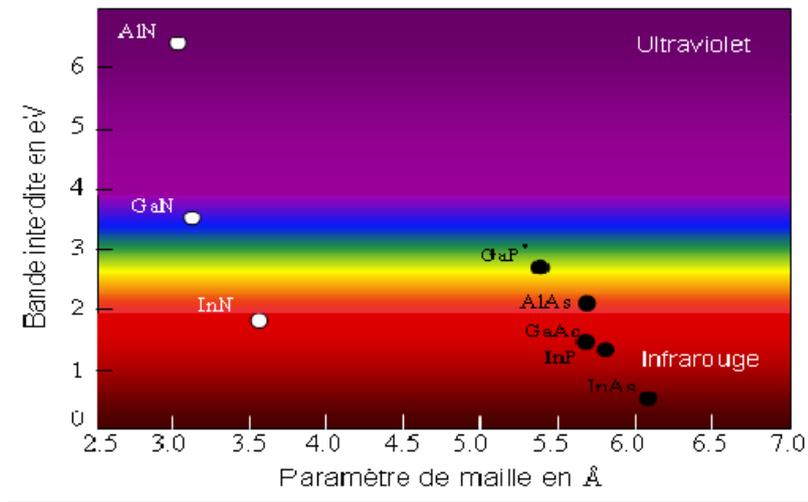


Fig.II.1 : Energie de bande interdite (eV) des alliages III-V en fonction de variation de paramètre de maille(Å°) [3]

Les techniques utilisées pour l'élaboration des GaAsBi développées sont : Metal Organic Vapor Phase Epitaxy(MOVPE) [24] et Molecular Beam Epitaxy (MBE). [25]

GaAs_{1-x}Bi_x est l'un des alliages ternaires de bismides III-V-Bi, plus utilisés dans le domaine optique pour le développement des lasers émettant à 1,3 μm ; spintronique ; les cellules solaires multijonctions de nouvelle génération et les transistors bipolaires à hétérojonction. [26-30]. On observe une forte réduction de la bande interdite dans GaAsBi ~88 meV/% Bi et une forte séparation spin-orbite (ΔSO) induit par Bi. [31-33], Cette réduction est due à l'interaction résonante entre les états de bande de valence (BV) et les niveaux induits par Bi dans la l'hôte

III-V. [29]

II.2.2 Propriétés Electroniques

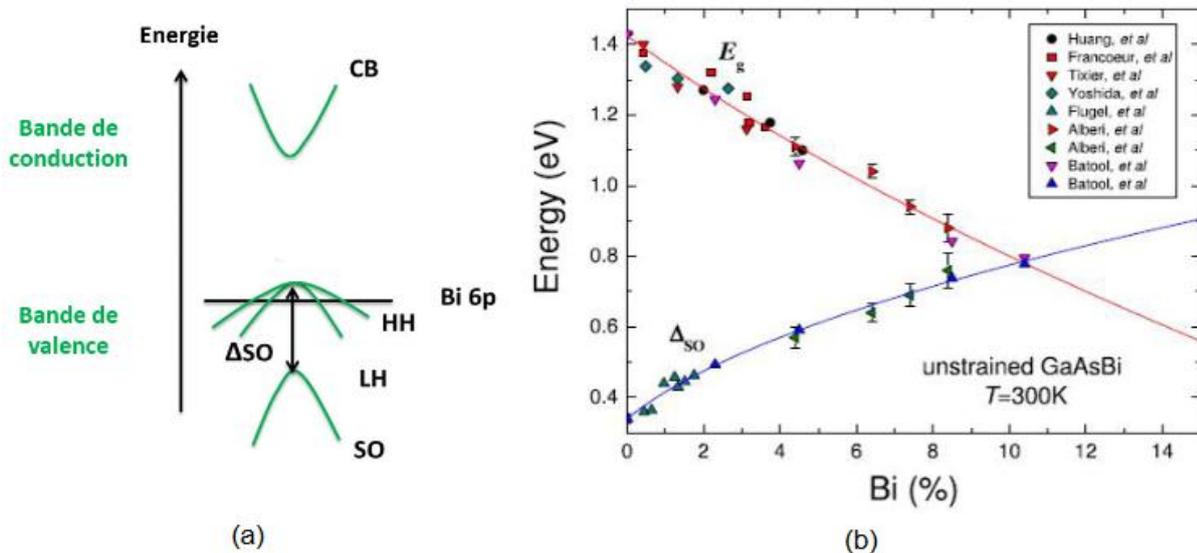


Fig.II.2 : Structure de bande calculée pour l'alliage GaAsBi avec indication au niveau du Bismuth en fonction de la concentration de Bi. [9]

II.3 $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$

II.3.1 Propriétés Structurales

$\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ est un autre alliage du groupe bismide III-V qui possède plusieurs propriétés physiques importantes tel que : la stabilité thermique élevée [34], grand changement de la bande interdite dans la gamme 0-2,35 eV avec la composition de Bi [35] avec l'émission de longueur d'onde dans le spectre visible et proche infrarouge [6].

$\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ a de nombreuses utilisations dans plusieurs domaines en raison de ses diverses propriétés, parmi ces utilisations : la réalisation des diodes Laser à haute température stable pour les télécommunications et pour les applications de détection. [36]

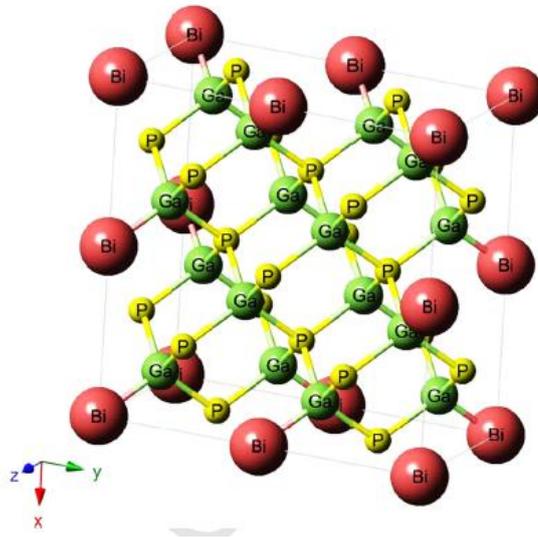


Fig.II.3 : la structure cristalline d'une supercellule ($2a \times 2b \times 2c$) de cristal GaPBi. [6]

- On a quelques recherches expérimentales et théoriques basées sur le système GaPBi :
Concernant l'expérimentale, par la technique de diffusion Raman, les auteurs ont identifié les modes de vibration d'entrefer à 296, 303 et 314 cm^{-1} sur des épilayers d'alliages, Christian et al [39], le groupe a mené des analyses de polarisation des modes induits par le bismuth par la technique spectroscopie Raman, Rappelons également qu'en 2015, Christian et al ont démontré la première croissance de $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ par la technique MBE (d'épitaxie par faisceau moléculaire). [38]
-
-

- A l'aide de l'approximation WC-GGA, les propriétés structurales sont obtenues pour différentes concentrations x allant de 0 à 0,187 pour la phase cristallographique zinc-blende (avec la cellule unitaire $2 \times 2 \times 1$). [6]

Les valeurs calculées de GaP et GaBi par l'approximation GGA sont : 5,144 ; 6,327 Å° ; respectivement, sont en accord avec les valeurs expérimentales : 5,45 [39] ; 6,32 Å° [40] pour GaP et GaBi, les valeurs calculées par PBE-GGA sont : 5,507 et 6,441 Å° respectivement. Elles sont en bon accord avec les valeurs calculées par B.U and Haq sont : 5,47 ; 6,44 Å° [41] ; les résultats obtenus du module de compressibilité B sont également en bon accord avec les données expérimentales disponibles, où le paramètre du réseau de l'alliage GaPBi croît linéairement sur une plage de 16,07% avec la concentration x jusqu'à 0,187 ; cela est dû à la masse plus élevée de l'atome de Bi induit que l'atome de P. le paramètre de bowing observée est $\sim 0,064$ Å° à cause de l'effet de relaxation des longueurs de liaison Ga-Bi et P-Bi. Aussi on a une petite courbure vers le haut d'environ 0,11 Å° avec la concentration de X jusqu'à 1 par l'approximation PBE-GGA est rapporté dans la littérature pour l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$. [41]

Avec l'augmentation de la concentration de x , la compressibilité B diminue, alors l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ on remplace P par Bi, devient plus compressible (Voir Fig.II.4). [6]

L'énergie de formation est un paramètre clé pour indiquer la stabilité de système dopé, tel que l'énergie de formation a été calculé en termes de potentiel chimique pour différentes concentrations en utilisant la formule mentionnée dans la Ref. [42] : -4,51 eV pour $x=0,062$; -4,64 eV pour $x=0,125$ et -4,8 pour $x=0,187$; donc on conclure que pour les systèmes dopés ont des énergies de formation négatives qui diminuent avec la concentration de dopant. Alors les composants dopés tel que $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ sont plus facile à fabriquer dans l'expérimentale et les systèmes sont stable quand l'énergie de formation plus faible. [6]

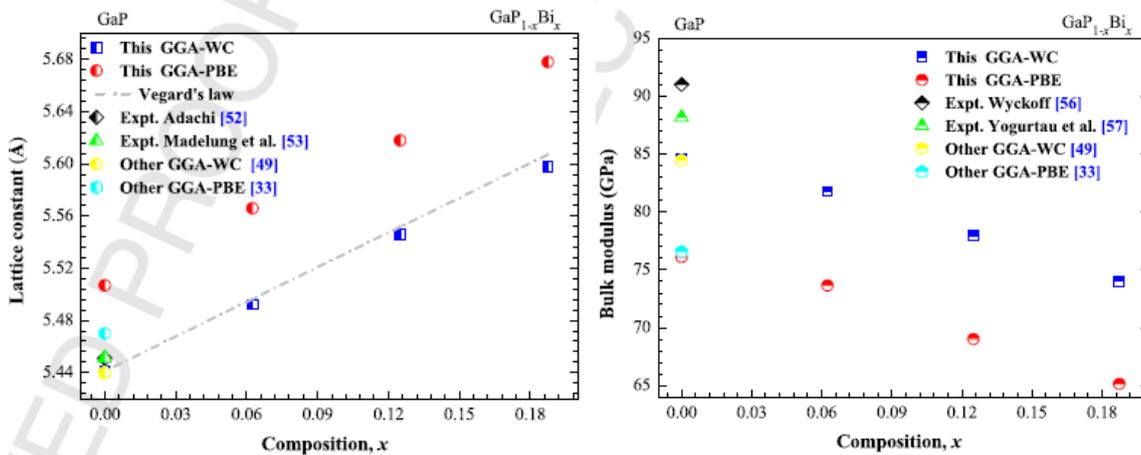


Fig.II.4: le paramètre de réseau calculé a et module de compressibilité B en fonction de la concentration de Bi pour l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$. [6]

II.3.2 Propriétés Electroniques

II.3.2 a) L'énergie de bande interdite

Pour étudier la structure de bande d'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$, on utilise l'approximation PBE-GGA+TB-mbJ (les calculs sont effectués avec et sans interaction spin-orbite) pour des concentrations de Bi ($0 \leq x \leq 0,187$). [6]

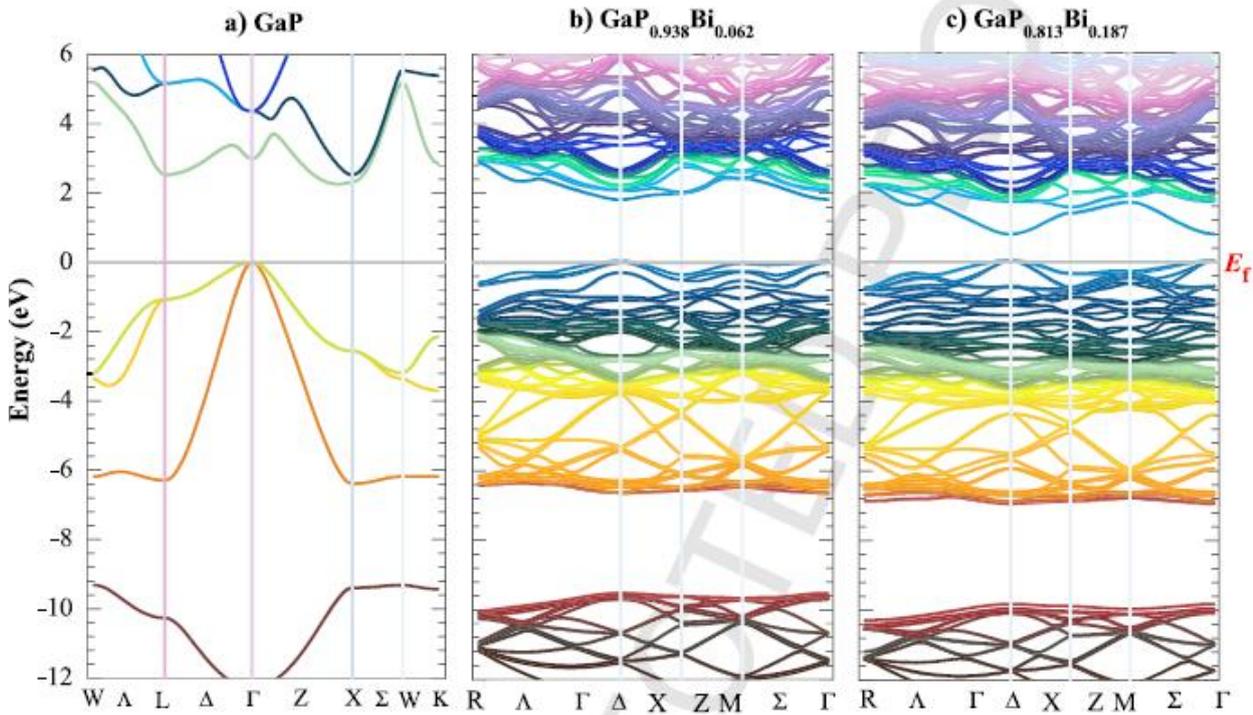


Fig.II.5: Structure de bande calculée pour l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ par l'approximation TB-mbJ+SOI (le niveau de Fermi à zéro) pour différentes concentrations : (a) $x=0$; (b) $x=0,062$ et (c) $x=0,187$. [6]

Cette figure montre que SOI a une influence significative sur la bande interdite des alliages avec l'augmentation de la composition x , les mêmes résultats obtenus avec différentes compositions x dans les alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ [43], $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [44] et $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [5].

A l'aide de la Figure II.6, l'énergie directe de la bande interdite au point Γ pour les alliages $\text{GaP}_{0,9375}\text{Bi}_{0,0625}$; $\text{GaP}_{0,875}\text{Bi}_{0,125}$ et $\text{GaP}_{0,813}\text{Bi}_{0,187}$ avec GaP qui est de gap indirecte à près de point x et le GaBi est de caractère semi-métallique.

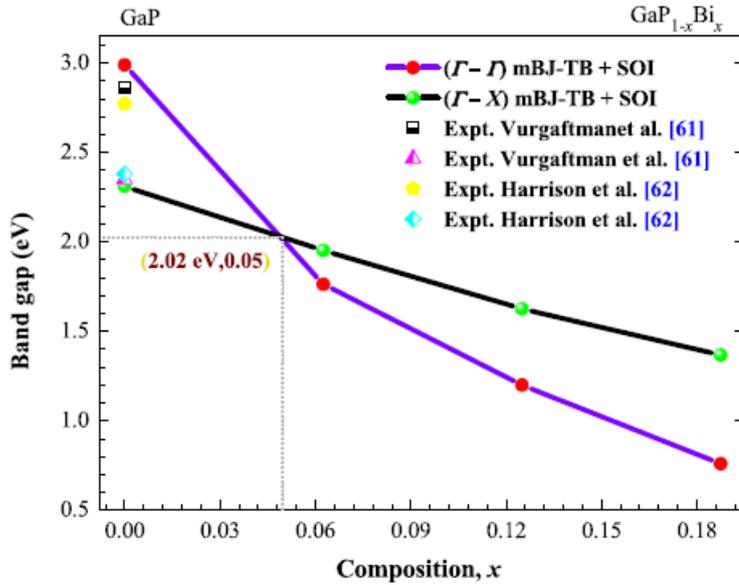


Fig.II.6: Energies de bande interdite ($\Gamma-X$) et directe ($\Gamma-\Gamma$) pour $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ en fonction de composition x de Bi par l'approximation TB-mBJ+SOI. [6]

Cette figure présente l'intersection entre le gap indirecte ($\Gamma-X$) et directe ($\Gamma-\Gamma$) qui se produit à 2,02 eV à $x=0,05$ qui a de grandes transitions optiques importantes.

Aussi, cette figure montre l'origine de la transition d'espace à cause du caractère semi-métallique du composé binaire GaBi lorsque l'augmentation de la teneur en bismuth, également on constate que la nature de $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ est de comportement semi-métallique ayant une gamme de composition Bi très élevée supérieure à 64,6%. [41]

II.3.2 b) Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

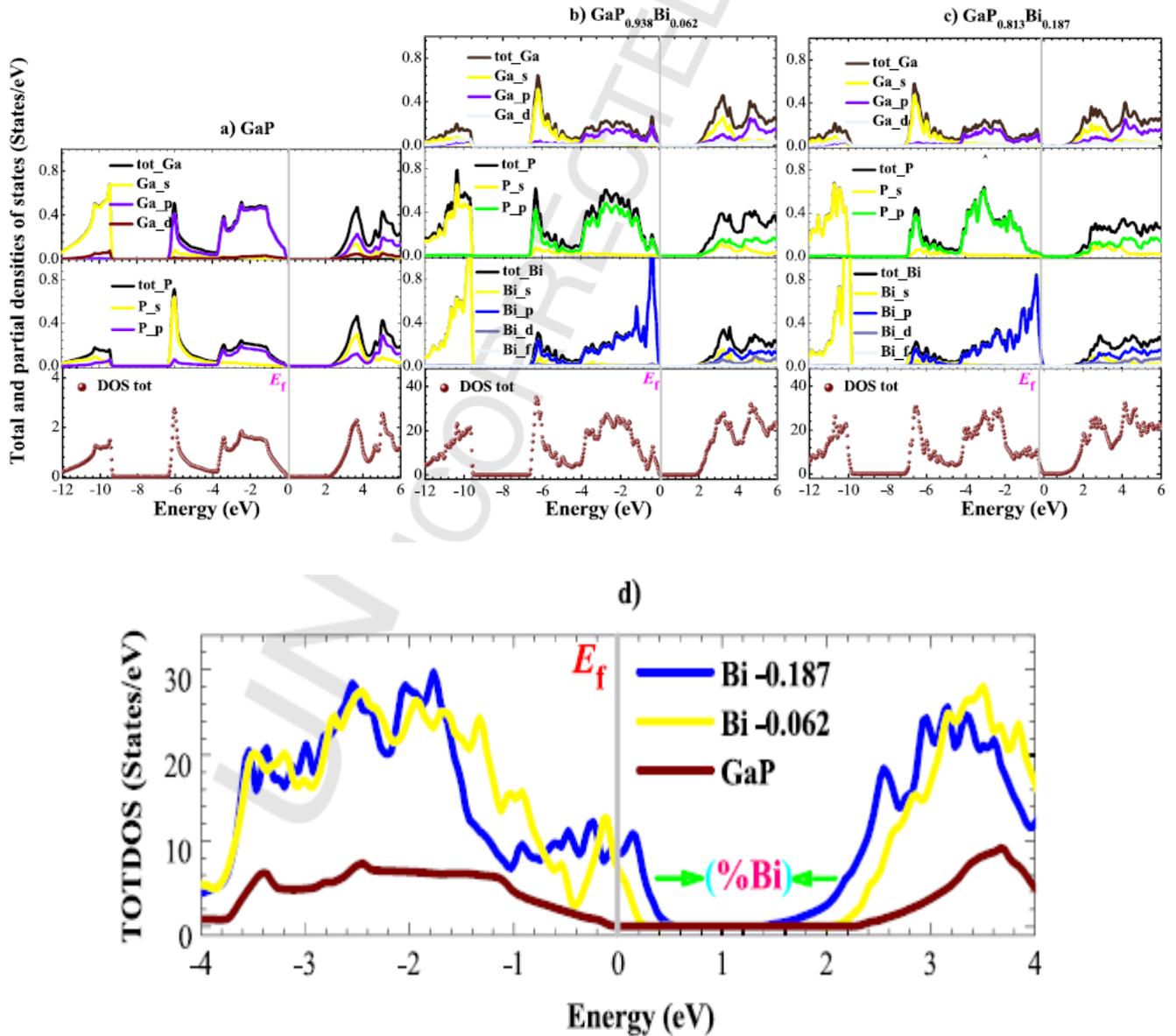


Fig.II.7 : Densités d'états partielle [(a) x=0, (b) x=0,625 ; (c) x=0,187] et totale (d) x=0,062 et 0,187 comparés par GaP pour GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI. [6]

Cette figure montre que la réduction de l'énergie de gap pour GaP_{1-x}Bi_x peut être attribué à la fois à l'interaction des orbitales résonantes Bi-P avec le BV supérieur et à l'interaction des états Ga-S résonantes avec BC de l'hôte. Egalement le Bi induit perturbe à la fois le BV et BC sont remarquées dans les alliages III-V-Bi tel que : GaAs_{1-x}Bi_x, GaSb_{1-x}Bi_x, InSb_{1-x}Bi_x, InP_{1-x}Bi_x et InAs_{1-x}Bi_x. [45, 7, 5]

II.3.3 Les propriétés optiques

La Figure II.8 représente la variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie de photon.

La figure de n montre de fortes valeurs dans la gamme d'énergie des photons ~2-5 eV. Amélioration de l'efficacité de confinement optique dans les puits quantiques(QW) à partir de l'étape de $n(\omega)$ entre GaP_{0,813}Bi_{0,187} et le substrat GaP et le système GaP_{0,813}Bi_{0,187}/GaP d'être utilisé comme région/barrière active pour constituer des lasers à puits quantique unique(QW) dans la gamme de longueur d'onde proche IR. Les spectres de n et k calculés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux. [6]

A l'aide des spectres de réflectivité R (voir la Fig.II.9), les valeurs maximales R sont atteintes à l'énergie des photons à partir de ~4,8-8 eV ; ceci attribué au plasmon de résonance dans la région UV. L'absorption principale a se produit dans la gamme de E~5-8 eV. [6]

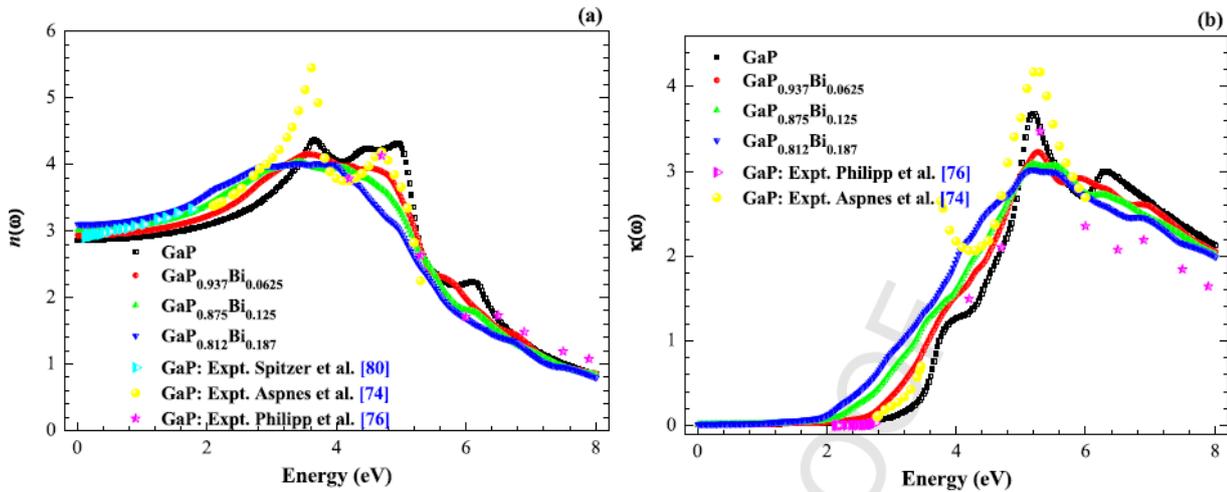


Fig. II.8: Variation de coefficient d'indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et coefficient d'extinction $k(\omega)$ (b) pour un photon d'énergie pour GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI. [6]

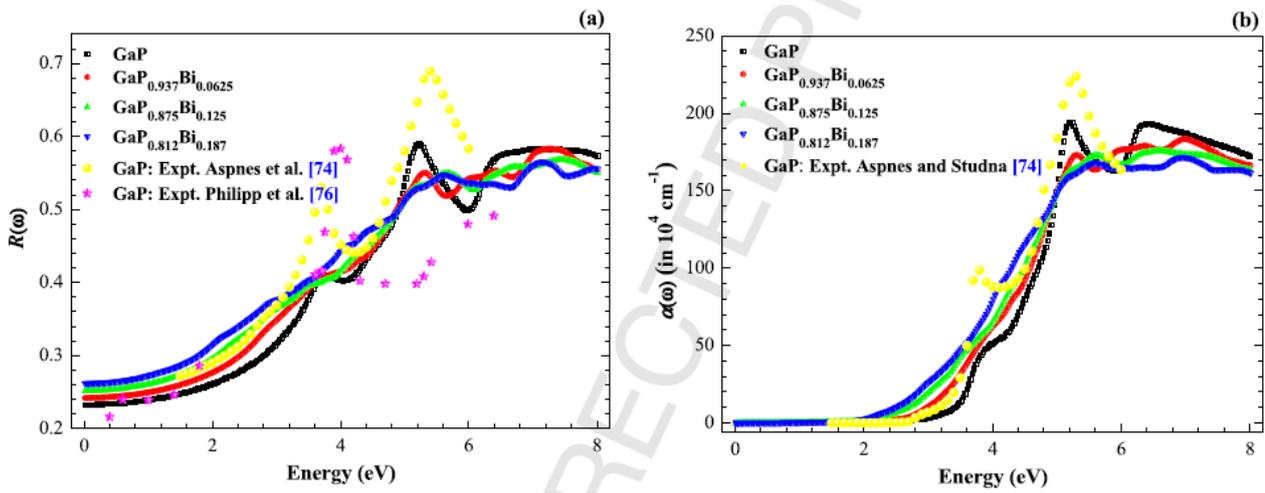


Fig.II.9 : Variation de réflectivité $R(\omega)$ (a) et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (b) pour un photon d'énergie pour GaP_{1-x}Bi_x par l'approximation TB-mBJ+SOI. [6]

On conclue que cet alliage a de nombreuses utilisations dans la conception des cellules solaires à haut rendement couvrant la région du spectre UV. [6]

II.4 $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$

II.4.1 Les propriétés structurales

Les alliages $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ peuvent être cristallisés en structure stable cubique zinc-blende du groupe F43m. [7]

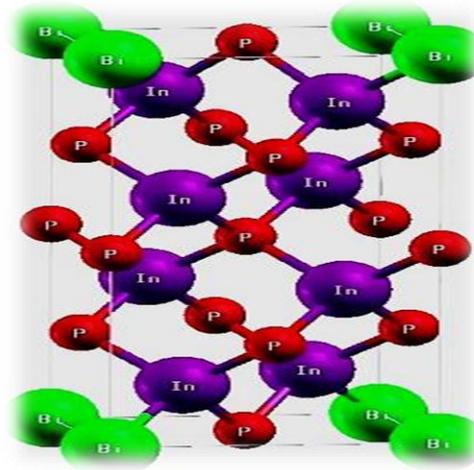


Fig.II.10: la structure cristalline (zinc blende) de matériau InPBi. [7]

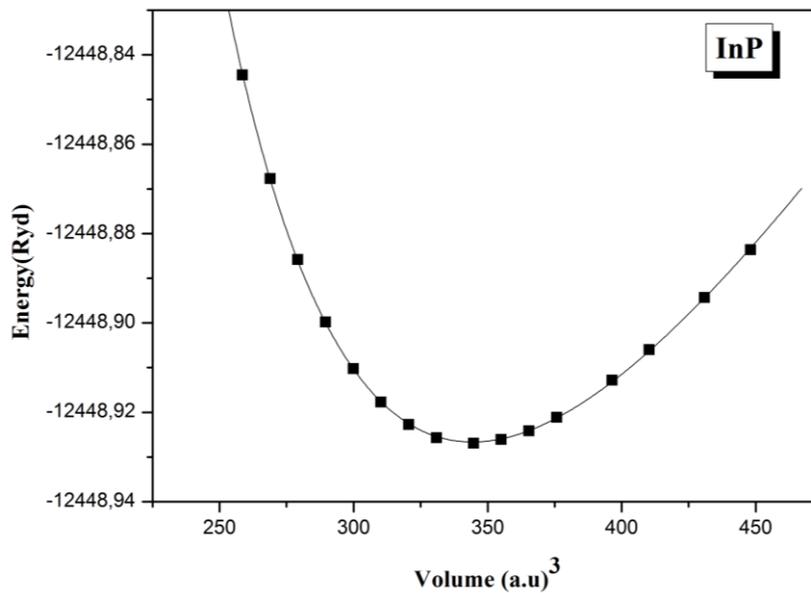


Fig.II.11: la variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u.)³ du matériau InP. Mes résultats au niveau de Laboratoire ECP3M

InP_{1-x}Bi_x a été élaboré récemment (en 2013) par la technique Gas-MBE. [7]

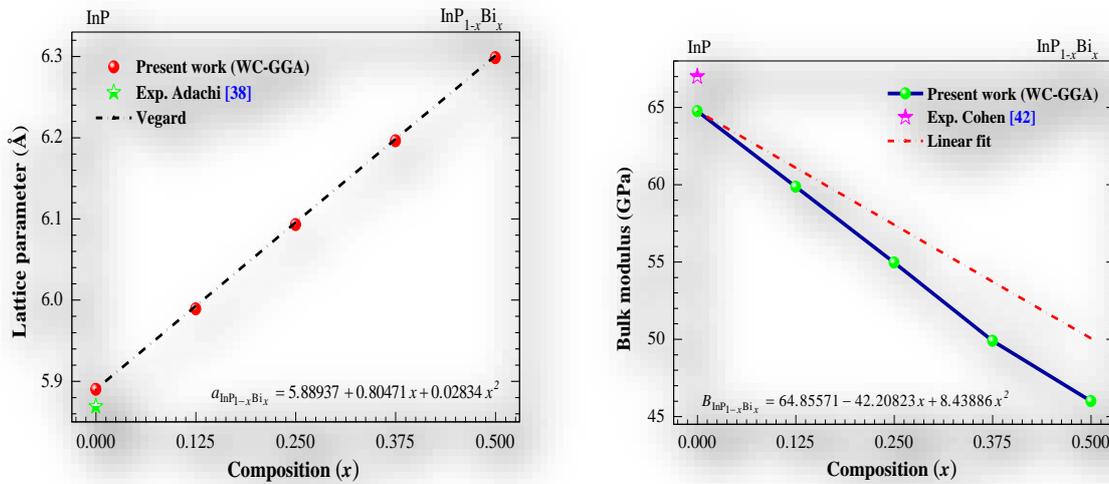


Fig.II.12 :La variation la constante de réseau calculés $a(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction de la variation de la concentration de Bi pour l’alliage InP_{1-x}Bi_x. [7]

Tableau.II.1 :La constante de réseau calculés $a(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ calculé pour différents concentrations x allant de 0 à 0,5 d’un système InPBi. [7]

Composition (x)	Lattice constant (Å)			Bulk modulus (GPa)			Bulk modulus derivative
	Present	Experiment	Other calculation	Present	Experiment	Other calculation	Present
(InP) 0	5.890	5.869.	5.981, 5.84	64.76	67.0	59.85-70.79	4.42
0.125	5.989			59.86			4.51
0.25	6.092			54.96			4.60
0.375	6.196			49.89			4.13
0.5	6.298			46.00			4.75
(InBi) 1	6.712	6.626, 7.024	6.740, 6.867	35.34		55.14, 30.71	4.54

Les Propriétés structurales sont obtenus pour différentes concentrations x allant de 0 à 0,5 en utilisant l’approximation WC-GGA, où le paramètre du réseau de l’alliage InPBi croit linéairement avec la concentration x , qui obéi parfaitement à la loi de Vegard avec un très faible paramètre de courbure de 0,02834. Tandis que le module de compressibilité décroît non linéairement avec x . [7]

II.4.2 Les propriétés électroniques

- Les propriétés électroniques des gaps d'énergie du système InPBi obtenus par l'approximation mBJ sont sur le tableau pour différentes concentrations x ainsi que d'autres valeurs théoriques et expérimentales à titre de comparaison. [7]

Tableau.II.2 : les Propriétés électroniques des gaps d'énergie de système InPBi obtenus par l'approximation mBJ. [7]

Composition (x)	E_g^F (eV)		
	TB-mBJ	Experiment	Other calculations
(InP) 0	1,403	1,42	1,363–0,480– 0,564
0,125	0,669		
0,25	0,118		1,242
0,375	0,128		
0,5	0,287		1,056
(InBi) 1	0,000		0,00–-1,63

- Concernant les propriétés électroniques, les résultats obtenus des gaps d'énergie de système InPBi par l'approximation mBJ sont données sur le tableau pour différentes concentrations x ainsi que d'autres valeurs théoriques et expérimentales à titre de comparaison. [7]
- En constate que les gaps d'énergie obtenus par l'approximation mBJ sont en excellent accord avec l'expérimentale. [7]

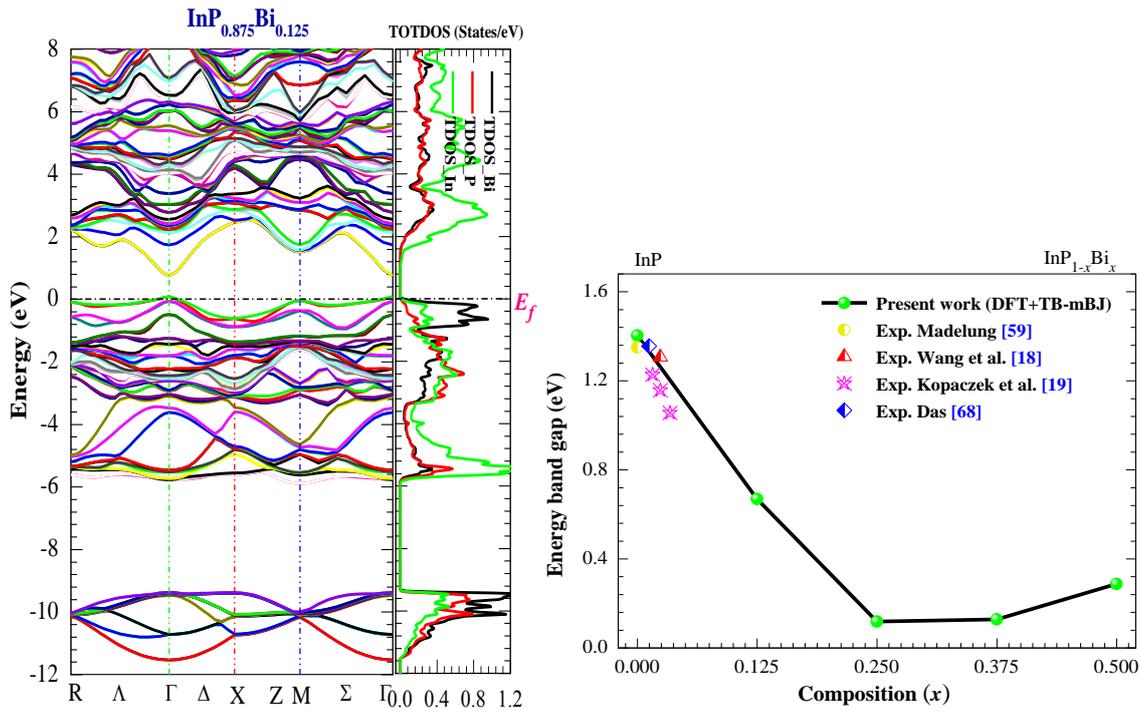


Fig.II.13: Structure de bande calculée d'un alliage $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$. [7]

Les structures de bande calculées de l'alliage InPBi montrent un gap direct pour toutes concentrations x allant de 0 à 0,5. [7]

La variation de gap en fonction de la concentration x montre une diminution de la concentration x jusqu'à environ de 0,25, puis augmente pour $x=0,5$. ceci permettant de couvrir une large gamme de λ entre [0,88–10,5 μm] dans la région IR moyen et lointain. [7]

Ces résultats sont ont bon accord avec les valeurs expérimentales. [7]

II.4.3 Les propriétés optiques

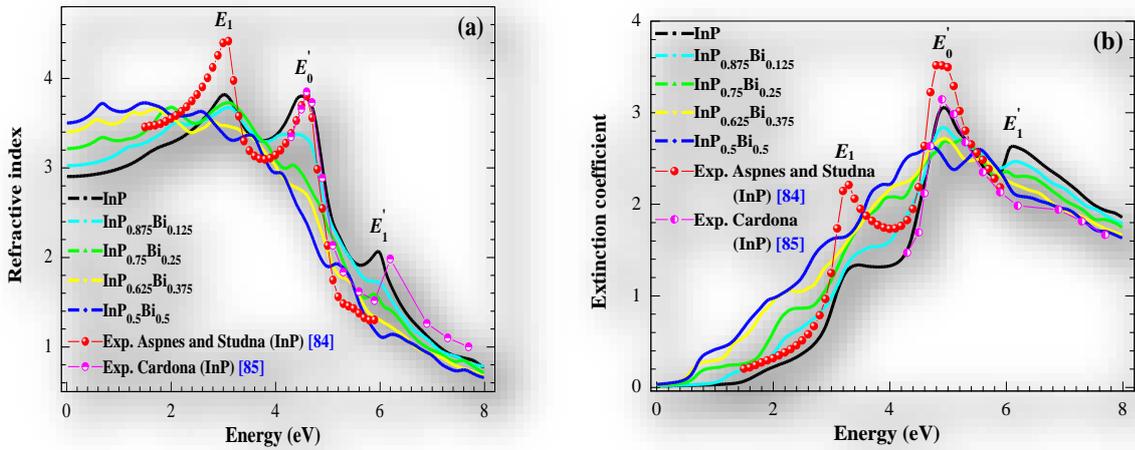


Fig.II.14: l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ d'un alliage InP_{1-x}Bi_x en fonction de l'énergie du photon. [7]

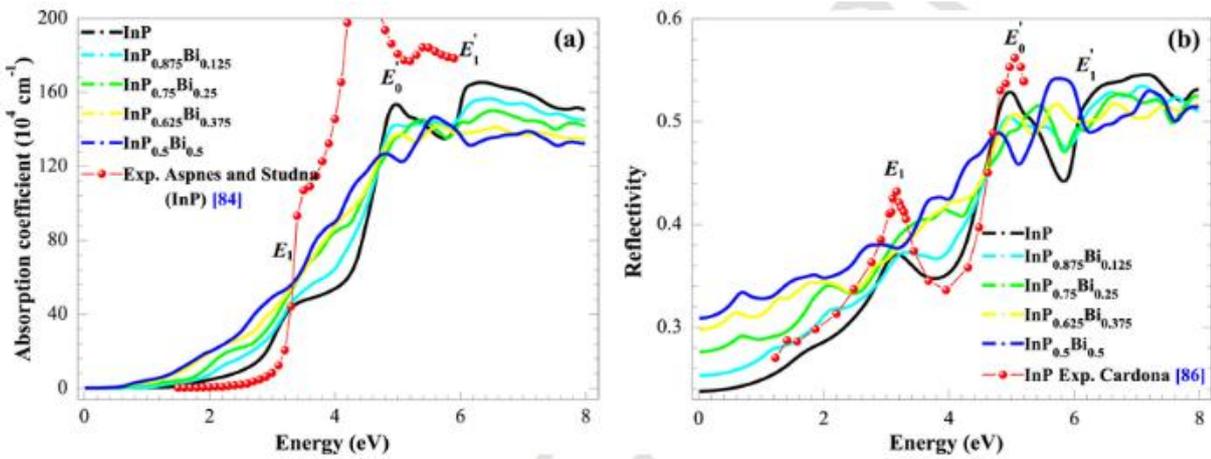


Fig.II.15: Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et Réflectivité $R(\omega)$ d'un alliage InP_{1-x}Bi_x en fonction de l'énergie du photon. [7]

Tableau II.3 : Les énergies calculées pour le point critique (CP) à $\epsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et Réflectivité $R(0)$ pour l’alliage InP_{1-x}Bi_x comparées par des travaux expérimentaux et d’autres travaux théoriques.

Composition (x)	Critical Point (Cps)					Static dielectric constant	Static refractive index	Reflectivity (%)
	E ₀	E ₁	E ₀ '	E ₂	E ₁ '	ϵ_1	n	R
(InP) 0 This Work	1.401	3.30	4.78	5.10	6.05	8.42	2.90	23.77
	1.423 ^a	3.28 ^a	4.70 ^a	5.05 ^a		12.5 ^b	2.70 ^f	
	1.350 ^b	3.17 ^b	4.70 ^b	5.10 ^b	6.50 ^c	12.5 ^f	2.93 ^g	
	1.340 ^c	3.24 ^c	4.10 ^e	5.00 ^c	6.90 ^c	8.61 ^g	2.86 ^h	23.2 ^h
	1.418 ^d	3.24 ^c	4.78 ^c	5.10 ^c		8.19 ^h		
0.125 This work	0.882	3.02	4.76	5.02	5.95	9.14	3.02	25.30
0.25 This work	0.346	2.90	4.60	4.92	5.90	10.33	3.21	27.61
						9.44 ^g	3.07 ^g	
0.375 This work	0.061	2.70	4.44	4.84	5.65	11.56	3.40	29.76
0.5 This work	0.00	2.20	4.18	4.72	5.36	12.25	3.50	30.87
						10.46	3.23	

- Les spectres de réfraction, coefficient d’extinction, l’absorption et réflectivité sont obtenus on bon accord avec d’autres valeurs expérimentales. [7]
- Les courbes présentent des maximums dans la gamme d’énergie entre 4,2–5 eV.
- Pour le binaire InP, le maximum de l’indice de réfraction et extinction se trouvent aux énergies ~ 4,5 et 4,9 eV dus à la transition inter-band E'_0 . Ces valeurs sont proche aux données mesurées par Aspnes et Studna [46] et Cardona [47].
- Les autres points critiques (CP) sont résolus aux énergies 3,1 eV et 6 eV principalement liés aux transitions E₁ et E₁', respectivement. [7]
- Les spectres des fonctions optiques se déplacent vers les basses énergies (vers IR) avec l’addition de Bi. [7]
- A travers cette étude, On constate que : InPBi/InP est très prometteur pour développer de nouvelles sources de la lumière (Diodes Laser/ Détecteurs) opérant dans la région spectrale IR Moyen. [7]

II.5 InAs_{1-x}Bi_x

II.5.1 Les propriétés structurales

Le système InAs_{1-x}Bi_x : matériau hautement désirable pour l’optoélectronique au moyen IR à l’aide de l’investigation des caractéristiques structurales, électroniques et optiques de ce matériau (InAs_{1-x}Bi_x) pour différentes concentrations x en utilisant les approximations WC-GGA et TB-mBJ. [5]

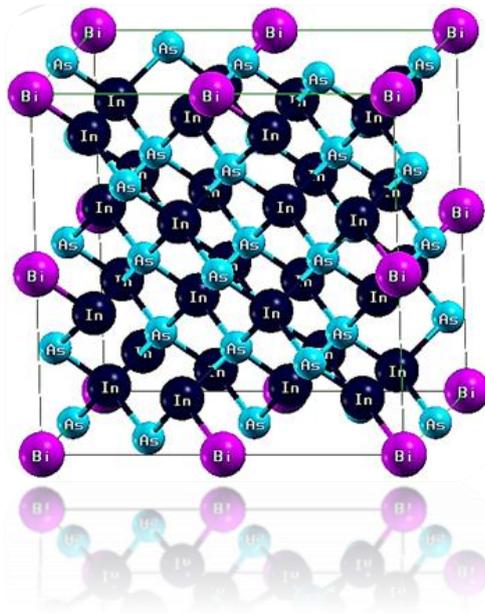


Fig.II.16: La structure cristalline (zinc blende) de matériau InAsBi. [5]

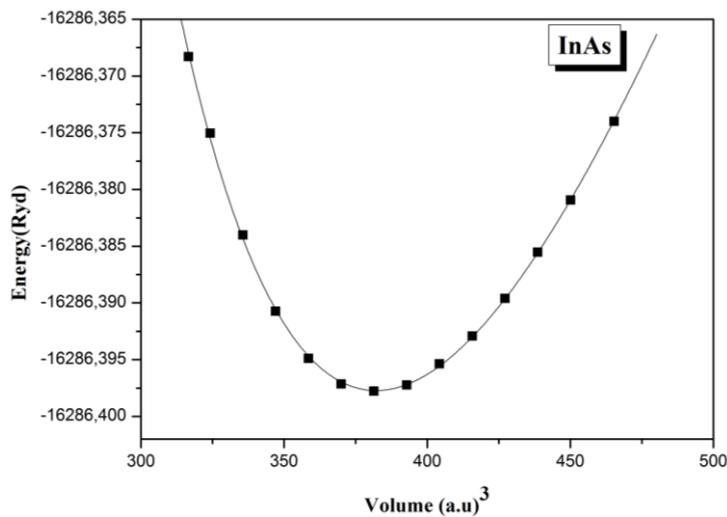


Fig.II.17: la variation de l’énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u.³) du matériau InAs. Mes résultats au niveau de Laboratoire ECP3M

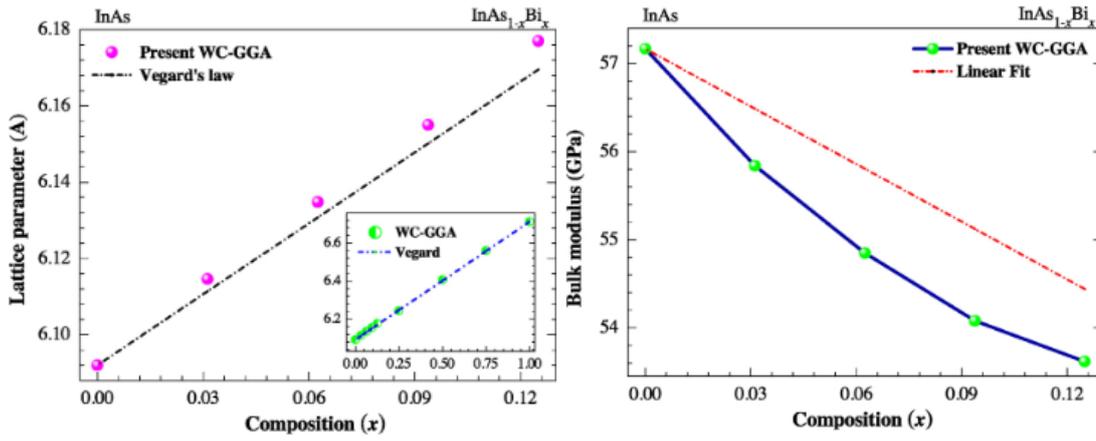


Fig.II.18 : La variation la constante de réseau calculés $a(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction de la variation de la concentration de Bi pour l’alliage $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. [5]

- Ⓒ Ce travail porte sur l’étude des propriétés structurales d’ $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour $x=0 ; 0,031 ; 0,062 ; 0,093$ et $0,125$ par WC-GG, avec les énergies totales sont calculées en fonction de volume et ajusté à l’aide l’équation d’état de Murnaghan [48].
- Ⓒ Le paramètre de maille a calculé d’ InAs est $6,092 \text{ Å}$; cette valeur est très proche de valeur expérimental obtenues ($6,058 \text{ Å}$) [22] et la valeur théorique calculée par DFT (WC-GGA) ($6,091 \text{ Å}$) [49] et cette valeur est petite par rapport la valeur calculée par l’approximation GGA ($6,20 \text{ Å}$) [5] et par LDA ($5,956 \text{ Å}$) [5]. Le module de compressibilité B_0 calculé est $57,17 \text{ GPa}$ pour InSb , cette valeur est très proche par rapport la valeur expérimentale (58 GPa) [50] et la valeur calculée par l’approximation WC-GGA ($54,99 \text{ GPa}$) [49].

Ces résultats obtenues et comparés par la loi de Vegard’s [51] et montrent que l’effet de l’augmentation de la concentration de Bi (jusqu’à $0,125$) est : l’augmentation de la paramètre de maille $a(\text{Å})$ et diminuation le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ [5].

A partir de ces résultats, on constate que l’augmentation de la concentration de Bi, l’alliage $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ devient plus compressible. [5]

II.5.2 Les propriétés électroniques :

Tableau.II.4 : les Propriétés électroniques des gaps d'énergie de système InAsBi obtenus par l'approximation mBJ. [5]

Energy gap (eV)			
Components	TB-mBJ	Expt.	Theorie
InAs	0.467		0.417-0.42
InAs _{0.968} Bi _{0.31}	0.362		
InAs _{0.937} Bi _{0.062}	0.287		
InAs _{0.906} Bi _{0.093}	0.180		
InAs _{0.875} Bi _{0.125}	0.087		

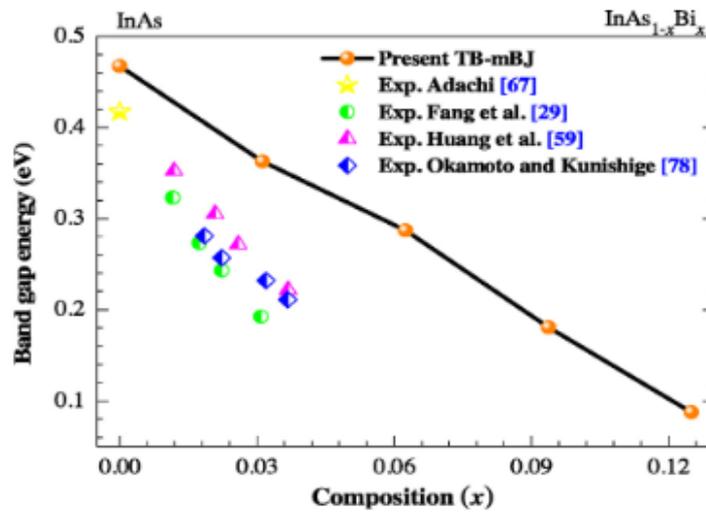


Fig.II.19: Energie de bande interdite d'un alliage InAs_{1-x}Bi_x. [5]

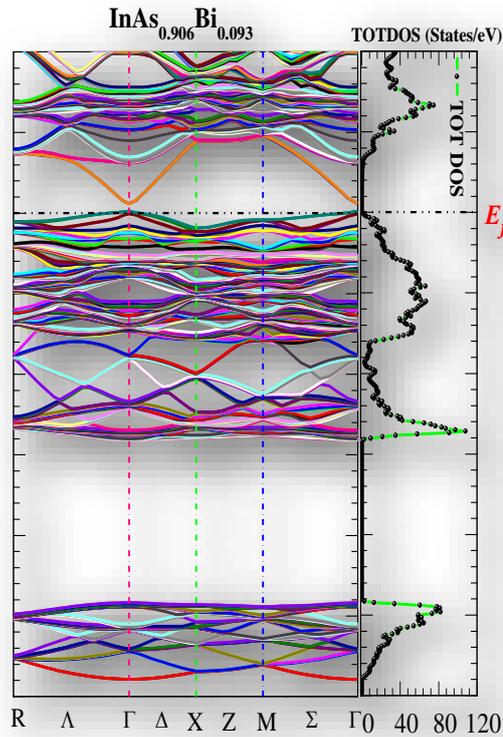
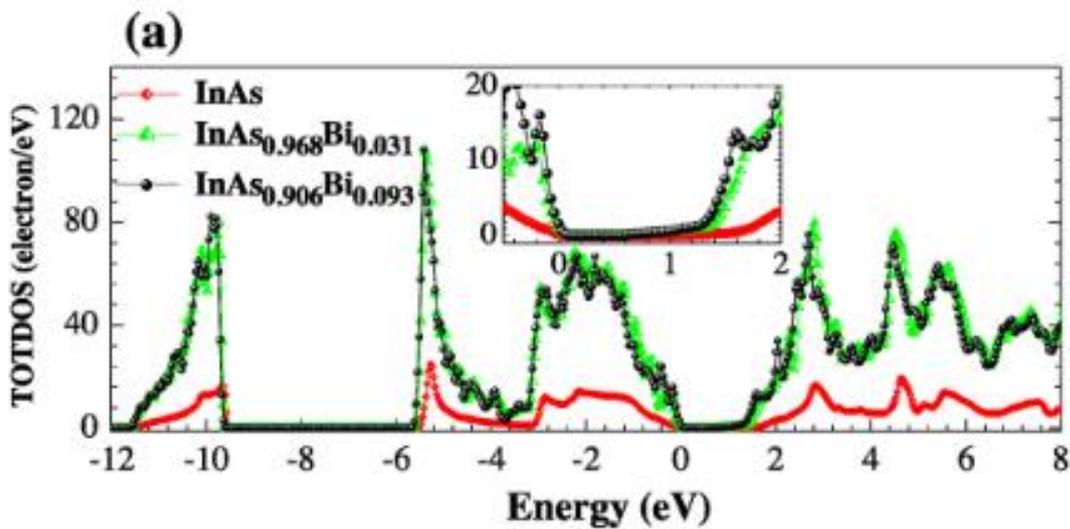


Fig.II.20 : Structure de bande calculée d’un alliage InAs_{1-x}Bi_x. [5]

Ces calculs de structure de bande montrent qu’InAsBi est semi-conducteur à gap direct pour une concentration x variant entre 0 et 0,125. Le gap de InAs_{1-x}Bi_x diminue d’environ de 380 meV avec l’augmentation de la concentration x , et couvre une large gamme de longueur d’onde variant entre ~2,6–14 μm dans la région IR moyen et lointain. Nous concluons que ces résultats sont en bon accord avec d’autres travaux expérimentaux. [5]



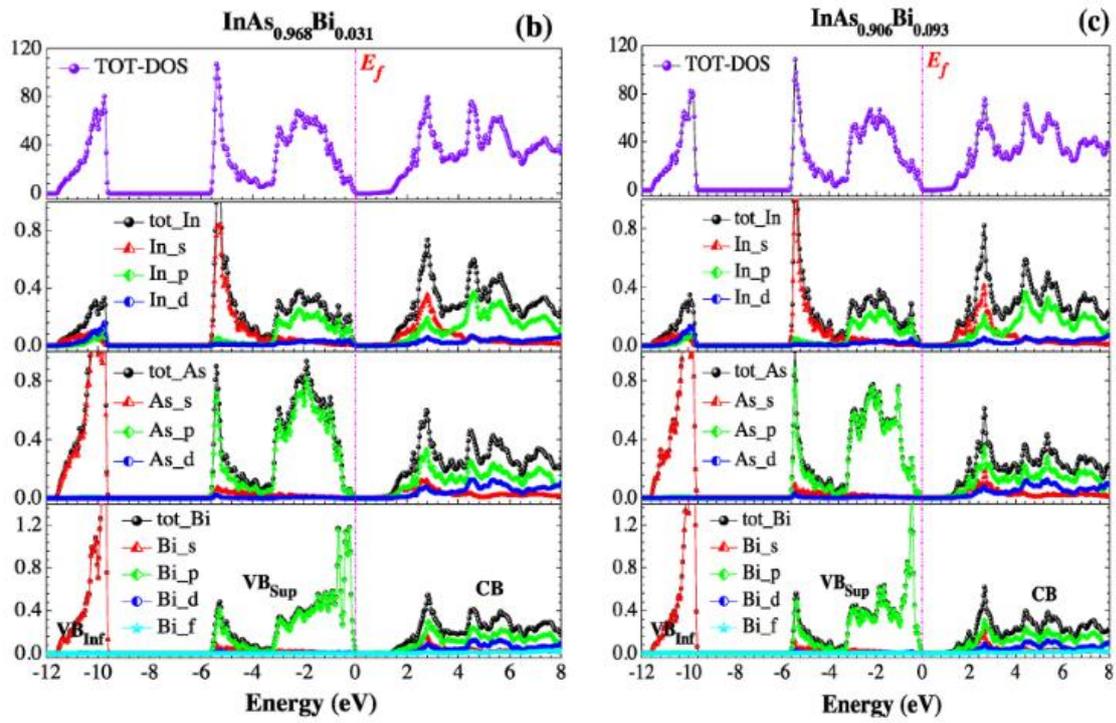


Fig.II.21 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) d'un alliage $\text{InAs}_{0.968}\text{Bi}_{0.031}$ et $\text{InAs}_{0.906}\text{Bi}_{0.093}$. [5]

II.5.3 Les propriétés optiques

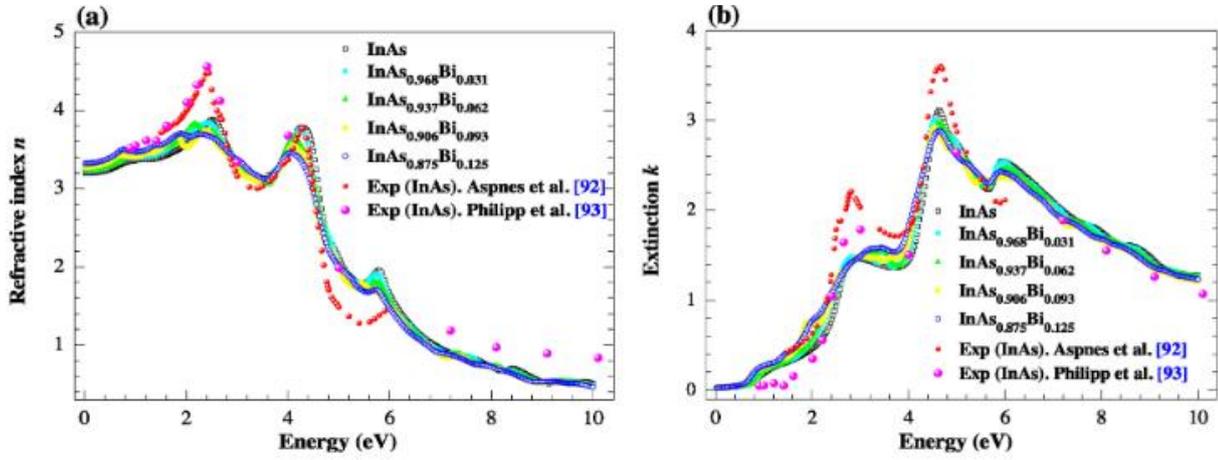


Fig.II.22 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et extinction k (b). [5]

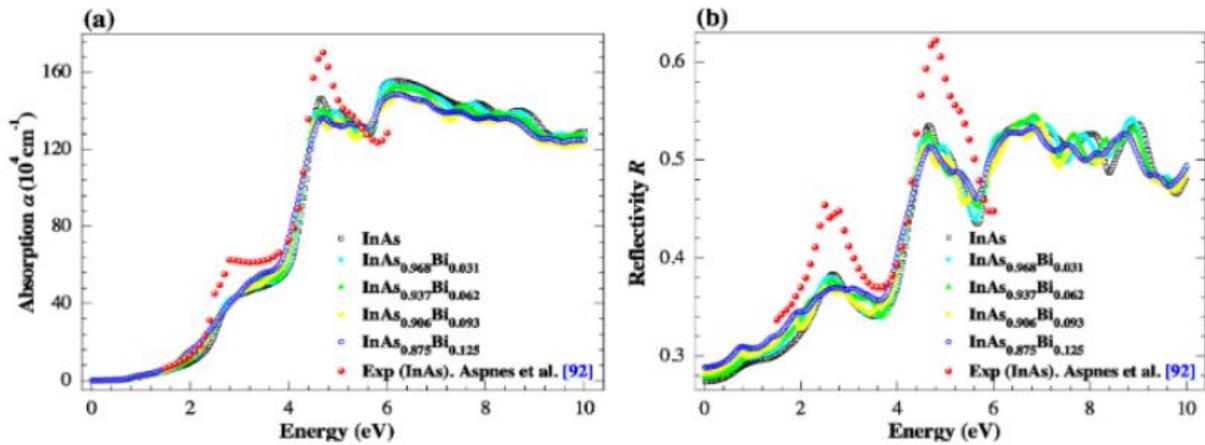


Fig.II.23: Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (a) et Réflectivité R (b). [5]

Tableau II.5 : Les énergies calculées pour le point critique (CP) à $\epsilon_2(\omega)$, constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$, indice de réfraction statique $n(0)$ pour l’alliage InAs_{1-x}Bi_x comparées par des travaux expérimentaux et d’autres travaux théoriques.

Components	Critical Point (Cps)						
	E ₀	E ₁	E ₀ '	E ₂	E ₁ '	$\epsilon_1(0)$	n (0)
InAs	0.58 ; 0.45 ^a	2.60 ; 2.57 ^a	3.90 ;	4.47 ;	5.80 ;	10.18;	.3.19 ;
	0.36 ^c	2.48 ^d	3.90 ^a	4.44 ^b	6.40 ^a	14.30 ^f	3.50 ^g
	0.36 ^c	2.50 ^e		4.39 ^d	6.14 ^d	15.15 ^h	3.60 ⁱ
				4.45 ^e		9.94 ^j	3.21 ^c
InAs _{0.968} Bi _{0.31}	0.56	2.57	3.86	4.43	5.78	10.31	3.21
InAs _{0.937} Bi _{0.062}	0.52						
		2.55	3.82	4.41	5.76	10.47	3.23
InAs _{0.906} Bi _{0.093}		2.51	3.79	4.38	5.74	10.75	3.27
	0.49						
InAs _{0.875} Bi _{0.125}	0.47	2.50	3.77	4.34	5.76	11.02	3.32

- Les spectres de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et extinction k et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et Réflectivité R calculés sont comparables aux spectres Expts. Ces spectres de n et α présentent deux intense pics aux énergies 2,6 et 4,3 eV, dues aux transitions E_1 et E_2 ; respectivement. Les courbes d'absorption montrent une forte absorption dans la gamme d'énergie 4,6–10 eV ; i.e. dans la région UV. [5]
- On constate que l’alliage InAsBi est d'un grand intérêt pour la conception de Lasers et Détecteurs dans MID & far-IR. [5].

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous montrons les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs III-V et ceux contenant le Bi. Nous avons montré aussi les approximations utilisés pour calculer les propriétés : le gradient de la densité électronique a été introduit à GGA pour calculer les propriétés structurales qui nous a permet par la suite de prédire d’autres propriétés intéressantes telles que les propriétés électroniques et optiques en utilisant l’approximation TB-mBJ.

Les semi-conducteurs III-V-Bi présentent des propriétés très intéressantes qui sont choisis actuellement pour les LED/Diodes et l’optoélectronique avancée et sont prometteur pour développer des nouvelles générations des sources de lumière dans la gamme spectrale IR moyen et lointain.

Ensuite, nous avons présenté une description générale des semi-conducteurs III-V-Bi qui sont divisées en trois types : Binaires, Ternaires et Quaternaires. Les alliages quaternaires sont aussi divisés en deux : quaternaires quadratiques et quaternaires triangulaires (anioniques et cationiques).

Nous terminons ce chapitre en mentionnant les propriétés structurales (le paramètre de maille et le module de compressibilité B), électroniques (structure de bande, TDOS et PDOS) et optiques (le coefficient d'absorption α , le coefficient d'extinction k et la réflectivité R et l'indice de réfraction n) des alliages III-V-Bi, notamment : $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Chapitre III :

Calcul des propriétés structurales et optoélectroniques des composés InSb, InSb_{1-x}Bi_x et l'alliage quaternaire InSb_{0,8125}As_{0,0625}Bi_{0,125}

Partie A :

III.A.1 Le formalisme de calcul à base de la DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les deux théorèmes suivants : (1) toutes les propriétés physiques s'écrivent en fonction de la densité de charge au lieu de la position (2) la vraie densité de l'état fondamentale c'est celle qui minimise l'énergie totale [52,53]. Ce formalisme nous permet d'étudier les structures électroniques des systèmes multi-atomiques complexe. Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électronique, qui sont classées en trois principaux :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Notre problème est de résoudre l'équation de *Schrödinger*, cela dit, nous allons déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) du système quantique décrit par l'équation :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{III.A.1})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Ce dernier comporte les opérateurs d'énergies cinétiques du noyau et des électrons, T_n et T_e , ainsi que les opérateurs d'interactions coulombienne électron-électron V_{ee} , noyau-noyau V_{nn} , électron-noyau V_{en} .

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{en} \quad (\text{III.A.2})$$

Il est difficile de résoudre l'équation de *Schrödinger* même si on suppose que le noyau est fixe, vu que sa masse est 2000 fois plus grande que celle de l'électron, alors son mouvement est lent par rapport au mouvement des électrons, à ce stade le noyau est considéré comme fixe ($T_n = 0$) ; c'est l'approximation de Bohr-Oppenheimer. De ce fait, l'énergie cinétique est considérée comme nulle et l'interaction noyau-noyau devient constante. L'équation de Schrödinger s'écrit comme suit : où ψ est la fonction d'onde électronique.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} \quad (\text{III.A.3})$$

\hat{H} = Energie Cinétique + Potentiel de type coulombien interaction (électron-électron) + l'Energie d'échange et de corrélation de type quantique.

Afin de résoudre ce problème on doit prendre la densité de charge comme variable et le système qui n'est pas en interaction, pour pouvoir prendre la somme de densité de Ne^- et la somme se fait sur les états occupés, ainsi l'Hamiltonien devient :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{III.A.4})$$

$$H\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.A.5})$$

i : l'indice d'une particule (orbitale), c'est les équations de *Kohn & Sham*

Le potentiel effectif pour les équations de Kohn & Sham devient :

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) = d \frac{Exc}{dn(\mathbf{r})} \quad (\text{III.A.6})$$

$Exc = E_x$ (énergies d'échange) + E_c (énergies de corrélation)

Pour déterminer Exc il y a plusieurs approximations, parmi ces approximations :

L'approximation de la densité locale (LDA) [54] : qui suppose que le système est un gaz d'électron non interagie et prend comme variable la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, par contre

L'approximation du gradient généralisée (GGA) [55] : c'est la LDA avec deux variables, la densité $\rho(\mathbf{r})$ et le gradient de la densité $\rho'(\mathbf{r})$.

III.A.2 La méthode (FP-LAPW) :

La plupart des méthodes du premier principe sont basées sur la représentation Muffin-Tin cette méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) est basée sur le potentiel total.

En 1937, Salter introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron, il a proposé la méthode APW qui divise l'espace atomique en deux régions :

- 1- Sphérique, qui est le produit entre les fonctions radiale et les harmonique sphériques
- 2- Interstitiel qui représente les ondes planes

Avec plusieurs inconvénients, pour remédier à ça, il y a l'apparition de LAPW qui utilise les bases que APW seulement on ajoute dans la région (sphérique) la dérivée par rapport à l'énergie de la fonction radiale. Cependant, on l'appelle Full-potentiel parce que elle maintient la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. [56 ,57]

III.A.3 Le code Wien2k :

C'est un code qui écrit en fortran et qui héberge la méthode FP-LAPW. C'est un outil puissant pour la modélisation électronique des solides[58] Wien2K utilise une approche auto-cohérente , ajustant de manière itératives les fonctions d'ondes pour minimiser l'énergie totale du système [59].Il permet des calculs précis de diverses propriétés électriques, telles que les bandes électroniques, les densités d'états et les fonctions d'onde de charge ainsi que les propriétés optiques, les spectres d'absorption et de réflectance,les propriétés magnétiques comme les moments magnétiques et les transitions de spin et des propriétés élastiques comme les modules de Young et les coefficients de Poisson.

Les avantages de la méthode FP-LAPW avec le code Wien2K sont nombreux. Elle permet de prendre en compte les effets de la structuration cristalline sur toutes ces propriétés avec une grande précision, et peut être étudier une large gamme de matériaux, des métaux au isolants, des semi-conducteurs au matériaux magnétiques [58]. De plus, Wien2K offre des fonctionnalités avancées pour étudier des systèmes électroniques complexes, telles que l'inclusion des effets restreinte de la corrélation électronique [58].

En conclusion, la méthode FP-LAPW représente un outil essentiel pour la recherche en science des matériaux, permettant une compréhension approfondie et multifacette des propriétés électroniques, optiques, magnétiques, élastiques et autres des matériaux. Son utilisation combinée avec les fonctionnalités avancées du code Wien2K ouvre la voie à de nouvelles découvertes dans divers domaines de la science des matériaux.

III.A.4 Détail de calcul:

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour étudier les caractéristiques optoélectroniques des systèmes InSb, $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour étudier la structure électronique, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée établie par Wu et Cohen (WC-GGA) [60], pour décrire le potentiel d'échange-corrélation (XC). Le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié récemment développé par Tran-Blaha (TB-mBJ) [61] pour calculer les propriétés électroniques et optiques des composés semi-conducteurs InSb et $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. L'utilisation de l'effet de couplage spin-orbite et le paramètre de corrélation Hubbard U dans les calculs DFT dans le potentiel TB-mBJ pour les électrons d fortement corrélés pour un certain nombre de matériaux porteurs semi-conducteurs In, Sb et Bi s'est avéré être une bonne approche pour corriger et obtenir les meilleurs résultats qui appropriés et qui peut être comparés avec l'expérience [62,63]. Pour réaliser la convergence énergétique, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont étendues avec une coupure d'onde plane jusqu'à une valeur de $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7$, où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale de l'onde vectorielle K , tandis que la densité de charge était Forrier $G_{\text{max}} = 12$ (a.u.)⁻¹. Les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) sont dilatés avec un moment cinétique $l_{\text{max}} = 10$. Nous avons choisi les rayons muffin-tin R_{MT} de 2,5 ; 1,9 et 1,7 a.u. pour les atomes In ; Sb et Bi ; respectivement. Les configurations d'électrons de valence étaient In ($4d^{10}5s^25p^1$), Sb ($5s^25p^3$) et Bi ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$). Des maillages Monkhorst-Pack [64] de 47 (grille de $10 \times 10 \times 10$) et 20 (grille de $7 \times 7 \times 7$) points K spéciaux ont été utilisés pour les supercellules binaires InSb composées et ternaires $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, respectivement, dans le coin irréductible de la zone de Brillouin (IBZ).

Le composé binaire InSb a été calculé dans la cellule unitaire cubique de zinc blende appartenant au groupe spaciale (F-43m) [22]. $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour les petites compositions de Bi cristallise dans la structure de zinc blende [65]. Afin de modéliser les alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour les compositions $x = 0, 0.031, 0.062, 0.093$ et 0.125 , nous adoptons une supercellule de 64-atomes pour le $\text{In}_{32}\text{Sb}_{32-n}\text{Bi}_n$ qui correspond à une mèche de $(2 \times 2 \times 2)$ pour une maille conventionnelle. Tous les alliages de structures considérés ont été complètement relaxés et les atomes déplacés dans leurs positions d'équilibre en minimisant les forces exercées dans les calculs FP-LAPW auto-cohérents. Dans le Figure III.A.1, comme prototypes, on montre la structure cristalline est de type zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour des concentrations de Bi 0,0325 et 0,0925 ; respectivement.

III.A.5 Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé binaire InSb et ternaire InSb_{1-x}Bi_x sur substrat InSb :

III.A.5.1 Propriétés structurales :

A) Paramètres de l'état fondamental :

Nous avons fait l'optimisation de la géométrie des alliages InSb_{1-x}Bi_x dans la structure zinc blende pour différents concentrations x ($0 \leq x \leq 0.125$), avec l'énergie en fonction du volume en utilisant l'approximation WC-GGA pour trouver les paramètres qui minimise l'énergie totale du système.

Les paramètres de l'état fondamental sont obtenus en ajustant l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire dans l'équation de l'état de Murnaghan's [66]:

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (\text{III.A.7})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental avec le volume de cellule V , V_0 est le volume de cellule unitaire à pression nulle, B désigne le module de compressibilité et $B_0' = \frac{\partial B}{\partial P}$ à $P=0$.

Le tableau III.A.1 répertorie la constante de réseau calculée (a_0) et le module de compressibilité (B_0) des alliages InSb_{1-x}Bi_x ainsi que les données expérimentales disponibles et les valeurs théoriques précédentes. La constante de réseau a_0 obtenue pour le binaire InSb dans WC-GGA est ~ 6.518 Å, ce qui est légèrement surestimé par rapport aux données expérimentales de 6.472 Å [67]. Il est à noter que notre résultat prédit pour InSb (~ 6.518 Å) est meilleur que les valeurs théoriques suivantes (6.346 Å [68], 6.63 Å [69]) en utilisant les approximations classiques LDA et GGA(PBE). Il est bien connu que les calculs LDA dans la théorie DFT sous-estiment généralement le paramètre de réseau des matériaux, alors que dans l'approche GGA(PBE), les paramètres sont généralement surestimés [70]. De plus, le résultat du module de compressibilité B_0 pour InSb avec WC-GGA est d'environ 43.29 GPa, ce qui est plus proche des valeurs expérimentales de 46 GPa [67]. Les écarts entre nos résultats WC-GGA et les résultats expérimentaux sont de 0.7% pour a_0 , et de 5.9% for B_0 . Ceci indique que la paramétrisation WC-GGA améliore qualitativement les calculs des paramètres d'équilibre structurales ce qui est nécessaire pour obtenir des propriétés électroniques et optiques crédibles des systèmes semi-conducteurs [71]. Aucune donnée expérimentale et théorique relative aux paramètres des états fondamentaux pour les systèmes ternaires InSbBi n'a été trouvée dans la littérature.

La Figure III.A.3-(a) montre la constante de réseau calculée en fonction de la fraction molaire de Bi pour les alliages de zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Il ressort clairement que la constante de réseau augmente linéairement avec l'augmentation de Bi (jusqu'à 0,125), sur une plage d'environ 3,4%, en raison d'un grand rayon covalent de l'atome Bi que celui de Sb ($r_{\text{Bi}} = 1.46 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sb}} = 1.40 \text{ \AA}$)

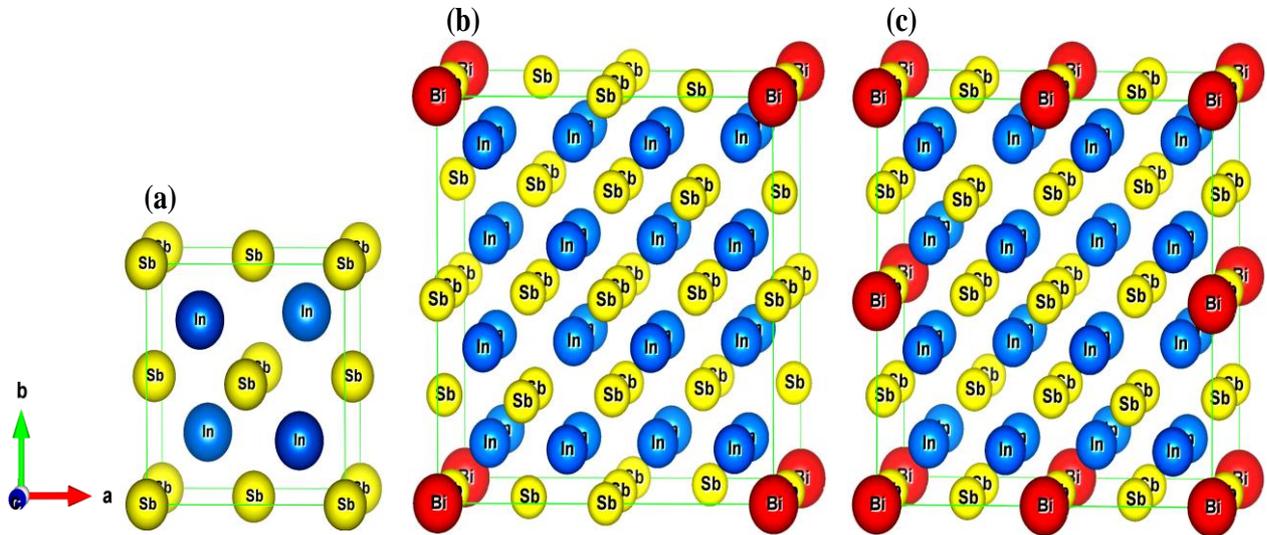


Fig.III.A.1 Structure cristalline du composant InSb (a) et de l'alliage zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour (b) $\text{InSb}_{0.9675}\text{Bi}_{0.0325}$ et (c) $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$.

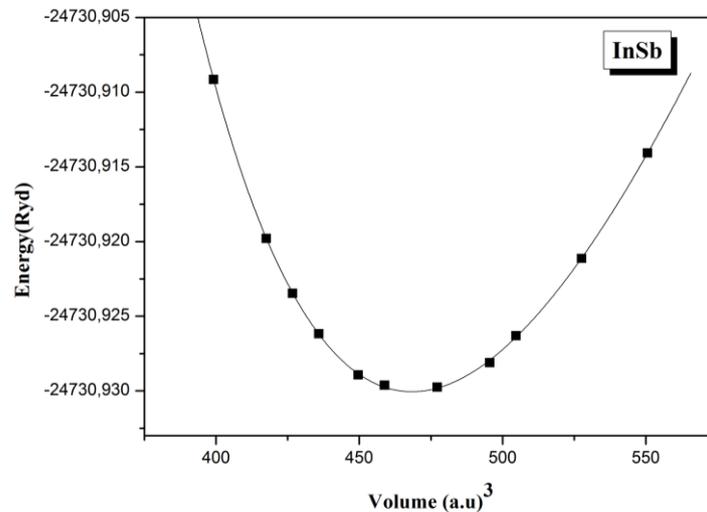


Fig.III.A.2 : La variation de l'énergie totale (Ryd) en fonction de volume (a.u.)³.

Table III.A.1: Calcul de paramètre de maille a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et l'énergie de formation ΔE_f (eV) pour l'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour $0 \leq x \leq 0,125$.

Alliage	Paramètre de maille a (Å)				Module de compressibilité B (GPa)			ΔE_f (eV) WC-GGA
	WC-GGA	Val. Theor.	Exp.		WC-GGA	Val. Theor.	Exp.	
InSb	6.518	6.346 ^a - 6.340 ^b - 6.63 ^c	6.472 ^c		43.29	47.6 ^a - 47.74 ^b - 37.14 ^c	46 ^c	-
InSb _{0.9675} Bi _{0.0325}	6.527				43.16			-0.043
InSb _{0.9375} Bi _{0.0625}	6.536				43.12			-0.087
InSb _{0.9075} Bi _{0.0925}	6.543				43.03			-0.132
InSb _{0.875} Bi _{0.125}	6.552				42.44			-0.177

^a Ref. [69], ^b Ref. [68], ^c Ref. [67].

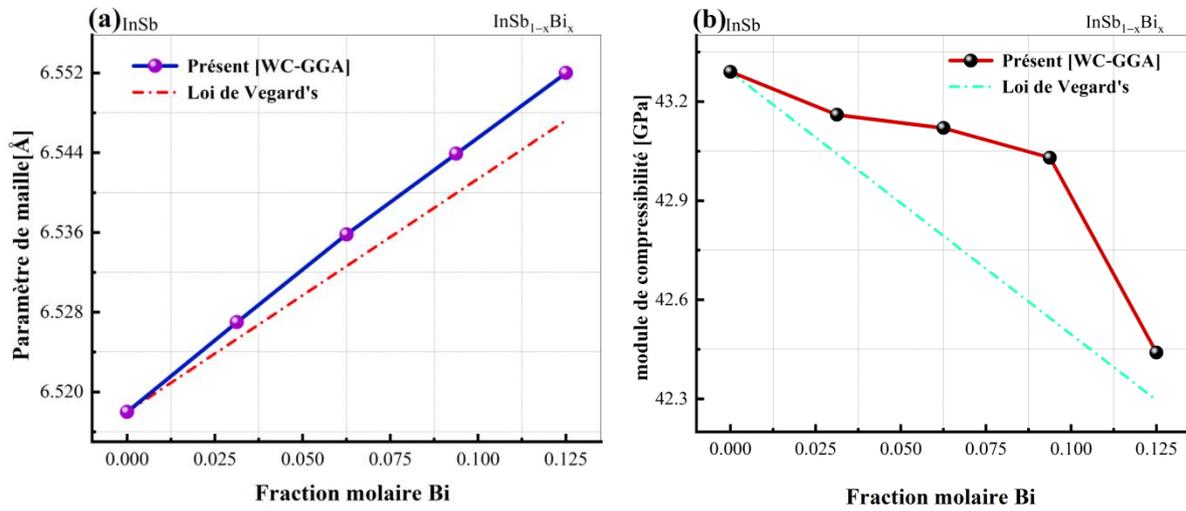


Fig.III.A.3 :(a) Le paramètre de maille calculée a et (b) le module de compressibilité B en fonction de la concentration de Bi pour l'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

La constante de réseau $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x a_{\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x}$ en fonction de la fraction molaire Bi (x) peut être estimée par la loi de Vegard's avec la formule suivante :

$$a_{\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x} = xa_{\text{InBi}} + (1-x)a_{\text{InSb}} - x(1-x)b \quad (\text{III.A.8})$$

Où a_{InBi} and a_{InSb} sont les constants de réseau de InBi et InSb, respectivement, et b représente le paramètre de courbure.

Nous ajustons aux mieux les résultats avec l'équation(III.A.8), la constante de réseau $a(x)$ pour $\text{ZBInSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ peut être écrite comme

$$a_{\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x} = 6.518 + 0.29454x - 0.18286x^2 \quad (\text{III.A.9})$$

On observe une déviation quasi-linéaire de a_0 par rapport à la loi de Vegard avec une courbure vers le haut $\sim 0.18286 \text{ \AA}$ avec une teneur en Bi $x \leq 0.125$, liée aux effets de relaxation des longueurs de liaison In–Bi et Sb–Bi. Un écart assez important de a_0 par rapport à x (par rapport à la loi de Vegard) a également été montré dans des systèmes III–V–Bi similaires, comme indiqué dans nos travaux récents pour : InAs_{1-x}Bi_x[5] avec $b \sim 0.02834 \text{ \AA}$ (x jusqu'à 0.125), InP_{1-x}Bi_x[7] avec $\sim 0.08777 \text{ \AA}$ (jusqu'à 0.5), and GaP_{1-x}Bi_x[6] avec $\sim 0.064 \text{ \AA}$ (x jusqu'à 0.187). La valeur de courbure estimée pour InSb_{1-x}Bi_x ($\sim 0.18286 \text{ \AA}$) semble plus élevée que celle des systèmes III–V–Bi antérieurs, en raison d'une forte inadéquation du réseau entre les composés parents [InSb: $a_0 = 6.518 \text{ \AA}$ and InBi: $a_0 = 6.712 \text{ \AA}$].

Fig.III.A.3-(b) montre la compressibilité B_0 en fonction de la fraction molaire Bi pour les alliages InSb_{1-x}Bi_x par rapport à la dépendance linéaire (LCD). On peut voir que B_0 diminue avec l'augmentation de x , ce qui implique que InSb_{1-x}Bi_x devient plus compressible l'orsque l'atome de Bi remplace le Sb. On observe également une forte déviation du module de masse par rapport au LCD en raison du grand d'éclairage de module de masse entre les composés parents InSb et InBi.

B) Energie de formation

Les phases de stabilités relatives aux systèmes InSbBi (à 0 K) sont examinées à partir de l'énergie de formation. L'énergie de formation du système (ΔE_f) avec le dopage InSbBi peut être estimée en termes de potentiel chimique en utilisant la formule [72]:

$$\Delta E_f = E_{\text{InSbBi}}^{\text{dop}} - E_{\text{InSb}}^{\text{parent}} - \sum m_i u_i \quad (\text{III.A.10})$$

Où $E_{\text{InSbBi}}^{\text{dop}}$ et $E_{\text{InSb}}^{\text{parent}}$ sont l'énergie totale de dopage InSbBi et le parent InSb, respectivement. m_i représente le nombre d'atomes liés au parent InSb, et μ_i sont les potentiels chimiques des atomes correspondants dans ses phases brutes.

Les énergies de formation obtenues pour les alliages InSb_{1-x}Bi_x (voir Tableau III.A.1) sont -0.043 , $-0,087$; $-0,132$ et $-0,177$ pour les compositions $x = 0,0325$; $0,0625$; $0,0925$ et $0,125$; respectivement. Ceci indique que ces systèmes InSb_{1-x}Bi_x sont stable thermodynamiquement. Energie de formation plus faible liée à une stabilité thermodynamique élevée. Comme montre le Tableau III.A.1 l'énergie de formation diminue avec l'augmentation de x signifie une meilleure stabilité thermodynamique dans InSbBi lorsque la quantité de Bi est ajouté. Par conséquent, les systèmes de dopage (InSb_{1-x}Bi_x) sont plus faciles à fabriquer expérimentalement. D'autre part, nos résultats ont montré que le déclorage ($\Delta a/a$) de réseau entre le système InSb_{0,9075}Bi_{0,0925} et le substrat InSb est inférieur à $\sim 0,38\%$, rendant potentiellement possible à croissance de la couche d'épitaxie

InSb_{0,9075}Bi_{0,0925} sur InSb avec peu de contraintes de traction induites et de dislocations inadaptées dans les couches épitaxiales.

III.A.5.2 Structure électronique

A) énergie de bande interdite :

Les méthodes FP-LAPW relativistes scalaires auto-cohérentes sont utilisées pour étudier précisément la structure électronique des alliages ternaires de mélange de zinc InSb_{1-x}Bi_x pour la teneur en Bi jusqu'à 0,125 en utilisant la paramétrisation TB-mbJ. Les calculs ont été effectués avec et sans prise en compte de l'interaction de couplage spin-orbite(SOC). Dans le Tableau2, nous résumons les résultats TB-mbJ pour les bandes interdites et les masses effectives des porteurs de charge pour le système InSb_{1-x}Bi_x par rapports aux données expérimentales disponibles et aux travaux théoriques antérieurs. La valeur estimée de l'écart direct E_g^T pour le binaire InSb avec TB-mbJ+SOC est de 0,363 eV, ce qui est légèrement surestimés par rapport aux mesures expérimentales de 0,235 eV (à T=0K) [73,74] et 0,180 eV (à T=297 K) [75]. Puisque, ce résultat actuel est plus proche des calculs précédents utilisant diverses approximations de : 0,26 eV(MBJLDA) [76]; 0,28 eV(HSE) [77]; 0,48 eV (TB-mbJ) [78], et meilleur que celui de 0,70 eV [79]; 0,00 eV [80] et 1,021 eV [81] obtenus en utilisant respectivement LDA, GGA et mbJ+SOC.

Le gap indirect (E_g^x) d'InSb s'avère être de 1,84 eV avec TB-mbJ+SOC en excellent accord avec la valeur expérimentale de 1,80 eV [73]et supérieure à 1,54 eV obtenue avec MBJLDA [76]. De plus, la valeur calculée~0,344 eV pour le système InSb_{0,9675}Bi_{0,0325} est trop grande par rapport à la valeur expérimentale 0,14 eV obtenue par Chaudhari et al. [82]

Pour l'alliage InSb_{0,9675}Bi_{0,0325} de la température à 413K. Ceci parce que les calculs DFT actuels sont effectués à température nulle (T=0K), alors qu'il à été constaté expérimentalement que l'augmentation de la température entraine une diminution de la bande interdite d'énergie, comme rapporté par Okamoto et al. [83] dans InAsBi et Jean-Louis et al. [84] en couches InSbBi.

Table III.A.2 : Calcul de bande interdite directe (E_g^Γ) et indirecte (E_g^X) et les masses effectives d'électrons (m_e^*) et de trous (m_h^*) au point Γ en unité de la masse au repos des électrons (m_e) de TB-mBJ avec (+SOC) et sans effets (no-SOC) effets par rapport aux résultats disponibles dans la littérature.

Alliage		Bande interdite		Val. Theor.	Exp.
		sans-SOC	+SOC		
InSb	E_g^Γ	0.363	0.363	0.26 [76] -1.021 [81] -0.28 [77] 1.54 [76] 0.014 [81] - 0.018 [77]	0.235 [73,74] 1.80 [73] 0.014 [73] - 0.013 [74]
	E_g^X	1.802	1.848		
	m_e^*/m_e	0.015	0.013		
	m_h^*/m_e	0.078	0.083		
InSb _{0.9675} Bi _{0.0325}	E_g^Γ	0.360	0.344		
	E_g^X	1.725	1.700		
	m_e^*/m_e	0.007	0.008		
	m_h^*/m_e	0.068	0.062		
InSb _{0.9375} Bi _{0.0625}	E_g^Γ	0.310	0.264		
	E_g^X	1.661	1.709		
	m_e^*/m_e	0.056	0.058		
	m_h^*/m_e	0.060	0.061		
InSb _{0.9075} Bi _{0.0925}	E_g^Γ	0.253	0.182		
	E_g^X	1.687	1.619		
	m_e^*/m_e	0.006	0.007		
	m_h^*/m_e	0.068	0.065		
InSb _{0.875} Bi _{0.125}	E_g^Γ	0.187	0.099		
	E_g^X	1.925	1.886		
	m_e^*/m_e	0.009	0.011		
	m_h^*/m_e	0.097	0.098		

Les structures de bande électronique pour les alliages InSb_{1-x}Bi_x telles que calculées TB-MBJ+SOS pour la composition $x=0,0325$ et $x=0,0925$ (en tant que prototypes) sont tracées sur la figure.III. A.3 avec les directions de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin (BZ). Il est évident que le maximum de la bande de valence(VBM) et le minimum de la bande de conduction(CBM) sont tous deux au point de symétrie Γ de la zone de Brillouin. Ainsi, le zinc blende InSb_{1-x}Bi_x devrait être un matériau à bande interdite directe pour toutes les concentrations considérées (voir Tableau.III. A.2) constitué du groupe de semi-conducteurs le plus III-V, ce qui est d'un grand intérêt pour les transitions optiques.

La figure III.A.5 montre la dépendance de l'énergie directe de la bande interdite E_g^Γ en fonction de la fraction molaire Bi pour les alliages InSb_{1-x}Bi_x utilisant TB-mBJ avec effet SOC inclus (et non SOC) par rapport aux données expérimentales disponibles. On observe clairement que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de petites quantités de Bi, d'environ 363 meV (3,4 μ m) pour InSb à 99 meV(12,5 μ m) pour InSb_{0,875}Bi_{0,125} avec une réduction de ~264meV. Ce qui permet de couvrir toutes les longueurs d'onde allant de l'infrarouge moyen à extrême. Cela fait d'InSbBi un matériau extrêmement important pour le développement de

nouvelles sources et détecteurs émettant de la lumière infrarouge à grande longueur d'onde (LWIR) fonctionnant dans les fenêtres atmosphériques de 8-12 μm . [85]

Une réduction du bord d'absorption optique à température ambiante de 172 meV (7,2 μm) pour InSb à ~88meV(14,1 μm) pour InSb_{0,976}Bi_{0,024} [86] a été rapporté expérimentalement. Les mesures de photoréponse ont démontré une réduction de l'énergie de la bande interdite jusqu'à 130 meV à 77 K [85]. Nos calculs suggèrent la transition semi-conducteur_ semi-métal de

InSb_{1-x}Bi_x jusqu'à une composition en Bi de 0,134 en cohérence avec le résultat expérimental à $x \sim 11$ [87] et le rapport théorique à $x \sim 9$ [88]. D'ailleurs les résultats obtenus à partir de TB-mBJ avec effet SOC inclus sont comparés à ceux de non SOC (voir Tableau III.A.2). On constate que les bandes interdites des alliages InSb_{1-x}Bi_x de TB-mBJ +SOC sont plus petites que les résultats non-SOC de ~1,6%, 4,6%, 7,1% et 8,8% pour $x=0.0325, 0.0625, 0.0925$ et 0.125 , respectivement. Par conséquent, l'effet SOC+TB-mBJ réduit encore largement les bandes interdites dans ces calculs, et les résultats (voir Fig III.A.3) sont plus proches des rapports expérimentaux de Zilko et al. [87], Rajpalk et al. [86], Jean-Louis et al. [84], et Lee et al. [85]. Nous constatons que l'effet SOC a une influence significative sur la réduction de la bande interdite dans ces alliages étudiés, de manière similaire aux rapports DFT précédents pour InAs_{1-x}Bi_x [5], BBi_{1-x}N_x [88] et GaAs_{1-x}Bi_x [89] et CsSnBr₃/CsPbI₃ [90]. D'autre part, le paramètre de courbure à large bande interdite de 8,3eV obtenu pour les alliages InSb_{1-x}Bi_x avec les compositions Bi x ($0 \leq x \leq 0.125$), qui est comparable à d'autre composés III-V-Bi comme GaAs_{1-x}Bi_x ($b=6\text{eV}$) ; InP_{1-x}Bi_x (7.4eV [91]; 10.7 eV [7] ; et InAs_{1-x}Bi_x [92,91] ($b=4.2\text{eV}$). Cependant, à la plage de composition x ($0 \leq x \leq 0.125$), la bande interdite dans InSb_{1-x}Bi_x se comporte de manière quasi-linéaire avec x , montrant un paramètre d'inclinaison $b_{\text{gap}} - 0.7\text{eV}$ cohérent avec ceux ($b_{\text{gap}} < 1\text{eV}$) donnés par 14 modèles BAC à 10 bandes [91]. L'origine de la courbure de la bande interdite dans les systèmes III-V-Bi est généralement due à la différence de taille et/ou d'électronégativité entre Bi et les autres éléments V [5 ,7].

B) Masse effective :

Les masses effectives des porteurs près du VBM et du CBM peuvent être estimées en ajustant la dispersion d'énergie apparente à une parabole selon l'équation.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial^2 K^2} = \frac{\hbar^2}{m_i^*} \text{(III.A.11)}$$

Où, k le vecteur d'onde, $E(k)$ représente les valeurs propres de la bande d'énergie, et i désigne le transport d'électron (e) et de trou(h).

Comme on le voit dans le tableau III.A.2, la masse électronique effective m_e^*/m_e pour InSb est de 0,013 en excellent accord avec les données expérimentales 0,014 [73] et 0,013 [74] ainsi que les autres valeurs rapportées dans la littérature 0,012 = 0,015 [74]. La masse effective du trou m_h^*/m_e est estimée à 0,083 conformément au 0,10-0,11 précédemment rapportés expérimentalement et théoriquement [73], où m_e représente la masse au repos des électrons. La masse effective du trou d'InSb est légèrement supérieure à la masse de l'électron. Par ailleurs les masses effectives (m_e^* , m_h^*) en binaire InSb se trouve plus lourdes qu'en ternaire. On peut voir d'après le Tableau III.A.2 que les masses effectives d'électrons et de trou dans $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ diminuent légèrement en incorporant de la teneur en Bi jusqu'à 0,0625 puis diminuent avec x allant jusqu'à 0,125 de la composition d'alliage. Cela est dû à une évolution moins significative de la dispersion des bandes des structures des bandes de conduction et de valence avec les teneurs en Bi (comme l'on voit sur la figure III.A.4). Les petites valeurs de m_e^* et de m_h^* indiquent de grande mobilités de porteurs et de bonnes propriétés de transport dans les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

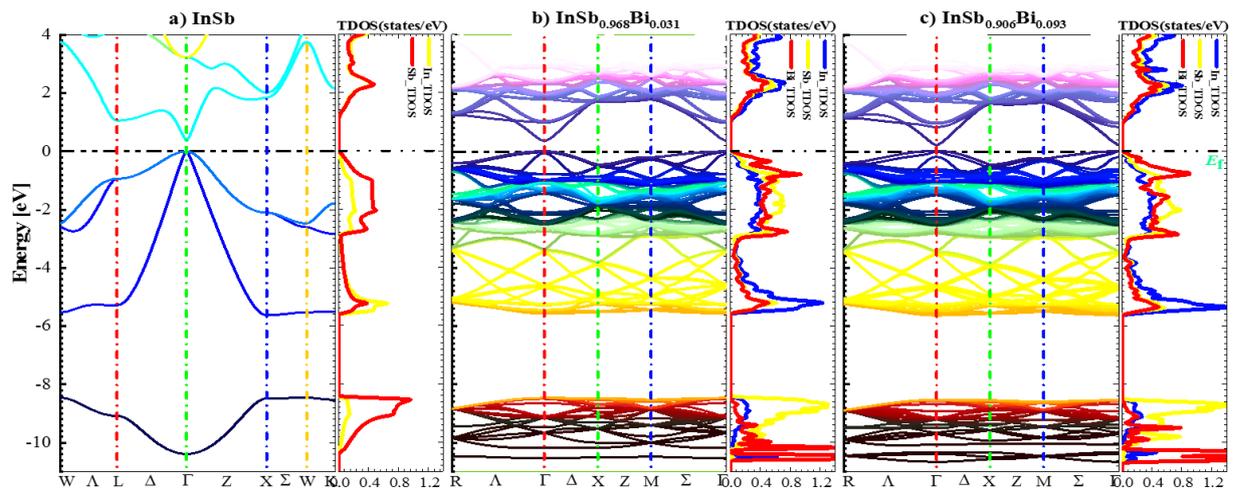


Fig. III.A.4 : Structure de bande et TDOS pour les alliages de zinc blende InSb, $\text{InSb}_{0.9675}\text{Bi}_{0.0325}$ and $\text{InSb}_{0.9075}\text{Bi}_{0.0925}$ obtenus à l'aide de la fonctionnelle TB-mBJ+SOC. Le niveau de Fermi level (E_f) est fixé à l'énergie zéro.

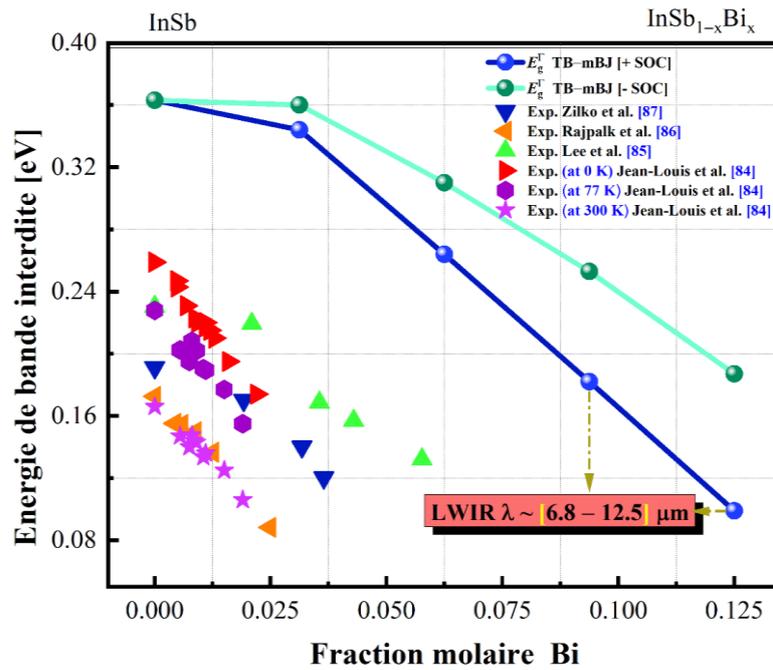


Fig.III.A.5 : Bande interdite en fonction de la fraction molaire de Bi pour les alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ utilisant la fonctionnelle TB-mBJ.

Nous constatons que la paramétrisation TB-mBJ donne une excellente description de la structure électronique, c'est-à-dire énergie de bande interdite et masses effectives des porteurs de charge des matériaux étudiés. Car TB-mBJ est en fait l'un des schémas semi-locaux les plus précis pouvant produire des bandes interdites pour de grands types de semi-conducteurs et d'isolants comparables aux méthodes coûteuses GW ou hybrides fonctionnelles [93]. Il a été employé avec succès dans nos travaux récents pour étudier les semi-conducteurs III-V tels que InAsBi [5], InPBi [7], GaPBi [94], BGaABi/GaAs [95], BiInGaN [96] et BTiGaN/GaN(QW) [97] et les pérovskites $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) [98] et $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) [99].

C) Densité d'état(DOS)

Pour comprendre la nature des structures de bande d'énergie, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les alliages de zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant l'approximation TB-mBJ+SOC.

Nous avons tracé sur la Fig. III.A.6-(a, b) TDOS et PDOS pour les alliages $\text{InSb}_{0,968}\text{Bi}_{0,031}$ et $\text{InSb}_{0,9075}\text{Bi}_{0,0925}$ (comme prototypes) pour la plage d'énergie -12-4 eV. Il ressort de la

Fig. III.A.6-(a, b) montre que les profils DOS totaux globaux pour les deux alliages sont similaires. Nous pouvons distinguer trois principaux groupes d'énergie à partir des profils DOS ; deux situés dans la bande de valence (VB_{low} , VB_{high}) (en dessous du niveau de fermi, E_f est considéré comme référence d'énergie) et la bande de conduction. Pour détailler, la bande de valence la plus basse (VB_{low}) s'étend de -10,6 à -8,4 eV principalement dominée par les orbitales Sb/Bi-s. la bande de valence la plus élevée (VB_{high}) peut être divisée en deux sous régions. Les premiers vers -5,6 à -2,9 eV sont principalement dus aux états In-s et Sb/Bi-p. la deuxième région qui apparait près du niveau de fermi (de -2,9 à zéro eV) est formée essentiellement d'orbitales p d'atomes de Sb et de Bi. La bande de conduction (CB) est formée par hybridation entre les états In-s/p, Sb-p et Bi-p.

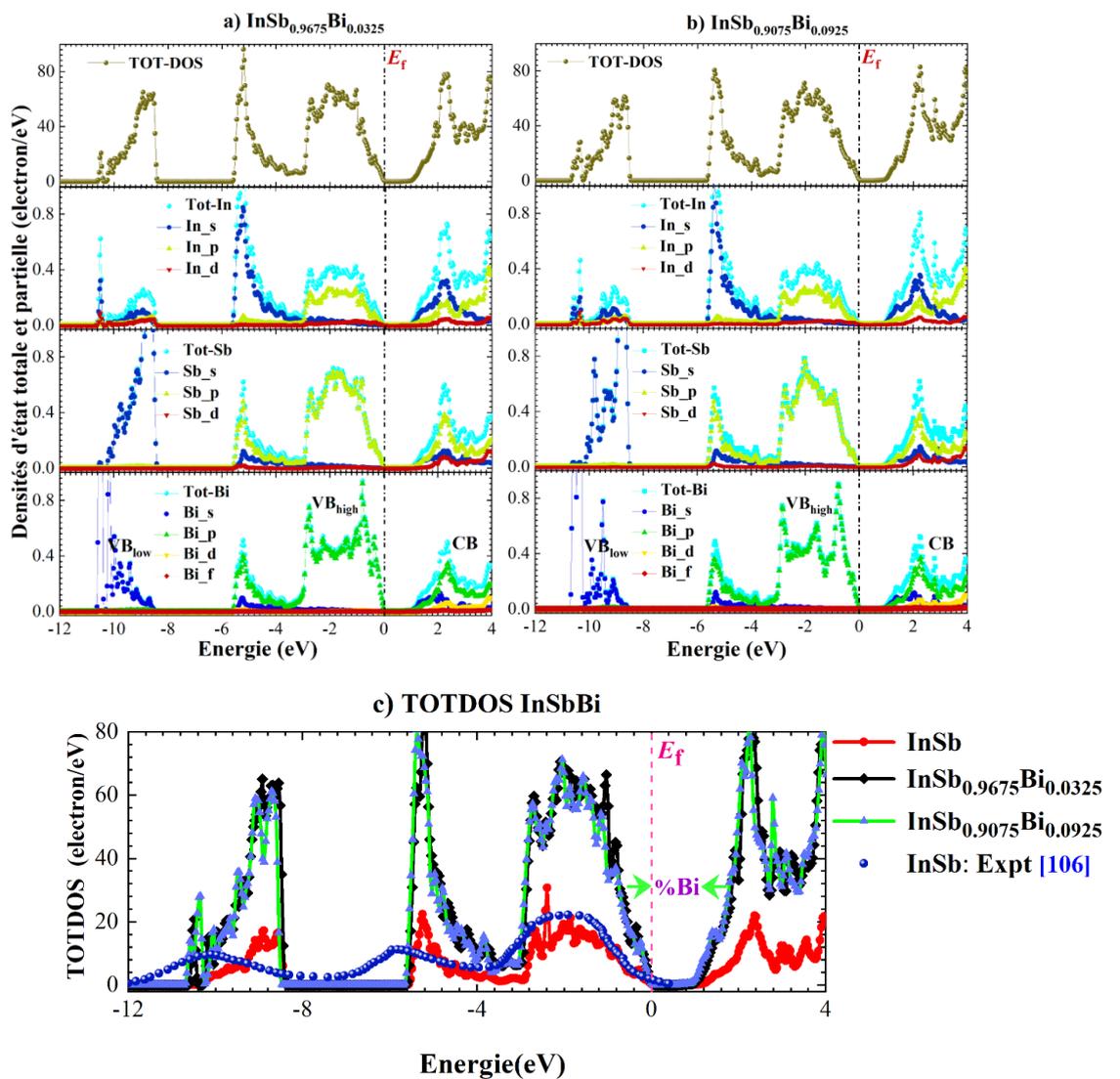


Fig.III.A.6 : Densités d'états total (TDOS) et partiel (PDOS) pour les alliages de zinc blende (a) InSb_{0.9675}Bi_{0.0325} et (b) InSb_{0.9075}Bi_{0.0925} obtenus à partir de TB-mBJ+SOC fonctionnel. (c) montre la comparaison de la TDOS pour les systèmes InSbBi avec des contenus en Bi avec la TDOS mesurée de l'InSb tirée de la référence [138].

Nous nous intéressons également à définir les orbitales-atomes qui contribuent au VBM et au CBM qui sont responsables des changements d'énergie de bande interdite de $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec des teneurs en Bi. On peut observer que les orbitales 6p de l'atome Bi dominent le maximum VB, et l'interaction résonante entre elles conduit à une réduction significative de l'énergie de la bande interdite des systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Les états d'impuretés Bi-p augmentent le VBM, ce qui réduit la bande interdite dans les bismides dilués a été démontré par d'autres chercheurs [100-103].

De plus, on peut le voir sur la Fig.III.A.6-(c), nous remarquons que le minimum de CB se +déplace vers le bas avec l'augmentation des teneurs en Bi en raison des déplacements des états

In-s et Sb/Bi-p vers l'énergie inférieure, conduisant aussi pour diminuer l'énergie de la bande interdite. Par conséquent, nous constatons que la réduction de la bande interdite d'énergie de $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ est attribué au décalage supérieur/vers le bas de $\text{VB}_{\text{max}}/\text{CB}_{\text{min}}$ induit par l'interaction de résonance des états Bi-6p au sommet de VB et à l'hybridation du s/occupé. Orbitales p des atomes In/Sb/Bi au bas du CB. En utilisant le modèle d'anticroisement de la bande de valence (VBAC), Samajdar et al. [104] ont démontré que le mouvement vers le haut du niveau d'énergie LH/HH et SO E+ dans la bande de valence est responsable de 59% de la réduction totale de la bande interdite dans $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Des résultats similaires de changements de bande interdite induits par les états d'impureté Bi ont été remarqués dans d'autres alliages III-V-Bi dilués tels que $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [91], $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [105, 91,5], $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$ [105,91,7], $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$ [6], and $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ [104 ,105]. Nous notons que le spectre TDOS obtenu d'InSb est conforme au spectre TDOS expérimental rapporté par Ley et al. [106].

D)Densité de charge électronique.

La densité de charge électronique peut fournir des informations utiles sur la nature de la liaison entre différentes espèces (In, Sb, Bi) concernant l'alliage ternaire $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Sur la figure III.A.7, nous avons illustré les distributions de densité de charge de liaison 2D projetées dans le plan (101) de $\text{InSb}_{0,968}\text{Bi}_{0,031}$ et $\text{InSb}_{0,906}\text{Bi}_{0,093}$ structures prototypes utilisant la fonctionnelle TB-mBJ+SOC. On observe que la distribution de charge semble similaire autour des atomes In car elle interagit avec les atomes Sb et Bi voisins. Les cartes de densité montrent une forte localisation des charges le long du rayon des cercles, indiquant le caractère de liaison ionique pour les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en raison de la différence d'électronégativité de Pauling des espèces In, Sb et Bi. Il a été rapporté que les composés II-VI sont légèrement ioniques que les composés III-V.

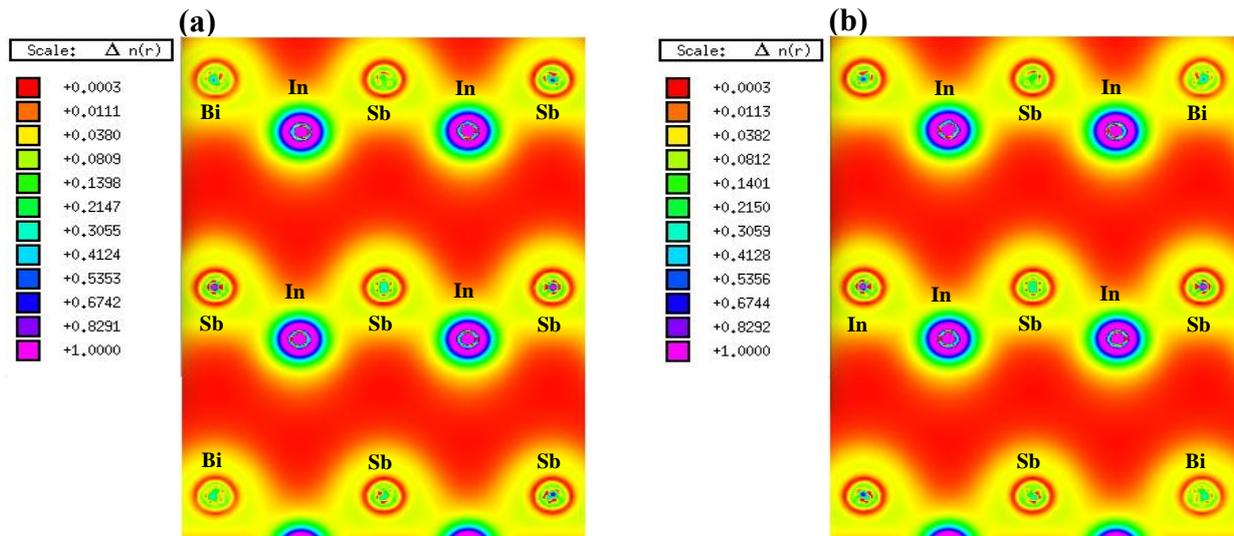


Fig.III.A.7 : Contours de densité de charge électronique projetés dans le plan (101) pour l'alliage zinc blende (a) $\text{InSb}_{0,9675}\text{Bi}_{0,0325}$ et (b) $\text{InSb}_{0,9075}\text{Bi}_{0,0925}$ (en tant que prototypes) utilisant les potentiels TB-mBJ+SOC.

III.A.5.3 Propriétés optiques

La connaissance précise des constantes optiques est nécessaire pour concevoir de nouveaux matériaux pour les composants et systèmes photoniques avancés. Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés optiques, en indiquant les fonctions diélectriques (parties réelles ϵ_1 et imaginaires ϵ_2), l'indice de réfraction n , la réflectivité R , le coefficient d'extinction k et le coefficient d'absorption α des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ pour les compositions $x=0$; 0,0325 ; 0,0625 ; 0,0925 et 0,125 en utilisant TB-mBJ fonctionnel dans méthode FP-LAPW.

Toutes les fonctions optiques peuvent être dérivées de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$: $\epsilon(\omega)=\epsilon_1(\omega)+i\epsilon_2(\omega)$ (III.A.12)

Où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. $\epsilon(\omega)$ est connue pour décrire les propriétés optiques du milieu aux énergies photoniques $E=\hbar\omega$ [107].

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est directement liée à la structure électronique à travers la densité conjointe d'états (DOS) et les éléments de la matrice de quantité de mouvement entre les états propres occupés et inoccupés, exprimés comme [108]:

$$\epsilon_2(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum_{ij}\int|\langle i|M|j\rangle|^2f_i(1-f_j)\times\delta(E_f-E_i-\omega)d^2k \quad \text{(III.A.13)}$$

Où, M est la matrice dipolaire, i et j sont respectivement les états initial et final, f_i est la distribution de Fermi pour le $i^{\text{ème}}$ état.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ peut être déterminée à partir de la partie imaginaire [1108,109]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.A.14})$$

Les constantes optiques, telles que l'indice de réfraction n , la réflectivité R , l'extinction k et le coefficient d'absorption α peuvent être déterminées à partir de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kroning (K-K) [110,111]

La figure III.A.8 montre la dépendance spectrale des parties réelles et imaginaires du constant diélectrique, ϵ_1 et ϵ_2 , pour les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec des teneurs en Bi dans la plage d'énergie des photons 0-8 eV, par rapport aux données expérimentales disponibles. $\epsilon_2(\omega)$ peut donner des informations sur le comportement d'absorption du matériau, tandis que $\epsilon_1(\omega)$ est lié à la polarisabilité électronique. Il ressort clairement de la Fig.III.A.7-(b) que les bords d'absorption fondamentaux étiquetés ' E_0 ' (le premier point d'énergie critique) de ϵ_2 se produisent à $\sim 0,355$; $0,342$; $0,255$; $0,177$ et $0,091$ eV pour les compositions $x=0$; $0,0325$; $0,0625$; $0,0925$ et $0,125$; respectivement. Généralement, le premier point d'énergie critique est associé à la transition interbande directe entre le VBM absolu et le CBM [112], au point de symétrie ($\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^c$) comme illustré sur les Fig.III.A.4 et III.A.6

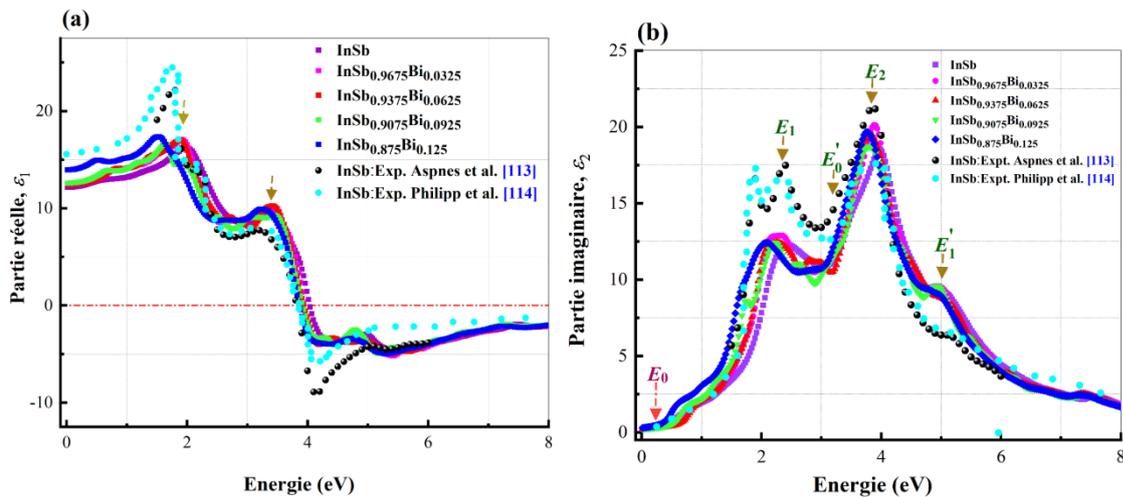


Fig. III.A.8 : Calculs réels $\epsilon_1(\omega)$ (a) et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ (b) de la fonction diélectrique avec l'énergie photonique des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées. [113,114].

Le spectre ε_2 pour InSb montre des structures principales (pics) notées E_1 , E_0' , E_2 et E_1' aux énergies 2,4 ; 3,4 ; 3,9 et 5,0 eV ; respectivement ; qui peuvent être liées à $L_{3^v}-L_{1c}$, $\Gamma_{25^v}-\Gamma_{15^c}$, transitions $X_{4v}-X_{1c}$ et $L_{3^v}-L_{3c}$ [112], respectivement. La position des pics obtenus à partir du

TB-mBJ approximatif est en meilleur accord avec les données expérimentales de réflectance $\{2,4(E_1) ; 3,4 (E_0') ; 4,1(E_2) ; 5,3(E_1') \text{ eV}\}$ rapportées par Ehrenreich et al. [112], et $\{2,3 (E_1) ; 3,9(E_2) \text{ eV}\}$ donné par Adachi [115]. La valeur calculé du pic E_2' le plus fort de ε_2 est d'environ 18,75 à 3,9 eV en bon accord avec celle mesurée 21,27 (à 3,87 eV) ; 19,3 ; 20,89 et 22,0 d'Aspnes et al [113], Mattausch et al. [116], Aspnes et al. [117], et Bermudez et al. [118], respectivement. Ces écarts entre les différents résultats expérimentaux Peuvent être compris en termes de surface sur les couches [111]. Il est évident dans les spectres expérimentaux ε_2 d'InSb qu'un pic supplémentaire produit à ~ 1.8 eV [113, 114] associé à la séparation spin-orbite. De plus, les structures pointues de ε_2 pour les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ peuvent être associées aux transitions optiques interbandes des orbitales occupées In-s, Sb-p et Bi-p situées à $V_{B_{\text{high}}}$ vers inoccupées les états In-s/p, Sb-p et Bi-p situés à $C_{B_{\text{lowest}}}$ avec les directions de symétrie R, Γ et X dans la zone de Brillouin (BZ). Il ressort clairement de la Fig.III. A.8-(b) que les pics d'énergie se déplacent vers le bas vers l'énergie inférieure par l'augmentation de la teneur en Bi due à la diminution de la bande interdite optique dans les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Comme le montre la Fig.III. A.7-(a), ε_1 de $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ commence à augmenter pour atteindre des valeurs maximales de 16.3(à 2.0 eV) ; 17,08

(à 1.94 eV) ; 17,02(1,9 eV) ; 17,0(1,65 eV) et 17,5(1.5 eV) pour $x=0$; 0,0325 ; 0,0625 ; 0,0925 et 0,125 ; respectivement, qui correspondent tous à la transition E_1 . Ensuite, ε_1 complètement vers le bas à des énergies plus élevées. Des pics faibles apparaissent à des énergies $\sim 3,2-3,4$ eV liées à la transition E_0' . ε_1 a des valeurs négatives à des énergies supérieures à $\sim 3,8$ eV ; ce qui signifie la production d'un phénomène de réflectivité pour les ondes électromagnétiques incidentes, et les composés est de comportement métallique dans cette gamme d'énergie. La constante diélectrique statique ε_s est un facteur d'intérêt de la partie réelle ε_1 celle donnée aux bornes de fréquence nulle.

ε_s de 12,2 est obtenu pour InSb, légèrement inférieur aux valeurs expérimentales 15,6 [112] et 16,8 [119]. On trouve que ε_s augmente légèrement jusqu'à 13,9 lorsque Bi augmente jusqu'à 0,125. Il existe une relation inverse entre ε_s et E_g , lorsque ε_s augmente, E_g diminue. Un bon accord est trouvé entre les courbes optiques calculées (ε_1 , ε_2) au sein du potentiel TB-mBJ et celles réalisées expérimentalement à partir des données de réflectance par {Aspnes et al. [113] et Philipp et al. [114]}.

La figure III.A.9 montre les dispersions de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k pour les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Comme on le voit sur la Figure III.A.8-(a), l'indice de réfraction n monte légèrement aux maxima aux énergies $\sim 1,5-2,1$ eV, ce qui peut être lié à la transition E_1 . Deux structures faibles suivantes se produisent à 3,8 et 5,0 eV associées respectivement aux transitions E'_0 et E'_1 . L'indice de réfraction statique n_0 de InSb est trouvé égal à 3,5 en bon accord avec ceux mesurés 3,96 [113].

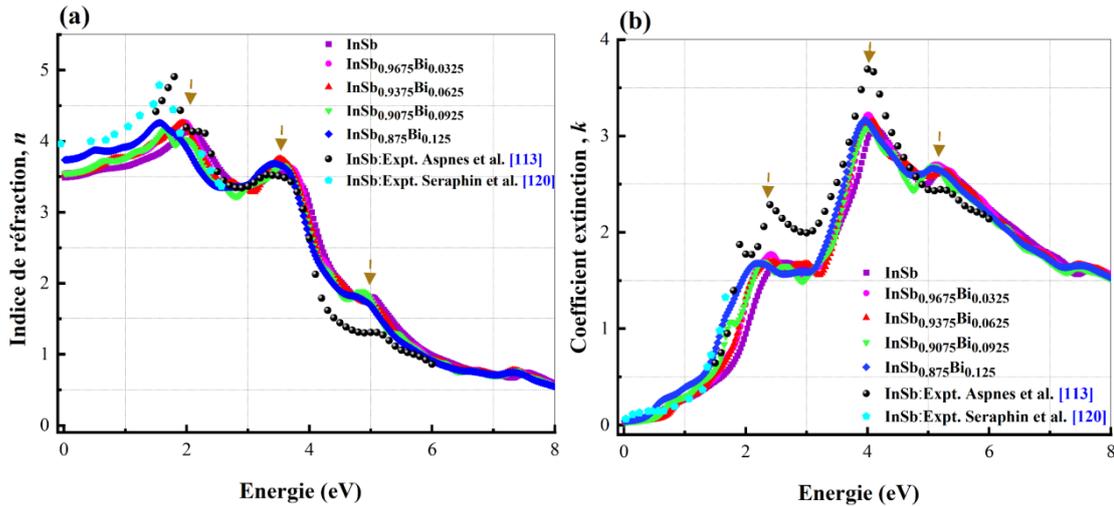


Fig.III.A.9 : Indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et coefficient d'extinction $k(\omega)$ (b) avec l'énergie photonique des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées. [113,120].

De plus, l'indice de réfraction statique n_0 pour $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ augmente légèrement jusqu'à 3,7 à $x=0,125$. A noter que le saut d'indice de réfraction entre la couche active $\text{InSb}_{0,875}\text{Bi}_{0,125}$ et la barrière InSb améliore le confinement des photons et permet d'augmenter les rendements radioactifs dans le puits quantique unique $\text{InSb}_{0,875}\text{Bi}_{0,125}/\text{InSb}$ (SQW), ce qui est intéressant à fabriquer nouveaux lasers SQW opérant dans la région LWIR. La figure.III. A.8-(b) montre une augmentation rapide de k avec l'énergie de photons, puis une diminution complète à des énergies plus élevées. Le pic le plus élevé se produit à environ 4,0 eV en raison de la transition E_2 . Notre spectre k calculé pour InSb concorde bien avec les mesures ellipso métriques [113, 120].

La dépendance spectrale de la réflectivité R et de l'absorption α pour les alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ est illustrée à la Fig.III.A.10 Les spectres de la Fig.III.A.10-(a) montrent une augmentation régulière de R avec l'augmentation de l'énergie des photons pour produire des maxima à des énergies plus élevées $\sim 4-8$ eV. Deux principaux groupes d'énergie avec une amplitude d'environ 54% (à 4,0eV) et 58%(à 5,8 eV) produisent dans R des spectres d' $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ qui peuvent être attribués aux oscillations de plasmons se produisant dans la région UV. Pour le parent InSb, il peut être facilement résolu de nombreuses structures de point critique dans les courbes R de 40% (à 2,3%) ; 42% (à 3,5

eV) ; 53% (à 4,2 eV) et 56% (à 5,8 eV) ; qui sont respectivement liés aux transitions E1, E'0, E2, E1'. Les corrélations entre les courbes calculées R et les courbes expérimentales [144,152] pour InSb sont très satisfaisantes. Comme le montre la Fig.III.9-(b), au dessus du bord d'absorption fondamental, l'absorption a dans

InSb_{1-x}Bi_x augmente rapidement avec l'énergie des photons en excellent accord avec le spectre mesuré obtenu par Aspnes et al [113]. Le maximum est atteint à l'énergie ~4 eV, ensuite, il se stabilise à la valeur autour de $130 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour l'énergie du photon s'étend jusqu'à environ 8 eV. Le matériau InSb_{1-x}Bi_x est un bon absorbeur de la gamme de longueurs d'onde spectrales ultraviolettes, ce qui en fait un matériau utile pour la conception de cellules solaires. Le spectre α d'InSb présente deux fronts d'absorption nette à des énergies plus élevées, les premiers se produisent à ~4,1 eV liés à la transition E₂, tandis que le second à ~5,4 eV correspond à la transition E₁. En outre, la région de basse énergie est caractérisée par deux pics faibles apparaissant dans la plage de basse énergie entre ~2,4 et 3,6 eV qui peuvent être associés respectivement aux transitions E₁ et E'0. Les positions d'une arête sont conformes aux mesures expérimentales ~ [2,4(E₁) 4,1(E₂) ; 5,3(E'1) eV] [113]. On peut remarquer tout au long de cette étude que les constantes optiques sont légèrement affectées par l'incorporation de petites quantités de Bi dans InSb_{1-x}Bi_x.

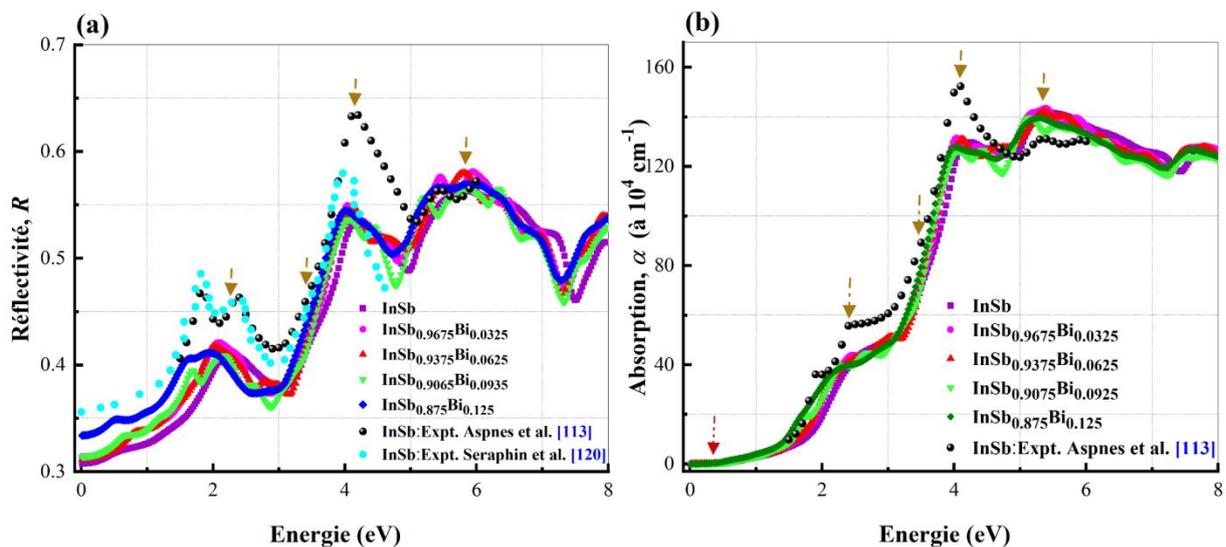


Fig. III.A.10 : Calcul de la réflectivité $R(\omega)$ (a) et du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (b) avec l'énergie photonique des alliages InSb_{1-x}Bi_x en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ. Les spectres sont comparés aux données mesurées. [113,120].

III.A.6 Conclusion

En somme, dans ce chapitre nous montrons l'une des méthodes ab-initio qui est utilisée pour prouver l'équation de Schrödinger, mais cette méthode a subi plusieurs changements ces dernières années, y compris la méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW qui utilisent le potentiel total qui dépend de théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la DFT développée en 1964 et 1965 par Hohenberg et Kohn basée sur deux approximations LDA et GGA.

Nous avons discuté de la structure électronique, des propriétés optiques et de la structure cristalline des alliages de bismide dilué $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ avec ($0 \leq x \leq 0.125$) au moyen de calculs DFT de premier principe. Les paramètres structuraux calculés à partir du modèle WC-GGA montrent un bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les énergies de formation obtenues indiquent la stabilité thermodynamique des systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Le substitution Bi dans $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ a induit une réduction importante de la bande interdite d'environ 264 meV pour $x=0.125$, ce qui peut couvrir efficacement la gamme de longueurs d'onde d'environ 3.4 à 12.5 μm dans le spectre infrarouge moyen et long longueur d'onde. Cette réduction de bande interdite peut être attribué à la fois à l'interaction résonnante des états Bi-6p localisés plus élevés au niveau de l'hôte VB à hybridation des états In-s/p et Sb/Bi-p au niveau de CB. les propriétés optiques, c'est-à-dire les fonctions diélectriques (ϵ_1, ϵ_2), l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la réflectivité R et le coefficient d'absorption α ont été déterminés et comparés aux données expérimentales disponibles. Les énergies du point critique (CP) dans divers spectres optiques ont été identifiées en raison des transitions interbandes entre les états In-s et Sb/Bi-p localisés à VB vers les états inoccupés In-s/p, Sb-p et Bi-p localisés à CB. Les systèmes $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{InSb}$ sont potentiellement importants pour les applications optoélectroniques infrarouge moyen et long.

Partie B :

III.B.1 Introduction :

Dans cette partie du chapitre III, nous allons se concentrer à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ sur le substrat InSb dans la structure zinc-blende pour la concentration $x=0,125$ et $y=0,0625$. Nous avons utilisé deux approximations : WC-GGA pour les propriétés structurales et mBJ pour les propriétés optoélectroniques.

III.B.2 Détail de calcul :

Dans cette partie, nous avons utilisé une supercellule à 32 atomes pour une structure cubique zinc-blende $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ sur substrat InSb, la supercellule est constituée à base de la cellule élémentaire à 8 atomes répétée selon les directions $(2a \times 2b \times c)$ correspondant à $(2 \times 2 \times 1)$.

Le rayon de coupure est $I_{\max}=10$ et les harmoniques sphériques sont la forme des potentiels et densités et les fonctions de base appelées les sphères Muffin-Tin et le rayon de coupure $R_{\text{MT}K_{\max}}=7$, les ondes planes sont les formes des fonctions d'ondes dans la région interstitielle.

Dans ce cas, les R_{MT} (Rayon Muffin-Tin) égale à 2,48 ; 2,5 ; 2,48 et 2,5 u.a pour In ; Sb ; As et Bi respectivement et aussi l'énergie de séparation est égale à -6 Ry.

Concernant les configurations électroniques de valence des atomes utilisés nous avons ce qui suit : In ($4d^{10}5s^25p^1$), Sb ($5s^25p^3$), As ($4d^{10}5s^25p^1$) et Bi ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$) et nous avons aussi dans IBZ (le coin irréductible de Brillouin) les maillages Monkhorst-Pack de 320 (5 5 10) points K spéciaux pour $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

III.B.3 Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques d'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ sur substrat InSb :

III.B.3.1 Les paramètres structuraux

La figure III.B.1 présente la structure cristalline de type zinc-blende d'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

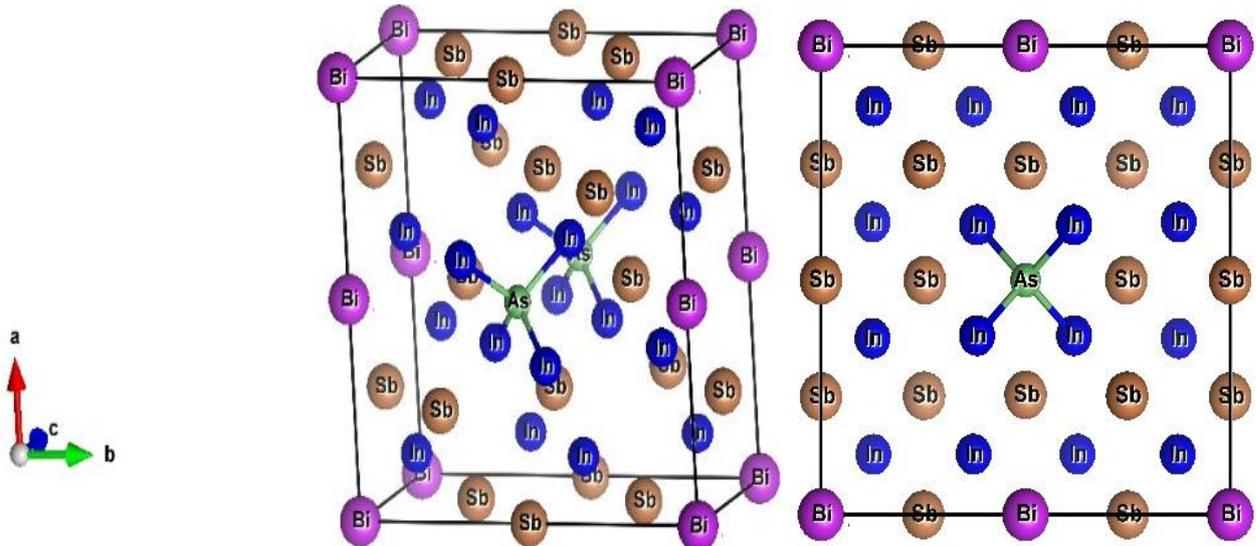


Fig.III.B.1 : La Structure cristalline de l'alliage quaternaire de type zinc-blende $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_y$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

Nous avons présenté à partir de la figure III.B.2 la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage quaternaire d' $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ sur le substrat InSb à l'état d'équilibre pour les concentrations $x=0,125$ et $y=0,0625$ d' Bi et As respectivement.

L'extraire des paramètres structuraux se fait par calcul de l'énergie totale.

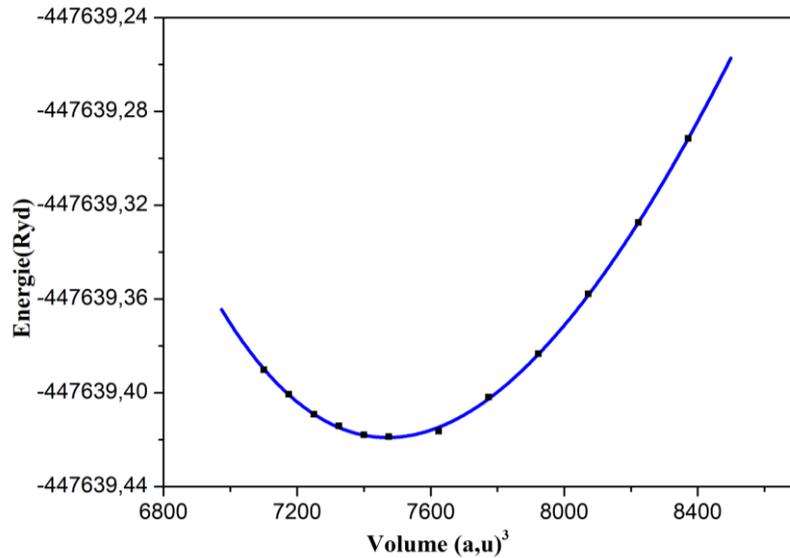


Fig.III.B.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a.u)³ pour l'alliage quaternaire InSb_{1-x-y}As_yBi_x sur le substrat InSb avec les concentrations x=0,125 et y=0.0625 de Bi et As respectivement.

Concernant la structure zinc-blende étudiée et à partir de la méthode FP-LAPW et l'approximation WC-GGA, nous avons résolu les propriétés structurales de l'alliage quaternaire d'InSb_{1-x-y}As_yBi_x sur le substrat InSb de structure relaxé avec x=0,125 et y=0,0625 de Bi et As respectivement.

Les paramètres calculés de constante de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' ainsi que le désaccord de maille (%) entre InSb_{1-x}As_{1-x-y}Bi_x et le substrat InSb sont : $a_0 = 6,527 \text{ \AA}$, $B = 42,5559 \text{ Gpa}$, $B' = 4,6494 \text{ Gpa}$ et $\Delta a_{\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}}/a_{\text{InSb}}$ inférieur à 0,38%, cette valeur est inférieure que le valeur calculé pour l'alliage ternaire InSb_{0,875}Bi_{0,125} qui inférieur à ~0,52%.

Où : a_{InSb} , $\Delta a_{\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}}$ sont les constantes de réseau d'InSb, InSb_{0,8125}As_{0,0625}Bi_{0,125} respectivement.

Nous avons constaté que l'ajout de petite quantité de l'Arseniure As (0,0625) dans l'alliage InSb_{1-x-y}As_yBi_x réduit le mismatch avec le substrat InSb de $\Delta a/a = 0,38\%$

Ce résultat montre que le mismatch permet de minimiser les défauts structuraux pour l'interface InSb_{0,8125}As_{0,0625}Bi_{0,125}/InSb comme les défauts linéaires (dislocations)etc

La structure InSb_{1-x-y}As_yBi_x/InSb utilisé pour la construction des puits quantiques (Qws) de bonne qualité structurale pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques de hautes performances (LEDs et les diodes lasers).

III.B.3.2 Les propriétés électroniques

A) Energie de bande interdite :

L'objectif de cette étape est d'étudier des propriétés électroniques dans la structure Zinc-blende d'alliage $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour les concentrations $x=0,125$ et $y=0,0625$ à l'aide des deux approximations WC-GGA et TB-mBJ, nous avons présenté à partir la Fig.III.B.3 la structure de bande calculée par l'approximation TB-mBJ.

La figure III.B.3 explique que le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés au point Γ de symétrie dans la première zone de Brillouin, cela montre que le gap est de type direct pour la concentration $x=0,125$ et $y=0,0625$, ce type de gap défend les transitions optiques, ceci certifie la grande importance dans le développement des LEDs et des diodes Lasers.

Sans SOC, pour $x=0,125$ et $y=0,063$; par l'approximation WC-GGA : $E_g^\Gamma = 0$ eV et par l'approximation mBJ : $E_g^\Gamma = 0,144$ eV dans la structure relaxé zinc-blende de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$.

Le résultat obtenu par l'approximation mBJ du gap d'énergie $\Gamma-\Gamma$ direct par l'alliage $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,063$; confirme la faible influence de l'atome As sur le gap d'énergie des semi-conducteurs est également remarqué pour l'alliage $\text{InSbAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ par Assali et al [5] par rapport à l'incorporation de Bismuth.

Le désordre du gap d'énergie dans les alliages trouve son origine dans le paramètre de courbure b appelé bowing.

Nous avons concentré notre attention sur l'étude de l'influence de la concentration d'As sur le caractère du gap de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,063$ car le composant binaire GaP a un gap indirect [6] et les composants InSb, InP [7] et InAs [5] a un gap direct.

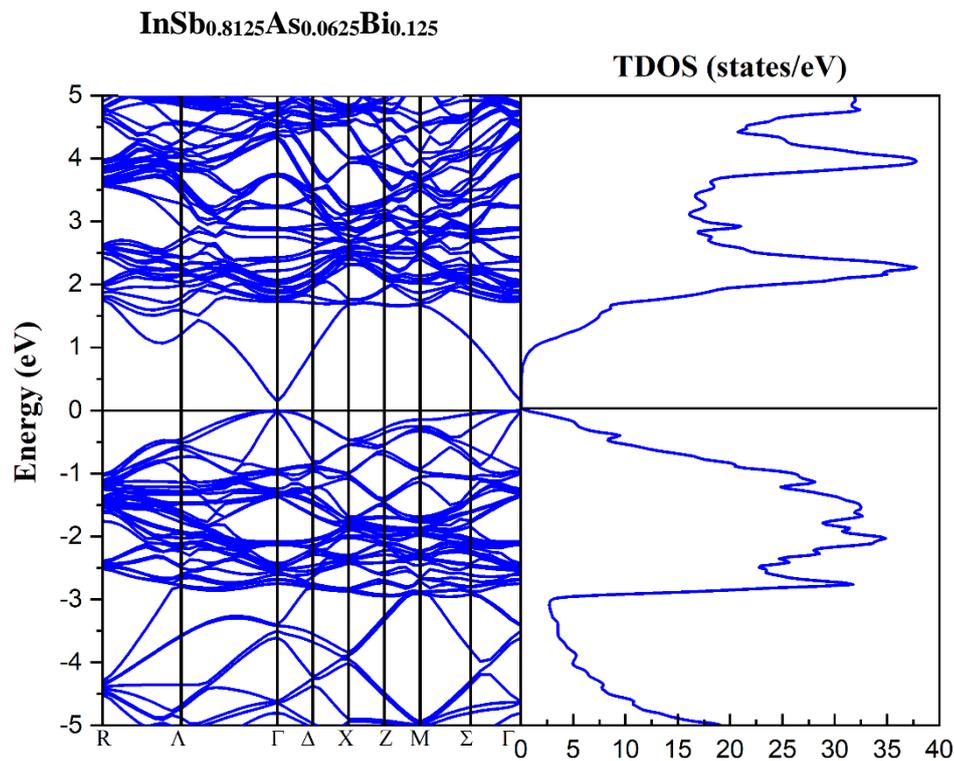


Fig.III.B.3 :La structure de Bande et les densités d'état totales (TDOS) trouvés par l'approximation mBJ de la structure relaxé de type zinc-blende d'alliage InSb_{1-x-y}As_yBi_x pour x=0,125 et y=0,0625.

B) Densité d'état partielle (PDOS) :

L'étude de la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) concentre fondamentalement à la constante de réseau a de notre calculs des paramètres structuraux à l'état fondamental pour l'alliage quaternaire InSb_{0,8125}As_{0,0625}Bi_{0,125} pour la structure relaxée de type zinc-blende.

La figure III.B.4 présente les densités d'états partielles trouvés par l'approximation mBJ pour l'alliage InSb_{1-x-y}As_yBi_x pour x=0,125 et y=0,0625.

Grace aux courbes montrées, nous avons conclu que par rapport au niveau de Fermi, ces courbes sont analogues avec un léger déplacement de certains états [3].

A partir les fig.III. B.4 des densités d'état, il existe 3 groupes différentes divisées entre eux par des gaps :

Le 1^{er} groupe est la bande de valence minimum varie entre -5 eV et -3 eV, relie par les orbitales [4s-As, 4p-As], [5s-In, 5p-In], [5s-Sb, 5p-Sb], [6s-Bi, 6p-Bi].

Le 2^{ème} groupe est le groupe de bande valence maximum située entre 3 eV et 0 eV, ces valeurs expliquent essentiellement par les orbitales 4p-As, 5p-In, 5p-Sb, 6p-Bi.

Le 3^{ème} groupe est nommé une bande de conduction (BC) varie entre 0eV et 5 eV assemblée par les orbitales suivantes : [4s-As, 4p-As, 3d-As], [5s-In, 5p-In, 4d-In], [5s-Sb, 5p-Sb, 4d-Sb], [6s-Bi, 6p-Bi, 5d-Bi], ces orbitales.

Cette distribution différente entre les atomes dans les 3 groupes cause la diminution de gap d'énergie de l'alliage $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$.

Nous constatons que l'origine de la variation du gap est causée par les états qui constituent la bande de conduction minimum.

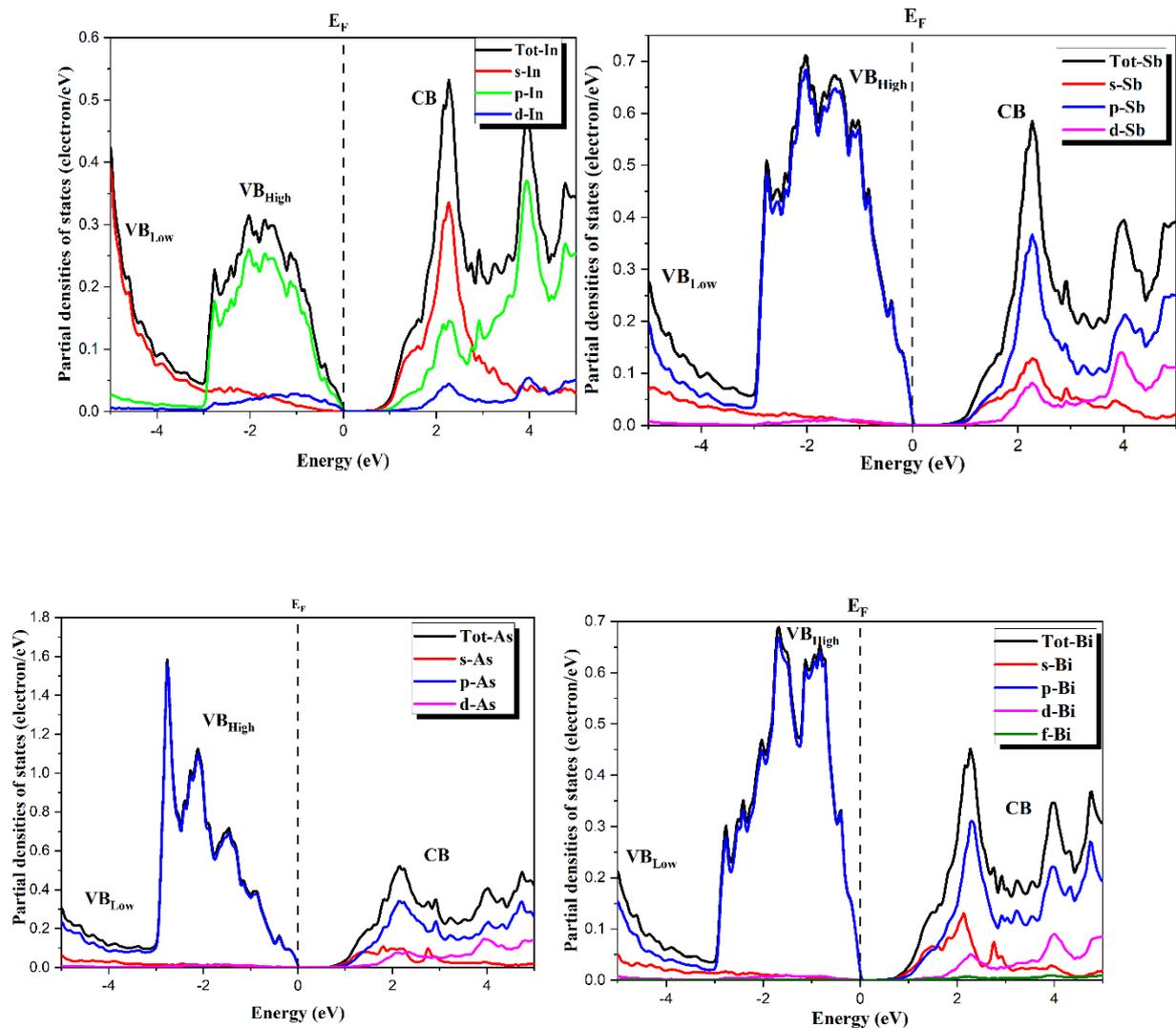


Fig.III.B.4 : Les densités d'états partielles (PDOS) trouvées par l'approximation mBJ de la structure relaxée de type zinc-blende d'alliage $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

C) Densité de charge électronique :

La figure III.B.5 lancé dans un plan en utilisant l'approximation mBJ de liaison 2D de la structure relaxée de type zinc-blende $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ sans SOC pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

La distribution observée dans la figure III.B.5 de charge similaire autour des atomes In Avec les atomes As.

La différence d'électronégativité de Pauling des espèces In, Sb, As et Bi est causé par le caractère de liaison ionique pour le système $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$.

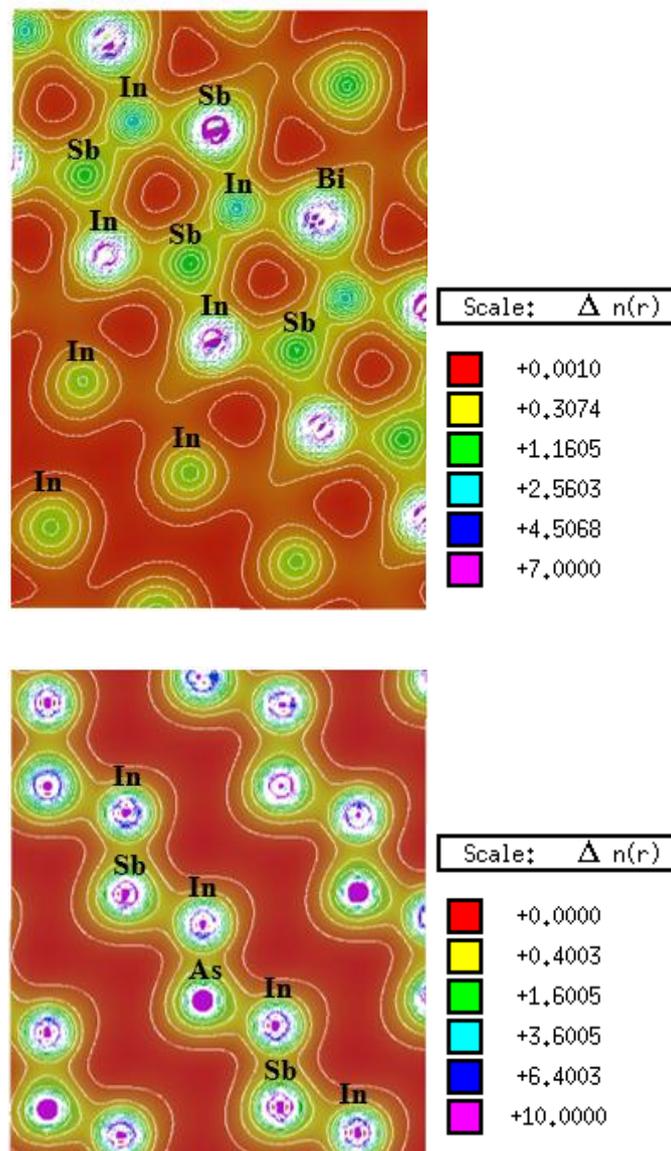


Fig.III.B.5 : Contours de densité de charge électronique projetés dans un plan par l'approximation TB-mBJ-SOC pour l'alliage quaternaire de type zinc blende de la structure relaxé d'alliage $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$.

III.B.3.3 Les Propriétés optiques

L'intérêt de cette étude est pour la conception et développement des dispositifs optoélectroniques. Dans ce cas, à cause de l'importance de l'approximation mBJ pour trouver des valeurs précises de gap d'énergie, nous avons utilisé cette approximation pour l'étude des propriétés optiques qui se concentre à découvrir les fonctions diélectriques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ de la structure relaxé d'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$.

Le calcul des fonctions diélectriques de l'alliage $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ se fait de la même manière que l'alliage ternaire $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Aussi, les autres constantes $\alpha(\omega)$ et $n(\omega)$ et $k(\omega)$ et $R(\omega)$ sont calculés par les Lois suivantes :

$$n(\omega) = \frac{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} + \epsilon_1(\omega)}{2} \quad (\text{III.B.1})$$

$$R(\omega) = \frac{[n-1]^2 + k^2}{[n+1]^2 + k^2} \quad (\text{III.B.2})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.B.3}) \quad [3]$$

La figure III.B.6 donne la variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$ en fonction de photon d'énergie 0-8 eV.

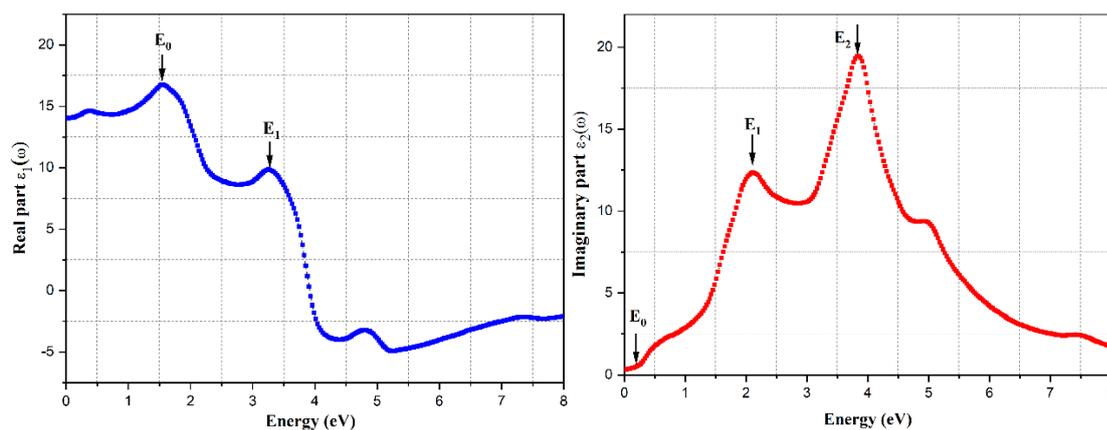


Fig.III.B.6 : La variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$ en fonction d'énergie de photon.

A partir la figure III.B.6, le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ présente un premier point critique E_0 de 0.33 eV pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$, ce point critique relie principalement la transition directe entre le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction au point Γ - Γ appelé l'absorption fondamentale.

On trouve E_1 à 2,21 eV et une valeur maximale d' E_2 à 3,85 eV.

Concernant $\varepsilon_1(\omega)$, un premier point critique d' E_1 à 1,56 eV et trouve des valeurs maximales d' E_2 à 3,25 eV.

Nous concluons que l'ajout de l'Arséniure $y=0,0625$ dans l'alliage $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ influe sur la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

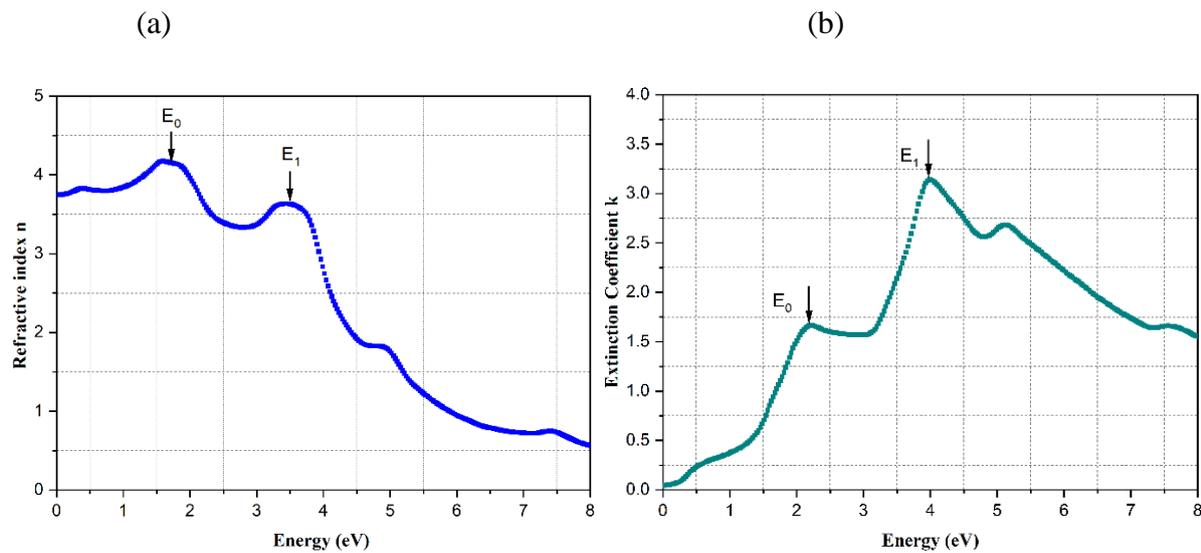


Fig.III.B.7 :La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (a) et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ (b) en fonction de l'énergie de photon pour $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$ par l'approximation mBJ.

La figure III.B.7 présente la variation de $n(\omega)$ (a) et $k(\omega)$ (b) en fonction de l'énergie de photon de la structure de zinc-blende d' $\text{InSb}_{0,813}\text{As}_{0,063}\text{Bi}_{0,125}$ en utilisant l'approximation mBJ. Pour l'indice de réfraction n : un premier point critique présente à E_0 à 1,59 eV. Le maximum de l'indice de réfraction est de valeur d'énergie de photon à E_1 à 3,44 eV.

L'indice de réfraction n d'alliage quaternaire $\text{InSb}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Bi}_x$ pour $x=0,125$ et $y=0,0625$ est très élevé par rapport l'alliage ternaire $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Concernant k , on observe avec l'énergie de photon 0-8 eV une augmentation puis commence à diminuer très rapidement. Les spectres présentent 2 pics avec des énergies E_0 à 2.21 eV et E_1 à 3.98 eV.

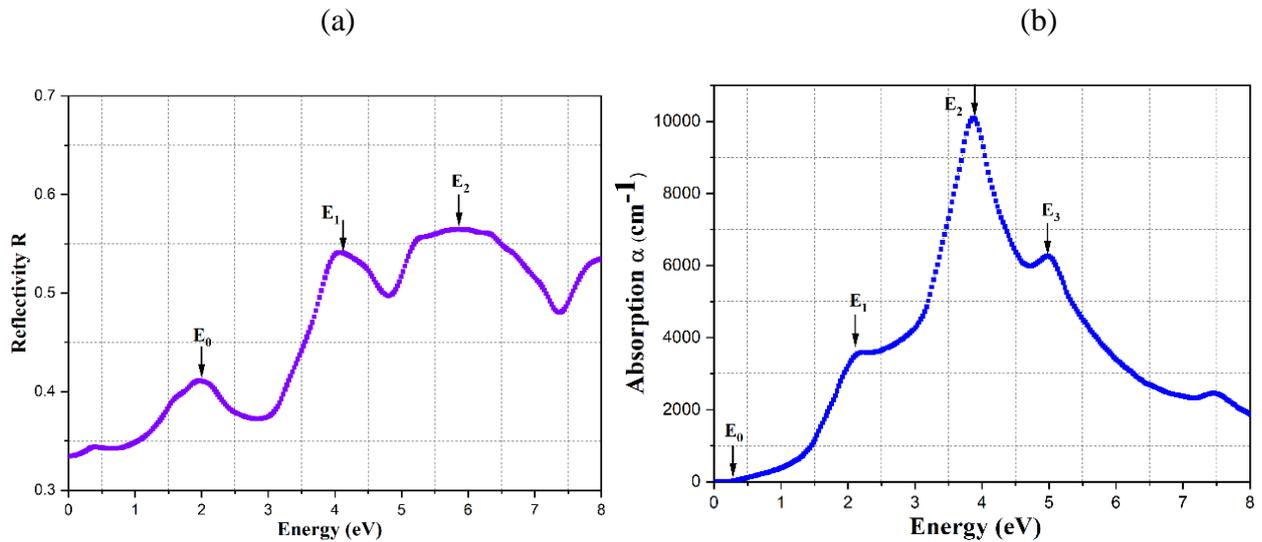


Fig. III.B.8 : La variation de Réflectivité $R(\omega)$ (a) et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (b) en fonction de l'énergie de photon pour $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ en utilisant l'approximation mBJ.

La figure III.B.8 étudie la variation de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon 0-8 eV pour l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ à l'aide de l'approximation mBJ.

Le spectre de réflectivité R (la figure III.B.8 (a)) en fonction de l'énergie de photon pour $x = 0,125$ et $y = 0,0625$; présente 3 points critiques : premier point critique à E_0 à 1,97 eV ; E_1 à 4,09 eV et une valeur maximale E_2 à 5,89 eV ; puis diminue à des hautes énergies.

La figure III.B.8 (b) explique qu'une forte absorption dans l'intervalle d'énergie entre 2 eV et 4,5 eV qui associe à la région UV, ce qui montre que ce type d'alliage est prometteur pour la fabrication des cellules solaires.

On trouve l'absorption fondamentale E_0 à 0,17 eV et E_1 à 2,21 eV et E_2 à 3,87 eV et forte absorption E_3 à 4,96 eV. Pour E inférieur, le coefficient d'absorption augmente très rapidement puis diminue.

III.B.4 Conclusion

On a vu dans cette partie les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ sur substrat InSb, en utilisant l'approximation WC-GGA pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation mBJ pour le calcul des propriétés optoélectroniques car cette approximation améliore le gap d'énergie.

Nous concluons que l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,8125}\text{As}_{0,0625}\text{Bi}_{0,125}$ sur substrat InSb possible d'utiliser pour les développements des hétéro-structures émettent dans la région UV et la fabrication des cellules solaires.

Conclusion générale

Dans ce présent travail, nous avons présenté un aperçu sur les alliages III-V et III-V-Bi. Dans la première partie du chapitre I, nous avons présenté un résumé sur les alliages III-V et III-V-Bi.

Le scientifique Claude François Jeoffroy en 1753 a découvert l'élément Bi, cet élément considéré comme le dernier élément de la 5^{ème} colonne du tableau périodique le plus lourd et aussi un élément non radioactif et non toxique. Jean-Louis et al depuis la fin des années 1960, l'idée d'utiliser Bi avec les semi-conducteurs III-V standard existe.

Les alliages III-V-Bi présentent une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs en montrant que les calculs de structure de bande sont différents de leurs analogues d'alliages III-V-N qui ont été étudiés de manière intensive au cours de la dernière décennie.

Les caractéristiques uniques de ces alliages bismures dilués sont divers, pour cette raison nous utilisons ces types d'alliage dans plusieurs domaines, dont les plus important est : photovoltaïque, télécommunications, l'électronique, Téràhertz, spintronique..... etc, Les semi-conducteurs III-V-Bi sont divisés en plusieurs groupes selon le type de composants sont : binaires (InSb, InBi, InP, InAs.....), ternaires (InAs_{1-x}Bi_x, InSb_{1-x}Bi_x, InP_{1-x}Bi_x,

GaP_{1-x}Bi_x, GaSb_{1-x}Bi_x, InGa_{1-x}P_x...,etc) sont utilisés dans les cellules solaires, les diodes lasers... .., on a aussi les alliages quaternaires qui sont divisés en deux formes: les alliages quaternaires quadratiques ce forme de quatre matériaux binaires, sont caractérisés par deux coefficients stœchiométriques x et y tel que : Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}, Ga_xIn_xAs_yP_{1-y}, et les alliages quaternaires triangulaires : ce forme est constitué en trois composés binaires et devenir tous aussi sont divisés aussi en deux formes : Anioniques : A^NB_x^{8-N}C_y^{8-N}D_{1-x-y}^{8-N} et Cationiques : A_x^NB_y^NC_{1-x-y}^{8-N}D^{8-N}.

Par la suite, nous avons présenté la structure de bande des semi-conducteurs qui se composent de BV (bande de valence) et BC (bande de conduction) et entre les deux bandes de conduction et de valence se trouve le gap, où les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de zone de Brillouin. L, Γ et X sont les points de haute symétrie.

Dans le deuxième chapitre, nous montrons le paramètre de maille a et le module de compressibilité B (les propriétés structurales) et la structure de bande, TDOS et PDOS (les propriétés électroniques) et le coefficient d'absorption α , le coefficient d'extinction k et la réflectivité R et l'indice de réfraction n (les propriétés optiques) des alliages

III-V-Bi tel que : $\text{GaP}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ et $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$.

La partie A du troisième chapitre de la thèse est centrée sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la DFT pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'ensemble des alliages III-V et III-V-Bi, c'est-à-dire nouveaux matériaux pour conception des nouvelles sources de lumière dans la gamme infrarouge moyenne et lointaine et nous donnons leurs propriétés et applications. Nous avons montré aussi des approximations utilisées pour le calcul de leurs propriétés : le calcul des propriétés structurales basé sur les variations locales de la densité du gradient généralisé GGA, introduit des corrections. L'approximation TB-mBJ pour les propriétés électroniques et optiques a été aussi pris en considération.

Par la suite nous avons présentés nos résultats, à savoir : les propriétés structurales (le paramètre de maille a et le module de compressibilité B), la structure électronique, (TDOS et PDOS), la densité de charge électroniques et les propriétés optiques avec ($0 \leq x \leq 0.125$).

Les paramètres structuraux calculés à partir du modèle WC-GGA montrent un bon accord avec les données expérimentales disponibles. L'énergie de formation du système (ΔE_f) peut être estimée en termes de potentiel chimique puisque les stabilités de phase relatives des systèmes InSbBi (à 0 K) sont examinées à partir de l'énergie de formation du composé dopé.

Pour les propriétés électroniques, le gap indirect (E_g^x) d'InSb s'avère être de 1,84 eV avec TB-mBJ+SOC supérieure à 1,54 eV obtenue avec MBJLDA et en excellent accord avec la valeur expérimentale de 1,80 eV. Nos résultats obtenus concernant la structures de bande électronique de zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ montre que ce matériau possède une bande interdite directe pour toutes les concentrations considérées constituées du groupe de semi-conducteurs III-V, ce qui est d'un grand intérêt pour les transitions optiques.

Nos résultats présentent l'énergie de bande interdite et les masses effectives des porteurs de charge des matériaux étudiés c'est à dire la paramétrisation de TB-mBJ qui donne une excellente description de la structure électronique parce que l'approximation TB-mBJ.

Conclusion générale

Nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ+SOC pour comprendre la nature des structures de bande d'énergie, pour cette raison nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les alliages de zinc blende $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Nous avons calculé les propriétés optiques (les fonctions diélectriques $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la réflectivité R et le coefficient d'absorption α ont été déterminés et comparés aux données expérimentales disponibles et nous avons constaté que les résultats obtenus sont très cohérents avec les résultats expérimentaux.

Dans la partie B de ce travail, nous donnons différentes propriétés structurales et optoélectroniques de l'alliage quaternaire $\text{InSb}_{0,813}\text{As}_{0,063}\text{Bi}_{0,125}$ par le calcul de différents paramètres structurales, électroniques et optiques pour le développement des appareils optoélectroniques et la fabrication des cellules solaires couvrant la gamme UV.

Références :

- [1] L. Malika, « Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar (2011).
- [2] O. Mimouna, « Etude ab-initio des paramètres de courbures des alliages III-V GaAs(N) pour dispositifs optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Belabbès (2017-2018).
- [3] A. Abdenacer, « Etude des dispositifs optoélectroniques à base des hétérostructures semiconductrices », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran (2015-2016).
- [4] O. Delorme, « Etude de l'incorporation de Bismuth lors de l'épitaxie par jets moléculaires de matériaux antimoniures », Université de MONTPELLIER (2019).
- [5] A. Assali, M. Bouslama, A.H. Reshak, L. Chaabane, Highly Desirable Semiconducting Materials for Mid-IR Optoelectronics. Dilute Bismide InAs_{1-x}Bi_x alloys, *Mater. Res. Bull.* 95 (2017) 588-596, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.011>.
- [6] A. Assali, F. Kanouni, Q. Zou, R. Khanata, Q. Zou, R. Khanata, Optical Characteristics of Dilute Gallium Phosphide Bismide : Promising Material for Near-Infra Photonic Device Applications, *Physics Letters A* 384 (6) (2020) 126147.
- [7] A. Asali, M. Bouslama, L. Chaabane, A. Mokadem, F. Saidi, Structural and Optoelectronic Properties of InP_{1-x}Bi_x Bismide alloys for MID-infrared Optical Devices : A DFT+TB-mBJ study, *Physica B : Condensed Matter – Elsevier*, *Phys.B* 526 (2017) 71-79, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.058>.
- [8] A. Sawsen, « Alliages à base de GaAs pour applications optoélectroniques et spintroniques », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2018).
- [9] C. Clara, « Incorporation du bismuth dans GaAs-Compréhension et maîtrise pour couplage de mesures en temps réel de courbure et diffraction électronique », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2019).
- [10] R. Maspero, S.J. Sweeney, and M. Florescu. unfolding the band structure of GaAsBi. *Journal of Physics : Condensed Matter.* 29(7) :075001, 2016.
- [11] A. Arlauskas, P. Svidovsky, K. Bertulis, R. Adomavičius, and A. Krotkus. GaAsBi photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths. *Applied Physics Express*, 5(2) :022601, 2012.
- [12] D.G. Cooke, F.A. Hegmann, E.C. Young, and T. Tiedje. Electron mobility in dilute GaAs resolved terahertz spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 89(12) :122103, 2006.
- [13] I. P. Marko et al, « Optical gain in GaAsBi/GaAs quantum well diode lasers », *Scientific Reports*, Vol. 6, p. 28863, juill. 2016.
- [14] X. Liu et al, « Continuous wave operation of GaAsBi microdisk lasers at room temperature with large wavelengths ranging from 1.27 at 1.41 μm », *Photon. Res. PRG*, Vol. 7, n°5, P.508.512, mai 2019.
- [15] H. Makhoulfi, « Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi », phd, Université de Toulouse, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [16] S. Laval. *Physique des semi-conducteurs III-V*, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [17] Gerald Bastard, *Wave mechanics applied to semi-conductor heterostructures*. Les éditions de physique. Paris. (1988).
- [18] Peter Y. Yu, Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties*. Springer (2001).
- [19] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod (1972).
- [20] J.S. Blankore. *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*. *J. Appl. Phys.* 53(10). October (1982).
- [21] Francis Levy. *Traité des matériaux (18). Physique et technologie des semiconducteurs*. Presses Polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [22] S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys. Group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. John Wiley & Sons, 2009.
- [23] O. Krebs and P. Voisin, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 1829.
- [24] K. Oe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 2801-2806.
- [25] E.C. Young, M.B. Whitwick, T. Tiedje, D.A. Beaton, *Phys. Status Solidi* 4 (2007) 1707-1710.
- [26] R.B. Lewis, D.A. Beaton, X. Lu, T. Tiedje, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 1872.
- [27] T. Fuyuki, K. Yoshioka, M. Yoshimoto, *Appl. Phys. Express* 7 (2014) 082101.
- [28] Y. Zhang, A. Mascarenhas, L.-W. Wang, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 155201.
- [29] N. Hossain, I.P. Marko, S.R. Jin, K. Hild, S.J. Sweeney, R.B. Lewis, D.A. Beaton, T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 051105.
- [30] Z.D. Marks, I.W. Haygood, B. Van Zeghbroeck, *IEEE Trans. Electron Devices* 60 (2013) 200.
- [31] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, F. Schiettekatte, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2245.
- [32] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, K. Oe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 371.
- [33] K. Albert, O.D. Dubon, W. Walukiewicz, K.M. Yu, K. Berrulis, A. Krockus, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 051909.
- [34] C. Piager, J. Vannimenus, P. Sager, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 9.

- [35] R. Ahmed, F. Aleem, S.J. Hashemifar, H. Akberzadeh, *Physica B* 403 (2008) 1876.
- [36] K. Volz, A. Beyer, W. Wietze, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kumert, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* 315 (2011) 37-47.
- [37] T.M. Christian, B. Fluegel, D.A. Beaton, K. Alberi, A. Mascarenhas, *Jpn. Appl. Phys.* 55 (2016) 108002.
- [38] T.M. Christian, D.A. Beaton, K. Alberi, B. Fluegel, A. Mascarenhas, *Jpn. J. Appl. Phys. Express* 8 (2015) 061202.
- [39] O. Madelung, M. Schulz, *Londolt-Bornstein : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Crystal and Solid State Physics. Vol. 17a.* Springer. Berlin. 1987.
- [40] S.S. Prasharia, S. Kumara, S. Auluck, *Physica B* 403 (2008) 3077-3088.
- [41] Bakhtiar Ul Haq, R. Ahmed, Mazamira Mohamed, A. Shaari, JooYuLL Rhee, Salem Alfaifi, Mohamed Benali Kanoum, Souraya Goumri-Said, *Curr- Appl. Phys.* 17 (2016) 162-168.
- [42] Ying Chen, Shaobo Chen, Bin Wang, Bo Wu, Haishen Huan, Xinmao Qin, Dongxing Li, Wanjun Yan, *Appl. Sci.* 9 (2019) 620.
- [43] G. Yalcin Battal, *Physica B* 462 (2015) 64-69.
- [44] A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, I.V. Kityk, *J. Solid State Chem.* 186 (2012) 47-53.
- [45] M.P. Polak, P. Scharoch, R. Kudrawiec, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 094001.
- [46] D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 985-1009.
- [47] M. Cardona, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2181.
- [48] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Aced. Sci. U. S. A* 30 (1944) 244-247.
- [49] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M.I. Ziane, H. Bennacer, B.G. Yalcin, *Optik* 127 (2016) 9280-9294.
- [50] S. Massida, A. Continanza, A.J. Freeman, T.M. de Pascale, F. Meloni, M. Sérra, *Phys. Rev. B* 41 (17) (1990) 12078-12085.
- [51] L. Vegard's, *Z. Phys* 5 (1921) 17-26.
- [52] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.
- [53] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, December, 2006
- [54] J. P. Perdew et al. Zunger, "Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, 1981.
- [55] Chahira Hajlaoui, *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V*, Thèse INSA Rennes, 2014
- [56] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, *Phys. Rev. B* 24, 864
- [57] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar, P All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors, *Phys. Rev. B* 50, 14947 – Published 15 November 1994.
- [58] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* 152, 074101 (2020); doi: 10.1063/1.5143061
- [59] P. Blaha et al., WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Technische Universität, Wien, Austria) (2001).
- [60] Z. Wu, R.E. Cohen, More Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 235116, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [61] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [62] T.V. Vu, O.Y. Khyzhun, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.I. Sabov, M.Y. Sabov, M.Y. Filep, A.I. Pogodin, L.E. Barchiy, A.O. Fedorchuk, B. Andriyevsky, M. Piasecki, Highly Anisotropic Layered Crystal AgBiP₂Se₆ : Growth, Electronic Band-Structure and Optical Properties, *Mater. Chem. Phys.* 277 (2022) 125556.
- [63] T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.I. Sabov, M.Y. Sabov, A.I. Pogodin, L.E. Barchiy, A.O. Fedorchuk, A. Balinska, Z. Bak, O.Y. Khyzbun, M. Piasecki, TlSbP₂Se₆-a New Layered Single Crystal : Growth, Structure and Electronic Properties, *Journal of Alloys and Compounds* 848 848 (2020) 156485.
- [64] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special Points for Brillouin-zone Integrations, *Phys. Rev.* 13 (12) (1976) 5188-5192.
- [65] P. Mohan, S.M. Babu, P. Santhanaraghavan, P. Ramasamy, Growth, Phase Analysis and Mechanical Properties of InSb_{1-x}Bi_x crystals. *Mater. Chem. Phys.* 66 (1) (2000) 17-21, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00257.1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00257.1).
- [66] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *PNAS* 30 (1944) 244-247, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [67] K.H. Hellwege, and O. Madelung, *Londolt-Bornstein, New Series Group III*, vol 17, pt. A. 1982, Berlin : Springer.

- [68] S.Q. Wang, H.Q. Ye, A Plane-Wave Pseudopotential Study on III-V Zinc-blende and Wurtzite Semiconductors under pressure, *J. Phys. Cond. Mat.* 14 (2002) 9579, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/41/313>.
- [69] P. Saeidi, M.H. Shahidi kaviyani, S. Yalameha, The structural and elastic properties of $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys, *Comput. Condens. Matter* 18 (2019) e00358.
- [70] A. Assali, M. Bouslama, A.H. Reshak, S. Zerroug, H. Abid, Electronic Structure and Optical Properties of Dilute Boron-Bismide Quaternary Alloys $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Bi}_y/\text{GaAs}$ for Infrared Optoelectronic Devices, *Optik* 135 (2017) 57-69, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.059>.
- [71] A. Assali, F. Kanouni, F. Laidoudi, F. Arab, M. Bouslama, Structural and Electromechanical Properties of Sr-Substituted Barium Titanate (BST) as Potential Material for High Performance Electroacoustic Devices, *Mater. Today Commun.* 25 (2020), 101643, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101643>.
- [72] Y. Chen, S.h. Chen, B. Wang, B. Wu, H. Huan, X. Qin, D. Li, W. Yan, Half-Metallicity and Magnetism of the Quaternary Heusler Compound $\text{TiZrCoIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ from the First-Principles Calculations, *Appl. Sci.* 9 (2019) 620, <https://doi.org/10.3390/app9040620>.
- [73] I. Vurgaftman, J. Meyer, L. Ram-Mohan, Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and Their Alloys, *J. Appl. Phys.* 89(2001) 5815-5875, <https://doi.org/10.1063/1.1368156>.
- [74] S. Adachi, Properties of semiconductor alloys. Group-IV, III-V and II-VI semiconductors. John Wiley & Sons, England, 2005.
- [75] S.T. Schaefer, S. Gao, P.T. Webster, R.R. Kosireddy, S.R. Johnson, Absorption Edge Characteristics of GaAs, GaSb, InAs and InSb, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 16570, <https://doi.org/10.1063/5.0003001>.
- [76] Y.S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, P. Blaha, Towards Efficient Band Structure and Effective Mass Calculations for III-V Direct Band-gap Semiconductors, *Phys. Rev. B* 82 (20) (2010), 205212, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205212>.
- [77] J.L. Melissa, M.H. Thomas, M. Henderson, E.S. Gustavo, Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012), 145504, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145504>.
- [78] G. Rehman, M. Shafik, Saifullah, R. Ahmed, S. Jalali-Asadabadi, M. Maqbool, I. Khan, H. Rahnamaye-Aliabad, I. Ahmad, Electronic Band Structures of the Highly Desirable III-V Semiconductors : TB-mBJ DFT Studies, *J. Electron. Matter.* 45 (7) (2016) 3314-3323.
- [79] P. Carrier, S.H. Wei, Theoretical Study of the Band Anomaly of InN, *J. Appl. Phys.* 97 (3) (2005) 033707.
- [80] R. Ahmed, Fazal-E-Aleem, S.J. Hashemifar, H. Rashid, H. Akbarzadeh, Physical Properties of III-Antimonides a First Principles Study, *Commun. Theor. Phys* 52 (3) (2009) 527-533.
- [81] B.U. Haq, R. Ahmed, S. Alfaify, F.K. Butt, A. Shaari, A. Laref, Exploring Thermoelectric Materials for Renewable Energy Applications : the case of Highly Mismatched Alloys based on $\text{AlBi}_{1-x}\text{Sb}_x$ and $\text{InBi}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Intermetallics* 93 (2018) 235-243, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.017>.
- [82] K. Chaudhari, P.H. Soni, A. Mahadik, Optical Band-gap of $\text{InSb}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ Thin Films, *Vacuum* 154 (2018) 49-51, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.051>.
- [83] H. Okamoto, K. Oe, Structural and Energy-Gap Characterization of Metalorganic-Vapor-Phase-Epitaxy-Grown InAsBBI, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 1022-1025, <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.1022>.
- [84] A.M. Jean-Louis, B. Ayrault, J. Vargas, Propriétés des alliages $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ II. Absorption Optique, *Phys. Stat. Sol. (b)* 34 (1) (1969) 341-350.
- [85] J. Lee, J.D. Kim, M. Razeghi, Growth and Characterization of InSbBi for Long Wavelength Infrared Photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 70 (24) (1999) 3266-3268, <https://doi.org/10.1063/1.119158>.
- [86] M.K. Rajpalke, W.M. Linhart, K.M. Yu, M. Birkett, J. Alaria, J.J. Bomfrey, S. Sallis, L.F.J. Piper, T.S. Jones, M.J. Ashwin, T.D. Veal, Bi-induced band gap reduction in epitaxial InSbBi alloys, *Appl. Phys. Lett.* 105 (21) (2014) 212101.
- [87] J.L. Zilko, J.E. Greene, Growth and Phase Stability of Epitaxial Metastable $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ on GaAs, I. Crystalgrowth, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 1549-1559, <https://doi.org/10.1063/1.327807>.
- [88] B.G. Yalcin, Band Gap Characterization of Ternary $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Alloys using modified Becke-Johnson (mBJ) Potential, *Phys. B* 462 (2015) 64-69, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.021>.
- [89] A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, I.V. Kityk, Bismuth in Gallium Arsenide : Structural and Electronic Properties of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ Alloys, *J. Solid State Chem.* 186 (2012) 47-53, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.018>.
- [90] A. Iqbal, Z. Sun, G. Wang, J. Hu, Optimizing Band Gap of Inorganic Halide Perovskite by Donor-acceptor Pair C Codoping, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 6053-6059, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00033>.
- [91] K. Chakir, C. Billel, M.M. Habchi, A. Rebey, Discontinuities and Bands Alignments on Strain-balanced III-V-N/III-V-Bi Heterojunctions for Mid-infrared Photodetectors, *Superlattices Microstruct.* 102 (2017) 56-63, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.12.013>.
- [92] M.P. Polak, P. Scharoch, R. Kudrawiec, First-Principles calculations Of Bismuth Induced Changes in the Band Structure of Dilute Ga-V-Bi and In-V-Bi alloys : chemical Trends Versus Experimental Data, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (9) (2015), 094001, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/9/094001>.

- [93] M.K. Zoubir, B. Fadila, B. Keltoum, A. Ibrahim, B.I. Farh, Y. Al-Douri, A. Mohamed, Structural, electronic and thermodynamic investigation of Ag₂GdSi, Ag₂GdSn and Ag₂Gd Pb Heusler alloys : First-principles calculations, *Materials Testing* 63 (2021) 537-542, <https://doi.org/10.1515/mt-2020-0088>.
- [94] J.J. Lee, J.D. Kim, M. Razeghi, Exploration of Novel InSbBi Alloy for Uncooled Infrared Photodetector Applications, *J. Korean Phys. Soc.* 35 (1999) S275-S278.
- [95] A. Khreddine, A. Bouhemadou, S. Maabed, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, *Solid State Sci.* 128 (2022) 106893-106906, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106893>.
- [96] A. Assali, M. Bouslama, H. Abid, S. Zerroug, M. Ghaffour, F. Saidi, L. Bouzaïene, K. Boulenour, Optoelectronic Properties of Cubic B_xIn_yGa_{1-x-y}N Alloys Matched to GaN for Designing Quantum Well Lasers : First-Principles Study Within mBJ Exchange Potential, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 36 (2015) 192-203, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.033>.
- [97] A. Assali, M. Bouslama, Novel BTiGaN Semiconducting Materials for Infrared Optoelectronic Devices, *Infrared Phys. Technol.* 81 (2017) 175-181, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.01.006>.
- [98] A. Boubaïa, A. Assali, S. Berrah, H. Bennacer, I. Zerifi, A. Boukortt, Band Gap and Emission Wavelength Tuning of Sr-doped BaTiO₃ (BST) Perovskites For High-Efficiency Visible-Light Emitters and Solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 130 (2021), 105837, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105837>.
- [99] O. Mezilet, A. Assali, S. Meskine, A. Boukortt, M.S. Halati, New insights into the piezoelectric, thermodynamic, and the thermoelectric properties of lead-free ferroelectric perovskite Na_{0.5}Bi_{0.5}STiO₃ from Ab initio calculations, *Mater. Today Commun.* 31 (2022) 103371.
- [100] S.A. Khan, S. Azam, O. Siper, Interrelation Ship Between Structural, Optical and Transport Properties of InP_{1-x}Bi_x: DFT Approach, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41 (2016) 45-53, <https://doi.org/10.1016/j.jmssp.2015.05.018>.
- [101] M.P. Polak, P. Scharoch, R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M.J. Winiarski, W.M. Linhart, M.K. Rajpalke, K.M. Yu, T.S. Jones, M.J. Ashwin, T.D. Veal, Theoretical and Experimental Studies of Electronic Band Structure of GaSb_{1-x}Bi_x in the Dilute Bi Regime, *Appl. Phys.* 47 (35) (2014) 355107.
- [102] V. Virkkala, V. Havu, F. Tuomisto, M.J. Piska, Modeling Bi-induced Changes in the Electronic Structure of Ga_{1-x}Bi_x alloys, *Phys. Rev. B* 88 (2013), 235201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.235201>.
- [103] A.H. Reshak, H. Kamardin, S. Auluck, Bismuth-containing Semiconductors : Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of GaAs_{1-x}Bi_x alloys, *J. Alloy. Comp.* 509 (2011) 9685-9691, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.086>.
- [104] D.P. Samajdar, S. Dhar, Influence of Bi-related Impurity States on the Bandgap and Spin-Orbit Splitting Energy of Dilute III-V-Bi Alloys : InP_{1-x}Bi_x, InAs_{1-x}Bi_x, InSb_{1-x}Bi_x and GaSb_{1-x}Bi_x, *Superlattices Microstruct.* 89 (2016) 112-119, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.10.048>.
- [105] D.P. Samajdar, T.D. Das, S. Dhar, Calculation of Valence Band Structure and Band Dispersion in Indium containing III-V Bismides by k-p Method. *Comput. Matter. Sci.* 111 (2016) 497-502, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.09.066>.
- [106] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, Total Valence-band Densities of States of III-V and II-VI Compounds from x-ray photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. B* 9 (2) (1974) 600-621.
- [107] S. Adachi, *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors : Materials and Fundamental Principles*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
- [108] C.A. Draxl, R. Abi, ICTP lecture notes, unpublished (1998).
- [109] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamental of Semiconductors : Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 233, 1999.
- [110] Y. Zhang, W.M. Shen, *Basic of Solid Electronics*, Zhejiang University Press, Hangzhou, 2005.
- [111] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [112] H.R. Philipp, H. Ehrenreich, Optical Properties of Semi-conductors, *Phys. Rev.* 129 (4) (1963) 1550-1560.
- [113] D.E. Aspnes A.A. Studna, Dielectric Functions and Optical Parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 985-1009, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985>.
- [114] H.R. Philipp, H. Ehrenreich, Optical Properties of Semi-conductors, *Phys. Rev.* 129 (4) (1963) 1550-1560.
- [115] S. Adachi, Optical Dispersion Relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlGa_{1-x}As_x and In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 6030-6040, <https://doi.org/10.1063/1.343580>.
- [116] H.J. Mattausch, D.E. Aspnes, Optical Properties of InSb and its Electrochemically Grown Anodic Oxide, *Phys. B* 23 (1981) 1896, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.1896.4>.
- [117] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Chemical Etching and Cleaning Procedures for Si, Ge, and some III-V Compound Semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 39 (4) (1981) 316-318.
- [118] V.M. Bermudez, V.H. Ritz, Oxygen Adsorption on the Indium Antimonide (110) Surface, *Phys. Rev. B* 26 (6) (1982) 3297-3308.
- [119] J.R. Dixon, J.K. Furdyna, Measurement of the Static Dielectric Constant of the InSb Lattice via Gyrotropic Sphere Resonances, *Solid State Commun.* 35 (2) (1980) 195-198.
- [120] B.O. Seraphin, H.E. Bennett, Optical constants, *Semiconductors Semimetals* 3 (1967) 499-543, [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60324-5](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60324-5).

Annexes

La liste des abréviations :

Si : Silicium

LED : Diode Electro-luminescence

Δ_{so} : énergie de séparation spin-orbite .

IR : Infra-Rouge.

DFT : théorie fonctionnelle de la densité.

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.

LDA : L'approximation de la densité locale .

GGA : L'approximation du gradient généralisée .

TB-mBJ : Tran Blaha -modified Becke Johnson.

LWIR : longueur d'onde infrarouge lointain.

MBE : Molecular Beam Epitaxy.

MOCVD : Metal Organic Vapor Phase Epitaxy.

IVBA : l'absorption de la bande de valence.

LAAS : méthode d'élaboration des matériaux par faisceau électronique.

ZB : Zone de Brillouin.