



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude de la croissance par transport en phase gazeuse des semi-conducteurs  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  et GaAs dans un environnement de gravité réduite : expérience MF095 EURECA-1 : aspects thermodynamique et hydrodynamique**

Stéphanie Bouchet

► **To cite this version:**

Stéphanie Bouchet. Contribution à l'étude de la croissance par transport en phase gazeuse des semi-conducteurs  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$  et GaAs dans un environnement de gravité réduite : expérience MF095 EURECA-1 : aspects thermodynamique et hydrodynamique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10549 . tel-00135800

**HAL Id: tel-00135800**

**<https://theses.hal.science/tel-00135800>**

Submitted on 8 Mar 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





**A Jean-philippe**

**en gage de mon profond amour**

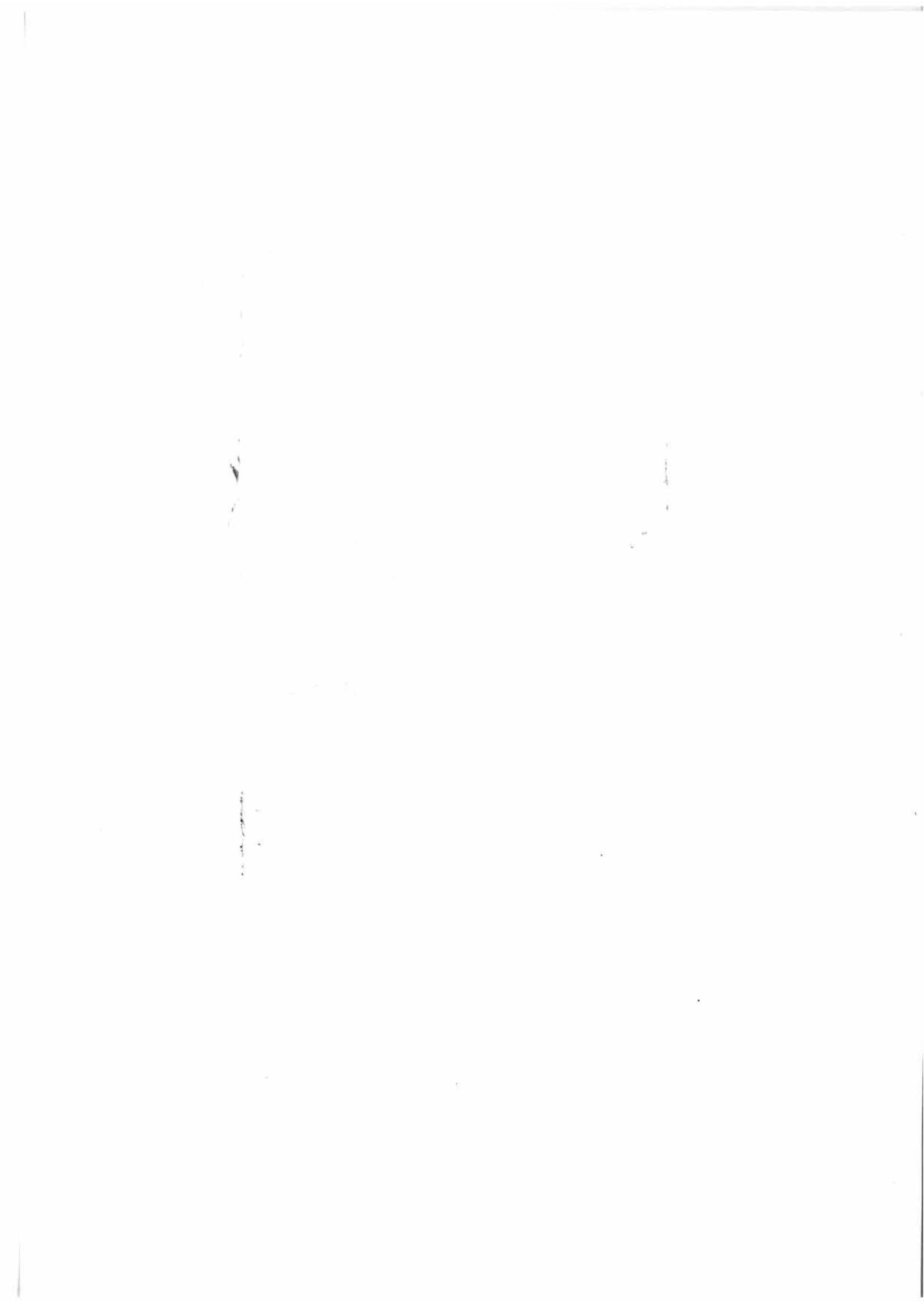


**A mes parents qui m'ont tant aidée et soutenue**

**A Pascal, Cathy et Lily**

**A tous mes amis**

**témoignage de ma profonde affection**



Ce travail a été réalisé au **PRAME** (Pôle de Recherche Aquitain pour les Matériaux dans l'Espace), groupement scientifique entre AEROSPATIALE, le CNRS et l'Université de Bordeaux I.

Je remercie Monsieur P.BONTOUX, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir bien voulu juger ce travail et pour sa participation à mon jury de thèse, ainsi que Messieurs A.RANDRIAMAMPINANINA et G.P.EXTREMET pour leur aide précieuse en Mécanique des Fluides.

Que Monsieur P.GIBART, Directeur de Recherche au CNRS, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses conseils en tant que parrain scientifique, son aide et l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ces recherches.

Je tiens à remercier Monsieur J.ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il m'a réservé, et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis également sensible à l'honneur que me fait Madame S.LEON, Responsable du groupe Matériaux à la Division Fluides et Matériaux en Microgravité au CNES, d'accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur A.HORDONNEAU, Chef du Département chargé de la Recherche et de la Politique Industrielle d'AEROSPATIALE Aquitaine, pour avoir suivi en temps réel l'évolution de ce travail et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.



A Monsieur M.POUCHARD, Professeur de l'Université de Bordeaux I, Académicien qui a bien voulu faire partie de mon jury de Thèse, j'exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur F.LANGLAIS, Directeur de Recherche au CNRS, a accepté de participer à mon jury de Thèse. Qu'il en soit vivement remercié.

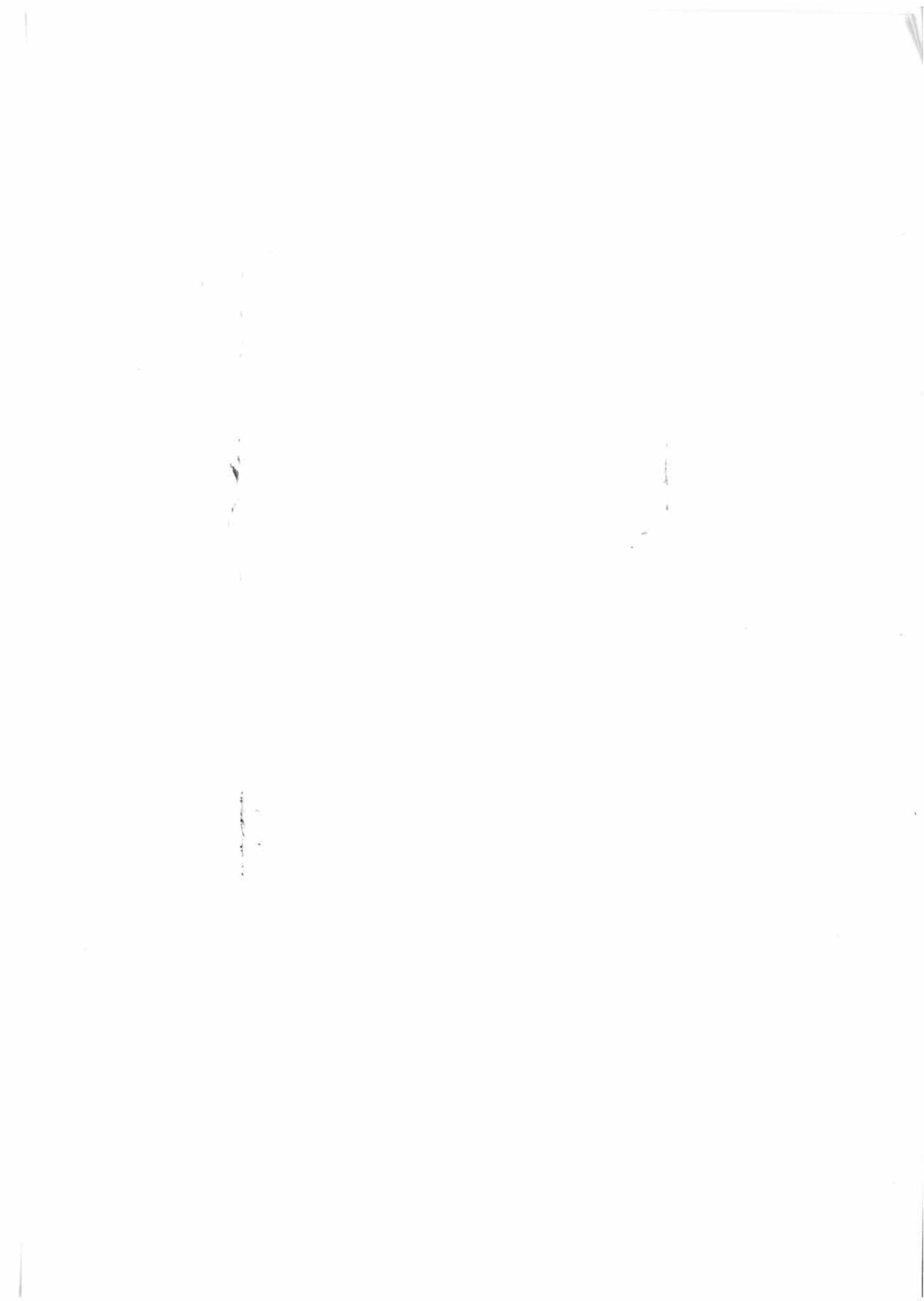
Monsieur J.C.LAUNAY, Ingénieur au CNRS et Directeur du PRAME, a initié ce travail et m'a guidée tout au long de cette étude. Il m'a largement prodigué conseils et soutien. Je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur P.V.HUONG, Directeur de Recherche au CNRS, m'a initié avec compétence et gentillesse à la Spectroscopie Raman. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Messieurs L.M.COTTINEAU, J.GARNIER et G.RAULT pour leur participation chaleureuse et efficace au cours des expériences effectuées en hypergravité sur la centrifugeuse du L.C.P.C de Nantes.

Monsieur C.SCHILLER, Ingénieur au LEP, m'a initiée avec gentillesse et compétence aux bases de la diffraction Laue en retour. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Que tous les membres de la société SOTEREM de Toulouse trouvent ici l'expression de mon amitié et mes plus chaleureux remerciements pour leur aide et leur patience au cours de la préparation des expériences impliquées dans EURECA.



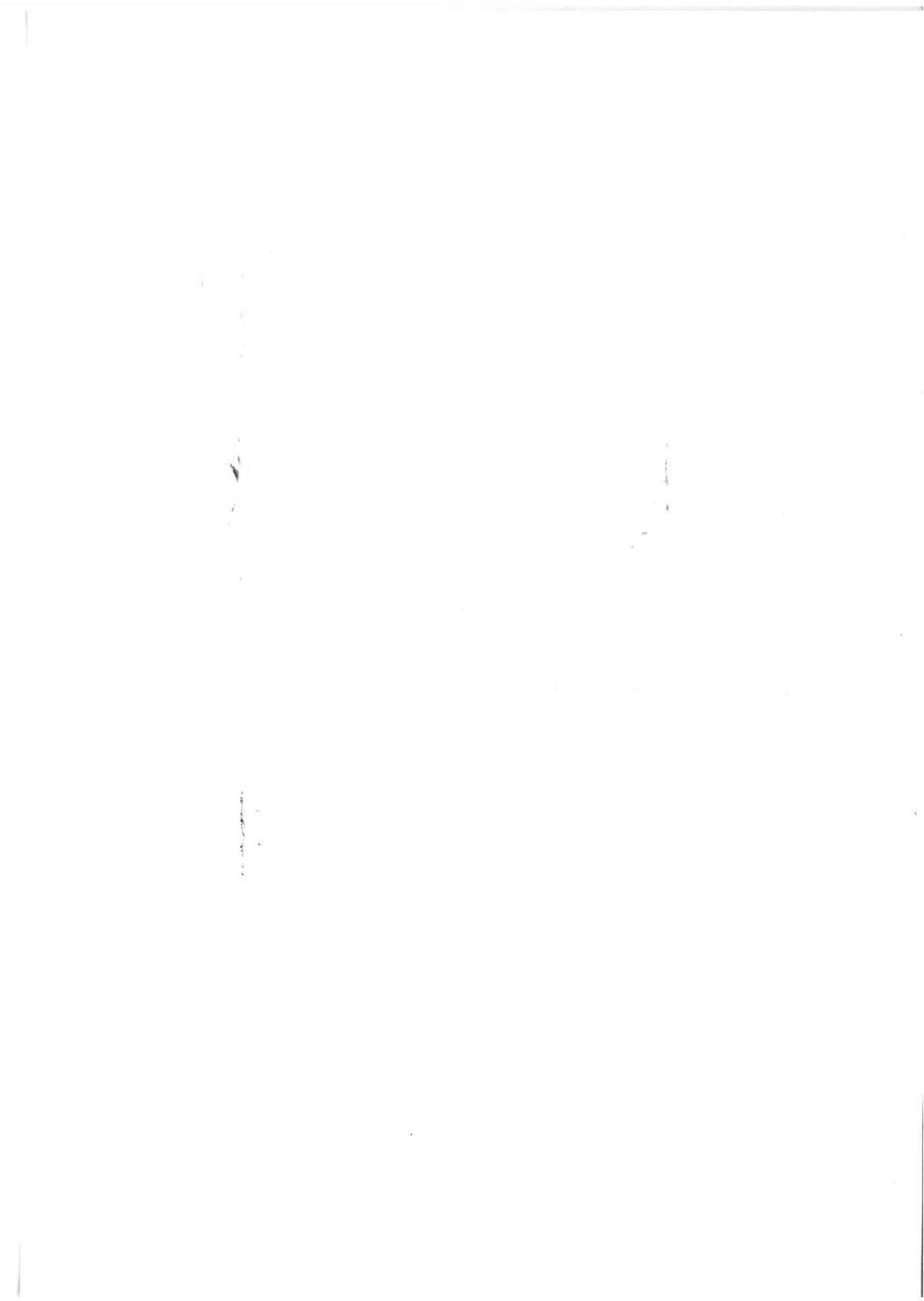
Je voudrais également remercier Luisa INNOCENTI et Marc CHOFFLET, Ingénieurs à l'ESTEC, pour leur collaboration amicale et efficace tout au long de la préparation et du suivi des expériences sur EURECA-I.

Je ne saurais oublier Monsieur O.VIRAPHONG pour sa précieuse aide technique dans la préparation et la réalisation des expériences pour EURECA-I et pour l'hypergravité.

Que Messieurs L.TRUT, E.MARQUESTAUT, M.LAHAYE, C.HAUW, J.P.CHAMINADE, G.CAMPET trouvent dans ces lignes l'expression de ma gratitude pour leur aide et leur amitié.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à C.LAULAN-BOUDY, F. et C. LESTOURNELLE, à J.BOUCHERIE, à l'équipe du PRAME (Valérie, Bernadette, Olivier, Jean-François et Jérôme) ainsi qu'à tous les membres du LCS (Véronique, Elizabeth...) et du département Programmes Spatiaux d'AEROSPATIALE.

**Je termine par une pensée affectueuse pour celui ou celle qui va bientôt voir le jour.**



Nous remercions l'**Etablissement AEROSPATIALE d'Aquitaine** de nous avoir permis d'effectuer ce travail dans d'excellentes conditions.



Nous adressons nos remerciements à la **région Aquitaine** et au **CNES** pour le soutien financier de la bourse de doctorat et tout particulièrement à Monsieur F.GONZALEZ pour ses conseils et l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de notre étude.



# SOMMAIRE

	Pages
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I. PROGRAMME EURECA</b>	5
<u>A DESCRIPTION</u>	6
<u>B EXPERIENCES MFA</u>	8
<u>C FONCTIONS DU MUSC</u>	13
<u>D INFORMATIONS SUR LA MISSION EURECA</u>	14
<b>CHAPITRE II. RAPPELS SUR D1</b>	15
<u>A RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	16
<u>B MODELISATION NUMERIQUE</u>	18
a) modèle 1D	18
b) modèle 2D	18
<i>b-1. influence de la température du substrat</i>	19
<i>b-2. influence de la gravité</i>	19
<u>C CONCLUSION</u>	22
<b>CHAPITRE III. PROGRAMME MICROGRAVITE</b>	23
<u>A TEST DE VERIFICATION</u>	24
<u>B TEST DE VIBRATION</u>	24
<u>C EXIGENCES SPATIALES</u>	25
<u>D ADP</u>	25



<b>CHAPITRE IV. TERNAIRE <math>Pb_{1-x}Sn_xTe</math></b>	26
<b><u>A PROPRIETES DU MATERIAU</u></b>	27
<b>a) diagramme de phase</b>	27
<b>b) données cristallographiques</b>	27
<b>c) propriétés électriques</b>	29
<b>d) applications technologiques</b>	31
<b><u>B CROISSANCE DE <math>Pb_{1-x}Sn_xTe</math></u></b>	36
<b>a) travaux antérieurs</b>	36
<i>a-1. Bridgman</i>	36
<i>a-2. vapeur</i>	37
<b>b) croissance expérimentale</b>	39
<i>b-1. préparation de l'alliage initial</i>	39
<i>b-2. configuration 3 zones</i>	41
<b><u>b-2-1. Description:</u></b>	41
<b><u>b-2-2. Four multizone:</u></b>	42
<i>b-3. configuration 2 zones</i>	53
<b>c) paramètres de vol</b>	58
<b><u>C THERMODYNAMIQUE</u></b>	59
<b>a) bibliographie</b>	59
<b>b) pressions partielles</b>	60
<i>b-1. à l'aide des équations de réaction</i>	60
<i>b-2. à l'aide du logiciel Gemini 1</i>	65
<b>c) sursaturation au sol et pendant le vol</b>	67
<i>c-1. 95 1 et 95 2: expériences de qualification</i>	68
<i>c-2. MF095 2F: expérience vol</i>	70
<i>c-3. MF095 1F: expérience vol</i>	73
<b>d) calcul du flux de matière</b>	77
<i>d-1. calcul en régime d'Hagen-Poiseuille</i>	77
<i>d-2. cacul en régime diffusionnel</i>	78
<i>d-3. résultats</i>	79
<b><u>d-3-1. 95 1 et 95 2: expériences de qualification:</u></b>	80
<b><u>d-3-2. MF095 2F: expérience vol:</u></b>	80
<b><u>d-3-3. MF095 1F: expérience vol:</u></b>	80



e) résultats expérimentaux	80
<u>D CONCLUSION PARTIELLE</u>	84
<b>CHAPITRE V. GaAs</b>	85
<u>A PRESENTATION DU MATERIAU</u>	86
a) cristallographie	86
b) propriétés électriques	86
c) applications technologiques	86
c-1. diodes électroluminescentes	88
c-2. lasers	88
c-3. cellules solaires	88
<u>B CROISSANCE EN PHASE VAPEUR</u>	91
a) travaux antérieurs	91
b) objectifs scientifiques	99
<u>C MF095 3</u>	101
a) description de MF 953 sol	101
b) profils thermiques	103
b-1. au sol	103
b-2. MF095 3F	103
c) paramètres de vol	103
d) hypergravité	105
d-1. présentation de la centrifugeuse	105
<u>d-1.1. Capacité de la machine:</u>	105
<u>d-1.2. Nacelle-Rotor:</u>	105
<u>d-1.3. Contrepoids:</u>	108
<u>d-1.4. Asservissement de la centrifuge:</u>	108
<u>d-1.5. Instrumentations et mesures:</u>	108
d-2. croissance en phase vapeur	109
<u>d-2-1. travaux antérieurs:</u>	109
<u>d-2-2. présentation de l'expérience 95 3:</u>	109
<u>D THERMODYNAMIQUE</u>	118



a) bibliographie	118
b) pressions partielles	121
c) sursaturation	127
d) flux théorique	127
e) résultats expérimentaux ( $\bar{g} = 1, \bar{g} = 5, \bar{g} = 10$ )	130
<b><u>E ANALYSE DES CRISTAUX</u></b>	134
<b>a) orientation des plans</b>	134
<i>a-1. diffraction des RX</i>	134
<i>a-2. étude stéréographique</i>	134
<i>a-3. méthode de Laüe en retour</i>	137
<b>b) microscopie électronique</b>	146
<i>b-1. principe du MEB</i>	146
<i>b-2. préparation des échantillons</i>	146
<i>b-3. résultats</i>	147
<b>c) spectroscopie Raman</b>	153
<i>c-1. rappel sur le mécanisme de la diffusion Raman</i>	153
<b><u>c-1-1. Effets de porteurs libres sur la polarisabilité:</u></b>	156
<b><u>c-1-2. Règles de sélection de polarisation:</u></b>	159
<i>c-2. spectroscopie Micro-Raman</i>	160
<b><u>c-2-1. Principe:</u></b>	160
<b><u>c-2-2. Interaction plasmon-phonon:</u></b>	160
<i>c-3. résultats</i>	164
<b><u>c-3-1. Polarisation Raman et orientation sur GaAs</u></b>	
<b><u>pur:</u></b>	164
<b><u>c-3-2. Effet du dopage:</u></b>	166
<b><u>c-3-3. Dynamique de l'épitaxie:</u></b>	171
<b><u>c-3-4. Observation du mode L<sup>-</sup>:</u></b>	172
<b><u>c-3-5. Dynamique de croissance</u></b>	
<b><u>en hypergravité:</u></b>	174
<b><u>c-3-6. Croissance dans un environnement de</u></b>	
<b><u>microgravité:</u></b>	176
<b><u>F MODELISATION</u></b>	177
a) résultats antérieurs	177
b) résultats de l'hypergravité	178
c) approche numérique	182
<i>c-1. modèle physique</i>	182



<i>c-2. modèle mathématique</i>	183
<i>c-3. conditions aux limites</i>	186
<b>d) méthode de résolution numérique</b>	186
<b>e) résultats numériques</b>	188
<i>e-1. travaux antérieurs</i>	188
<i>e-2. résultats</i>	189
<u><b>e-2-1. Influence du paramètre de courbure:</b></u>	191
<u><b>e-2-2. Cas des cavités DT1 et DT3:</b></u>	196
<u><b>e-2-3. Analyse des résultats:</b></u>	206
<u><b>G CONCLUSION PARTIELLE</b></u>	212
<b>CONCLUSION</b>	215
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	219
<b>ANNEXES</b>	228
<b>Liste des figures et tableaux</b>	272



# **INTRODUCTION**



Ces dernières années, l'homme a été poussé par un besoin intense de conquérir l'espace. Cette ère nouvelle a entraîné l'extension de nouvelles orientations dans la recherche scientifique, parmi lesquelles les problèmes de la physique de l'apesanteur revêtent une importance particulière. Les progrès de cette science, appelée **science des matériaux dans l'espace**, serviront à l'**évolution** des concepts fondamentaux en physique des solides et des fluides et de **base** pour le développement de nouvelles technologies et pour la **compréhension** des mécanismes de croissance de matériaux.

Les conditions de transferts thermique et solutal au sein de la phase fluide sont l'un des paramètres qui contrôlent l'homogénéité et la cinétique de croissance des cristaux élaborés par transport en phase gazeuse. Compte tenu de la grande diversité des mouvements convectifs pouvant entrer en jeu, il est primordial d'accéder à une meilleure connaissance des lois qui les gouvernent. Pour ce faire, l'étude du facteur gravité -microgravité et hypergravité- est l'un des **moyens** qui doit nous permettre d'effectuer une analyse en ordre de grandeur des équations gouvernant les processus de croissance par transport chimique et physique en phase gazeuse.

Ces processus d'élaboration, considérés comme lents, sont soumis à des phénomènes de convection parce que la vitesse de déplacement du fluide à  $\bar{g} = 1$  au voisinage de l'interface peut excéder de plusieurs ordres de grandeur celle de croissance. Dans un environnement de gravité réduite, un régime stationnaire de diffusion peut être atteint et conduire à une isoconcentration stable et plane au niveau de l'interface.

Les résultats obtenus lors de missions spatiales soviétiques (SOYOUZ), américaines (SKYLAB, APPOLO-SOYOUZ), européennes (SPACELAB I, D1) ont confirmé l'intérêt de l'environnement de gravité réduite.

L'accumulation de données expérimentales provenant de l'élargissement des concepts fondamentaux sur la physique des solides et des fluides aura certainement une vocation industrielle, aussi bien sur terre que dans l'espace.

Le paramètre gravité joue un grand rôle dans l'hydrodynamique, les échanges de masse et de chaleur, les processus d'interaction au niveau de l'interface des phases, les perturbations des forces de masse sur les phénomènes de solidification... au niveau de la croissance des cristaux.

Une modification considérable des particularités de la croissance cristalline intervient en apesanteur: absence de ségrégation, de sédimentation, disparition de la convection naturelle, suppression de la pression hydrostatique, lévitation naturelle de la matière... Tous ces phénomènes influent naturellement sur la répartition des impuretés, les propriétés physiques des matériaux obtenus dans les laboratoires spatiaux et les mécanismes d'élaboration.

L'intérêt de la microgravité est de contribuer à la résolution des problèmes de qualité, de perfection, d'homogénéité des matériaux de modélisation ou de validation des modèles, rencontrés en technologie de fabrication de monocristaux semi-conducteurs.

EURECA, première plate-forme inhabitée européenne, doit permettre d'approfondir la compréhension des processus de croissance en phase vapeur ou en phase liquide grâce à une parfaite osmose entre le physico-chimiste et le mécanicien des fluides.

Les matériaux choisis dans le cadre de ce programme sont  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  et GaAs, considérés comme matériaux écoles en vue d'étudier l'influence du paramètre gravité sur les mécanismes de croissance par transport physique ( $PbSnTe$ ), ou en vue de quantifier les anisotropies de croissance de GaAs.

A la suite d'un retard imprévisible d'environ 18 mois du départ de la mission EURECA-I, prévue initialement en mai 1991, il a fallu reconsidérer nos premiers objectifs, sachant que les premiers résultats du vol ne seraient pas disponibles avant septembre 1993. Pour cela, nous avons orienté notre étude différemment, en complétant les recherches au sol par une modélisation hydrodynamique et en considérant le transport en phase vapeur dans un environnement d'hypergravité.

Notre travail s'inscrit donc dans un ensemble de recherches, qui n'aboutiront réellement qu'après le dépouillement des expériences revenues de l'espace.

Dans le premier chapitre, nous présentons brièvement la mission EURECA-I.

Le chapitre II est un rappel des résultats acquis lors de D1, sur le transport chimique en phase vapeur du germanium dans le système  $\text{GeI}_2/\text{GeI}_4$  et dans une configuration trois zones.

Dans le chapitre III, nous détaillons le programme spatial, afin de permettre une meilleure compréhension de la mission EURECA-I.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des deux expériences de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  en configuration "deux zones". Après un bref rappel sur les caractéristiques principales du matériau, nous présentons sa croissance en phase vapeur en milieu fermé. Une approche thermodynamique, ainsi que les diagrammes de température en fonction du temps des expériences vol MF095 1 et MF095 2 complètent ce chapitre.

Le chapitre V détaille le transport chimique de l'arséniure de gallium à partir des chlorures, les résultats thermodynamiques, ainsi que quelques caractérisations des couches épitaxiales obtenues. La croissance dans un environnement de macrogravité est largement abordée, et une étude hydrodynamique dans cette configuration est décrite.

Enfin, quelques conclusions de cette étude sont indiquées en vue de développements ultérieurs.



## **CHAPITRE I**

### **PROGRAMME EURECA (European Retrievable Carrier)**



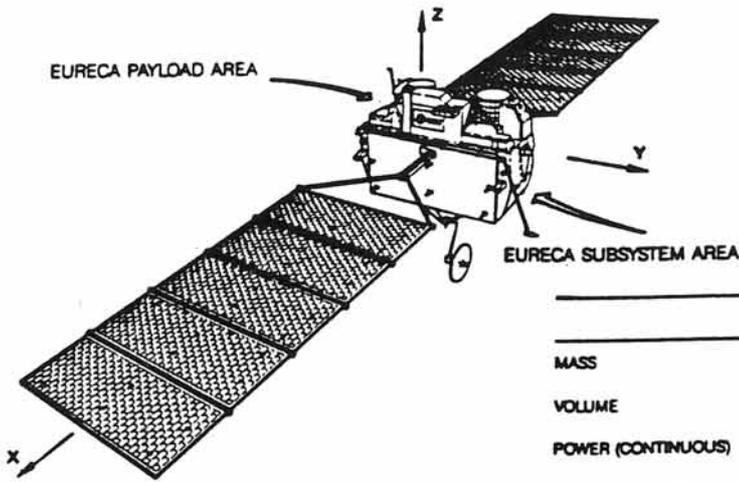
## A DESCRIPTION

Dans les années 1980, l'ESA (Agence Spatiale Européenne) développe une plate-forme orbitale automatique, pouvant être transportée en orbite et récupérée par la navette américaine. Des études antérieures ont montré qu'une telle station devait avoir en développement et en exploitation un coût moins élevé qu'une station habitée. Ce point doit être vérifié, surtout si, comme il était prévu initialement, EURECA doit voler plusieurs fois. En effet, on devra intégrer en plus des frais d'exploitations, ceux de remise en état de la station après un séjour de 6 à 9 mois dans l'espace.

**EURECA**, plate-forme récupérable, est destinée aux missions en microgravité de longue durée. Par comparaison avec les précédentes missions, où l'homme était présent, comme D1 ou Spacelab, EURECA offre aux expérimentateurs les avantages d'une durée en orbite de plus de six mois et un environnement de microgravité très favorable, environ  $10^{-6}g$  à basse fréquence ( $<1Hz$ ).

EURECA doit jouer le rôle d'un stimulateur et établir un pont entre les missions de courte durée effectuées jusqu'à présent -en Europe occidentale et Amérique du Nord- et la future utilisation d'une station spatiale permanente dans les années 2000. L'utilisation de cette plate-forme indique le début de l'ère d'une infrastructure industrielle dans l'espace, permettant de faire le premier pas dans la direction de commercialisation. La plate-forme EURECA représente un concept spatial nouveau et aura permis à l'industrie spatiale européenne de s'affranchir des exigences techniques (matériaux, fiabilité, télésience, rendez-vous spatiaux...) imposées par des vols automatiques longues durées.

La figure 1 représente une séquence typique de la mission EURECA. La première mission a été consacrée essentiellement à la recherche dans les



	TYPE A	TYPE B
MASS	1000 KG	1000 KG
VOLUME	8.5 M <sup>3</sup>	8.5 M <sup>3</sup>
POWER (CONTINUOUS)	1000 W	800 W
THERMAL CONTROL	ACTIVE/PASSIVE	PASSIVE
CONTINUOUS ONBOARD PAYLOAD DATA ACQUISITION	1 KBIT/S	45 KBIT/S
ATTITUDE POINTING		
- DIRECTION	TO SUN	CELESTIAL
- ACCURACY	+/- 1°	+/- 1° ARCMIN
- STABILITY	+/- 0.5°	+/- 1 ARCMIN/H
- RECONSTITUTION	+/- 0.5°	+/- 5 ARCSEC
ORBIT ALTITUDE/ INCLINATION	~ 500 KM/28.5°	~ 500 KM/28.5°
MICROGRAVITY CONSTRAINT	<10 <sup>-6</sup> G AT 1 HZ	NA
IN-ORBIT OPERATIONAL CAPABILITY	6 MONTHS	18 MONTHS

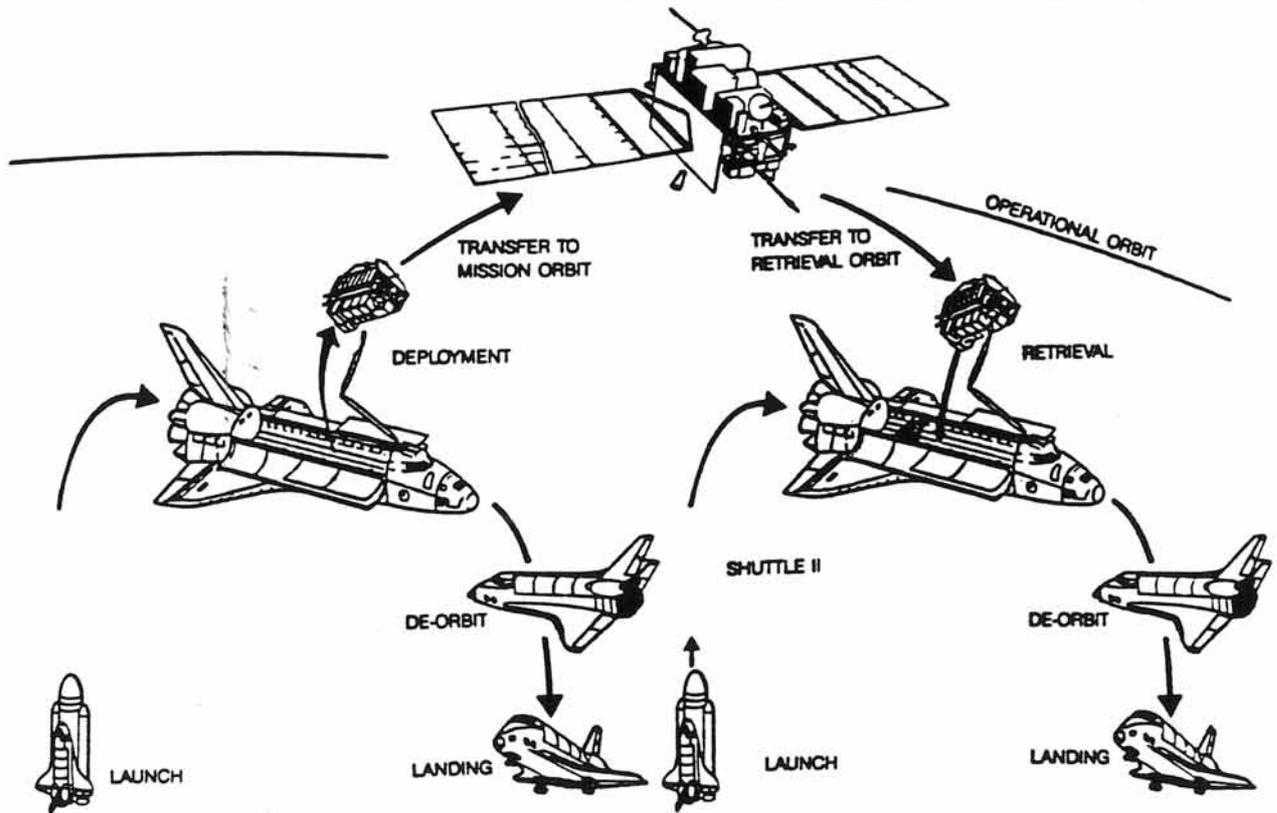


FIGURE 1: Description de EURECA - séquence de la mission

domaines des matériaux, la science de la vie et de la radiobiologie. Les principaux instruments utilisés sont les suivants:

\* AMF (Automatic Mirror Facility)

Ce four à rayonnement optique permet la croissance de monocristaux soit à partir d'une phase liquide (CdTe, AgGaSe<sub>2</sub>, (GaAl)Sb, InP...) soit à partir d'une phase gazeuse (CdTe)

\* PCF (Protein Crystallisation Facility)

Cette installation permet la croissance de monocristaux à partir de solution (cristaux de phosphate tricalcique amorphe, de zéolithes...)

\* MFA (Multi Furnace Assembly)

Cet ensemble est constitué de douze fours de trois types différents, et permet l'étude de la croissance de cristaux semi-conducteurs, des phénomènes de mouillage entre solides céramiques et alliages liquides, des processus de solidification d'alliages et de semi-conducteurs. Nous allons en parler plus précisément par la suite.

\* ERA (Exobiological Radiation Assembly)

Cet instrument est d'une grande importance pour des expériences des sciences de la vie (effet de l'environnement spatial sur des échantillons biologiques, action des ions lourds sur les tissus, inactivation et mutagenèse par irradiation solaire...)

## B EXPERIENCES MFA

L'infrastructure du MFA est celle d'un ensemble de douze fours, recevant chacun une expérience. Ces fours sont de trois types différents:

- six sont de type TEXUS, développés par MBB.ERNO
- quatre sont des fours "multizone", développés en configuration vol sous la maîtrise d'oeuvre du CNES. L'électronique de contrôle de ces fours est sous la responsabilité de MBB. Le four prototype de configuration "multizone" a été développé au laboratoire <20> et a fait l'objet de plusieurs réalisations en configuration "sol".
- deux sont des fours à caloducs

Le schéma de la disposition des fours et des expériences est donné à la figure 2. Nos trois expériences de croissance en phase gazeuse ont été intégrées dans les fours CNES-MZ 1, 2 et 3.

La préparation finale des expériences est effectuée dans un four modèle d'ingénierie analogue à celui de vol. Ce modèle est tenu disponible par l'ESA, au MUSC (Microgravity User Support Centre), pour les expériences au sol. Le paragraphe suivant traitera des fonctions du MUSC. Ce modèle équivalent de l'équipement MFA a été conçu sur la structure du MFA (figure 3). Il est connecté au système de contrôle du MUSC et est utilisé pour:

- \* des tests de vérification sur les expériences
- \* la détermination d'un certain nombre de paramètres tels que la fiabilité, la consommation en puissance, les besoins en refroidissement (très pénalisants en énergie) ...
- \* le test de référence 1g: ce dernier sera effectué après la mission EURECA

L'installation du MFA sur la plate-forme EURECA-I est constituée des éléments suivants, représentée sur la figure 4:

- la structure de base intégrée au module d'EURECA
- le système de référence thermique (plaque de refroidissement...)
- le système de traitement (paramètres de contrôle des expériences, acquisition et transmission des données)

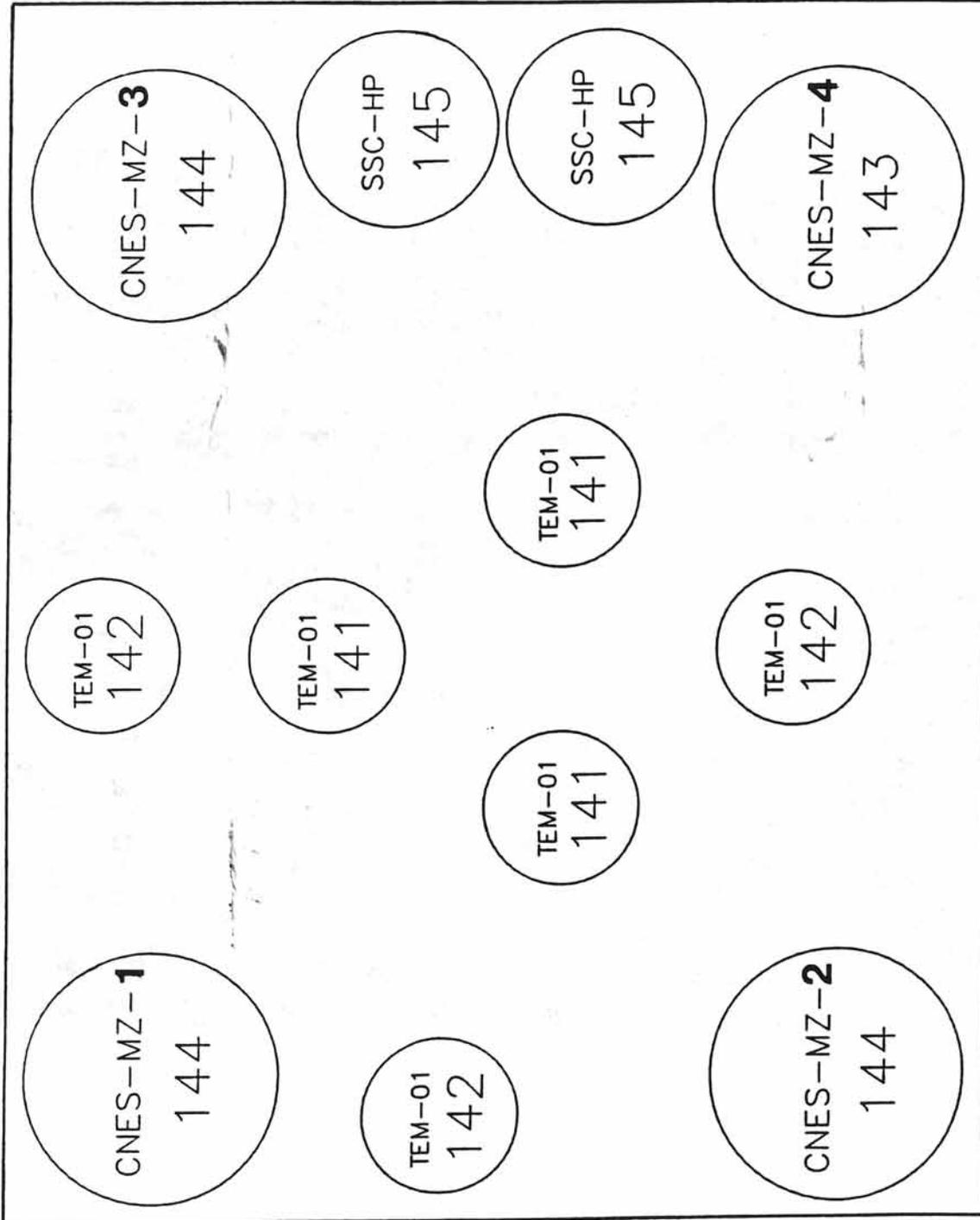
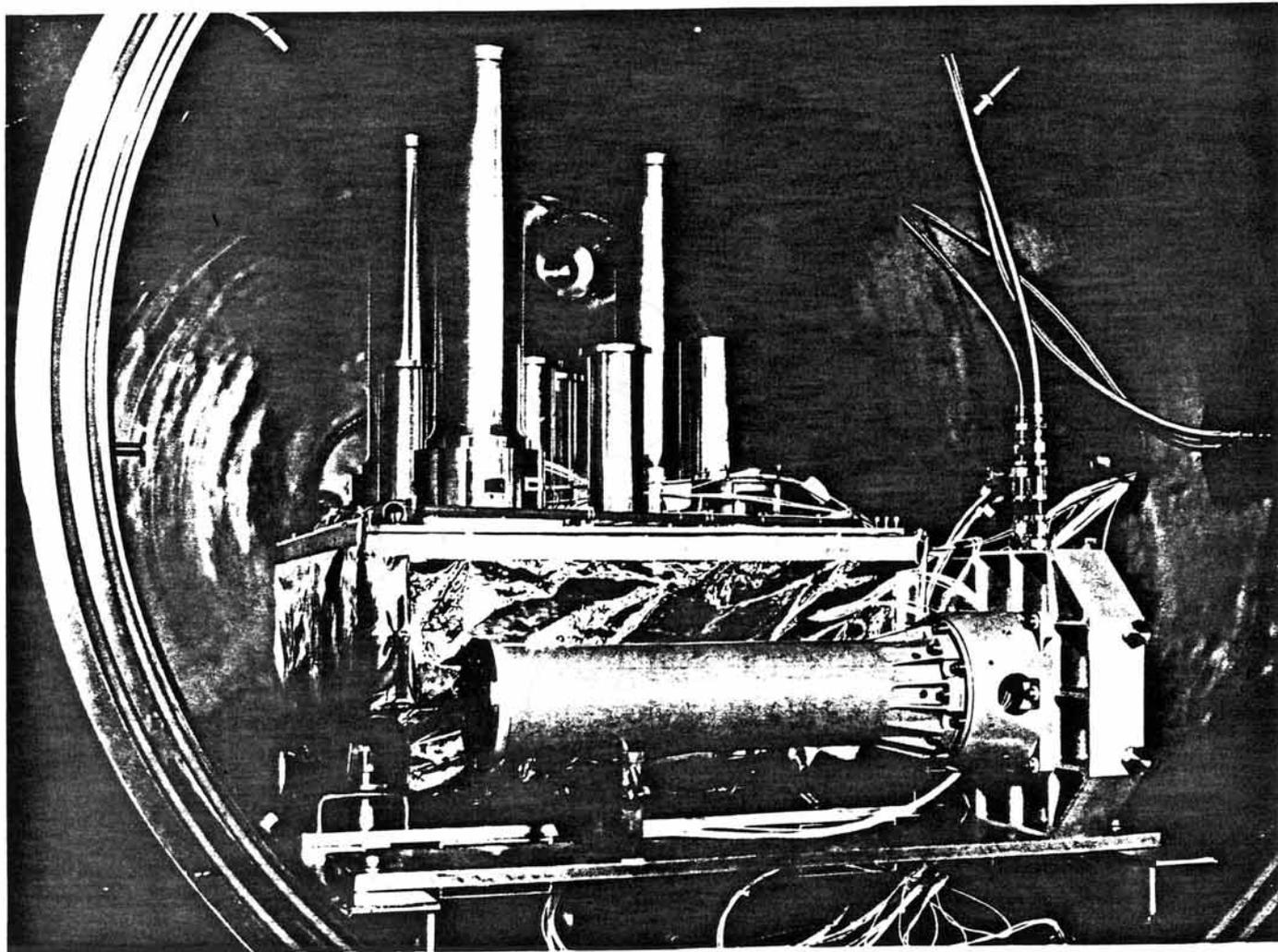
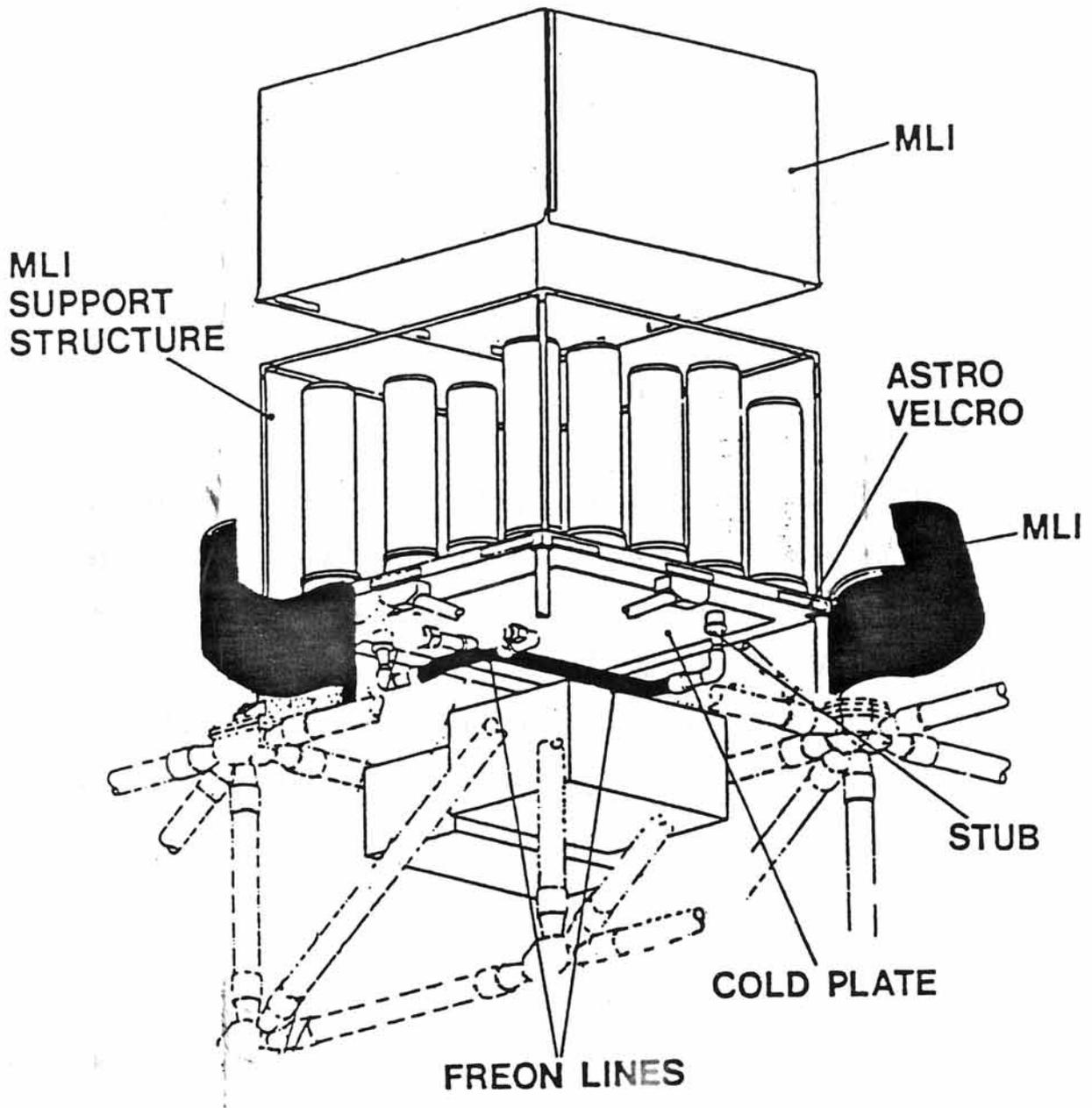


FIGURE 2: Disposition des fours de l'ensemble MFA sur EURECA-I



**FIGURE 3: Structure de support du MUSC**



**FIGURE 4: Configuration du MFA**

- le sous-système d'utilisation de la puissance
- les fours

Les douze expériences seront menées en série au cours de la mission, à cause de la puissance disponible.

## C FONCTIONS DU MUSC

Le MUSC (Microgravity User Support Centre) est le centre réservé aux expérimentateurs pour le suivi -dans une certaine mesure- en temps réel du processus expérimental. Dans ce centre, situé à la DFVLR (Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt), à Cologne, le scientifique en recevant les données comme la (les) température(s), la puissance consommée, peut voir si son expérience se déroule suivant le programme préétabli.

Les principales activités du MUSC sont:

### Programme de soutien au sol

Il s'agit d'effectuer des tests dans des installations au sol identiques à celles de vol (EM: Engineering Model), pour l'étude, le développement et la qualification des expériences vol. L'objectif est de vérifier en vraie grandeur une simulation en vol, à l'aide du modèle technique EM, et de définir les paramètres de vol.

### Programme de soutien pendant la mission

Le MUSC reçoit via l'ESOC (Centre d'Opérations de l'agence Spatiale Européenne) à Darmstadt les données relatives aux expériences et les met à la

disposition de l'expérimentateur. Ce dernier peut utiliser toute la logistique informatique et de traitement des données du centre.

#### Soutien après la mission

C'est au MUSC, dans les installations EM, que seront effectués les tests de référence 1g selon les besoins de l'expérimentateur et en tenant compte des conditions expérimentales des expériences vol. En ce qui concerne nos expériences référence MF095, elles seront réalisées dans le four multizone du laboratoire PRAME, qui possède les mêmes caractéristiques que les fours de vol.

### D INFORMATIONS SUR LA MISSION EURECA

C'est le 31 Juillet 1992, que la navette ATLANTIS a emporté à son bord la plate-forme orbitale EURECA-I. Après largage, ouverture des panneaux solaires, EURECA a atteint son orbite de travail ( $\approx 508$ km d'altitude) et les activations des différents instruments embarqués ont pu commencer à la mi-Août par les responsables techniques de la station de l'ESOC.

Suivant un calendrier préétabli, nos trois expériences ont été réalisées entre octobre et décembre 1992.



## **CHAPITRE II**

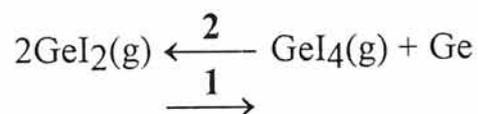
### **RAPPELS DES RESULTATS DE LA MISSION D1**



Les expériences réalisées lors de la mission Spacelab-D1 (octobre 1985) ont permis de modéliser le processus de croissance du germanium dans le système  $\text{GeI}_2/\text{GeI}_4$  par transport chimique. Le système considéré simple dans son ensemble (deux éléments actifs dans la phase gazeuse) a permis de mettre en évidence l'influence de la température et du facteur gravité sur les mécanismes et la cinétique de croissance (<1>, <2>, <3>).

## A RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le transport chimique de Ge par le tétraiodure de germanium est gouverné par l'équilibre hétérogène:



Les réactions 1 et 2 se produisent respectivement au niveau du germe et à la source.

Les expériences comparatives CN.GHF menées au sol, identiques en tout point à celles de vol WL.GHF, ont permis d'établir les courbes de flux massiques à la source en fonction de la masse de tétraiodure de germanium introduite.

La grande stabilité des flux lorsque la gravité est réduite confirme que, dans ce cas, le transport est purement diffusif.

A  $\bar{g} = 1$ , la variation sensiblement linéaire du flux en fonction de la pression ou de la quantité d'agent de transport introduite confirme que la croissance est dépendante de la cinétique de transfert au sein de la phase gazeuse (figure 5).

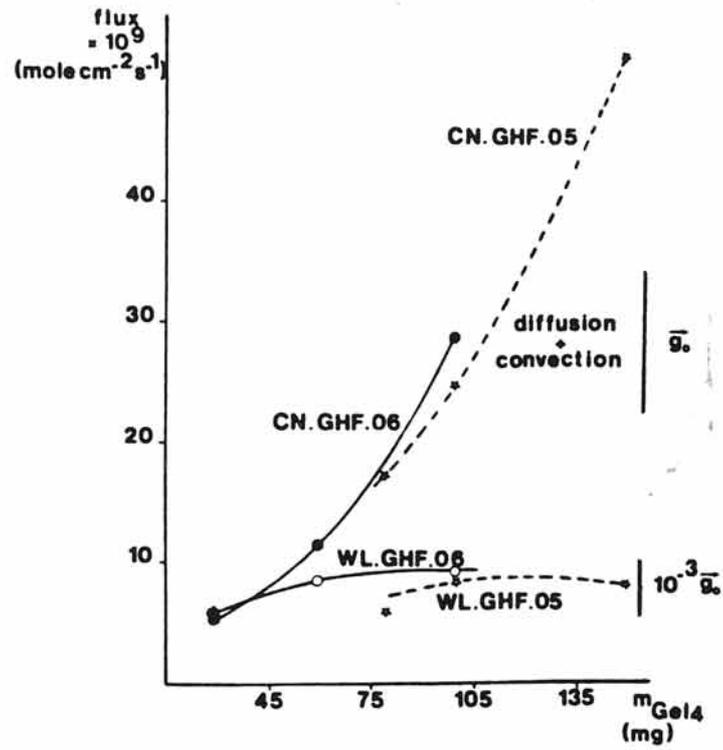


FIGURE 5: Flux expérimental à la source en fonction de  $m_{\text{GeI}_4}$

## B MODELISATION NUMERIQUE

### **a) modèle 1D**

Ce modèle nous a permis de déterminer la vitesse maximale du fluide correspondant à l'équilibre thermodynamique de l'équation en fonction de la masse de  $\text{GeI}_4$  introduit dans l'ampoule de croissance. Après comparaison de ces valeurs avec les vitesses expérimentales obtenues lors du vol, il ressort que plus la quantité d'agent de transport augmente, plus la valeur expérimentale se rapproche de la valeur théorique d'équilibre. Ceci provient du fait que la probabilité d'occupation d'un site de croissance à la surface du cristal est proportionnelle à la masse de  $\text{GeI}_4$ , et à sa pression partielle dans l'enceinte. Ainsi, plus la masse de  $\text{GeI}_4$  est grande, plus l'action limitative de la cinétique de surface diminue.

### **b) modèle 2D**

Les équations classiques de Navier-Stokes modélisent les mouvements hydrodynamiques. Elles sont résolues dans le cas d'un fluide incompressible, avec une variation temporelle d'une masse spécifique totale homogène.

Une étude paramétrique en fonction de la température du substrat et du niveau de gravité est effectuée et ceci avec les températures de la zone source et de la zone puits constantes.

*b-1. influence de la température du substrat*

Lorsque cette température diminue de 779K à 753K, il y a passage d'une évaporation (flux négatif) au niveau du substrat à un flux positif (figures 6 et 7). Notons qu'à 753K il y a formation d'un rouleau convectif thermique entre la source et le substrat.

*b-2. influence de la gravité*

Pour une température du substrat égale à 758K, on note une évaporation pour  $\bar{g} = 10^{-2} \bar{g}_0$  et deux zones de flux de signe opposé à  $\bar{g} = 1$ . Il est important de noter qu'avec 5K de différence au niveau du substrat, nous pouvons observer un flux négatif uniquement.

A  $\bar{g} = \bar{g}_0$ , le mouvement hydrodynamique est matérialisé par un rouleau de convection thermique.

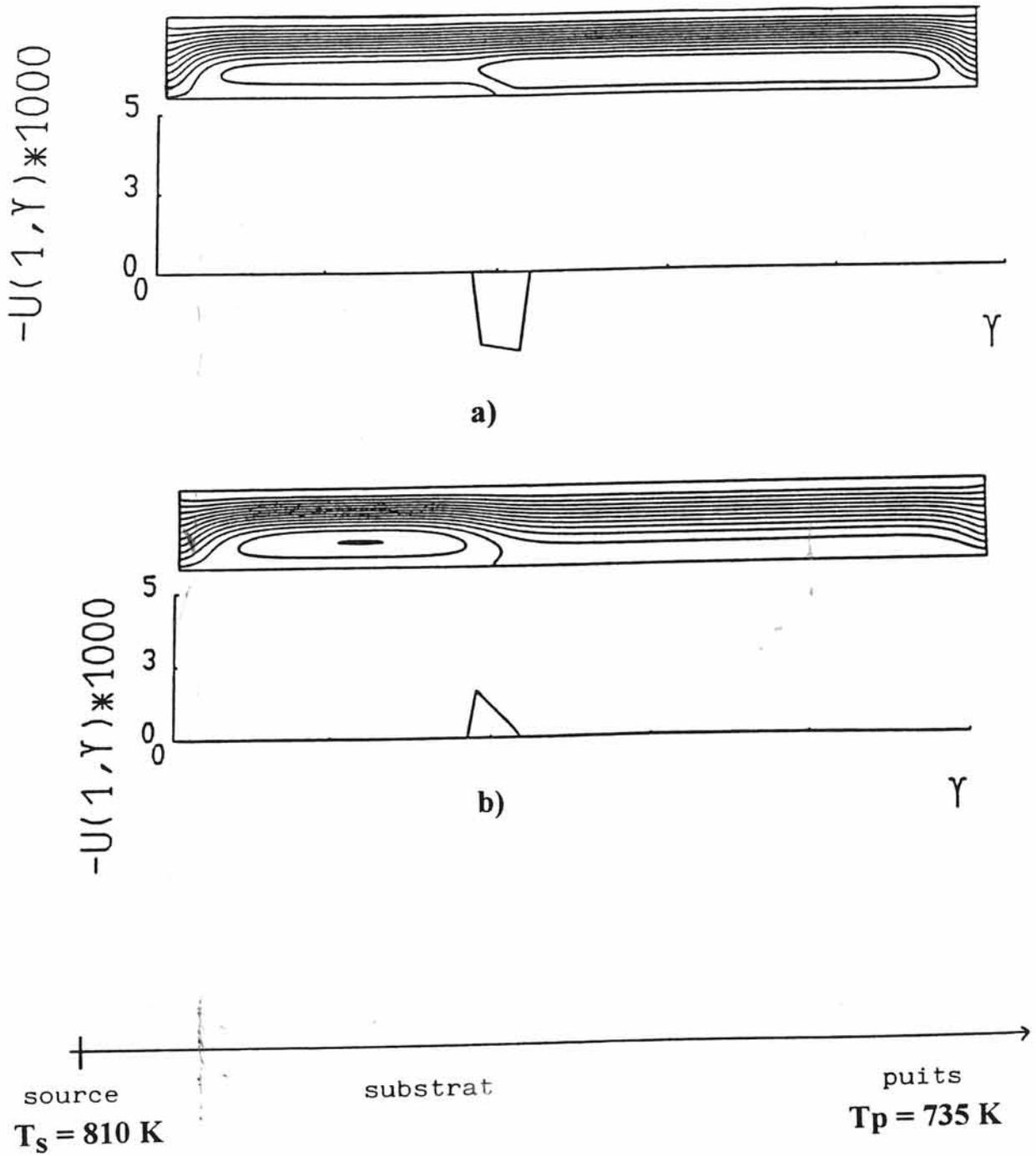
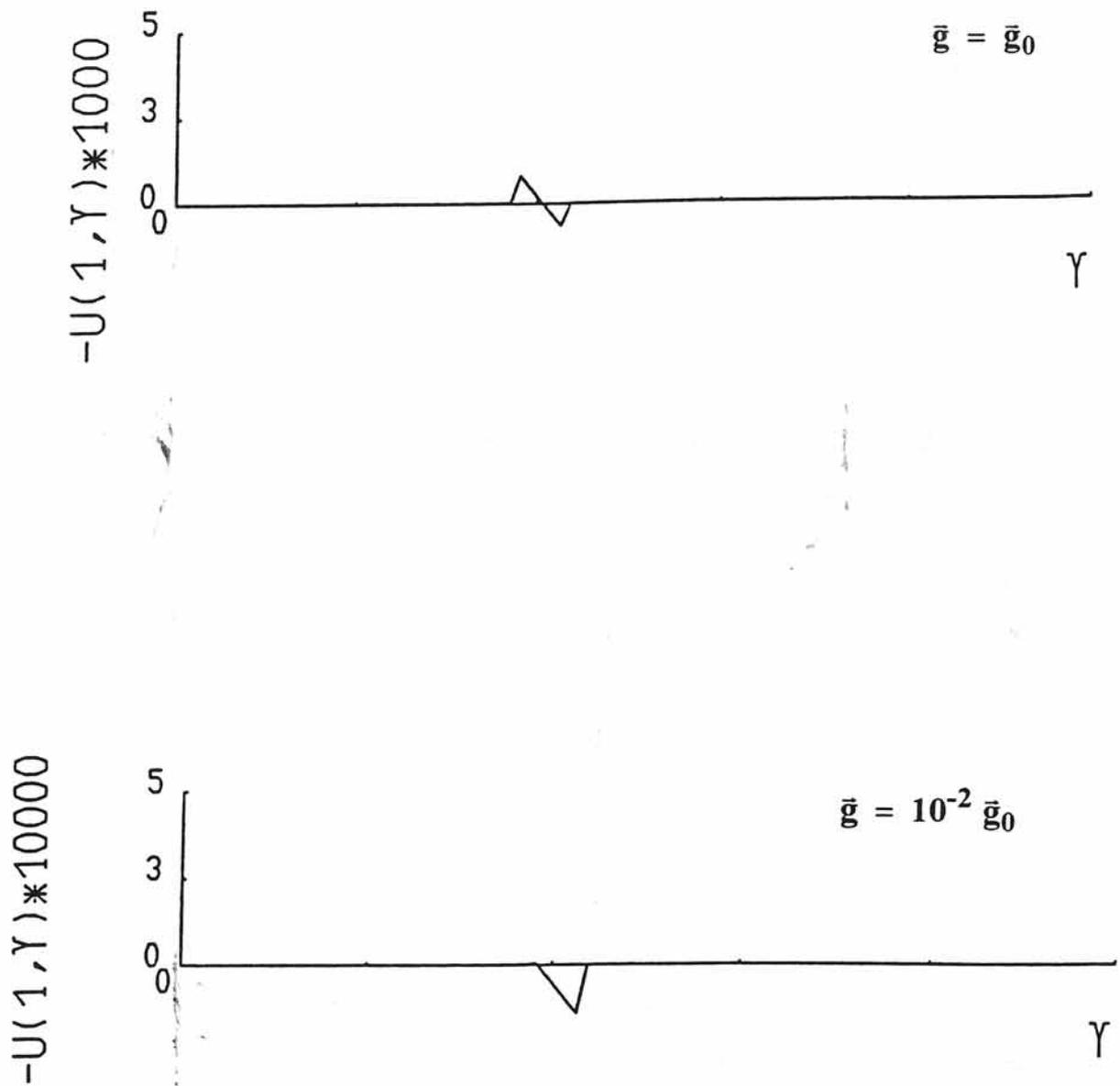


FIGURE 6: Influence de la température du substrat sur le signe du flux au niveau du substrat avec  $\bar{g} = 10^{-2} \bar{g}_0$ :

a)  $T_d = 779$  K; b)  $T_d = 753$  K



**FIGURE 7: Influence de la gravité sur le signe du flux au niveau du substrat avec  $T_d = 758$  K**

## C CONCLUSION

Les équations de Navier-Stokes ont été résolues parallèlement à celles de transport des espèces, avec des conditions aux limites de type mixte décrivant les transferts de masse au non-équilibre thermodynamique aux interfaces.

Ces conditions entraînent la présence d'une étape limitant cinétiquement l'adsorption de  $\text{GeI}_2$  à la surface.

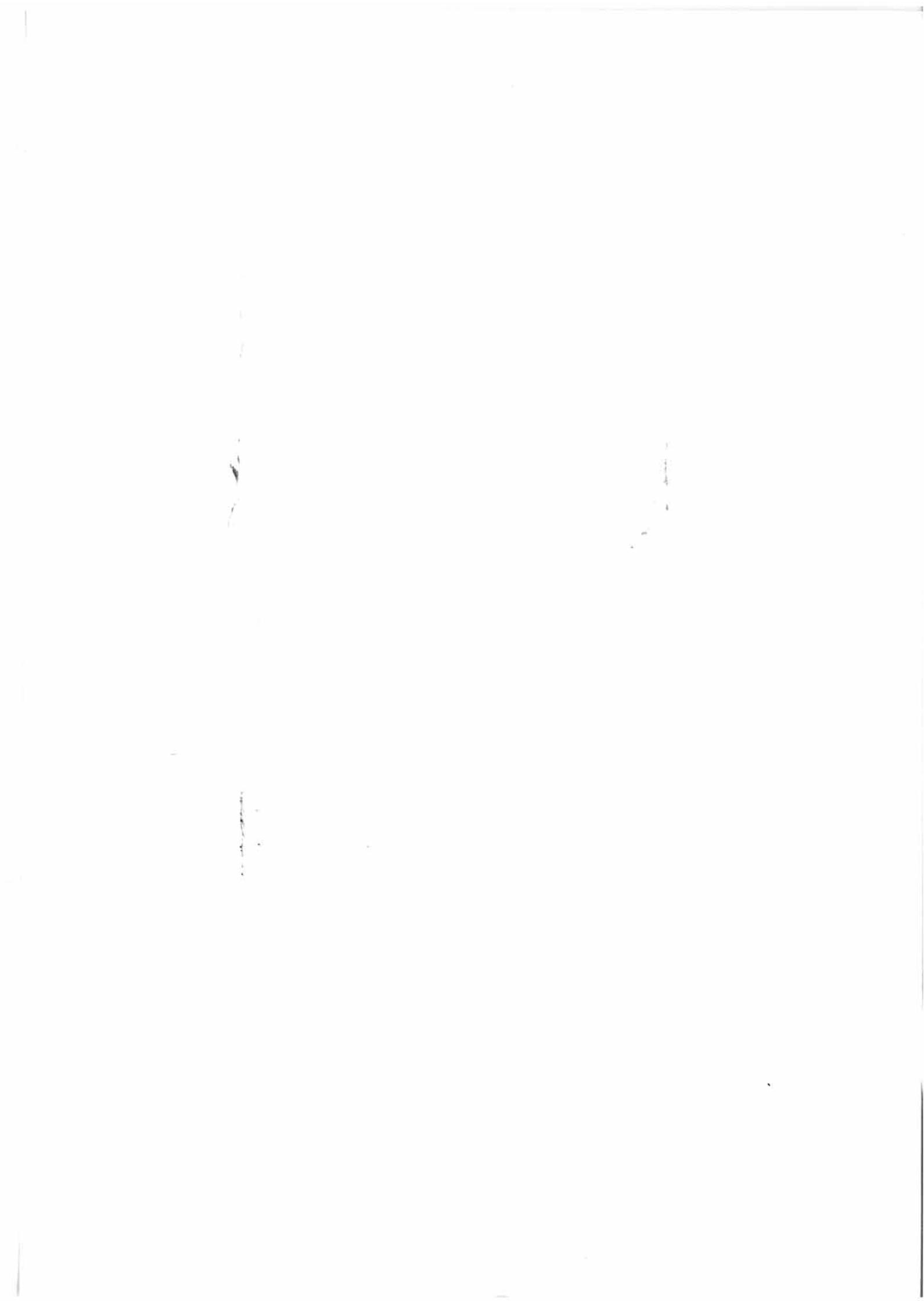
L'étude paramétrique a montré une grande sensibilité du flux interfacial sur le substrat (condensation ou évaporation) à la température du substrat et au niveau de gravité.

Alors que D1 s'inscrit dans le cadre d'un transport chimique avec deux éléments actifs dans la phase gazeuse, EURECA-I comprend deux expériences de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  en phase vapeur en présence de cinq composés actifs, mais sans réaction chimique. La méthode "trois zones" explicitée dans D1 devait être utilisée. Mais la conception du four multizone, intégré sur la station orbitale, ne nous a pas permis de conserver la configuration "trois zones" avec source-dépôt-puits. Ce point sera explicité ultérieurement.



**CHAPITRE III**

**PROGRAMME MICROGRAVITE**



## A TEST DE VERIFICATION

Cet essai, imposé par l'ESA, a pour but de s'assurer du bon déroulement d'une expérience en tout point semblable à l'expérience spatiale (températures, durée des paliers ou des segments de température); en particulier, vérifier les paramètres expérimentaux de gestion d'expérience (coefficient PID, position dans le temps des variations de température...) ainsi que le bon comportement de l'électronique. Ce test est réalisé au MUSC à Cologne sur l'installation sol adaptée, c'est-à-dire une plate-forme MFA modèle d'ingénierie, une électronique modèle d'ingénierie en tout point identique à l'électronique de vol, et un four multizone modèle d'ingénierie.

## B TEST DE VIBRATION

Ces essais sont effectués à INTESPACE sous la responsabilité du CNES. Le but de ces tests est de vérifier la bonne tenue mécanique des expériences par une simulation de décollage et de rentrée dans l'atmosphère de la station orbitale.

Les moyens utilisés sont une machine d'essai (vibrateurs électrodynamiques 67KN1 et 67KN2) et des outils de mesure (consoles d'analyse et de traitement du signal GR2 et GR3, station d'acquisition FOURIER).

Un plateau de 450×600×60mm constitue l'interface entre le vibrateur et le support de test sur lequel demeurent fixées les expériences, pendant toute la durée des essais. Les vibrations appliquées sont de type sinusoïdales bas niveau, sinusoïdales haut niveau ou aléatoires, et ce dans les trois directions X,Y et Z classiques. Des capteurs de mesure triaxiaux collés sur les expériences sont équipés de trois accéléromètres, permettant de visualiser la réponse à la contrainte des échantillons.

Dans tous les cas, les tests menés ont prouvé la résistance mécanique des cartouches MF951, MF952 et MF953.

## C EXIGENCES SPATIALES

Les modèles à délivrer par expérience sont:

- un modèle de vol (réf. **F.M.** -flight model)
- un modèle de rechange: ce dernier pourra être utilisé comme modèle pour le test de référence 1g (c'est-à-dire au sol) ( réf. **S.M.** - spare model)
- un modèle pour les tests de qualification (réf. **Q.M.** -qualification model)
- un modèle pour la vérification des paramètres de vol (PROM's) dans le four du MUSC
- un modèle pour les tests de vibration.

Ces cartouches MF95 1, MF95 2 et MF95 3 ont été conçues selon un calendrier fixé par l'ESA.

La livraison des cartouches de vol et de rechange s'est effectuée à KSC (Kennedy Space Center) en février 1992.

## D ADP

L'**Acceptance Data Package** est un document, fourni par l'expérimentateur, qui doit rendre compte en détail de l'historique complète des expériences de vol (certificat de conformité, certificat d'acceptation, schémas, fiches de masse, rapports sur les thermocouples, paramètres de vol...). Ce document a été approuvé par le chef de projet de la mission EURECA et le responsable de sécurité.

**CHAPITRE IV**  
**TERNAIRE  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$**



## A PROPRIETES DU MATERIAU

### **a) diagramme de phase**

Les composés PbTe et SnTe forment une solution solide dans toute la gamme de composition; les atomes de métal sont distribués de façon désordonnée dans le sous réseau.

Le diagramme de phase température-composition du système ternaire Pb-Sn-Te est représenté à la figure 8. Le solidus de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1+\delta}\text{Te}_{1-\delta}$  est simplifié à  $\delta=0$ , ce qui n'est vrai qu'à haute température. De plus, le plan du solidus devrait être légèrement incliné, car les points où la fusion est maximale apparaissent à des compositions non-stoechiométriques. Ces simplifications sont d'une grande importance pour la croissance et les propriétés du pseudo-binaire.

La figure 9 montre précisément que les lignes du solidus et du liquidus ne se confondent qu'aux points de fusion de PbTe et SnTe; la séparation est donc très petite.

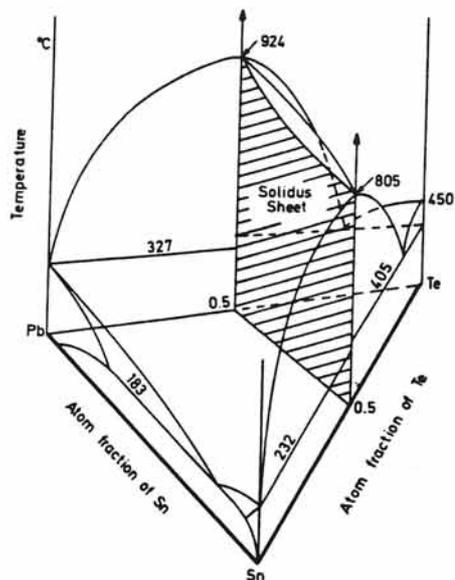
### **b) cristallographie**

PbTe, SnTe et  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  cristallisent dans le système cubique faces centrées groupe  $Fm\bar{3}m$  type NaCl. Le paramètre de maille du ternaire varie quasiliéairement avec la composition selon la loi de Vegard :

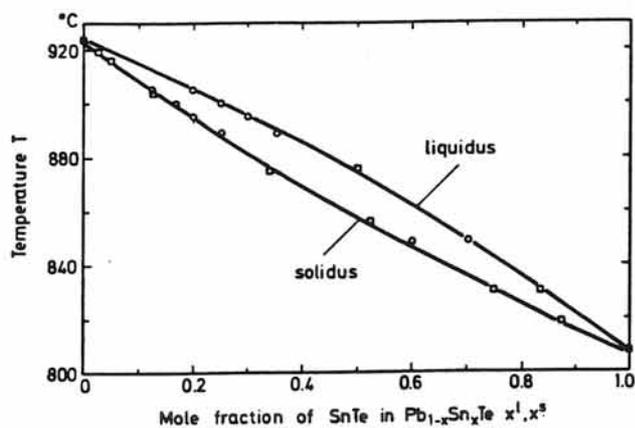
$$a_x = a_0 + 0,133 (1-x) \quad (\text{en Angström})$$

$$(a_0 = -1,7 \cdot 10^{-23} p + 6,327)$$

avec  $a_0=6,327\text{Å}$  paramètre de SnTe extrapolé à concentrations en porteurs nulle.



**FIGURE 8 : Diagramme de phase température-composition du système ternaire PbSnTe**



**FIGURE 9 : Diagramme de phase T-x du pseudo-binaire  $Pb_{1-x}Sn_xTe$**

J.W.WAGNER et al. <5> ont déterminé les paramètres de maille de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  de monocristaux bruts de croissance obtenus par tirage Czochralski et sur des monocristaux recuits. Ces derniers présentent un paramètre de maille plus faible et ceci, d'après WAGNER est dû à la présence d'un excès de tellure.

Les paramètres des cristaux recuits se situent sur une courbe légèrement en dessous de la loi de Vegard. L'explication de ce phénomène, pour R.F.BREBRICK <6>, est due dans le cas de  $SnTe$  à la présence d'un excès de tellure ou de façon équivalente à un déficit en étain qui ferait diminuer la valeur du paramètre  $a_0$ . En effet, l'excès de tellure engendre la présence de lacunes de cation, donnant une augmentation de la concentration en porteurs. La chute de  $a_0$  est de l'ordre de  $0,0007\text{\AA}$  par  $10^{20}$  atomes porteurs/cm<sup>3</sup>.

### c) propriétés électriques et structure de bande

De nombreux travaux ont été effectués depuis 1964 sur l'étude de la variation des caractéristiques électriques <7>, <8>, <9> et celle des gaps optique et thermique.

En 1968, H.J.ALBANY et M.OCIO <7> supposent l'existence de deux bandes de valence dans  $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te$ , après apparition d'un maximum dans la variation du coefficient de Hall  $R_{300K}/R_{100K}$  en fonction de la concentration des trous. Ceci a été confirmé par la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration en porteurs qui présente un minimum. De plus, les mesures de mobilité de Hall montrent que  $\mu_H$  varie comme  $p^{-1}$ : les bandes ne sont pas paraboliques.

En 1966, R.N.TAUBER et I.B.CADOFF <10> ont proposé un modèle de bande pour  $PbTe$  pour expliquer le comportement du gap optique en fonction de la variation de la température (figure 10). Ce modèle est basé sur une structure de

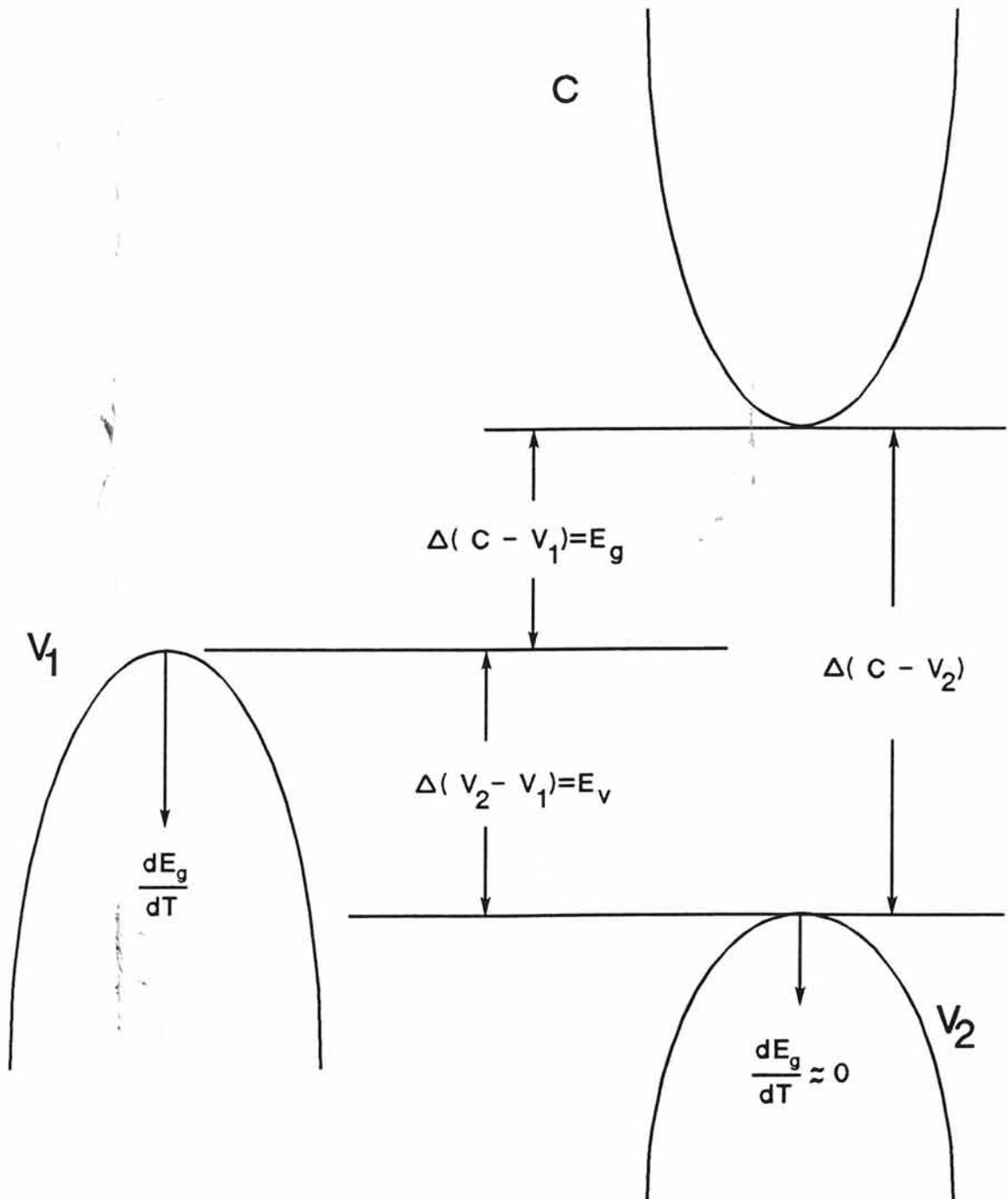


FIGURE 10: Structure de bande proposée à 0K pour  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  riche en PbTe

deux bandes de valence et une bande de conduction. Dès 1967, ils montrent que ce modèle s'applique parfaitement aux deux alliages riches en plomb:  $Pb_{0,93}Sn_{0,07}Te$  et  $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$ .  $V_1$  recouvre la bande de conduction  $C$  alors que  $V_2$  est séparée de  $C$  par une énergie définie. Lorsque la température augmente,  $V_1$  s'éloigne de  $C$  à la vitesse de  $dE_g/dt$ : avec  $E_g$  la largeur de la bande interdite et  $V_2$  ne bouge pas. Au dessus de 400K, seule l'énergie entre  $V_2$  et  $BC$  intervient.

D'après H.J.ALBANY et al <7>, la séparation énergétique entre les deux bandes de valence  $V_1$  et  $V_2$  devrait augmenter avec le pourcentage d'étain. Ainsi, pour une certaine composition, l'écart  $E_g$  entre  $V_1$  s'annule. Il y a alors échange des bandes de conduction et de valence  $C$  et  $V_1$ , entraînant une augmentation de  $E_g$  après croisement. Un tel modèle explique la variation du gap avec la composition : à 3K (température de l'hélium),  $E_g$  diminue de 0,19eV pour  $PbTe$  à 0eV pour  $Pb_{0,68}Sn_{0,32}Te$ , tandis que  $E_g$  augmente de 0,16eV pour  $PbTe$  à 0,35eV pour  $x=0,32$ .

La figure 11 montre la variation du gap optique avec la composition sur tout le domaine de stabilité.

#### **d) applications technologiques**

Le système  $PbTe-SnTe$  présente une inversion de bandes de valence et de conduction pour une composition intermédiaire. Cette particularité de structure de bande permet l'obtention de semiconducteurs avec une largeur de bande interdite arbitrairement petite (y compris nulle) en choisissant la teneur en étain.

L'alliage  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  est un matériau de choix pour la détection infrarouge et la thermoélectricité.

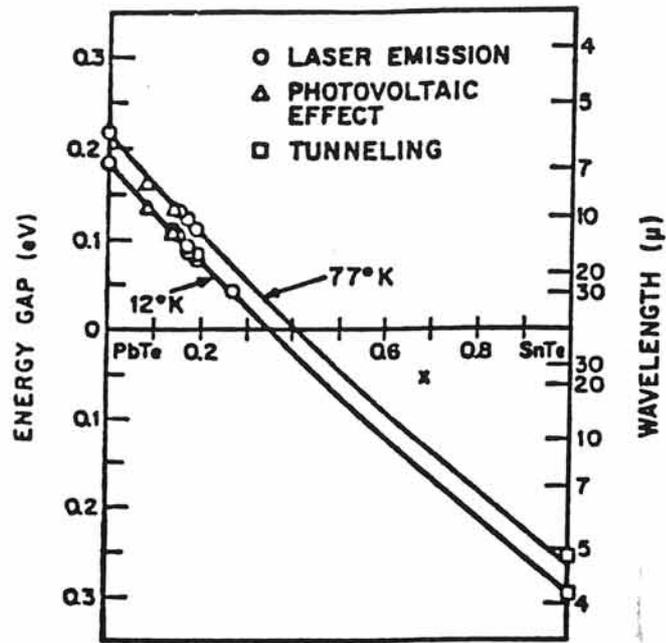


FIGURE 11 : Variation de l'énergie de la bande interdite avec la composition

### *d-1. lasers à diodes*

L'utilisation de chalcogénures de plomb et d'étain pour la fabrication de lasers à diodes semiconductrices présente deux avantages majeurs: la possibilité de choisir la longueur d'onde d'émission en sélectionnant la composition et celle de la moduler sur un certain domaine en modifiant la température ou en appliquant un champ magnétique ou une pression hydrostatique.

Des lasers à jonction p-n ont été mis au point pour diverses compositions. Les jonctions sont créées en modifiant la stoechiométrie d'une couche superficielle par diffusion sous recuit en atmosphère contrôlée, déficitaire en métal ou en tellure selon le type du cristal.

Plusieurs lasers ont été réalisés avec succès pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 28 microns ( $0,04\text{eV}$  ou  $357\text{cm}^{-1}$ ) à 12K avec  $x=0,27$ .

### *d-2. les détecteurs photovoltaïques*

La caractéristique d'un détecteur est sa longueur d'onde de coupure  $\lambda_{\text{CO}} = \frac{hc}{E_G}$ , c'est-à-dire sa plus haute limite de détection. Etant donné que la courbe de détectivité en fonction de la longueur d'onde a la forme d'une dent de scie, il est judicieux de choisir une composition telle que la longueur d'onde de coupure soit proche du maximum.

Un exemple de structure typique est donné à la figure 12. La radiation infrarouge est absorbée par la surface et les porteurs photogénérés diffusent à travers la jonction, préparée de manière similaire à celle des lasers.

La réponse spectrale de ces détecteurs dépend beaucoup de l'état de la surface et de la profondeur de la jonction. En effet, l'efficacité du dispositif, définie comme étant le nombre de porteurs atteignant la jonction par photon

incident, est très affectée par les recombinaisons de surface. On a alors recours à un décapage chimique, plus un revêtement "antireflet" qui limite les pertes des photons par réflexion.

La réponse spectrale de  $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$  (figure 13) se rapproche de celle du détecteur idéal. Avec des alliages à teneur en étain plus élevée, des longueurs d'onde de coupure de  $20\mu$  à 77K et  $30\mu$  à 12K ont pu être atteintes.

### *d-3. les détecteurs photoconducteurs*

La photoconductivité nécessite une faible concentration en porteurs et seuls les alliages à forte teneur en plomb ( $x < 0,2$ ) ont été étudiés et utilisés <11>.

Les compositions  $x=0,17$  et  $x=0,20$  sont d'un intérêt particulier pour la détection. En effet, l'alliage  $x=0,17$  présente un pic de photoconduction à 77K très proche de  $10,6\mu$  -la longueur d'onde du laser  $\text{CO}_2$ - tandis que pour  $x=0,20$ , le pic se situe à  $14\mu$ , correspondant à la limite supérieure de la fenêtre atmosphérique 8-14 $\mu\text{m}$ .

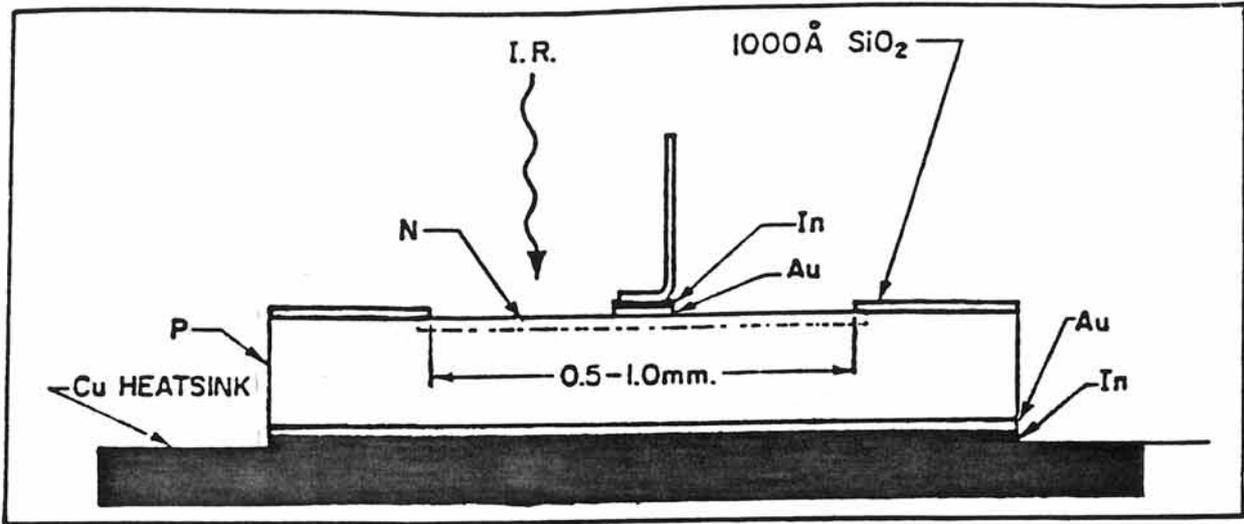


FIGURE 12 : Structure d'une diode photovoltaïque

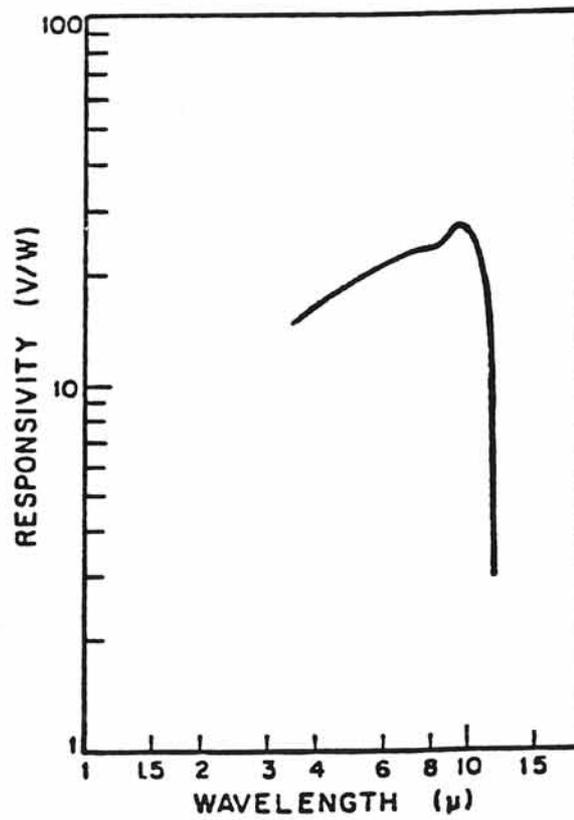


FIGURE 13 : Réponse d'une diode  $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$  à 77K

## B CROISSANCE $Pb_{1-x}Sn_xTe$

De nombreuses méthodes de croissance ont été utilisées pour obtenir le matériau le mieux adapté à l'application envisagée. Nous distinguerons celles effectuées à partir d'une phase liquide et à partir d'une phase vapeur.

### **a) travaux antérieurs**

#### *a-1. Bridgman*

La méthode consiste à déplacer, dans un gradient de température parfaitement contrôlé, un creuset contenant le matériau à l'état liquide. Elle a été appliquée à la croissance de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  par CALAWA et al. <12>. En dépit d'un coefficient de ségrégation  $x_{sol}/x_{liq}$  différent de l'unité (0,66 pour  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ ), il a obtenu des cristaux d'une bonne homogénéité, non dépourvus d'inclusions et de joints de grains.

Nous ne nous attarderons pas sur cette méthode de croissance. Toutefois, il est intéressant de regarder les résultats obtenus sur la croissance de  $PbSnTe$  dans un environnement de microgravité. K.KINOSHITA et T.YAMADA <13> ont étudié les conditions de croissance en régime diffusif de  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ . La force motrice de la convection à  $\bar{g} = 1$  est la différence entre la masse volumique du solide (bas du creuset) et celle du liquide (haut du creuset). Lorsque le niveau de gravité diminue, cette différence est réduite et le cristal croît dans un environnement essentiellement diffusif. Pour éliminer la convection thermique, qui est à l'origine des inhomogénéités et des défauts cristallins, ils montrent que le niveau de gravité doit être de l'ordre de  $10^{-5}\bar{g}$ .

*a-2. vapeur*

Les techniques de croissance en phase vapeur se divisent en deux classes de base :

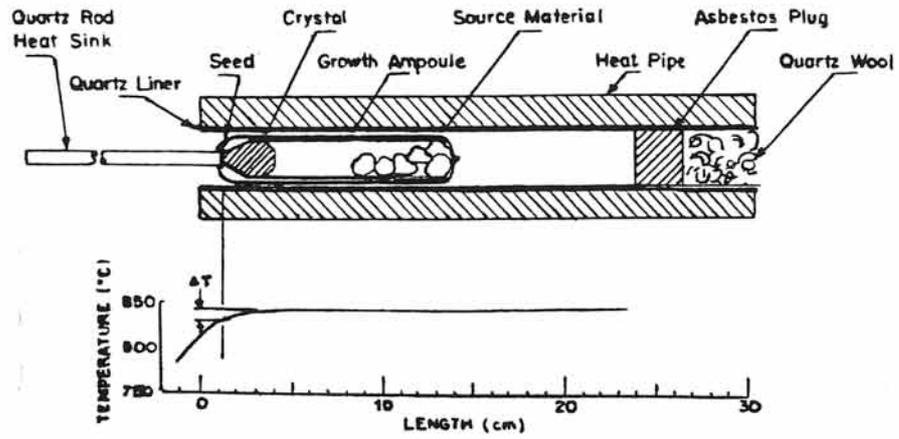
- transport chimique
- évaporation ou sublimation.

Pour chacune d'entre elles, il est envisageable de travailler en tube fermé ou en tube ouvert.

Comme les composés IV-VI, comme PbS, PbTe, SnTe, PbSnTe ... ont une sublimation stoechiométrique; il est plus approprié d'utiliser la technique d'évaporation, plutôt que celle d'un transport chimique. Avec cette dernière méthode, nous observons des inclusions de l'agent de transport (le plus souvent l'iode) dans le cristal.

Un travail antérieur sur la croissance en phase vapeur des IV-VI a été effectué par A.C.PRIOR en 1961 <14> pour PbSe puis par BUTLER et HARMAN pour  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  et Se en 1971 <15>. Plus récemment en 1974, KASAI et al. <16> ont appliqué cette technique de croissance par sublimation pour la préparation de monocristaux de  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  et  $(PbSe)_{1-x}(SnTe)_x$  en utilisant un four horizontal trois zones. Des monocristaux de taille 0,5 à 1 cm<sup>3</sup> ont été obtenus. Une corrélation a été proposée entre la morphologie des cristaux après croissance et le degré de déviation par rapport à la stoechiométrie des matériaux sources.

BRADFORD et WENTWORTH <17> ont utilisé un germe orienté pour leur croissance en phase vapeur dans un domaine de température avoisinant 850°C (figure 14). Après 3 à 4 semaines, ils ont obtenus des monocristaux de 20mm de diamètre, constituées de plusieurs grains.



**FIGURE 14 : Détails du montage expérimental pour la croissance en phase vapeur de PbSnTe**

## b) croissance expérimentale des cristaux

### *b-1. préparation de l'alliage initial*

Les lingots "source" utilisés pour nos expériences de croissance sont obtenus par fusion vers 950°C, suivie d'une trempe à 750°C et d'un recuit à cette même température pendant un mois d'un mélange Plomb-Etain-Tellure, pesés en quantité stoechiométrique pour la composition  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ .

Les matériaux élémentaires ont une pureté supérieure ou égale à 6N.

L'étain ne nécessite aucun nettoyage particulier avant utilisation.

Le tellure est décapé par un mélange 0,5HCl;0,5H<sub>2</sub>O, rincé à l'eau distillée et séché.

Le plomb est nettoyé à l'acide nitrique dilué, trempé dans de l'eau oxygénée et rincé à l'eau distillée. Cette opération est la plus délicate à cause de la grande réactivité du plomb avec l'oxygène de l'air.

100g de ce mélange sont introduits dans l'enceinte en silice, préalablement décapée par un mélange HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, rincée, séchée et traitée thermiquement. L'ensemble est soumis à un débit d'hydrogène, à 200°C, pendant douze heures pour désorber l'oxygène résiduel, puis placé sous un vide dynamique de 10<sup>-6</sup> mbars et scellé. Le recuit de cinq semaines permet d'obtenir un matériau homogène en composition.

Le four utilisé pour la préparation du polycristal initial est vertical et présente le profil de la figure 15.

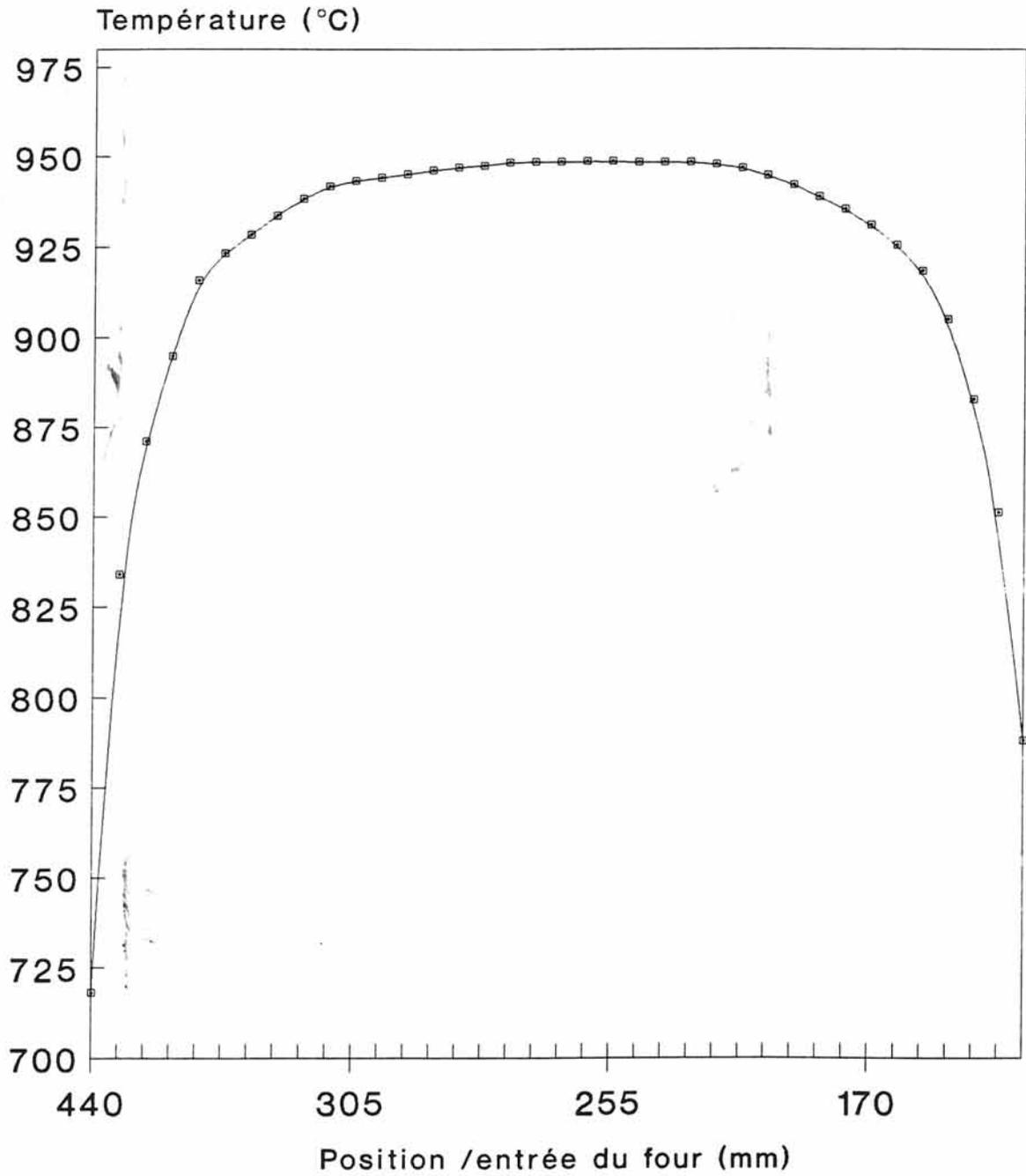
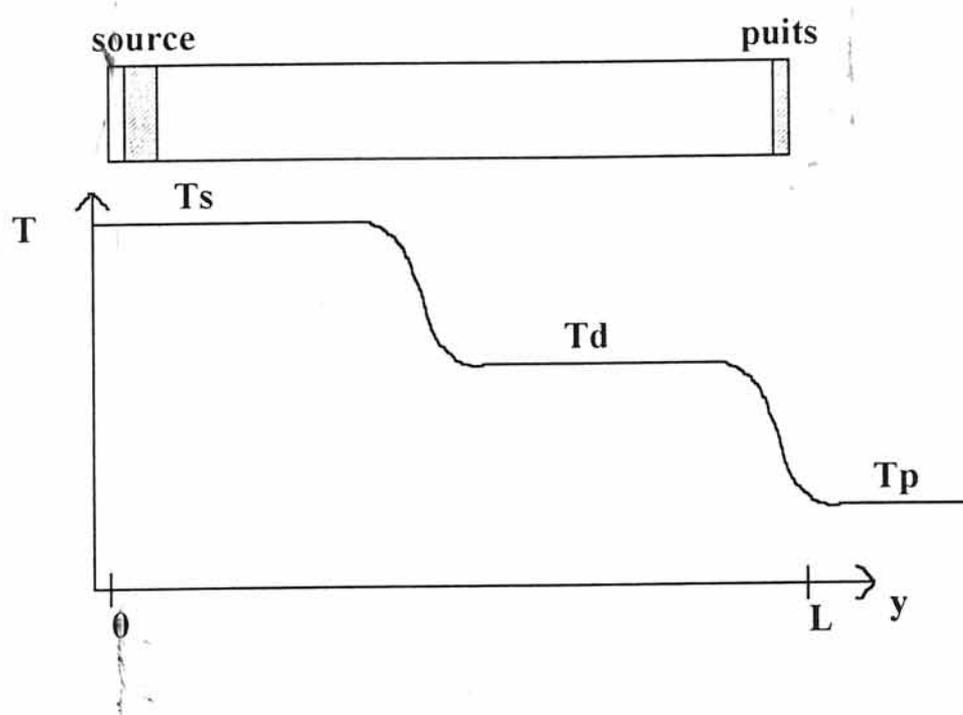


FIGURE 15: Profil thermique du four de synthèse ( $T=950^{\circ}\text{C}$ )

*b-2. configuration 3 zones*

**b-2-1. Description:**

Les travaux de R.CADORET et al. <18> ont orienté nos recherches vers la méthode "3 zones" du flux forcé, permettant de découpler les paramètres hydrodynamiques des paramètres thermiques:



La différence de température entre la zone source ( $T_s$ ) et la zone puits ( $T_p$ ) impose et régule le flux forcé de matière au sein de l'ampoule. La différence de température entre la zone source et la zone de croissance ( $T_d$ ) permet de contrôler le paramètre sursaturation ( $1 + \gamma$ ).

Les travaux antérieurs de C.SALDUCCI-BOURDA <19>, réalisés dans un four multizone développé au laboratoire et équivalent au four de vol, ont permis d'optimiser les températures des zones source et de croissance avec  $4^\circ\text{C} < T_s - T_d < 10^\circ\text{C}$ . De plus, afin d'obtenir un cristal aux faces planes, et de forme cubique, la relation entre  $T_d$ ,  $T_p$  et  $T_s$  doit être :  $T_d - T_p < T_s - T_d$ .

A une composition donnée du ternaire  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  correspond un profil de température optimal. Pour  $x=0,20$ , nous avons  $T_S=828^\circ C$ ,  $T_D=819^\circ C$  et  $T_P=811^\circ C$ . Ces conditions bien définies nécessitent la parfaite connaissance de la thermique du four utilisé. En effet, un écart de quelques degrés entre le profil théorique et le profil réel de température peut empêcher toute croissance de cristaux.

### **b-2-2. Four multizone:**

En relation avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), JC.LAUNAY <20> a élaboré, en 1982, un prototype du four "trois zones" à caloducs au sodium. L'étude thermique de ce four <19> a montré l'efficacité des caloducs pour l'obtention des zones isothermes et a facilité la définition d'un nouveau four "le multizone" MFA. Celui-ci répond pleinement aux exigences spatiales: faible encombrement, consommation minimale de puissance, poids et sécurité (photographie 16).

Le four est constitué de trois zones chauffantes indépendantes et isothermes. Chacune de ces zones comprend neuf caloducs au sodium (type "CRAYON") intégrés dans un bloc diffuseur en nickel. Un tube central supporte les trois blocs diffuseurs (figure 17). L'isolation thermique est assurée par du super isolant. Un vide dynamique de  $10^{-6}$  mbars de l'ensemble du four permet d'une part d'améliorer l'isolation thermique et d'autre part d'avoir le même profil de température pour des températures de consigne équivalentes entre l'espace et le sol.

Différents tests thermiques ont été effectués afin d'optimiser le profil de croissance : des thermocouples étalonnés introduits dans l'épaisseur du tube en quartz (à différents endroits dans le four) permettent de mesurer avec une grande précision la température tout au long de l'ampoule de croissance.

Pour des raisons de sécurité, l'ampoule de croissance (en quartz) est introduite dans un container en acier inoxydable appelé communément **cartouche**

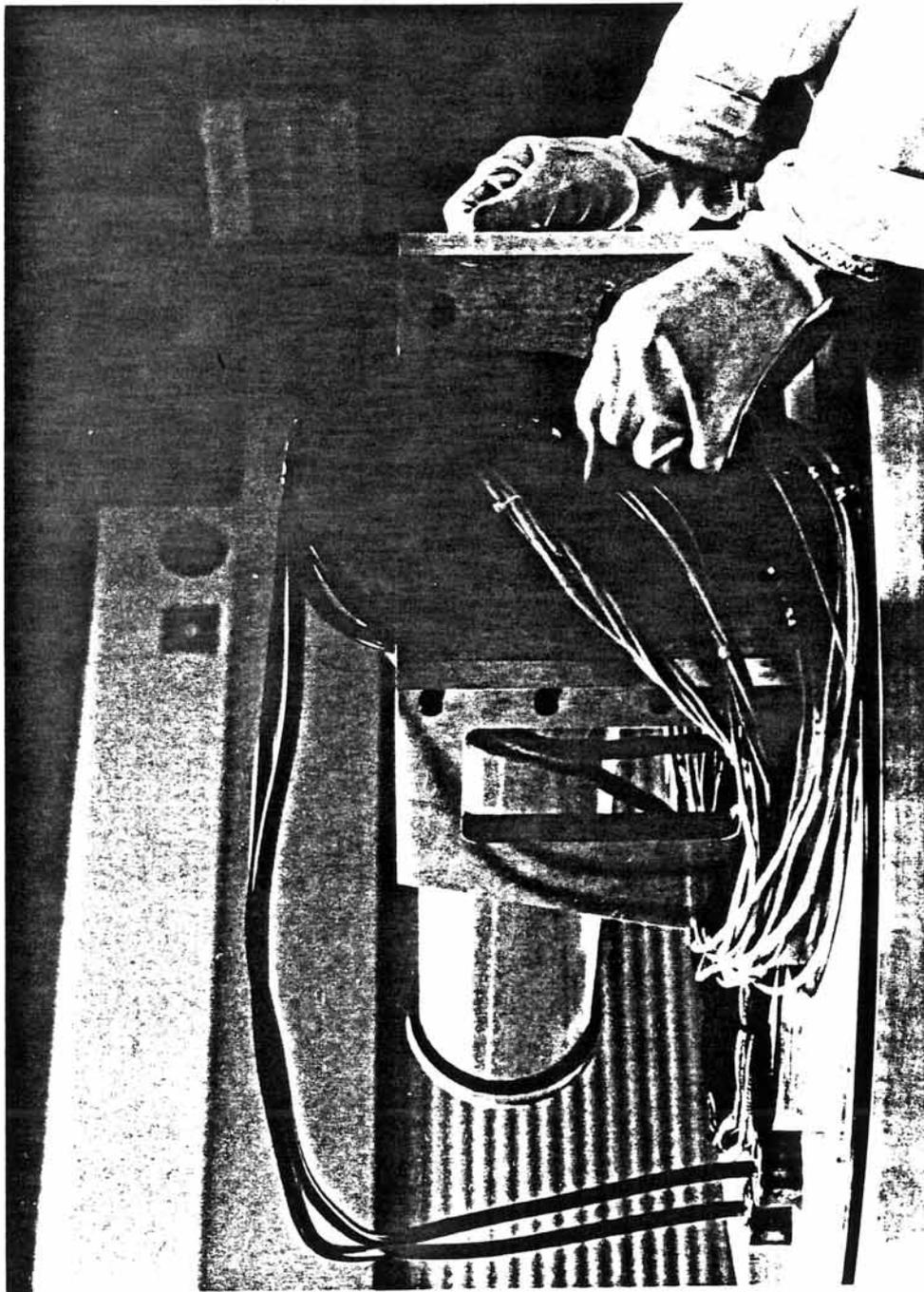
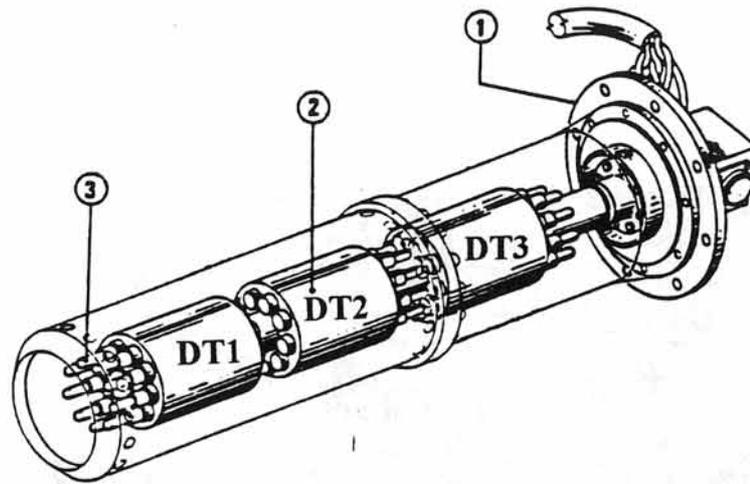


FIGURE 16 : Four multizone en configuration horizontale



1 - puits de chaleur

2 - blocs diffuseurs

3 - caloducs

**FIGURE 17 : Schéma du four**

(photographie 18). Les thermocouples de contrôle sont câblés sur la tête de la cartouche.

### *a) Test thermique A*

Ce test a été réalisé avec la cartouche en contact avec le fond du four. Les différents profils réalisés dans cette configuration (figure 19) montrent :

- \* l'existence d'une zone isotherme au niveau de la zone 2, mais la température de cette zone est toujours supérieure à la température de consigne. Cette zone est chauffée par conduction à partir de la zone la plus chaude (zone 1), et empêche d'avoir une différence de température contrôlée et supérieure à  $5^{\circ}\text{C}$  entre  $T_S$  et  $T_D$ .

- \* l'absence de zone isotherme au niveau de la zone 1, due d'une part à une perte thermique importante par conduction le long de la cartouche qui se trouve à son extrémité en contact avec le fond du four.

- \* l'existence d'une petite zone isotherme au niveau de la zone 3 due à l'absence de contact entre la cartouche et le bloc diffuseur correspondant. En effet, la cartouche n'est en contact avec le tube central qu'au niveau du fond du four et du puits de chaleur. D'autre part, une variation de la température de cette zone ( $T_S$ ) influence aussi celle de la zone de dépôt ( $T_D$ ): si  $T_p$  augmente, la température  $T_D$  augmente également.

### *b) Test thermique B*

Pour améliorer la configuration thermique au niveau de la zone source, nous avons ajouté de la laine isolante entre l'extrémité de l'ampoule et le fond de la cartouche. Cette modification a entraîné une chute moins importante de la température, mais sans pour cela obtenir une zone isotherme.



FIGURE 18 : Cartouche du four multizone

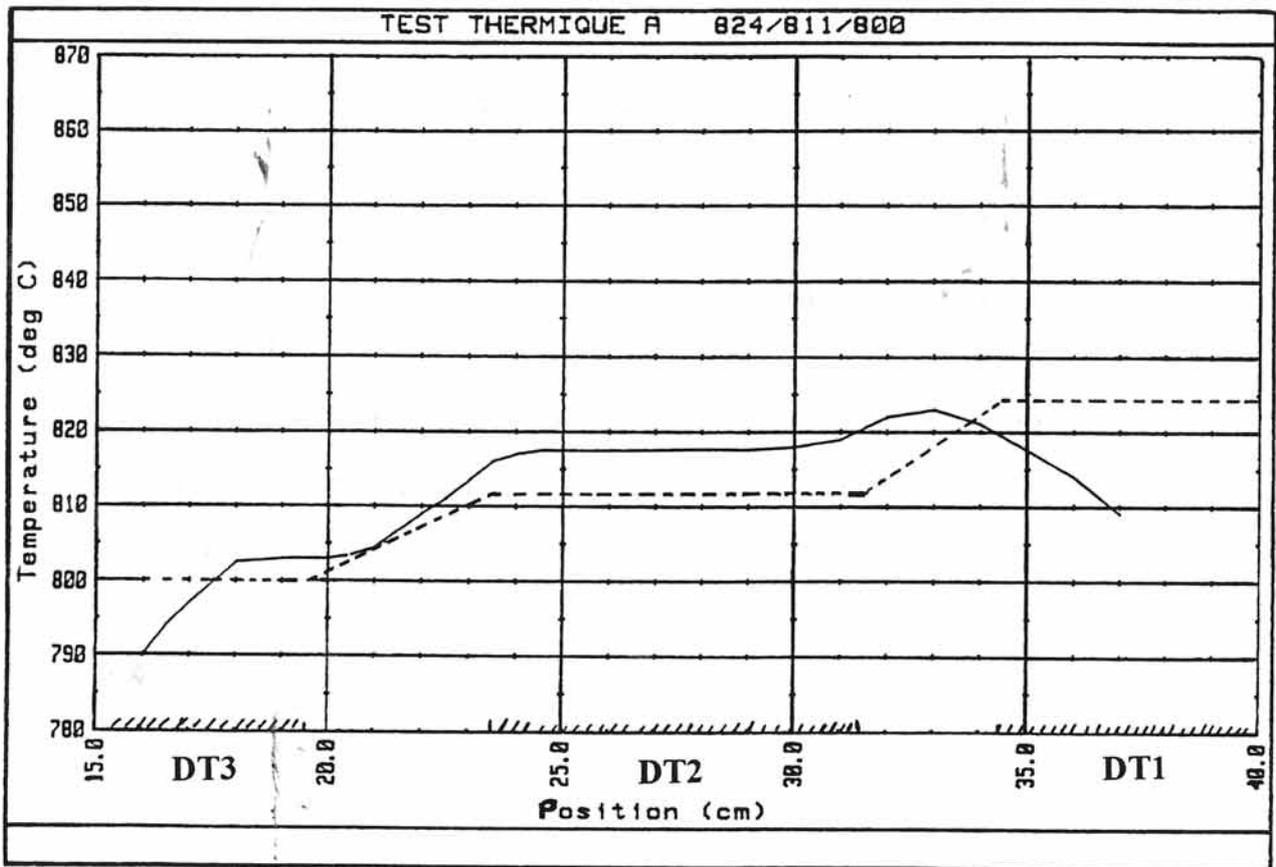


FIGURE 19 : Test thermique A

### *c) Test thermique C*

Toujours dans le but d'obtenir une zone isotherme au niveau de la zone source, nous avons modifié le positionnement de la cartouche. En découplant mécaniquement la cartouche du fond du four, nous obtenons cette fois une zone isotherme au niveau de la zone source (figure 20). Cependant, la surchauffe au niveau de la zone 2 empêche toujours toute croissance cristalline.

En résumé, pour une différence  $T_s - T_d$  acceptable pour une croissance, nous devons faire baisser considérablement la valeur de  $T_p$ ; dans ce cas, la relation  $T_d - T_p < T_s - T_d$  n'est plus vérifiée.

### *d) Test thermique D*

En réalisant ce test sans la cartouche métallique, nous obtenons un profil similaire aux précédents (figure 21). Ceci indique que les transferts de chaleur n'ont pas seulement lieu uniquement par conduction au niveau de la cartouche, mais aussi par la structure même du four. Celui-ci est trop isolé radialement. Ainsi le four ne correspond plus aux objectifs scientifiques fixés.

### *e) Puissances relevées dans le four*

Le tableau 1 indique les écarts de température entre la consigne et les valeurs réelles au niveau de l'expérience, et les puissances consommées dans les 3 blocs chauffants. Nous constatons que la zone de dépôt trop chaude n'est plus contrôlée; la puissance fournie par le module de régulation de puissance est nulle.

### *f) Solution pour la réalisation d'une croissance en mode "3 zones"*

Ne pouvant plus modifier les fours "modèle de vol", nous avons tenté

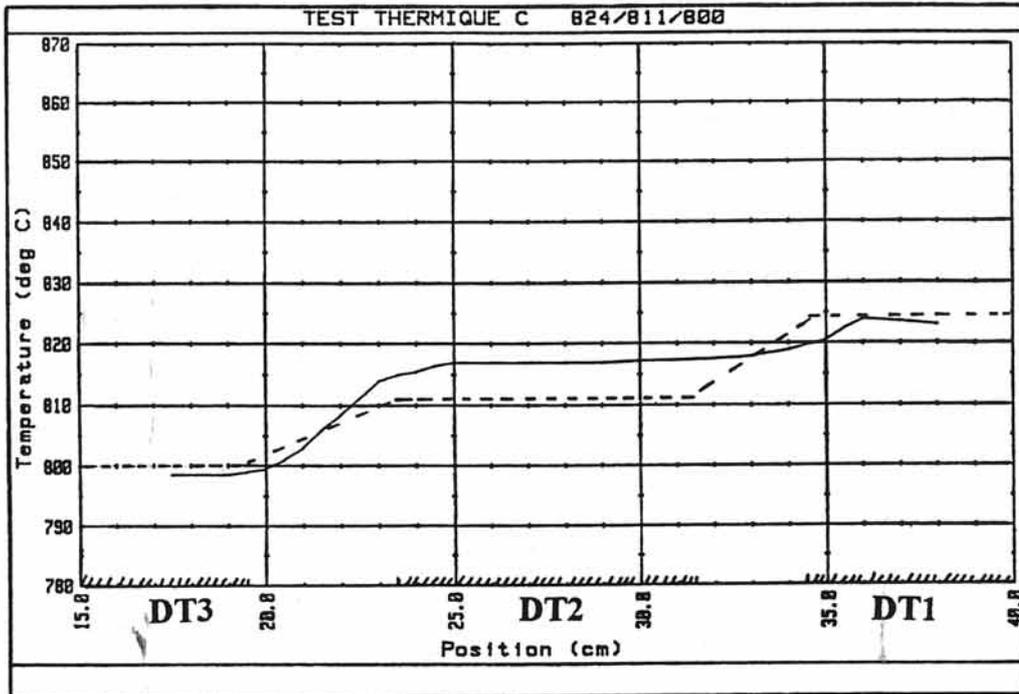


FIGURE 20 : Test thermique C

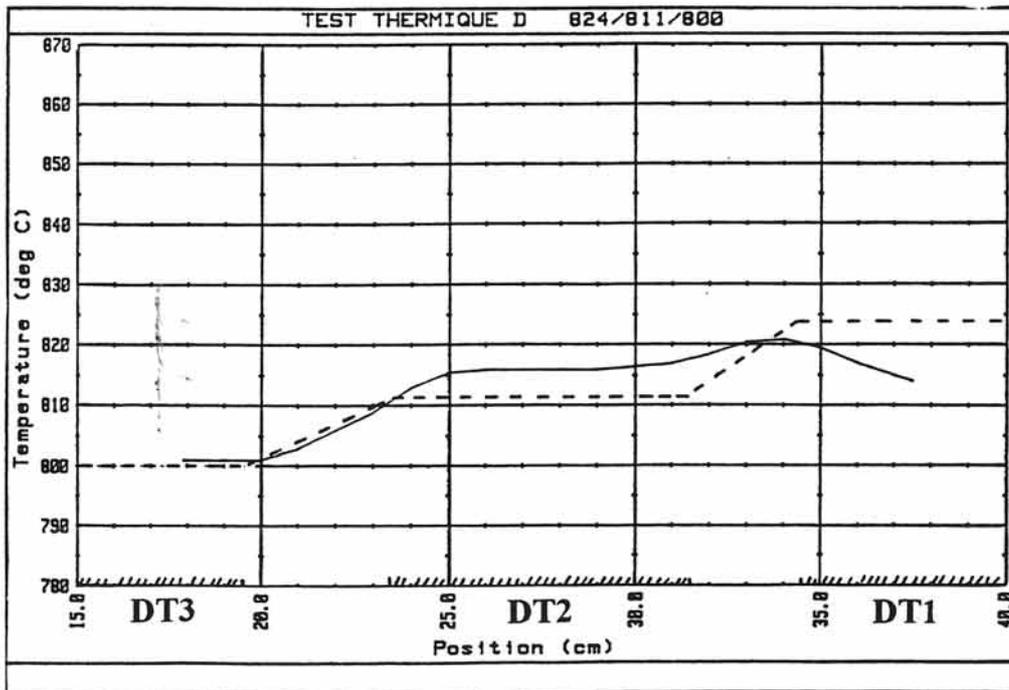


FIGURE 21 : Test thermique sans la cartouche métallique

Température H1 (°C)		Puissance H1	Température H2 (°C)		Puissance H2	Température H3 (°C)		Puissance H3
consigne	expérimentale		consigne	expérimentale		consigne	expérimentale	
830	833	72%	810	824	0%	805	810	52,8%
830	834	71%	815	827	0%	810	815	54%
828	833	70%	819	826	0-5%	805	810	52,6%
828	833	70%	819	827	0-4%	812	818	55%
825	830	66%	805	823	0%	803	810	50,3%
824	828	55%	811	820	0%	800	806	50%
822	826	53%	815	824	0-5%	810	815	54%

**TABLEAU 1 : Puissances consommées dans les blocs chauffants**

d'apporter des modifications au niveau de la cartouche expérimentale, tout en respectant les conditions de sécurité et, pour des raisons calendaires, faciles à mettre en oeuvre sans qu'il y ait à modifier les interfaces électriques et mécaniques de la station orbitale EURECA-I.

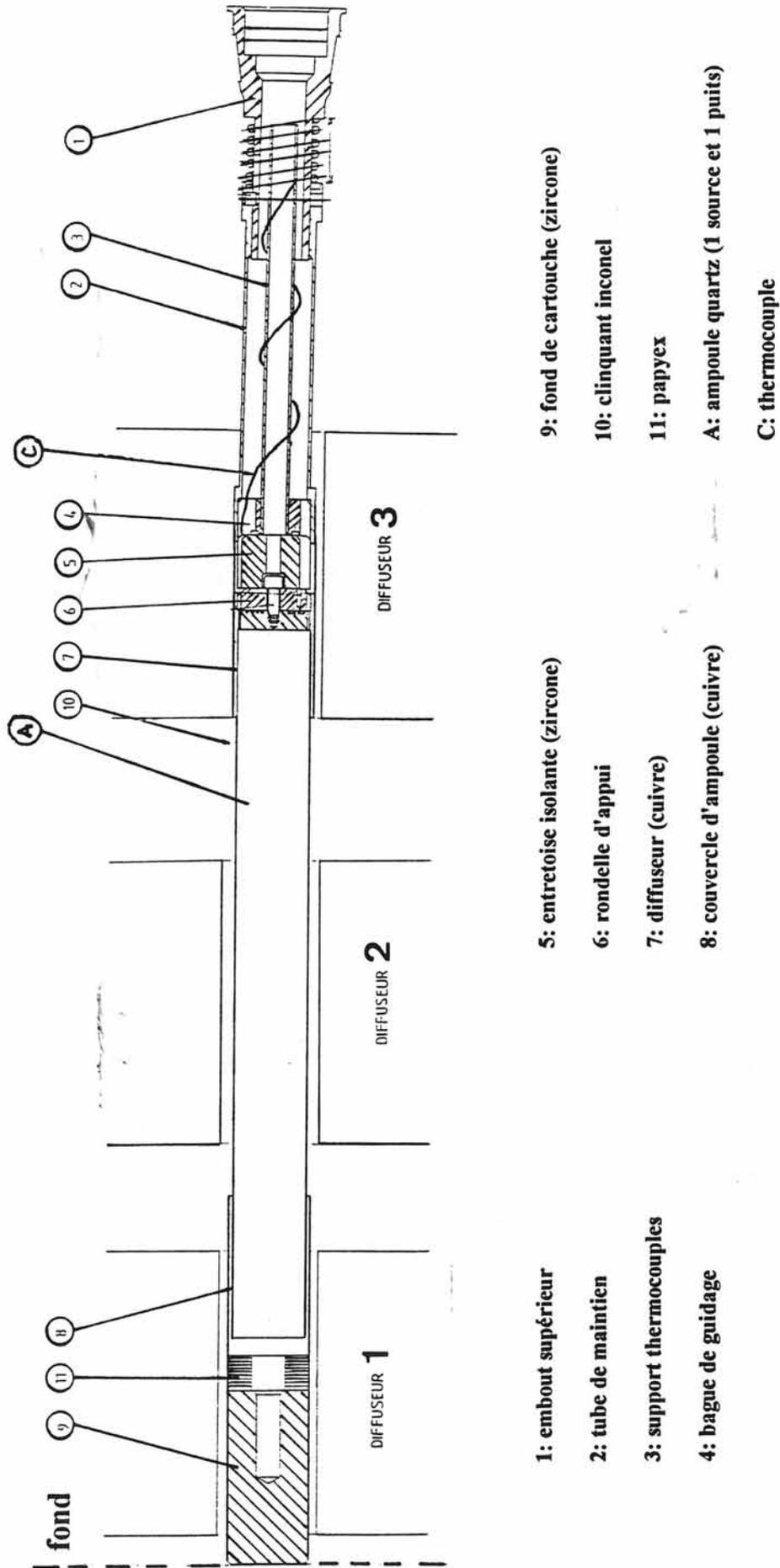
Pour cela nous avons supprimé la cartouche et monté directement l'ampoule de quartz dans le four en augmentant le couplage thermique au niveau du bloc diffuseur 1 (anneau de carbone) et en introduisant entre l'extrémité chaude de l'ampoule et le fond du four un barreau d'oxyde de zirconium.

Pour respecter la condition  $T_d - T_p < T_s - T_d$ , nous avons intégré au niveau de l'extrémité froide de l'ampoule ( $T_p$ ) un élément chauffant branché en parallèle avec l'élément chauffant du bloc diffuseur 3. Une résistance variable en série permet d'ajuster la puissance fournie au chauffant supplémentaire (figure 22). Cet élément vient assurer deux fonctions :

- atténuer l'effet de pompage du puits de chaleur. La température  $T_p$  de l'expérience est contrôlée par cet élément chauffant et non plus par le bloc diffuseur 3.

- permettre d'abaisser la température du bloc diffuseur 3 tout en maintenant ponctuellement une température satisfaisante pour la croissance au niveau de l'ampoule. Cet abaissement de la température au niveau de DT3 faisant diminuer celle de DT2 permet d'obtenir le profil idéal de température au niveau de l'ampoule de croissance.

Les tests thermiques réalisés dans cette configuration ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir une différence de température de 10 à 15°C entre DT1 et DT2 tout en contrôlant ce dernier. Cependant même si en apparence la condition  $T_d - T_p < T_s - T_d$  était respectée, nous ne pouvions éviter un dépôt important dans la zone située en avant de  $T_p$ . Cela est lié à la présence d'un creux thermique entre  $T_d$  et  $T_p$ .



**FIGURE 22: Schéma de la configuration "trois zones" modifiée sans cartouche, en présence d'un élément chauffant**

A partir de cette constatation, nous avons inversé le profil: la zone chaude (source) est désormais au niveau de DT3 (avec toujours l'élément chauffant supplémentaire) et le puits au niveau de DT1. Le profil thermique obtenu (figure 23) montre que dans ce cas le creux thermique entre DT3 et DT2 a disparu.

Des expériences réalisées dans cette configuration dite "inverse" ont permis d'optimiser les conditions de croissance, telles que valeur de la résistance du bifilaire, et de celle placée en série avec l'élément DT3 ; température des blocs DT1, DT2, DT3.

Les essais de croissance ont donné des résultats prometteurs. Cependant, nous avons dû abandonner cette configuration pour des raisons de fiabilité, même si ce modèle sans cartouche a subi les tests de vibration et les tests de sécurité avec succès. Ainsi, l'expérience de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  en mode "trois zones" a été abandonnée. Le programme EURECA ne pourra pas apporter sa contribution à la validation du modèle développé par les résultats expérimentaux de D1.

### *b-3. configuration 2 zones*

Du fait du comportement thermique du four, nous avons étudié la thermique du four et la croissance de  $PbSnTe$  dans une configuration dite "2 zones".

Dans cette configuration, les zones 1 et 2 sont portées à la même température  $T_s$ . Le matériau source est placé dans l'ampoule de quartz au niveau de la zone 1. Dans cette configuration, il apparaît une longue zone isotherme et une zone gradient courte.

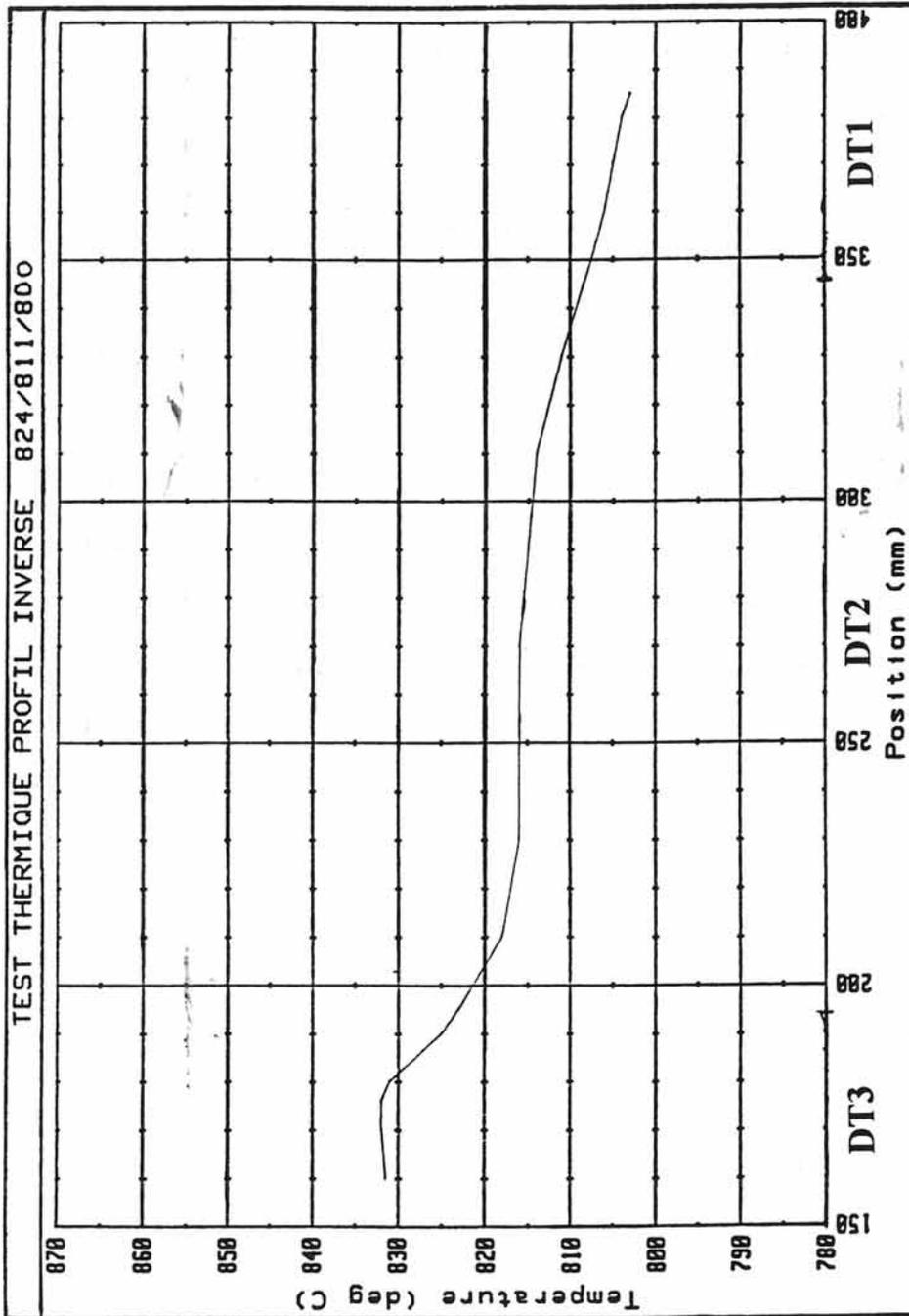
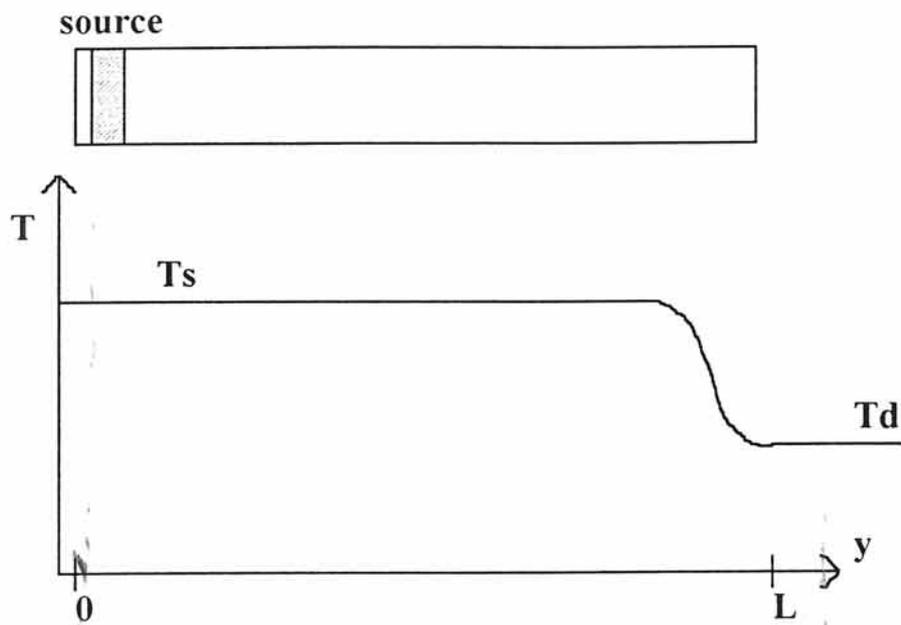


FIGURE 23 : Profil thermique dans la configuration "inverse"



Les profils de cette configuration (figure 24) montrent qu'il est effectivement possible d'obtenir un gradient thermique d'une dizaine de degrés entre les zones 2 et 3 et d'avoir une zone isotherme au niveau de 1 et 2.

Nous avons utilisé ce mode de croissance pour deux conceptions différentes de l'ampoule de PbSnTe (figure 25):

#### MF095 1

L'extrémité froide de l'ampoule de croissance est à bout conique et ne contient aucun germe. Ce cône permet de faciliter la croissance suivant un axe cristallographique.

#### MF095 2

Pour cette expérience, un germe orienté (001) de même composition que le matériau source est fixé à l'extrémité froide.

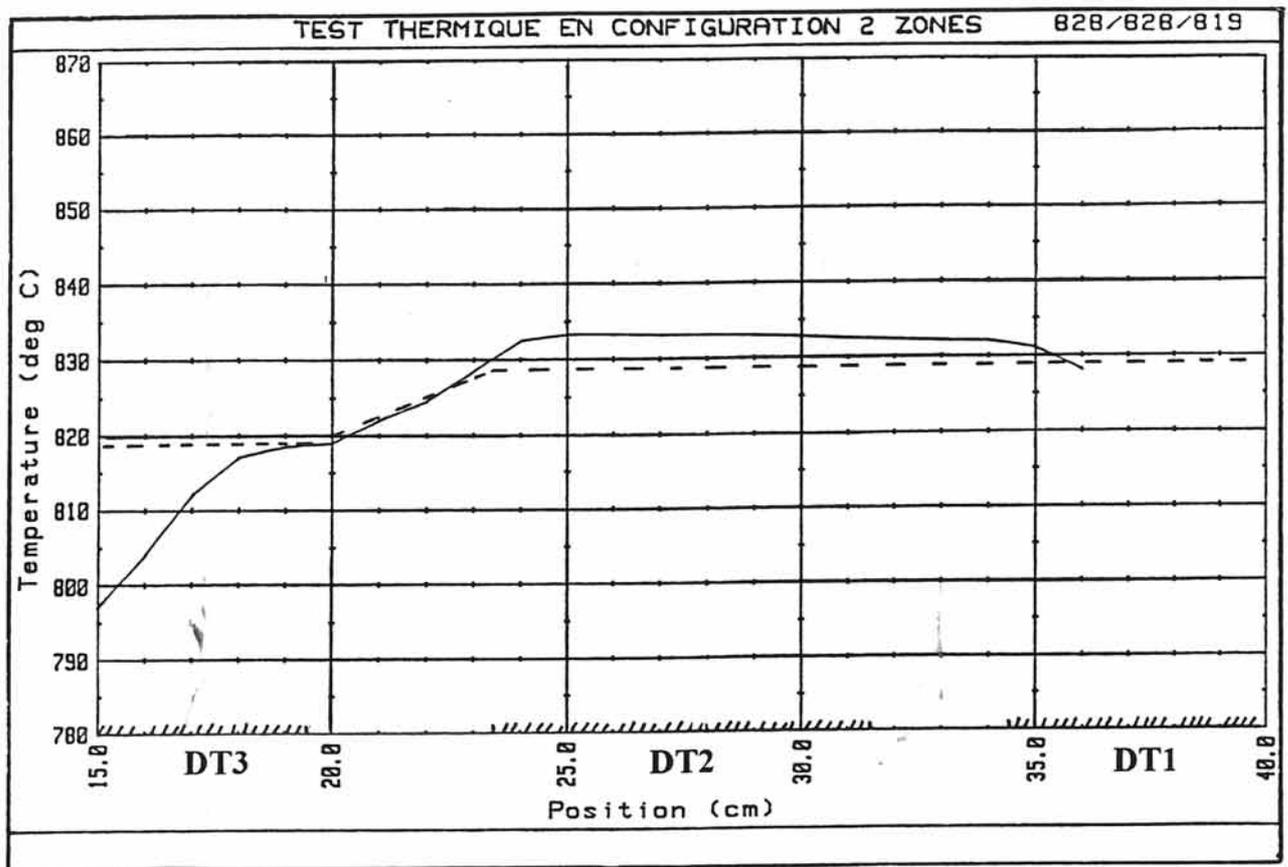
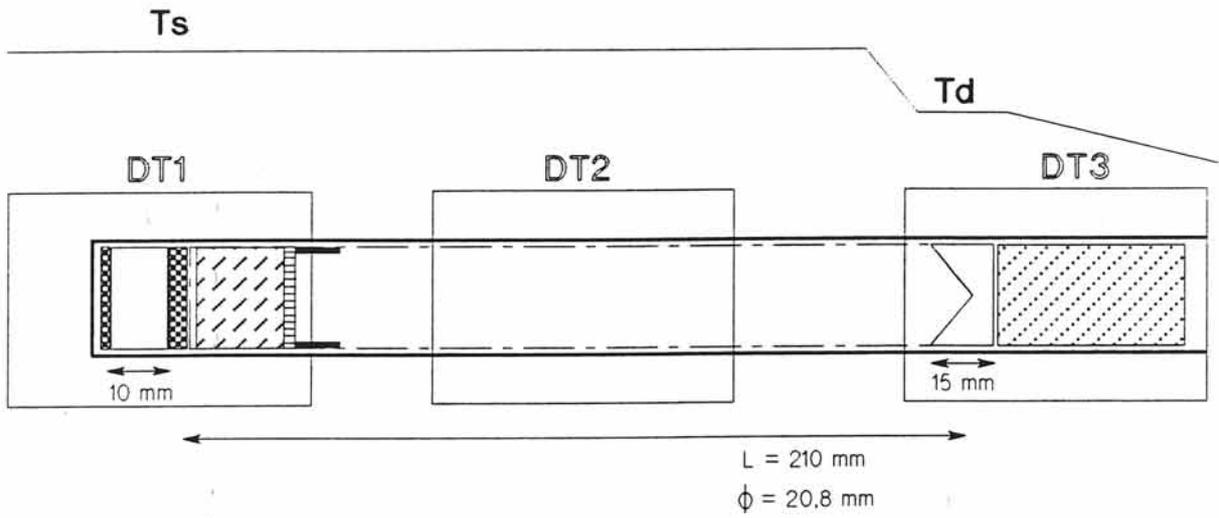
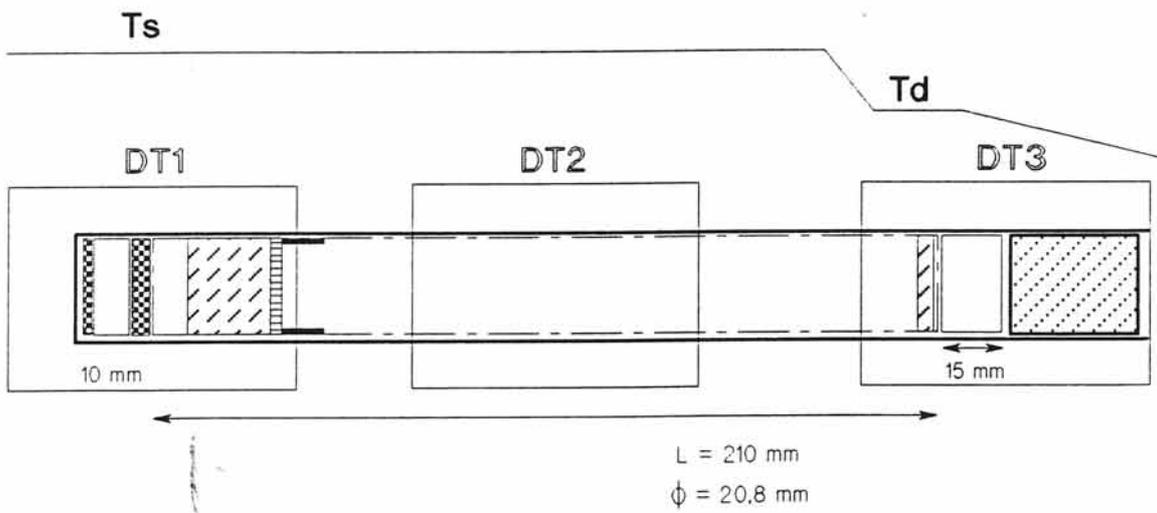


FIGURE 24 : Profil thermique en configuration "deux zones"

57  
MF095 1



MF095 2



- cartouche
- ▣ papyex
- - - ampoule
- zircon
- ▨ source - germe PbSnTe
- ▧ grille
- anneau
- ▤ laine de quartz

FIGURE 25: CONFIGURATION DEUX ZONES

### **c) paramètres de vol**

Les paramètres de vol ont été déterminés et affinés par des tests thermiques de vérification au MUSC (Microgravity User Support Centre), dans les fours EM (Engineering Model) ressemblant en tout point aux fours de vol FM (Flight Model). Ces expériences de qualification ont été réalisées dans un four multizone, en position horizontale sur une plaque refroidie, équivalente à celle de la station orbitale EURECA ; le tout intégré dans une chambre à vide (figure 3).

Les paramètres de vol de MF095 1 et MF095 2 sont consignés en annexe 1 et 2.

## C THERMODYNAMIQUE

### a) bibliographie

D.A.NORTHROP <21> a donné en détails la modification de composition par évaporation de trois alliages  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x=0,09$ ;  $x=0,28$ ;  $x=0,50$ ). La pression totale lors de la vaporisation du matériau est exprimée à partir de la vitesse d'effusion  $(dw/dt)$  par l'équation de Knudsen:

$$P_T = x_i/A (dw/dt)_{total} (2 \cdot \pi \cdot R \cdot T / M_i)^{0,5}$$

A : section de l'orifice de la cellule ( $cm^2$ )

$x_i$  : fraction massique de l'espèce gazeuse i

$M_i$  : masse molaire de l'espèce i

$(dw/dt)_{total}$  : perte de masse totale en  $g/cm^2 \cdot s$

Il a constaté que la vaporisation des matériaux n'est pas congruente: le composé  $SnTe$ , le plus volatile, s'évapore le premier. Les résultats obtenus montrent que les pressions partielles des éléments volatils varient avec la composition de l'alliage, bien que cependant cette variation soit indiscernable de l'erreur expérimentale. En écartant les valeurs des pressions des binaires purs  $PbTe$  et  $SnTe$ , la pression totale augmente avec x.

V.V.SOKOLOV, V.I.BELOUSOV <22> ont étudié par spectrométrie de masse le composé  $Pb_{0,52}Sn_{0,48}Te$  à  $760^\circ C$ . Avec des pressions partielles de  $PbTe$  et  $SnTe$ , respectivement de  $1,97 \cdot 10^{-4} atm$  et  $2,89 \cdot 10^{-4} atm$ , ces deux espèces peuvent être considérées comme majoritaires par rapport aux autres, même si la pression de  $Te_2$  est de l'ordre de  $3,42 \cdot 10^{-5} atm$ .

P.WINCHELL <23>, en 1968, place dans une cellule de Knudsen le matériau de composition  $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$  à  $760^{\circ}C$ , située en dessous de la source ionique d'un spectromètre de masse. Les résultats impliquent que les coefficients de vaporisation de  $SnTe(g)$  et  $PbTe(g)$  au dessus de  $PbSnTe_2$  sont proches de l'unité, la pression totale étant de  $5,6 \cdot 10^{-5} atm$ .

Plus récemment, en 1985, T.V.SAUNINA et al. <24> ont examiné les propriétés de solutions solides non dopées  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$  ( $0,2 < x < 0,24$ ), obtenues en faisant varier le type et la concentration des défauts natifs associés à la déviation  $y$  à la stoechiométrie du composé. Ces matériaux proviennent d'un ajout dans l'enceinte réactionnelle d'une source métallique ou riche en tellure, ceci permet de fixer la pression partielle des composants libres à une température imposée. Leur conclusion est que la vitesse de croissance est indépendante de la composition  $x$  de la charge, croît avec la température, et diminue lorsque  $P_{Me}$  ou  $P_{Te}$  augmente. Comme elle ne peut pas être limitée par le taux de sublimation, elle l'est par le transport diffusif de  $PbTe$  et  $SnTe$  moléculaires à travers le gaz ou par des processus d'activation de surface.

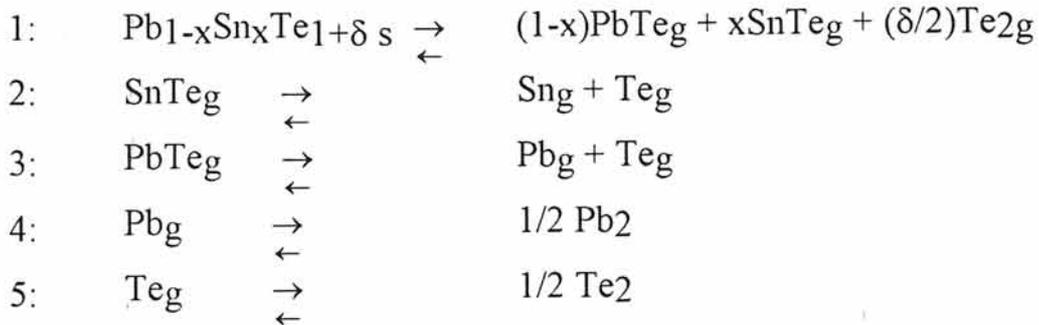
En conclusion, pour C.SALDUCCI-BOURDA <19>, il y a identité de composition entre la source et le dépôt. De plus, un excès de tellure entraîne une absence de croissance et une diminution notable du flux massique de source.

## **b) calcul des pressions partielles**

### *b-1. à l'aide des équations de réaction*

La source et le dépôt étant de même composition, nous avons posé un système d'équations, dans lequel interviennent le solide en équilibre avec une phase gazeuse, et les réactions de dissociation.

Les principales espèces gazeuses sont PbTe et SnTe. Les autres "minoritaires" proviennent de la dissociation des "majoritaires". D'autre part, nous supposons que l'évaporation est pseudocongruente <19>.



s: solide; g:gaz

Avec x égal à 0,2 et  $\delta$  égal à 0, les constantes d'équilibre de ces équations sont respectivement les suivantes:

$$K_1 = P_{\text{PbTe}}^{0,8} P_{\text{SnTe}}^{0,2}$$

sans prise en compte des activités des binaires PbTe et SnTe

$$K_1 = P_{\text{PbTe}}^{0,8} P_{\text{SnTe}}^{0,2} a_{\text{PbTe}}^{-0,8} a_{\text{SnTe}}^{-0,2}$$

avec prise en compte des activités des binaires PbTe et SnTe

$$K_2 = (P_{\text{Sn}} P_{\text{Te}}) / P_{\text{SnTe}}$$

$$K_3 = (P_{\text{Pb}} P_{\text{Te}}) / P_{\text{PbTe}}$$

$$K_4 = P_{\text{Pb}_2}^{0,5} / P_{\text{Pb}}$$

$$K_5 = P_{\text{Te}_2}^{0,5} / P_{\text{Te}}$$

Elles peuvent être calculées à partir des enthalpies de réaction, fournies par la banque de données THERMODYNAMICS. Ces constantes sont reportées au tableau 2 pour quelques températures.

Ne disposant d'aucune donnée sur l'enthalpie de formation de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , nous avons considéré que les binaires étaient ionocovalents et qu'ils formaient une solution solide idéale. Le calcul est donné en annexe 3, et en annexe 4 avec la prise en compte des activités des binaires.

A ce système d'équations, il faut ajouter les relations de conservation de la stoechiométrie dans la phase gazeuse, afin de pouvoir déterminer les pressions

T = 1000 K	1020	1040	1060	1080	1100	1120	1140	1160	1180	1200
K <sub>1</sub> = 1,38*10 <sup>-6</sup>	2,23*10 <sup>-6</sup>	3,51*10 <sup>-6</sup>	5,44*10 <sup>-6</sup>	2,25*10 <sup>-5</sup>	3,32*10 <sup>-5</sup>	4,82*10 <sup>-5</sup>	6,9 *10 <sup>-5</sup>	9,76*10 <sup>-5</sup>	1,36*10 <sup>-4</sup>	0,0181
K <sub>2</sub> = 1,73*10 <sup>-13</sup>	3,89*10 <sup>13</sup>	8,56*10 <sup>13</sup>	1,82*10 <sup>12</sup>	3,77*10 <sup>12</sup>	7,65*10 <sup>12</sup>	1,5 *10 <sup>-11</sup>	2,9 *10 <sup>-11</sup>	5,44*10 <sup>-11</sup>	1,01*10 <sup>-10</sup>	1,83*10 <sup>10</sup>
K <sub>3</sub> = 1,8 *10 <sup>-8</sup>	3,1 *10 <sup>-8</sup>	5,4 *10 <sup>-8</sup>	9,2 *10 <sup>-8</sup>	1,53*10 <sup>-7</sup>	2,5 *10 <sup>-7</sup>	3,99*10 <sup>-7</sup>	6,29*10 <sup>-7</sup>	9,72*10 <sup>-7</sup>	1,49*10 <sup>-6</sup>	2,24*10 <sup>-6</sup>
K <sub>4</sub> = 0,4655	0,4325	0,404	0,3783	0,3548	0,3327	0,3136	0,297	0,2806	0,2656	0,252
K <sub>5</sub> = 1772,88	1354,9	1036,3	804,4	631,2	497,8	397,8	318,2	257,9	210,05	172

TABLEAU 2: Constantes d'équilibre des réactions chimiques

partielles à l'équilibre:

nombre de moles Pb = 0,8 nombre de moles Te

nombre de moles Sn = 0,2 nombre de moles Te

En divisant par  $RT/V$  (le volume et la température de l'ampoule sont constants), nous obtenons des relations avec les pressions:

$$PPb + 2P_{Pb_2} + PPbTe = 0,8 (P_{Te} + 2P_{Te_2} + PPbTe + PSnTe)$$

$$PSn + PSnTe = 0,2 (P_{Te} + 2P_{Te_2} + PPbTe + PSnTe)$$

Dans ces équations, en ne conservant que deux inconnues  $PPb$  et  $P_{Te}$  et en utilisant les constantes d'équilibre, le système devient:

$$PPb + 2K_4^2 P_{Pb}^2 + 0,2 P_{Pb} \frac{P_{Te}}{K_3} - 0,8 P_{Te} - 1,6 K_5^2 P_{Te}^2 - 0,8 K_1^{0,2} K_3^4 P_{Pb}^{-4} P_{Te}^{-4} = 0$$

$$K_2 K_1^{0,2} K_3^4 P_{Pb}^{-4} P_{Te}^{-5} - 0,2 P_{Pb} \frac{P_{Te}}{K_3} - 0,4 K_5^2 P_{Te}^2 + 0,8 K_1^{0,2} K_3^4 P_{Pb}^{-4} P_{Te}^{-4} - 0,2 P_{Te} = 0$$

Les solutions de ces équations sont reportées à la figure 26 en fonction de la température. Pour les températures de la source  $T_s=828^\circ\text{C}$  et de dépôt  $T_d=818^\circ\text{C}$  des expériences de vol et de référence MF095 1 et MF095 2, les valeurs des pressions en atmosphères des principales espèces gazeuses sont rassemblées dans le tableau suivant:

	$P_{tot}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$PPbTe$ ( $\times 10^{-5}$ )	$PSnTe$ ( $\times 10^{-5}$ )	$PPb$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{Te}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{Te_2}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$T_s$	6,31	4,289	1,192	4,763	2,251	1,255
$T_d$	5,3	3,590	1,005	3,924	1,844	1,040

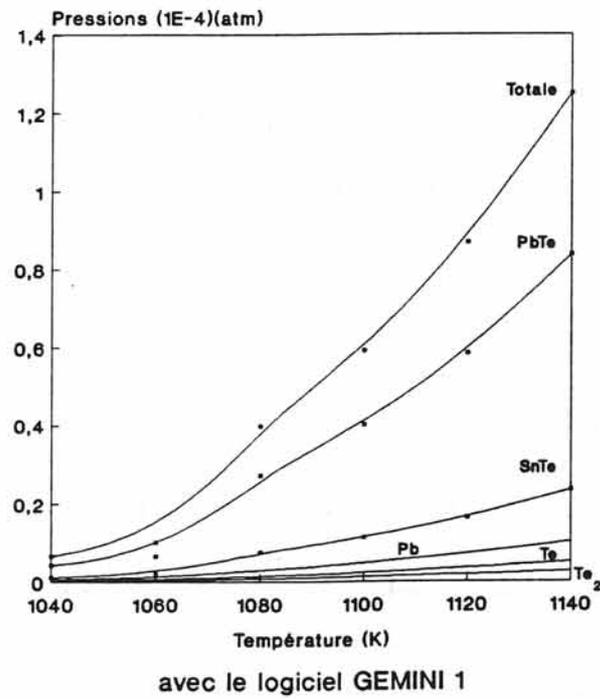
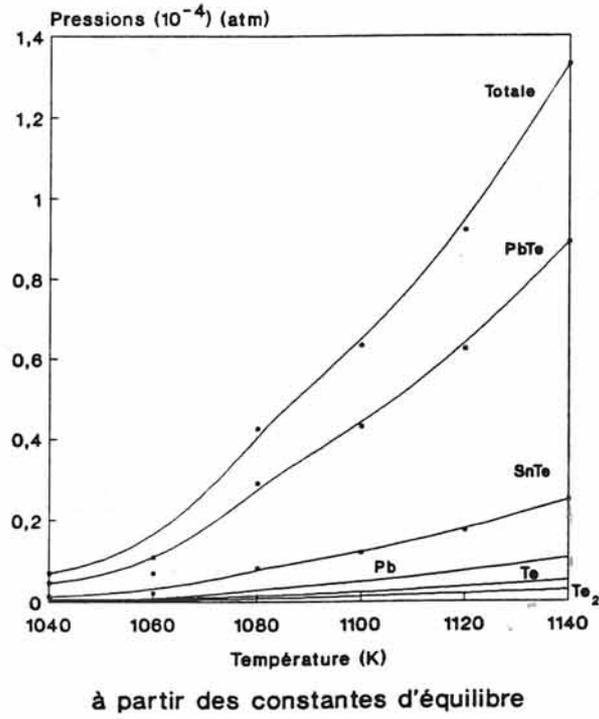


FIGURE 26: Pressions partielles et totale en fonction de la température

*b-2. à l'aide du logiciel GEMINI*

Les pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre thermodynamique sont évaluées à partir du logiciel GEMINI 1 (Gibbs Energy Minimizer). Ce dernier permet de calculer les équilibres chimiques complexes, par minimisation de la fonction énergie libre totale de Gibbs du système dans des conditions de pression constante ou de volume constant.

La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation, appliquée aux problèmes d'équilibres chimiques.

L'énergie de Gibbs totale d'un système thermochimique avec une phase gazeuse idéale et des phases condensées d'activités fixées est:

$$\frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left( \frac{\mu_i^\circ}{RT} + \ln P + \ln x_i \right) + \sum_j n_j \left( \frac{\mu_j^\circ}{RT} + \ln a_j \right)$$

avec:

$n_i$ : le nombre de moles du composant gazeux  $i$

$n_j$ : le nombre de moles du composant condensé  $j$

$\mu^\circ$ : le potentiel chimique standard

$P$ : la pression totale

$T$ : la température

$x$ : la fraction molaire

$a_j$ : l'activité du composant condensé  $j$

L'objectif est de minimiser la valeur de la fonction  $G(n)$  en recherchant les paramètres  $n_i$  et  $n_j$  les mieux appropriés.

Un exemple de calcul est donné au tableau 3. Comme nous travaillons à volume constant, nous attribuons des valeurs initiales au nombre de moles du



matériau  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ . Les enthalpies libres de  $Pb(g)$ ,  $Pb_2(g)$ ,  $Te(g)$ ,  $Te_2(g)$ ,  $PbTe(g)$ ,  $SnTe(g)$  et  $Sn(g)$  sont fournies par la banque de données THERMODATA.

Les pressions (atm) obtenues après calcul à plusieurs températures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous:

	$P_{tot}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$P_{PbTe}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$P_{SnTe}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$P_{Pb}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{Te}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{Te_2}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$T_s$	5,92	4,009	1,116	4,570	2,191	1,189
$\bar{T}$	5,37	3,642	1,013	4,109	1,962	1,073
$T_d$	4,86	3,305	0,918	3,691	1,757	0,967

Une comparaison (figure 26) avec les valeurs calculées à partir des constantes d'équilibre montre une grande similitude entre les différentes pressions partielles. Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré le code GEMINI 1.

### c) calcul de la sursaturation

Plusieurs hypothèses sont émises afin de calculer la sursaturation:

- le régime est supposé **diffusionnel** ( $P_{tot} < 10^{-4} \text{atm}$ )
- la source et le puits sont à l'**équilibre** thermodynamique
- la pression totale dans l'ampoule est **uniforme**
- la variation des pressions partielles réelles entre la source et le puits est **linéaire**

La sursaturation est la différence entre les pressions partielles des espèces:  $P(y)$  et

les pressions d'équilibre à la température  $T(y)$ :  $P(T_y)$ :

$$1 + \gamma(y) = P(y)/P(T_y)$$

avec:  $P(y) = P(T_p) + (P(T_s) - P(T_p))y/L$

$L$  : distance entre la source et le puits

$T_s$ : température de la source

$T_p$ : température du puits

$y$  : position dans l'ampoule

En considérant les deux espèces gazeuses prépondérantes, nous avons:

$$1 + \gamma = \frac{P_{\text{PbTe}}^{1-x}(y) \cdot P_{\text{SnTe}}^x(y)}{e_{\text{PbTe}}^{1-x}(y) \cdot e_{\text{SnTe}}^x(y)}$$

La valeur maximale de  $1+\gamma$  en fonction de  $y$  localise la zone de dépôt.

Nous allons considérer les expériences 95 1 et 95 2 de qualification réalisées dans le laboratoire et celles de vol: référence MF095 1F et MF095 2F.

#### *c-1. 95 1 et 95 2: expériences de qualification*

Le profil de température utilisé pour ces expériences effectuées dans le four multizone du laboratoire est donné à la figure 27. Le calcul de la sursaturation donne la variation représentée à la figure 28. Le maximum de la sursaturation ( $1+\gamma$ ) est 1,02.

834°C-826°C-818°C

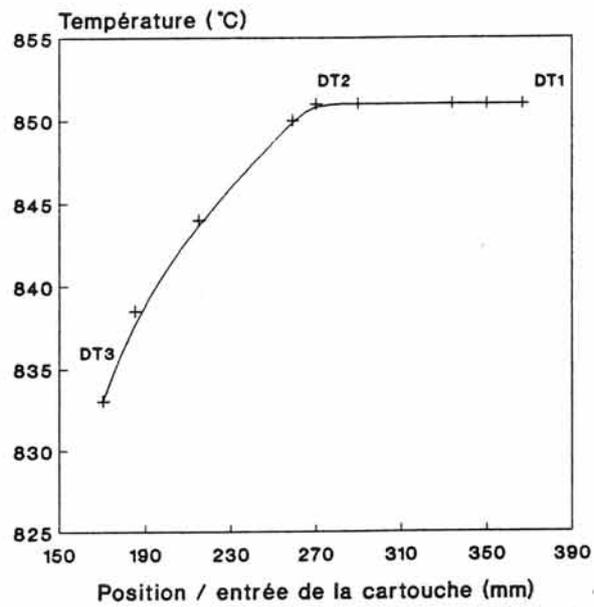


FIGURE 27: Profil de température de MF095 1 et MF095 2

$T_p = 1090 \text{ K}$ ,  $T_s = 1100 \text{ K}$

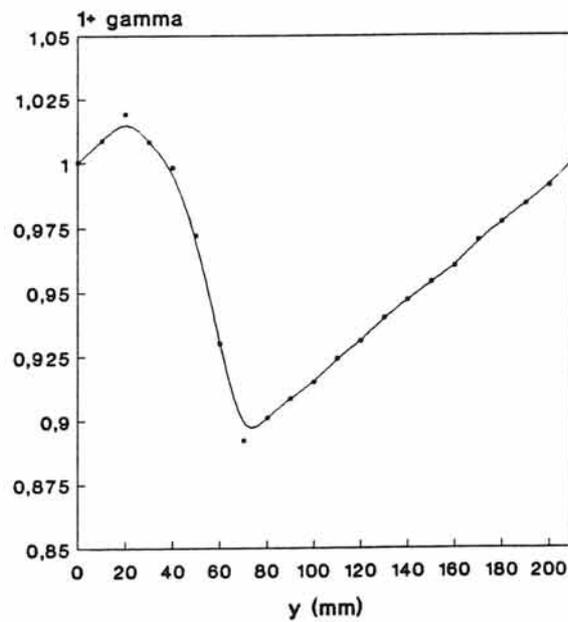


FIGURE 28: Profil de sursaturation le long de l'ampoule

*c-2. MF095 2F: expérience de vol***c-2-1. Relevés thermiques:**

Ces températures sont celles obtenues à partir des neuf thermocouples intégrés au niveau de l'ampoule de croissance, lors du vol d'EURECA-I. La disposition des thermocouples est représentée à la figure 29.

a) La figure 30a) représente la montée en température, la période de "back transport" et le début du palier de croissance. Nous pouvons constater que la régulation thermique est d'une grande régularité. Les températures sont rapidement atteintes et correspondent aux valeurs demandées.

b) La figure 30b) donne les températures de chacun des thermocouples de l'expérience pendant le palier de croissance, pour lequel les températures imposées des trois blocs diffuseurs DT1, DT2 et DT3 sont respectivement 834°C, 826°C et 818°C.

On constate qu'après 105h environ de palier, nous observons au niveau de DT2 une variation de la température. Cela est dû à un transfert du contrôle de l'élément chauffant sur le thermocouple redondant. Il y a eu un "switching".

Cette opération, commandée par le système de contrôle du MFA, est automatique et ceci pour des raisons de sécurité, lorsque l'électronique de bord observe soit une rupture de thermocouple, soit un "bruit" qui peut être électromagnétique. Dans la commutation, nous constatons une augmentation de deux degrés au niveau de l'expérience, parce que les deux thermocouples de contrôle et "redondant" ne sont pas localisés au même endroit dans le bloc diffuseur.

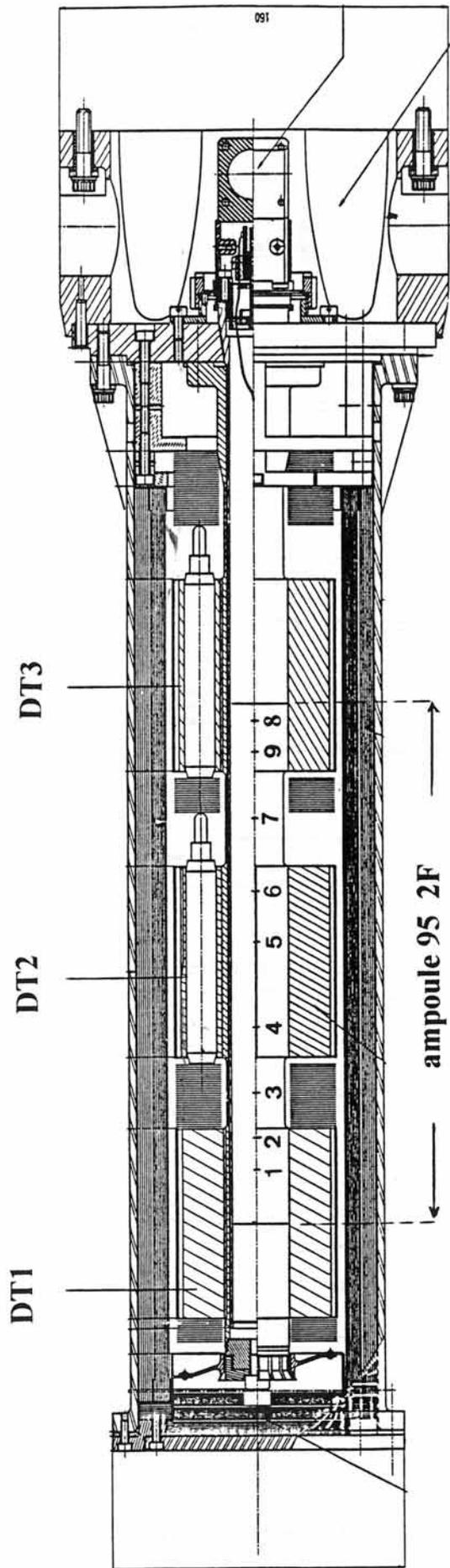


FIGURE 29 : Disposition des thermocouples dans le four pour MF095 2F

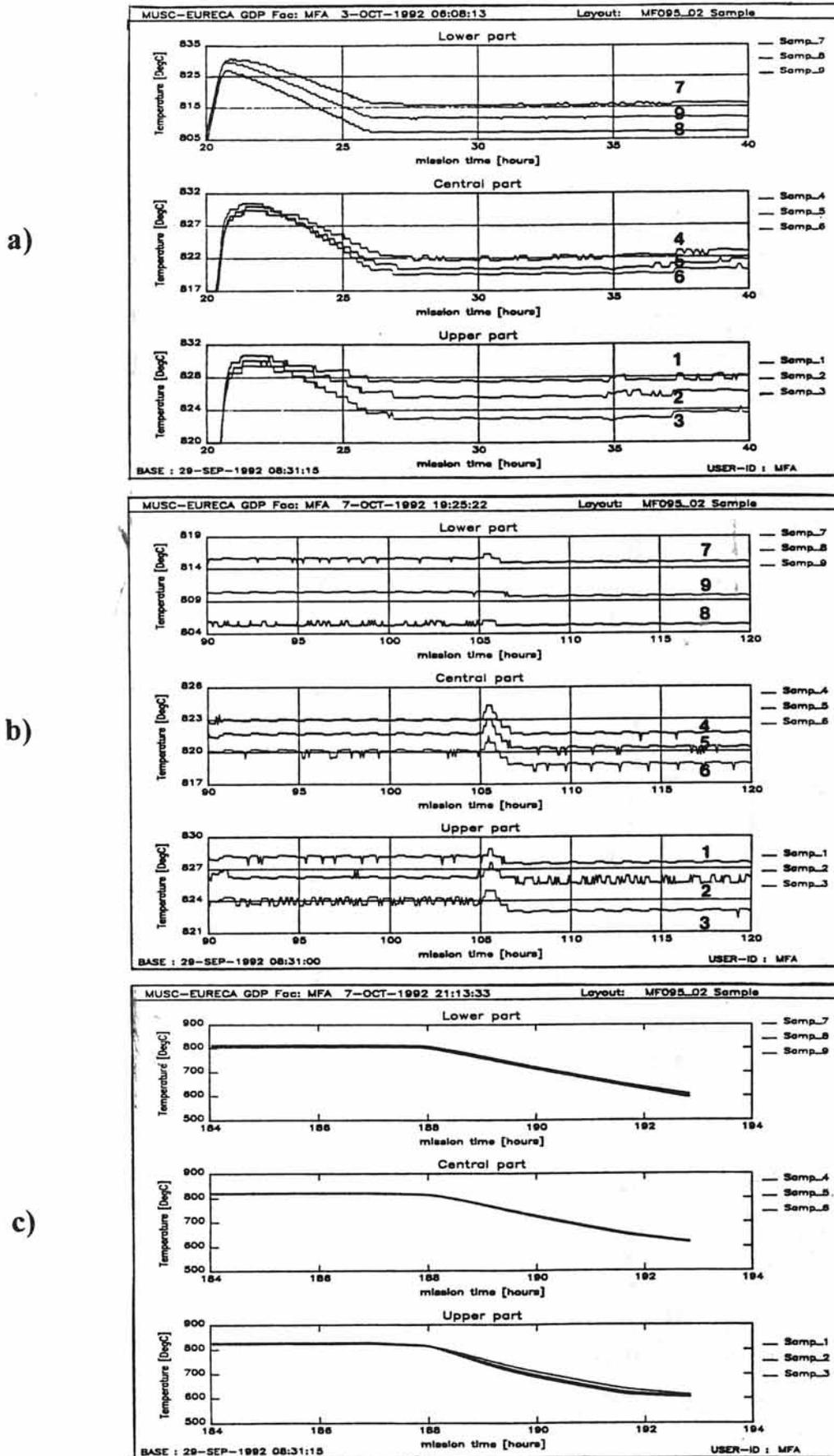


FIGURE 30 : Profils de température de MF095 2F dans le four

c) Par la suite, l'expérience s'est déroulée conformément au programme thermique demandé (figure 30c).

### c-2-2. Sursaturation:

Suite à cette perturbation thermique, nous avons voulu regarder une éventuelle répercussion de cet écart de température sur le profil de sursaturation. Les variations de la sursaturation le long de l'ampoule pour  $T_S=1100K$ ,  $T_p=1078K$  et  $T_S=1102K$ ,  $T_p=1078K$  sont représentées sur la figure 31. Les deux courbes présentent un même maximum ( $1+\gamma=1,03$ ). Nous ne devrions pas observer une modification notable sur le processus de croissance.

### *c-3. MF095 1F: expérience de vol*

a) La figure 32 montre que pendant les vingt cinq premières heures, les températures au niveau de l'expérience ont parfaitement suivi la consigne.

b) Après cette période, nous avons observé quelques anomalies au niveau des températures (figure 33).

On constate, lors de cette période, qu'il s'est produit deux changements brusques de température au niveau des zones 1 et 2, pouvant aller jusqu'à  $10^\circ C$ . Il sera important d'expertiser le four après son retour sur terre.

Comme précédemment, nous avons déterminé les différentes variations de la sursaturation (figure 34) en prenant en compte les nouvelles valeurs de température. Nous n'observons pas de façon notable dans le temps une grande modification sur la localisation et la valeur du maximum de la sursaturation ( $1+\gamma$ ).

Toutefois, il sera nécessaire de procéder à une analyse fine du cristal obtenu en microgravité.

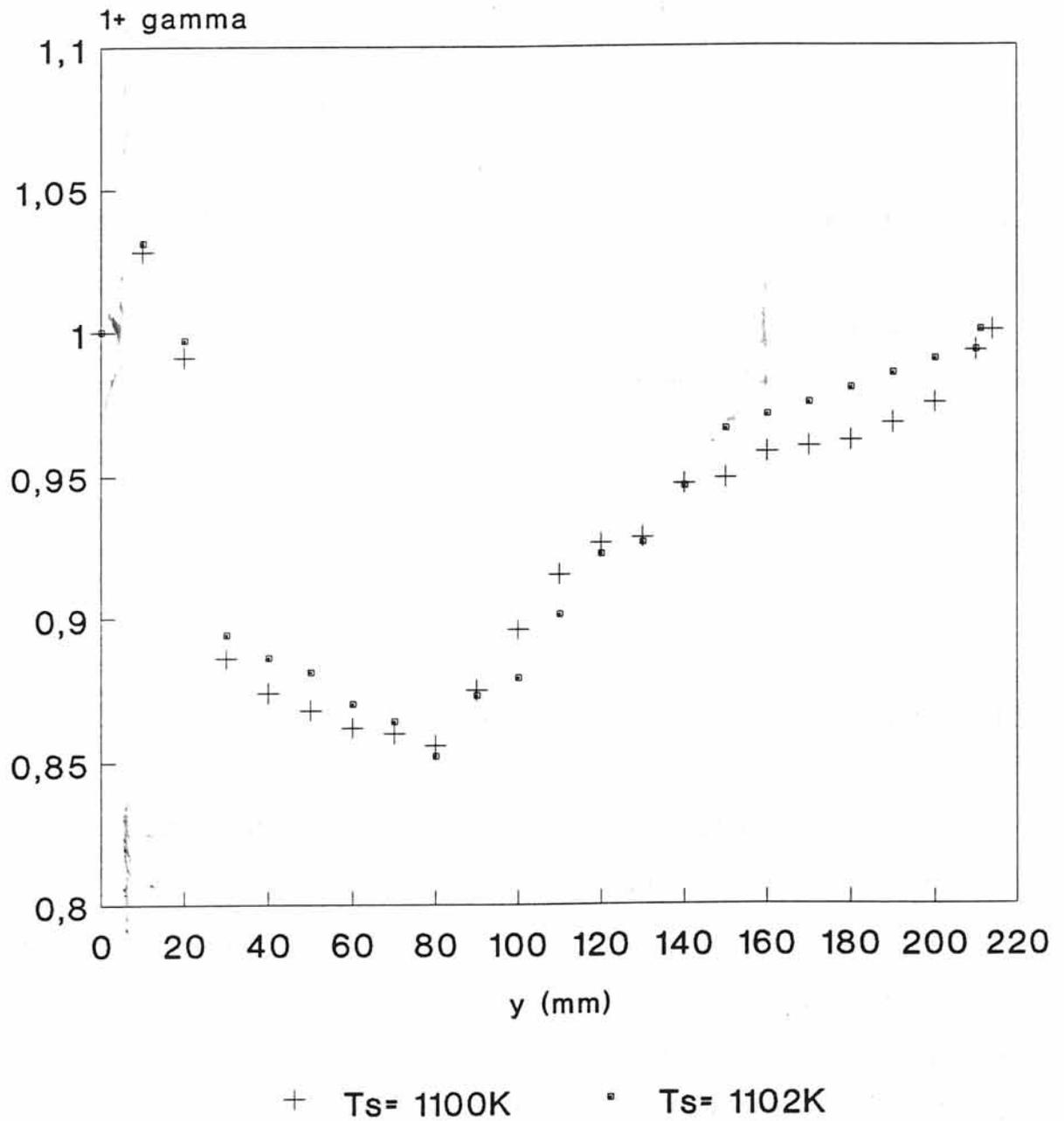
$T_p = 1078 \text{ K}$ 

FIGURE 31: Profil de sursaturation le long de l'ampoule MF095 2F

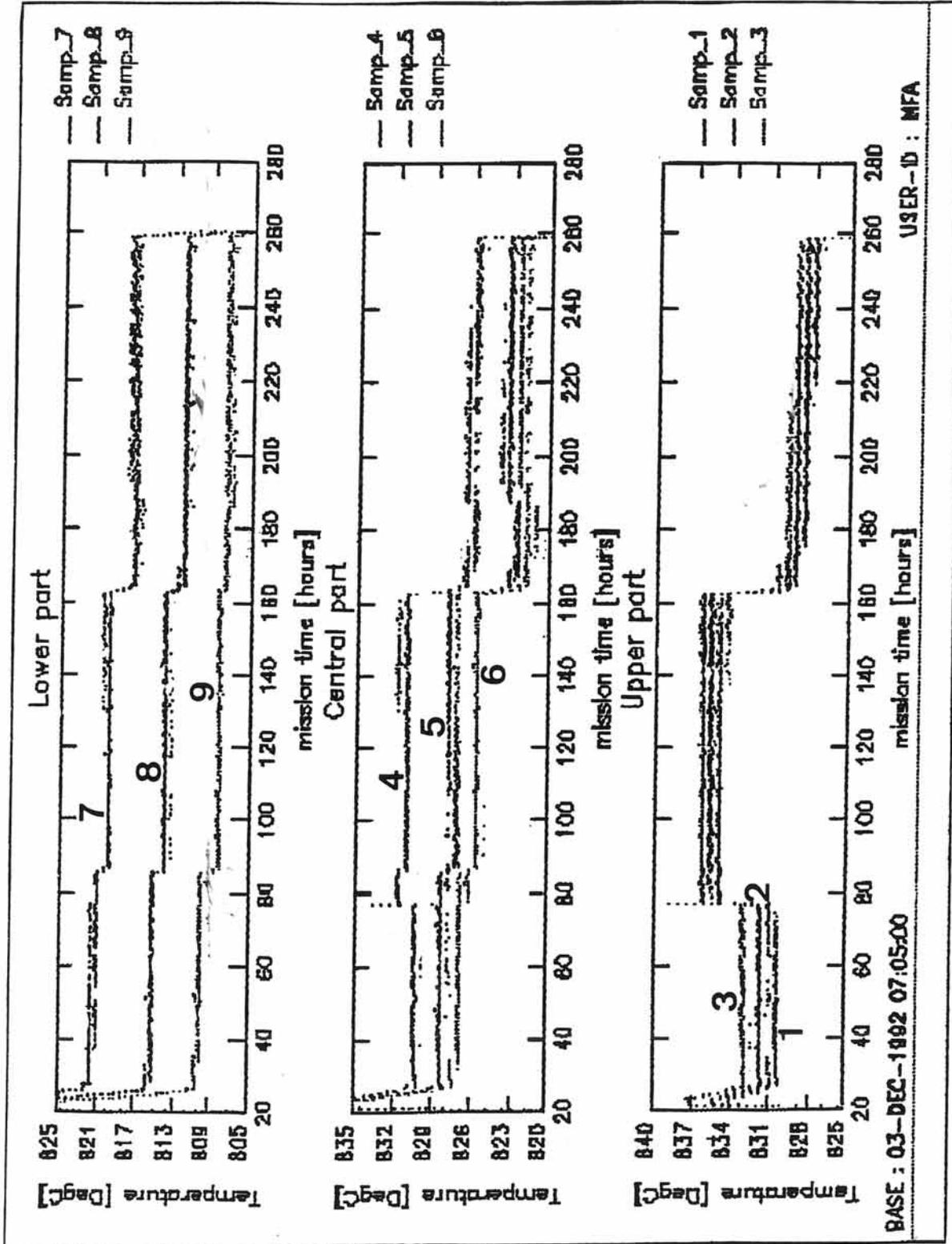


FIGURE 32 : Températures relevées au cours de MF095 1F

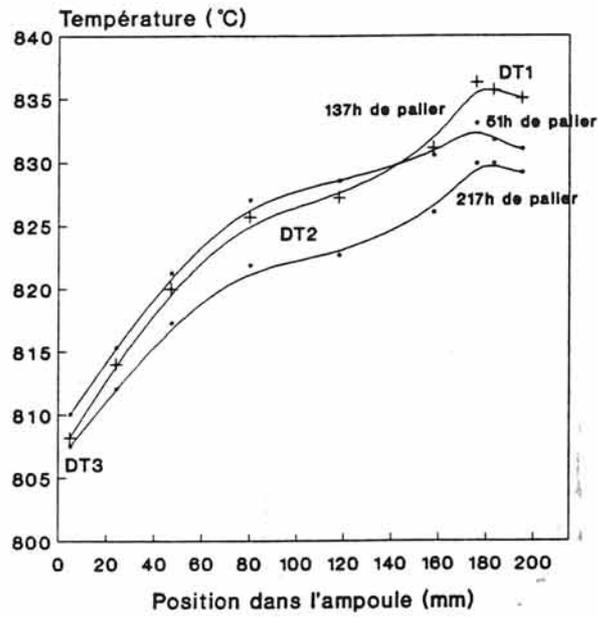


FIGURE 33: Profils thermiques obtenus pendant l'expérience MF095 1F

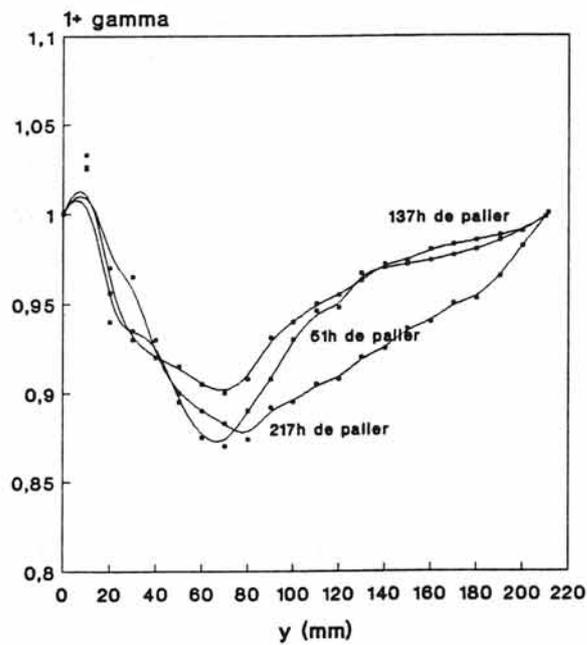


FIGURE 34: Profil de sursaturation le long de l'ampoule MF095 1F

#### d) calcul du flux de matière

M.M.FAKTOR, I.GARRET et al. <25> ont trouvé qu'il existait une valeur critique  $J_c$  du taux de croissance au dessus de laquelle l'interface de croissance n'est plus très active. Ils se sont intéressés à la sublimation dissociative en étudiant CdS et au transport chimique en phase vapeur, illustré par GaAs en présence de  $Cl_2$ . La valeur de  $J_c$  dépend de l'écart de température entre la source et le puits et du rapport entre les deux espèces en présence.

J.R.ABERNATHEY et al. <26> ont étudié le transport physique de l'iode en se plaçant dans le domaine visqueux. Les fortes vitesses de croissance obtenues expérimentalement sont en accord avec les prédictions basées sur l'équation d'Hagen-Poiseuille.

J.A.ZOUTENDYK et al. <27> ont appliqué le modèle unidimensionnel de F.ROSENBERGER <28> d'un gaz A diffusant à travers un gaz stagnant B, au transport de  $PbTe_g$  ( $PbTe_g$  diffusant à travers  $Te_2$ ). Ses calculs montrent que la vitesse de sublimation est très sensible au rapport gaz stagnant/espèce active à l'écart  $\Delta T$  si celui-ci est faible.

Nous avons appliqué l'équation d'Hagen-Poiseuille et le modèle de Rosenberger étendu à la diffusion de deux espèces à travers une troisième stagnante.

##### *d-1. calcul en régime d'Hagen-Poiseuille*

Le flux volumique des espèces peut être calculé par l'équation d'Hagen-Poiseuille lorsque le transport de masse est dû à une différence de pression totale entre la source et le puits. Il s'exprime par la relation:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8L\eta} (P_s - P_p)$$

$r$  est le rayon de l'ampoule

$L$  est la longueur de l'ampoule

$P_s$  est la pression totale à la source

$P_p$  est la pression totale au puits

$\eta$  est la viscosité cinématique

En supposant que le fluide est incompressible ( $\eta = \text{constante}$ ), le flux s'écrit:

$$N \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1} = \frac{\pi r^4}{8L\eta R} \frac{P_s^2 - P_p^2}{T_s + T_p}$$

L'application de cette formule au matériau  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  donne avec:  $r=0,88\text{cm}$ ;  $L=21\text{cm}$ ;  $\eta=4\cdot 10^{-5}\text{Pl}$ ;  $P_s=6,31\cdot 10^{-5}\text{atm}$  à  $T_s=1100\text{K}$ ;  $P_p=5,3\cdot 10^{-5}\text{atm}$  à  $T_p=1090\text{K}$ , un flux:  $N=1,85\cdot 10^{-7}\text{mole/s}$ . Expérimentalement, nous avons un flux:  $N_{\text{exp}}=2\cdot 10^{-8}\text{mole/s}$ , soit un rapport de 10 entre les deux flux. La pression totale est sensiblement uniforme dans l'ampoule.

#### *d-2. calcul en régime diffusionnel*

Dans le cas du régime diffusionnel, le transport est dû à une différence de pression partielle. Le flux total d'une espèce chimique est exprimé comme la somme du flux molaire global (flux de **STEPHAN**), traduisant le déplacement macroscopique du gaz à la vitesse  $U$ , et le flux molaire diffusionnel (flux de **FICK**), proportionnel à la différence de pression partielle:

$$N = UP/RT - (D/RT)*dP/dy$$

U: vitesse molaire moyenne

D: coefficient de diffusion

P: pression partielle

y: position dans l'ampoule

Nous supposons que les espèces gazeuses PbTeg et SnTeg sont les seules à participer à la croissance du cristal, et qu'elles diffusent à travers un gaz stagnant constitué par les espèces minoritaires Te<sub>2</sub>, Te, Pb, Pb<sub>2</sub> et Sn. Le flux total est alors la somme des flux de PbTeg et SnTeg. Le flux du gaz stagnant est nul; ainsi,  $N_{tot} = UP_{tot}/RT$  car  $P_{tot} = cte$ .

Or:  $N_{tot} = U(P_{PbTe} + P_{SnTe})/RT - (D/RT)*d(P_{PbTe} + P_{SnTe})/dy$

D'où  $U = (D/L) \ln((P_{tot} - P_{PbTe} - P_{SnTe})_{y=L} / (P_{tot} - P_{PbTe} - P_{SnTe})_{y=0})$  et ainsi, il est possible d'obtenir le flux total:

$$N = \frac{P_{tot} D}{R T L} \ln \frac{(P_{tot} - P_{PbTe} - P_{SnTe})_{y=L}}{(P_{tot} - P_{PbTe} - P_{SnTe})_{y=0}}$$

### d-3. résultats

Le calcul des coefficients de diffusion est donné en annexe 5. Quelques valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant:

T(K)	1040	1060	1080	1090	1100	1120	1140
D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	5658	3747	965	818	671	474	339

**d-3-1. 95 1 et 95 2: expériences de qualification:**

Le calcul du flux théorique permet d'obtenir une valeur moyenne de  $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement avec et sans prise en compte des activités des binaires PbTe et SnTe.

**d-3-2. MF095 2F:**

En prenant en compte la variation de température, on obtient deux flux théoriques de  $35,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $34 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**d-3-3. MF095 1F:**

Sur le même principe que l'expérience suivante, nous obtenons les flux théoriques suivants  $N_1=10,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $N_2=13,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $N_3=10,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , en fonction du profil de température imposé le long de l'ampoule de croissance.

La prise en compte de la variation du flux en fonction des variations de la température semble plus sensible que la variation de la valeur de la sursaturation.

**e) résultats expérimentaux**

Les flux expérimentaux calculés pour les expériences de qualification MF950 1 et MF095 2 sont rassemblés dans les tableaux 4 et 5.

Le flux expérimental obtenu dans la configuration deux zones avec germe

Numéros	Nom	Flux ( $10^{-9}\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
1	952 1V MFA	19,02
2	952 2 MFA	16,8
3	952 3 MFA	12,2
4	952 4 MFA	15,9
5	952 5 MFA	10,9
6	952 7 MFA	6,9
7	952 8 MFA	9,5
8	952 9 MFA	11,2
9	952 10 MFA	10,7
10	952 S MFA	16,4

$$N_{\text{théo}} = 4.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

**TABLEAU 4: Flux expérimentaux de MF095 2**

Numéros	Nom	Flux ( $10^{-9}\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
11	951 MQ MUSC	12,8
12	951 6 MFA	26,8
13	951 3 MFA	24,3

$$N_{\text{théo}} = 4.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

**TABLEAU 5: Flux expérimentaux de MF095 1**

(95-2) est de  $12,5 \cdot 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et celui de 95-1 est  $21 \cdot 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le flux théorique qui est trois à cinq fois inférieur à celui tiré de l'expérience est sous évalué du fait que l'on considère que le transfert de la phase gazeuse est essentiellement diffusif. Les valeurs obtenues à partir des expériences réalisées en microgravité devraient nous permettre de vérifier cette hypothèse tout en quantifiant la contribution convective dans le cas des expériences "sol".

## D CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité le transport physique en phase vapeur, du tellure de plomb et d'étain en enceinte fermée.

Après une étude thermique du four MFA, nous avons abandonné la configuration "trois zones" pour la croissance de  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ . Deux expériences en configuration "deux zones", l'une sans germe et l'autre avec germe orienté, ont été mises au point, testées et intégrées en configuration de "vol".

Une étude thermodynamique a permis de calculer les pressions partielles des espèces majoritaires PbTe et SnTe respectivement de  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{atm}$  et  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{atm}$ , et de localiser la zone de croissance, à partir de l'évolution de la sursaturation en fonction du profil de température imposé le long de l'ampoule de croissance.

L'évaluation du flux théorique a donné une valeur de trois à cinq fois inférieure à celle du flux expérimental, quelque soit l'expérience considérée (avec et sans germe). Ce résultat montre que la convection solutale doit être prise en compte au détriment de la convection thermique. En effet, une approche numérique a montré clairement que la convection associée au gradient de température est négligeable.

Dans cette étude, nous avons mis l'accent sur l'analyse du transport de PbSnTe à 1g sans vouloir considérer l'aspect matériaux.

Les caractérisations comparatives des cristaux ne seront entreprises qu'après retour des expériences vol.

**CHAPITRE V**

**GaAs**



## A PRESENTATION DU MATERIAU

### **a) cristallographie**

GaAs cristallise dans le système cubique faces centrées de la structure blende, appartenant au groupe  $F\bar{4}3m$ . Comme le montre la figure 35, dans cette structure les plans de faibles indices, c'est-à-dire (100), (110), (211) contiennent aussi bien des atomes de gallium que des atomes d'arsenic alors que les plans polaires comme (111), (311) ou  $(1\bar{1}1)$  et  $(3\bar{1}1)$  ne sont formés respectivement que par des atomes de gallium et d'arsenic.

Le paramètre de maille de GaAs pur, déterminé avec précision, est à 27°C  $a = 5,65325 \pm 0,00002 \text{ \AA}$ . Lorsque des impuretés comme l'étain, le tellure ou le germanium sont présentes à un taux supérieur à  $2.10^{18} \text{ atom/cm}^3$ , le paramètre de maille a augmente.

### **b) propriétés électriques**

GaAs possède une bande interdite directe, ce qui signifie qu'en considérant la structure de bande d'énergie dans la zone de Brillouin, le minimum de l'énergie de la bande de conduction se trouve au même point que le maximum de la bande de valence (figure 36) .

A 2K, l'énergie de séparation entre les 2 bandes est  $1,5192 \pm 0,0002 \text{ eV}$ .

### **c) applications technologiques**

Les applications du matériau GaAs font l'objet de nombreuses études. Nous

87

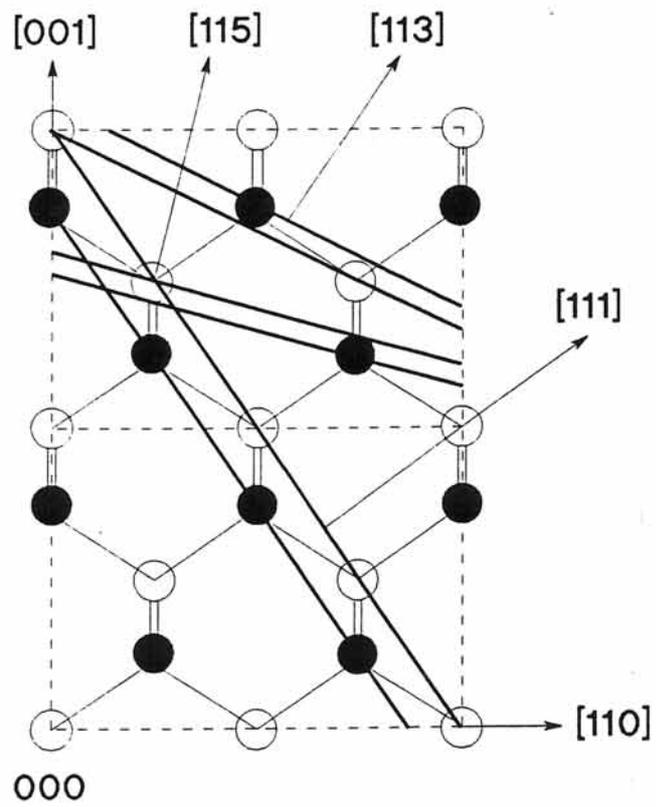
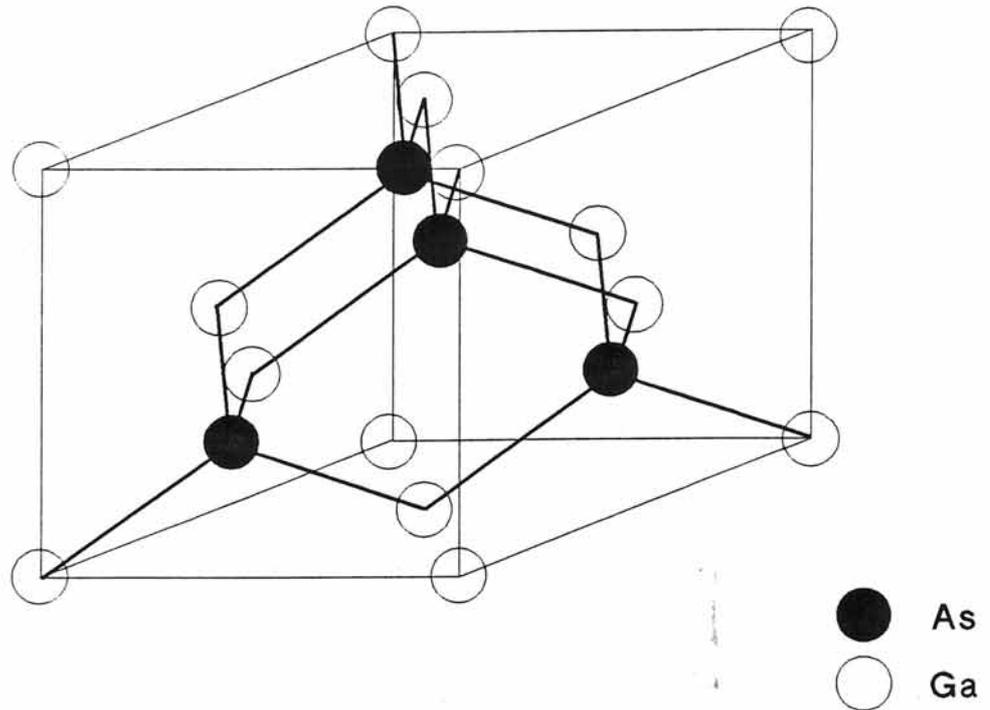


FIGURE 35: Structure cristallographique de l'arséniure de gallium et projection de la maille sur  $(1\bar{1}0)$

allons présenter de façon succincte le principe de trois de ces applications.

### *c-1. diodes électroluminescentes (LED)*

Le transfert de l'information entre les instruments électroniques et les expérimentateurs est basé sur le phénomène d'électroluminescence par recombinaison radiative des porteurs minoritaires injectés par une jonction p/n polarisée (voir figure 37). Ce phénomène est une compétition avec les processus non-radiatifs, dûs aux impuretés et défauts de réseaux.

### *c-2. lasers*

Depuis la réalisation d'un laser à partir d'une jonction GaAs p-n à l'azote liquide en 1962, de nombreux travaux ont été entrepris sur l'étude des lasers semiconducteurs.

Dans sa forme la plus simple, un laser est une diode électroluminescente, émettant une lumière stimulée et cohérente.

Le principe de l'émission stimulée (figure 38) est le suivant:

- excitation des électrons sur un niveau de plus grande énergie. Elle est obtenue par l'intermédiaire d'un champ électrique appliqué sur la diode.
- obtention d'un grand nombre d'électrons à l'état excité, suivie d'une émission stimulée excédant l'absorption.

Dans les lasers GaAs à double hétérostructure, le but est d'atteindre simultanément un courant de seuil faible et une durée de vie très importante.

### *c-3. cellules solaires*

Le principe de la conversion de l'énergie photovoltaïque est le suivant: les paires électron-trou créées par absorption de photons diffusant à travers la

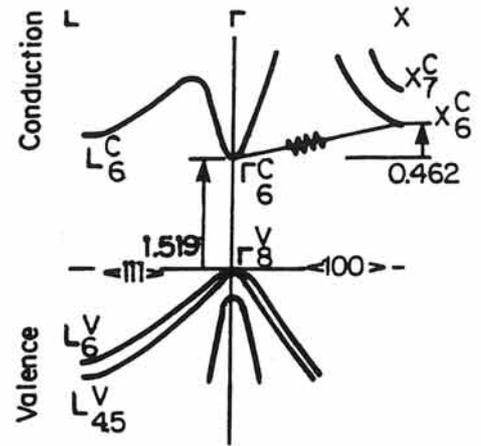


FIGURE 36: Diagramme de structure de la bande de valence et de la bande de conduction de GaAs à 2K

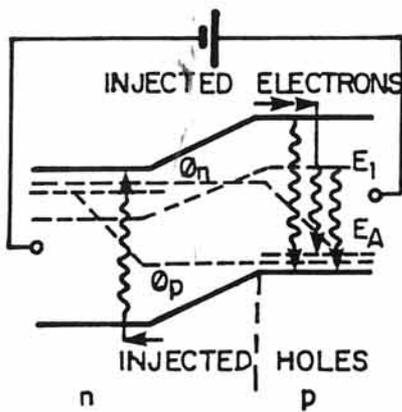


FIGURE 37: Représentation schématique des états d'énergie dans une jonction p-n

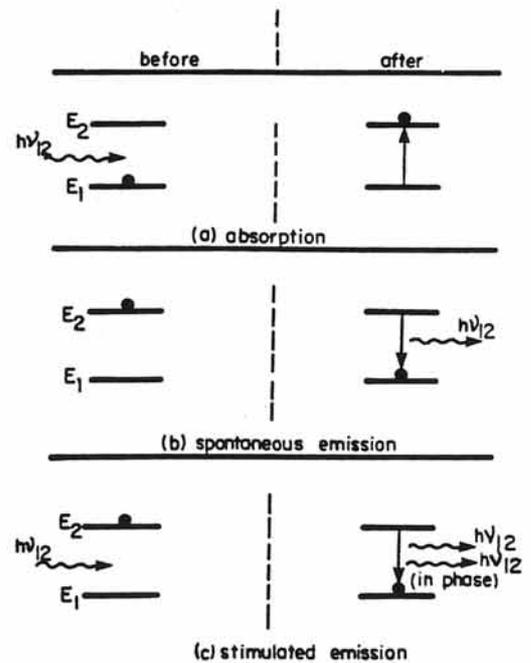


FIGURE 38: Les processus de transition entre deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ . L'état final est représenté à droite

jonction p-n sont séparées par le champ interne de la jonction. Ceci engendre un photocourant et une phototension. Le maximum du premier est obtenu lorsque tous les photoporteurs sont recueillis, celui du second augmente avec la bande interdite du semiconducteur et avec l'intensité lumineuse.

GaAs est à ce jour le matériau le mieux adapté pour la conversion d'énergie solaire. Il possède un rendement compris entre 20 et 25 % tandis que celui du silicium est de 15 %.

## B CROISSANCE PHASE VAPEUR

### **a) travaux antérieurs**

De nombreux processus de croissance de GaAs à partir d'halogènes sont utilisés dans l'industrie du semiconducteur depuis les années 1960.

Le processus d'épitaxie en phase vapeur implique à la base le transport de Ga et de As par l'intermédiaire d'une réaction avec un agent de transport et un gaz porteur, l'addition d'un dopant gazeux et la déposition sur un substrat monocristallin sous la forme d'une couche épitaxiée. Une grande variété de techniques en tubes ouvert et fermé ont été analysées.

R.FERGUSON et T.GABOR <29> ont étudié le transport en phase vapeur de l'arséniure de gallium par réaction chimique avec le chlore ou l'iode en présence d'hydrogène gazeux. Ils l'ont appliqué aux systèmes en tube ouvert et en tube fermé, pour ce dernier, ils ont calculé le flux de GaAs en considérant un transport diffusif. Ils constatent dans le cas d'un tube ouvert que:

- en augmentant la pression totale, la température à laquelle se produit la croissance augmente
- en présence d'hydrogène, l'efficacité de l'halogène est plus grande. En effet, à 1000 K, le flux de GaAs avec H<sub>2</sub> est vingt fois plus grand qu'en son absence.
- en présence de Cl<sub>2</sub> ou I<sub>2</sub>, une pression de l'ordre de 10<sup>-1</sup> atm et de 10<sup>-3</sup> atm doit être utilisée respectivement à haute et à basse température.

En étudiant dans le système ouvert Ga-HCl-As-H<sub>2</sub> l'influence de la température du substrat et de son orientation sur les vitesses de déposition de GaAs, D.W SHAW <30> a montré que seule la propagation latérale des gradins

sur la surface pouvait engendrer une croissance épitaxiale par dépôt chimique.

Les courbes de cinétique de croissance en fonction de  $1/T$  obtenues sont représentées à la figure 39 <31>. Quelle que soit l'orientation des substrats, les variations des vitesses de déposition présentent toutes un maximum, avec une très nette diminution à haute température. D.W.SHAW constate qu'à une température supérieure à 1120 K, le substrat subit une attaque et une décomposition. L'inversion de la pente de la vitesse, observée en fonction de  $1/T$ , est liée à l'augmentation du degré de recouvrement de la surface en chlore, et ainsi à la diminution du nombre de sites vacants pour le dépôt d'un atome d'arsenic. D'après R.CADORET <32>, s'il n'y avait pas de réaction superficielle de désorption du chlore par l'hydrogène, il y aurait annulation de la vitesse de croissance à cause du blocage par les atomes de chlore.

Le maximum du taux de déposition est atteint sur (111) à plus basse température que sur (100), parce que, selon R.CADORET, l'énergie de liaison du chlore avec le gallium pour (111) est inférieure, de quelques kilocalories par mole, à celle de (100) <32>.

D'après W.SHAW, à basse température, c'est-à-dire dans le domaine 1000K-1075K, les valeurs des vitesses de croissance pour diverses orientations sont différentes, parce que le processus est contrôlé cinétiquement et non par diffusion, c'est-à-dire que des phénomènes d'adsorption et de désorption interviennent dans la réaction. Cette idée est confirmée par la forte valeur de l'énergie d'activation (15 - 40 kcal/mol) caractéristique d'un contrôle cinétique, déduite des courbes précédentes, et par l'insensibilité de la vitesse de dépôt à la variation du flux gazeux total. En outre, D.W.SHAW <35> a mis en évidence un processus d'adsorption avec les molécules GaCl et HCl en compétition avec les sites d'adsorption de l'arsenic à la surface de (001). Ainsi tant que les sites As restent occupés par GaCl ou HCl, la vitesse de croissance décroît lorsque les pressions partielles de GaCl ou HCl augmentent. A température élevée, le régime est limité par des transferts de masse: les processus de réaction de surface sont

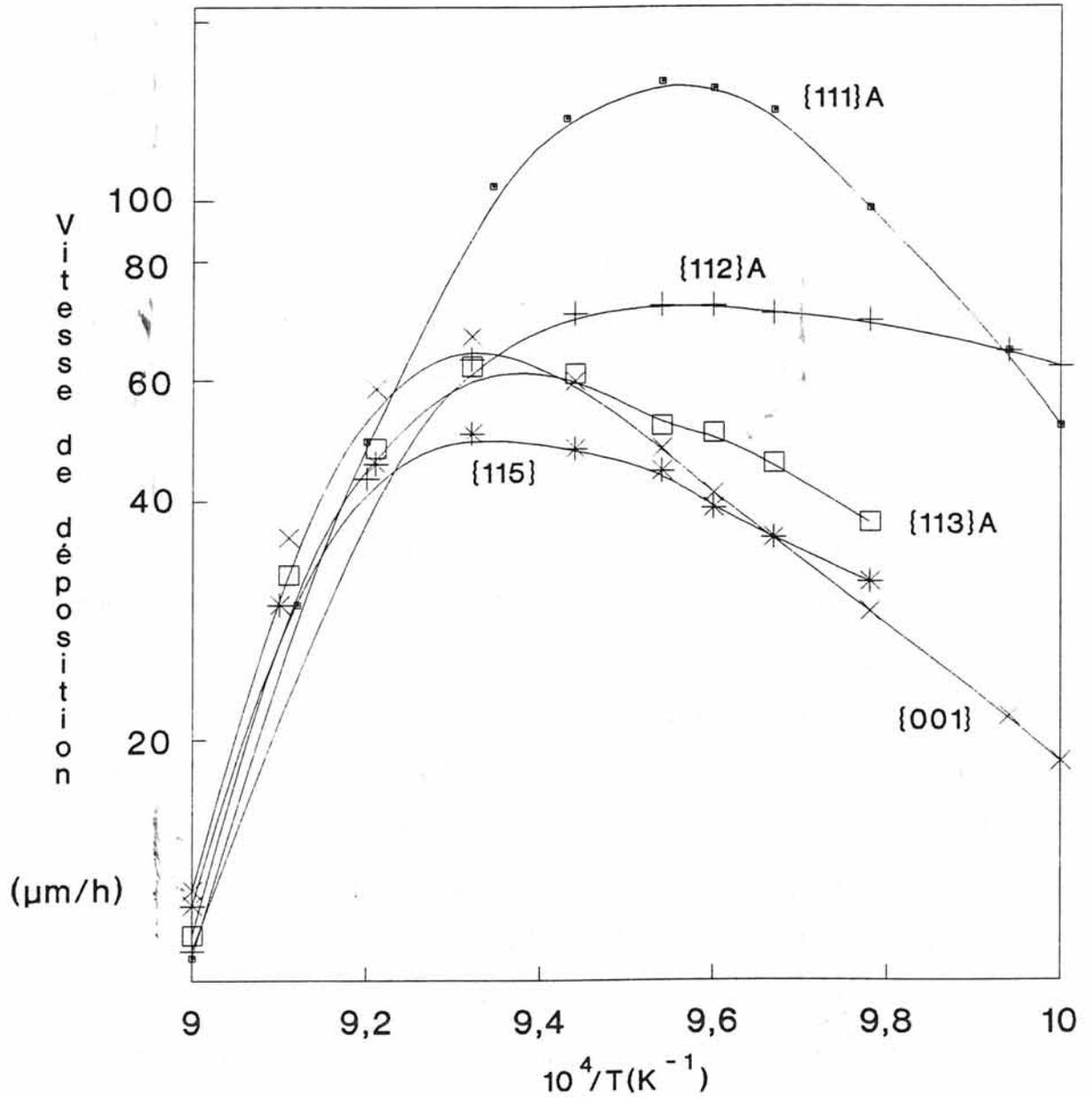


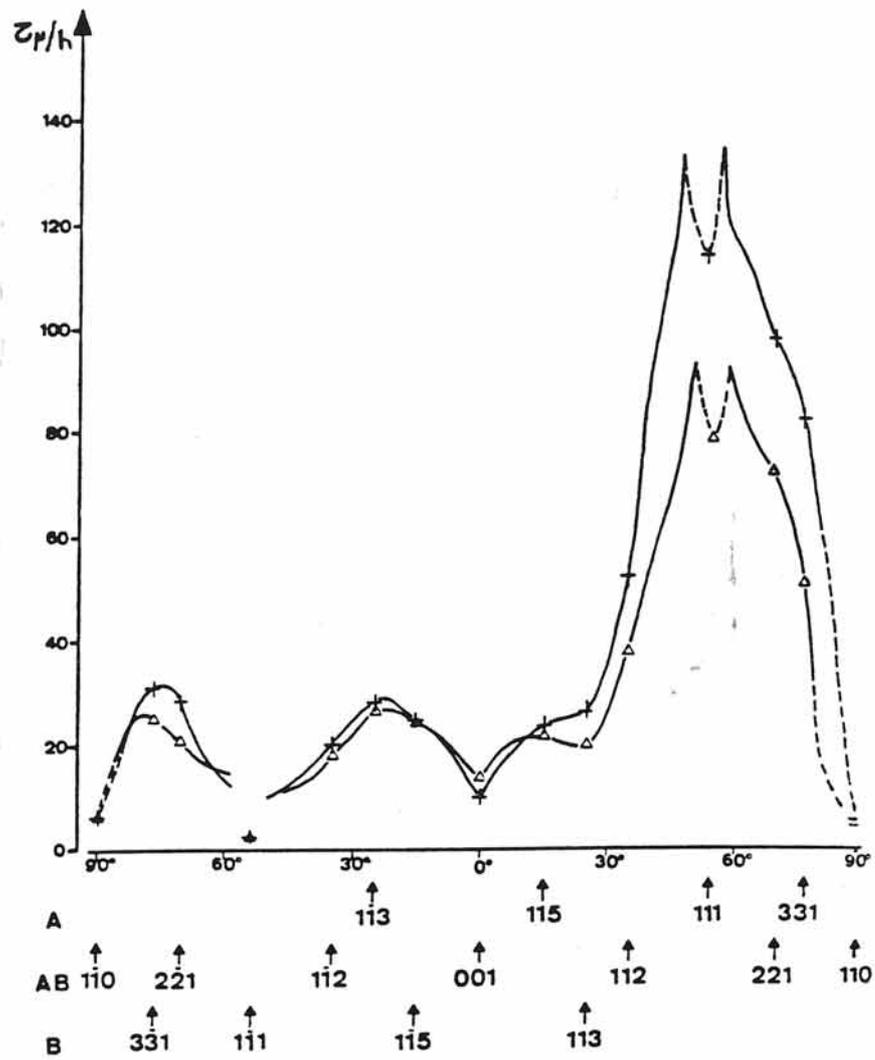
FIGURE 39: Cinétique de croissance en fonction de la température et des orientations

plus rapides que ceux des transferts des éléments actifs au sein de la phase gazeuse.

L.HOLLAN et C.SCHILLER <33> ont contribué à l'élargissement de l'étude de l'anisotropie de la croissance épitaxiale de GaAs en phase vapeur.

Leurs expériences ont été menées sur des demi-sphères de GaAs monocristallines, dopées au tellure, de plan de base (001) en système ouvert. C'est un débit d'hydrogène, saturé par des vapeurs d'AsCl<sub>3</sub> entrant en contact avec du gallium placé à 850°C, qui engendre l'équilibre. Le cristal, après croissance, est soumis à une découpe suivant une orientation cristallographique donnée, perpendiculaire à la base et passant par les pôles (111)A ou (111)B (A=Ga, B=As). Les zones de niveau de dopage sont révélées par attaque chimique. La mesure des vitesses de croissance en fonction de l'angle avec (001) est alors possible (figure 40). Il apparaît clairement que les plans de polarité gallium A correspondent à des maxima. La grande différence entre (111)A et (111)B peut s'expliquer par l'effet stéréochimique sur la vitesse limitée cinétiquement. La coupe révélée suivant un plan ( $\bar{1}10$ ) suggère que lorsque l'on passe du pôle (001) à un pôle (111)A, la polarité des plans intermédiaires change alternativement à chaque passage par un plan non polaire. (Exemple: la polarité change de sens de (113)B à (111)A, le plan (112)AB étant non polaire). Ils ont de plus constaté que le coefficient de ségrégation des impuretés est très différent selon que l'on se situe sur un plan d'indice simple ou un plan vicinal. Ceci prouve que les mécanismes de la nucléation et de la croissance sont très différents entre plans d'indice simple - donc sans marches - et plans vicinaux représentant toujours des marches. L'intérêt de la méthode est d'observer les différents stades de croissance dans le temps, l'apparition et la disparition des facettes, de défauts ou d'instabilités dans certaines régions (macroscopiques).

P.MERENDA <34> propose une synthèse épitaxiale à partir des éléments



**FIGURE 40:** Courbe des taux de croissance en fonction de l'angle avec (001) des plans en zone (110) et ( $1\bar{1}0$ ) pour deux températures d'épitaxie: (+)  $725^\circ\text{C}$ ; ( $\Delta$ )  $755^\circ\text{C}$

As et Ga; le gallium étant transporté sous forme de GaCl et l'arsenic provenant d'une source unique d'AsCl<sub>3</sub>. Le système est As<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ga/HCl. L'originalité de ce procédé réside dans l'utilisation d'AsCl<sub>3</sub> comme source unique d'arsenic et de HCl. L'obtention de dépôts de grande pureté et la reproductibilité deviennent alors immédiates. P.MERENDA a montré qu'à pression de As<sub>4</sub> constante, la vitesse de dépôt passe par un maximum lorsque P<sub>GaCl</sub> croît, et qu'à pression de GaCl constante, la vitesse de dépôt de GaAs possède une variation quasi-linéaire en fonction de la pression partielle de As<sub>4</sub>. Ses résultats sont en accord avec ceux de SHAW.

R.CADORET <36> s'est intéressé à la croissance de l'arséniure de gallium dans le système AsCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Il montre que pour chaque domaine de variation de la vitesse de croissance, en fonction de 1/T ou de la pression partielle, il existe une cinétique propre à la surface considérée. Il constate que la condensation directe par transport par sublimation de GaAs est uniquement possible si la pression partielle de la vapeur diatomique est de 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> atm. En ce qui concerne la croissance des faces {001} en sites de demi-cristal, il considère que la condensation directe moléculaire ou atomique est impossible. Le dépôt a donc lieu sous la forme d'adsorption d'agents de transport tels que GaCl, As<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>... sur la surface.

En 1975, R.CADORET et M.CADORET <41> considèrent que le contrôle de la croissance sur une face {001} de GaAs par fixation directe de molécules de GaAs et par formation de composés de surface est régit par l'adsorption de GaCl à la surface du cristal. Lors de la croissance, les étapes suivantes se produisent:

- adsorption de molécules As<sub>2</sub> sur des sites Ga
- formation de GaCl
- liaison de GaCl avec As en surface pour donner (As-Ga-Cl)
- réaction de (As-Ga-Cl)<sub>s</sub> avec H<sub>2</sub> pour donner GaAs

Leurs résultats montrent que la portion décroissante de la courbe vitesse de

croissance= $f(\text{sursaturation})=f(1/T_{\text{déposition}})$  lorsque la sursaturation augmente, ou lorsque  $T_d$  diminue, ou même encore lorsque la pression de GaCl augmente (figure 41) est due à une augmentation du taux de recouvrement par les molécules de monochlorure de gallium à la surface. A forte pression de GaCl, c'est la désorption des composés chlorés qui limitent la vitesse. Ils concluent que les valeurs théoriques de la vitesse de croissance sont en accord avec celles des expériences, sauf à de faibles températures de déposition. Cette différence provient de la désorption de  $(\text{As-Ga-Cl})_s$  se produisant, non seulement par réaction avec l'hydrogène, mais aussi par formation du composé  $\text{GaCl}_3$ .

R.CADORET <36> a étudié les mécanismes de la croissance des faces  $\{111\}$  et  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ . Ce sont des faces de tétraèdres terminées l'une par des atomes de gallium, l'autre par des atomes d'arsenic. En phase vapeur, ces faces peuvent être considérées comme lisses. Leur mode de croissance se fait couche par couche avec formation de composés superficiels intermédiaires comme  $(\text{As-Ga-Cl})$ ,  $(\text{As}_2)_s$ ,  $(\text{As})_s$ , vus lors de la croissance des faces  $\{001\}$ , vers les gradins. La croissance des faces  $\{111\}$  et  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  s'effectue alors par diffusion des molécules  $(\text{As-Ga-Cl})_s$ . La réaction de déchloration de ces molécules par l'hydrogène, c'est-à-dire:  $(\text{As-Ga-Cl})_s + \text{H} \xrightarrow{\leftarrow} \text{GaAs} + \text{HCl}$  étant lente, de nombreuses molécules  $(\text{As-Ga-Cl})_s$  ont le temps de s'adsorber dans les sites de demi-cristal des gradins, avant désorption du chlore.

En considérant qu'une molécule GaCl s'adsorbe par formation de tétraèdres mixtes As-Ga-Cl, R.CADORET montre qu'il apparaît une différence nette entre les positions des chlores adsorbés sur les gradins de direction  $[110]$  présents sur les faces  $\{111\}$  et  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ :

Sur  $\{111\}$ , les liaisons GaCl permettent sans difficulté l'introduction de molécules  $(\text{As-Ga-Cl})_s$  dans les sites de demi-cristal, sans désorption préalable du chlore (figure 42a).

Sur  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ , la liaison GaCl parallèle à la surface gêne l'incorporation des molécules dans ces sites (figure 42b).

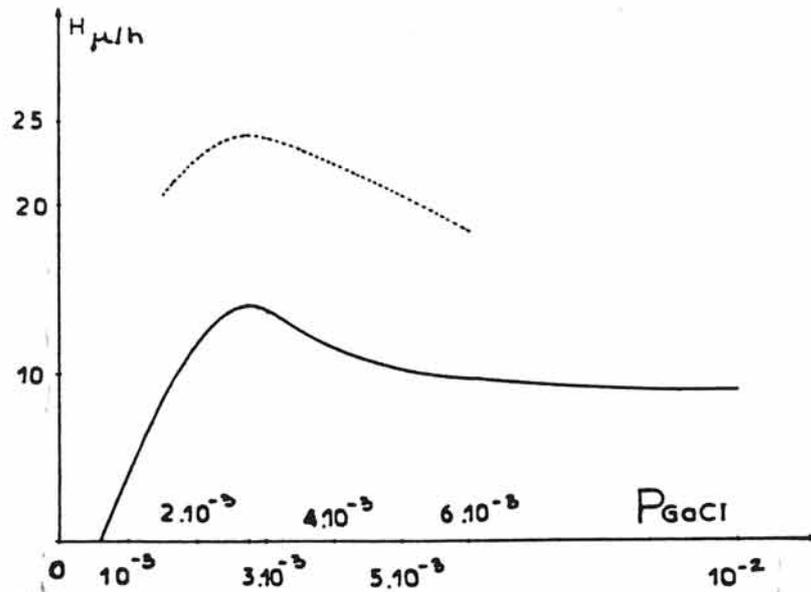


FIGURE 41: Vitesse de croissance normale d'une face (001) théorique (en pointillés) et expérimentale en fonction de la pression partielle de GaCl:  $T_d = 1000$  K

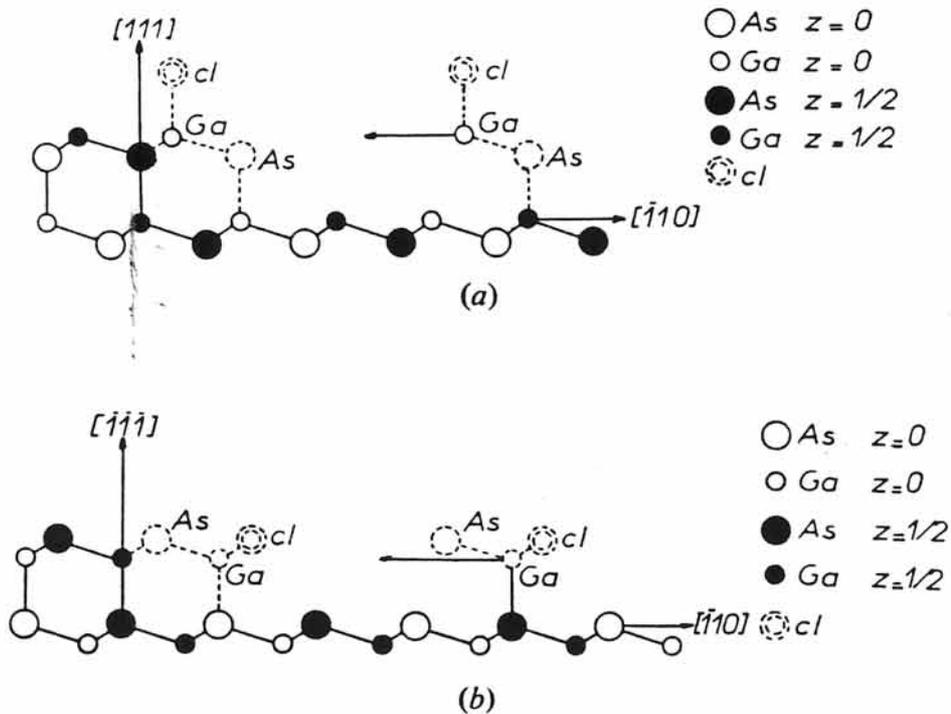


FIGURE 42: Adsorption de AsGaCl sur les faces (111) et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$   
 (a)  $[111]$ , Cl, Ga, As, Cl, Ga, As,  $[\bar{1}\bar{1}0]$   
 (b)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , As, Ga, Cl, As, Ga, Cl,  $[\bar{1}\bar{1}0]$

Ce processus cinétique, élaboré par R.CADORET, permet de comprendre pourquoi les faces lisses  $\{111\}$  atteignent des vitesses de croissance plus grandes que les faces rugueuses  $\{100\}$  dont le processus est gouverné par la réaction de déchloruration, et pourquoi la croissance de  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  possède une faible vitesse par rapport à  $\{111\}$ .

### b) objectifs scientifiques

Notre objectif est d'étudier l'épitaxie en phase vapeur par transport chimique de GaAs sur une demi-bille monocristalline de GaAs, en présence du mélange gazeux 3% $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$  et en milieu fermé.

Après croissance, les germes présentent des facettes parfaitement définies. Après avoir orienté et identifié chaque face, afin de repérer les axes cristallographiques, il est possible de déterminer expérimentalement les cinétiques de croissance de chacun de ces plans. En considérant les modèles de SHAW et de CADORET, on pourra prendre en compte les phénomènes de surface.

Grâce à l'intégration de deux enceintes réactionnelles dans le four multizone, placées à des températures différentes, nous aurons la possibilité de déterminer l'influence de la température et de la gravité sur les mécanismes de croissance. En effet, en reprenant les courbes de cinétique de croissance de SHAW, nous avons représenté la position des ampoules réactionnelles (figure 43). Les vitesses de dépôt selon les différentes orientations (001), (110), (111)A... varient très fortement en fonction du paramètre température.

Le programme EURECA-I doit amener à l'élargissement de l'étude de l'anisotropie de croissance. L'environnement microgravitationnel va permettre de quantifier le facteur gravité  $\bar{g}$ , dans un transport purement diffusif.

Les expériences réalisées dans un environnement de gravité réduite et au sol vont permettre de modéliser la cinétique de croissance en fonction de  $\bar{g}$  et de la

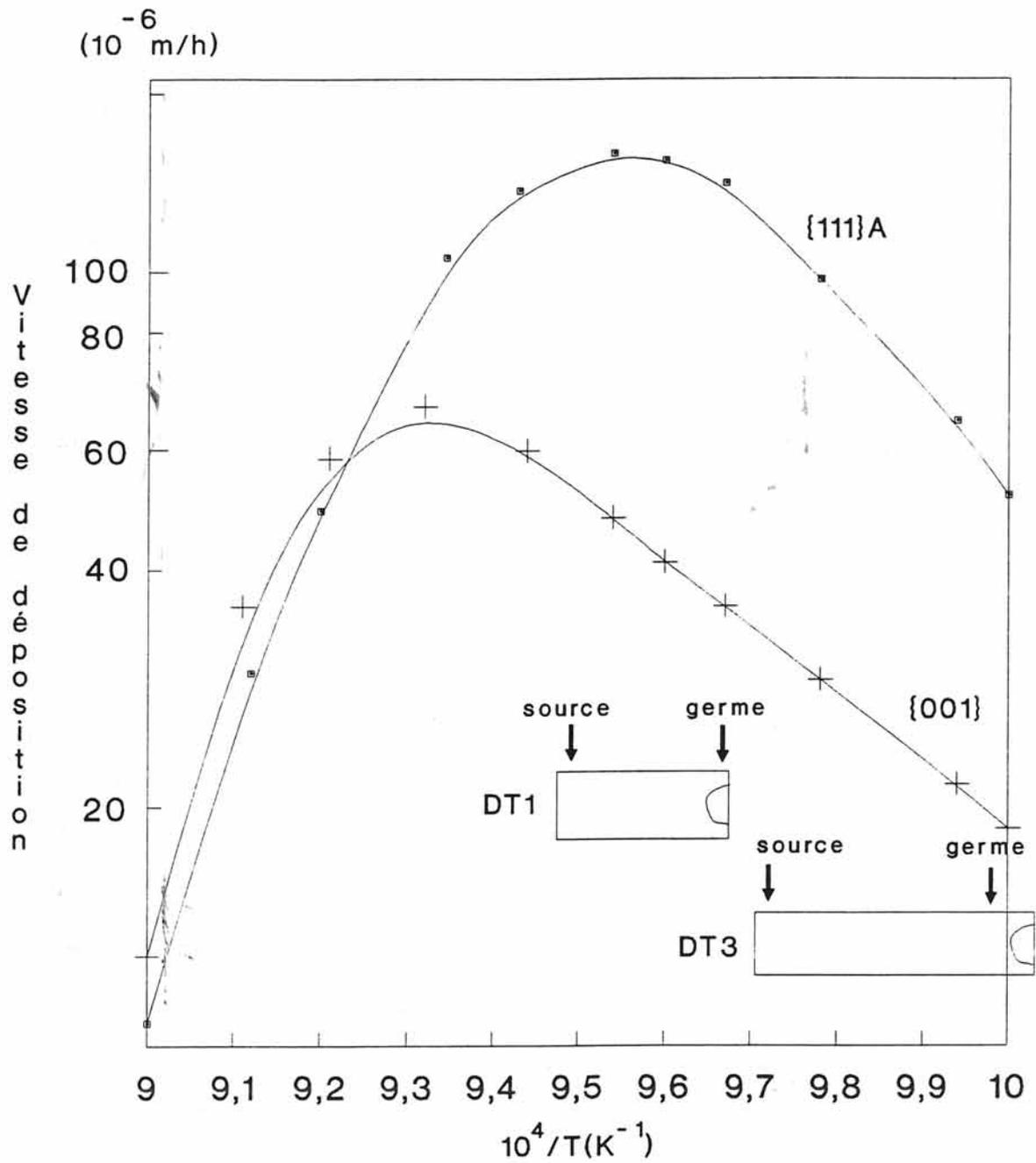


FIGURE 43: Effets de la température du germe sur les vitesses de déposition pour {001} et {111}A

température, de quantifier les anisotropies de croissance dans un environnement soit purement diffusif (microgravité), soit diffuso-convectif ( $\bar{g} = 1$ ).

## C MF095 3

### **a) description de l'expérience 95 3 sol**

L'expérience de référence MF095 3 est constituée de deux ampoules en quartz contenant chacune d'elle le matériau source GaAs et le germe monocristallin GaAs. Le schéma de chaque ampoule est représenté sur la figure 44.

Le matériau de départ, GaAs, utilisé comme source et comme germe, possède les caractéristiques suivantes: c'est un monocristal obtenu par la technique de tirage Czochralski, de type n et de résistivité  $3,7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Les sources sont de dimensions  $6 \times 16 \text{mm}^2$ .

Les germes sont obtenus à partir de sphères de GaAs, orientées selon le plan cristallographique (001), puis coupées en deux perpendiculairement à cette direction. Un support en quartz permet de maintenir cette demi-bille à l'extrémité froide de l'ampoule de croissance (figure 44).

Avant d'introduire les différentes parties constituant l'ampoule, les matériaux de départ source-germe sont nettoyés au mélange  $5\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$ , puis rincés abondamment dans de l'eau distillée. Les ampoules sont scellées sous 0,1 atm du mélange gazeux  $3\% \text{HCl}, \text{H}_2$ .

L'ampoule située dans la zone 1 et 2 mesure 115 mm environ, elle sera appelée **DT1** tandis que celle placée entre 2 et 3 est de 95 mm, appelée **DT3**; ceci est dû à la différence de longueur des zones isothermes obtenues dans le

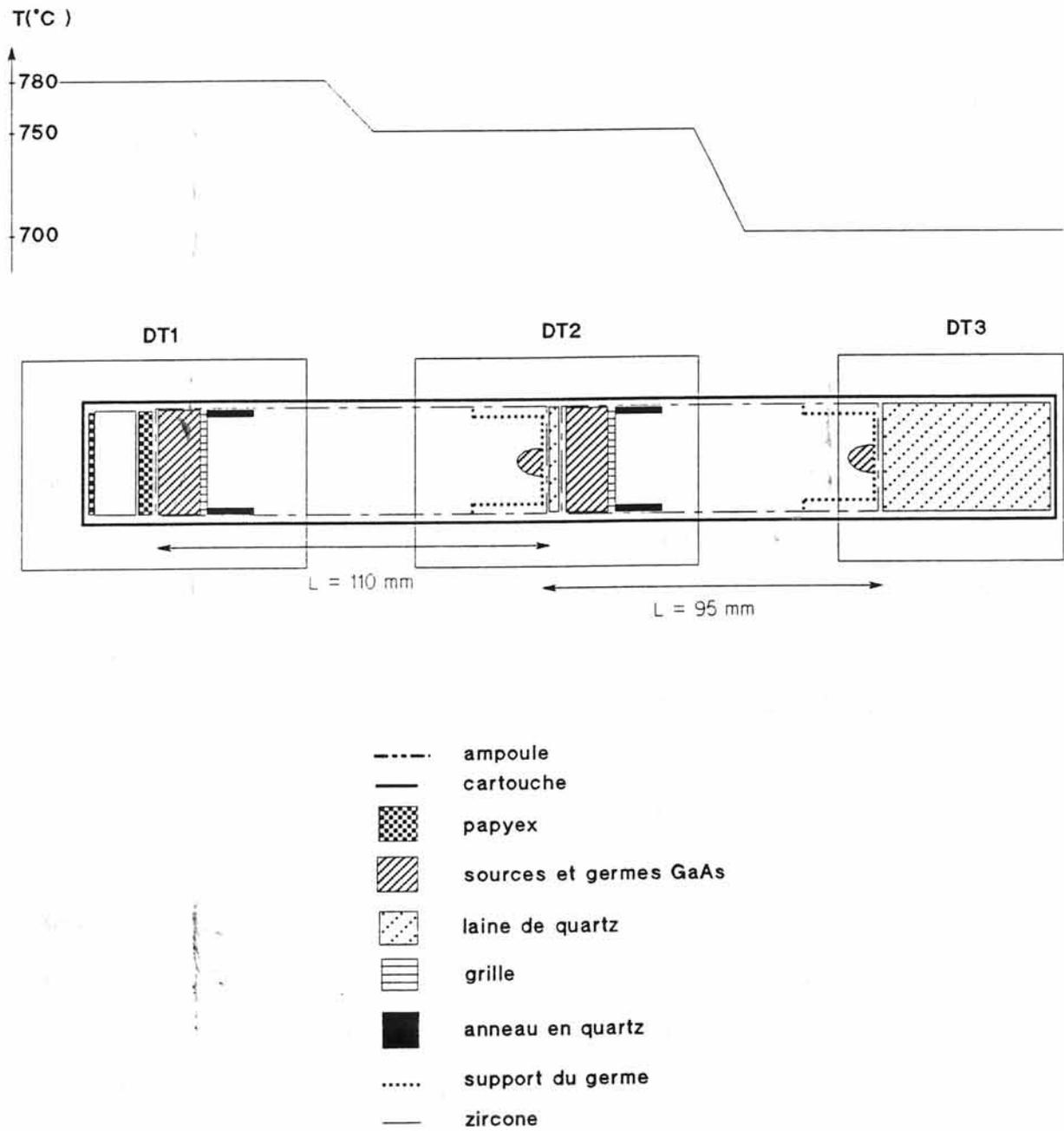


FIGURE 44: Configuration de l'expérience  
MF095 3

four.

Dans le cas de l'ampoule DT3, un dopant a parfois été ajouté à la source en vue de marquer les zones de croissance sur le germe demi-sphérique. L'élément choisi est l'étain, rendant le matériau GaAs de type n.

## **b) profils thermiques**

### *b-1. au sol*

L'ampoule DT1 est à 780°C du côté source et à 755°C du côté germe, tandis que le substrat de DT3 est à 700°C. La différence entre  $T_{\text{source}}$  et  $T_{\text{dépôt}}$  est plus importante pour DT3 ( $\Delta T=55^\circ\text{C}$ ) que pour DT1 ( $\Delta T=35^\circ\text{C}$ ).

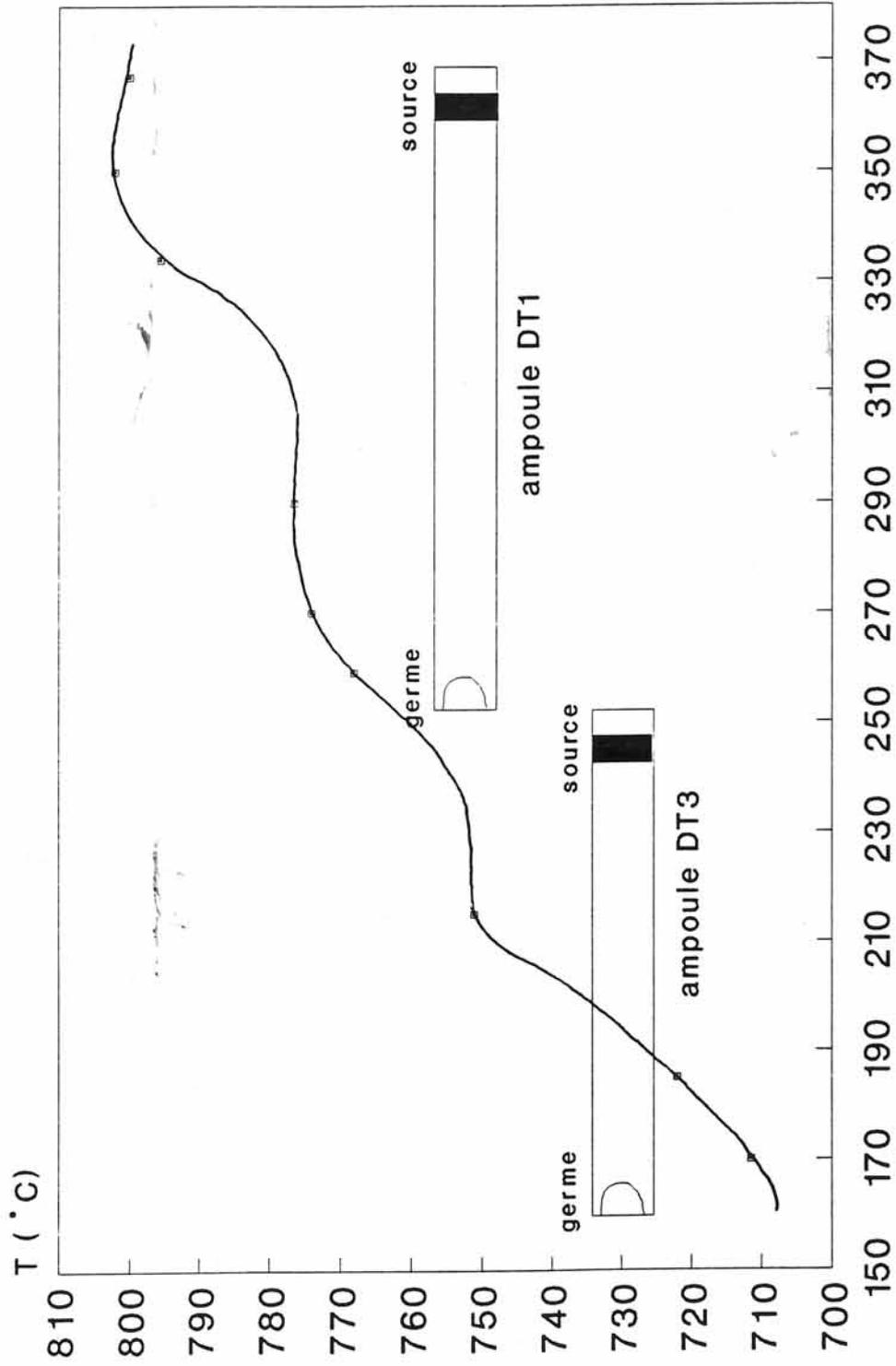
Neuf thermocouples placés le long des ampoules DT1 et DT3 permettent d'obtenir le profil de température du four (figure 45).

### *b-2. MF095 3F*

L'analyse des données en vol de MF095 3F a permis de déterminer les conditions de température au cours de la croissance. Le déroulement de l'expérience vol a été optimal et les valeurs des températures données par les neuf thermocouples de contrôle correspondent à celles mesurées au sol et souhaitées.

## **c) paramètres de vol**

Comme pour 95 1 et 95 2, ils se révèlent très importants pour le bon déroulement des expériences lors du vol. Ils sont donnés en annexe 6.



Position / entrée de la cartouche (mm)

FIGURE 45: Profil thermique de MF095 3  
798°C-758°C-700°C

## **d) hypergravité**

### *d-1. présentation de la centrifugeuse*

La centrifugeuse utilisée est celle du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Nantes (figure 46). C'est un équipement national d'études et de recherches en macrogravité. Bien qu'elle soit définie pour le domaine du génie civil, permettant d'expérimenter sur modèles réduits, elle est aussi adaptée à l'étude et à la compréhension des phénomènes physiques sensibles à la gravité.

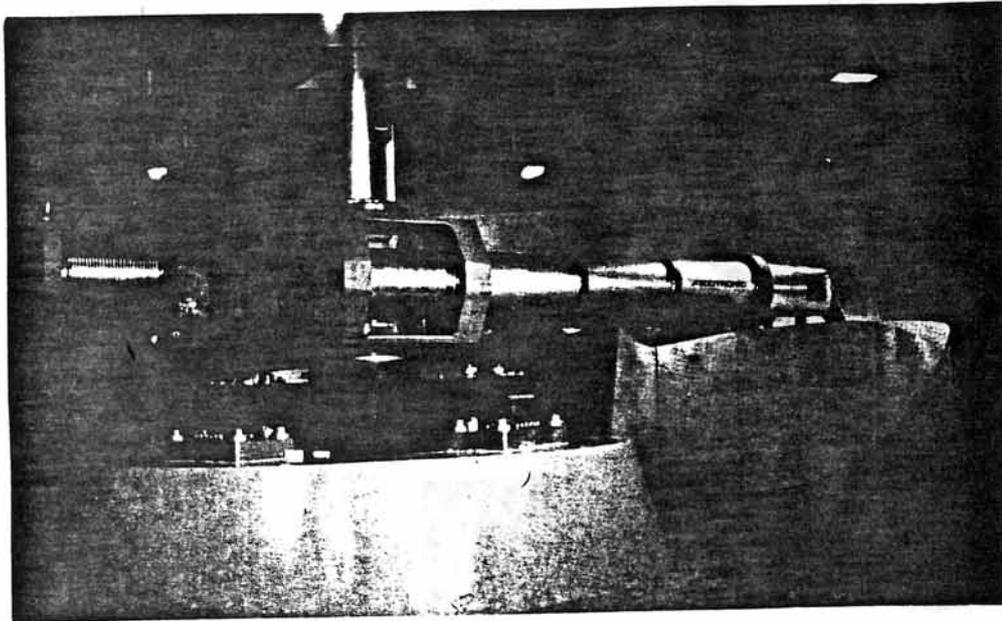
#### **d-1-1. Capacité de la machine:**

L'accélération maximale est de  $200g$  pour une masse embarquée de 500kg et de  $100g$  pour une masse de 2000kg.

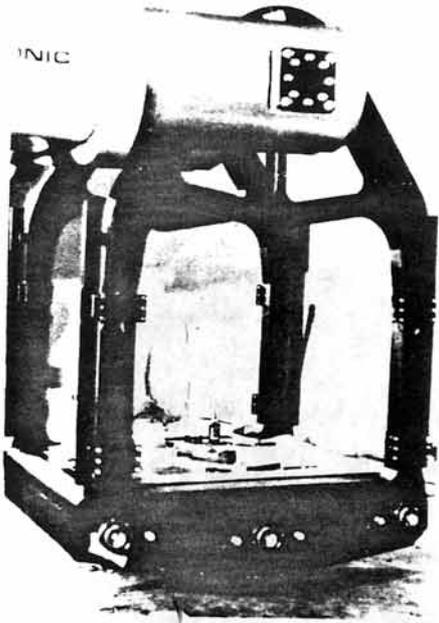
#### **d-1-2. Nacelle - Rotor:**

La nacelle est articulée à l'extrémité du bras et composée d'une plate-forme soutenue par deux montants latéraux (voir figures 47 et 48). Le volume intérieur utile est ainsi supérieur à  $2m^3$ . Pour réduire les efforts de traînée aérodynamique, la nacelle est habillée d'un carénage. Des portes latérales permettent l'accès à la plate-forme. **La distance entre l'axe de rotation et la plate-forme est de 5,50m.**

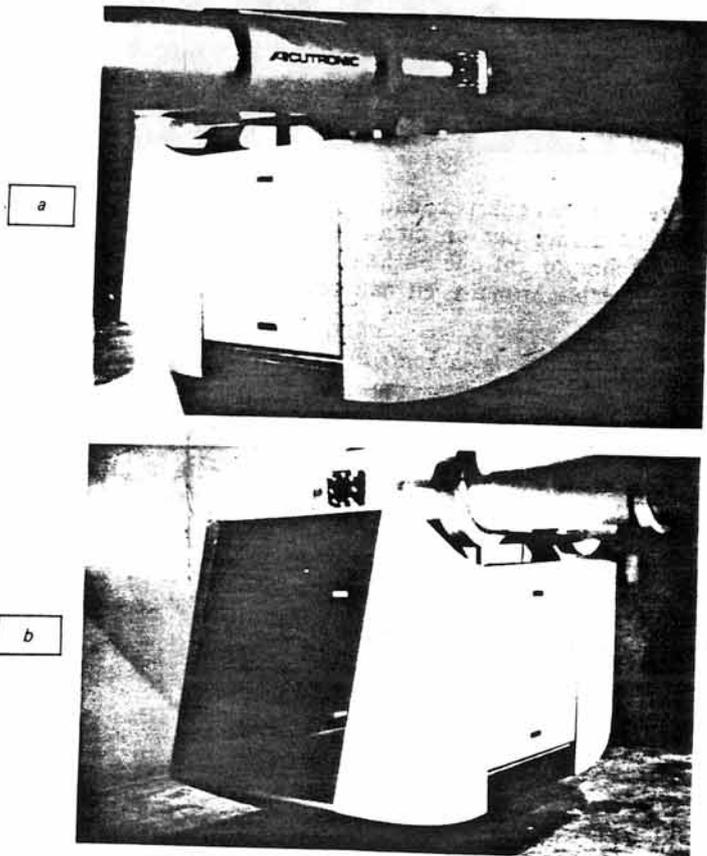
Le rotor comporte deux bras, supportant la nacelle et le contre-poids. Entre les deux bras, côté nacelle, se trouvent des goulottes permettant d'acheminer depuis le pivot et jusqu'à l'expérience intégrée sur la plate-forme les câbles de mesure, l'alimentation électrique de puissance et l'alimentation en fluides pour les équipements embarqués.



**FIGURE 46: La centrifugeuse du Laboratoire Central des Ponts et  
Chaussées de Nantes**



**FIGURE 47: La nacelle pivotante sans le carénage**



**FIGURE 48: Carénage de la nacelle**

**a) carénage avant**

**b) carénage arrière permettant des prises de vue en cours de rotation**

### **d-1-3. Contrepoids:**

L'équilibrage dynamique, c'est-à-dire l'égalité des moments d'inertie de part et d'autre de l'axe de rotation, est obtenu par déplacement le long du bras d'un contrepoids composé de cinq éléments.

### **d-1-4. Asservissement de la centrifugeuse:**

Sa qualité est essentielle pour l'expérimentateur. Tout écart de l'accélération centrifuge réelle par rapport à la valeur désirée constitue une perturbation pour l'expérience. L'asservissement de la rotation est de type tachymétrique.

### **d-1-5. Instrumentations et mesures:**

Le comportement du modèle est suivi en cours de rotation par l'intermédiaire de mesures effectuées lors de cette même rotation. Un calculateur de type HP9816 permet de traiter et de stocker ces données. On peut ainsi suivre l'évolution de certains paramètres en fonction d'une variable définie. L'acquisition des mesures s'effectue à l'aide d'une chaîne comportant 100 voies, pouvant recevoir des capteurs à jauge, des capteurs résistifs, des thermocouples... Les informations sont acheminées jusqu'à la salle de commande par l'intermédiaire de contacts tournants.

## *d-2. Croissance en phase vapeur*

### **d-2-1. travaux antérieurs:**

A ce jour, nous disposons de peu de résultats sur le transport en phase vapeur en **macrogravité**, à l'inverse des études effectuées sur l'influence du paramètre gravité dans une solidification dirigée, telle que la croissance de matériaux par la méthode Bridgman (L.REGEL <42>, A.CHEVY <43>).

Récemment, en 1992, H.WIEDEMEIER <44> a entrepris la croissance en phase vapeur de GeSe dans des conditions de forte gravité. Ses expériences avaient pour objectifs d'observer l'effet de différents niveaux d'accélération sur les taux de transport de masse, la forme des dépôts, et la taille des cristaux...

L'ampoule contenant GeSe et le gaz neutre Xenon est positionnée soit en configuration stabilisante (a), soit en configuration déstabilisante (b) dans le four vertical. Le profil thermique utilisé est donné à la figure 49. La durée de la croissance cristalline pour un niveau d'accélération fixé  $1\bar{g}$ ,  $5\bar{g}$  ou  $10\bar{g}$  est de cinq heures.

### **d-2-2. présentation de l'expérience 95-3:**

Nous avons effectué la croissance en phase vapeur de l'arséniure de gallium sous des accélérations  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$  ( $\bar{g}$  est le vecteur unité de l'accélération de la pesanteur, c'est-à-dire  $9,80\text{m/s}^2$ ).

#### ***d-2-2-1. description:***

Les ampoules de croissance, décrites au a), sont intégrées dans un four horizontal (réf. SAER) ou vertical (réf. CNES). Ces fours ont la même configuration thermique que le four MFA (photographie 50).

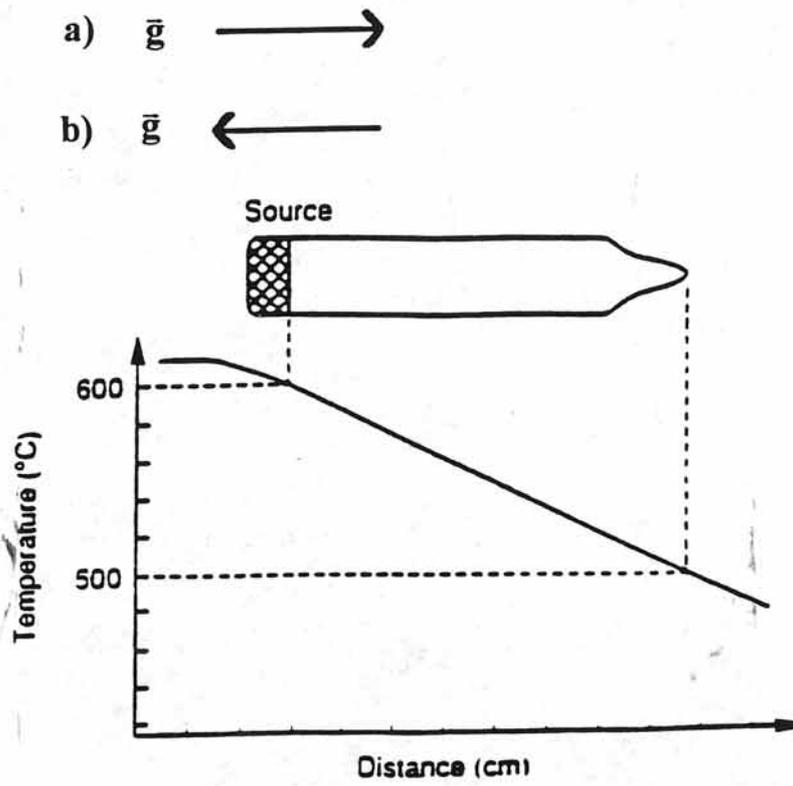


FIGURE 49: Profil de température de l'expérience de H.WIEDEMEIER

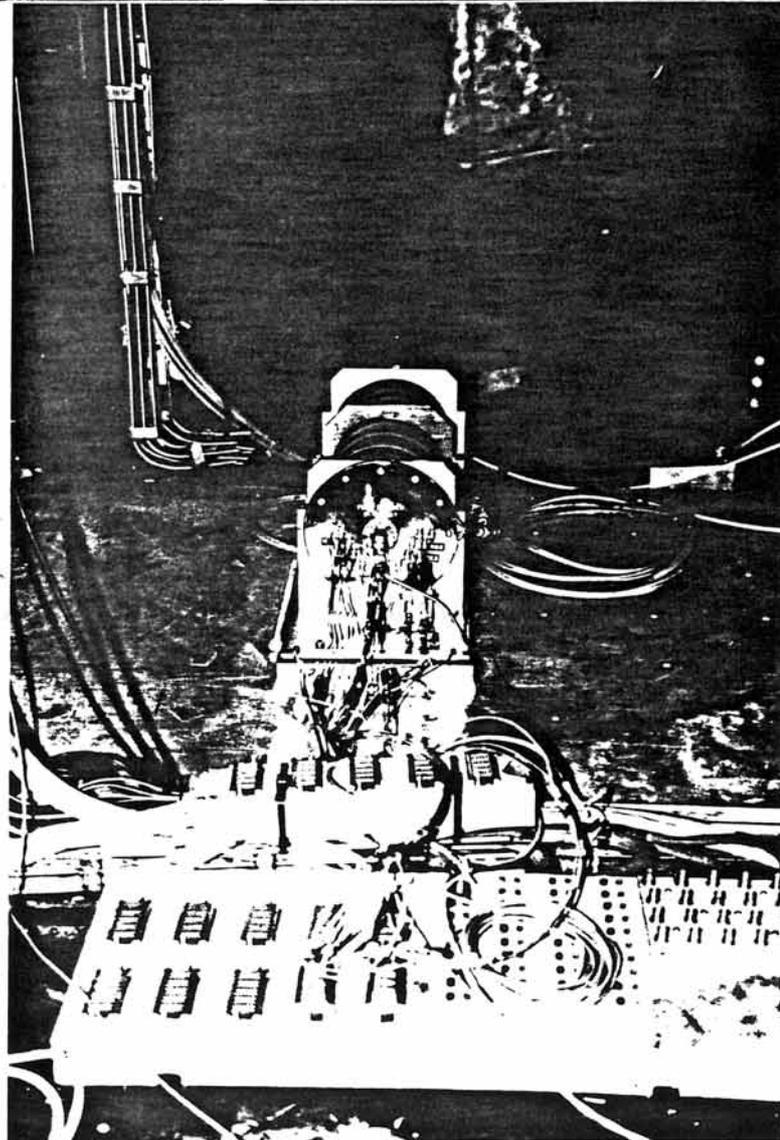
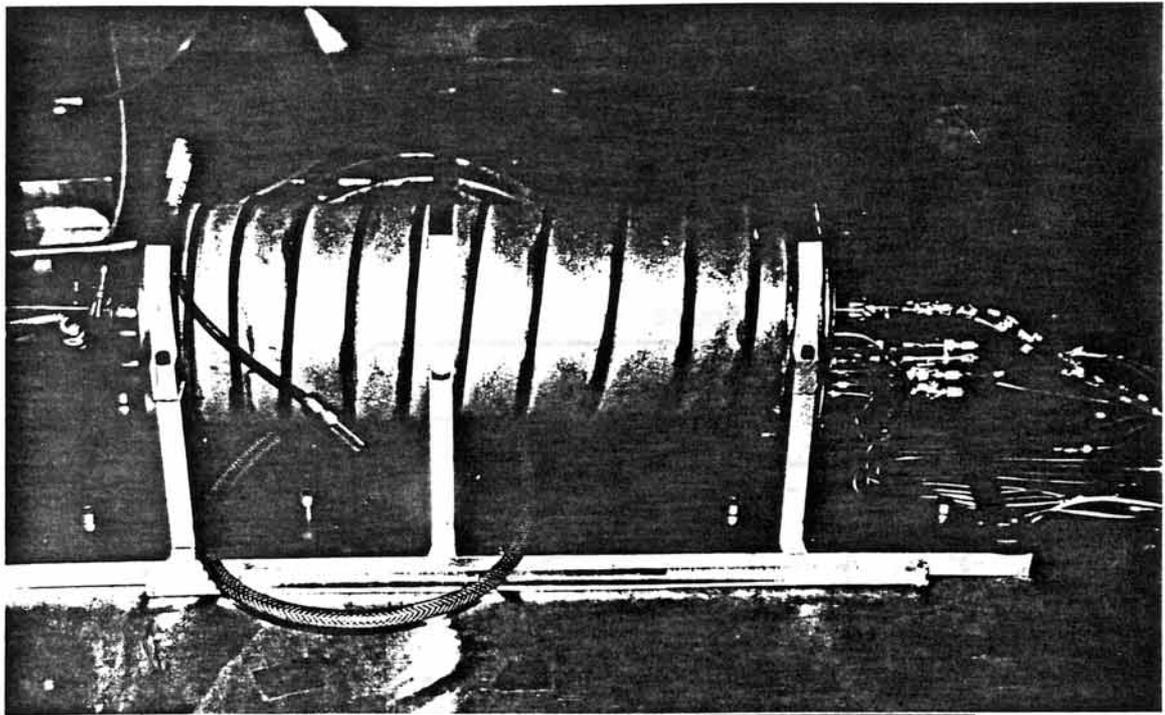


FIGURE 50: Disposition du four SAER sur la nacelle

Le niveau d'accélération choisi ( $5\bar{g}$  ou  $10\bar{g}$ ) est établi en quelques minutes et juste au début du palier de croissance (figure 51). Cet état de croissance en rotation va être maintenu pendant 84h à  $5\bar{g}$  et 80h à  $10\bar{g}$ .

Neuf thermocouples nous permettent de contrôler la température le long des ampoules de croissance. L'acquisition des données se fait toutes les minutes pendant la montée en température, puis toutes les dix minutes pendant le palier de croissance.

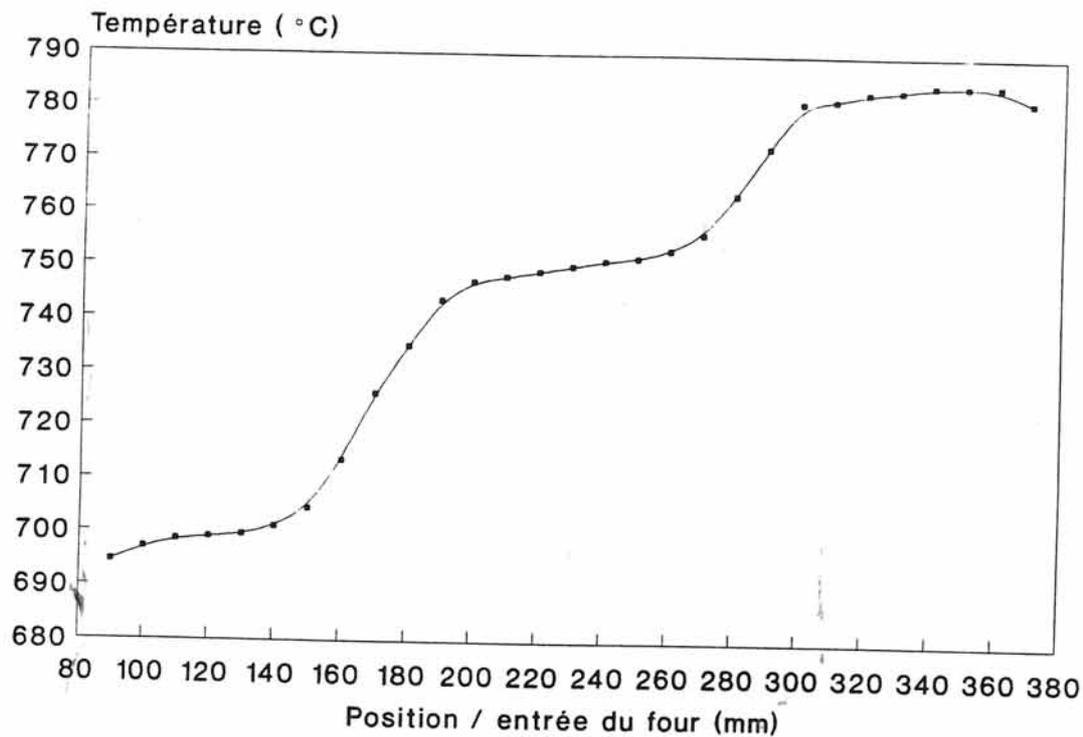
#### *d-2-2-2. disposition des fours sur la nacelle:*

##### **accélération de $5\bar{g}$ :**

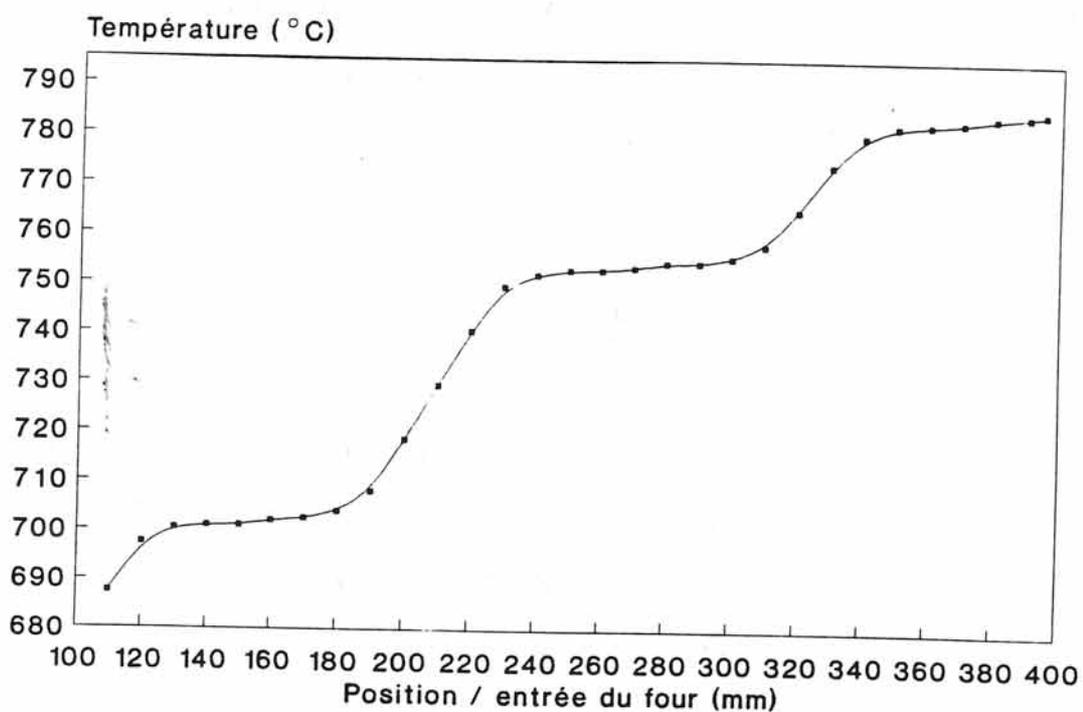
Pour ce niveau de gravité, nous avons utilisé le four multizone "SAER" en position horizontale. Le point d'application C de l'accélération est placé sur l'axe du four, comme le montre la figure 52. C'est la distance entre le point C et l'axe du pivot de la centrifugeuse qui est prise comme référence pour le calcul du vecteur gravité centrifuge.

##### **accélération de $10\bar{g}$ :**

Dans ce cas, nous avons installé deux fours sur la nacelle, l'un vertical réf.CNES et l'autre horizontal réf.SAER. La configuration du four CNES est déstabilisante, c'est-à-dire que l'accélération s'applique en sens inverse des flux de masse. Le schéma de représentation des deux fours sur la plate-forme est plus complexe et est donné à la figure 53. Le point d'application C du vecteur accélération  $10\bar{g}$  est le même que précédemment, c'est-à-dire qu'il se situe au croisement de la perpendiculaire à la nacelle en son centre avec le plan parallèle à la nacelle passant par l'axe du four horizontal, dont le point B sur la figure 54 représente son centre.



Four SAER: 788°C-758°C-706°C



Four CNES: 774°C-751°C-701°C

**FIGURE 51: Profils thermiques des fours utilisés pour la croissance en hypergravité**

Axe de la  
centrifugeuse

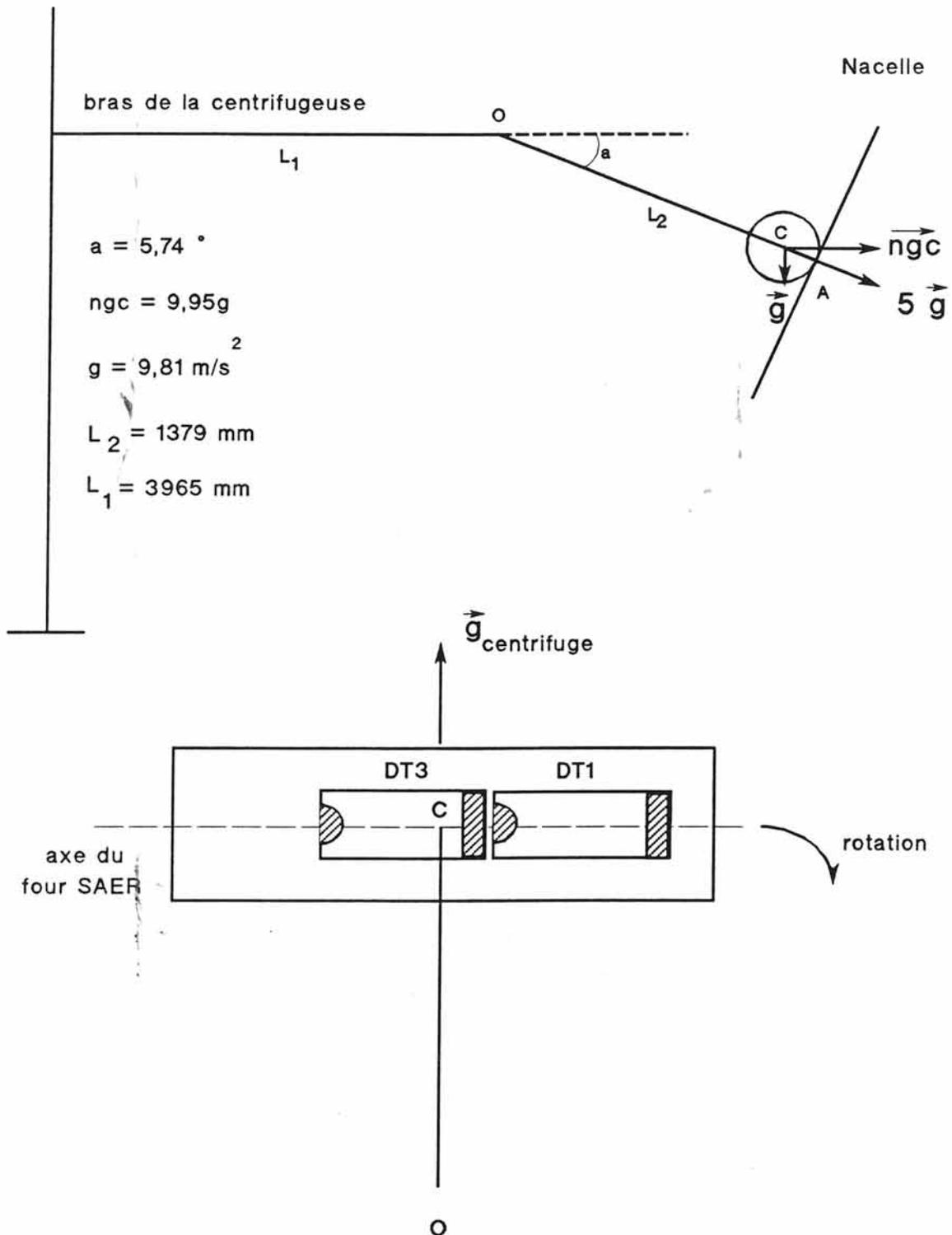


FIGURE 52: Représentation de la nacelle  
dans le vecteur gravité  $5 \vec{g}$

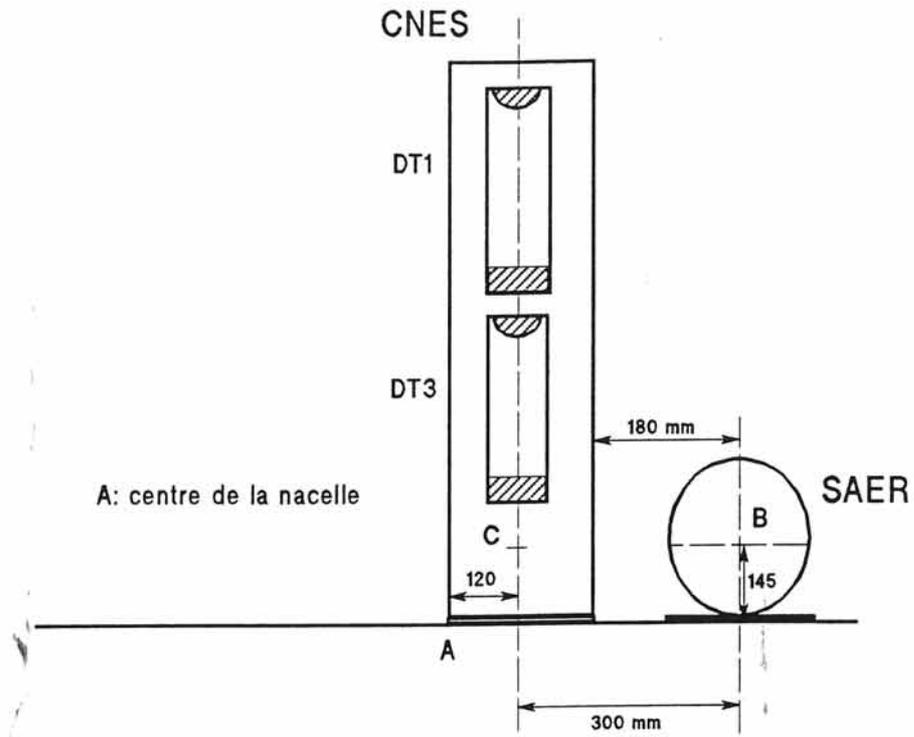


FIGURE 53: Disposition des fours sur la nacelle

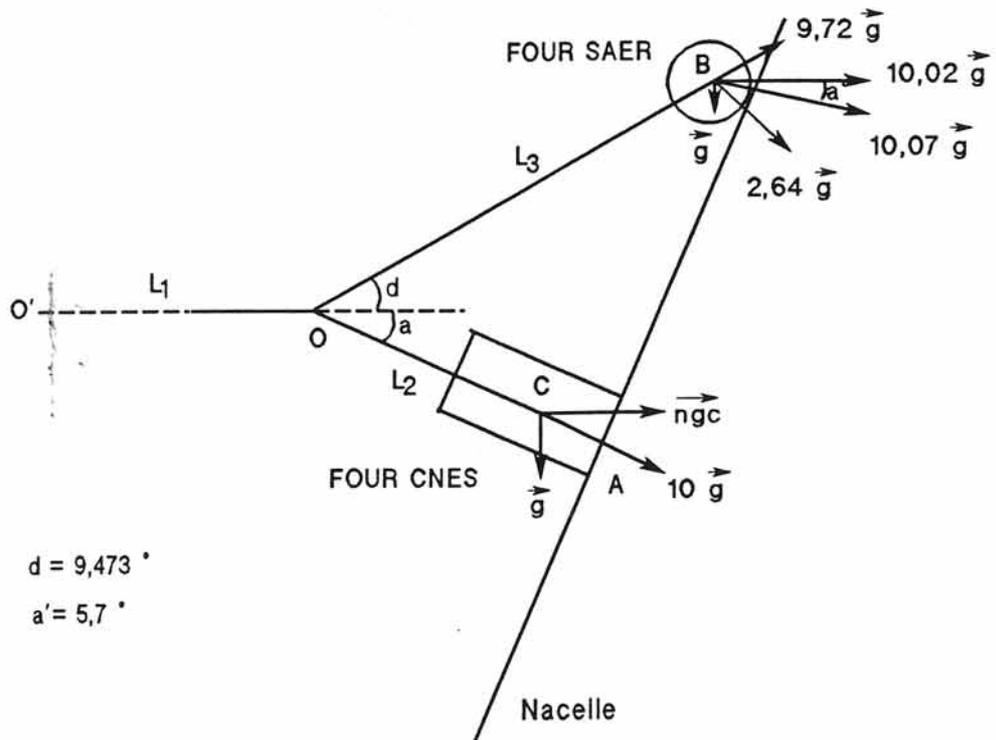


FIGURE 54: Représentation de la nacelle dans le vecteur gravité  $10 \vec{g}$

Il est donc possible de calculer en différents points de chaque four, notamment à la source et au germe, les valeurs des accélérations résultantes dans différentes directions, en tenant compte du vecteur gravité terrestre  $\vec{g}$ . L'évaluation de ces vecteurs est reportée au tableau 6. En outre, nous y avons mentionné les variations des masses volumiques totales de la phase gazeuse, en tenant compte des températures à la source et au niveau du germe. La connaissance de la composante gravité centrifuge à la source et au niveau du germe nous permet de déterminer le produit " $\rho g$ ". Sa variation est faible et ceci grâce à un gradient de gravité  $\Delta g$  non négligeable entre la source et le germe de chaque ampoule de croissance.

117  
FOUR SAER

	Température (K)	Vecteur centrifuge ( $g_0 \text{ m.s}^{-2}$ )	Vecteur gravité résultant ( $g_0 \text{ m.s}^{-2}$ )	Masse volumique totale ( $\text{g/m}^3$ )	Produit $\rho g$ ( $\text{g}_0\text{g/s}^2.\text{m}^2$ )
source DT3	1023,15	10,023	10,073	29,57	298
	973,15	10,03	10,079	31,09	313
germe source DT1	1058,15	10,036	10,086	29,99	302
	1023,15	10,035	10,085	31,02	313
germe					

FOUR CNES

	Température (K)	Vecteur centrifuge ( $g_0 \text{ m.s}^{-2}$ )	Vecteur gravité résultant ( $g_0 \text{ m.s}^{-2}$ )	Masse volumique totale ( $\text{g/m}^3$ )	Produit $\rho g$ ( $\text{g}_0\text{g/s}^2.\text{m}^2$ )
source DT3	1023,15	9,58	9,64	29,57	285
	973,15	9,41	9,46	31,09	294
germe source DT1	1058,15	9,79	9,84	29,99	295
	1023,15	9,62	9,67	31,02	300
germe					

TABLEAU 6: Calcul des vecteurs gravité dans les deux ampoules DT1 et DT3

## D THERMODYNAMIQUE

### a) bibliographie

R.FERGUSON et T.GABOR <29>, en 1964, ont considéré le système GaAs:Cl et calculé, à partir de données thermodynamiques incertaines et disponibles à cette période, les facteurs les plus importants gouvernant le transport, dans un milieu fermé. En considérant un transport diffusif, une pression totale uniforme dans l'enceinte, la quantité d'arséniure de gallium transportée de la partie chaude  $T_1$  à la partie froide  $T_2$  est:

$$Q_{\text{GaAs}} = \bar{D} c_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{a}{L} \cdot \left[ \left( \frac{P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{GaCl}}}{\frac{3}{2} P_{\text{GaCl}_3} + \frac{1}{2} P_{\text{GaCl}}} \right)_{T_1} - \left( \frac{P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{GaCl}}}{\frac{3}{2} P_{\text{GaCl}_3} + \frac{1}{2} P_{\text{GaCl}}} \right)_{T_2} \right]$$

D: coefficient de diffusion à la température moyenne

$c_{\text{Cl}}$ : concentration totale de l'halogène ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

a: section de l'ampoule ( $\text{cm}^2$ )

L: longueur de l'ampoule (cm)

Ils montrent qu'en augmentant la pression totale, le même flux de matière est obtenu à plus haute température et que le transport de GaAs augmente, lorsqu'on dilue les espèces gazeuses dans de l'hydrogène.

La croissance épitaxiale de GaAs par transport en phase gazeuse dépend de nombreux facteurs: comme les températures de la source, du substrat, le gradient de température ... L'influence de paramètres comme la concentration des éléments en tout point du réacteur, l'orientation du substrat, la sursaturation réelle étant inconnue, A.BOUCHER et L.HOLLAN <37> ont entrepris de développer une étude comparative entre les résultats d'une analyse théorique et ceux provenant,

de mesures expérimentales. Leur étude vise la thermodynamique du transport de GaAs par  $\text{AsCl}_3$  dans un tube ouvert. Ils déterminent précisément la quantité de matériau pouvant se déposer et montrent que dans le domaine de température 730-880°C, l'équilibre dominant est :  $2\text{GaCl} + 1/2 \text{As}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\leftarrow} 2\text{GaAs} + 2\text{HCl}$ , ceci lorsque l'hydrogène est le gaz porteur. Ils montrent également que les vitesses de croissance [pour une orientation (001)] sont reproductibles si et seulement si le dépôt est localisé sur le substrat GaAs et le pourcentage de GaAs déposé ne dépasse pas 10% de la source disponible. En examinant les paramètres thermodynamiques calculés avec les vitesses de croissance, ils montrent qu'un autre mécanisme entre en jeu: la diminution du flux lorsque la température est inférieure à 750°C est liée à une réaction de surface d'énergie d'activation (40kcal/mol) pour une orientation (001).

En 1972, H.WATANABE, T.NISHINAGA et T.ARIZUMI <38> ont étudié le transport de matériaux de la famille des III-V en phase vapeur en tube fermé. Dans les systèmes semiconducteurs-halogènes, la cinétique de transport des composés gazeux est contrôlée par des flux laminaires et de diffusion dûs respectivement aux variations de volume molaire au cours des réactions chimiques et à la convection thermique et au gradient de concentration. Dans cette étude, ils négligent la convection en supposant qu'elle ne joue pas un rôle primordial dans un système fermé, horizontal et de petit diamètre. Après avoir établi les équations de transport, ils déduisent les conditions pour avoir une croissance optimale, la position la mieux appropriée du germe, la relation entre la vitesse de croissance et la concentration en halogène...(Hypothèse: l'équilibre thermodynamique est atteint partout dans l'enceinte.)

En 1975, ces mêmes auteurs <39> déterminent expérimentalement la vitesse de croissance de l'arséniure de gallium dans un système Ga-As-Cl en fonction de la concentration en chlore. Cette vitesse passe par un maximum puis décroît de façon monotone lorsque la concentration en chlore augmente. Le transport n'est

pas influencé par une convection thermique. En conclusion, pour ce système, la théorie basée sur les mécanismes de diffusion et de flux laminaire peut permettre de déterminer la vitesse de croissance expérimentale. Le transport est essentiellement contrôlé par la diffusion des espèces minoritaires. Il y a variation de volume et création d'un flux laminaire qui entre en jeu dans le flux de diffusion des composés majoritaires:

$$J_i = - \frac{D_i}{RT} \cdot \frac{\Delta P_i}{L} \cdot \gamma_i$$

$D_i$ : coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse  $i$

$L$ : distance entre les deux zones

$\Delta P_i$ : différence de pression partielle entre les deux zones

$J_i$ : flux théorique de l'espèce  $i$

$R$ : constante des gaz parfaits

$T$ : température moyenne entre la source et le puits

$\gamma_i$ : coefficient de modulation représentant l'effet du flux laminaire

Pour H.WATANABE et al., l'approximation d'égalité de tous les coefficients de diffusion  $D_i$  des espèces gazeuses entraîne une erreur de  $\pm 7\%$  dans le calcul du transport de GaAs. Ceci permet son utilisation, et un calcul simplifié du flux gazeux théorique.

Après avoir étudié le transport chimique en phase vapeur de l'arséniure de gallium en tube fermé et en tube ouvert, M.M.FAKTOR et al. <40> développent un système d'ampoule "presque fermée" (figure 55), décrit par un modèle à une dimension. Le mélange gazeux  $H_2$ - $AsCl_3$  entre dans l'enceinte réactionnelle par un trou de 0,2mm de diamètre. Ils supposent qu'entre la source solide et le substrat, il y a équilibre thermodynamique avec la phase vapeur. Le flux de

chaque espèce gazeuse est exprimé comme le flux de Stefan provenant d'une variation du volume molaire au cours de la réaction:

$$J_i = \frac{UP_i}{RT} - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dx}$$

U: vitesse molaire du mélange gazeux

$P_i$ : pression partielle de l'espèce i

D: coefficient de diffusion

Pour leurs calculs, D est supposé le même pour toutes les espèces et tel que  $D = D_0 T^{1,8} / P_T(2731,8)$  avec  $D_0 = 0,45 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les courbes de flux obtenues sont représentées sur la figure 56. Les résultats expérimentaux sont généralement en dessous des valeurs théoriques, provenant du fait que les couches déposées ne sont pas uniformes et que le dépôt ne se produit pas uniquement sur le substrat. Cette dispersion des valeurs serait aussi due à une barrière d'activation de la surface de réaction dépendant du substrat utilisé (variation de l'orientation cristallographique, contamination par le carbone...).

Depuis les années 75, de nombreuses études ont été conduites sur le système GaAs, HCl,  $\text{H}_2$ , mais peu dans une ampoule fermée. C'est ce que nous allons envisager dans les paragraphes suivants.

### **b) pressions partielles**

Les calculs sont effectués selon la même méthode que pour le tellure de plomb et d'étain, en utilisant le logiciel **GEMINI 1** qui permet de calculer les valeurs des pressions partielles, à partir desquelles nous avons calculé la sursaturation et les flux de masse.

Le domaine de température considéré est 800K-1200K. Les espèces stables

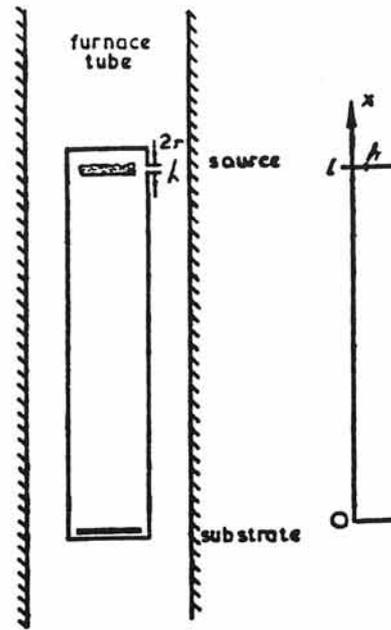


FIGURE 55: Système de capsule "presque fermée"

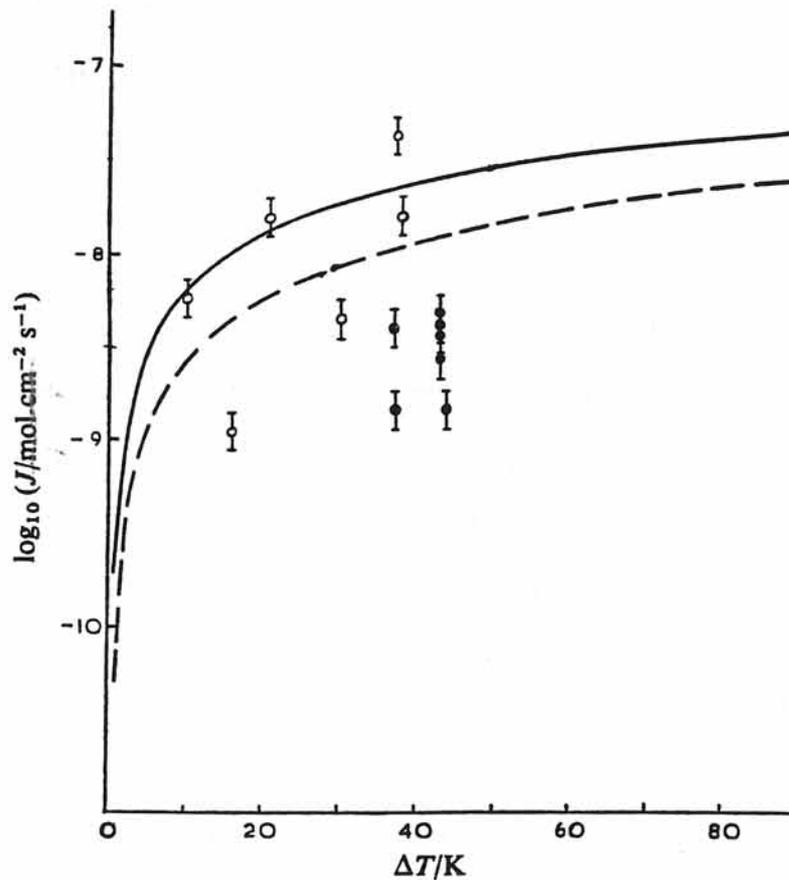
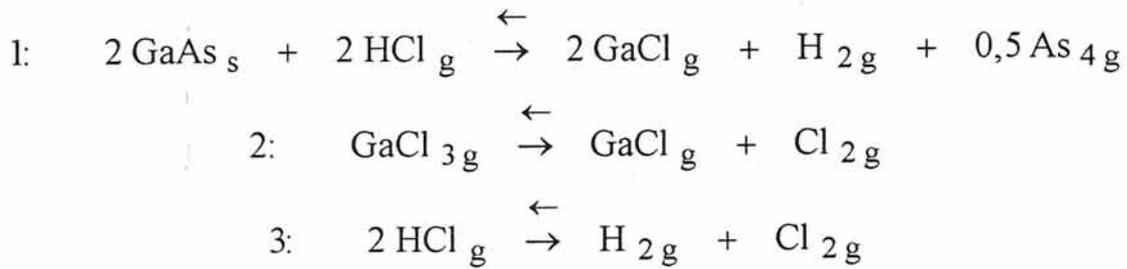


FIGURE 56: Comparaison des flux expérimentaux et théoriques  
 ----  $T(l) = 970\text{ K}$   $T_b = 20\text{ °C}$ ; ○ points expérimentaux  
 —  $T(l) = 1020\text{ K}$   $T_b = 0\text{ °C}$ ; ● points expérimentaux

sont GaAs(s), GaCl<sub>3</sub>(g), GaCl(g), HCl(g), H<sub>2</sub>(g), Cl<sub>2</sub>(g), As<sub>4</sub>(g). Les autres espèces, comme GaCl<sub>2</sub>(g), AsCl<sub>3</sub>(g)... sont considérées comme minoritaires. Les réactions chimiques qui se produisent lors de l'expérience de croissance sont:



La variation des pressions partielles en fonction de la température est donnée à la figure 57. Sur ce diagramme ne sont pas représentées les pressions partielles de H<sub>2</sub> et totale, car elles sont nettement supérieures aux autres (0.3atm). Les pressions de GaCl et de HCl varient en sens inverse lorsque la température augmente. GaCl(g) est l'espèce dominante. Les pressions d'équilibre aux températures de nos expériences sont rassemblées dans le tableau 7 pour les ampoules DT1 et DT3.

Lorsque l'arséniure de gallium est dopé à l'étain (cas de l'ampoule DT3), les espèces Sn(g), SnCl(g), SnCl<sub>2</sub>(g) et SnCl<sub>4</sub>(g) interviennent en plus dans les réactions chimiques. La variation des pressions partielles des principales espèces en fonction de la température est représentée à la figure 58. Le rapport entre les pressions de SnCl(g) et SnCl<sub>2</sub>(g) et de GaCl(g) est de l'ordre de 10<sup>4</sup>. Ce rapport peut expliquer en partie la variation croissante de la concentration en étain dans la couche épitaxiée. Toutefois, nous donnerons d'autres explications lors de l'analyse des résultats expérimentaux à  $\bar{g} = 1$  et  $\bar{g} = 5$ . Il est important de noter que le rapport concentration d'étain dans la phase gazeuse sur concentration d'étain dans la couche épitaxiée est de l'ordre de 10<sup>2</sup>. Au cours du processus de croissance, il y a une accumulation de l'espèce Sn au niveau du front de croissance, donc un accroissement de Sn dans la couche épitaxiée.

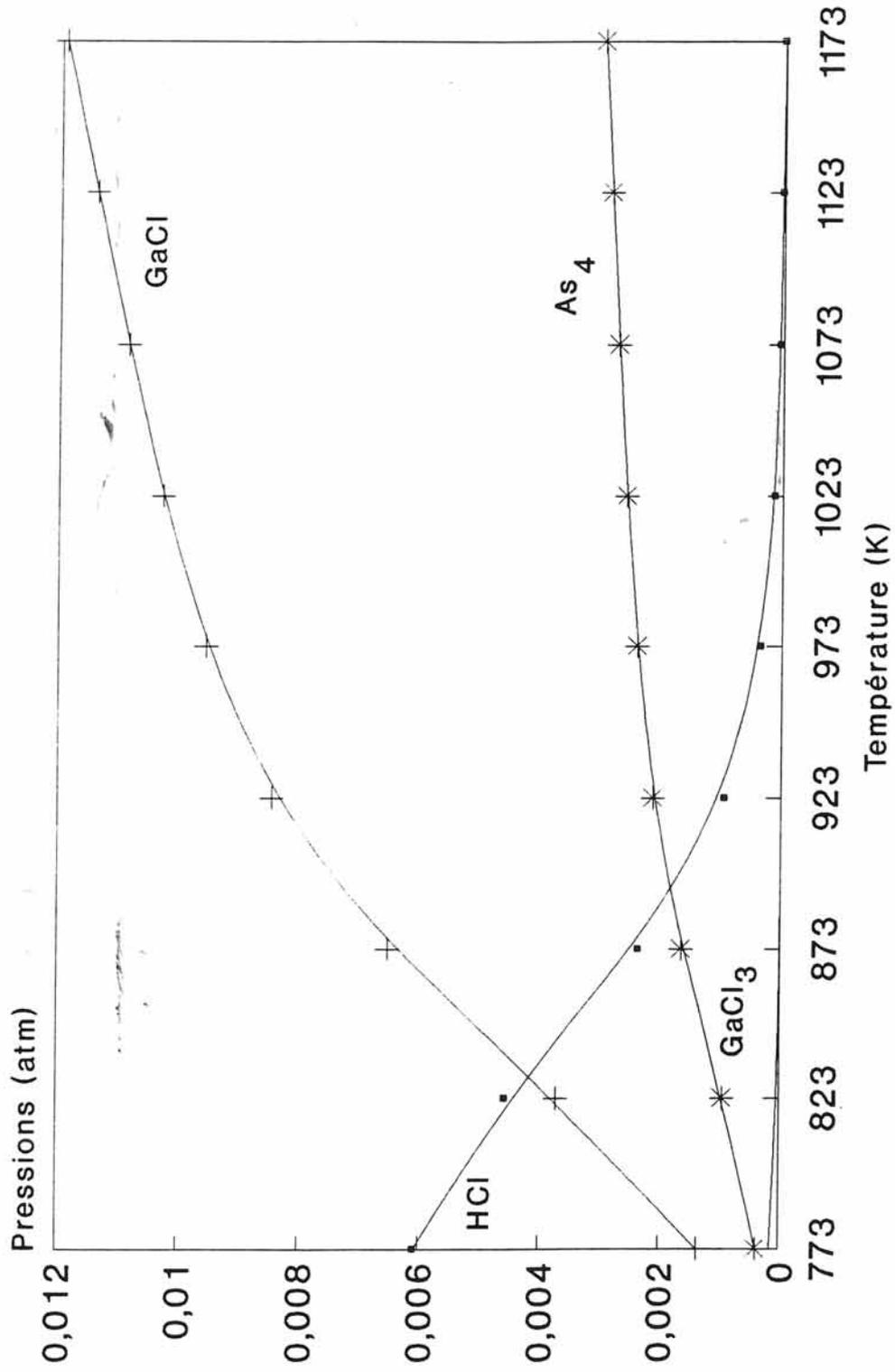


FIGURE 57: Pressions partielles des principales espèces gazeuses

Température (K)	Pression totale (atm)	Pression GaCl (atm)	Pression As <sub>4</sub> (atm)	Pression HCl (atm)	Pression H <sub>2</sub> (atm)
1023,15	0,365	$1,027 \cdot 10^{-2}$	$2,568 \cdot 10^{-3}$	$1,307 \cdot 10^{-4}$	0,3520
1038,15	0,370	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$2,612 \cdot 10^{-3}$	$1,072 \cdot 10^{-4}$	0,3573
1058,15	0,376	$1,068 \cdot 10^{-2}$	$2,671 \cdot 10^{-3}$	$7,591 \cdot 10^{-5}$	0,3775

### Ampoule DT1

Température (K)	Pression totale (atm)	Pression GaCl (atm)	Pression As <sub>4</sub> (atm)	Pression HCl (atm)	Pression H <sub>2</sub> (atm)
973,15	0,347	$9,546 \cdot 10^{-3}$	$2,386 \cdot 10^{-3}$	$3,437 \cdot 10^{-4}$	0,3345
998,15	0,356	$9,906 \cdot 10^{-3}$	$2,476 \cdot 10^{-3}$	$2,372 \cdot 10^{-4}$	0,3432
1023,15	0,365	$1,027 \cdot 10^{-2}$	$2,567 \cdot 10^{-3}$	$1,306 \cdot 10^{-4}$	0,3518

### Ampoule DT3

$P(\text{GaCl}_3), P(\text{Cl}_2), P(\text{AsCl}_3) < 10^{-8}$  atm

**TABLEAU 7: Composition de la phase gazeuse**

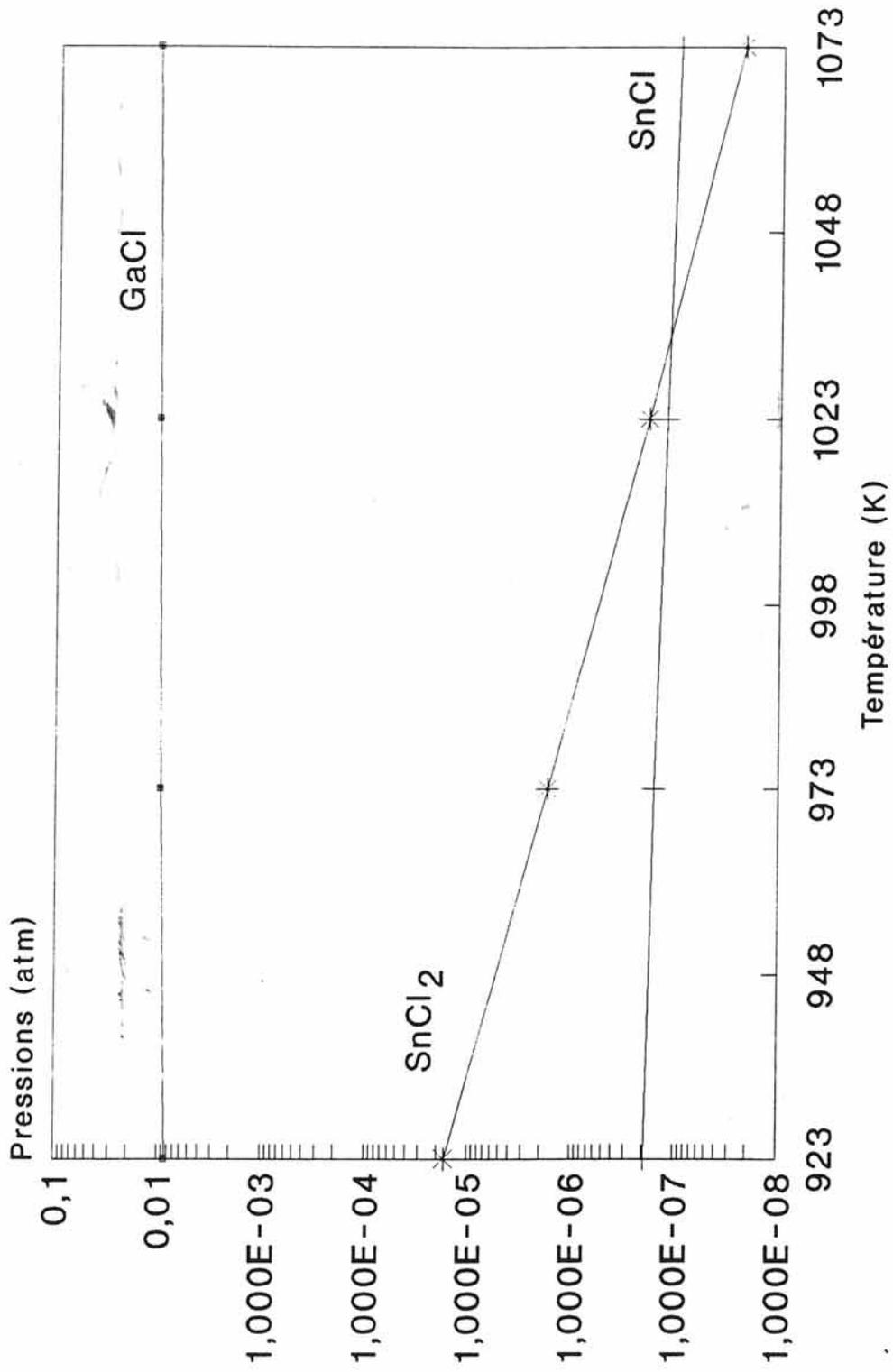


FIGURE 58: Pressions partielles de GaCl et des chlorures d'étain

### c) sursaturation

Les hypothèses émises pour le calcul de la sursaturation sont les mêmes que pour PbSnTe.

La sursaturation s'exprime par la relation suivante:

$$1 + \gamma = \frac{P_{As_4}^{0,25} P_{GaCl} P_{H_2}^{0,5}}{P_{HCl}} \cdot \frac{P_{HCl_{eq}}}{P_{As_4_{eq}}^{0,25} P_{GaCl_{eq}} P_{H_2_{eq}}^{0,5}}$$

Le maximum de la sursaturation (figure 59) permet de localiser le dépôt de l'arséniure de gallium, à environ 25mm de l'extrémité froide des enceintes. Il est important d'en tenir compte pour le positionnement du substrat. A la lumière de la figure 59, on constate que le flux dans l'ampoule DT3 sera plus important -à cause de  $\Delta T$ - que dans DT1.

### d) flux théorique

Le flux total est calculé en régime diffusionnel. Il est toujours la somme du flux de Fick et du flux de Stephan:

$$J = \frac{U_p}{RT} - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp}{dx}$$

D est calculé à partir de la connaissance du diamètre de collision et de l'intégrale de Lennard-Jones, comme pour PbSnTe.

Le coefficient de diffusion d'un binaire  $i,j$  est:

$$D_{ij} = 0.00158 \cdot T^{1,5} \cdot \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i M_j}} \cdot \frac{1}{P_{\text{tot}} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}}$$

L'intégrale de Lennard-Jones  $\Omega_{ij}$  est celle exprimée pour PbSnTe, à partir de la température réduite  $T^\circ$ , telle que:

$$T^\circ = \frac{k T}{\varepsilon_{ij}}$$

avec  $\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k}}$

Elément	$\sigma$ (Å)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	Masse molaire (g/mol)
<b>GaCl</b>	2.7567	908.286	105.17
<b>GaCl<sub>3</sub></b>	2.7567	908.286	176.08
<b>As<sub>4</sub></b>	2.8799	1033.68	299.686
<b>H<sub>2</sub></b>	2.7344	23.9162	2.0158
<b>HCl</b>	2.7333	82.144	36.461

Le coefficient de diffusion d'un élément dans un mélange à  $n$  composants est:

$$D_i = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{ij}}}$$

où  $y_j$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans la phase gazeuse.

La vitesse molaire moyenne est obtenue par l'intermédiaire des pressions

partielles des éléments actifs:

$$U = \frac{D}{L} \ln \left( \frac{\left( p_{\text{tot}} - p_{\text{GaCl}} - p_{\text{As}_4} \right)_{y=L}}{\left( p_{\text{tot}} - p_{\text{GaCl}} - p_{\text{As}_4} \right)_{y=0}} \right)$$

Il est alors possible de calculer le flux total. Les valeurs théoriques obtenues sont de l'ordre de  $N=19.10^{-9} \text{mol/cm}^2.\text{s}$  pour l'ampoule de 110mm (DT1), et de  $N=35.10^{-9} \text{mol/cm}^2.\text{s}$  pour celle de 95mm (DT3).

Les courbes obtenues (figure 60) montrent que lorsque  $\Delta T$  augmente, le flux total augmente. Ceci explique les fortes valeurs du flux observées expérimentalement dans le cas de l'ampoule DT3.

Le calcul du flux ne prend pas en compte les phénomènes de surface, comme l'inhibition d'un site de croissance par adsorption d'une espèce.

### e) résultats expérimentaux

Les tableaux 8 et 9 rassemblent les valeurs des flux obtenus après croissance. En moyenne, dans la configuration horizontale c'est-à-dire  $\bar{g}$  perpendiculaire à l'axe de l'ampoule, le flux de l'ampoule DT1 est de l'ordre de  $3,5.10^{-9} \text{mol/cm}^2.\text{s}$  et celui de l'ampoule DT3 est de l'ordre de  $6.10^{-9} \text{mol/cm}^2.\text{s}$ .

Pour l'expérience n°1, le flux est proportionnel au pourcentage de gaz HCl (10%) contenu dans l'hydrogène.

La comparaison entre les flux à  $\bar{g}=1$  et ceux à  $\bar{g}=5$  et  $\bar{g}=10$  est discutée au Fb).

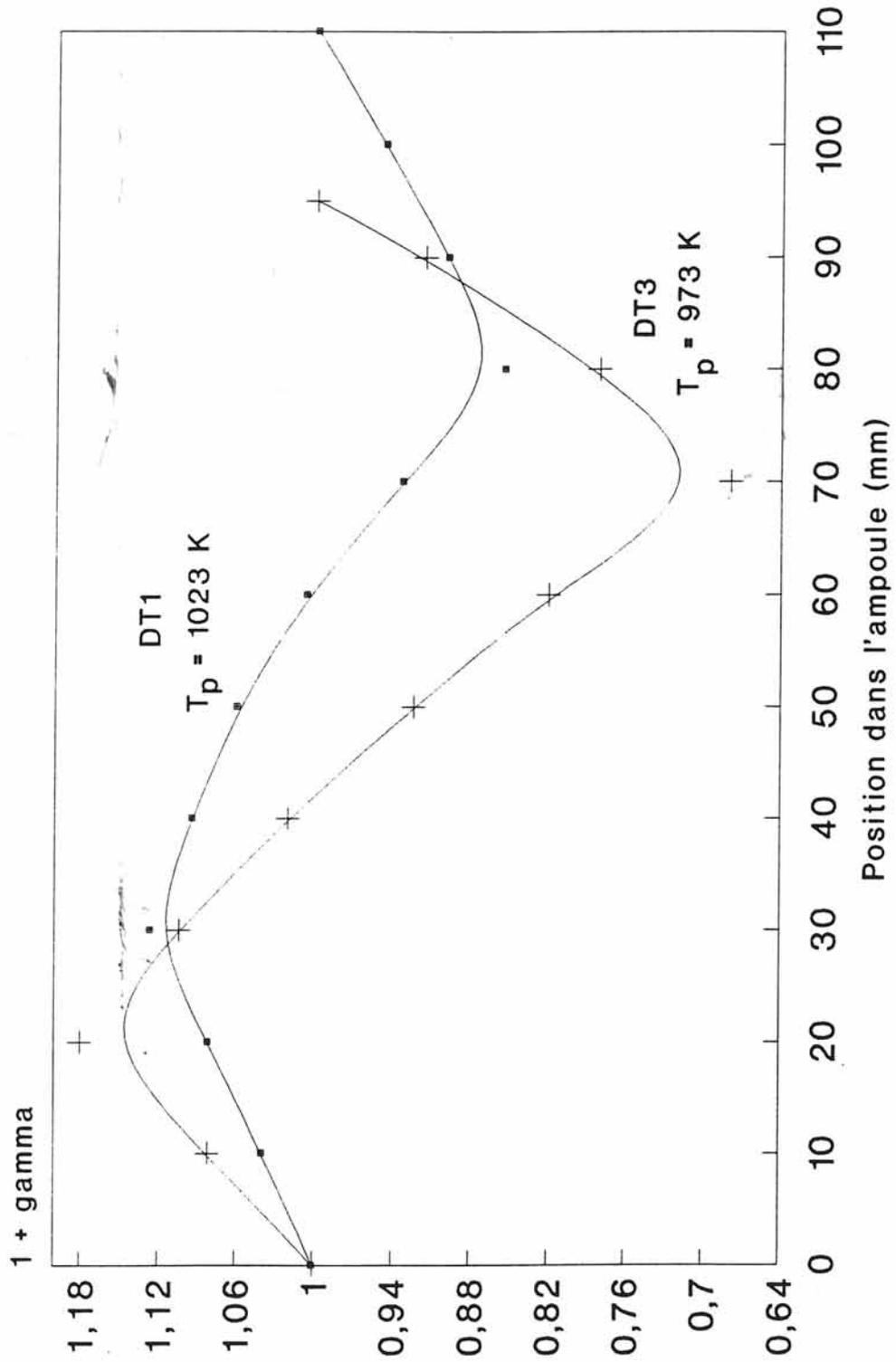


FIGURE 59: Sursaturation le long des deux ampoules DT1 et DT3

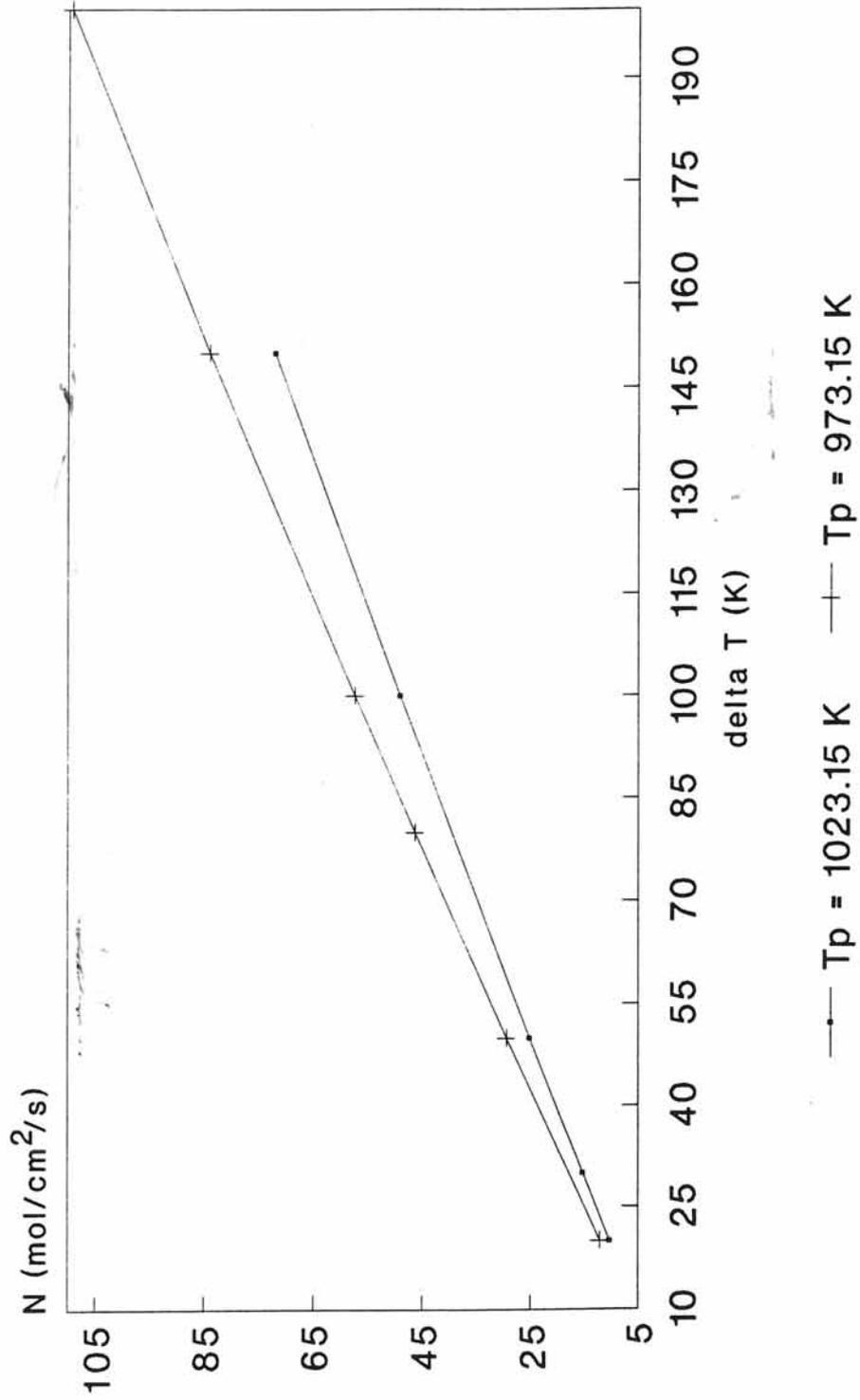


FIGURE 60: Variation du flux en fonction de l'écart de température entre la source et le puits

Numéros	Valeur de la gravité	Nom	Position du four par rapport au sol	Flux	
				DT1	DT3
1	$g = g_0$	953 1V MFA bille	Horizontal	7,5	19,5
2		953 MQ MUSC bille		3,2	6,5
3		953 PROM MUSC bille		3,3	6,1
4		953 2 MFA bille		3,5	5,3
5		953 8 SAER substrat		4,6	5,7
6		953 11 SAER substrat		5,9	3,2
7		953 S MFA bille		5,8	
8	$g = 5g_0$	953 9 SAER substrat	Vertical	4,85	4,3
9		953 10 SAER substrat		4,03	3,8
10	$g = 5g_0$	953 5 SAER-LCPC bille	Horizontal	6,7	
11	$g = 10g_0$	953 12 SAER-LCPC bille	Horizontal	/	8,8
12		953 13 CNES-LCPC bille	Vertical	6,8	8,9

Référence 1 : mélange à 10% HCl, H<sub>2</sub>; Autres : mélange à 3% HCl, H<sub>2</sub>  
 $g_0$  est l'accélération normale de la pesanteur à la surface de la terre ( 9,81 m.s<sup>-2</sup> )

DT1 Nthéo=19.10<sup>-9</sup>mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>  
DT3 Nthéo=35.10<sup>-9</sup>mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

**TABLEAU 8: Flux expérimentaux de MF095 3**

Numéros	Valeur de la gravité	Nom	Position du four par rapport au sol	Flux $10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ DT3
12	$g = g_0$	953 4 MFA bille	Horizontal	0,8
13		953 7 SAER substrat		2,4
7		953 S MFA bille		2,08
14		953 6 SAER bille	Vertical	0,8
9	$g = 5g_0$	953 5 SAER-LCPC bille	Horizontal	0,38

$g_0$  est l'accélération normale de la pesanteur à la surface de la terre ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ )

Référence 13 : concentration en Sn de  $3,7.10^{17} \text{ atom/cm}^3$  ; Autres : concentration en Sn de  $10^{19} \text{ atom/cm}^3$   
mélange à 3% HCl, H<sub>2</sub> avec pour référence 12 :  $P_{3\%HCL,H_2} = 0,08\text{atm}$  ; Autres :  $P_{3\%HCL,H_2} = 0,1\text{atm}$

**TABLEAU 9: Flux expérimentaux de MF095 3  
en présence d'étain**

## E ANALYSE DES CRISTAUX

### **a) orientation des plans**

#### *a-1. diffraction des RX*

Le but est de déterminer par diffraction des rayons X l'orientation d'un plan de surface, généralement celui qui est parallèle à celui du plan de base, ou très proche du parallélisme. Pour les autres facettes, l'identification se fait par stéréographie.

#### *a-2. étude stéréographique*

La projection stéréographique est expliquée en annexe 7.

Pour représenter la projection stéréographique de chaque demi-sphère épitaxiée, il faut mesurer les angles  $\varphi$  et  $\rho$ , c'est-à-dire les coordonnées polaires dans l'équateur. Cette mesure s'effectue à l'aide d'une lunette.

La face de référence, définie précédemment, sera le centre de la projection, c'est-à-dire que son angle  $\varphi$  sera égal à  $360^\circ$  et son angle  $\rho$  à  $180^\circ$ . Les plans de surface seront donc représentés par des points sur le disque équatorial. Par suite, il est possible de définir les angles entre les différentes faces et d'approcher l'identité cristallographique de chaque plan à l'aide des angles mesurés entre les différentes surfaces.

Un exemple de projection stéréographique pour la demi-bille épitaxiée MF095 3 13 C1 est donné à la figure 61. Le schéma des facettes qui la recouvrent est représenté à la figure 62.

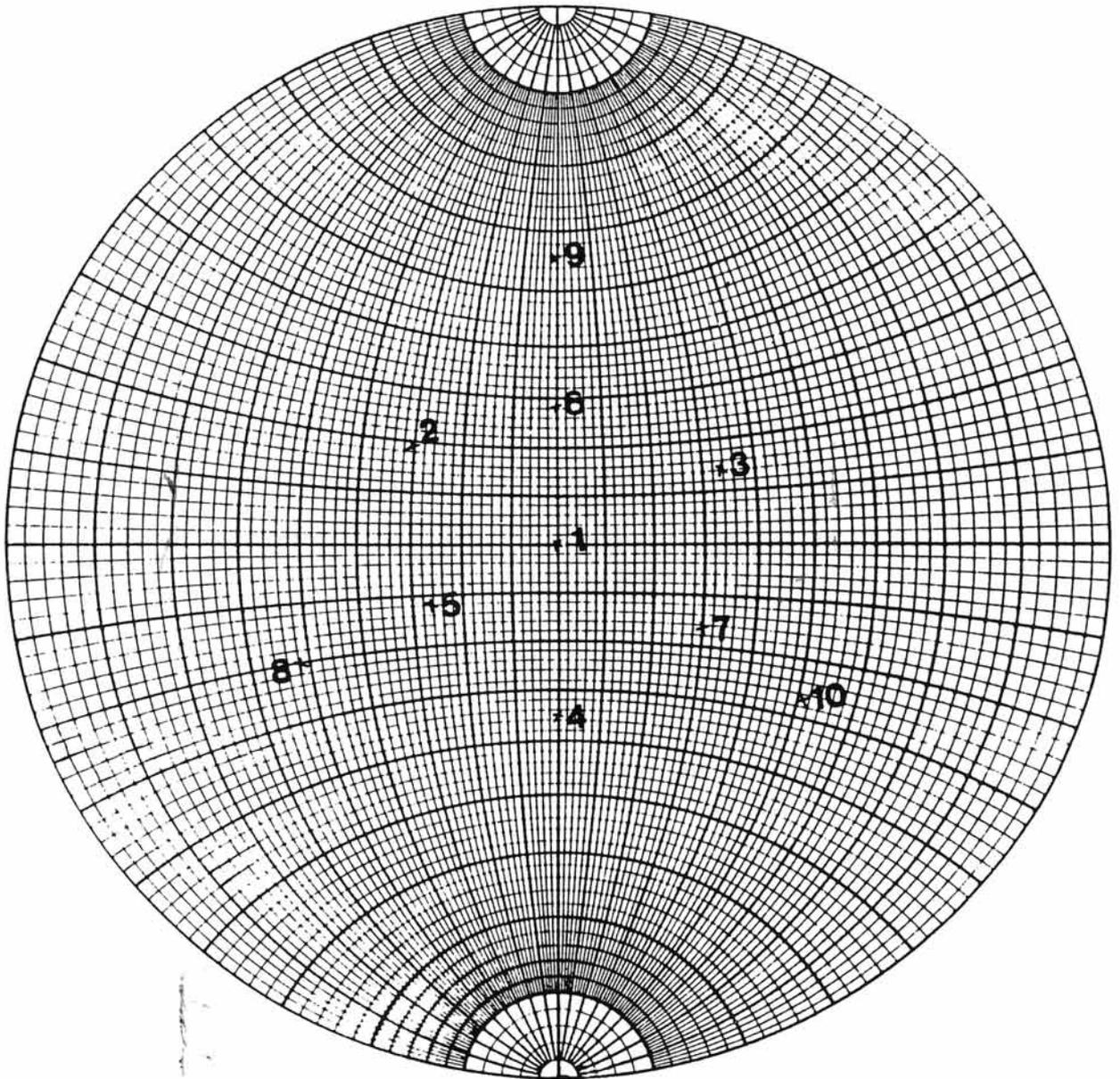
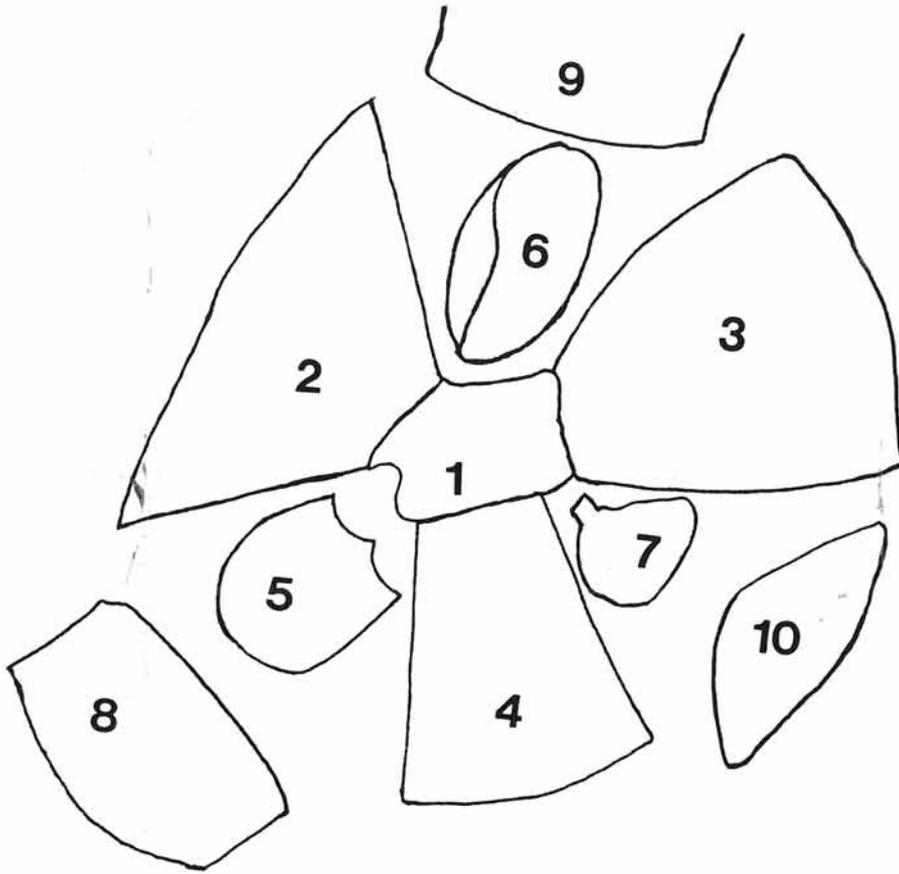


FIGURE 61: Projection stéréographique de la demi-bille MF095 3 13 C1



**FIGURE 62: Schéma de la demi-sphère MF095 3 13 C1**

Par diffraction des RX, on détermine que la face n°1 est une face (111). A ce stade de l'étude, on ne peut pas encore savoir si c'est une face gallium A ou une face arsenic B.

La projection stéréographique du plan (111) (figure 63) permet ensuite de définir l'identité cristallographique des autres facettes. Ainsi, 2,3 et 4 sont des plans (110); 5,6 et 7 sont des plans (113); et 8,9 et 10 sont (001).

Le tableau ci-dessous rassemble les plans trouvés sur les différents échantillons:

	(001)	(110)	(111)A	(113)	(111)B
95 3 MQ	1	4	1		
95 3 PROM	1	3	1	3	
95 3 4	1	4		2	1
95 3 5	1	4	1	2	
95 3 6	1	4	1	2	
95 3 13 C1	3	3	1	3	
95 3 13 C3	1	4		2	

### *a-3. méthode de Laüe en retour*

Cette technique, facile à mettre en oeuvre, présente l'avantage de donner une image en projection d'un volume important de l'espace réciproque, alors que les techniques photographiques (Weissenberg, précession) donnent seulement l'image d'une coupe plane. Pour orienter dans son ensemble un cristal de dimension importante, dont on ignore l'orientation, la méthode de Laüe est la mieux appropriée. Le seul paramètre négatif est la durée nécessaire à l'obtention d'un cliché de qualité satisfaisante.

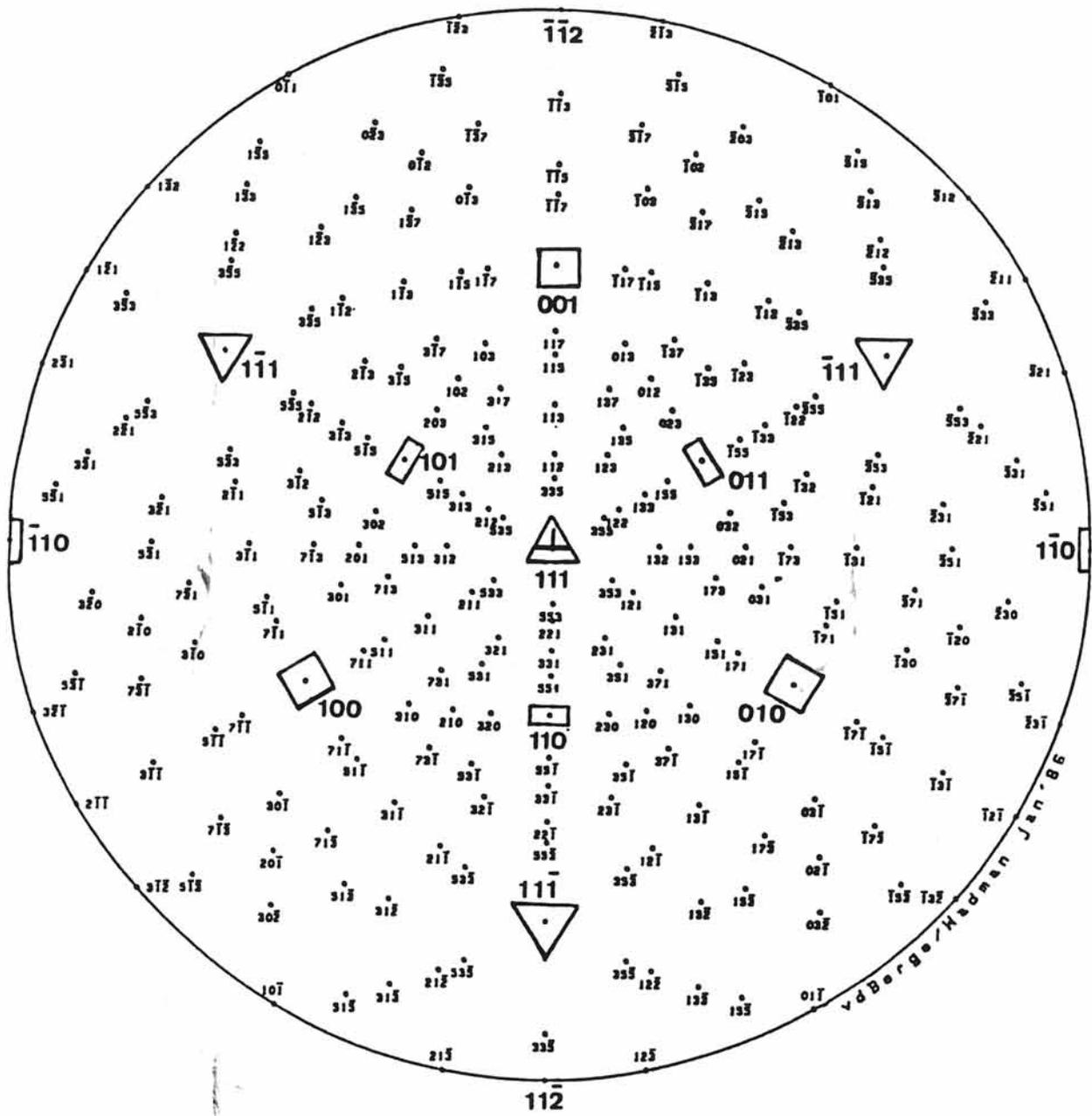
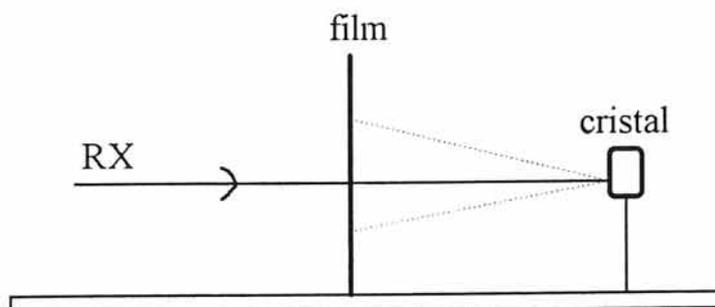


FIGURE 63: Projection stéréographique du plan (111)

Dans notre cas, la technique utilisée est celle des diagrammes de Laüe en retour, expérimentée au LEP (Laboratoire d'Electronique Philips) par C.SCHILLER. Elle est basée sur le phénomène de diffusion anormale:



Cette dernière technique est basée sur la diffraction en retour par une surface monocristalline du faisceau blanc, provenant de l'émission à 20KV d'un tube à foyer ponctuel à anticathode de tungstène collimaté. Il se produit une réflexion par un plan d'angle  $\phi$  avec la surface, d'une partie du spectre blanc, ce pour une orientation du plan diffractant.

Dans le système cubique, si  $h,k,l$  sont les indices de Miller du plan considéré et  $h',k',l'$  ceux du plan de surface, nous avons:

$$\cos \phi = \frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}}$$

(par exemple pour (001), on aura:  $\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ )

Pour des systèmes cubiques faces centrées  $F\bar{4}3m$  (tels que GaAs), il y a simplification importante de la projection stéréographique, si bien que le Laüe en retour permet une visualisation directe des plans cristallins. Les échantillons à analyser sont placés sur le montage tels que leurs plans de surface soient exposés

perpendiculairement au faisceau de rayons X. L'identification des directions cristallographiques d'une part, et d'autre part la détermination de l'orientation ou de la désorientation du plan de surface par rapport au plan cristallographique le plus proche de cette surface deviennent alors possible.

Dans les composés semiconducteurs, les règles d'extinction impliquent que seules sont permises les réflexions pour lesquelles les indices de Miller sont tous pairs ou tous impairs. Pour calculer l'intensité des taches de diffraction, développons le facteur de structure  $F_{h,k,l}$  d'un plan  $h,k,l$ , dépendant des coordonnées  $(x,y,z)$  des atomes  $j$  et de leur facteur de diffusion  $f_j$ , qui tient compte de l'organisation électronique de l'atome:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp [2\pi i (hx + ky + lz)]$$

L'intensité diffractée se déduit du module de  $F$ , c'est-à-dire  $I=|F|^2$ .

Lorsque les indices sont tous impairs, leur somme peut prendre deux valeurs:

$$\langle a \rangle -1 \pm 4n \text{ (n: nombre entier) et } F_{h,k,l} = 4f_{III} + 4if_V$$

$$\langle b \rangle -3 \pm 4n \text{ et } F_{h,k,l} = 4f_{III} - 4if_V$$

Quand l'un des deux atomes a un facteur de diffusion comportant un terme imaginaire élevé, pour une longueur d'onde diffractée légèrement inférieure à un seuil d'absorption par exemple, C.SCHILLER <45> a montré qu'il y avait une différenciation entre les intensités  $I_{hkl}$  et  $I_{hk\bar{l}}$ .

Ce phénomène se produit dans le cas du facteur de diffusion de Ga, pour les longueurs d'onde diffractées comprises entre les deux valeurs de seuils d'absorption de l'arsenic à  $1,045\text{\AA}$  et du gallium à  $1,195\text{\AA}$ .

L'expression du facteur atomique n'est plus réelle mais complexe:  $f_{III} = f_{Ga} + if_{Ga}$ .

Ainsi, les amplitudes complexes diffusées ne différeront plus seulement par le signe de leur partie imaginaire mais aussi par leur valeur absolue.

Exemple: le terme imaginaire du facteur de Ga est voisin de 4. On a:

$$|F|^2_{(1\pm 4n)} = 16 \left[ f_{\text{Ga}}^2 + (f_{\text{V}} + 4)^2 \right]$$

$$|F|^2_{(3\pm 4n)} = 16 \left[ f_{\text{Ga}}^2 + (f_{\text{V}} - 4)^2 \right]$$

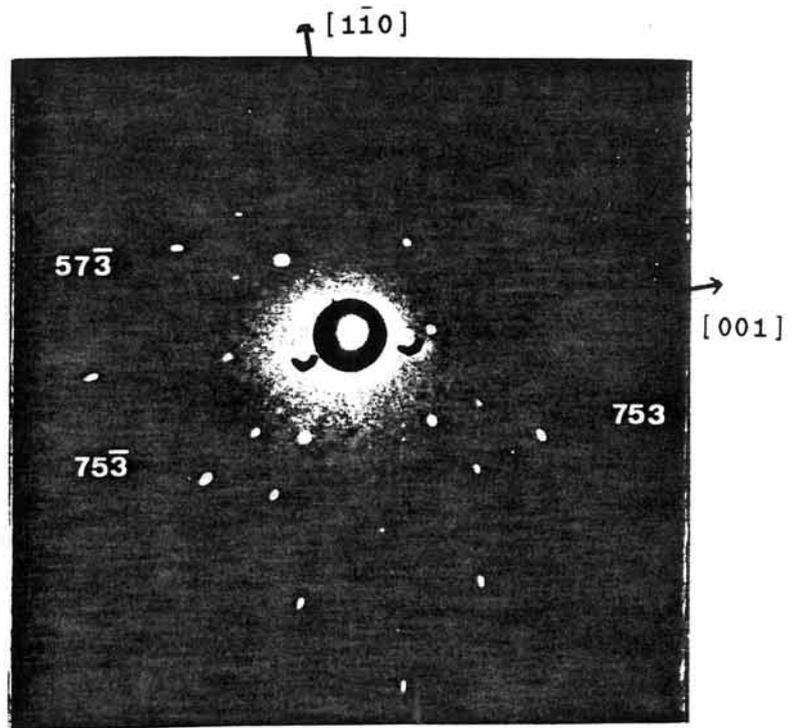
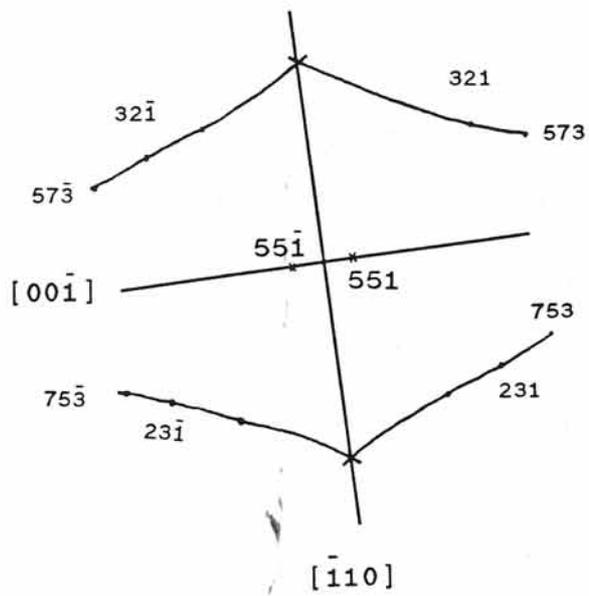
Pour des valeurs de  $f_{\text{Ga}}$  et  $f_{\text{As}}$  de l'ordre de 10, dans le cas de plans peu inclinés avec la surface, on détecte un rapport d'intensité supérieur à 2.

Pour illustrer ce phénomène, nous allons utiliser les clichés effectués sur les plans (110) et (001) (figure 64).

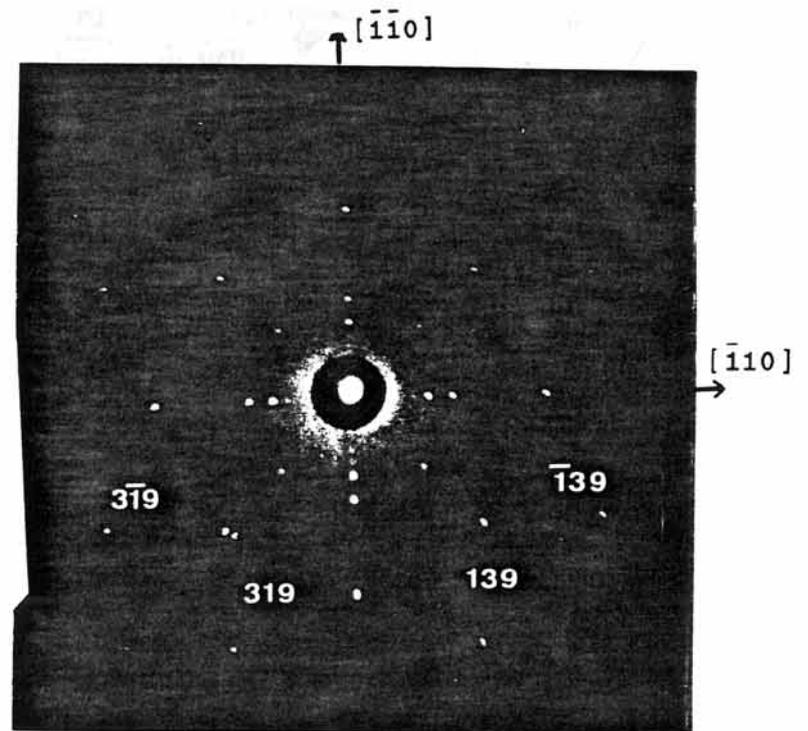
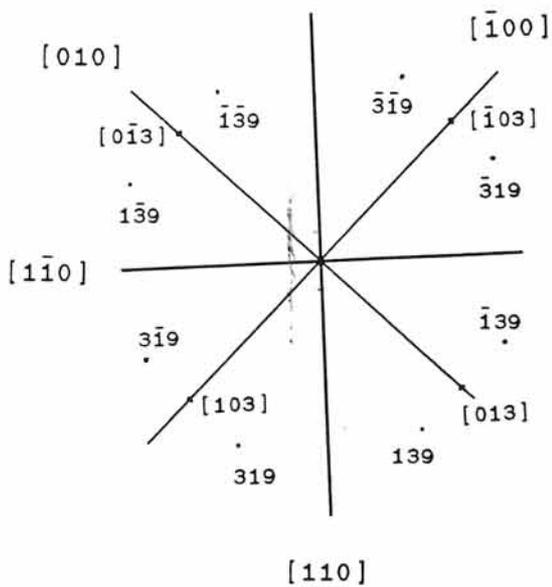
Pour un plan de surface (001), les axes x et y, c'est-à-dire [100] et [010], sont contenus dans le plan du cliché {voir projection stéréographique du plan (001) à la figure 65}. On peut ainsi identifier les directions [110] et  $[\bar{1}10]$ , et leurs opposées.

Sur les directions [100] et [010], on trouve les taches (103) et (013) non affectées par la dispersion anormale.

Par contre sur les directions [130], [310]..., on distingue les taches (319), (139),  $(\bar{1}39)$ ,  $(\bar{3}19)$ ... pour lesquelles la règle de variation des intensités en fonction de la valeur de la somme des indices est observée. Dans ce cas, le renforcement des taches {139} aura lieu lorsque la somme des indices (h+k+l) est égale à  $l\pm 4n$ . Par exemple, (319) et (139) auront des intensités élevées alors que  $(\bar{1}39)$  et  $(\bar{3}19)$ , où la somme des indices est de trois, auront des intensités faibles (figure 64). Ainsi, on peut déduire que les faces proches de (001) sont de type (113) gallium, avec une forte probabilité d'avoir une (111)A.



MF95 3 13 C1 - plan (110)



MF95 3 13 C3 - plan (001)

FIGURE 64: Clichés LAÜE et projections stéréographiques

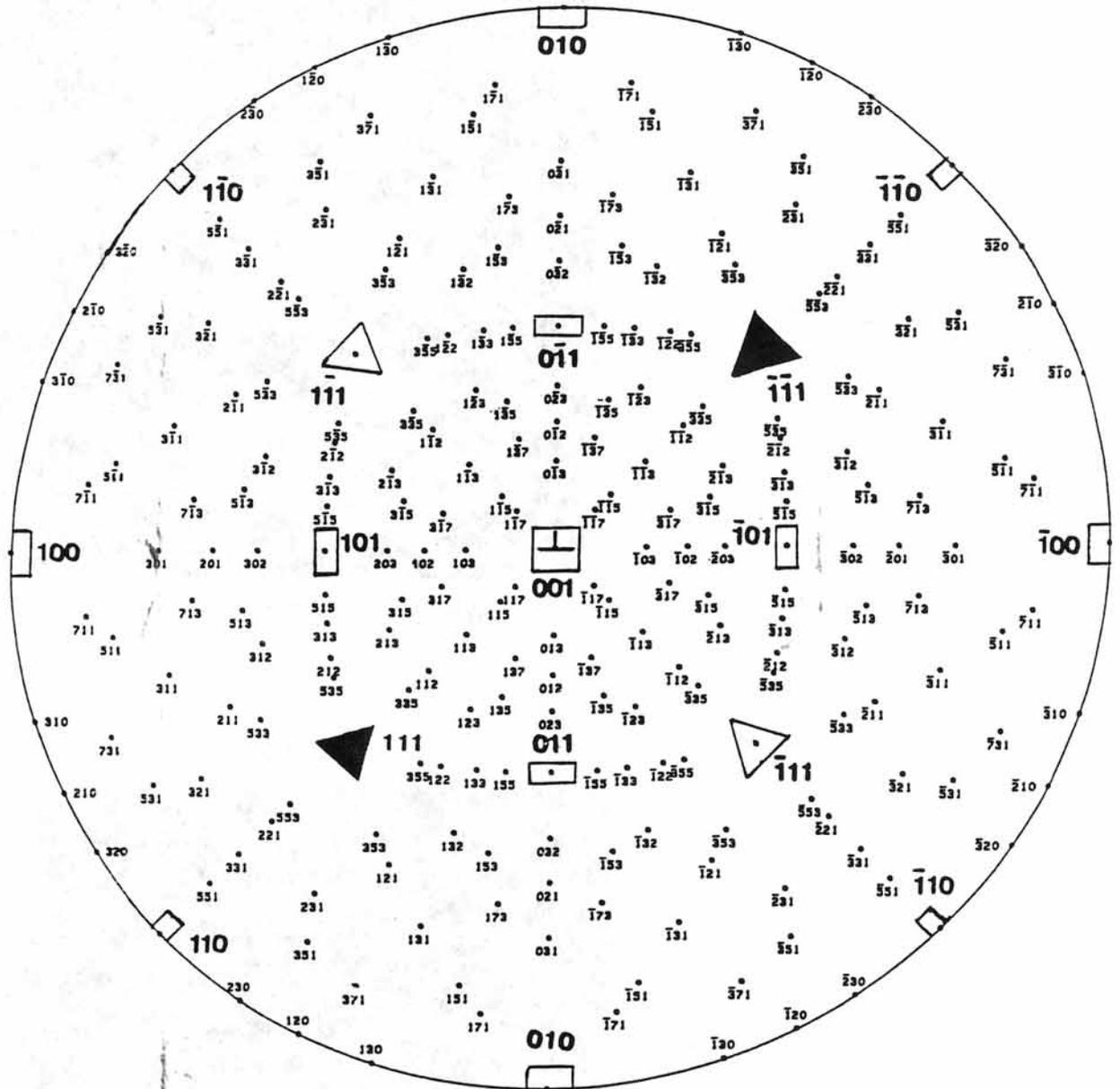


FIGURE 65: Projection stéréographique du plan (001)

Pour un plan (110), on identifie les directions [001] et  $[1\bar{1}0]$ .

Sur la direction [001], on utilisera les réflexions  $\{55\bar{1}\}$  et  $\{551\}$ ; la tache  $\{55\bar{1}\}$  étant plus intense que  $\{551\}$ . Le fait que la tache  $\{551\}$  soit d'intensité plus faible que  $\{55\bar{1}\}$  entraîne que près du plan (110) se trouve un plan (111)A.

Sur la direction  $[1\bar{1}0]$ , on analyse de la même façon les taches  $\{75\bar{3}\}$  et  $\{753\}$ . La première est du type  $\langle a \rangle$  et la deuxième du type  $\langle b \rangle$ .

Ainsi, on déduit que la face (111) la plus proche est une face (111) de type gallium A, soit (111)A.

Lorsque la tache  $\{3\bar{1}9\}$  a une intensité plus grande que la tache  $\{319\}$  (figure 66), la face (111) la plus proche est une (111) de type arsenic B, soit (111)B. Le cliché de la figure 66 a été pris sur le plan (001) de l'échantillon MF095 3 4.

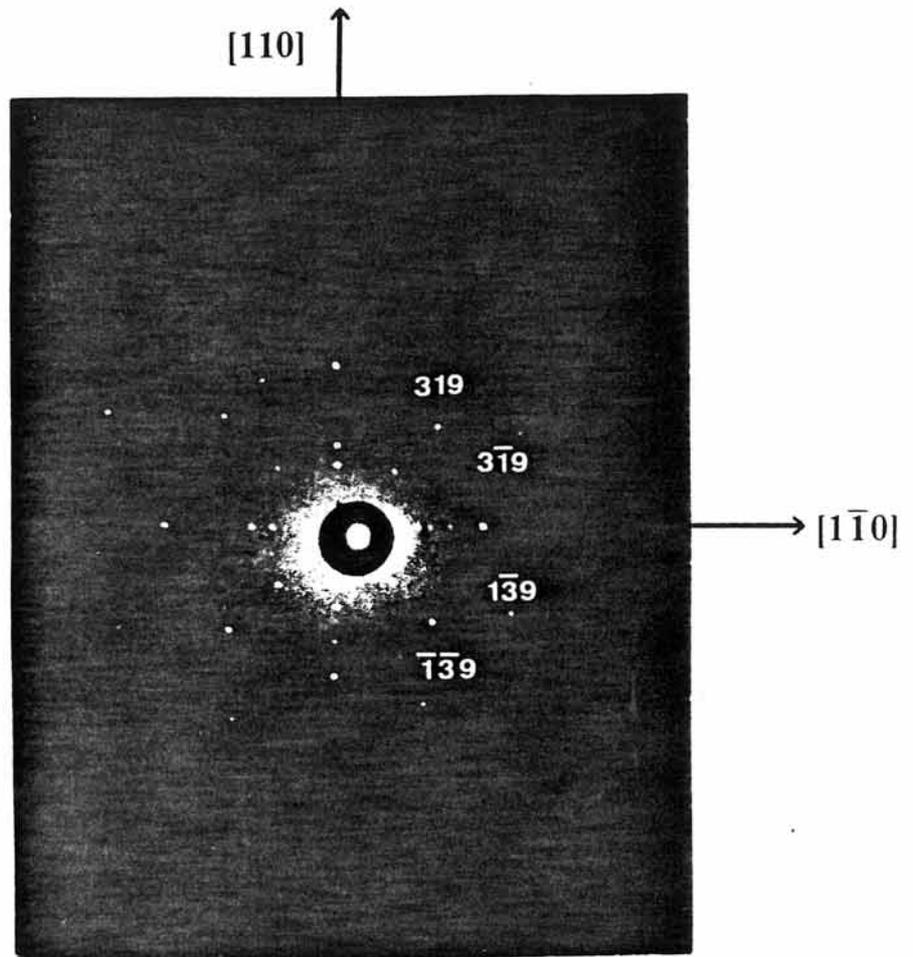


FIGURE 66: Existence du plan (111)B

## **b) microscopie électronique**

Les faces étant parfaitement définies et orientées, on mesure l'épaisseur de la couche déposée après croissance en phase vapeur selon différents axes cristallographiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

### *b-1. principe du MEB*

La fonction de base d'un microscope électronique à balayage est de produire une image d'apparence tridimensionnelle, provenant de l'action d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. Les formes des détails de surface peuvent être examinées et l'observation est non destructive.

Les électrons émis par un filament de tungstène sont accélérés par une tension et focalisés par un ensemble de trois lentilles. Le système de balayage pilote le faisceau sur la surface de l'échantillon à analyser à l'instar d'une caméra de télévision. L'ensemble est géré par l'électronique de contrôle. Il est alors possible d'obtenir des clichés Polaroid des images visualisées à l'écran du microscope.

### *b-2. préparation des échantillons*

Pour déterminer la quantité de matériau déposée au cours de l'expérience, on procède à une coupe du germe épitaxié selon une direction cristallographique donnée, et perpendiculairement au plan de base de la demi-bille. On obtient alors une série de plans en surface d'indice simple. Cette opération peut être répétée suivant d'autres directions.

Le plan de coupe est soumis à un polissage mécanique à l'aide de disques enrobés de pâte diamantée de granulométrie décroissante ( $6\mu\text{m}$  à  $1/4\mu\text{m}$ ).

Enfin, pour éviter ou annuler un écrouissage de surface, l'échantillon est relaxé dans une solution chimique AB, contenant 10ml H<sub>2</sub>O; 4ml d'acide fluorhydrique; 8mg AgNO<sub>3</sub>; 0,4g CrO<sub>3</sub>. Cette attaque chimique permet de révéler l'interface entre la couche déposée et le germe.

### *b-3. résultats*

Sur les figures 67 et 68, qui représentent un montage de plusieurs photographies, nous donnons en exemple la vue globale de sections effectuées sur les croissances MF095 3 6 et MF095 3 13 C1.

Ces photographies obtenues au MEB permettent facilement la détermination des épaisseurs de chacun des plans identifiés. On peut ensuite en déduire les vitesses de croissance des différentes facettes en fonction de l'angle par rapport à (001). Pour ce faire, on mesure les longueurs entre l'interface et l'extérieur des différentes facettes développées indexées (111)A, (001), (113)...

Le tableau ci-dessous rassemble les taux de croissance de différents substrats pour plusieurs orientations cristallographiques:

$\tau$ ( $\mu\text{m/h}$ )	Température d'épitaxie (°C)	(111)B	(110) 90°	(101) 45°	(001)	(113)	(111)A
95 3 PROM	DT1 755		2,7	7,6	4,9	4,5	7,5
95 3 4		2,2	2,1	2	4,9	5,7	
95 3 5			2,4		4,8	3,6	7,15
95 3 6			2,3	3,5	3,8	4,2	5,9
95 3 13 C1				1,6		5	5
95 3 12 S3	DT3			5	3,8	5	8
95 3 13 C3	700			5,6	4	6	7,5

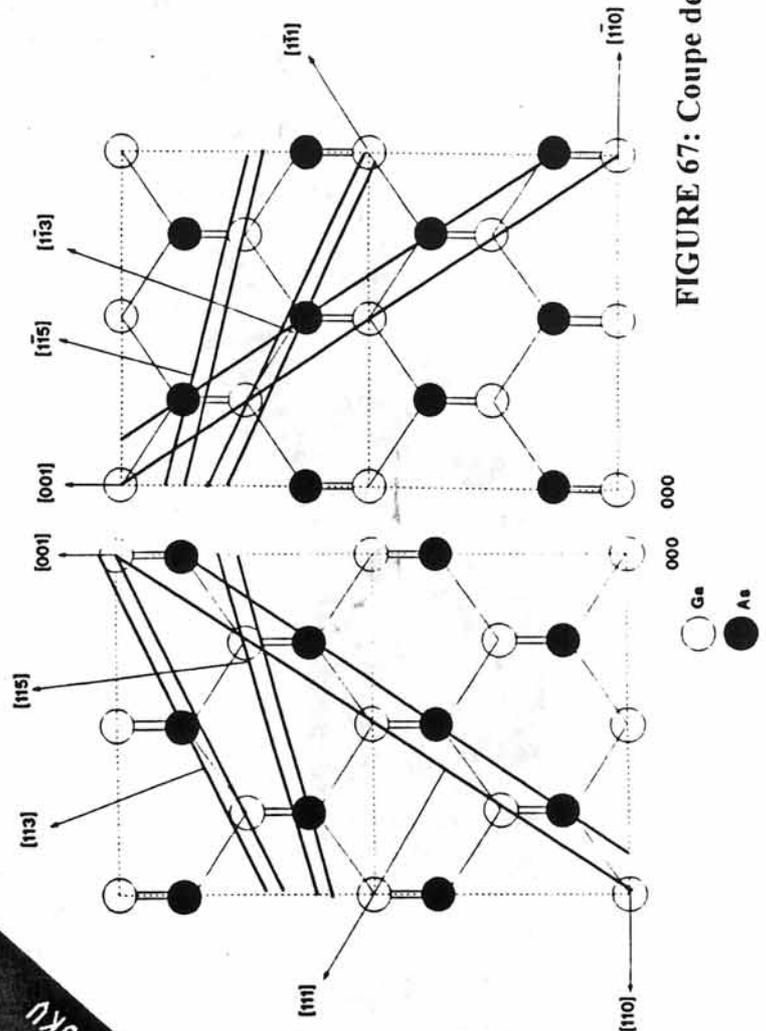
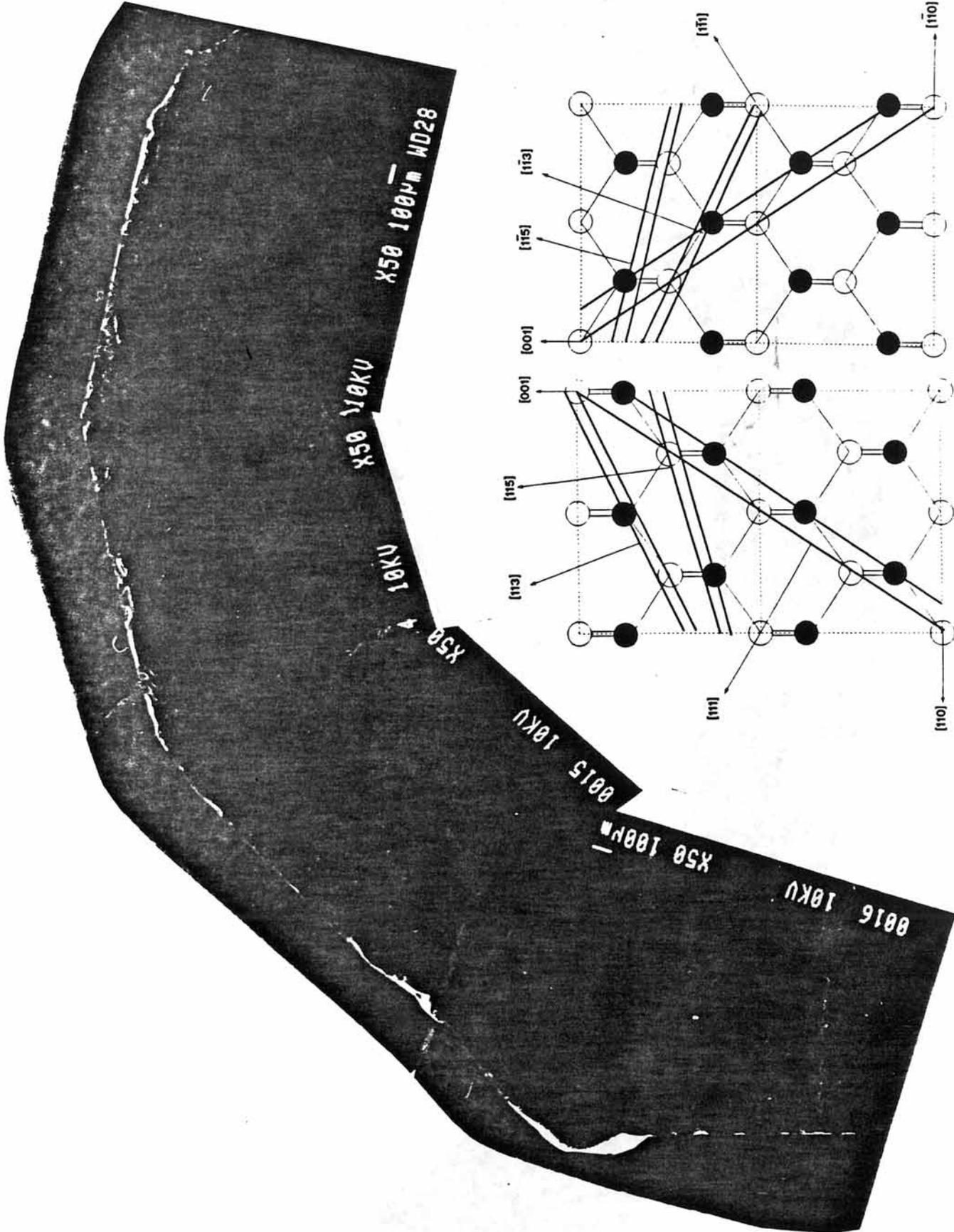


FIGURE 67: Coupe de MF095 3 6

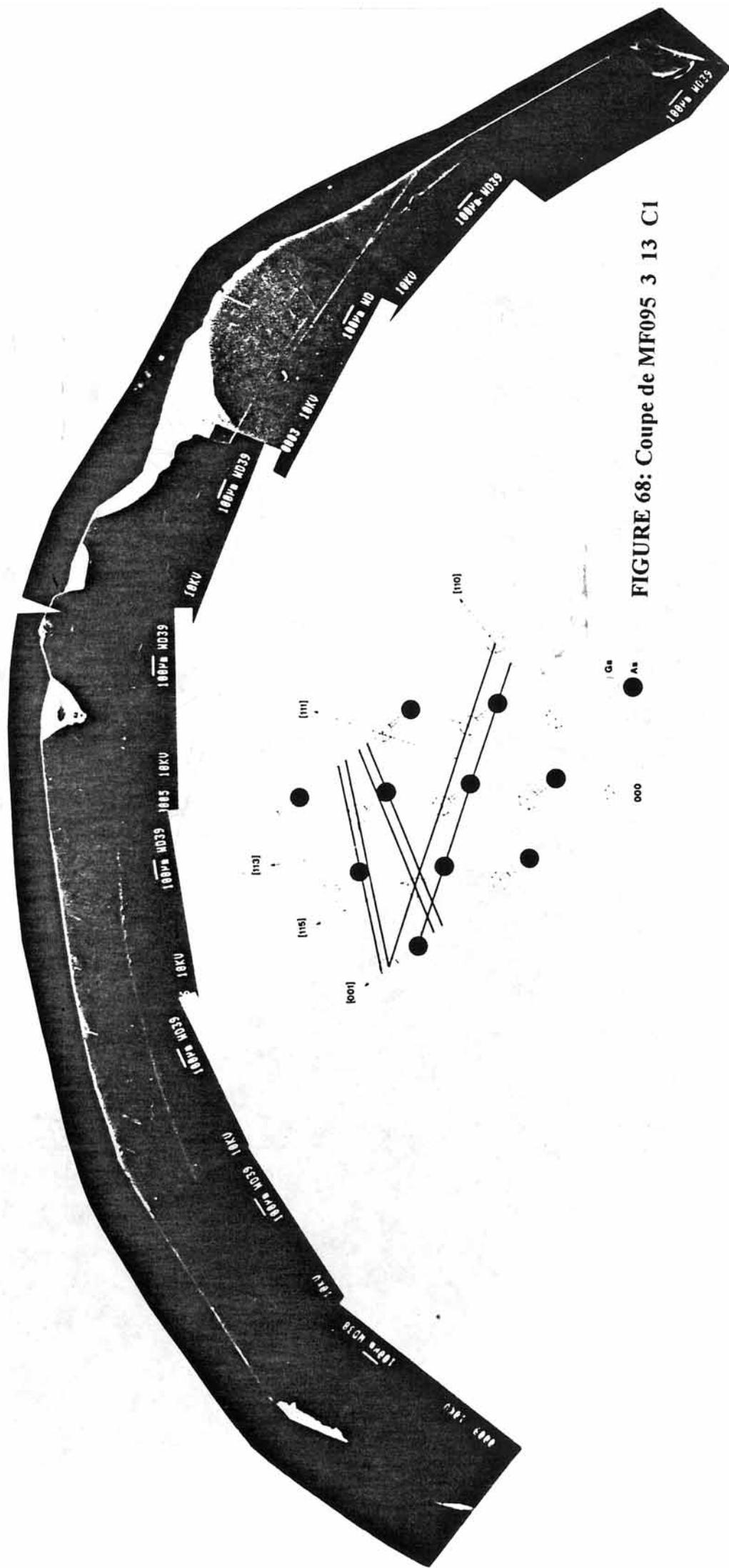


FIGURE 68: Coupe de MF095 3 13 C1

La figure 69 représente la variation des taux en  $\mu\text{m/h}$  en fonction de l'angle du plan avec le plan (001).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par L.HOLLAN et C.SCHILLER <33>. La variation globale est pratiquement identique, mais les valeurs des vitesses sont beaucoup plus élevées dans leurs expériences. Cette différence provient des conditions expérimentales de croissance. En effet, ils ont utilisé un réacteur ouvert dans lequel circule de l'hydrogène saturé par des vapeurs de trichlorure d'arsenic. Il y a donc un flux forcé au niveau du substrat.

Sur la figure 69, il apparaît clairement que les plans de polarité gallium correspondent à des maxima. On peut remarquer une dissymétrie de part et d'autre du plan (001).

On constate que les plans (115) et ( $1\bar{1}5$ ) sont absents de la surface de la couche épitaxiée. En effet, les projections suivant les plans (110) et ( $1\bar{1}0$ ), données aux figures 67 et 68, montrent qu'ils sont recouverts par les faces (113) et ( $1\bar{1}3$ ).

On remarque aussi qu'à  $700^\circ\text{C}$  (10,28 en  $10^4/T(\text{K})$ ), les vitesses de croissance sont plus élevées qu'à  $755^\circ\text{C}$  (9,73 en  $10^4/T(\text{K})$ ), sauf peut être dans le cas du plan (001).

En examinant la courbe  $\tau=f(1/T)$  obtenue par J.L.GENTNER dans le cas de l'étude de la cinétique de croissance de GaAs par  $[\text{AsCl}_3 + \text{GaAs}]$  en tube ouvert <46>, on remarque que la vitesse de croissance croît à partir d'une température critique lorsque la température du germe diminue. Cette température dépend de la valeur de la pression partielle de l'espèce active GaCl:

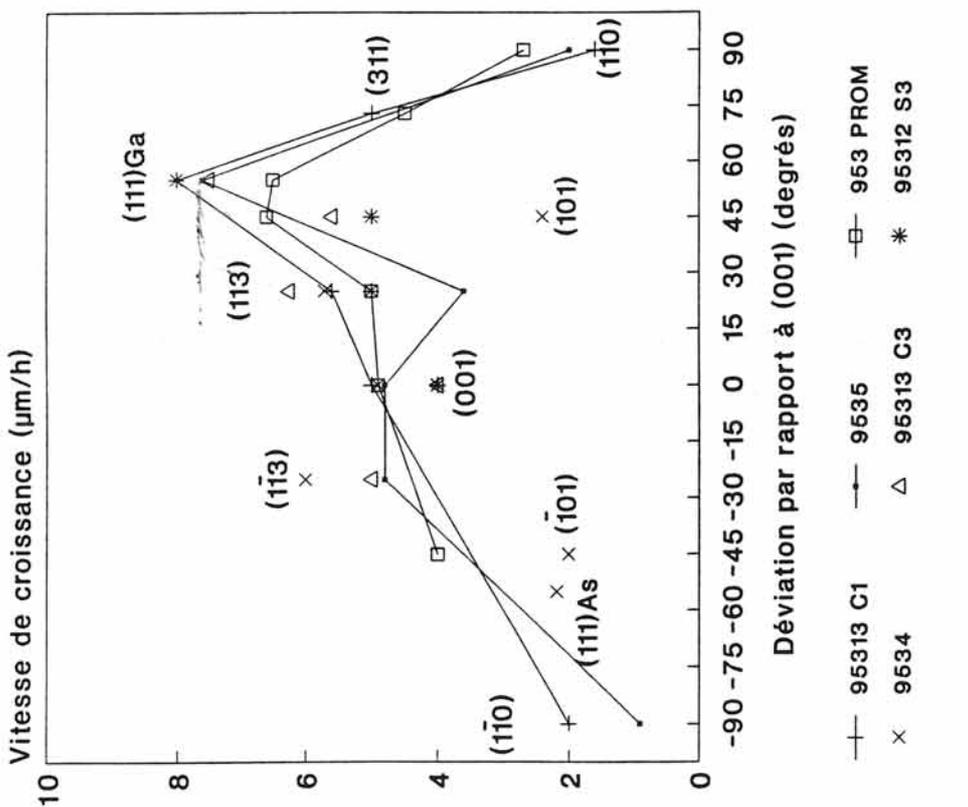
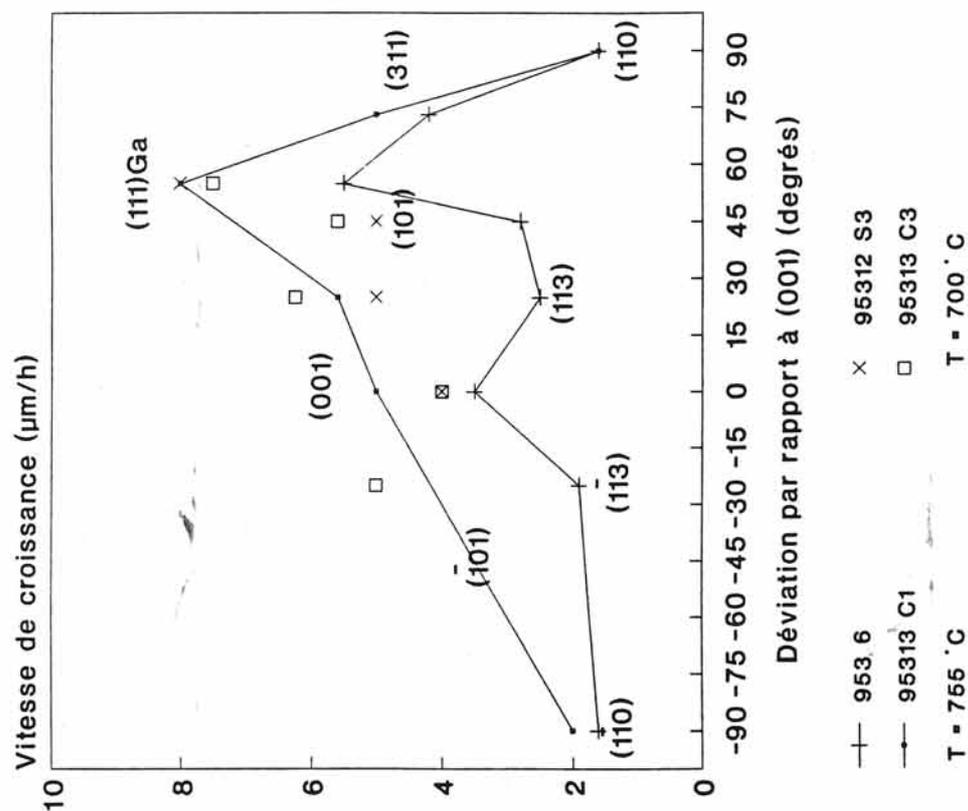
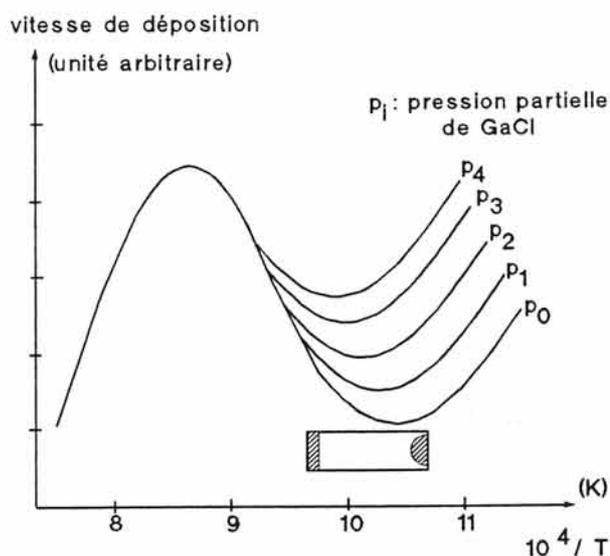


FIGURE 69: Variatiion des taux de croissance en fonction de l'angle avec (001)



Variations de la vitesse de déposition  
en fonction de la température  
pour différentes pressions partielles  
de l'espèce active principale GaCl

Ces résultats nous permettent d'expliquer la valeur plus élevée du taux de croissance pour l'ampoule DT3 (germe à  $700^{\circ}\text{C}$ ) par rapport à celle de l'ampoule DT1 (germe à  $755^{\circ}\text{C}$ ), et ceci pour une pression partielle de GaCl de l'ordre de  $10^{-3}\text{atm}$ . Lorsque la température du germe diminue, le régime de croissance passe d'une zone où la limitation par le transfert de masse joue un rôle prépondérant (partie décroissante) à une région où la cinétique de surface prédomine (partie croissante). La zone de transition sur la figure de ci-dessus est arbitraire. Pour la prise en compte dans la détermination des mécanismes de croissance de GaAs sur GaAs, en enceinte fermée, il serait très important d'explorer cette zone en fonction de la température et de la pression partielle de GaCl.

### c) spectroscopie Raman

Les progrès observés dans la technologie des semiconducteurs ont augmenté le besoin des méthodes fines de caractérisation pouvant apporter des informations de plus en plus précises. Les techniques spectroscopiques sont adaptées pour affiner les paramètres structuraux et l'aspect dynamique dans les matériaux et les dispositifs.

La diffusion Raman permet de caractériser les semiconducteurs, aussi bien sous forme massive, que sous forme de films minces. Elle renseigne sur les modifications éventuelles dans la couche épitaxiée, dans le substrat, mais aussi bien sur les interactions et les liaisons chimiques nouvelles pouvant apparaître à l'interface.

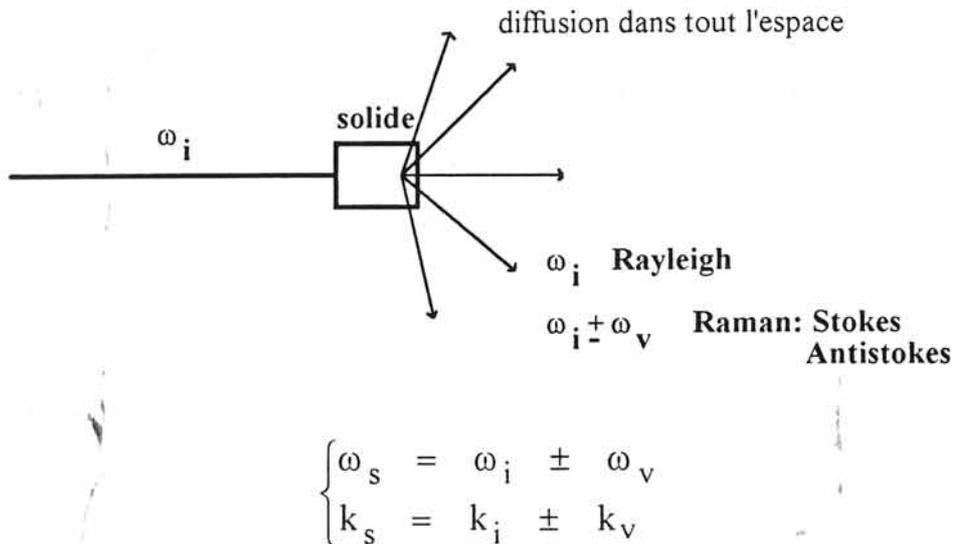
La spectroscopie Raman est complémentaire des autres techniques de caractérisation. Si la microscopie électronique à balayage renseigne essentiellement sur la morphologie des surfaces et les microanalyses X et Auger sur la nature des éléments présents, la spectroscopie Raman tout comme la spectroscopie infrarouge informent sur la liaison entre les éléments et ses modifications dues aux interactions éventuelles. Par l'intermédiaire des vibrations, dans des cas favorables, elle peut offrir des informations sur les interactions électron-phonon.

Cette méthode peut être utilisée non seulement pour étudier les solides ordonnés mais aussi les matériaux dans lesquels existe un désordre structural ou même amorphe.

#### *c-1. rappel sur le mécanisme de la diffusion Raman*

Le champ électromagnétique incident se couple avec le champ du phonon du réseau solide à travers sa polarisabilité et son moment dipolaire.

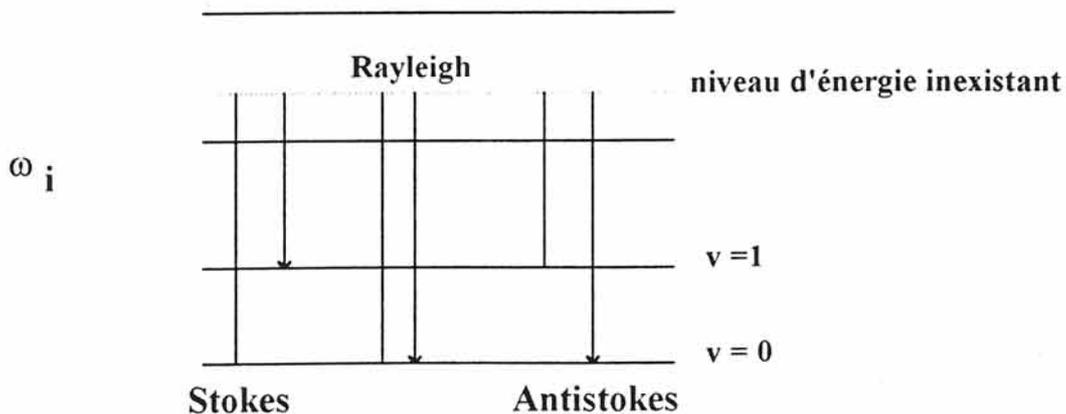
Dans l'effet Raman, la diffusion d'un photon par le solide est inélastique avec gain ou perte d'énergie:



avec  $\omega_v$  et  $k_v$  la fréquence et le vecteur d'onde du photon diffusé.

L'interaction entre le phonon incident et le solide peut donner plusieurs types de diffusion:

- diffusion **Rayleigh**, élastique, sans changement de fréquence  $\omega_i$
- diffusion **Raman**: de part et d'autre de la raie Rayleigh apparaissent les raies de diffusion inélastique Raman. A des fréquences plus basses que  $\omega_i$ , ce sont les raies Stokes. A des fréquences plus hautes que  $\omega_i$ , ce sont les raies anti-Stokes (voir schéma ci-dessous). Le spectre Stokes est le plus intense car les niveaux initiaux sont de plus basse énergie que ceux de réception.



Rappelons qu'une vibration d'une molécule est active en diffusion Raman lorsqu'elle entraîne une variation de sa polarisabilité, alors qu'elle est active en IR lorsqu'elle entraîne une variation de son moment dipolaire.

Notons toutefois qu'à l'état solide, le mouvement de chaque atome entraîne toujours celui des atomes environnants. Il en résulte qu'une fréquence observée ne correspond jamais parfaitement à une vibration localisée sur un groupe (couple) d'atomes donnés.

Lorsque le phonon mis en jeu à l'intérieur du solide est acoustique, tous les atomes se déplacent dans la même direction. Pour un phonon optique, ils oscillent en vis-à-vis l'un de l'autre. Lorsque les atomes se déplacent selon l'axe de propagation, ils sont appelés **longitudinaux** (LO); lorsque les déplacements des atomes sont perpendiculaires à l'axe, ils sont appelés **transverses** (TO).

La variation du tenseur de polarisabilité  $\chi$ , associée à un mode phonon, peut être exprimée par:

$$\chi = \chi_0 + a \chi_1 + a^2 \chi_2 + \dots$$

$$\text{avec } \chi_j = \chi_{j_0} \exp(i \omega_j t)$$

Soit  $E = E_0 \exp(i \omega_i t)$  le champ électrique incident, alors le moment dipolaire induit s'écrit  $P = \chi E$ . Ce moment induit par unité de volume possède une composante  $\chi_1 E_0 \exp(i(\omega_i \pm \omega_j)t)$ .

Le couplage du moment électrique  $E$  d'un photon avec le moment dipolaire induit  $P$  d'un phonon est exprimé par:

$$\varepsilon E = E + 4 \pi P$$

$$\text{avec } \varepsilon = \frac{c^2 K^2}{\omega^2}$$

( $\varepsilon$  étant la constante diélectrique)

De plus, l'équation de mouvement de la polarisation est celle d'un oscillateur, par exemple TO, c'est-à-dire:

$$-\omega^2 P + \omega_{TO}^2 P = \frac{Nq^2}{M} \cdot E$$

La résolution de ces équations donne:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N \frac{q^2}{M}}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

ou

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

avec  $\varepsilon(0)$ : la constante diélectrique statique

$\varepsilon(\infty)$ : la constante diélectrique optique

$\omega_{TO}$ : la fréquence du phonon TO

Lorsque  $\omega = \omega_{LO}$  et  $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$  alors  $\omega_{LO}^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \cdot \omega_{TO}^2$

(C'est la relation de Lydanne-Sachs-Teller)

### c-1-1. Effets de porteurs libres sur la polarisabilité:

La présence des électrons comme porteurs libres dans des matériaux ioniques peuvent se repérer par leurs mouvements dûs à leur masse effective. Leur contribution à la constante diélectrique est: (e est la charge de l'électron)

$$\varepsilon = \frac{-4\pi N \frac{e^2}{m^*}}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^* \varepsilon_\infty}$$

La constante diélectrique totale peut donc s'écrire par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_\infty}{\omega^2}$$

$\omega_p$  : fréquence du plasma

Si l'on cherche les valeurs pour lesquelles  $\varepsilon(\omega) = 0$ , on trouve:

$$(1) \quad \omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left( \omega_p^2 + \omega_{\text{LO}}^2 \right) - \left[ \left( \omega_p^2 + \omega_{\text{LO}}^2 \right)^2 - 4 \omega_{\text{TO}}^2 \omega_p^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Ces fréquences sont les modes de couplage LO-plasmon dans un cristal ionique. La courbe en fonction du nombre de porteurs libres est donnée à la figure 70. Pour GaAs, quelques valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous; les valeurs des constantes sont les suivantes:

$$\varepsilon(0) = 13,13$$

$$\varepsilon(\infty) = 10,9$$

$$m^* = 0,07 m \quad (m \text{ est la masse de l'électron})$$

N (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>17</sup>	5.10 <sup>17</sup>	10 <sup>18</sup>	3.10 <sup>18</sup>	4.10 <sup>18</sup>	5.10 <sup>18</sup>	7.10 <sup>18</sup>	9.10 <sup>18</sup>
$\omega_p$ (cm <sup>-1</sup> )	107,4	240	339,5	588	679,1	759,2	898,3	1028
$\omega_-$ (cm <sup>-1</sup> )	97,6	202,1	244	265,5	267,4	269	269,5	270,13
$\omega_+$ (cm <sup>-1</sup> )	299,4	323	378,8	602,5	690,8	769,4	906,6	1035,1

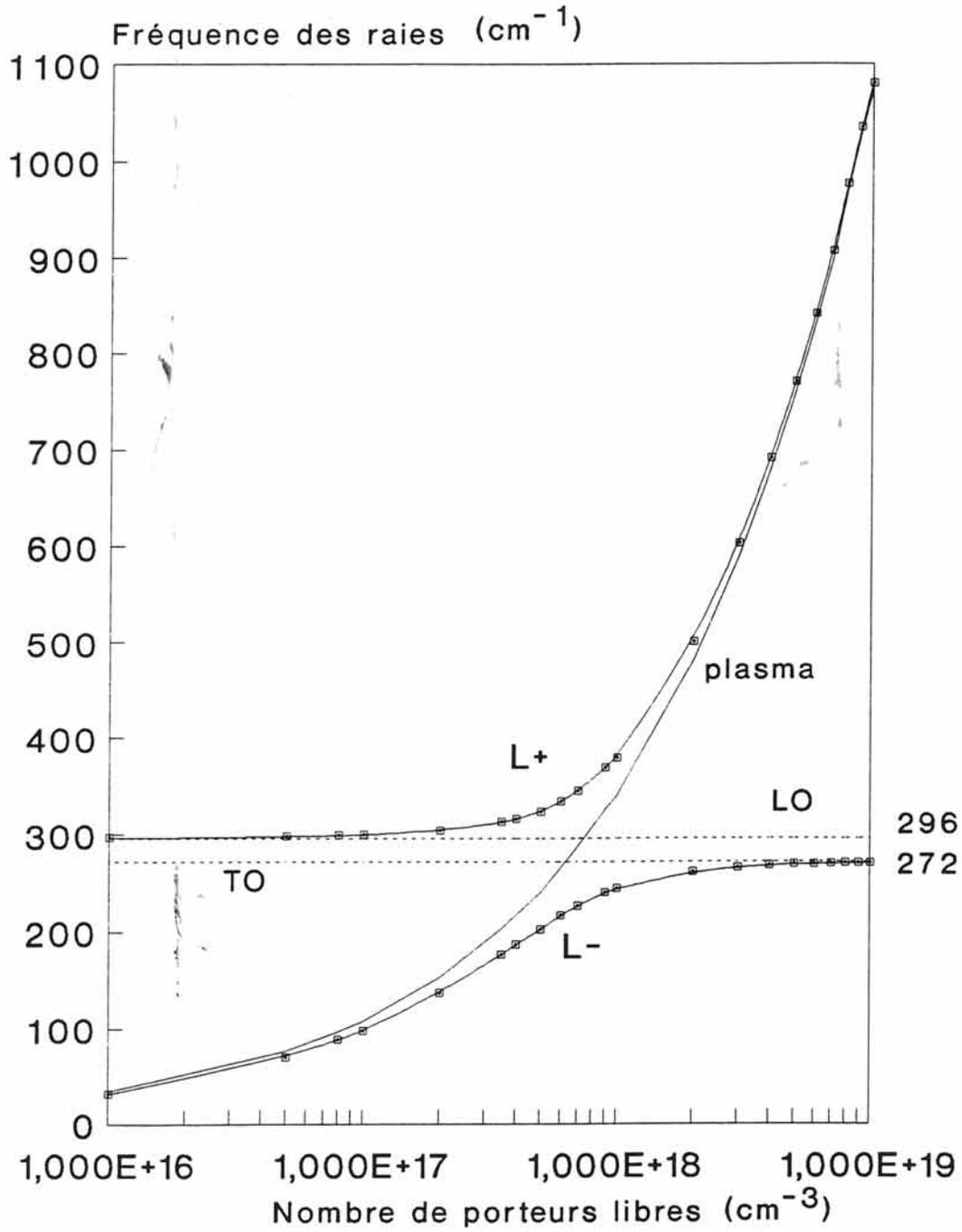


FIGURE 70: Modes de couplage LO-plasmon

### c-1-2. Règles de sélection de polarisation:

L'observation de la lumière diffusée par les phonons optiques est souvent effectuée dans une géométrie où le faisceau de lumière incident polarisé linéairement est envoyé par exemple le long de l'axe  $z$  avec une polarisation donnée et le faisceau diffusé est reçu selon l'axe  $y$  et analysé dans une direction spécifique. Lorsque le cristal est non transparent à la radiation incidente, ce qui est le cas de la plupart des semiconducteurs, l'observation est faite dans la géométrie de "rétrodiffusion", c'est-à-dire que la lumière incidente est selon  $z$  et la lumière diffusée est collectée selon  $\bar{z}$ .

Pour des modes polaires, qui sont normalement actifs en absorption IR et associés à une variation vectorielle du moment dipolaire, le champ électrique associé à une onde transverse diffère de celui associé à une onde longitudinale.

En conséquence, les fréquences d'un mode transverse optique ne sont pas les mêmes que celles d'un mode longitudinal optique. Ce qui est le cas du cristal GaAs non-centrosymétrique.

Pour les matériaux dont la structure est de type blende (groupe ponctuel Td), les règles de sélection pour différentes orientations sont les suivantes:

	(001)	(110)	(111)
LO	permise	interdite	permise
TO	interdite	permise	permise

*c-2. spectroscopie micro-Raman***c-2-1. Principe:**

En illuminant un échantillon avec un laser à travers un microscope optique, on peut enregistrer des spectres sur des surfaces inférieures au  $\mu\text{m}^2$  (figure 71). Cette résolution spatiale nous permet d'étudier les gradients de concentration du dopant sur toute surface ou épaisseur, et d'examiner aisément la qualité épitaxiale des dépôts.

Dans de tels microspectromètres, le faisceau diffusé recueilli du microscope est envoyé dans un prémonochromateur agissant en tant que sélecteur d'une gamme spectrale qui sera analysée par un spectrographe. La lumière dispersée par ce dernier est renvoyée dans un détecteur multicanal, formé par un assemblage de 1024 photodiodes.

Pour éviter la destruction de l'échantillon, due aux effets thermiques et éventuellement photochimiques, le laser utilisé doit être ajusté à plus faible puissance possible (<47> <48> <49>).

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante sur un microspectromètre Raman DILOR OMARS équipé d'un détecteur multicanal à 1024 photodiodes et d'un laser spectral PHYSICS modèle 2000, émettant à 514,5nm. Le pouvoir de résolution spatial est de l'ordre de  $1\mu\text{m}^2$ ; le pouvoir de résolution spectral est de  $3\text{ cm}^{-1}$ .

**c-2-2. Interaction plasmon-phonon:**

En 1966, A.MOORADIAN et G.B.WRIGHT <50> observent pour la première fois l'interaction entre les plasmons et le phonon longitudinal

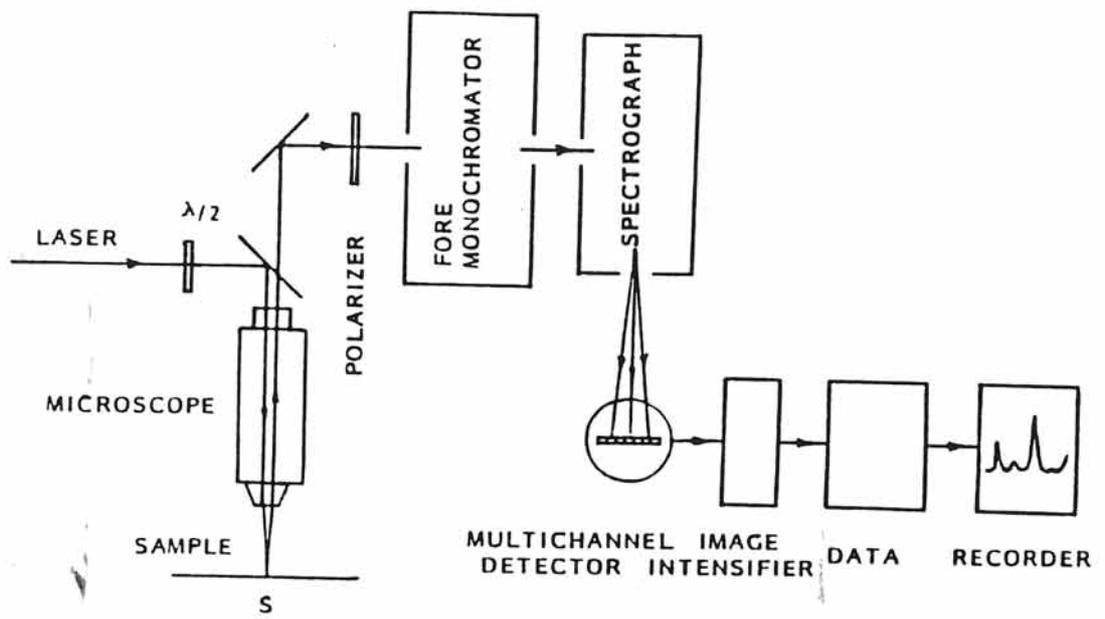


FIGURE 71 : Microspectromètre Raman avec détecteur multicanal

optique dans un spectre Raman de GaAs. Lorsque la concentration en porteurs des échantillons augmente de  $2,3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$  à  $2,9 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , la fréquence du plasma balaye la fréquence du phonon LO. Quand ces deux dernières se rapprochent, la raie LO du phonon s'élargit et se déplace vers les hautes fréquences, tandis qu'apparaît une bande aux basses fréquences se collant à la raie TO, qui elle ne semble pas être affectée par le changement de concentration. Ces résultats constituent alors une vérification expérimentale de la théorie sur le comportement du système plasmon-phonon.

G.ABSTREITER et al. <51> montrent que la spectroscopie Raman peut apporter des informations intéressantes sur les propriétés de films minces de composés semiconducteurs. Ils étudient des échantillons monocristallins de GaAs dopés Te, Sn, Se et des couches minces de GaAs et de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Les spectres qu'ils obtiennent (figure 72) leur permettent de prouver l'existence des modes de couplage phonon-plasmon  $L^+$  et  $L^-$ , à condition que  $n > 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Ils attribuent la raie à  $265 \text{cm}^{-1}$  à  $L^-$  et non pas à TO. Lorsque  $n$  augmente,  $L^+$  se déplace vers les hautes énergies, alors que  $L^-$  semble être peu affecté par cette variation.

En 1979, G.ABSTREITER et al. <52> travaillent cette fois-ci sur des échantillons de GaAs dopés  $n$  et orientés selon l'axe (001). Les spectres permettent de confirmer que la raie proche de LO n'est autre que  $L^-$ , puisque la règle de sélection interdit la présence de TO (figure 73).

D.OLEGO et M.CARDONA <53> étudient GaAs dopé  $p$  par le zinc. T.YUASA et M.ISHII <54> observent essentiellement la bande  $L^+$  sur des échantillons de GaAs dopés au beryllium.

Sur la spectroscopie Raman de GaAs dopé  $n$  ou  $p$ , on constate jusqu'à ce jour que seule la bande  $L^+$  a été parfaitement observée sur les spectres (<51> <52> <55> <56>); la raie  $L^-$  étant souvent confondue avec la raie transverse optique du phonon TO.

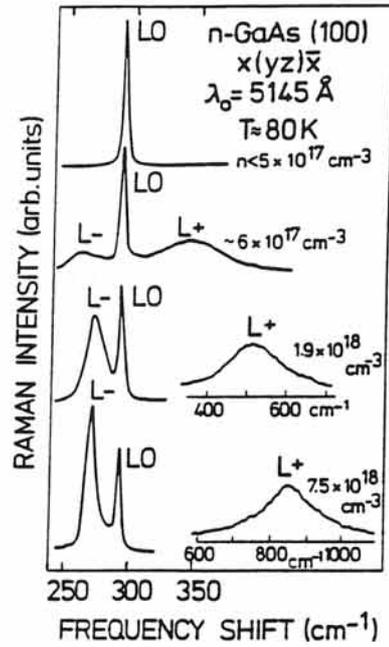


FIGURE 72 : Spectres Raman typique de couches MBE de n-GaAs pour différentes concentrations en donneurs

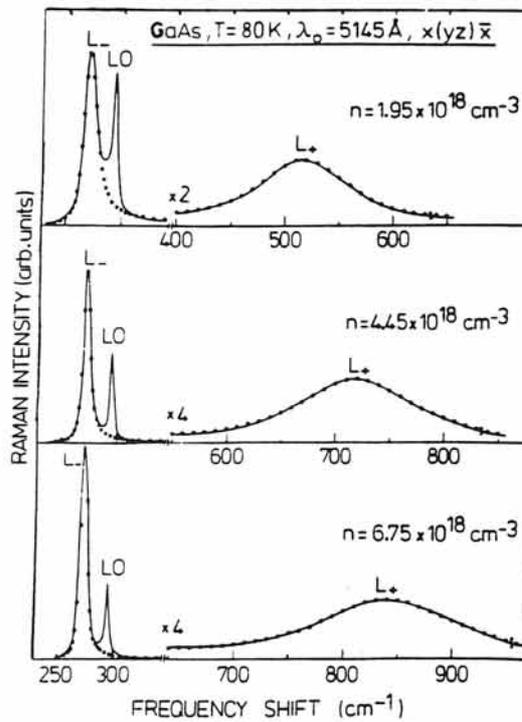


FIGURE 73 : Spectres Raman de n-GaAs pour une surface orientée (001) pour trois concentrations en porteurs

*c-3. résultats***c-3-1. Polarisation Raman et orientation sur GaAs pur:**

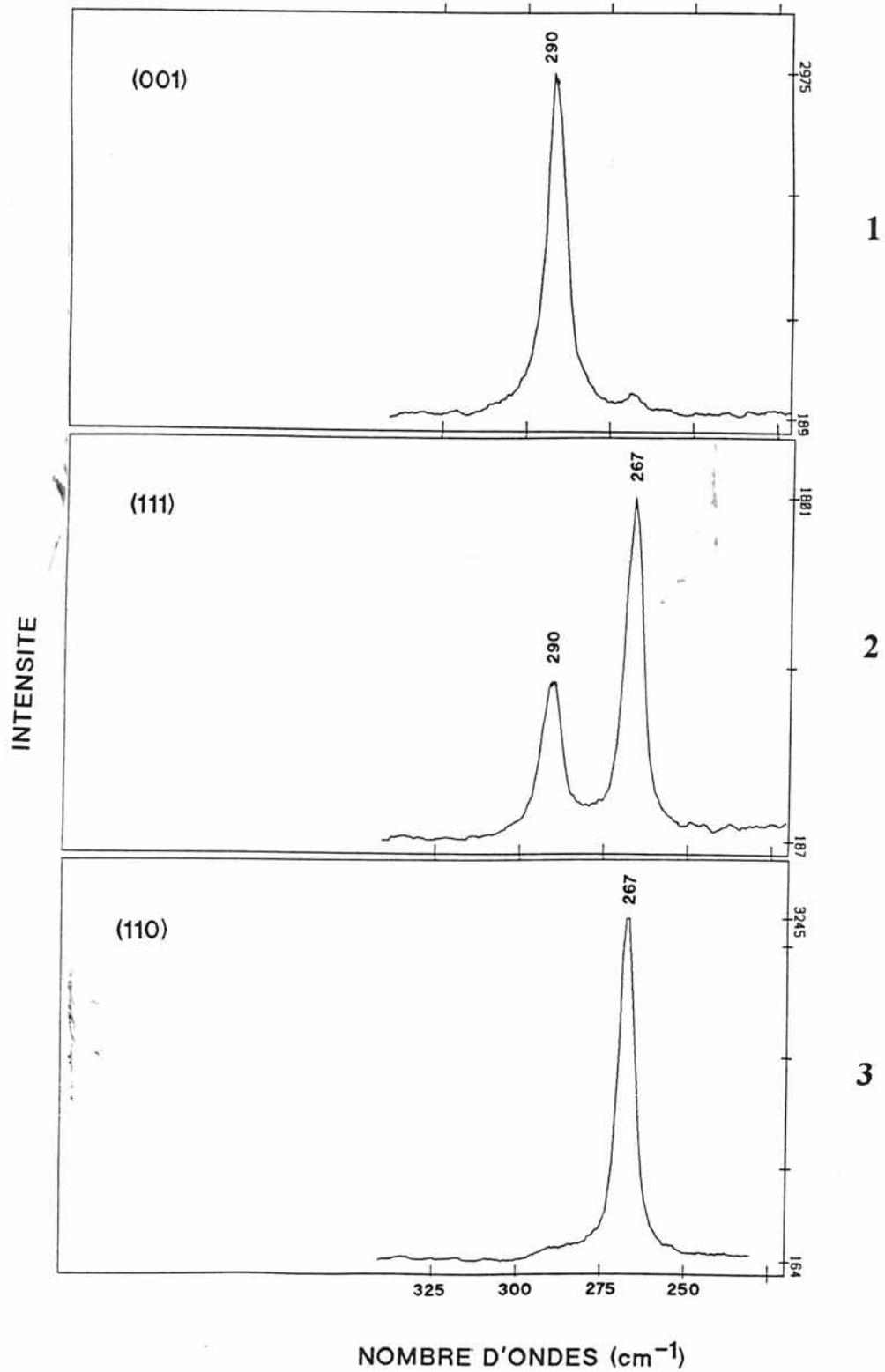
Nous avons d'abord vérifié la polarisation Raman.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs échantillons du matériau GaAs de départ, et les avons orientés différemment. Ces échantillons bruts de coupe sont pûlis mécaniquement à l'aide de disques de pâte diamantée de granulométrie allant de  $6\mu\text{m}$  à  $1/4\mu\text{m}$ , puis chimiquement par le mélange  $5\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  afin d'éliminer un éventuel écrouissage de surface.

Les spectres 1,2 et 3 à la figure 74 obtenus pour les orientations respectives (001),(111) et (110) confirment bien les règles de sélection pour un système cubique de type blende. La raie LO apparaît à  $291\text{cm}^{-1}$  et la raie TO à  $267\text{cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon orienté selon l'axe cristallographique (111), le spectre donne les deux bandes TO et LO, avec une intensité plus importante pour la raie TO.

La polarisation permet de déterminer l'orientation du cristal, en particulier par simple mesure d'intensités relatives des bandes TO et LO de connaître l'axe cristallographique de croissance, et les surfaces épitaxiales. Nous devons toutefois signaler que l'intensité relative des bandes TO, LO pourrait provenir d'une déformation due à un désordre structural.

Cette conformité aux règles de sélection, présentées au tableau précédent, montre que la croissance est de bonne qualité et conduit à des orientations parfaites des couches obtenues.



**FIGURE 74 : Spectres Raman de GaAs monocristallin orienté selon les axes cristallographiques (001), (111) et (110)**

### c-3-2. Effet du dopage:

Nous nous sommes ensuite intéressés aux demi-sphères épitaxiées dopées à l'étain, afin d'observer quelle était l'influence de cet élément sur les mécanismes de croissance en phase vapeur de l'arséniure de gallium.

Pour pouvoir enregistrer les spectres Raman à différents stades de l'épitaxie, nous avons fait subir aux échantillons un certain nombre de traitements. Les demi-billes sont tout d'abord coupées en deux selon un axe perpendiculaire à la base. Elles sont ensuite pôliées mécaniquement comme précédemment, et enfin chimiquement à l'aide du mélange AB (10ml H<sub>2</sub>O; 4ml d'acide fluorhydrique; 8mg AgNO<sub>3</sub>; 0,4g CrO<sub>3</sub>) pendant cinq minutes pour révéler l'interface de croissance jusqu'à présent invisible. Les échantillons ainsi préparés sont représentés à la figure 75.

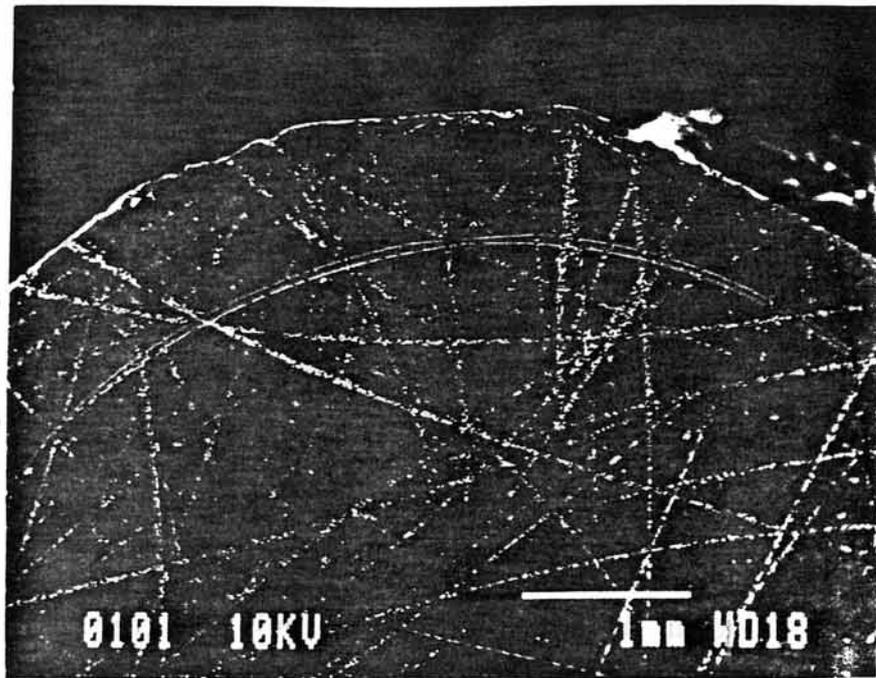
Les spectres sont enregistrés en différents "points" d'une ligne allant de l'intérieur de la bille à l'extérieur de la couche épitaxiée (figures 76 et 77).

Le spectre 4 (figure 76) est celui de GaAs initial avant croissance. Les raies LO et TO y sont présentes; leur intensité est différente, indiquant que la surface observée n'est pas orientée préférentiellement selon un axe. Aux fréquences 500-600cm<sup>-1</sup> apparaissent les biphonons caractéristiques d'oscillateurs non harmoniques.

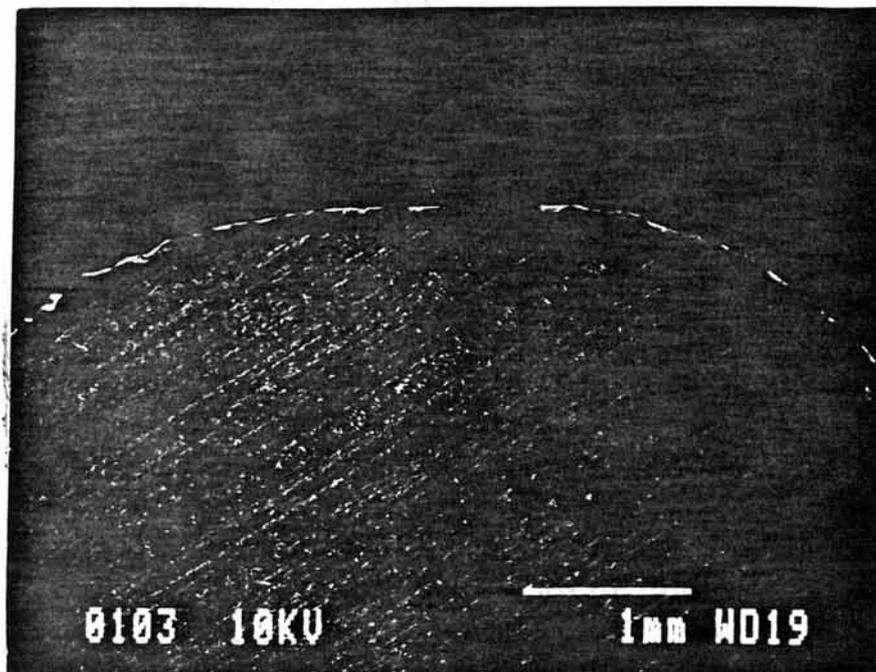
Le spectre 5 (figure 76) est celui du même échantillon après la croissance de neuf jours en présence de dopant. En le comparant avec le spectre 4, il apparaît clairement une bande vers les fréquences élevées, caractéristique de l'interaction plasmon-phonon décrite au c-2.

D'après les relations théoriques présentées plus haut, cette fréquence est fonction de la concentration. Dans ce cas là, comme le nombre d'ondes  $\omega_+$  est à 790cm<sup>-1</sup>, la relation (1) nous permet d'évaluer un nombre de porteurs libres de

a)



b)



**FIGURE 75 :** Coupe de substrats épitaxiés de GaAs après révélation de l'interface

a) GaAs non dopé

b) GaAs dopé étain

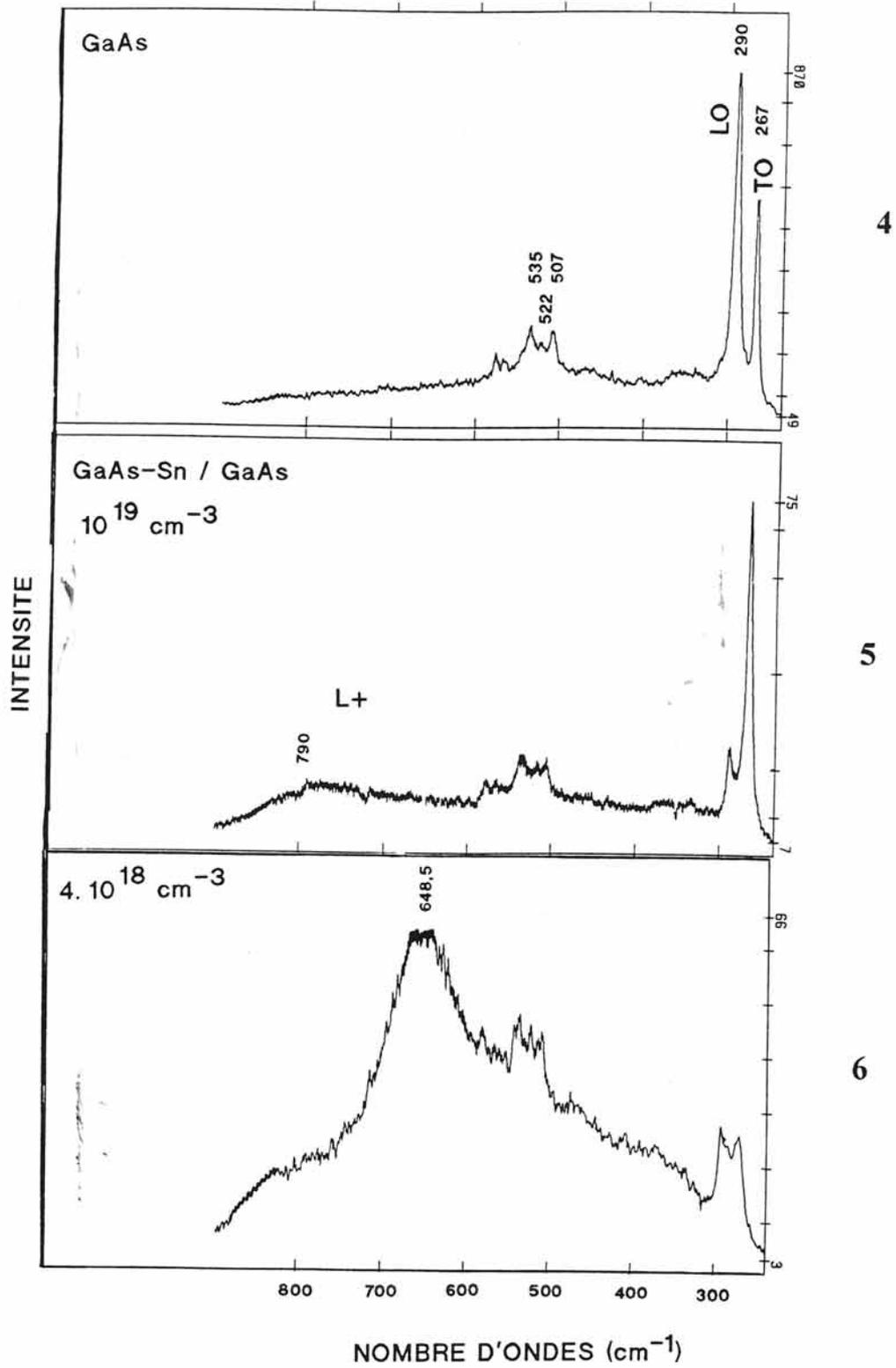


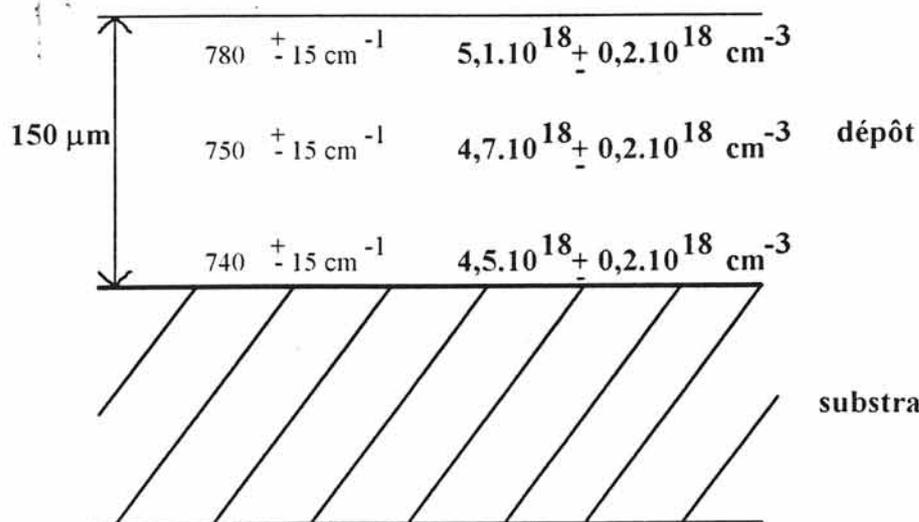
FIGURE 76 : Spectres Raman de GaAs dopé n pour deux densités d'électrons différentes

$6.10^{18}\text{cm}^{-3}$ . L'étain est bien incorporé dans la couche déposée lors de la croissance.

Rappelons que cette bande est le mode de couplage LO-plasmon  $L^+$ . La raie  $L^-$  se confond avec la raie TO pour une telle concentration et ne se détache pas sur ce spectre.

Le spectre 6 a été obtenu dans les mêmes conditions, mais avec une concentration en dopant de  $3,5.10^{18}\text{cm}^{-3}$ . La fréquence de  $648,5\text{cm}^{-1}$  à laquelle se trouve la bande  $L^+$  confirme l'existence d'une telle quantité de porteurs.

Dans le but d'étudier le processus de dopage au cours de la réaction de transport en phase vapeur, nous avons analysé la couche déposée ( $\approx 150\mu\text{m}$ ) en de nombreux points. Les spectres 7,8,9 et 10 (figure 77) obtenus montrent un comportement particulier de l'interaction phonon-plasmon. En effet, en modifiant l'altitude à laquelle est mémorisé le spectre dans la couche épitaxiée, nous observons une variation de la fréquence de cette bande plasmon. Comme cette bande se déplace vers les grands nombres d'onde, la concentration en porteurs augmente dans le matériau avec l'épaisseur. Les valeurs moyennes des fréquences pour les différentes tranches d'épaisseur obtenues sont:



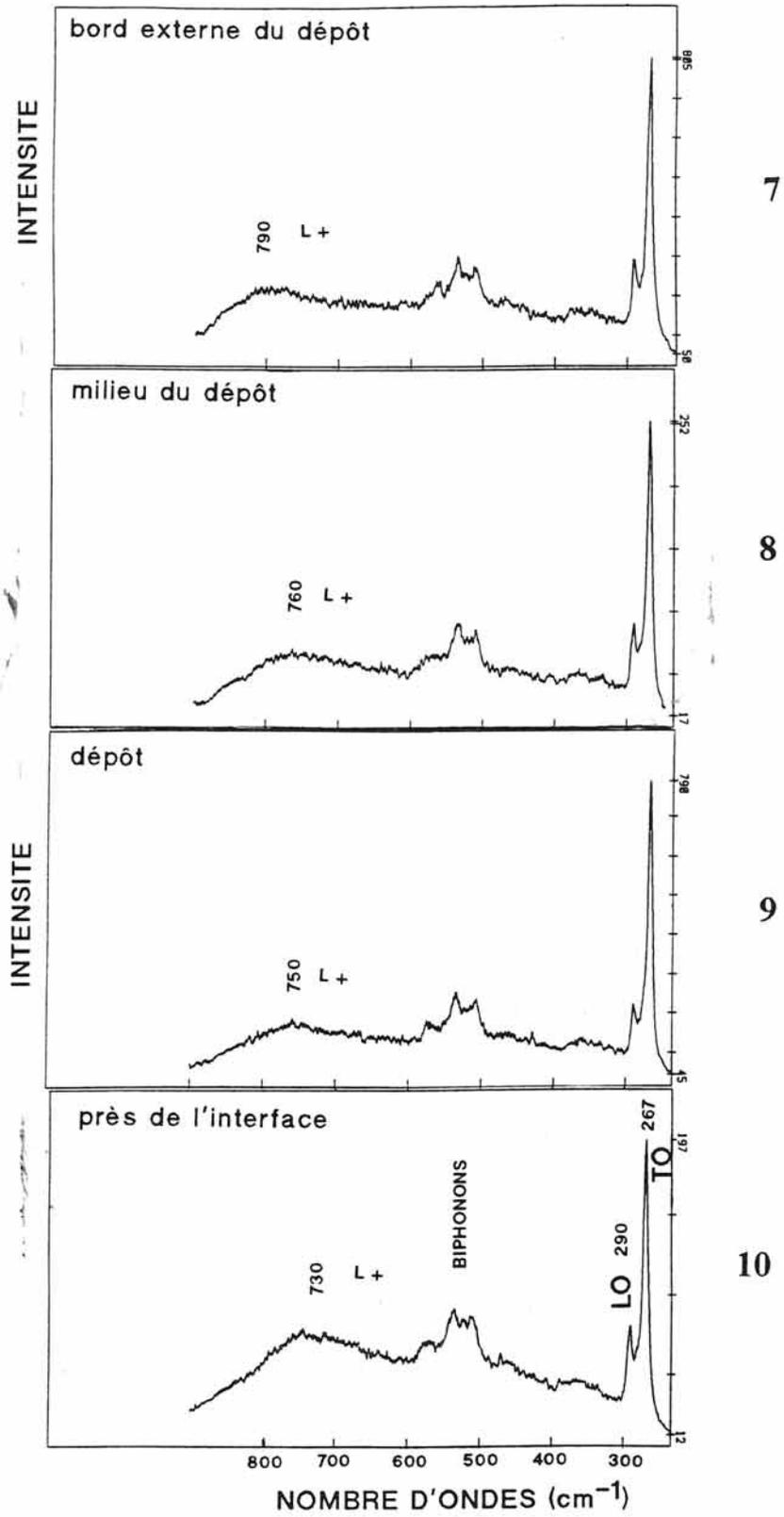


FIGURE 77 : Spectres Raman de la couche déposée de GaAs dopé étain sur GaAs, pris en différents points

Ces résultats montrent que la concentration en étain croît d'une façon notable en fonction du temps de dépôt de GaAs:Sn sur GaAs.

Afin d'expliquer ce mécanisme de dépôt, regardons de plus près le processus de transport des différentes espèces dans l'enceinte.

### **c-3-3. Dynamique de l'épitaxie:**

GaAs réagit avec le gaz transport HCl pour donner divers composés dont celui qui prédomine: GaCl. L'étain donne naissance à de nombreux chlorures au cours de la réaction, comme SnCl, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>... Les deux principaux éléments actifs qui permettent le transport de l'étain de la source vers le substrat sont SnCl<sub>2</sub>(g) et SnCl(g), pour une pression partielle avoisinant 10<sup>-6</sup>atm (figure 58).

En première approximation, la comparaison des pressions partielles des chlorures permet d'avoir une idée sur les vitesses de transport de Ga, As et de Sn pendant la croissance. En partant du principe que la cinétique de croissance est surtout imposée par la diffusion de l'espèce la moins concentrée, on comprend pourquoi le flux de GaAs dopé à l'étain est beaucoup plus faible que celui de GaAs non dopé.

Le gradient de concentration observé dans l'épaisseur du dépôt, peut être lié également à une augmentation de la concentration de cette espèce dans la phase gazeuse, parce que le coefficient d'incorporation de Sn dans GaAs est inférieur à l'unité.

### c-3-4. Observation du mode L<sup>-</sup>:

Rappelons que dans les travaux expérimentaux existants, le mode L<sup>-</sup> n'a jamais été séparé de TO dans GaAs. C'est aussi le cas de nos précédents échantillons.

Pour la concentration utilisée dans l'étude précédente ( $10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup>), seul le mode de couplage L<sup>+</sup> est visible sur les spectres Raman, puisqu'il se détache parfaitement des raies principales TO et LO. Le mode L<sup>-</sup>, lui, est trop proche de TO pour pouvoir être décelé.

Le but de l'expérience suivante est de faire apparaître la bande L<sup>-</sup> en effectuant une épitaxie en phase vapeur en présence d'une plus faible concentration en étain telle que les fréquences de TO et de L<sup>-</sup> soient séparées. Pour une concentration de  $3,7 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, la croissance s'effectue dans les mêmes conditions de température, de pression, de durée que les précédentes.

Le spectre de l'échantillon obtenu est donné à la figure 78. On y constate la présence habituelle des raies LO et TO de l'arséniure de gallium. La raie L<sup>+</sup> à  $350 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence d'étain, avec une concentration de l'ordre de  $7 \cdot 10^{17} \pm 3,5 \text{ cm}^{-3}$ . Vers  $160 \text{ cm}^{-1}$ , on voit nettement apparaître une bande, qui n'est autre que le mode de couplage LO-plasmon L<sup>-</sup>, que nous observons expérimentalement pour la première fois d'une manière très distincte. Cette raie confirme la concentration de  $3,5 \cdot 10^{17} \pm 0,2 \text{ cm}^{-3}$ . Compte tenu de la largeur des raies respectives (figure 78), la valeur de la concentration en étain obtenue à partir de la bande L<sup>-</sup> est très proche de la concentration de départ.

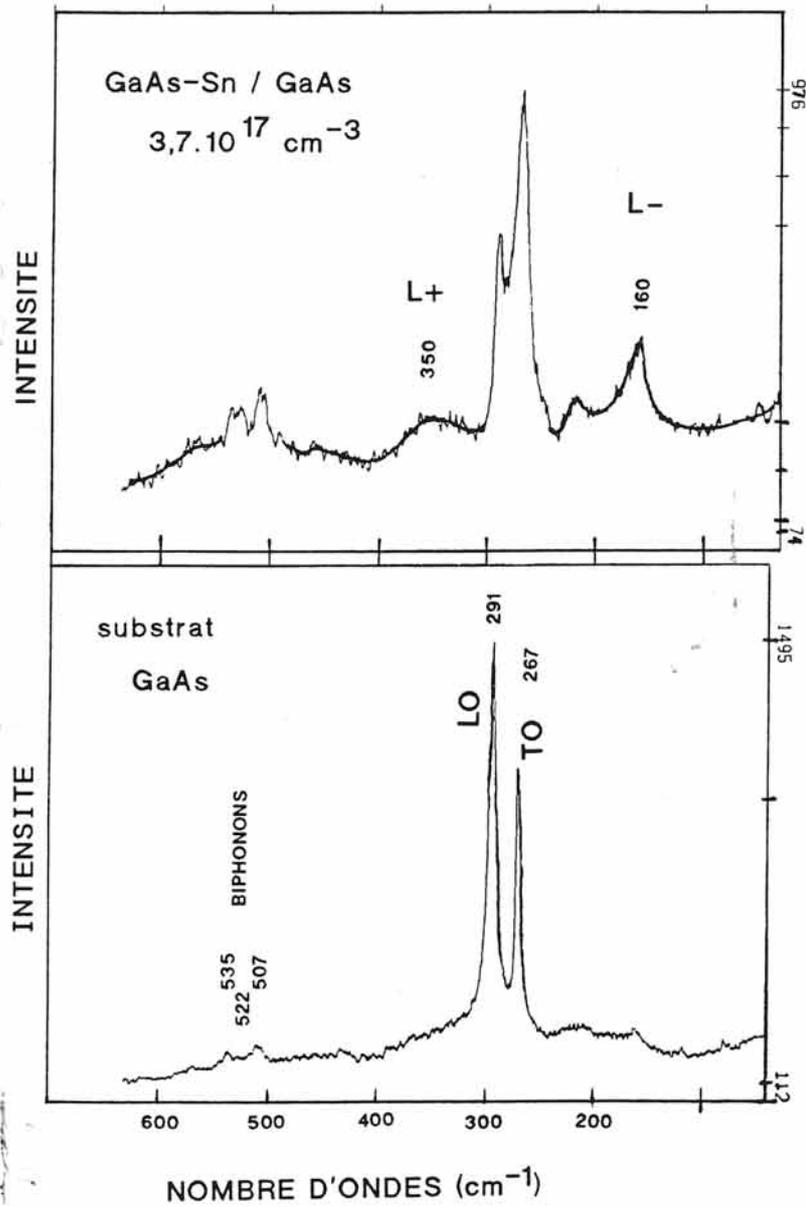


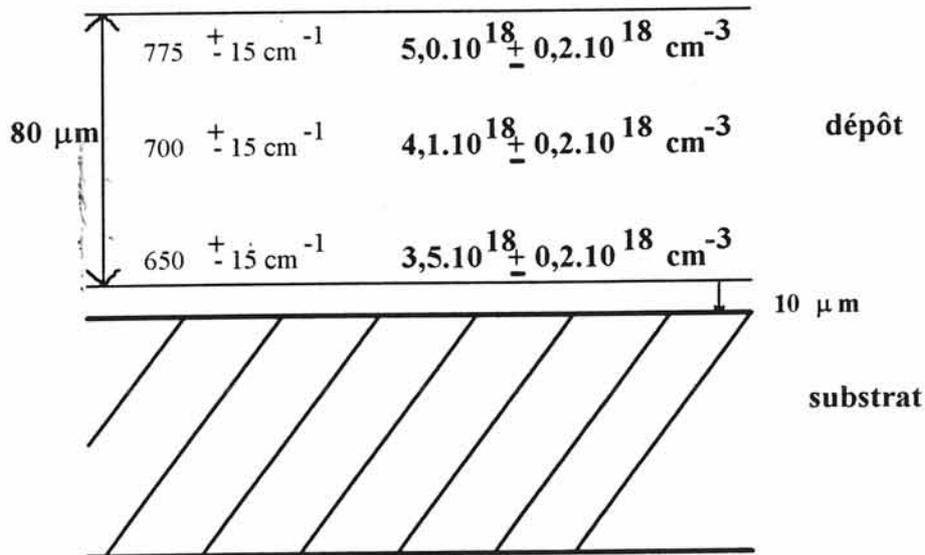
FIGURE 78 : Spectre Raman de GaAs dopé avec une concentration en étain de  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Apparition de la bande  $L^-$

### c-3-5. Dynamique de croissance en hypergravité:

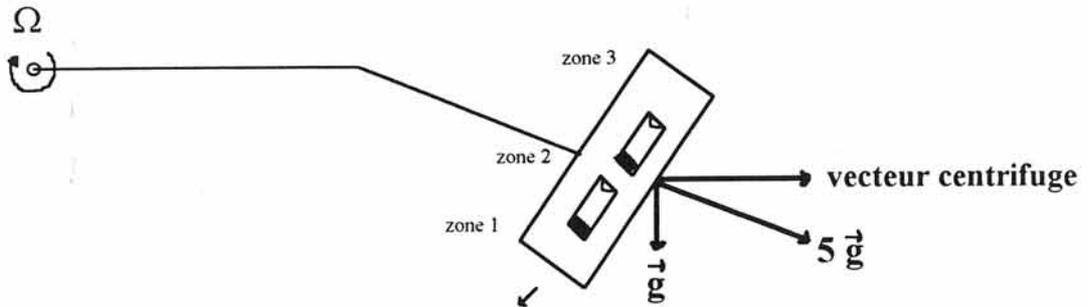
Examinons maintenant la dynamique de croissance de GaAs:Sn sur GaAs à  $\bar{g} = 5 \bar{g}_0$  ( $g_0$  est la gravité terrestre:  $9,80\text{m/s}^2$ ).

L'expérience MF095 3 5 a été effectuée sur la centrifugeuse du LCPC sous une accélération de cinq fois la gravité terrestre. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans les tableaux 8 et 9.

Après coupe de l'échantillon et attaque chimique, l'épaisseur de la couche épitaxiée mesurée est de l'ordre de  $80\mu\text{m}$ , soit une vitesse de l'ordre de  $1\mu\text{m/h}$ . Le dopage a un aspect différent de celui de l'échantillon épitaxié à  $1\bar{g}$ . En effet, l'étain n'apparaît dans la couche déposée qu'à partir de  $10\pm 5\mu\text{m}$  de l'interface du substrat. Nous observons, comme à  $\bar{g} = \bar{g}_0$ , un gradient de concentration en étain dans la couche épitaxiée. Il est important de noter que ce gradient est plus élevé à  $\bar{g} = 5 \bar{g}_0$  qu'à  $\bar{g} = \bar{g}_0$  (voir ci-dessous):



Le schéma expérimental de MF095 3 5 est le suivant:



Sur ce schéma, nous voyons que la direction du vecteur résultant  $5\vec{g}$  est perpendiculaire à l'axe de l'ampoule de croissance. Pour cette valeur de  $\vec{g}$  appliquée, nous remarquons que la valeur moyenne d'étain incorporée dans la couche épitaxiée est inférieure à celle obtenue à  $\vec{g} = 1$ .

Comme le temps nécessaire pour atteindre  $5\vec{g}$  est de l'ordre de la minute, nous ne pouvons incriminer à ce fait, que sur environ  $10\mu\text{m}$ , c'est-à-dire environ 10 heures de rotation, nous ne voyons pas de bande plasmon-phonon due à l'étain. Pour une concentration comprise entre  $10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , nous aurions observé la bande  $L^-$ . Etant donné que ce n'est pas le cas, on peut penser que la concentration en étain dans l'épaisseur de  $10\mu\text{m}$  est inférieure à  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , ce qui correspond à la limite de détection par spectroscopie Raman.

Comme nous le verrons dans la partie modélisation, cette zone "tampon" sans étain pourrait être liée à la période d'établissement d'un régime hydrodynamique particulier et transitoire des espèces  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}$ .

La transition du régime coriolis au régime centrifuge peut être liée dans le cas de GaAs dopé Sn à une valeur plus élevée de  $\vec{g}$ .

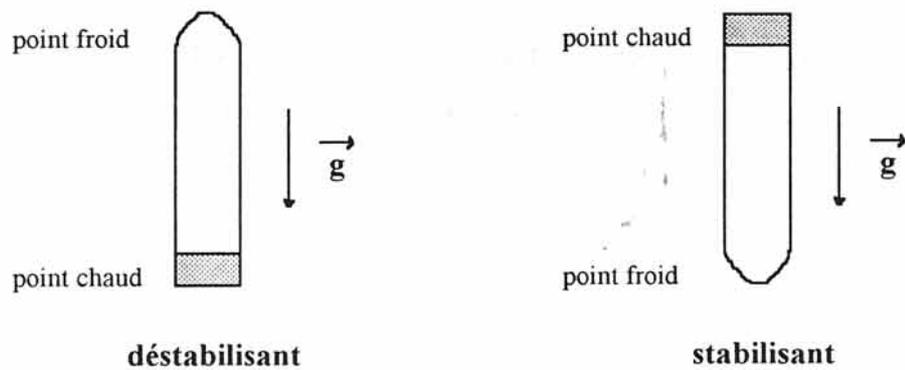
**c-3-6. Croissance cristalline dans un environnement  
de gravité réduite:**

De ces résultats, ressort que dans les conditions de gravité terrestres, il existe un gradient de concentration du dopant Sn dans la couche de GaAs déposée. De  $5\bar{g}$  à  $1\bar{g}$ , nous observons que le nombre d'atomes d'étain incorporés dans GaAs augmente et que le gradient de concentration sur l'épaisseur diminue.

Nous pouvons en déduire que dans un environnement de microgravité la couche épitaxiale de GaAs dopé à l'étain présentera une plus grande homogénéité en Sn qu'en gravité  $1\bar{g}$ .

## F MODELISATION

Avant d'exposer nos résultats, il convient de présenter très succinctement les configurations "stabilisante" et "déstabilisante". Les variations des masses volumiques  $\rho_1$  et  $\rho_2$  aux températures  $T_1$  et  $T_2$  sont respectivement parallèle ou antiparallèle au vecteur  $\vec{g}$ :



### a) résultats antérieurs

H. WIEDEMEIER a montré la reproductibilité des résultats, en conduisant deux expériences à  $1\vec{g}$  en configuration stabilisante. Des flux de l'ordre de  $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sont obtenus.

La comparaison morphologique des dépôts cristallisés obtenus au sol à  $1\vec{g}$  et en hypergravité à  $10\vec{g}$ , en position stabilisante a permis de faire apparaître une asymétrie axiale et un accroissement sensible du flux convectif; sans faire croître le flux de masse. En configuration **stabilisante**, une augmentation très importante de la force gravitationnelle a un faible effet sur la masse de cristaux déposée.

En position **déstabilisante**, la même variation sur le paramètre gravitationnel entraîne une augmentation importante du flux de masse. Par

exemple, en passant de  $1\bar{g}$  à  $10\bar{g}$ , le flux mesuré prend les valeurs respectives de  $5,3.10^{-9}\text{mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  à  $71,2.10^{-9}\text{mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

En résumé, en faisant varier l'accélération de  $1\bar{g}$  à  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$ , le flux massique augmente d'un facteur 5 et 13. Il semble donc que celui-ci soit proportionnel à  $\bar{g}$ .

Les résultats de H.WIEDEMEIER montrent qu'une accélération importante sur des expériences de croissance en phase vapeur de GeSe entraîne des effets mesurables sur le flux massique et la morphologie des cristaux obtenus.

### **b) résultats de l'hypergravité**

Les différents clichés des ampoules de croissance (figures 79 et 80) montrent une symétrie dans la disposition des cristaux par rapport à l'axe des ampoules de croissance. Ce résultat est très différent des expériences de H.WIEDEMEIER, où nous observons une très grande asymétrie dans le dépôt des cristaux. Cette asymétrie visualise une configuration de "convection naturelle" lors du processus de croissance. Toutefois, lorsque  $\bar{g}$  passe de  $5\bar{g}$  à  $10\bar{g}$ , la zone de dépôt de cristaux parasites sur la paroi interne de l'ampoule devient plus importante. Cela montre que lorsque  $\bar{g}$  croît, le retour des isoconcentrations vers la zone chaude est plus accentué.

L'ouverture des ampoules de croissance fait apparaître des germes facettés et symétriques par rapport à l'axe du four (photographie 81).

Les variations expérimentales des masses déposées de GaAs en hypergravité sont reportés au tableau 8, avec ceux obtenus au sol. A  $1\bar{g}$ , les flux sont reproductibles d'une expérience à l'autre. En ce qui concerne les niveaux d'accélération  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$ , on s'attendait à une augmentation importante des flux de masse, surtout dans la configuration déstabilisante. Les résultats sont très différents de cette hypothèse et des résultats de H.WIEDEMEIER (variation du



DT1

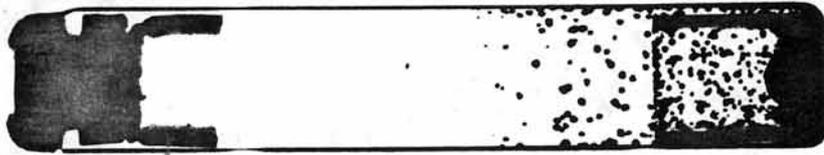


DT3

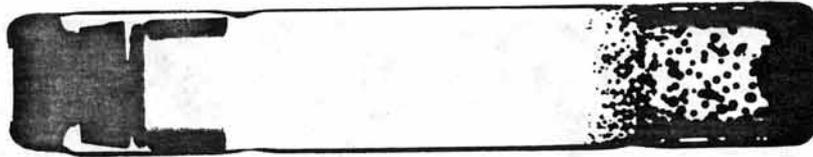


**FIGURE 79: Ampoules de MF095 3 5 effectuées sous une accélération de 5 g**

MF095 3 13 C3



MF095 3 13 C1



MF095 3 13 S3

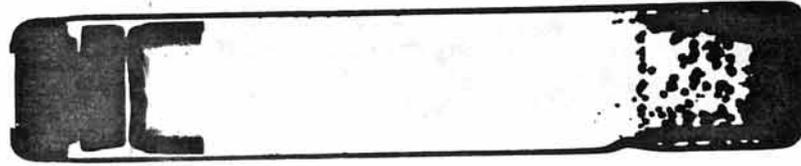
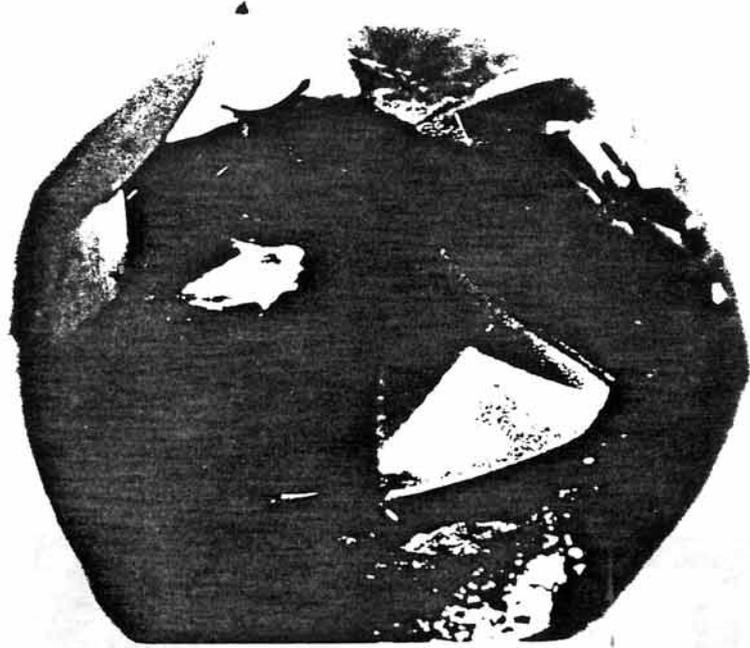


FIGURE 80: Ampoules de MF095 3 13 C et MF095 3 13 S effectuées sous une accélération de 10g



MF095 3 5 5 g



MF095 3 13 C1 10 g

FIGURE 81: Demi-sphères facettées MF095 3 5 et MF095 3 13 C1

flux presque proportionnelle à  $\bar{g}$ ). Nous obtenons une élévation d'un facteur 1,9 du flux en passant de  $1\bar{g}$  à  $5\bar{g}$ , et de 1,5 de  $1\bar{g}$  à  $10\bar{g}$ .

Plus précisément, les lois de variation du flux massique en fonction de l'accélération seraient proches de  $g^{1/2}$  pour une accélération de  $5\bar{g}$  et de  $g^{1/4}$  pour l'accélération de  $10\bar{g}$ .

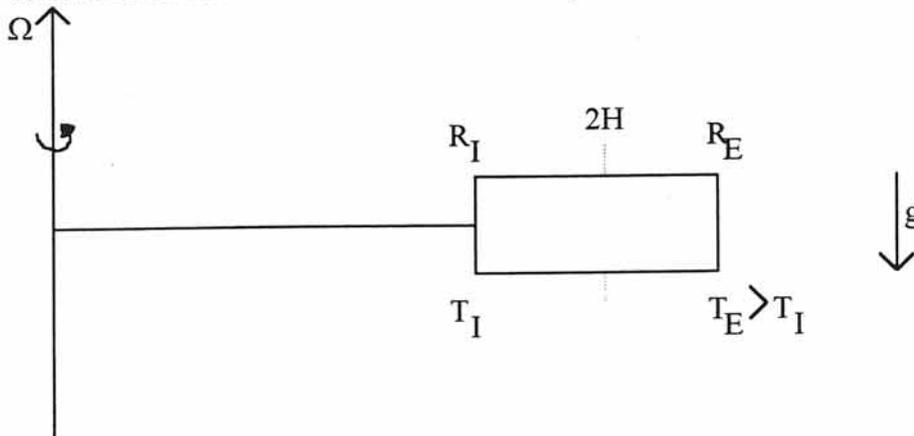
### c) approche numérique

La méthode numérique tient compte de l'influence de la rotation sur la convection thermique <57>.

Le mouvement de base généré par la force gravifique est modifié sous l'effet des forces centrifuge et de Coriolis. Ce sont les écoulements laminaires et axisymétriques d'un fluide de Boussinesq qui sont étudiés ici. L'approximation numérique est basée sur une méthode spectrale de type Tau-Chebyshev.

#### c-1. modèle physique

Le modèle physique correspond à une enceinte de rayon  $R_E - R_I$ , dans la direction radiale  $r$  et de hauteur  $2H$ , dans la direction de l'axe  $z$ :



Les parois verticales  $R_E$  et  $R_I$  ont des températures isothermes respectivement  $T_I$  et  $T_E$ . La cavité tourne avec une vitesse angulaire uniforme  $\Omega$  autour de l'axe de la centrifugeuse parallèlement au vecteur gravité  $\vec{g}$ .

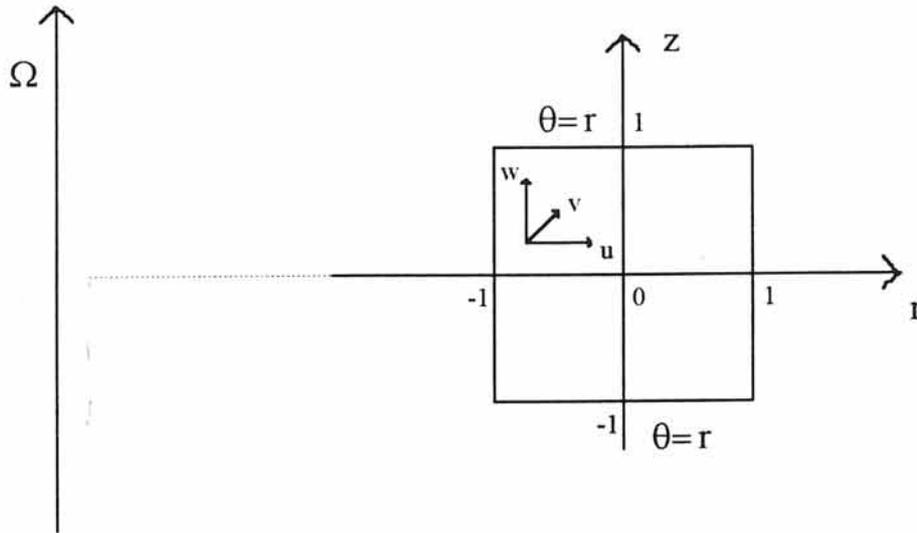
### *c-2. modèle mathématique*

L'écoulement et le transfert de chaleur sont décrits pour un fluide newtonien par les équations de Navier-Stokes et d'énergie, avec l'approximation de Boussinesq. Dans notre cas, ce fluide est l'espèce gazeuse prédominante GaCl. La masse volumique est considérée comme constante, sauf dans les termes gravifique, centrifuge et de Coriolis, comme suggéré par G.M.HOMSY et J.L.HUDSON <58> en 1969 et A.RANDRIAMAMPIANINA et al. <57> en 1987, où elle est reliée à la température par la relation linéaire:

$$\rho = \rho_0 \{ 1 - \beta ( T - T_0 ) \}$$

où  $T_0 = (T_E + T_I)/2$ , avec  $\rho_0$  et  $T_0$  les masse volumique et température de référence, et  $\beta$  le coefficient d'expansion thermique.

Dans le cas de régimes d'écoulement laminaire et axisymétrique, dans un repère cylindrique relatif en rotation, les équations de Navier-Stokes se couplent à l'équation d'énergie par les forces gravifique, centrifuge et de Coriolis. La vitesse azimutale est définie comme la vitesse relative par rapport au mouvement solide des parois. La définition du système de référence et des vitesses est donnée ci-dessous:



Pour la résolution numérique, la formulation en rotationnel de vitesses et fonction de courant a été utilisée, ce qui permet d'éliminer la pression et une équation du système avec:

$$\zeta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial r} \quad u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad w = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

Les échelles de référence sont choisies comme  $z/H$  pour les vitesses et respectivement  $\Delta R/2$  et  $H$  pour les variables d'espace, dans les directions radiale  $r$  et axiale  $z$ :

$$\begin{aligned} r' &= (2/\Delta R)r - R_m & z' &= z/H \\ \Delta R &= R_E - R_I & R_m &= (R_E + R_I)/\Delta R \end{aligned}$$

La température est normalisée par rapport à la différence de température appliquée entre les frontières:  $\theta = 2(T - T_0)/\Delta T$ ;  $\Delta T = T_E - T_I$ .

Le système résultant s'écrit de la façon suivante:

$$\langle 1 \rangle \quad \Delta \psi = \left( \frac{r + R_m}{R_m} \right) \zeta$$

$$\text{avec} \quad \Delta = \frac{1}{AR^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{AR^2(r + R_m)} \frac{\partial}{\partial r}$$

$$\langle 2 \rangle \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \zeta = \frac{R_a P_r}{16AR^4} \frac{\partial \theta}{\partial r}$$

$$- \left\{ \frac{2R_a F_r}{R_e^2 P_r} \frac{v^2}{AR(r + R_m)} + \frac{R_a F_r v}{2R_e AR^2} + \frac{R_a F_r P_r}{32AR^3} (r + R_m) \right\} \frac{\partial \theta}{\partial z}$$

$$+ \left\{ \frac{2v}{AR(r + R_m)} + \frac{R_e P_r}{4AR^2} \right\} \frac{\partial v}{\partial z}$$

$$+ P_r \nabla^2 \zeta$$

$$\text{avec} \quad \mathbf{V} \cdot \nabla = \frac{u}{AR} \frac{\partial}{\partial r} + w \frac{\partial}{\partial z} + \frac{u \delta_1}{AR(r + R_m)}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{AR^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{AR^2(r + R_m)} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\delta_2}{AR^2(r + R_m)^2}$$

$$\langle 3 \rangle \quad \frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla v = P_r \nabla^2 v$$

$$+ \frac{2R_a F_r}{R_e^2 P_r AR} \frac{uv\theta}{R_m + r}$$

$$+ \frac{R_a F_r}{2R_e AR^2} u\theta$$

$$- \frac{R_e P_r}{4AR^2} u$$

$$\langle 4 \rangle \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \theta = \nabla^2 \theta$$

$$\delta_1 = -1 \quad \text{pour} \quad \zeta$$

$$\delta_1 = 1 \quad \text{pour} \quad v$$

$$\delta_1 = \delta_2 = 0 \quad \text{pour} \quad \theta$$

$$\delta_2 = 1 \quad \text{pour} \quad \xi \quad \text{et} \quad v$$

La géométrie est définie par le rapport de forme  $AR = \Delta R / 2H$  et le paramètre de courbure  $Rm = (R_E + R_I) / \Delta R$ .

Les paramètres physiques sont caractérisés par les groupes adimensionnels suivants:

- le nombre de **Rayleigh**  $Ra = g\beta\Delta T\Delta R^3/\nu$
- le nombre de **Reynolds** de rotation  $Re = 2\Omega\Delta R^2/\nu$
- le nombre de **Froude** de rotation  $Fr = \Omega^2\Delta R/g$
- le nombre de **Prandtl**  $Pr = \nu/\kappa$  ( $\nu$  est la viscosité cinématique)
- le nombre de **Rossby**  $Ro = Ra Fr / Re^2 Pr$

### c-3. conditions aux limites

Les conditions naturelles de non perméabilité et d'adhérence aux parois sont utilisées aux frontières  $r = \pm 1$  et  $z = \pm 1$  du domaine:  $\psi = \frac{\partial \psi}{\partial n} = v = 0$ .

Les conditions thermiques de parois axiales isothermes et de répartition linéaire en fonction de  $r$  sur les parois radiales s'écrivent:  $\theta = \pm 1$  pour  $r = \pm 1$ , et  $\theta = r$  pour  $z = \pm 1$  (voir schéma précédent).

### d) méthode de résolution numérique

La solution numérique est obtenue sur la base des polynômes de Chebyshev dans un espace à deux dimensions. Les variables  $\varphi = \{\xi, v, \psi, \theta\}$  peuvent s'écrire:

$$\varphi(r, z, t) \approx \varphi_{NM}(r, z, t) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \varphi_{nm}(t) T_n(r) T_m(z)$$

où  $T_n(r)$  et  $T_m(z)$  sont les polynômes de Chebyshev définis dans le carré  $[-1,1] \times [-1,1]$  par  $T_n(r) = \cos(n \cos^{-1} r)$  et  $T_m(z) = \cos(m \cos^{-1} z)$  et où les coefficients  $\varphi_{nm}(t)$  sont les inconnus contenant la dépendance en fonction du temps de la solution.

Les équations <1> à <4> sont alors approchées à un résidu près du fait du développement tronqué. En imposant la condition d'orthogonalité des résidus par rapport à la base des polynômes de Chebyshev, il en résulte un système d'équations différentielles dans  $(N-1) \times (M-1)$  pour chacune des composantes spectrales, comprenant une équation de type "Poisson":

$$D^* \psi_{nm} = \left( \frac{r + R_m}{R_m} \right) \zeta_{nm}$$

et trois équations de transport:

$$\frac{d\varphi_{nm}}{dt} = -C\varphi_{nm} + AD\varphi_{nm} + S\varphi_{nm}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } C\varphi &= V \cdot \nabla \varphi & \text{et } 0 \leq n \leq N-2 \\ D\varphi &= \nabla^2 \varphi & \text{et } 0 \leq m \leq M-2 \\ D^* \varphi &= \Delta \varphi \end{aligned}$$

$$A = P_r \text{ pour } \varphi = \zeta, v$$

$$A = 1 \text{ pour } \varphi = \theta$$

$S_\varphi$  correspond aux termes sources dans  $\xi$  et  $v$ .

Les équations complémentaires pour  $(N-1 \leq n \leq N) \times (0 \leq m \leq M-2)$  et  $(0 \leq n \leq N) \times (M-1 \leq m \leq M)$  sont obtenues par les conditions aux limites.

La solution est évaluée dans l'espace spectral formé par les polynômes de Chebyshev. Le transfert entre le plan physique et le plan spectral est facilité par

l'algorithme de transformées de FOURIER rapides (FFT), développé par C.TEMPERTON en 1983 <59>.

La technique de diagonalisation matricielle (D.B.HAIDVOGEL et T.A.ZANG <60> en 1979) étendue à une géométrie axisymétrique (A.RANDRIAMAMPIANINA et al. <57>) est appliquée dans la direction radiale  $r$  pour la solution de l'équation de type "Poisson" sur  $\psi$ .

### e) résultats numériques

#### *e-1.travaux antérieurs*

La méthode précédente de Tau-Chebyshev a été utilisée pour étudier la compétition entre les forces de flottabilité et de rotation dans une cavité confinée. P.MAUBERT et al. <61> ont développé une méthode de collocation-Chebyshev, pour étudier l'effet des flux source et puits et de la rotation différentielle. Ils examinent l'influence des gradients thermiques sur le système en rotation uniforme, dans la même base géométrique que <57>. Ils comparent les trois types de régime suivants: le régime conduit par flottabilité (BDR: Buoyancy Driven Regime); le régime dominé par la force de Coriolis (COR) et le régime dominé par la force centrifuge (CER).

Le régime BDR correspond au flux de convection classique des forces motrices de flottabilité générées par des variations de masse volumique dues à l'orthogonalité entre l'accélération gravitationnelle  $\vec{g}$  et le gradient de température imposé.

Le COR signifie l'influence de plus en plus importante de la rotation, caractérisée par le développement des couches limites d'Ekman.

L'effet de la rotation à grande vitesse  $\Omega$  s'observe dans le CER. Ce régime survient lorsque la force centrifuge domine toutes les autres forces; la convection

thermique résultante est générée par le gradient de température et l'accélération centrifuge colinéaire.

La variation du maximum de la vitesse azimutale avec le nombre de Reynolds  $Re$  est reportée à la figure 82;  $L=1$ ,  $Rm=2$ ,  $Pr=0,71$ ,  $Ra=3500$ . L'apparition des trois régimes y est très nette. Dans le régime de convection naturelle, la vitesse adimensionnelle reste indépendante de  $Re$ . Dans le régime Coriolis, la vitesse diminue lorsque  $Re$  augmente. Pour le domaine CER, la vitesse augmente avec  $Re$  et cette augmentation dépend de la valeur du nombre de Rossby  $Ro$ ; pour des grands nombres, la transition vers le régime CER intervient à des valeurs de  $Re$  plus faibles.

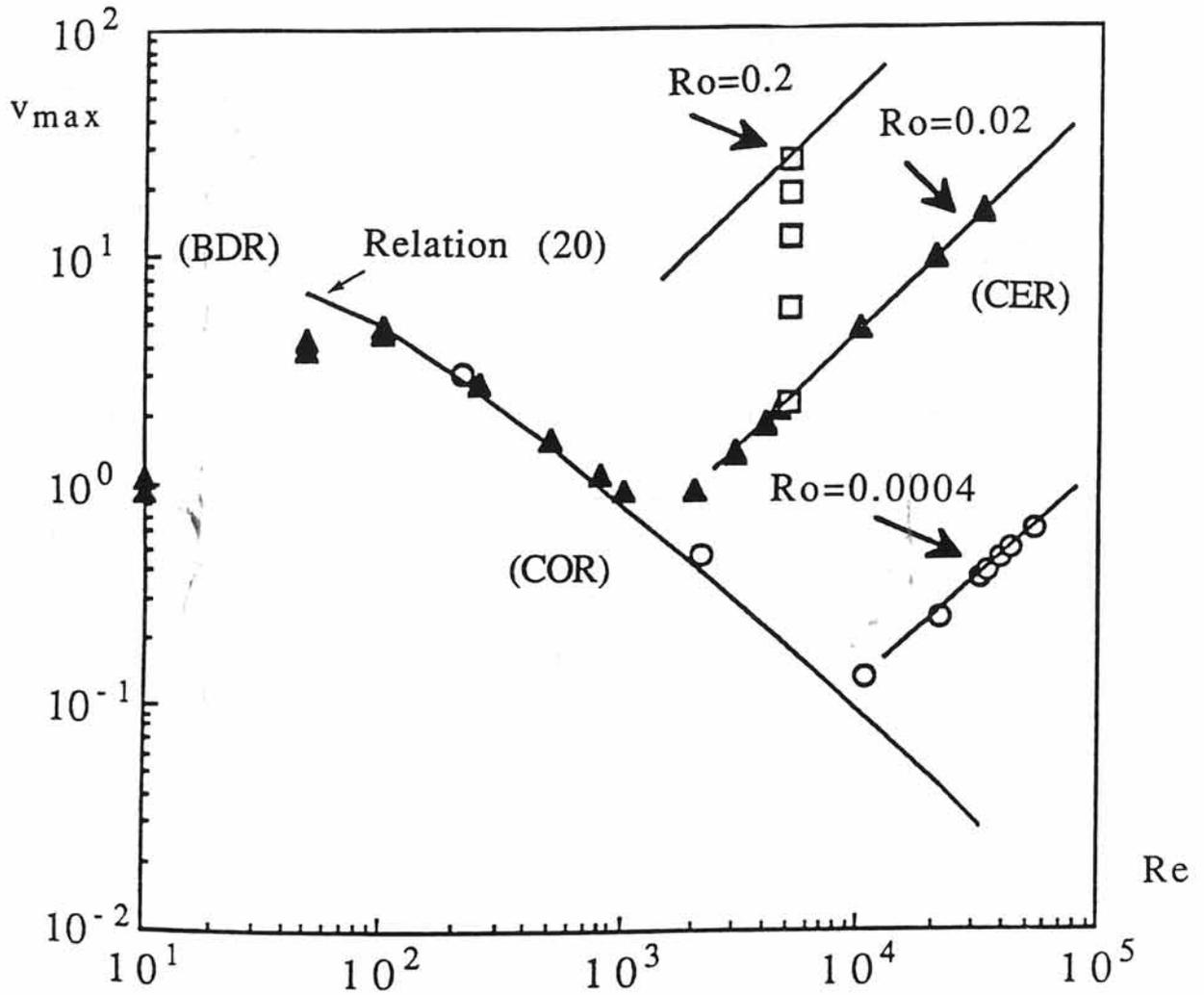
Par rapport à ces résultats numériques, nous allons regarder comment se situent nos expériences avec leurs spécificités physico-chimiques et les conditions aux limites.

### *e-2. résultats*

L'approche numérique a été effectuée à partir d'un code développé par A.RANDRIAMAMPIANINA dans le cadre de l'étude de l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un domaine annulaire en rotation. Ce code a été adapté à notre configuration.

Les coefficients nécessaires au bon fonctionnement de la simulation numérique ont été évalués dans le cas de la cavité DT3 ( $\Delta R=95\text{mm}$ ) et de la cavité DT1 ( $\Delta R=115\text{mm}$ ), pour l'espèce gazeuse GaCl considérée comme prédominante, et à la température moyenne 998K pour DT3 et 1038K pour DT1.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants:



**FIGURE 82: Variation du maximum de la vitesse azimutale en fonction de  $Re$**

	$\mu$ ( $\mu\text{Po}$ )	$k$ ( $\text{g.cal/cm.s.K}$ )	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$C_p$ ( $\text{cal/g.K}$ )	$\Delta R$ ( $\text{mm}$ )	$\Delta T$ ( $\text{K}$ )
<b>DT3</b>	749,75	$307 \cdot 10^{-6}$	$30,35 \cdot 10^{-6}$	0,3045	95	50
<b>DT1</b>	781,75	$329,5 \cdot 10^{-6}$	$30,5 \cdot 10^{-6}$	0,3125	115	35

	<b>AR</b>	<b>Rm</b>	<b>Pr</b>	<b>Ra</b>	$\beta$	<b>Ro</b>
<b>DT3</b>	5,4	115,8	0,744	513,26	1/998	0,124
<b>DT1</b>	6,5	95,6	0,745	565,65	1/1038	0,0824

Les nombres de Froude et de Reynolds s'expriment en fonction de la vitesse angulaire de rotation; ils varient donc en fonction de  $\Omega$ . Leurs valeurs sont reportées au tableau:

		<b>1g</b> $\Omega=0$	<b>5g</b> $\Omega=3 \text{ rad.s}^{-1}$	<b>10g</b> $\Omega=4,27 \text{ rad.s}^{-1}$
<b>DT3</b>	<b>Fr</b>	0	0,0864	0,173
	<b>Re</b>	0	21,94	31,23
<b>DT1</b>	<b>Fr</b>	0	0,1045	0,21
	<b>Re</b>	0	31	44,07

### **e-2-1. Influence du paramètre de courbure:**

Des simulations numériques préliminaires ont été menées dans un premier temps avec  $17 \times 17$  composantes de Chebyshev, se révélant suffisantes pour étudier une cavité annulaire de section droite carrée ( $AR=1$ ), en faisant

varier le paramètre de courbure  $R_m$  jusqu'à la valeur 120. La solution conductrice de référence pour la température, utilisée pour ce calcul est:

$$T(r) = \frac{\log \frac{(R_m + r)^2}{R_m^2 - 1}}{\log \frac{R_m + 1}{R_m - 1}}$$

Cette situation a été abordée afin de voir quels seraient les effets de convection sur cette solution, en considérant une distance à l'axe proche de celle de l'expérience. Cette solution en température ne correspond pas au profil de température de notre expérience, mais va permettre d'étudier les effets de la convection et de l'accélération.

On ne considèrera que les paramètres de la cavité DT3. Les nombres de Prandtl et de Rayleigh sont invariables et égaux à  $Ra=513,26$ ;  $Pr=0,74$ . La cavité est choisie carrée  $AR=1$ .

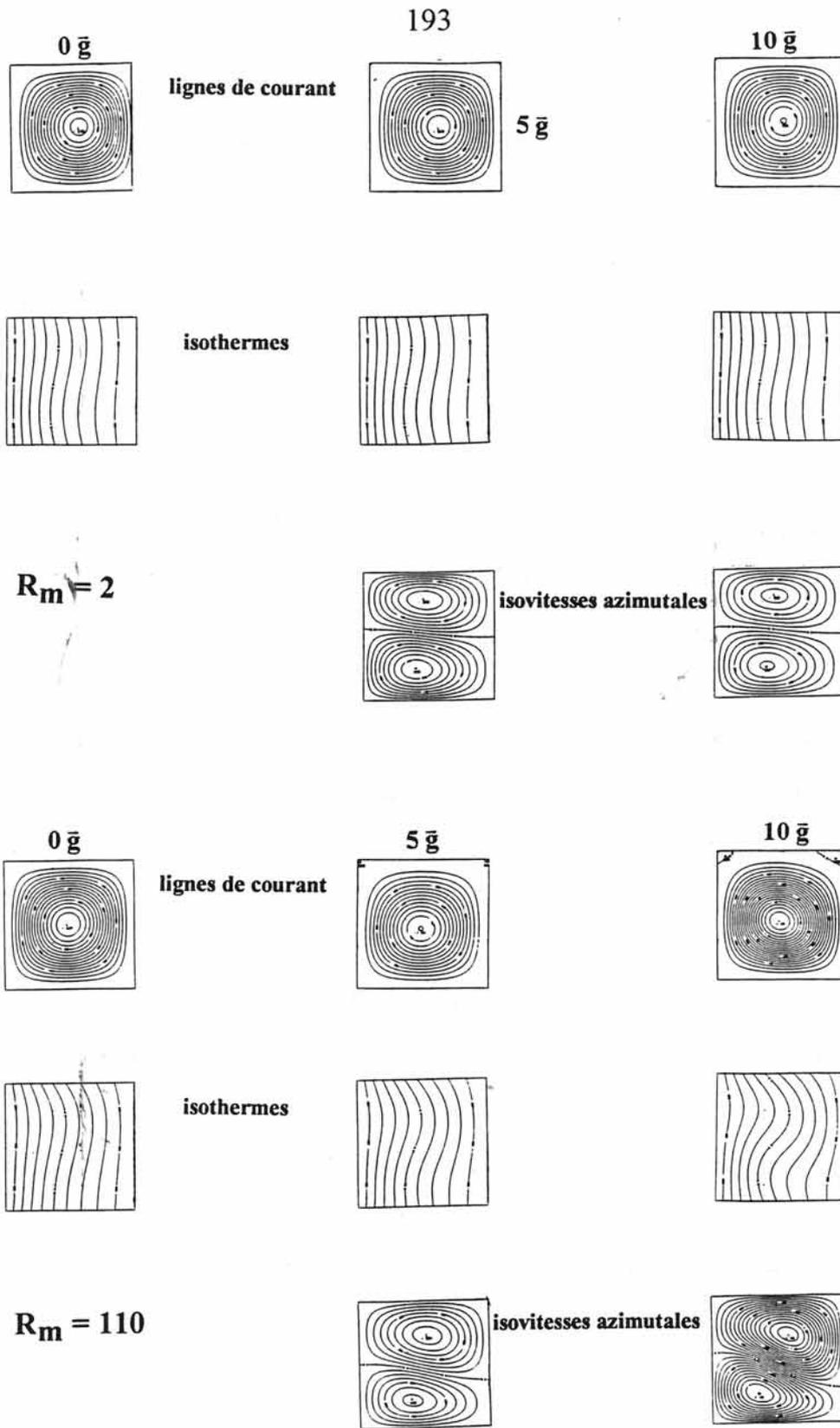
#### *e-2-1-1. effet de $R_m$*

Il est analysé dans trois cas de figures: à gravité terrestre (accélération centrifuge nulle), à  $5\vec{g}$  et à  $10\vec{g}$  (figure 83).

Les lignes de courant, les isothermes et les isovitesse azimutales ne sont pas affectées par une augmentation du rayon de courbure  $R_m$  de 2 à 120 (rayon proche de celui de notre expérience). Les courbes traduisent un régime de convection naturelle BDR, confirmée par la présence de la cellule thermique (figure 83).

#### *e-2-1-2. effet de $\Omega$ ( $R_m=2$ )*

Au vu des configurations des lignes de courant, on observe, quelle que soit l'accélération imposée, un régime de convection naturelle. A  $300g$ , des



**FIGURE 83: Configuration des isovaleurs à  $0 \bar{g}$ ,  $5 \bar{g}$  et  $10 \bar{g}$   
pour deux valeurs du rayon de courbure**

couches limites d'Ekman dues à la rotation commencent à se développer. Au delà, l'étude est limitée, puisque la centrifugeuse ne peut dépasser une accélération de 200g.

### *e-2-1-3. effet de $\Omega$ ( $Rm=120$ )*

Cette situation se rapproche de celle mise en place au cours de l'expérience en hypergravité, avec un rapport de forme toujours égal à 1.

L'influence du niveau d'accélération se fait ressentir de plus en plus en augmentant la valeur de la vitesse de rotation  $\Omega$ , c'est-à-dire les valeurs des nombres de Reynolds  $Re$  et de Froude  $Fr$ . Une transition est bien visible entre 40 et 45g. Les courbes des isovaleurs sont représentées à la figure 84. Le nouveau domaine abordé correspond au régime de force centrifuge.

En augmentant  $R_m$  et  $\Omega$ , la force centrifuge relative ( $\Omega^2 r$ ) devient importante par rapport au terme gravifique  $\bar{g}$ . Etant donné le couplage avec l'approximation de Boussinesq sur la force centrifuge, le transfert de chaleur est maintenant dominé par l'accélération centrifuge perpendiculaire à la poussée d'Archimède.

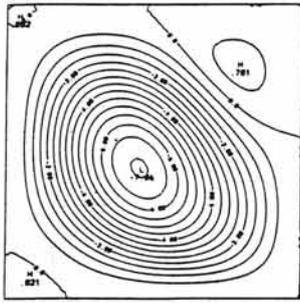
Sur la figure 84, on constate que dans le cas d'une accélération de  $41,7\bar{g}$  au niveau des isothermes, le régime dominant est la convection thermique imposée par la poussée d'Archimède. De plus, il apparaît sur le diagramme des lignes de courant une cellule thermique prépondérante.

Pour  $45\bar{g}$ , deux cellules contra-rotatives dues à la force centrifuge apparaissent sur les lignes de courant. Les isothermes sont aussi caractérisées par la présence de la force dominante  $\Omega^2 r$ .

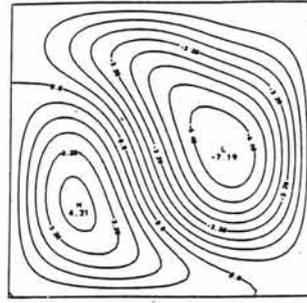
En outre, il est clair que le régime dominé par la force Coriolis est absent de toutes les isocourbes. Ce qui implique qu'il y a passage direct de la convection naturelle BDR au régime centrifuge CER.

Ces résultats sur la cavité carrée permettent une première approche du problème.

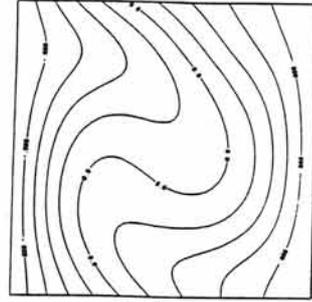
195



**lignes de courant**

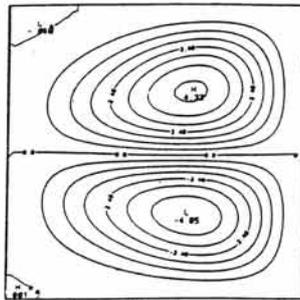


**isovitesse azimutales**

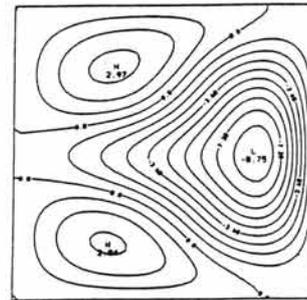


**isothermes**

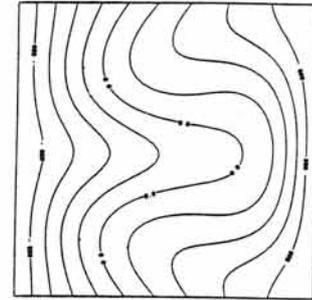
41,7  $\bar{g}$



**lignes de courant**



**isovitesse azimutales**



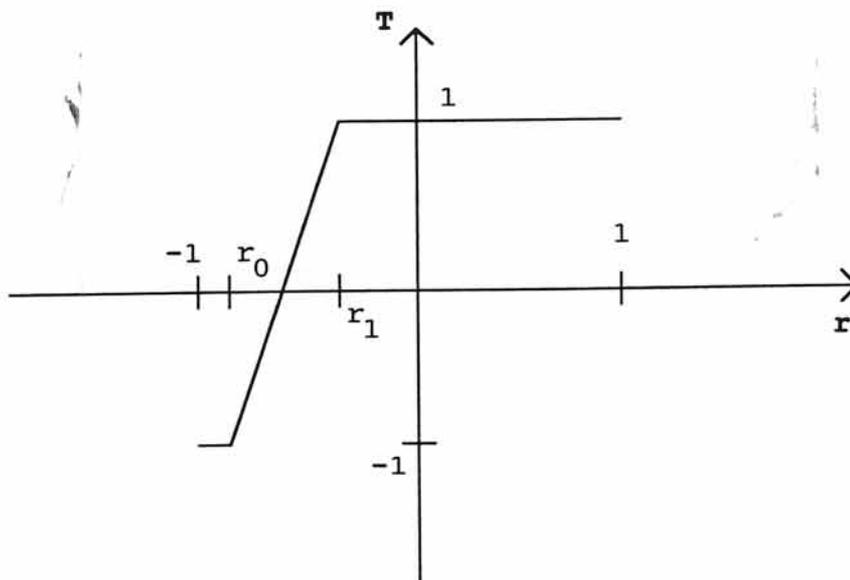
**isothermes**

45  $\bar{g}$

**FIGURE 84: Configuration des isovaleurs à  $R_m = 120$**

### e-2-2. Cas des cavités DT1 et DT3 <62>:

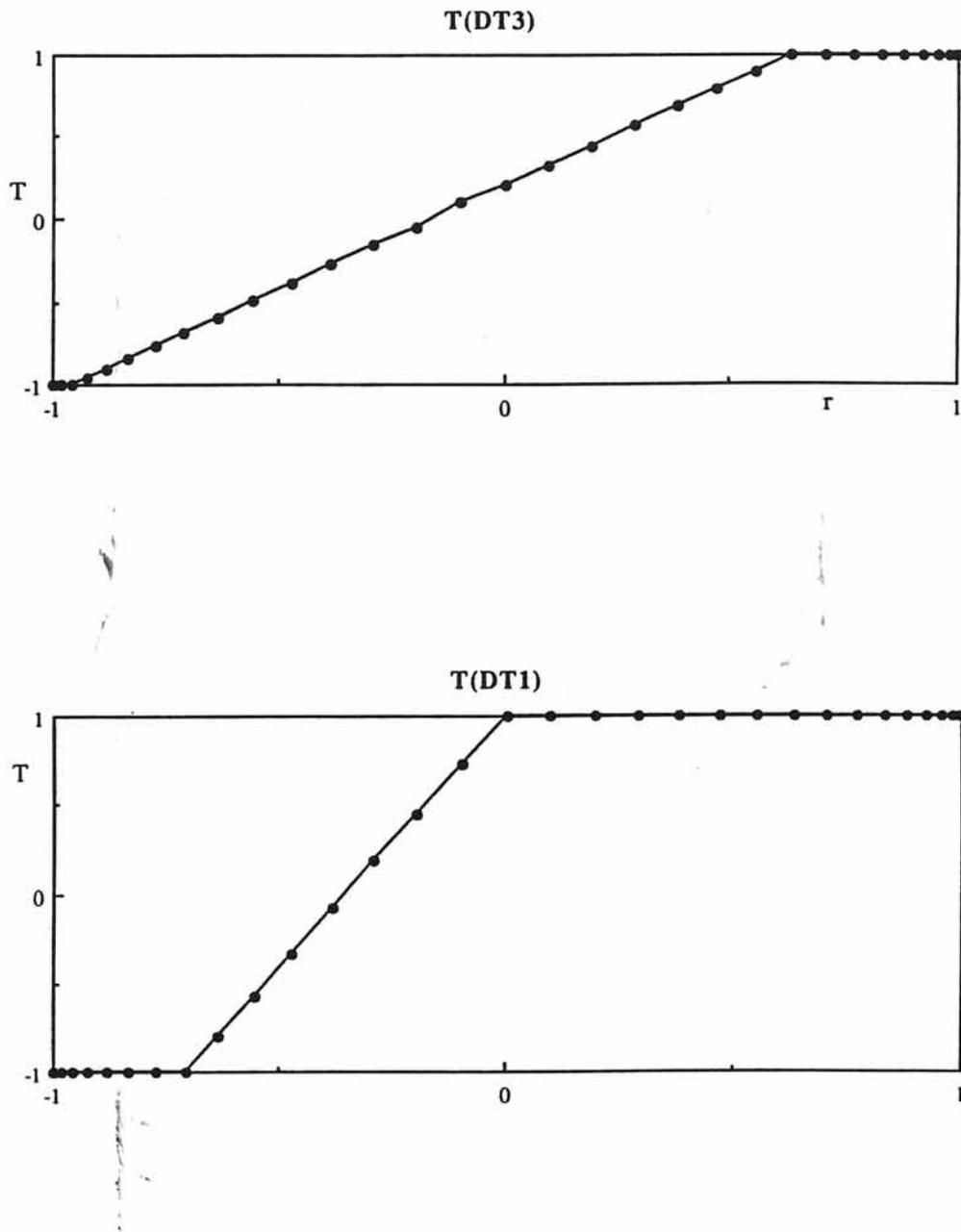
Pour nos ampoule DT1 et DT3 du four CNES, les calculs ont été effectués avec  $33 \times 33$  composantes de Chebyshev pour les rapports de forme qui nous intéressent, c'est-à-dire  $AR=5,4$  et  $AR=6,5$ ; et un profil de température équivalent à celui de l'expérience:



Le profil de température imposé dans cette approche numérique est celui de la croissance en phase vapeur de GaAs. Les valeurs attribuées à  $r_0$  et  $r_1$  sont différentes pour DT1 et DT3 (voir profils thermiques à la figure 85).

#### *e-2-2-1. DT3*

Le rapport de forme est égal à 5,4 et le rayon de courbure  $R_m$  est constant et égal à 115,8. La variable est la vitesse de rotation  $\Omega$  de la cavité autour de l'axe de la centrifugeuse.



**FIGURE 85: Profils de température des ampoules DT1 et DT3**

Nous étudions, dans un premier temps, les configurations des isovaleurs.

**isothermes:**

Aucune variation des isothermes n'est remarquée lorsque le niveau d'accélération varie.

**lignes de courant:**

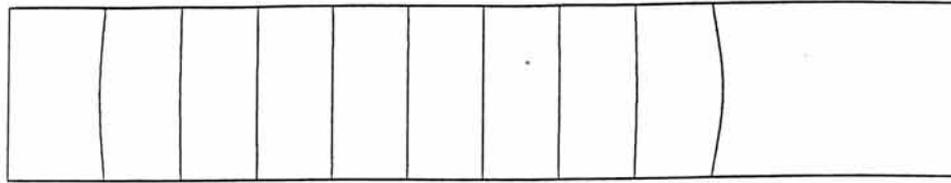
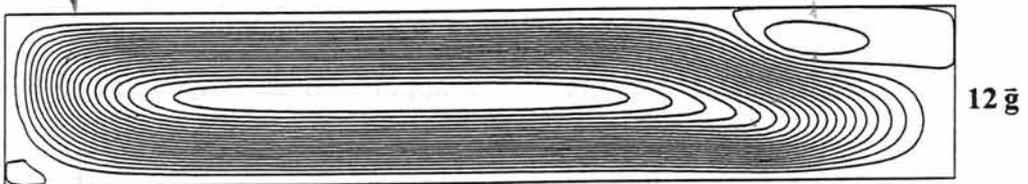
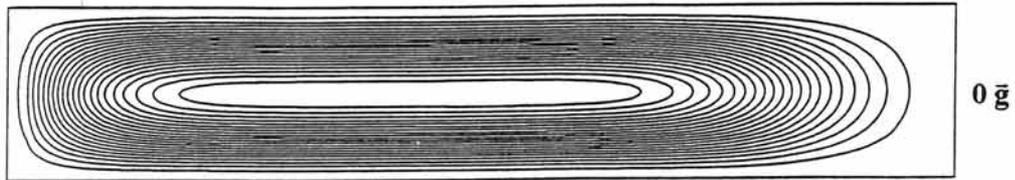
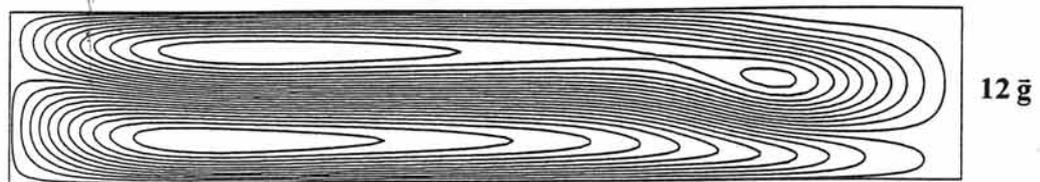
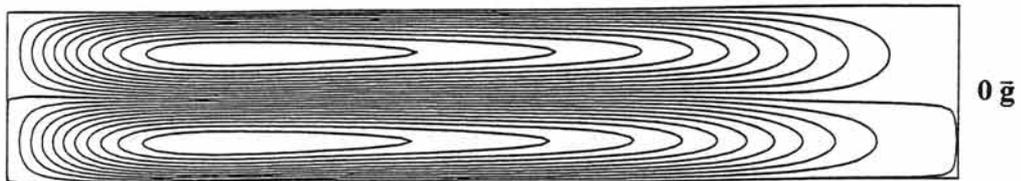
Il n'existe pas de symétrie au niveau des cellules thermiques. Ceci est dû au profil de température (figure 86) le long de la cavité. La zone isotherme est très peu développée par rapport à la zone gradient.

Lorsque le terme  $\Omega^2 r$  augmente, il y a apparition de deux petites cellules contra rotatives à la cellule thermique, positionnées de façon symétrique.

**iso-vitesses azimutales:**

Les niveaux sont très faibles. Les deux cellules observées sont symétriques par rapport à l'axe de l'ampoule. En augmentant la rotation, l'effet centrifuge devient de plus en plus grand; les extréma s'écartent vers les extrémités.

Pour considérer les profils des vitesses axiale  $w$ , radiale  $u$ , les calculs ont été effectués sur la cavité entière, c'est-à-dire avec  $r$  et  $z$  variant de  $-1$  à  $1$ . Ici, les profils ont été tracés pour  $0 \leq r \leq 1$  et  $0 \leq z \leq 1$ . Cela veut dire par exemple que pour  $r=0,5$  sur la représentation  $u=f(z)$ , nous nous situons en réalité au milieu de la cavité. Le profil de la vitesse azimutale  $v$  ne sera pas analysé, car les valeurs de  $v$  sont très faibles par rapport à celles de  $u$  et  $w$ .

**isothermes****lignes de courant****isovitesses azimutales****FIGURE 86: Configuration des isovaleurs pour la cavité DT3**

*vitesse axiale w:*

Le profil de la figure 87 tracé correspond aux variations radiales de  $w$  au milieu de la cavité DT3.

*vitesse radiale u:*

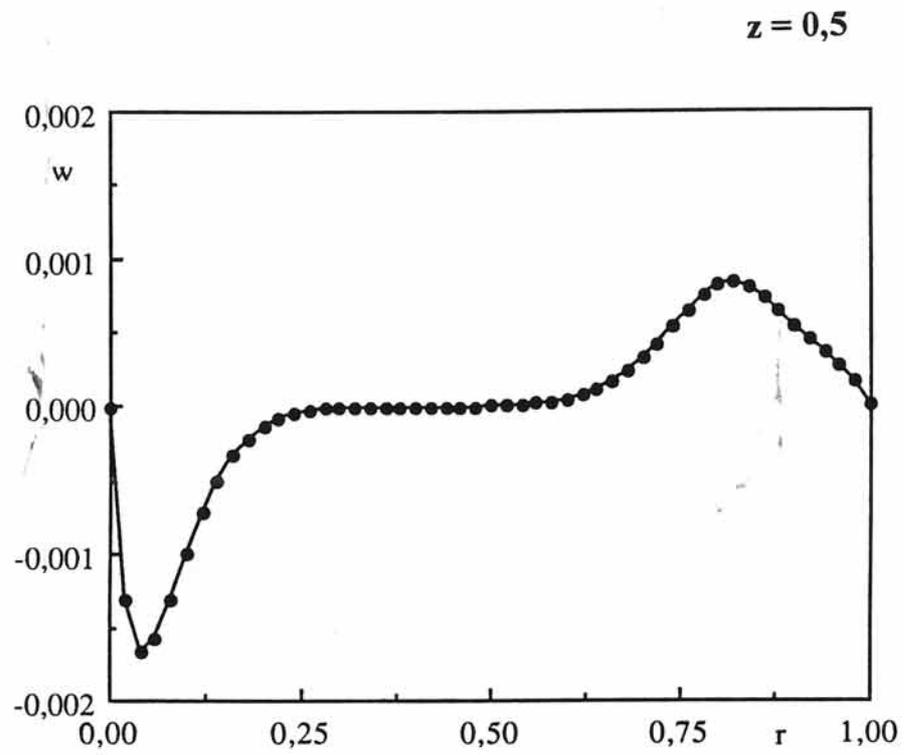
Les variations de la vitesse radiale  $u$  en fonction de  $z$  sont représentées en  $r=0,5$  et  $r=0,8$ . Pour  $\bar{g}=2,5$  (figure 88a), lorsqu'on regarde les lignes de courant, les cellules dues à la force centrifuge apparaissent plutôt vers la partie chaude, c'est-à-dire quand  $r$  est grand.

La structure en  $S$  observée à faibles niveaux de gravité (figure 88a) est révélatrice de la convection thermique. L'écoulement du fluide monte vers la partie chaude et descend vers la partie froide. Lorsque l'on augmente l'accélération, une cellule centrifuge, contrarotative à l'écoulement de convection naturelle apparaît: elle est confirmée par l'écoulement (figure 88b) qui se modifie et remonte vers la partie froide ( $z$  élevé).

Pour déterminer la première apparition de cet effet centrifuge, une étude plus précise a été menée. Il est clair que cela apparaît vers les plus grands rayons pour une même vitesse angulaire. En regardant  $u=f(z)$  à  $r=0,98$  (premier point de collocation interne), on trouve une transition entre la convection thermique et la force centrifuge à environ  $3\bar{g}$  (figure 88b).

A  $5\bar{g}$ , l'effet de la force centrifuge est non visible jusqu'à  $r=0,5$  (figure 89).

L'effet centrifuge s'accroît en augmentant le terme  $\Omega^2 r$ . Il devient alors important vers l'intérieur de la cavité ( $r$  grand). A  $20\bar{g}$  et  $10\bar{g}$ , il y a coexistence des deux régimes BDR et CER.



**FIGURE 87:** Profil de vitesse  $w = f(r)$  à  $z = 0,5$  dans l'ampoule DT3

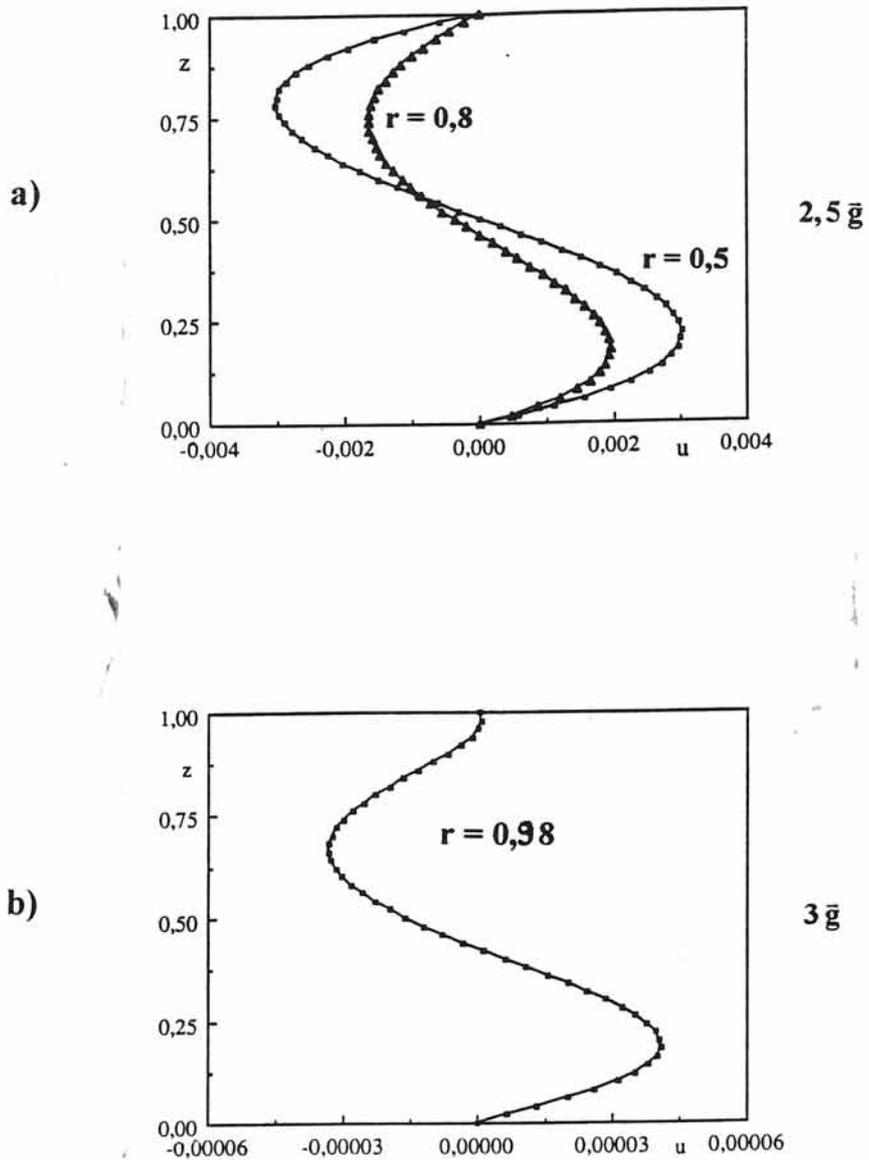


FIGURE 88: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT3 à 2,5  $\bar{g}$  et 3  $\bar{g}$

203

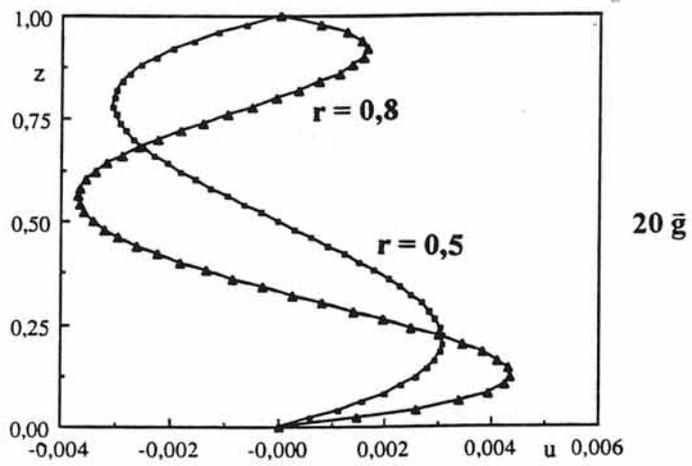
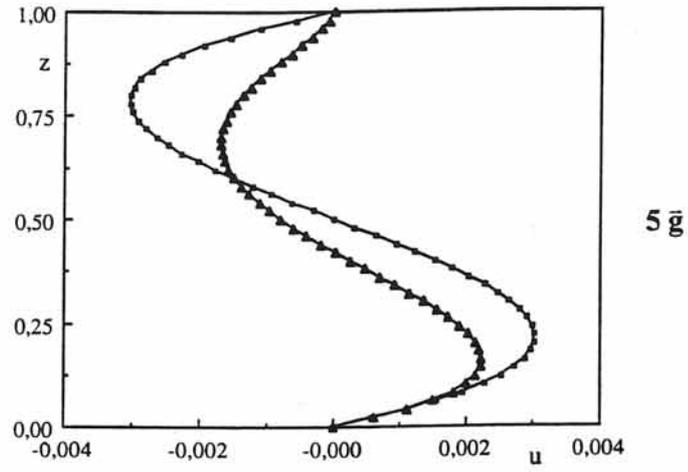


FIGURE 89: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT3 à  $5 \bar{g}$  et  $20 \bar{g}$

***e-2-2-2. DT1***

Le rapport de forme est égal à 6,5; le rayon de courbure  $R_m$  est constant et est égal à 95,6. La variable est la vitesse de rotation  $\Omega$  de la cavité autour de l'axe de la centrifugeuse.

**isothermes:**

Aucune variation notable des isothermes n'est remarquée lorsque le niveau d'accélération varie.

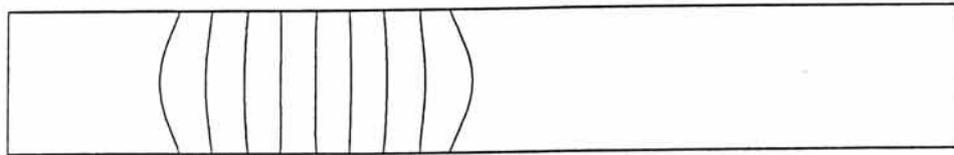
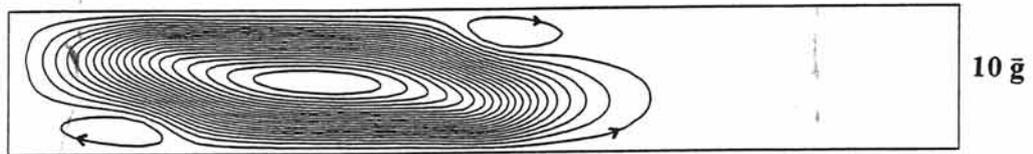
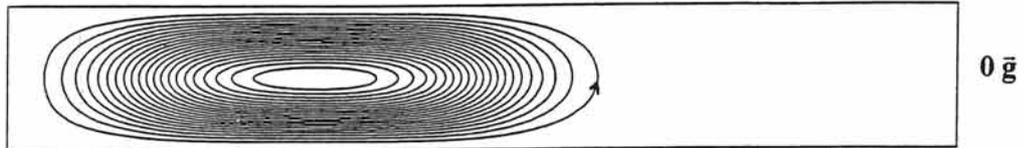
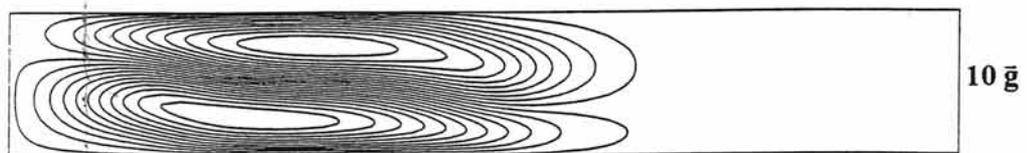
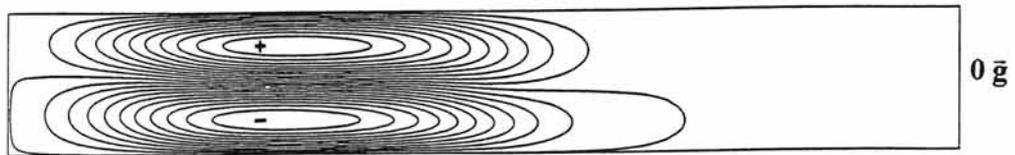
**lignes de courant:**

Il n'existe pas de symétrie au niveau des cellules thermiques, parce que le gradient de température (figure 90) est localisé dans une petite partie de la cavité. En outre, les isovaleurs sont confinées dans la zone  $0 \leq r \leq 0,5$ . Ceci est dû au profil thermique, qui implique qu'au delà de  $r=0,5$ , la température est constante: nous avons affaire à une rotation solide, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'écoulement dans cette partie.

Lorsque le terme  $\Omega^2 r$  augmente, il y a apparition de deux petites cellules contra rotatives à la cellule thermique et symétriques.

**iso-vitesses azimutales:**

Les deux cellules observées sont symétriques par rapport à l'axe de l'ampoule. En augmentant l'accélération, l'effet centrifuge devient de plus en plus grand; les extréma s'écartent vers les extrémités, mais la partie chaude ne contient toujours pas d'écoulement.

**isothermes****lignes de courant****isovortesses azimuthales****FIGURE 90: Configuration des isovaleurs pour la cavité DT1**

Comme précédemment, le profil de la vitesse azimutale  $v$  ne sera pas analysé, car les valeurs de  $v$  (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) sont très faibles par rapport à celles de  $u$  et  $w$  (de l'ordre de  $10^{-3}$ ).

**vitesse axiale  $w$ :**

Le profil  $w=f(r)$  est représenté au milieu de la cavité DT1 ( $z=0,5$ ). Un exemple de profil d'écoulement est donné à la figure 91. La courbe est parfaitement symétrique et confirme la structure d'écoulement, vue lors de l'observation des isovaleurs. Après  $r=0,625$ , l'écoulement est "solide": la vitesse axiale présente un plateau.

**vitesse radiale  $u$ :**

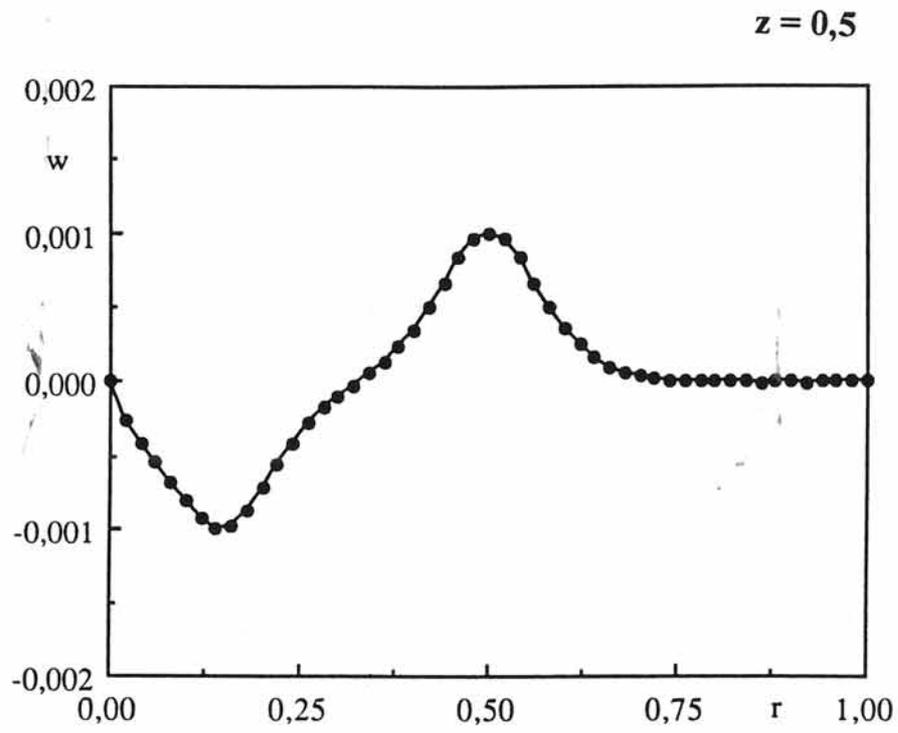
Les variations de  $u=f(z)$  sont représentées en  $r=0,3$  et  $r=0,5$ . En effet, au vu des lignes de courant, il est plus intéressant de regarder ce qui se passe dans la cavité vers les petits rayons; la partie chaude est caractérisée par une rotation "solide".

Il est clair qu'à partir de  $3,5\bar{g}$  le régime de force centrifuge apparaît à  $r=0,5$  (figure 92b).

Comme dans la cavité DT3, lorsque l'accélération augmente les deux régimes de convection thermique et de force centrifuge coexistent (figure 93).

**e-2-3. Analyse des résultats:**

Au vu de ces résultats obtenus par la modélisation numérique, il apparaît une transition entre la convection naturelle et le régime dominé par la force centrifuge en dessous d'un niveau d'accélération de  $5\bar{g}$  (environ  $3\bar{g}$ ), quelle que soit la cavité considérée DT1 ou DT3. Ce régime centrifuge prend naissance dans la partie chaude des ampoules. Entre  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$ , il n'y a pas de



**FIGURE 91: Profil de vitesse  $w = f(r)$  à  $z = 0,5$  dans l'ampoule DT1**

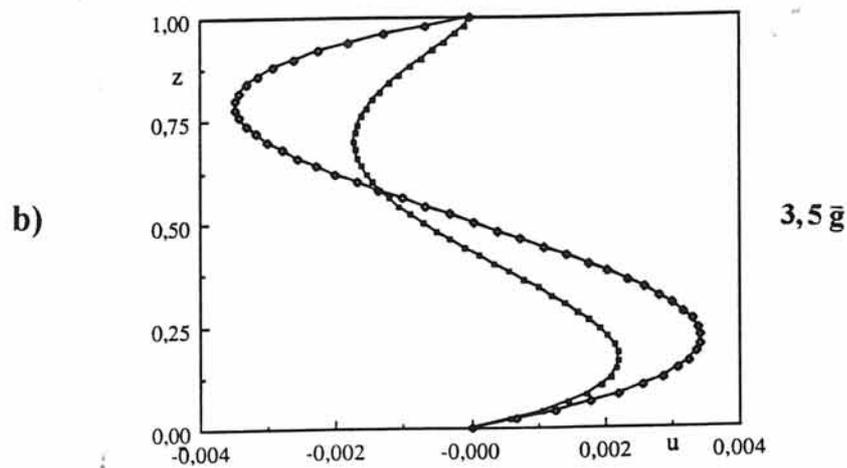
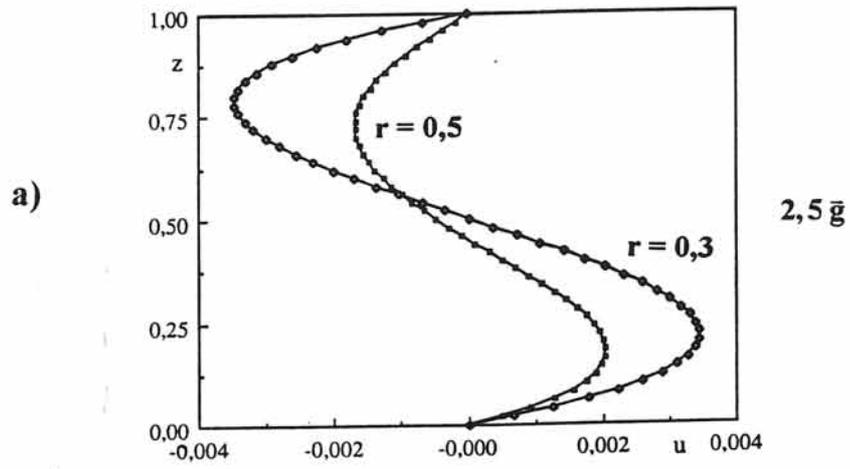


FIGURE 92: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT1 à 2,5  $\bar{g}$  et 3,5  $\bar{g}$

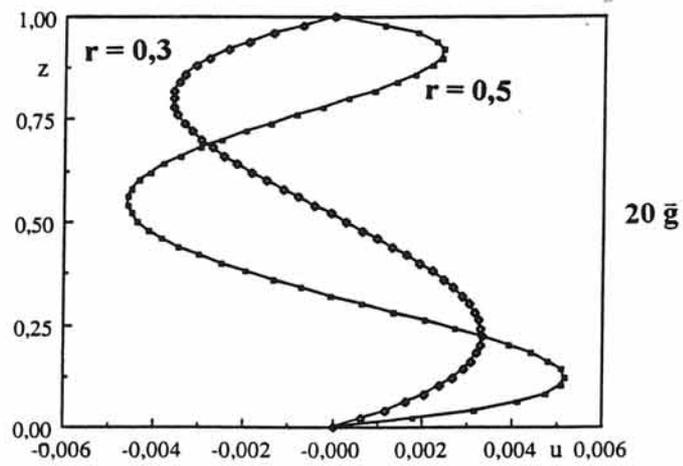
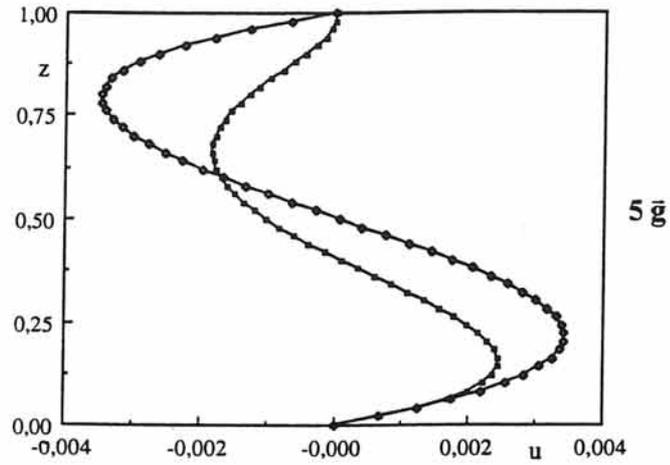


FIGURE 93: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT1 à  $5\bar{g}$  et  $20\bar{g}$

changement de régime: l'écoulement est toujours dominé par l'accélération centrifuge axisymétrique.

Le caractère symétrique des germes facettés obtenus à  $5\bar{g}$  et à  $10\bar{g}$  est confirmé par les lignes de courant qui n'évoluent dans un premier temps que dans la partie chaude des ampoules, là où se trouve la source GaAs. Cette évolution est aussi visible au niveau des profils de vitesse  $u = f(z)$  qui montrent que la partie froide ( $r < 0,2$ ) est peu influencée par l'augmentation du niveau d'accélération.

Pour PbSnTe, le flux théorique est **inférieur** au flux expérimental. La diffusion n'est pas le régime de transfert prépondérant mais la convection thermique et surtout solutale interviennent lors du transport physique.

Pour GaAs, le flux théorique est très **supérieur** au flux expérimental, et ce dans un rapport de l'ordre de 5 que l'on considère les ampoules DT1 ou DT3. D'autre part, nous pouvons remarquer que le rapport  $\frac{N_{DT1}}{N_{DT3}}$  entre les flux de DT1 et de DT3 est de l'ordre de 1/2, que ces flux soient expérimentaux ( $1\bar{g}$ ) ou théoriques, et que ce même rapport est le même lorsque les croissances sont réalisées sous des accélérations de  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$  (tableau 10).

Nous remarquons également que quelle que soit la valeur de  $\bar{g}$ , le rapport du flux réel déposé sur les plans (111)A et (001) est conservé et de l'ordre de 1,5.

De plus, on peut remarquer que le régime diffusif dominé par la force Coriolis est absent de toutes les courbes d'isovaleurs. Cette observation est confirmée expérimentalement sur nos échantillons obtenus à  $1\bar{g}$ , à  $5\bar{g}$  et à  $10\bar{g}$ .

Numéros	Valeur de la gravité	Nom	Flux source $10^{-9}\text{mol. cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$		Flux germe $10^{-9}\text{mol. cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$		Flux réel sur (111)A	Flux réel sur (001)
			DT1	DT3	DT1	DT3		
3	$g = g_0$	953 PROM MUSC	3,3	6,1	0,8	2,5	7,8 DT1	5 DT1
4		953 2 MFA	3,5	5,3	0,8	0,8		
7		953 S MFA	5,8	2,08 dopée à l'étain	2	0,2 dopée à l'étain		
14		953 6 MFA	4,7	0,8 dopée à l'étain	0,8	0,53 dopée à l'étain	6 DT1	3,9 DT1
10	$g = 5g_0$	953 5 SAER-LCPC	6,7	0,38 dopée à l'étain	1	0,24 dopée à l'étain	7,3 DT1	4,9 DT1
11	$g = 10g_0$	953 12 SAER-LCPC	/	8,8	/	1,5	8,2 DT3	3,9 DT3
12		953 13 CNES-LCPC	6,8	8,9	1,5	1,5	7,8 DT1 ou DT3	4,6 DT1 ou DT3

mélange à 3% HCl, H<sub>2</sub>

$g_0$  est l'accélération normale de la pesanteur à la surface de la terre (  $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  )

DT1 Nthéo= $19\cdot 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$   
DT3 Nthéo= $35\cdot 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Flux de source expérimental obtenu à partir de la perte de masse au niveau de la source  
Flux de germe expérimental obtenu à partir du gain de masse au niveau de la demi-sphère  
Flux réel sur (111)A obtenu à partir de l'épaisseur du plan (111)A après croissance  
Flux réel sur (001) obtenu à partir de l'épaisseur du plan (001) après croissance

**TABLEAU 10: Flux expérimentaux de MF095 3 au niveau source, germe et plans (111)A et (001)**

## G CONCLUSION

Notre objectif est d'étudier d'une part la cinétique de croissance de GaAs sur demi-sphère monocristalline orientée en présence de l'espèce active HCl et d'autre part l'influence de  $\bar{g}$  sur les mécanismes de croissance.

Une étude thermodynamique nous a permis de déterminer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses en équilibre avec la phase solide GaAs et les flux théoriques ( $19$  et  $35.10^{-9} \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) suivant l'ampoule considérée. Les flux expérimentaux obtenus sont beaucoup plus faibles que la valeur théorique, indiquant qu'un transport purement diffusif ne peut décrire seul une telle réaction chimique et qu'il est nécessaire de prendre en compte la convection thermosolutale liée aux conditions thermiques imposées et les réactions de surface associées à une direction cristallographique. Pour prendre en compte d'une façon précise les phénomènes de surface, il sera nécessaire d'étudier la vitesse de croissance en fonction de  $1/T$  et de la pression partielle de GaCl.

L'analyse des demi-sphères par stéréographie et diffraction LAÛE en retour a permis d'identifier l'orientation cristallographique de chacune des faces des couches épitaxiées. Pour les plans (111), nous avons identifié les plans gallium A et arsenic B par différence d'intensité de taches de diffraction.

Les vitesses de croissance expérimentales suivant (111)A sont conformes au modèle établi par R.CADORET. D'autre part, les plans de vitesse faible sont beaucoup plus étendus que ceux de grande vitesse.

La spectroscopie Micro-Raman a révélé l'influence du dopant étain au cours de la croissance de GaAs.

Au cours de l'étude de l'interaction plasmon-phonon, la bande plasmon-phonon  $L^-$  a été détectée pour la première fois de façon distincte, sans ambiguïté avec la raie TO.

Dans des conditions de gravité terrestre, nous observons un gradient de concentration d'étain dans la couche déposée. La concentration de Sn dans la matrice GaAs augmente à cause de l'accroissement des espèces  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}$  dans la phase gazeuse.

En hypergravité ( $5\bar{g}$ ) et avec  $\bar{g}$  centrifuge perpendiculaire au gradient de température c'est-à-dire à l'axe de l'ampoule, l'absence d'étain ( $<10^{16}\text{cm}^{-3}$ ) sur la première partie de la couche épitaxiée peut s'expliquer comme suit:

a) le régime hydrodynamique sans doute de type Coriolis a une configuration transitoire au cours du laps de temps de dix heures

b) la présence des espèces  $\text{SnCl}$  et  $\text{SnCl}_2$  -de masses volumiques plus élevées que celles de  $\text{GaCl}$  et  $\text{GaCl}_3$ - dans la phase gazeuse modifie sensiblement la configuration hydrodynamique avec un effet de stabilisation des espèces lourdes -lors de la rotation- sur la paroi opposée de l'ampoule de croissance. Cela doit correspondre à une compétition entre les forces gravifiques et les forces visqueuses.

D'autres expériences en centrifugeuse s'imposent à la suite de cette étude: comme par exemple, une expérience de croissance en phase vapeur avec des espèces plus lourdes que GaAs telles que  $\text{PbSnTe}$ . Dans ce cas, la convection solutale serait amplifiée: la transition convection naturelle (BDR) - centrifuge (CER) devrait être à plus faible valeur que celle de  $3,5\bar{g}$  trouvée numériquement. La valeur de cette transition doit être différente si la convection thermique est

prépondérante par rapport à la convection solutale et dépendante du sens de rotation des cellules de transfert.

La modélisation hydrodynamique a apporté des informations sur nos deux expériences DT1 et DT3 d'épitaxie en phase vapeur de GaAs effectuées sous des accélérations de  $5g$  et  $10g$ . En effet, les résultats montrent que ces expériences se situent dans le domaine centrifuge axisymétrique, et non plus dominé par la convection thermique. Il reste à effectuer une expérience sous une accélération comprise entre  $0g$  et  $5g$ , afin d'observer la transition annoncée.



**CONCLUSION**



Notre travail a eu pour objet l'étude de la croissance en phase vapeur des semiconducteurs  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  et  $\text{GaAs}$ , respectivement par transport **physique** et par transport **chimique** en présence de l'espèce active  $\text{HCl}$ . Cette étude, liée au programme MFA de la mission EURECA-I, avait pour principal objectif de valider le modèle développé lors de l'analyse des expériences de croissance de Ge dans le système  $[\text{Ge}-\text{I}_2]$  en configuration trois zones.

La modélisation thermique du four "multizone" a montré l'impossibilité d'utiliser cette configuration trois zones, nous obligeant de choisir la **configuration deux zones** pour la croissance de ces matériaux dans un environnement de gravité réduite et d'hypergravité.

Nous avons assuré la définition, la préparation et l'intégration en configuration spatiale de trois expériences dans le four multizone. Des tests de sécurité et de simulation de vol ont validé chacune de nos expériences. L'exploitation des données expérimentales enregistrées pendant la mission a montré des conditions thermiques optimales dans le cas de MF095 2 et MF095 3. Pour l'expérience MF095 1, une expertise technique devra être réalisée au niveau du four de vol et de son électronique, pour comprendre et interpréter les données (températures) reçues.

Pour chacun des matériaux, une approche thermodynamique a été menée parallèlement aux expériences de cristallogénèse, pour déterminer par le calcul la composition de la phase gazeuse, la pression partielle de chaque espèce et la sursaturation au voisinage de la zone de dépôt et tout au long de l'ampoule.

Un calcul hydrodynamique, basé sur un modèle diffusif de Rosenberger, a permis d'évaluer les transferts de masse.

Expérimentalement, le flux massique est **plus élevé** dans le cas du tellure de plomb et d'étain et **moins élevé** pour l'arséniure de gallium que le flux théorique. Dans les deux cas, il existe une compétition entre la convection thermosolutale (cinétique liée au transfert) et les phénomènes d'adsorption-désorption au niveau de l'interface (cinétique de surface). L'exploitation des expériences spatiales devrait contribuer à la compréhension de ces mécanismes.

En ce qui concerne le composé GaAs, l'analyse des demi-sphères épitaxiées a été menée dans le but d'étudier la cinétique de croissance.

L'étude par diffraction Laüe en retour a mis en évidence que le plan (111)A apparaissait plus souvent que le plan (111)B.

La mesure des taux de croissance, réalisée par microscopie électronique à balayages, a confirmé ce fait. Le plan (111) gallium possède la vitesse de croissance maximale.

La spectroscopie Micro-Raman a permis de déterminer l'influence d'un dopant de type n (étain) au cours de l'épitaxie de GaAs, par l'apparition des bandes plasmon-phonon  $L^+$  et  $L^-$ . L'existence d'un gradient de concentration de l'étain dans la couche déposée a été démontrée. A  $5\bar{g}$ , ce gradient est plus important qu'à  $1\bar{g}$ . Ceci nous amène à penser que dans un environnement de microgravité, la couche épitaxiée doit être relativement homogène si le transfert est purement diffusif et que la cinétique soit dépendante uniquement du transfert gazeux.

Une méthode numérique de type Tau-Chebyshev a été utilisée pour décrire le mouvement d'un fluide de Boussinesq en rotation et soumis à un gradient de température axial. La modélisation numérique des écoulements induits par la force gravifique a donné, vers  $3,5\bar{g}$ , une transition entre les deux régimes de Coriolis et de force centrifuge. Pour les niveaux d'accélération  $5\bar{g}$  et  $10\bar{g}$  appliqués sur nos ampoules de croissance, les forces centrifuges ont stabilisé les lignes de transfert au

niveau du substrat d'une façon axisymétrique. Cette approche numérique est en parfait accord avec la symétrie des couches déposées sur GaAs [001]. Cependant, un complément d'expériences à  $\bar{g} = 1$  et en hypergravité doit être envisagé pour déterminer les transitions convection naturelle - régime de Coriolis et régime centrifuge en fonction du nombre de Reynolds, de la température et de la pression partielle de l'espèce prépondérante GaCl.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme de la mission de la plate-forme EURECA-I. L'exploitation des expériences "spatiales" devrait nous permettre de prendre en compte les mécanismes de croissance liés aux phénomènes de surface pour valider les codes numériques adaptés à l'étude hydrodynamique des phases fluides en équilibre avec nos matériaux  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  et GaAs. Dans notre démarche scientifique, nous entendons par microgravité un moyen mis à notre disposition et non un but.



**BIBLIOGRAPHIE**



- <1> Germanium epitaxial growth in closed ampoules  
I. Experimental results - 1D modelling  
**J.C.LAUNAY and H.DEBEGNAC, B.ZAPPOLI and C.MIGNON**  
J. of Crystal Growth, **92**, 323-331 (1988)
- <2> Germanium epitaxial growth in closed ampoules  
II. Numerical modelling  
**B.ZAPPOLI and C.MIGNON, J.C.LAUNAY and H.DEBEGNAC**  
J. of Crystal Growth, **94**, 783-794 (1989)
- <3> Science des matériaux en microgravité - Mission D1. Croissance par CVT de Ge dans le système  $\text{GeI}_2/\text{GeI}_4$ : influence du facteur gravité sur l'hydrodynamique et la cinétique de croissance  
**H.DEBEGNAC**  
Thèse de Docteur Ingénieur présentée à l'Université de Bordeaux I, (1987)
- <4> Applicability of Vegard's Law to the  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  alloy system  
**RF Bis JR DIXON**  
J. Appl. Phys., **40**, 1918-1921 (1969)
- <5> Phases Studies of the  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  alloys  
**J.W.WAGNER and J.C.WOOLLEY**  
Mat. Res. Bull., **2**, 1055-1062 (1967)
- <6> Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe  
**R.F.BREBRICK**  
J. Phys. Chem. Solids, **24**, 27 (1963)
- <7> Electrical properties and band structure in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$   
**H.J.ALBANY and M.OCIO**  
Journal de Physique, Colloque C4, Tome 29, C4-125 (1968)
- <8> Investigations of alloy of the system PbTe-SnTe  
**A.A.MACHONIS and I.B.CADOFF**  
Transactions of the metallurgical Soc. of AIME, **230**, 333-339 (1964)

- <9> **D.BORDE, H.J.ALBANY**  
Thèse de Docteur Ingénieur, Université de PARIS (1967)  
"Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de solutions  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ."
- <10> Thermal and optical energy gaps in  $Pb_{0,93}Sn_{0,07}Te$  and  $Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te$   
**R.N.TAUBER and I.B.CADOFF**  
J. Appl. Phys., **37**, 13 (1966)
- <11> **I.MELNGAILIS**  
Colloque C4 du CNRS, Supplément au n°11-12, tome **29**, 13 (1966)
- <12> Crystal Growth, annealing and diffusion of lead-tin chalcogenides  
**A.R.CALAWA, T.C.HARMAN, M.FINN and P.YOUTZ**  
Transactions of the metallurgical Soc. of AIME, **242**, 374-384 (1968)
- <13> Conditions for diffusion-controlled steady-state growth of  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  under microgravity  
**K.KINOSHITA and T.YAMADA**  
J. of Crystal Growth, **99**, 1276-1280 (1990)
- <14> Growth from the vapor of large single crystals of selenide of controlled composition  
**A.C.PRIOR**  
J. of the Electrochem. Soc., **108**, 82-87 (1961)
- <15> **J.F.BUTLER and T.C.HARMAN**  
Appl. Phys. Lett., **12**, 347 (1968)
- <16> Growth and morphology of  $Pb_{1-y}Sn_yTe$  and  $(PbSe)_{1-x}(SnTe)_x$  alloys from the vapor phase  
**I.KASAI, D.R.DANIEL, H.MAIER and H.D.WURDZINGER**  
J. of Crystal Growth, **23**, 201-206 (1974)
- <17> Preparation of vapor grown lead-tin-telluride for 8-14 micrometer photodiodes  
**A.BRADFORD and E.WENTWORTH**

Infrared Physics, **15**, 303-309 (1975)

- <18> Study of the crystalline growth of  $\text{HgI}_2$  using the vapor phase and in a sealed tube  
**R.CADORET, J.OMALY and M.ROBERT**  
Mat. Res. Bull., **16**, 1261-1270 (1981)
- <19> Thèse de Docteur Ingénieur, Université de BORDEAUX I  
**C.SALDUCCI-BOURDA**  
"Croissance du semiconducteur  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  en configuration trois zones par PVT; Aspects thermodynamique et hydrodynamique; Caractérisations" (1986)
- <20> **J.C.LAUNAY, F.JAMIN CHANGEART, G.CAMBON and R.BARILLOT**  
33ème Congrès international d'astronautique (1982)
- <21> Vaporization in the  $\text{PbTe-SnTe}$  system  
**D.A.NORTHROP**  
J. of the Electrochem. Soc., **118**, 1365-1370 (1971)
- <22> Mass spectrum of saturated vapour in the lead telluride-tin telluride and lead selenide-lead telluride systems  
**V.V.SOKOLOV, V.I.BELOUSOV**  
Russian J. of Phys. Chem., **40**, 885-886 (1966)
- <23> A mass spectroscopic study of the equilibrium sublimation of  $\text{SnPbTe}_2$   
**P.WINCHELL**  
Energy conversion, **8**, 81-83 (1968)
- <24> Thermodynamic analysis of the conditions of growth of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  from the gas phase  
**T.V.SAUNINA, D.B.CHESNOKOVA and D.A.JASKOV**  
J. of Crystal Growth, **71**, 75-83 (1985)
- <25> Diffusional limitations in gas phase growth of crystals  
**M.M.FAKTOR, I.GARRETT and R.HECKINGBOTTOM**  
J. of Crystal Growth, **9**, 3-11 (1971)

- <26> Congruent diffusionless vapor transport  
**J.R.ABERNATHEY, D.W.GREENWELL and F.ROSENBERGER**  
J. of Crystal Growth, **47**, 145-154 (1979)
- <27> Gravity driven convection studies in compound semiconductor crystal grown by physical vapor transport  
**J.A.ZOUTENDYK and W.M.AKUTAGAWA**  
J. of Crystal Growth, **56**, 245 (1982)
- <28> Numerical modelling of diffusive vapor transport in cylindrical ampoules  
**F.ROSENBERGER, D.W.GREENWELL and B.L.MARKHAM**  
J. of Crystal Growth, **51**, 413-425 (1981)
- <29> The transport of gallium arsenide in the vapor phase by chemical reaction  
**R.FERGUSON and T.GABOR**  
J. of the Electrochem. Soc., **111**, 585 (1964)
- <30> Influence of substrate temperature in GaAs epitaxial deposition rates  
**D.W.SHAW**  
J. of the Electrochem. Soc., **115**, 405 (1968)
- <31> Epitaxial GaAs kinetics studies: (001) orientation  
**D.W.SHAW**  
J. of the Electrochem. Soc., **117**, 683 (1970)
- <32> Mécanismes de croissance des semiconducteurs par dépôt chimique en phase vapeur  
**R.CADORET**  
Acta Electronica, **21**, 221-230 (1978)
- <33> Etude de l'anisotropie de la croissance épitaxiée de GaAs en phase vapeur  
**L.HOLLAN and C.SCHILLER**  
J. of Crystal Growth, **13/14**, 319-324 (1972)
- <34> Une nouvelle méthode d'épitaxie en phase vapeur d'arséniure de

gallium de haute pureté

**P.MERENDA**

J. of Crystal Growth, **13/14**, 331-335 (1972)

- <35> Kinetic aspects in the vapour phase epitaxy of III-V compounds  
**D.SHAW**  
J. of Crystal Growth, **31**, 130-141 (1975)
- <36> Application of the theory of rate processes in the CVD of GaAs  
**R.CADORET**  
Current Topics in Materials Science, **5**, 221-227 (1980)
- <37> Thermodynamics and experimental aspects of gallium arsenide vapor growth  
**A.BOUCHER and L.HOLLAN**  
J. of the Electrochem. Soc., **117**, 932 (1970)
- <38> Vapour transport equations for III-V compounds semiconductors  
**H.WANATABE, T.NISHINAGA and T.ARIZUMI**  
J. of Crystal Growth, **17**, 183-188 (1972)
- <39> Rate determining processing of gaseous transport in Ga-As-Cl closed tube system  
**H.WANATABE, T.NISHINAGA and T.ARIZUMI**  
J. of Crystal Growth, **31**, 179-182 (1975)
- <40> Growth of crystals from the gas phase  
Part 4: Growth of gallium arsenide by chemical vapor transport and the influence of compositional convection  
**M.M.FAKTOR, I.GARRETT and R.H.MOSS**  
P.O.research Dept., Brook road, Dollis Hill, London 1915-1925 (1973)
- <41> A theoretical treatment of GaAs growth by vapour phase transport for {001} orientation  
**R.CADORET and M.CADORET**  
J. of Crystal Growth, **31**, 142-146 (1975)
- <42> Transport modes during crystal growth in a centrifuge

**W.ARNOLD, W.WILCOX, F.CARLSON, A.CHAIT and L.REGEL**  
J. of Crystal Growth, **119**, 24 (1992)

- <43> Cristallogénèse du germanium en centrifugeuse  
**A.CHEVY**  
C. R. Acad. Scie. Paris, **307**, 1147-1150 (1988)
- <44> Vapor transport and crystal growth of GeSe under normal and high acceleration  
**H.WIEDEMEIER, L.L.REGEL and W.PALOSZ**  
J. of Crystal Growth, **119**, 79 (1992)
- <45> Diffraction des rayons X par les composés semiconducteurs  
**C.SCHILLER**  
ANALUSIS, **16**, 402-408 (1988)
- <46> Vapour phase growth of GaAs by the chloride process under reduced pressure  
**J.L.GENTNER**  
Philips J.Res, **38**, 37-76 (1983)
- <47> Chemical applications of resonance Raman spectroscopy  
**P.V.HUONG**  
dans "Vibrational Spectra and Structure", J.R.DURIG Ed., Elsevier  
New-York, Amsterdam (1980)
- <48> Laser Raman and resonance Raman of ferroelectrics and semiconductors  
**P.V.HUONG**  
dans "Lasers and Applications", H.D.BIST and J.S.GOELA Eds.,  
Tata McGraw-Hill, Bombay (1984)
- <49> Analysis of micro-electronic materials by laser Micro-Raman spectroscopy  
**P.V.HUONG**  
dans "Analysis of Micro-electronics Materials and Devices", Ed.  
Wiley, Chichester/New-York (1991)

- <50> Observation of the interaction of plasmons with longitudinal optical phonons of GaAs  
**A.MOORADIAN and G.B.WRIGHT**  
Phys. Rev. Lett., **16**, 999-1001 (1966)
- <51> Raman spectroscopy - A versatile tool for characterization of thin films and heterostructures of GaAs and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$   
**G.ABSTREITER, E.BAUSER, A.FISHER and K.PLOOG**  
Appl. Phys., **16**, 345-352 (1978)
- <52> Coupled plasmon-LO-phonon modes and Lindhard-Mermin dielectric function of n-GaAs  
**G.ABSTREITER, R.TROMMER, M.CARDONA and A.PINCZUK**  
Solid State Communications, **30**, 703-707 (1979)
- <53> Raman scattering by coupled LO-phonon-plasmon modes and forbidden TO-phonon Raman scattering in heavily doped p-type GaAs  
**D.OLEGO and M.CARDONA**  
Phys. Rev.B, **24**, 7217-7232 (1981)
- <54> Raman scattering study of coupled hole-plasmon-LO-phonon modes in p-type GaAs and p-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$   
**T.YUASA and M.ISHII**  
Phys. Rev.B, **35**, 3962-3970 (1987)
- <55> Crystal growth dynamics of n-doped GaAs  
**P.V.HUONG, S.BOUCHE and J.C.LAUNAY**  
dans "Microbeam Analysis", G.N.Bailey and J.Bentley (Eds),  
San Francisco Press, Boston, 1992, p.1544
- <56> Growth and characterization of epitaxial layers of GaAs under various gravities  
**S.BOUCHE, P.V.HUONG and J.C.LAUNAY**  
(sous presse)
- <57> Ecoulements induits par la force gravifique dans une cavité cylindrique en rotation  
**A.RANDRIAMAMPINANINA, P.BONTOUX et B.ROUX**

Int. J. Heat. Mass Transfer, **30**, 1275-1292 (1987)

- <58> Centrifugally driven thermal convection in a rotating cylinder  
**G.M.HOMSY and J.L.HUDSON**  
J. Fluid. Mech., **35**, Part 1, 33-52 (1969)
- <59> Fast mixed-radix real Fourier transforms  
**C.TEMPERTON**  
J. Comput. Phys., **52**, 340-350 (1983)
- <60> The accurate solution of Poisson's equation by expansion in Chebyshev polynomials  
**D.B.HAIDVOGEL and T.A.ZANG**  
J. Comput. Phys., **30**, 137-180 (1979)
- <61> Pseudospectral collocation-Chebyshev methods for axisymmetric flows in rotating annular domains  
**P.MAUBERT, ALI M. CHAUCHE, P.BONTOUX and A.RANDRIAMAMPIANINA**  
(sous presse)
- <62> Epitaxial modelling deposition of GaAs on GaAs hemisphere substrate at  $\bar{g} = 1$  and hypergravity  
**J.C.LAUNAY, S.BOUCHE, A.RANDRIAMAMPIANINA, P.BONTOUX and P.GIBART**  
J. of Crystal Growth (sous presse)
- <63> Thermodynamique (problèmes résolus): Physique de la matière  
**H.LUMBROSO**  
3<sup>e</sup> Edition, Mc Graw-Hill, Paris (1984)

**ANNEXES**

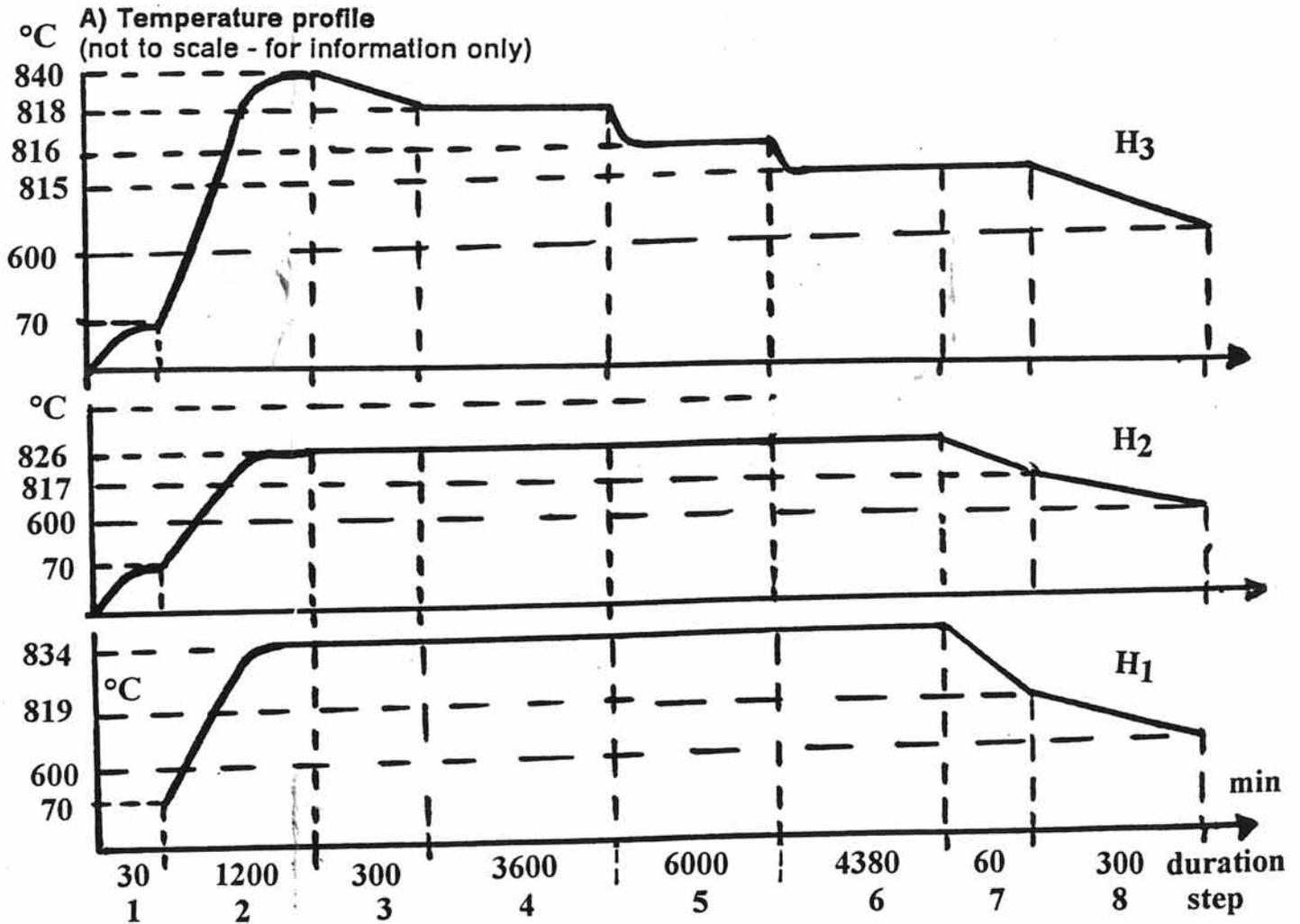


ANNEXE 1

Exp.Code: MF095 1

Investigator: **LAUNAY**

Furnace: CNES-MZ -1



B) Parameter settings:

pages attached (No. **34 through 44**)

C) For approval

 Microgravity User Support Center	
Approved by	Date
MUSC Responsible	<i>HP/da</i> 11-03-90
Principal Investigator	22/03/90
Esa Facility Manager:	

## A.2 Channel allocation

exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1  
MFA  
DOC.-NO.: URD/1203376  
ISSUE : 1 REV. B  
DATE : 27.01.86

## ===CHANNEL ALLOCATION===

I NO.:	HEATER		I JIG:	THERMOCOUPLE		I PURPOSE
	BLOCK:	SWITCH:		PIN:	RED.:	
1	8	29	224	1,2	11,12	HEAT1
2	8	30	224	3,4	14,15	HEAT2
3	8	31	224	5,6	16,17	HEAT3
			224	18,19		MON.H
			223	1,2		MON.1
			223	3,4		MON.2
			223	5,6		MON.3
			223	7,8		MON.4
			223	9,10		MON.5
			223	11,12		MON.6
			223	14,15		MON.7
			223	16,17		MON.8
			223	18,19		MON.9

## A.3 Controller parameter

exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376

ISSUE : 1 REV. B

DATE : 27.01.86

## ===CONTROL PARAMETER===

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3

## PARAMETER GROUP 1:

SAMPLING TIME	[SEC]:	6	6	6
KP	:	2100	2000	1600
TN	[SEC]:	8300	6000	5000
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0

## PARAMETER GROUP 2:

SAMPLING TIME	[SEC]:	1	1	1
KP	:	0	0	0
TN	[SEC]:	0	0	0
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0

## PARAMETER GROUP 3:

SAMPLING TIME	[SEC]:	1	1	0
KP	:	0	0	0
TN	[SEC]:	0	0	0
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0

## A.4 Step parameter

```

-----
exp.code: MF09501   investigator: LAUNAY   furnace: CNES-MZ-1
                    MFA                    DGC.-NO.: URD/1203376
                                           ISSUE  : 1 REV.  B
                                           DATE   : 27.01.86
-----

```

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 1

```

-----
START-TIME OF STEP   [MIN]:      0

```

```

-----
                    HEAT.1   HEAT.2   HEAT.3   SWITCH
                    |-----|-----|-----|

```

```

PROFILE-STATUS      [0-3]:      1       1       1       0

```

```

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:    70       70       70

```

```

TEMP. INCREMENT     [DEGREE]:      0       0       0

```

```

TIME-INCREMENT      [SEC]:      0       0       0

```

```

PARAMETER GROUP      :      1       1       1

```

```

MONITORING RATE     [SEC]:      150

```

```

CONTINUE-ORDER      [0-9]:      1

```

```

TIME-OUT STATUS     [0,1]:      2

```

233

-----

exp.code: MF09501	investigator: LAUNAY	furnace: CNES-MZ-1
<b>MFA</b>		DOC.-NO.: URD/1203376
		ISSUE : 1 REV. B
		DATE : 27.01.86

-----

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 2

-----

START-TIME OF STEP [MIN]: 30

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
		I	I	I	I
PROFILE-STATUS	[0-3]:	2	2	2	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	834	826	840	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	1	1	1	
IME-INCREMENT	[SEC]:	94,2	95,2	93,5	
PARAMETER GROUP		1	1	1	
MONITORING RATE	[SEC]:	150			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			



235

exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1  
**MFA**      DOC.-NO.: URD/1203378  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 4

START-TIME OF STEP [MIN]: 1530

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
PROFILE-STATUS	[0-3]:	1	1	1	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	834	826	818	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	0	0	0	
TIME-INCREMENT	[SEC]:	0	0	0	
PARAMETER GROUP	:	1	1	1	
MONITORING RATE	[SEC]:	300			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			

-----  
 exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86  
 -----

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 5

-----  
 PART-TIME OF STEP      [MIN]:      **5130**

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

-----  
 PROFILE-STATUS      [0-3]:      1      1      1      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      **834**      **826**      **816**

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:      0      0      0

TIME-INCREMENT      [SEC]:      0      0      0

PARAMETER GROUP      :      1      1      1

MONITORING RATE      [SEC]:      300

CONTINUE-ORDER      [0-9]:      1

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0

exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1

**MFA**

DOC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 6

START-TIME OF STEP      [MIN]:      11130

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

PROFILE-STATUS      [0-3]:      1      1      1      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      **834**      **826**      **815**

EMP. INCREMENT      [DEGREE]:      0      0      0

TIME-INCREMENT      [SEC]:      0      0      0

PARAMETER GROUP      :      1      1      1

MONITORING RATE      [SEC]:      300

CONTINUE-ORDER      [0-9]:      1

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0



exp.code: MF09501 investigator: LAUNAY furnace: CNES-MZ-1

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 8

START-TIME OF STEP [MIN]: 15570

HEAT.1 HEAT.2 HEAT.3 SWITCH

PROFILE-STATUS [0-3]: 2 2 2 0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]: 600 600 600

TEMP. INCREMENT [DEGREE]: 1 1 1

TIME-INCREMENT [SEC]: 83 83 82

PARAMETER GROUP : 1 1 1

MONITORING RATE [SEC]: 150

CONTINUE-ORDER [0-9]: 1

TIME-OUT STATUS [0,1]: 0

---

exp.code: MF09501      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-1  
MFA      DOC.-NO.: URD/1203376  
ISSUE : 1 REV. B  
DATE : 27.01.86

---

===STEPMANAGER DATA===      STEPNUMBER: 9

---

TART-TIME OF STEP      [MIN]:      15870

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

---

PROFILE-STATUS      [0-3]:      0      0      0      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      0      0      0

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:      0      0      0

TIME-INCREMENT      [SEC]:      0      0      0

PARAMETER GROUP      :      0      0      0

MONITORING RATE      [SEC]:      0

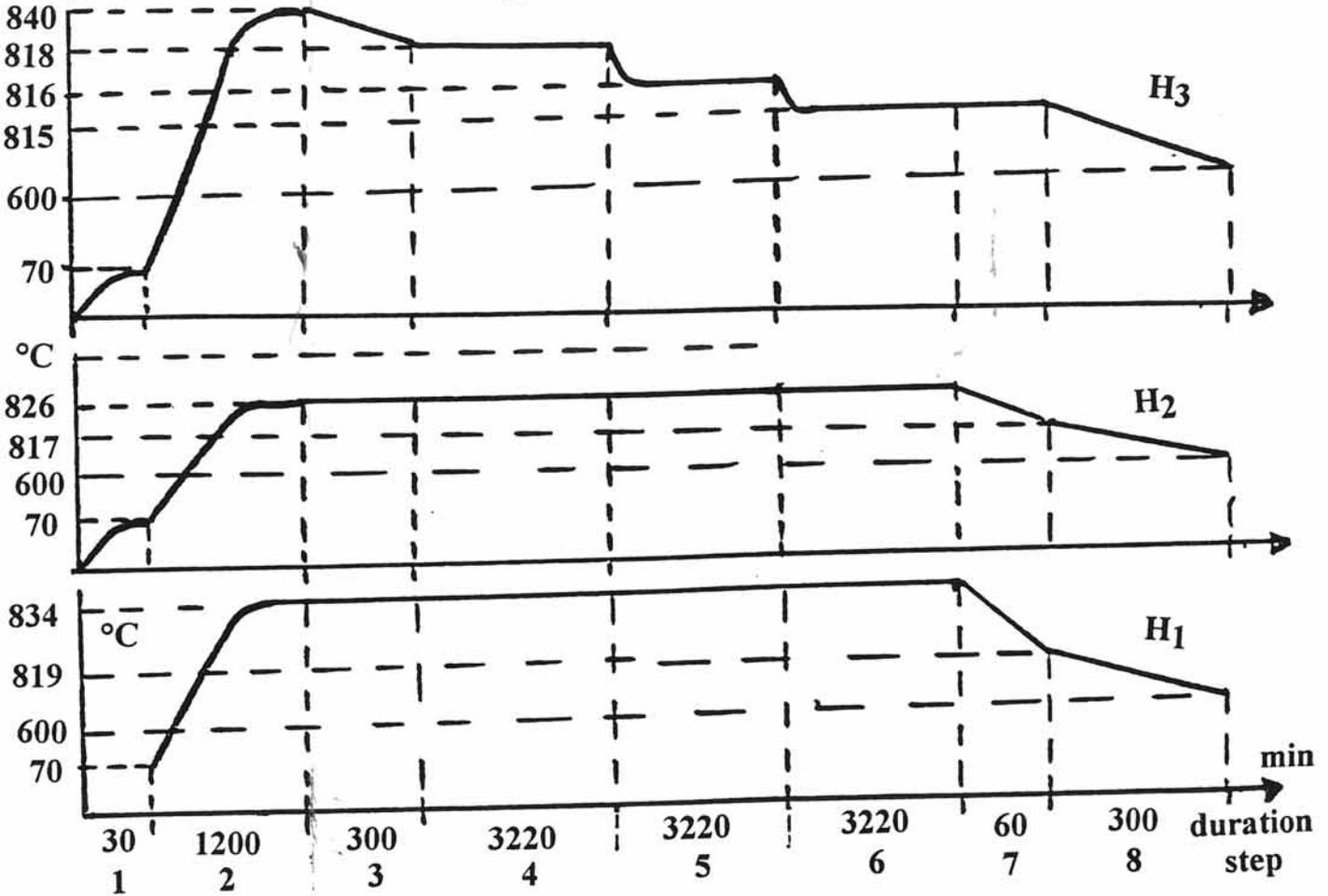
CONTINUE-ORDER      [0-9]:      0

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0

ANNEXE 2

Exp.Code: **MF095 2** Investigator: **LAUNAY** Furnace: **CNES-MZ -2**

A) Temperature profile  
(not to scale - for information only)



B) Parameter settings:

pages attached (No. **34 through 44**)

C) For approval

		Microgravity User Support Center	
Approved by		Date	
MUSC Responsible	<i>HP J. da...</i>	<i>13-03-90</i>	
Principal Investigator	<i>Launay</i>	<i>2-04-90 21-03-90</i>	
Esa Facility Manager:			

## A.2 Channel allocation

exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-HZ-2

MFA

DCC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. 3  
 DATE : 27.01.86

===CHANNEL ALLOCATION===

I NO.:	HEATER		I JIG:	THERMOCOUPLE		I PURPOSE
	BLOCK:	SWITCH:		PIN:	RED.:	
1	8	29	224	1,2	11,12	HEAT1
2	8	30	224	3,4	14,15	HEAT2
3	8	31	224	5,6	16,17	HEAT3
			224	18,19		MON.H
			223	1,2		MON.1
			223	3,4		MON.2
			223	5,6		MON.3
			223	7,8		MON.4
			223	9,10		MON.5
			223	11,12		MON.6
			223	14,15		MON.7
			223	16,17		MON.8
			223	18,19		MON.9

## A.3 Controller parameter

```

-----
exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CHES-MZ-2
      MFA                                     DOC.-NO.: URD/1203376
                                               ISSUE  : 1 REV. 2
                                               DATE   : 27.01.86
-----

```

```

===CONTROL PARAMETER===

```

```

-----
I-----
                                     HEAT.1   HEAT.2   HEAT.3
-----

PARAMETER GROUP 1:

SAMPLING TIME   [SEC]:      6         6         6
KP               :          2100      2000      1600
TN               [SEC]:      8300      6000      5000
TV               [SEC]:      0         0         0
DT               [SEC]:      0         0         0

PARAMETER GROUP 2:

SAMPLING TIME   [SEC]:      1         1         1
KP               :          0         0         0
TN               [SEC]:      0         0         0
TV               [SEC]:      0         0         0
DT               [SEC]:      0         0         0

PARAMETER GROUP 3:

SAMPLING TIME   [SEC]:      1         1         0
KP               :          0         0         0
TN               [SEC]:      0         0         0
TV               [SEC]:      0         0         0
DT               [SEC]:      0         0         0

```

## A.4 Step parameter

```

-----
exp.code:  KF09502      investigator:  LAUNAY      furnace:  CNES-MZ-2
          MFA
          DCC.-NO.:  URD/1203376
          ISSUE   :  1  REV.  B
          DATE    :  27.01.86
-----

```

```

====STEPMANAGER DATA====

```

```

STEPNUMBER:  1

```

```

-----
TIME-TIME OF STEP      [MIN]:      0
          HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH
-----|-----|-----|-----|
PROFILE-STATUS          [0-3]:      1          1          1          0
SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      70          70          70
TEMP. INCREMENT        [DEGREE]:      0          0          0
TIME-INCREMENT         [SEC]:      0          0          0
PARAMETER GROUP        :      1          1          1
MONITORING RATE        [SEC]:      150
CONTINUE-ORDER         [0-9]:      1
TIME-OUT STATUS        [0,1]:      2
-----

```

exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-2

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376

ISSUE : 1 REV. B

DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 2

ART-TIME OF STEP [MIN]: 30

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

PROFILE-STATUS [0-3]:      2      2      2      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      **834**      **826**      **840**

TEMP. INCREMENT [DEGREE]:      1      1      1

TIME-INCREMENT [SEC]:      **94,2**      **95,2**      **93,5**

PARAMETER GROUP :      1      1      1

MONITORING RATE [SEC]:      150

CONTINUE-ORDER [0-9]:      1

LINE-OUT STATUS [0,1]:      0

exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-2  
MFA      DOC.-NO.: URD/1203376  
ISSUE : 1 REV. B  
DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 3

ART-TIME OF STEP      [MIN]:      1230

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
PROFILE-STATUS	[0-3]:	1	1	2	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	834	826	818	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	0	0	1	
TIME-INCREMENT	[SEC]:	0	0	819	
PARAMETER GROUP	:	1	1	1	
MONITORING RATE	[SEC]:	150			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			

exp.code: MF09502

investigator: LAUNAY

furnace: CNES-MZ-2

MFA

DOC.-NO.: URD/1203378

ISSUE : 1 REV. 3

DATE : 27.01.81

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 4

ART-TIME OF STEP      EMIND:      **1530**

	HEAT. 1	HEAT. 2	HEAT. 3	SWITCH
PROFILE-STATUS      [0-3]:	1	1	1	0
SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:	<b>834</b>	<b>826</b>	<b>818</b>	
TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:	0	0	0	
TIME-INCREMENT      [SEC]:	0	0	0	
PARAMETER GROUP      :	1	1	1	
MONITORING RATE      [SEC]:	300			
CONTINUE-ORDER      [0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS      [0,1]:	0			



exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-2  
MFA      DOC.-NO.: URD/1203376  
ISSUE : 1 REV. B  
DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 6

START-TIME OF STEP [MIN]: 7970

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
PROFILE-STATUS	[0-3]:	1	1	1	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	834	826	815	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	0	0	0	
TIME-INCREMENT	[SEC]:	0	0	0	
PARAMETER GROUP	:	1	1	1	
MONITORING RATE	[SEC]:	300			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			



exp.code: NFO9502

investigator: LAUNAY

furnace: CNES-MZ-2

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376

ISSUE : 1 REV. B

DATE : 27.01.86

STEPNUMBER: 8

===STEPMANAGER DATA===

START-TIME OF STEP [MIN]: 11250

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
PROFILE-STATUS	[0-3]:	2	2	2	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	600	600	600	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	1	1	1	
TIME-INCREMENT	[SEC]:	83	83	82	
PARAMETER GROUP	:	1	1	1	
MONITORING RATE	[SEC]:	150			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	1			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			

```

-----
exp.code: MF09502      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-2
                        MFA
                        DGC.-NO.: URD/1203376
                        ISSUE  : 1 REV. 8
                        DATE   : 27.01.86
-----

```

```

====STEPMANAGER DATA====

```

```

STEPNUMBER: 9

```

```

-----
ART-TIME OF STEP      [MIN]:      115 50

```

```

-----
                        HEAT.1   HEAT.2   HEAT.3   SWITCH
-----I-----I-----I-----

```

```

PROFILE-STATUS        [0-3]:      0         0         0         0

```

```

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:    0         0         0

```

```

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:    0         0         0

```

```

TIME-INCREMENT       [SEC]:      0         0         0

```

```

PARAMETER GROUP      :           0         0         0

```

```

MONITORING RATE      [SEC]:      0

```

```

CONTINUE-ORDER       [0-9]:      0

```

```

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0

```

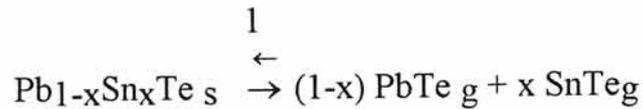
## ANNEXE 3

**CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION  
DE Pb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>Te**

L'enthalpie de formation de la solution solide Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te est la somme des enthalpies de formation des binaires PbTe et SnTe solides, pondérées par les coefficients 1-x et x respectivement. Cette valeur est corrigée de l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  :

$$\Delta S_m = x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

La réaction s'écrit:



avec  $\Delta G_1 = 0,8\Delta G_{\text{PbTe}_g} + 0,2\Delta G_{\text{SnTe}_g} - \Delta G_{\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_s}$

or

$$\Delta G_{\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_s} = 0,8\Delta H_{\text{PbTe}_s} + 0,2\Delta H_{\text{SnTe}_s} - T(0,2 \ln 0,2 + 0,8 \ln 0,8)$$

L'enthalpie de la réaction ci-dessus est donc:

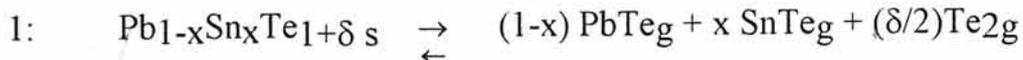
$$\Delta G_1 = 0,8(\Delta H_{\text{PbTe}_g} - \Delta H_{\text{PbTe}_s}) + 0,2(\Delta H_{\text{SnTe}_g} - \Delta H_{\text{SnTe}_s}) - T(0,8\Delta S_{\text{PbTe}_g} + 0,2\Delta S_{\text{SnTe}_g} - \Delta S_m)$$

T (K)	$\Delta G_1$ (cal/mol)	$K_1$	$\Delta G_{\text{Pb0.8Sn0.2Te}}$ (cal/mol)
1000	26978,99	$1,385 \cdot 10^{-5}$	-22134,4
1020	26550,27	$2,227 \cdot 10^{-5}$	-22345,39
1040	26125,04	$3,509 \cdot 10^{-5}$	-22375,38
1060	25699,27	$5,44 \cdot 10^{-5}$	-22403,57
1080	23116,26	$2,25 \cdot 10^{-5}$	-20271,36
1100	22690,44	$3,32 \cdot 10^{-5}$	-20294,16
1120	22267,20	$4,82 \cdot 10^{-5}$	-20316,95
1140	21845,07	$6,902 \cdot 10^{-5}$	-20338,14
1160	21423,99	$9,76 \cdot 10^{-5}$	-20357,73
1180	21005,25	$1,36 \cdot 10^{-4}$	-20377,33
1200	9622,48	0,018145	-9341,32

## ANNEXE 4

**CALCUL  
DES PRESSIONS PARTIELLES  
AVEC PRISE EN COMPTE DES ACTIVITES**

La relation de décomposition du ternaire  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  s'écrit:



s: solide; g: gaz

Avec  $x$  égal à 0,2 et  $\delta$  égal à 0, la constante d'équilibre de l'équation est la suivante:

$$K_1 = P_{PbTe}^{0,8} P_{SnTe}^{0,2}$$

sans prise en compte des activités  
des binaires PbTe et SnTe

$$K_1 = P_{PbTe}^{0,8} P_{SnTe}^{0,2} a_{s PbTe}^{-0,8} a_{s SnTe}^{-0,2}$$

avec prise en compte des activités  
des binaires PbTe et SnTe

Nous allons faire le calcul de la constante d'équilibre  $K_1$  lorsque les activités des binaires PbTe et SnTe interviennent.

L'activité d'un solide s'exprime par la relation  $a_{s_i} = \gamma_i \cdot x_i$ .

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est relié à la fraction molaire  $x_i$  par la relation suivante <63>:

$$RT \ln \gamma_i = (1 - x_i)^2 \cdot \Omega_s$$

$$\text{avec } \Omega_s = 5 \cdot 10^7 \left( a_{PbTe}^0 - a_{SnTe}^0 \right) \cdot \left[ \frac{a_{PbTe}^0 + a_{SnTe}^0}{2} \right]^{-4,5}$$

Les paramètres de maille de PbTe et SnTe sont respectivement  $a^0_{\text{PbTe}} = 6,46 \text{ \AA}$  et  $a^0_{\text{SnTe}} = 6,327 \text{ \AA}$ .  $\Omega_s$  est obtenu par la méthode  $\Delta\text{LP}$  (delta lattice parameter) et est de l'ordre de 1573.9cal/mol.

Les nouvelles constantes d'équilibre  $K_1^* = K_1 \cdot a_{\text{S PbTe}}^{0.8} \cdot a_{\text{S SnTe}}^{0.2}$  obtenues après calcul sont rassemblées dans le tableau suivant en fonction de la température, avec les constantes d'équilibre  $K_1$ :

T(K)	1020	1040	1060	1080	1100	1120	1140	1160	1180
$K_1^*$ ( $\times 10^{-5}$ )	0.153	0.240	0.372	1.53	2.26	3.272	4.68	6.60	9.18
$K_1$ ( $\times 10^{-5}$ )	0.223	0.351	0.544	2.25	3.32	4.82	6.90	9.76	13.6

Les pressions partielles à l'équilibre des principales espèces gazeuses (avec  $x_{\text{PbTe}} = 0.8$  et  $x_{\text{SnTe}} = 0.2$ ) sont, en atmosphères:

	$P_{\text{tot}}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$P_{\text{PbTe}}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$P_{\text{SnTe}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{\text{Pb}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{\text{Te}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$P_{\text{Te}_2}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$T_s$	5.62	4.63	1.28	4.98	2.32	1.33
$T_d$	4.7	3.88	1.08	4.11	1.90	1.10

L'évaluation de la sursaturation le long de l'ampoule donne un maximum de  $(1+\gamma)$  toujours égal à 1,02.

Le calcul du flux théorique, effectué également en régime diffusionnel en considérant la somme du flux de Stephan et du flux de Fick, donne une valeur moyenne de  $3.9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## ANNEXE 5

**CALCUL  
DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION**

**Coefficient de diffusion d'un binaire i, j :**

$$D_{i,j} = (M_i + M_j)^{0.5} \cdot (1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5}) / (P_{tot} \cdot \sigma_{i,j}^2 \cdot \Omega_D) \cdot (M_i \cdot M_j)^{0.5}$$

avec  $P_{tot}$ : Pression totale (atm)

$\sigma_{i,j}$ : Diamètre de collision du binaire i,j

$\Omega_D$  : Intégrale de collision

M : Masse molaire du composé (g/mol)

$$\Omega_D = A/T^{\circ}B + C/\exp(DT^{\circ}) + E/\exp(FT^{\circ}) + G/\exp(HT^{\circ})$$

où

A=1,06036	B=0,15610	C=0,19300	D=0,47635
E=1,03587	F=1,52996	G=1,76474	H=3,89411

$$T^{\circ} = T / (\varepsilon/k)_{ij}$$

$$(\varepsilon/k)_{ij} = [(\varepsilon/k)_i \cdot (\varepsilon/k)_j]^{0,5}$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2$$

Elément	$\sigma(\text{Å})$	$\varepsilon/k$ (K)	M (g/mol)
SnTeg	5,2928	2580,73	246,29
PbTeg	5,4249	2166,05	334,79
Pbg	3,2862	2390,68	207,19
Pb <sub>2</sub> g	3,2862	2390,68	414,38
Teg	3,4341	1962,52	127,6
Te <sub>2</sub> g	5,2774	1962,52	255,2
Sng	3,1420	3393,68	118,69

**Coefficient de diffusion d'un élément dans un mélange à n composants :**

$$D_i = (1-y_i) / \sum_{j=1}^{i \neq j} \left( \frac{y_j}{D_{i,j}} \right)$$

où  $y_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans la phase gazeuse ( $y_i = P_i/P_{\text{tot}}$ ).

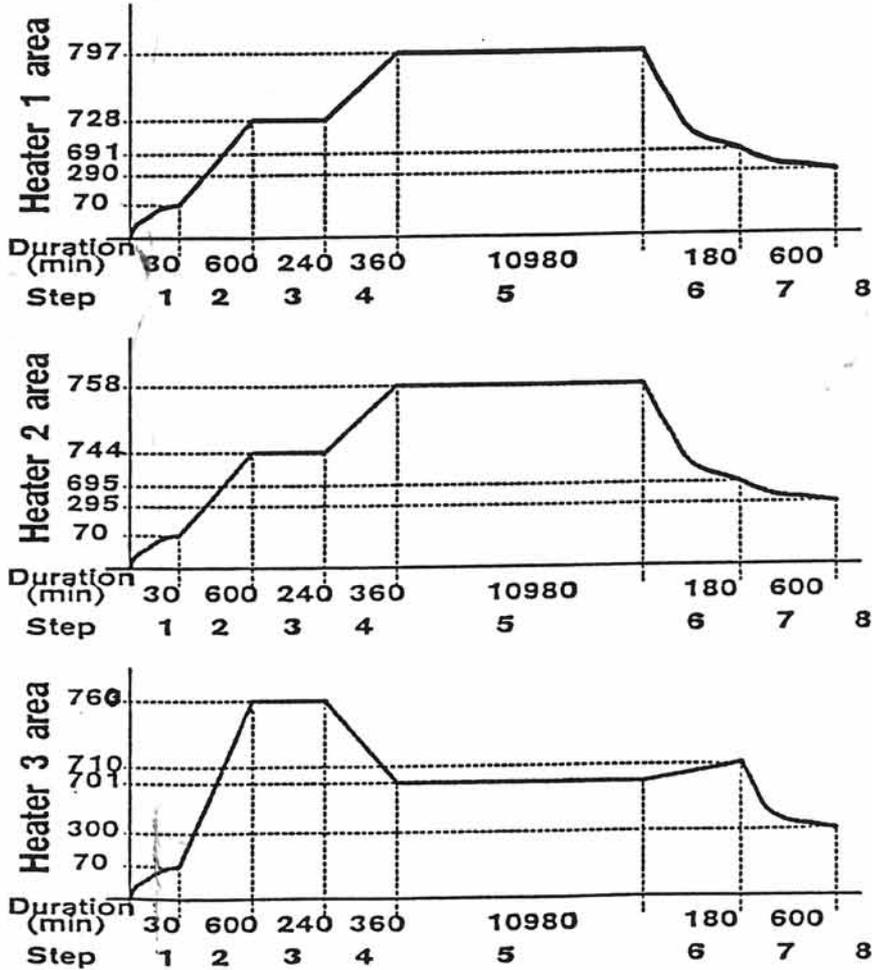
**Coefficient de diffusion moyen d' un mélange à n composants :**

$$D_{\text{moy}} = (1/n) \sum_{i=1}^n D_i$$

ANNEXE 6

Exp.Code: MF095 3 Investigator: **LAUNAY** Furnace: CNES-MZ -3

A) Temperature profile  
(not to scale - for information only)



B) Parameter settings:

pages attached (No. *30 through 39*)

C) For approval

		Microgravity User Support Center	
Approved by		Date	
MUSC Responsible	<i>W. Sch. d.</i>	<i>13-03-90</i>	
Principal Investigator	<i>Launay</i>	<i>21-03-90</i>	
Esa Facility Manager:			

## A.2 Channel allocation

```

-----
exp.code: MFG9503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3
                        MFA
                        DOC.-NO.: URD/1203376
                        ISSUE  : 1 REV. B
                        DATE   : 27.01.65
-----

```

## ===CHANNEL ALLOCATION===

NO:	HEATER		JIG:	THERMOCOUPLE		PURPOSE
	BLOCK:	SWITCH:		PIN:	RED.:	
1	3	5	211	1,2	11,12	HEAT1
2	3	6	211	3,4	14,15	HEAT2
3	4	7	211	5,6	16,17	HEAT3
			211	18,19		MON. H
			210	1,2		MON. 1
			210	3,4		MON. 2
			210	5,6		MON. 3
			210	7,8		MON. 4
			210	9,10		MON. 5
			210	11,12		MON. 6
			210	14,15		MON. 7
			210	16,17		MON. 8
			210	18,19		MON. 9

## A.3 Controller parameter

exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86

===CONTROL PARAMETER===

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3
I-----				
PARAMETER GROUP 1:				
SAMPLING TIME	[SEC]:	6	6	6
KP	:	2100	2000	1600
TN	[SEC]:	8300	6000	5000
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0
PARAMETER GROUP 2:				
SAMPLING TIME	[SEC]:	1	1	1
KP	:	0	0	0
TN	[SEC]:	0	0	0
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0
PARAMETER GROUP 3:				
SAMPLING TIME	[SEC]:	1	1	1
KP	:	0	0	0
TN	[SEC]:	0	0	0
TV	[SEC]:	0	0	0
DT	[SEC]:	0	0	0

## A.4 Step parameter

*Remark:*

The temperature setpoints in the following parameter lists are based on the experiences gained during the verification test. They are adjusted within the experiment performance to the PI requirements and may not be verified completely during this verification run.

```

-----
exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3
                        MFA                      DOC.-NO.: URD/1203376
                                                ISSUE  : 1 REV. B
                                                DATE   : 27.01.86
-----

```

```

====STEPMANAGER DATA====

```

```

STEPNUMBER: 1

```

```

START-TIME OF STEP      [MIN]:      0

```

```

-----
                        HEAT.1  HEAT.2  HEAT.3  SWITCH
-----|-----|-----|-----
PROFILE-STATUS          [0-3]:      1      1      1      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      70      70      70

TEMP. INCREMENT        [DEGREE]:      0      0      0

TIME-INCREMENT         [SEC]:        0      0      0

PARAMETER GROUP        :            1      1      1

MONITORING RATE        [SEC]:        150

CONTINUE-ORDER         [0-9]:        1

TIME-OUT STATUS        [0,1]:        2

```

263

exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376

ISSUE : 1 REV. B

DATE : 27.01.86

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 2

TART-TIME OF STEP      [MIN]:      30

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH

PROFILE-STATUS      [0-3]:      2      2      2      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      **728**      **744**      **760**

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:      1      1      1

TIME-INCREMENT      [SEC]:      55      53      52

PARAMETER GROUP      :      1      1      1

MONITORING RATE      [SEC]:      150

CONTINUE-ORDER      [0-9]:      1

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0



265

-----  
 exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3

MFA

DOC.-NO.: URD/1203376  
 ISSUE : 1 REV. B  
 DATE : 27.01.86  
 -----

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 4

-----  
 START-TIME OF STEP      [MIN]:      870

HEAT.1      HEAT.2      HEAT.3      SWITCH  
 -----I-----I-----I-----

PROFILE-STATUS      [0-3]:      2      2      2      0

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      797      758      701

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:      1      1      1

TIME-INCREMENT      [SEC]:      **313**      **1543**      **360**

PARAMETER GROUP      :      1      1      1

MONITORING RATE      [SEC]:      150

CONTINUE-ORDER      [0-9]:      1

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0

266

```

-----
exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3
                MFA                                DOC.-NO.: URD/1203376
                                                    ISSUE   : 1 REV. B
                                                    DATE    : 27.01.86
-----

```

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 5

```

-----
PART-TIME OF STEP      [MIN]:      1230
-----

```

```

-----
HEAT.1  HEAT.2  HEAT.3  SWITCH
-----I-----I-----I-----

```

```

PROFILE-STATUS        [0-3]:      1      1      1      0

```

```

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]:      797      758      701

```

```

TEMP. INCREMENT      [DEGREE]:      0      0      0

```

```

TIME-INCREMENT       [SEC]:      0      0      0

```

```

PARAMETER GROUP      :      1      1      1

```

```

MONITORING RATE      [SEC]:      300

```

```

CONTINUE-ORDER       [0-9]:      1

```

```

TIME-OUT STATUS      [0,1]:      0

```

267

```

-----
exp.code: MF09503   investigator: LAUNAY   furnace: CNES-MZ-3
MFA                DOC.-NO.: URD/1203376
                   ISSUE  : 1 REV.  B
                   DATE   : 27.01.86
-----

```

===STEPMANAGER DATA===

STEPNUMBER: 6

```

-----
START-TIME OF STEP [MIN]: 12210

```

```

-----
HEAT.1 HEAT.2 HEAT.3 SWITCH
-----|-----|-----|-----

```

```

PROFILE-STATUS [0-3]: 2 2 2 0

```

```

SETPOINT TEMPERATURE [DEGREE]: 691 695 710
TEMP. INCREMENT [DEGREE]: 1 1 1
TIME-INCREMENT [SEC]: 101 171 1200
PARAMETER GROUP : 1 1 1

```

```

MONITORING RATE [SEC]: 150

```

```

CONTINUE-ORDER [0-9]: 1

```

```

TIME-OUT STATUS [0,1]: 0

```



```

-----
exp.code: MF09503      investigator: LAUNAY      furnace: CNES-MZ-3
                        MFA                      DOC.-NO.: URD/1203376
                                           ISSUE  : 1 REV. B
                                           DATE   : 27.01.86
-----

```

```

===STEPMANAGER DATA===

```

```

STEPNUMBER: 8

```

```

-----
START-TIME OF STEP [MIN]: 12990

```

		HEAT.1	HEAT.2	HEAT.3	SWITCH
PROFILE-STATUS	[0-3]:	0	0	0	0
SETPOINT TEMPERATURE	[DEGREE]:	0	0	0	
TEMP. INCREMENT	[DEGREE]:	0	0	0	
TIME-INCREMENT	[SEC]:	0	0	0	
PARAMETER GROUP	:	0	0	0	
MONITORING RATE	[SEC]:	0			
CONTINUE-ORDER	[0-9]:	0			
TIME-OUT STATUS	[0,1]:	0			

## ANNEXE 7

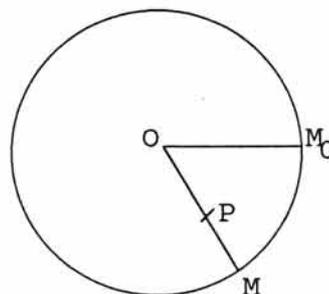
## STEREOGRAPHIE

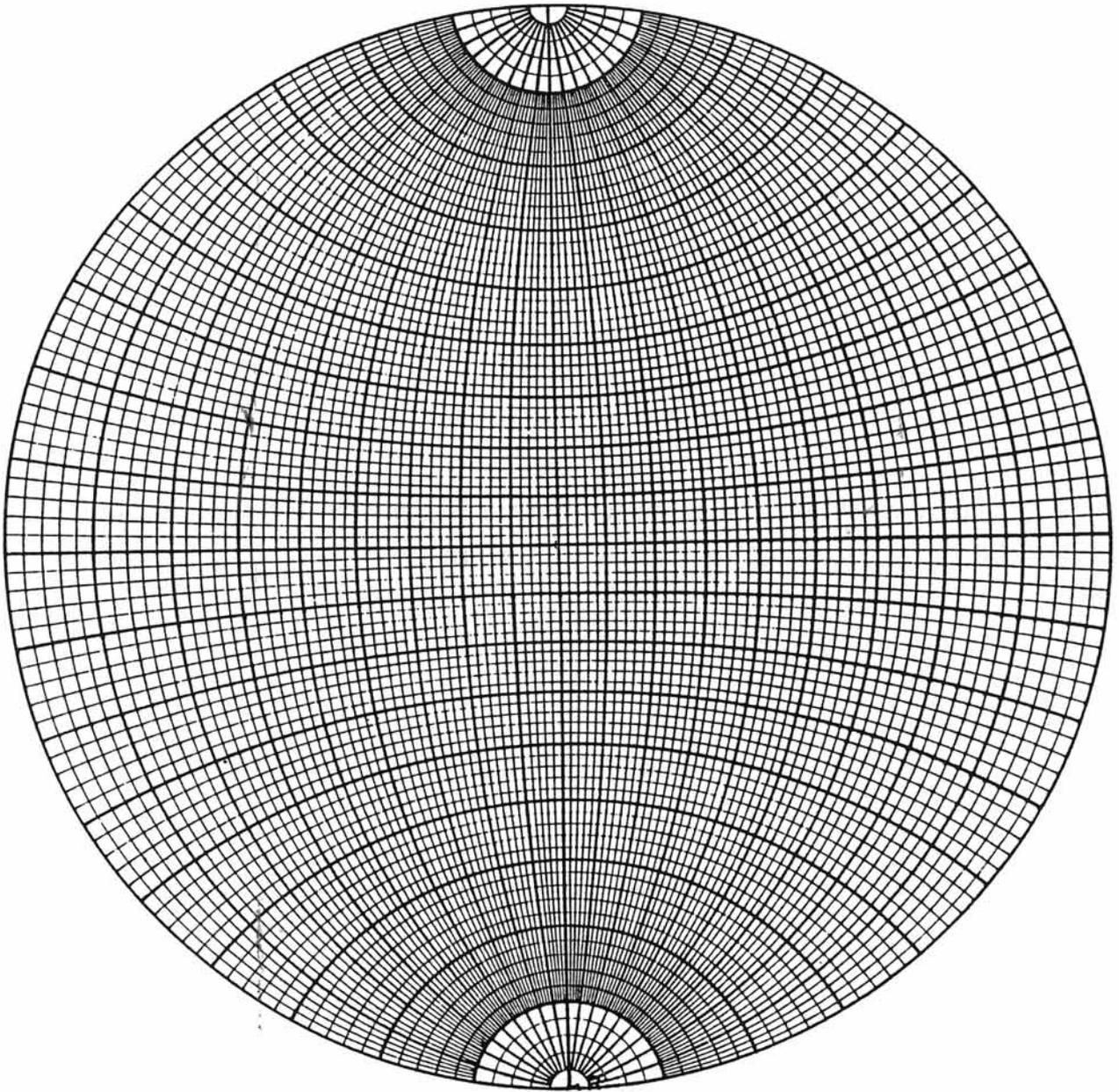
La projection stéréographique est une projection centrale de la sphère sur le plan d'un grand cercle de celle-ci, le centre de projection étant l'un des points de percée dans la sphère du diamètre perpendiculaire au grand cercle considéré.

Généralement, on prend comme plan de projection celui du grand cercle horizontal, c'est-à-dire l'équateur, et comme centre de projection l'extrémité du diamètre perpendiculaire situé sous le grand cercle, le pôle Sud.

Pour distinguer sur la projection stéréographique les pôles des faces situés au-dessus de l'équateur, de ceux situés en dessous, on emploie des signes différents: par exemple, une croix pour les pôles des faces de la moitié supérieure du cristal et un petit cercle pour les pôles des faces de moitié inférieure. Afin de faciliter l'utilisation de cette projection, on emploie souvent le canevas de WULFF. Celui-ci se compose d'un cercle primitif de 10cm ou 20cm de rayon, d'un système de grands cercles tracés de deux degrés en deux degrés passant par deux mêmes points diamétralement opposés sur le cercle primitif, et d'un système de petits cercles tracés également de  $2^\circ$  en  $2^\circ$  autour de deux mêmes points de la circonférence de base.

Un pôle stéréographique peut être repéré dans le plan de projection par deux coordonnées polaires: le segment  $\rho=OP$  et l'angle  $\varphi$  entre  $OP$  et  $OM_0$ :





**Canevas de Wulff**

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

FIG. 1: Description de EURECA - séquence de la mission

FIG. 2: Disposition des fours de l'ensemble MFA sur EURECA-I

FIG. 3: Structure de support du MUSC

FIG. 4: Configuration du MFA

FIG. 5: Flux expérimental à la source en fonction de  $m_{\text{GeI}_4}$

FIG. 6: Influence de la température du substrat sur le signe du flux au niveau du substrat avec  $\bar{g} = 10^{-2} \bar{g}_0$  : a)  $T_d = 779 \text{ K}$ ; b)  $T_d = 753 \text{ K}$

FIG. 7: Influence de la gravité sur le signe du flux au niveau du substrat avec  $T_d = 758 \text{ K}$

FIG. 8: Diagramme de phase température-composition du système ternaire PbSnTe

FIG. 9: Diagramme de phase T-x du pseudo-binaire  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

FIG. 10: Structure de bande proposée à 0K pour  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  riche en PbTe

FIG. 11: Variation de l'énergie de la bande interdite avec la composition

FIG. 12: Structure d'une diode photovoltaïque

FIG. 13: Réponse d'une diode  $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$  à 77K

FIG. 14: Détails du montage expérimental pour la croissance en phase vapeur de PbSnTe

FIG. 15: Profil thermique du four de synthèse à la température de 950°C

FIG. 16: Four multizone en configuration horizontale

FIG. 17: Schéma du four

FIG. 18: Cartouche du four multizone

FIG. 19: Test thermique A

FIG. 20: Test thermique C

FIG. 21: Test thermique sans la cartouche métallique

FIG. 22: Schéma de la configuration "trois zones" modifiée sans cartouche, en présence d'un élément chauffant

FIG. 23: Profil thermique dans la configuration "inverse"

FIG. 24: Profil thermique en configuration "deux zones"

FIG. 25: Configuration deux zones

FIG. 26: Pressions partielles et totale en fonction de la température

FIG. 27: Profil de température de MF095 1 et MF095 2:  
834°C-826°C-818°C

FIG. 28: Profil de sursaturation le long de l'ampoule

FIG. 29: Disposition des thermocouples dans le four pour MF095 2F

FIG. 30: Profils de température de MF095 2F dans le four

FIG. 31: Profil de sursaturation le long de l'ampoule MF095 2F

FIG. 32: Températures relevées au cours de MF095 1F

FIG. 33: Profils thermiques obtenus pendant l'expérience MF095 1F

FIG. 34: Profil de sursaturation le long de l'ampoule MF095 1F

FIG. 35: Structure cristallographique de l'arséniure de gallium et projection de la maille sur  $(1\bar{1}0)$

FIG. 36: Diagramme de structure de la bande de valence et de la bande de conduction de GaAs à 2K

FIG. 37: Représentation schématique des états d'énergie dans une jonction p-n

FIG. 38: Les processus de transition entre deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ . L'état final est représenté à droite

FIG. 39: Cinétique de croissance en fonction de la température et des orientations

FIG. 40: Courbe des taux de croissance en fonction de l'angle avec  $(001)$  des plans en zone  $(110)$  et  $(1\bar{1}0)$  pour deux températures d'épitaxie: (+)725°C; ( $\Delta$ )755°C

FIG. 41: Vitesse de croissance normale d'une face  $(001)$  théorique (en pointillés) et expérimentale en fonction de la pression partielle de GaCl:  $T_d=1000K$

FIG. 42: Adsorption de AsGaCl sur les faces  $(111)$  et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$   
 (a)  $[111]$ , Cl, Ga, As, Cl, Ga, As,  $[\bar{1}10]$   
 (b)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , As, Ga, Cl, As, Ga, Cl,  $[\bar{1}10]$

FIG. 43: Effets de la température du germe sur les vitesses de déposition pour  $(001)$  et  $(111)A$

FIG. 44: Configuration de l'expérience MF095 3

FIG. 45: Profil thermique de MF095 3: 798°C-758°C-700°C

FIG. 46: La centrifugeuse du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Nantes

FIG. 47: La nacelle pivotante sans le carénage

FIG. 48: Carénage de la nacelle

a) carénage avant

b) carénage arrière permettant des prises de vue en cours de rotation

FIG. 49: Profil de température de l'expérience de H. WIEDEMEIER

FIG. 50: Disposition du four SAER sur la nacelle

FIG. 51: Profils thermiques des fours utilisés pour la croissance en hypergravité

FIG. 52: Représentation de la nacelle dans le vecteur gravité  $5\bar{g}$

FIG. 53: Disposition des fours sur la nacelle

FIG. 54: Représentation de la nacelle dans le vecteur gravité  $10\bar{g}$

FIG. 55: Système de capsule "presque fermée"

FIG. 56: Comparaison des flux expérimentaux et théoriques

----  $T(l) = 970 \text{ K}$   $T_b = 20 \text{ °C}$ ;  $\circ$  points expérimentaux

—  $T(l) = 1020 \text{ K}$   $T_b = 0 \text{ °C}$ ;  $\bullet$  points expérimentaux

FIG. 57: Pressions partielles des principales espèces gazeuses

FIG. 58: Pressions partielles de GaCl et des chlorures d'étain

FIG. 59: Sursaturation le long des deux ampoules DT1 et DT3

FIG. 60: Variation du flux en fonction de l'écart de température entre la source et le puits

FIG. 61: Projection stéréographique de la demi-bille MF095 3 13 C1

- FIG. 62: Schéma de la demi-sphère MF095 3 13 C1
- FIG. 63: Projection stéréographique du plan (111)
- FIG. 64: Clichés LAÛE et projections stéréographiques
- FIG. 65: Projection stéréographique du plan (001)
- FIG. 66: Existence du plan (111)B
- FIG. 67: Coupe de MF095 3 6
- FIG. 68: Coupe de MF095 3 13 C1
- FIG. 69: Variation des taux de croissance en fonction de l'angle avec (001)
- FIG. 70 : Modes de couplage LO-plasmon
- FIG. 71 : Microspectromètre Raman avec détecteur multicanal
- FIG. 72 : Spectres Raman typique de couches MBE de n-GaAs pour différentes concentrations en donneurs
- FIG. 73 : Spectres Raman de n-GaAs pour une surface orientée (001) pour trois concentrations en porteurs
- FIG. 74 : Spectres Raman de GaAs monocristallin orienté selon les axes cristallographiques (001), (111) et (110)
- FIG. 75 : Coupe de substrats épitaxiés de GaAs après révélation de l'interface: a) GaAs non dopé b) GaAs dopé étain
- FIG. 76 : Spectres Raman de GaAs dopé n pour deux densités d'électrons différentes
- FIG. 77 : Spectres Raman de la couche déposée de GaAs dopé étain sur GaAs, pris en différents points

FIG. 78 : Spectre Raman de GaAs dopé avec une concentration en étain de  $3,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Apparition de la bande L-

FIG. 79: Ampoules de MF095 3 5 effectuées sous une accélération de  $5 \bar{g}$

FIG. 80: Ampoules de MF095 3 13 C et MF095 3 13 S effectuées sous une accélération de  $10 \bar{g}$

FIG. 81: Demi-sphères facettées MF095 3 5 et MF095 3 13 C1

FIG. 82: Variation du maximum de la vitesse azimutale en fonction de  $R_e$

FIG. 83: Configuration des isovaleurs à  $0 \bar{g}$ ,  $5 \bar{g}$  et  $10 \bar{g}$  pour deux valeurs du rayon de courbure

FIG. 84: Configuration des isovaleurs à  $R_m = 120$

FIG. 85: Profils de température des ampoules DT1 et DT3

FIG. 86: Configuration des isovaleurs pour la cavité DT3

FIG. 87: Profil de vitesse  $w = f(r)$  à  $z = 0,5$  dans l'ampoule DT3

FIG. 88: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT3 à  $2,5 \bar{g}$  et  $3 \bar{g}$

FIG. 89: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT3 à  $5 \bar{g}$  et  $20 \bar{g}$

FIG. 90: Configuration des isovaleurs pour la cavité DT1

FIG. 91: Profil de vitesse  $w = f(r)$  à  $z = 0,5$  dans l'ampoule DT1

FIG. 92: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT1 à  $2,5 \bar{g}$  et  $3,5 \bar{g}$

FIG. 93: Profil de vitesse  $u = f(z)$  dans l'ampoule DT1 à  $5 \bar{g}$  et  $20 \bar{g}$

TABLEAU 1: Puissances consommées dans les blocs chauffants

TABLEAU 2: Constantes d'équilibre des réactions chimiques

TABLEAU 3: Calcul des pressions partielles et totale, à la température de 1090 K, à partir du logiciel GEMINI 1

TABLEAU 4: Flux expérimentaux de MF095 2

TABLEAU 5: Flux expérimentaux de MF095 1

TABLEAU 6: Calcul des vecteurs gravité dans les deux ampoules DT1 et DT3

TABLEAU 7: Composition de la phase gazeuse

TABLEAU 8: Flux expérimentaux de MF095 3

TABLEAU 9: Flux expérimentaux de MF095 3 en présence d'étain

TABLEAU 10: Flux expérimentaux de MF095 3 au niveau source, germe et plans (111)A et (001)

## NOMENCLATURE DES SYMBOLES

<b>AR</b>	paramètre de forme ( $\Delta R/2H$ )
<b>C<sub>p</sub></b>	coefficient de chaleur spécifique
<b>Fr</b>	nombre de Froude de rotation
<b>g</b>	accélération de la pesanteur
<b>2H</b>	hauteur de la cavité
<b>k</b>	coefficient de conductivité thermique
<b>Pr</b>	nombre de Prandtl
<b>r</b>	coordonnée radiale d'espace
<b>Ra</b>	nombre de Rayleigh thermique
<b>R<sub>m</sub></b>	paramètre de courbure
<b>Re</b>	nombre de Reynolds de rotation
<b>R<sub>I</sub>,R<sub>E</sub></b>	rayons interne et externe de la cavité
<b>R<sub>0</sub></b>	nombre de Rossby thermique
<b><math>\Delta R</math></b>	longueur radiale de la cavité
<b>T<sub>I</sub>,T<sub>E</sub></b>	températures des parois actives

## Symboles grecs

$\kappa$	coefficient de diffusivité thermique
$\beta$	coefficient de dilatation thermique
$\xi$	rotationnel de vitesse
$\mu, \nu$	viscosités moléculaire et cinématique
$\rho$	masse volumique
$\psi$	fonction de courant
$\Omega$	vitesse angulaire uniforme

