



HAL
open science

Cristallogénèse de CdTe: In par T.H.M. (programme EURECA) et de CdTe: V photorefractif par Bridgman

Valérie Berteloot-Mazoyer

► **To cite this version:**

Valérie Berteloot-Mazoyer. Cristallogénèse de CdTe: In par T.H.M. (programme EURECA) et de CdTe: V photorefractif par Bridgman: caractérisation physico-chimiques et optiques, influence de la gravité sur l'hydrodynamique de la phase fluide. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT: 1995BOR10567 . tel-00158061

HAL Id: tel-00158061

<https://theses.hal.science/tel-00158061>

Submitted on 27 Jun 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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Valérie BERTELOOT-MAZOYER

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Titre:

**CRISTALLOGENESE DE CdTe:In PAR T.H.M. (PROGRAMME EURECA)
ET DE CdTe:V PHOTOREFRACTIF PAR BRIDGMAN :
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET OPTIQUES, INFLUENCE
DE LA GRAVITE SUR L'HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE FLUIDE.**

Soutenue le: 1^{er} Septembre 1995

Après avis de: Docteur. J. OUAZZANI
M. G. ROOSEN

Directeur "ARCOFLUID"
Directeur de recherche CNRS

Devant la commission d'examen formée de:

M. M. POUCHARD
MM. E. ARQUIS

Professeur
Maître de conférences

Président
Rapporteur

A. HORDONNEAU
J.C. LAUNAY

Ingénieur AEROSPATIALE
Ingénieur de recherche CNRS

} Examineurs



*A mes parents, en signe de ma grande affection
et de ma profonde reconnaissance*

A mon frère

A Jean Louis mon mari, à Charlotte ma fille et à mon futur enfant

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers.

Tout d'abord, j'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur M. POUCHARD, de l'intérêt qu'il a porté à mon travail et de la gentillesse avec laquelle il a accepté la présidence du jury de cette thèse.

Monsieur G. ROOSEN, Directeur de recherche au CNRS, a bien voulu me faire l'honneur d'assumer la charge de rapporteur et de juger ce travail. Je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur J. OUAZZANI, Directeur de la société Arcofluid, qui m'a permis de me familiariser avec le code CFD2000, m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ce manuscrit. Qu'il veuille accepter mes plus chaleureux remerciements.

Que Monsieur A. HORDONNEAU, ingénieur Aérospatiale, veuille trouver ici tous mes remerciements pour avoir accepté de participer au jury de thèse, mais surtout pour l'accueil qu'il m'a réservé, ainsi que ses collègues, en tant que boursière CIFRE - Aérospatiale.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. BOITAUD, ingénieur Aérospatiale, qui a suivi la fin de ces travaux.

Il m'est agréable également de remercier Monsieur E. ARQUIS qui m'a fait bénéficier de son expérience en Mécanique des Fluides et m'a fait l'amitié de prendre part à ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur J.C. LAUNAY, ingénieur de recherche au CNRS, qui a su me guider et me faire part de son expérience tout au long de ce travail de recherche. Je le remercie tout particulièrement de l'aide et des conseils qu'il m'a apportés durant la rédaction de ce mémoire.

Certains de nos travaux ayant été réalisés à l'extérieur de l'Université de Bordeaux I, j'ai le plaisir de remercier très vivement tous ceux qui les ont permis : Messieurs J.P. ZIELINGER et M. TAPIERO pour l'étude des niveaux profonds, Monsieur H.J. von BARDELEBEN pour l'étude en R.P.E., Monsieur B.BRIAT pour celle en D.C.M., Messieurs B.LAMBERT et M.GAUNEAU pour les mesures de S.I.M.S, Madame C. CORBEL et Monsieur L. BAROUX pour celles d'annihilation de positon.

Je souhaite que Monsieur le Professeur K. BENZ, Directeur de l'Institut de Cristallographie de Freiburg, qui m'a accueillie dans son laboratoire ainsi que toute son équipe, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements à tous les membres de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, chercheurs et techniciens, avec lesquels j'ai collaboré et qui m'ont apporté aide et amitié.

En particulier : Messieurs L. TRUT et J.P. CAZORLA, B. DARRIET, A. GARCIA, M. LAHAYE et E. MARQUESTAUT.

Je ne saurais oublier Monsieur O. VIRAPHONG pour sa précieuse aide, qu'il en soit chaleureusement remercié.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour tous mes camarades et complices durant ces années : Stéph', Véro, JF, Jéré et bien sur Olivier, thésards au P.R.A.M.E., Xavier LAUNAY et Thierry ARNOUX-dit Caliméro, les militaires de service, Bernadette SARRAZY, our secretary, François Yronde, colocataire du bâtiment, ainsi que tous les membres de l'ICMCB et de l'Aérospatiale que j'ai côtoyés durant ce travail, pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je termine par une affectueuse pensée pour celui ou celle qui va bientôt naître.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus dans le laboratoire PRAME (Pôle de Recherche Aquitain pour les Matériaux dans l'Espace) devenu 3AR (Action Aquitaine de Recherche en Apesanteur) au cours de 1994.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

1^{ère} PARTIE:

INFLUENCE DE LA GRAVITE SUR LA CROISSANCE DE MONOCRISTAUX DE TELLURE DE CADMIUM DOPE INDIUM PAR T.H.M. (TRAVELLING HEATER METHOD)

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LE TELLURE DE CADMIUM

I.1 - PRESENTATION DU MATERIAU

I.1.1 Le tellure de cadmium

- a) Structure cristalline
- b) Le diagramme de phases
- c) Caractéristiques électriques
- d) Autres propriétés
- e) Influence du dopant

I.1.2 Applications technologiques

I.2 - CROISSANCE CRISTALLINE

I.2.1 Les différentes méthodes

- a) Croissance en phase vapeur
- b) Méthode Czochralski
- c) Méthodes en solution

I.2.2 La méthode T.H.M. et ses problèmes

CHAPITRE II : PRESENTATION DE L'EXPERIENCE SPATIALE

II.1 - LE PROGRAMME EURECA (EUropean RETrievable CARRIER)

II.1.1 La mission

II.1.2 Les principaux objectifs de l'expérimentation en gravité réduite

II.2 - LE FOUR A.M.F. (Automatic Mirror Furnace)

II.2.1 Principe

II.2.2 Tests thermiques

II.3 - L'EXPERIENCE

II.3.1 Les exigences spatiales

a) Qualification

b) Vérification des paramètres

c) Contrôle des ampoules

II.3.2 Préparation des ampoules

II.3.3 Réalisation des expériences "vol"

CHAPITRE III : ANALYSES DES EXPERIENCES "VOL"

III.1 - COMPORTEMENT DES SUBSTRATS

III.2 - ANALYSES DES CRISTAUX OBTENUS

III.2.1 Microscopie infrarouge

III.2.2 Mesures d'effet Hall

III.2.3 Photoluminescence

III.2.4 Détermination de la concentration du dopant par S.I.M.S.

CHAPITRE IV : REALISATION ET ANALYSES DES EXPERIENCES DE REFERENCE "SOL"

IV.1 - REALISATION DES EXPERIENCES DE REFERENCE "SOL"

IV.2 - COMPORTEMENT DES SUBSTRATS

IV.3 - ANALYSES DES CRISTAUX OBTENUS

IV.3.1 Microscopie infrarouge

IV.3.2 Mesures d'effet Hall

IV.3.3 Photoluminescence

IV.3.4 Détermination de la concentration du dopant

CHAPITRE V : MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSPORTS THERMIQUE ET SOLUTAL LORS DE LA CROISSANCE DE TYPE T.H.M.

V 1 - INTRODUCTION

V 2 - PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX CONSIDERES

V.3 - MISE EN EQUATION DU PROBLEME

V.4 - METHODOLOGIE NUMERIQUE - CONDITIONS AUX LIMITES

V.5 - CONVECTION THERMOSOLUTALE

V.5.1 Etude préliminaire sur la phase fluide

V.5.2 Etude sur la totalité de l'ampoule à $g = 1$

V.5.3 Etude sur la totalité de l'ampoule à $g = 10^{-3}$

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

2^{ème} PARTIE:

**CROISSANCE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE
MONOCRISTAUX DE TELLURE DE CADMIUM DOPE VANADIUM
PHOTOREFRACTIF POUR LE TRAITEMENT DU SIGNAL DANS LA
FENETRE 1,06-1,5 μm**

INTRODUCTION

**CHAPITRE I : DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF -
TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE TELLURE DE CADMIUM
PHOTOREFRACTIF**

I.1 - L'EFFET PHOTOREFRACTIF

I.1.1 L'effet photoréfractif et ses caractéristiques

- a) Effet photoréfractif
- b) Caractéristiques de l'effet photoréfractif
- c) Matériaux photoréfractifs

I.1.2 Mécanisme de l'effet photoréfractif

I.1.3 Applications de CdTe photoréfractif

**I.2 - TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE TELLURE DE CADMIUM
PHOTOREFRACTIF**

CHAPITRE II : CROISSANCE CRISTALLINE - PREMIERES ANALYSES

II.1 - CRISTALLOGENESE

II.2 - PREMIERES ANALYSES

II.2.1 Dosage du dopant par absorption atomique

II.2.2 Mesures électriques

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES DEFAUTS DANS LE TELLURE DE CADMIUM DOPE VANADIUM

III.1- L'ANNIHILATION DE POSITONS

III.1.1 Définition et principe de mesure de temps de vie du positon

- a) Définition
- b) Mesure
- c) Spectre de temps de vie

III.1.2 Résultats

- a) Caractéristiques des échantillons
- b) Mesure de temps de vie en fonction de la température

III.2 - LA SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES

III.2.1 Principe

III.2.2 Résultats

III.3 - DETERMINATION DE LA VALENCE DE L'ION VANADIUM

III.3.1 La Résonance Paramagnétique Electronique

- a) Principe
- b) Résultats et interprétation

III.3.2 Le Dichroïsme Circulaire Magnétique

- a) Principe
- b) Résultats et interprétation

III.4 - PHOTOCONDUCTIVITE - P.I.C.T.S.

- III.4.1 Méthode expérimentale du P.I.C.T.S.
- III.4.2 Réponse spectrale de photoconductivité
- III.4.3 Détermination des paramètres des pièges

III.5 - CARACTERISATION OPTIQUE DU MATERIAU

- III.5.1 Absorption
- III.5.2 Analyse de l'effet photoréfractif

CHAPITRE IV : APPROCHE DE LA MODELISATION DE LA CROISSANCE BRIDGMAN DU TELLURE DE CADMIUM DOPE VANADIUM

IV.1 - MODELE PHYSIQUE

IV.2 - MODELE MATHEMATIQUE

IV.3 - MISE EN EQUATION

- IV.3.1 Equations générales
- IV.3.2 Modélisation mathématique de l'écoulement
- IV.3.3 Différenciation des phases liquide et solide
- IV.3.4 Equations de bilan dimensionnées
- IV.3.5 Equations adimensionnées

IV.4 - RESULTATS

- IV.4.1 Début de croissance
- IV.4.2 Milieu de croissance
- IV.4.3 Conclusion

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

CONCLUSION GENERALE

AVANT PROPOS

Pour répondre aux besoins nouveaux de composants opto-électroniques, une partie de la physique du solide se trouve orientée, sur les plans fondamental et appliqué, vers l'amélioration des performances des matériaux. Les progrès réalisés ces dernières années sont fortement liés à la compréhension des mécanismes et à l'amélioration des conditions de croissance de ces matériaux. Le champ d'applications est vaste mais celles-ci sont hypothéquées par une difficulté majeure : la réalisation de gros monocristaux à faible densité de dislocations, sans macle et de très grande homogénéité chimique.

Dans la famille des matériaux II-VI, le tellure de cadmium (CdTe) est un élément de choix pour la conception des modulateurs électrooptiques et des guides d'ondes acousto-optiques. Il possède une bande interdite directe qui lui confère une efficacité d'absorption optique et de luminescence remarquable. Ceci n'est le cas que de quelques composés III-V, les semi-conducteurs élémentaires n'ayant, pour leur part, que des bandes interdites indirectes. CdTe, d'autre part, est un matériau très prometteur pour la fabrication des détecteurs de rayons γ , de cellules solaires grâce à sa bande interdite située au centre de la courbe d'émission spectrale du soleil. Il occupe également une place privilégiée comme substrat pour l'épitaxie de l'alliage (Cd, Hg)Te.

Pour des applications en électronique, le matériau doit faire preuve de deux qualités indispensables : une très grande homogénéité de composition, une structure cristalline parfaitement régulière et une concentration en impuretés résiduelles faible. Malgré les gros efforts consentis, la croissance de CdTe de bonne qualité reste un problème difficile. La multiplicité des techniques mises en oeuvre témoigne bien de la complexité et du nombre de paramètres incontrôlés qui entrent dans le processus de croissance. A l'origine des défauts les plus fréquemment observés (joints, sous-joints, macles, dislocations, micro- et macroprécipités), la gravité est l'un des paramètres qui, induisant des instabilités thermiques à l'interface de croissance, introduit des oscillations de composition, des micro- et des macroségrégations.

L'environnement de gravité réduite, et la quasi-suppression des mouvements convectifs qu'il entraîne, a motivé les programmes de recherche spatiale dans le domaine de l'élaboration des matériaux. C'est dans ce cadre de recherches que s'inscrit le programme européen EURECA (European Retrievable Carrier), plate-forme automatique lancée et récupérée par la navette américaine.

En comparaison des missions accomplies dans des fusées sondes ou des laboratoires spatiaux habités (Spacelab et D1), la plate-forme EURECA offre aux expérimentateurs l'avantage d'un séjour en orbite de plusieurs mois, avec un niveau de gravité de l'ordre de 10^{-5} g dans la gamme des basses fréquences (g représente l'unité de gravité c'est à dire $9,81 \text{ m.s}^{-2}$).

Deux expériences de croissance de CdTe dopé indium par T.H.M. (Travelling Heater Method) ont été réalisées dans le four A.M.F. (Automatic Mirror Furnace) au cours du deuxième semestre de 1992.

Le programme de CdTe semi-conducteur a donc consisté au suivi en temps réel des deux expériences lors du vol de la station orbitale, avec modification des paramètres si nécessaire. Des expériences comparatives à celles de vol ont été réalisées à $g = 1$, au cours du premier semestre de 1994, afin d'étudier les effets de la microgravité sur les mécanismes de croissance et les propriétés du matériau. Dans l'attente du retour sur terre de la plate-forme orbitale, annoncé tout d'abord pour 1992 puis réellement mi 93, nous nous sommes intéressés à CdTe photoréfractif, essentiellement en raison du passé, dans ce domaine, du laboratoire et de la similitude entre les deux programmes des effets de la gravité sur les propriétés intrinsèques du matériau.

L'analyse des deux expériences CdTe dopé indium fera l'objet de la première partie de ce mémoire.

Le matériau semi-conducteur CdTe dopé par l'élément de transition vanadium, noté CdTe:V, semble promu à un bel avenir grâce à sa sensibilité dans le proche infrarouge ($1,06\text{-}1,5 \mu\text{m}$), c'est ce qui sera présenté dans la seconde partie.

1ère PARTIE

**INFLUENCE DE LA GRAVITE SUR LA
CROISSANCE DE MONOCRISTAUX DE
TELLURE DE CADMIUM DOPE INDIUM PAR
T.H.M. (TRAVELLING HEATER METHOD)**

INTRODUCTION

Pour ses nombreuses applications dont il fait l'objet, CdTe est un matériau technologiquement important mais sa cristallogénèse reste un problème difficile et ceci à cause de ses paramètres physiques et de sa très grande sensibilité aux instabilités hydrodynamiques.

La méthode de croissance à basse température à partir d'une solution dans des ampoules fermées est la plus utilisée, à cause de la minimisation des contraintes mécaniques et thermiques. La fusion de zone verticale (ou horizontale) appelée "Travelling Heater Method" utilise une solution riche en tellure plutôt qu'en cadmium car la solubilité de CdTe dans Cd est faible.

La croissance du matériau dépend très fortement de l'hydrodynamique de la phase liquide et donc des phénomènes qui l'affectent. Une croissance en solution est optimisée lorsque le transport du soluté est essentiellement diffusif, ce qui donne une forme de l'interface cristal-liquide plane ou légèrement convexe. Dans le cas d'une diffusion pure, c'est le gradient de température qui constitue la force conductrice.

Sur terre, l'existence de gradients thermiques et solutaux induit de la convection thermosolutale. Ces mouvements convectifs entraînent des fluctuations de température et de concentration dans la phase liquide, avec création d'instabilités qui peuvent entraîner des ségrégations, des inhomogénéités de composition, de défauts, d'empilement.

Dans un environnement de gravité réduite, ces mouvements perturbateurs sont réduits - voire même absents. Cette constatation fondamentale est à l'origine d'un bon nombre de recherches visant à prendre en compte le paramètre gravité afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance dans des conditions particulières.

Dans notre cas, l'expérience qui fait l'objet d'une telle étude concerne la croissance de CdTe dopé indium, réalisée dans le four à miroir "Automatic Mirror Furnace" (A.M.F.). La plate-forme européenne automatique et récupérable (EURECA) a été spatialisée par la navette américaine Atlantis au cours du mois de juillet 1992. Le

niveau de gravité attendu y est de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-6}g$. Notre contribution à ce challenge a consisté, tout d'abord, en la détermination des paramètres de croissance et la mise au point de l'expérience en configuration spatiale, du suivi en temps réel des deux expériences livrées à l'Agence Spatiale Européenne (E.S.A.) lors du vol de la station orbitale, avec modification des paramètres si nécessaire. Nous avons enfin réalisé les expériences de référence "sol" avant de les analyser en parallèle avec les expériences "vol", afin d'en déduire les effets de la microgravité sur la croissance cristalline.

Dans le premier chapitre, nous présentons le matériau CdTe qui fait l'objet de l'expérience EURECA 1 (réf. AMF 117), ses propriétés et ses applications technologiques, ainsi qu'un bilan sur ses méthodes de croissance.

Dans le second chapitre, nous décrivons le programme EURECA et le four A.M.F. utilisé pour la croissance, ainsi que la configuration et la réalisation des expériences spatiales.

L'analyse des expériences "vol" et de référence "sol" fait l'objet des chapitres III et IV.

Enfin l'étude de l'hydrodynamique de la phase liquide par simulation numérique fait l'objet du programme de recherche de Jérôme Holuigue, dans le cadre d'une collaboration entre le M.A.S.T.E.R. (Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels) et notre laboratoire. Les résultats de ces travaux seront présentés au chapitre V avec une connotation plus "matériaux" que numérique.

CHAPITRE I

LE TELLURE DE CADMIUM

Dans ce chapitre, nous présentons le matériau CdTe et ses principales propriétés suivies du principe de la croissance de ce matériau par la méthode T.H.M..

I.1 - PRESENTATION DU MATERIAU

I.1.1 Le tellure de cadmium

a) Structure cristalline

CdTe est un semi-conducteur II-VI à gap direct qui cristallise, soit dans la structure cubique faces centrées (c.f.c.) type blende de zinc (sphalérite), soit dans la structure hexagonale (würtzite). La forme la plus stable à la pression atmosphérique est la structure sphalérite constituée de deux sous-réseaux c.f.c. décalés du quart de la diagonale du cube (figure 1.1). Suivant l'axe [111], on voit une alternance de plans composés entièrement, soit d'atomes de cadmium, soit d'atomes de tellure; ce sont donc les plans de plus grande densité atomique entre lesquels l'attraction coulombienne est importante. Les plans (110) sont les plans de clivage privilégiés.

Dans le tableau 1 sont reportées quelques données cristallographiques concernant CdTe (1).

b) Le diagramme de phases

Le diagramme de phases température - composition de CdTe est représenté figure 1.2 (5). La forte interaction des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI conduit à une augmentation anormale de la température du liquidus.

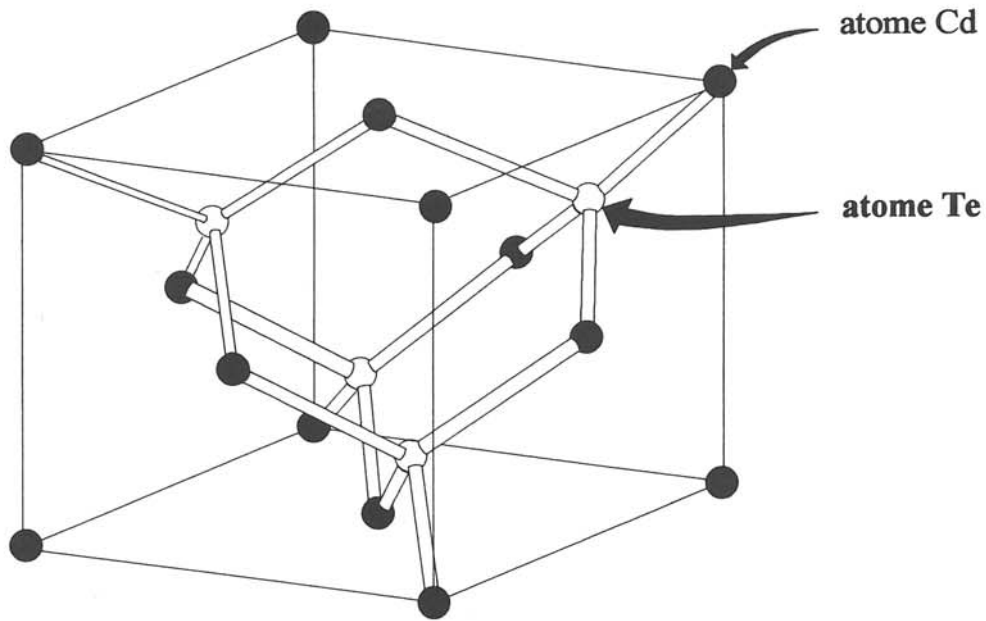


Figure 1.1 : Structure de CdTe

Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$
Paramètre de maille de la structure stable blende	$a = 6,481 \text{ \AA}$ $a = 6,482_5 \text{ \AA} (2)$
Distance Cd-Te	$2,806 \text{ \AA}$
Distance Cd-Cd	$4,580 \text{ \AA}$
Point de fusion	$1092 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse molaire	240 g/mol
Volume molaire	$40,99 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Concentration des sites Cd	$1,469 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Masse volumique	$5,855 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $6,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (3)$
Ionicité (échelle de Phillips)	$0,717 (4)$
Paramètres de maille de la structure métastable würtzite	$a = 4,57 \text{ \AA}$ $c = 7,57 \text{ \AA}$

Tableau 1 : Données cristallographiques de CdTe

c) Caractéristiques électriques

CdTe est le seul matériau II-VI, avec HgTe, qui présente les 2 types de conductivité n ou p suivant les conditions de croissance, le traitement après la croissance et le dopant incorporé. D'après de Nobel (6), le comportement de type p est dû à des défauts accepteurs associés à des lacunes de cadmium, alors que le type n est dû à des défauts donneurs associés à un excès de cadmium. Les accepteurs sont soit des atomes de tellure interstitiels ou des lacunes de cadmium, les donneurs sont soit des atomes de cadmium interstitiels ou des lacunes de tellure.

Une recherche bibliographique donne des résistivités à la température ambiante comprises entre 10^{-2} et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, avec des concentrations en porteurs de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} . Les mobilités des trous sont de l'ordre de 50 à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celles des électrons de 500 à $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (4).

d) Autres propriétés

* Données thermiques (1, 12)

- conductivité thermique : $\lambda = 0,068 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T=300 \text{ K}$
- capacité calorifique : $C_p = 11,9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- coefficient linéaire d'expansion thermique : $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 300 K
- compressibilité isotherme : $K_p = 2,28 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$
- compressibilité adiabatique : $K_s = 2,222 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$

* Paramètres optiques (12)

- largeur de la bande interdite : $E_g = 1,45 \text{ eV}$ à 300 K (13), le matériau est donc transparent dans le domaine spectral $[1 - 30 \mu\text{m}]$.

- variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température : $dE_g/dT = 2,3; 5,0$ ou $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ selon les auteurs.

- indice de réfraction : $n_0 = 2,82$ à $1,06 \mu\text{m}$, $n_0 = 2,75$ à $1,4 \mu\text{m}$ et $n_0 = 2,64$ à $10,6 \mu\text{m}$ (12).

- coefficient d'absorption : $0,002 \text{ cm}^{-1}$ à $10,6 \text{ }\mu\text{m}$.

e) Influence du dopant

L'addition de certains éléments permet de contrôler et de modifier les propriétés électriques.

Nous avons concentré notre attention plus particulièrement sur l'indium, élément du groupe III, qui se substitue aux atomes de cadmium dans les sites de la maille. C'est un donneur qui est utilisé comme agent de compensation (14-16). L'élément indium, introduit directement dans la zone solvant en concentration variant de 10^{15} à 10^{18} atomes par cm^3 , décale le spectre d'absorption optique vers les grandes longueurs d'onde (17). Les cristaux obtenus sont généralement de type n. La valeur de la conductivité électrique dépend de la concentration du dopant (18).

I.1.2 Applications technologiques

La largeur de la bande interdite directe de CdTe située au milieu de la plage du rayonnement solaire est adapté pour la *conversion photovoltaïque*. Comme la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le cas de CdTe dopé est encore faible, ce matériau ne peut se substituer au silicium (19) pour le moment dans les cellules solaires.

La combinaison de son numéro atomique moyen élevé, de sa largeur de bande interdite et du produit mobilité-durée de vie pour les électrons et les trous donne au matériau CdTe un ensemble de propriétés unique pour son utilisation comme *détecteur nucléaire*. Sa performance dépend principalement de la réduction de la densité des pièges (des impuretés résiduelles), des défauts et de la déviation par rapport à la stoechiométrie. L'efficacité de ces détecteurs dépend également de la résistivité du matériau qui détermine l'épaisseur sensible. Un bon détecteur de rayons γ doit avoir

une concentration en porteurs de charges libres très faible (10^{11} cm^{-3}) et une très forte résistivité ($> 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) (20). L'emploi des détecteurs nucléaires au CdTe a fait son apparition dans plusieurs domaines de la *médecine nucléaire* (détection d'infections dentaires, détection de l'infarctus du myocarde).

Le matériau CdTe est enfin utilisé comme *substrat d'épitaxie* pour l'alliage vedette de l'infrarouge (Cd, Hg) Te.

I.2 - CROISSANCE CRISTALLINE

Un très grand nombre de méthodes de croissance ont été utilisées pour élaborer des monocristaux de CdTe.

I.2.1 Les différentes méthodes

a) Croissance en phase vapeur

La croissance en phase vapeur en système fermé (sublimation ou transport chimique) n'a pu donner de façon reproductible les cristaux voulus, même si l'on peut ajuster l'écart à la stoechiométrie (21).

b) Méthode Czochralski

Le problème majeur de cette méthode de croissance est la pression d'équilibre de cadmium au-dessus du bain. Pour y remédier il faudrait travailler en milieu fermé et sous pression de cadmium.

c) Méthodes en solution

Les méthodes de croissance à partir d'une solution dans des ampoules fermées sont les plus utilisées. Elles se divisent en deux catégories principales:

- Solution proche de la stoechiométrie :

- * la méthode Bridgman, qui sera décrite dans la deuxième partie,
- * la méthode "fusion de zone", où il y a migration d'une zone fondue le long d'un lingot de même composition.

- Solution non stoechiométrique :

* solution riche en cadmium : très peu utilisée, elle a été néanmoins développée par R. Triboulet (22) pour obtenir des monocristaux sans précipité de tellure et sans lacune de cadmium. L'inconvénient majeur est la faible solubilité de CdTe dans le cadmium liquide.

* solution riche en tellure : la méthode la plus connue est la T.H.M.. Elle consiste au passage d'une zone fondue riche en tellure à travers un lingot source polycristallin de CdTe (figure 1.3). La migration de l'ampoule dans le four induit un gradient thermique entre les deux interfaces liquide-solide. La dissolution du matériau source a lieu à l'interface A et la cristallisation à l'interface B avec $T_A > T_B$.

I.2.2 La méthode T.H.M. et ses problèmes

Il ressort de la littérature que la croissance de CdTe par la méthode T.H.M. peut être obtenue dans un domaine de température de 650 à 870 °C et à la vitesse de 3 à 5 mm par jour (22-32). Cette méthode présente les principaux avantages suivants :

- une température de croissance relativement basse, inférieure au point de fusion du composé, entraînant alors une minimisation de la contamination du matériau par diffusion des impuretés contenues dans la silice de l'ampoule,

- une faible densité de défauts natifs (impuretés),

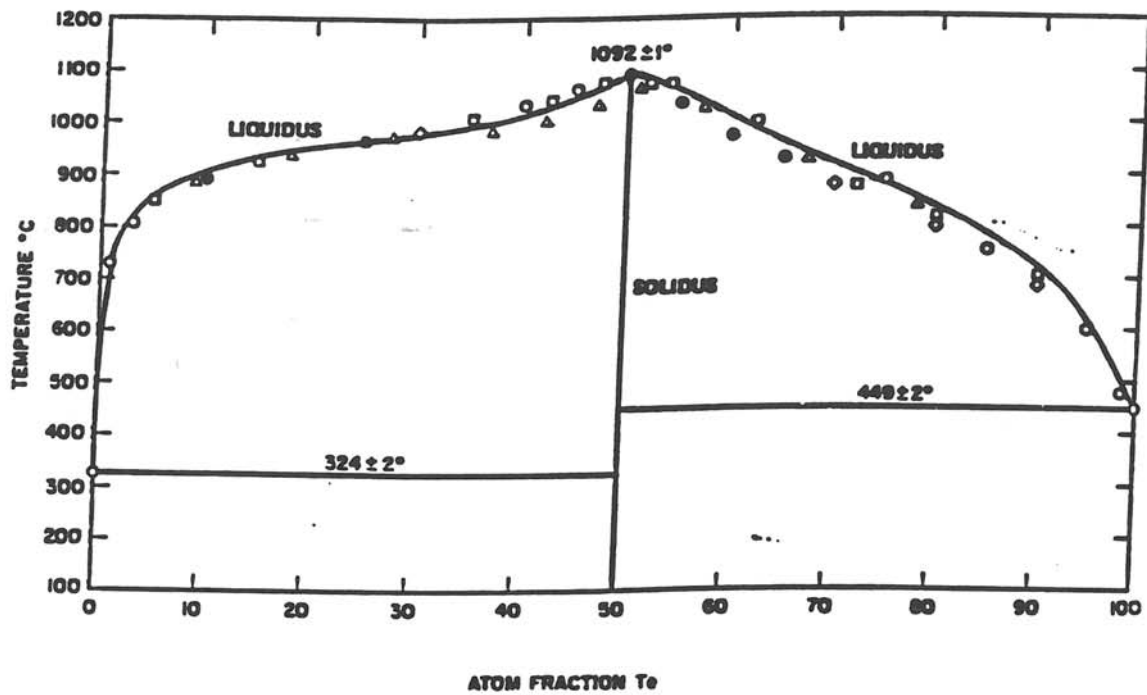


Figure 1.2 : Diagramme de phases du système Cd-Te. Δ , de Nobel (1959) (6); , Lorenz (1962) (7); \circ , Kulwicki (1963) (8); \diamond , Steininger et al. (1970) (9); ∇ , Brebrick (1971) (10); -, Jordan (1970) (11).

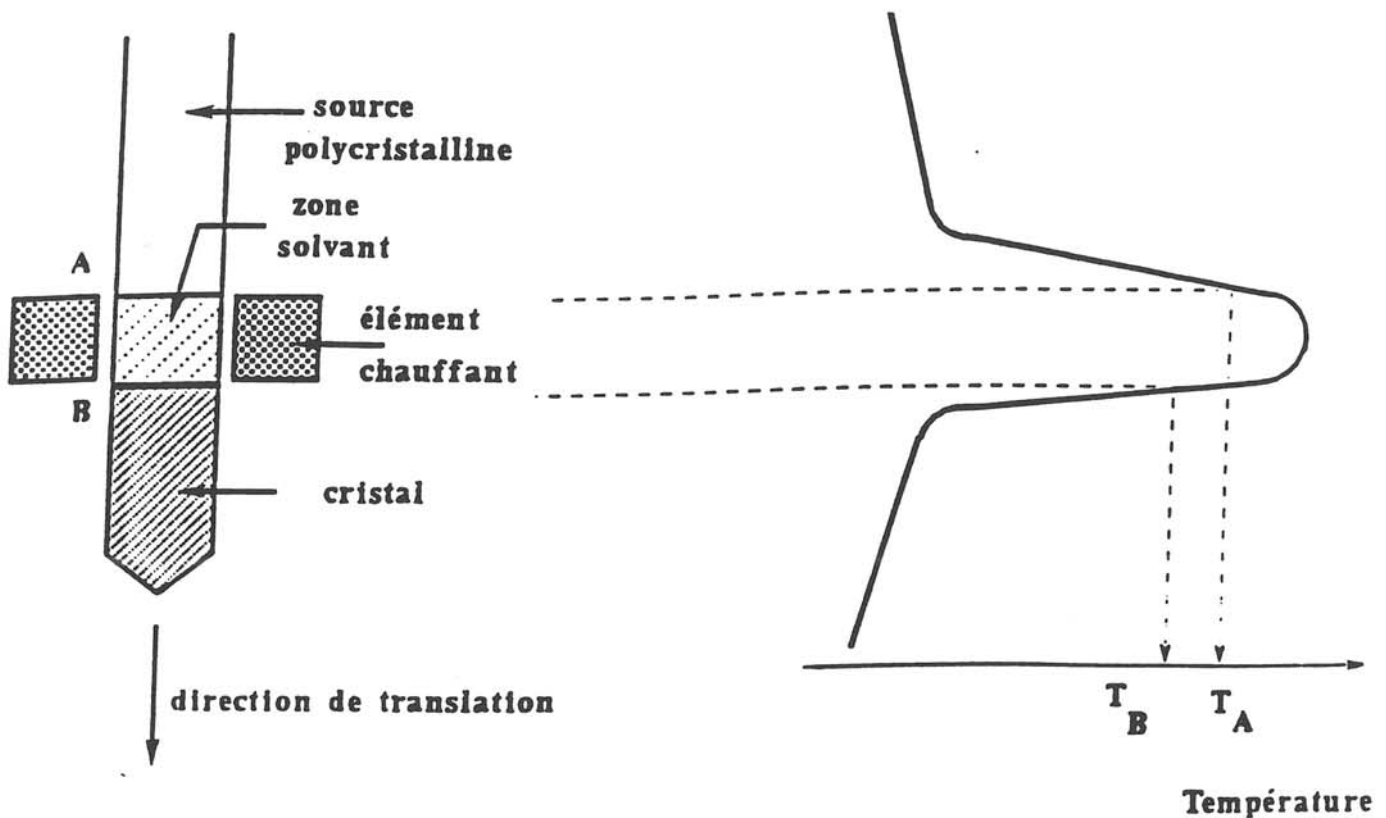


Figure 1.3 : Représentation schématique du procédé de croissance cristalline à partir d'une méthode T.H.M.

- une faible surfusion dans la zone en solution comparée à la méthode Bridgman,

- un effet de piégeage des impuretés dans la zone solvant purificatrice.

Mais le tellure de la zone solvant agit de moins en moins comme un solvant purificateur au cours de la croissance. Cela explique l'hétérogénéité de la concentration des porteurs dans le cristal. De plus, cette méthode favorise la formation de précipités de tellure et ceci pour deux raisons :

a) diminution de la solubilité du tellure en solution solide quand la température décroît,

b) piégeage de tellure au niveau de l'interface de croissance lié aux instabilités thermiques.

CHAPITRE II

PRESENTATION DE L'EXPERIENCE SPATIALE

II.1 - LE PROGRAMME EURECA (EUropean REtrievable CARRIER)

II.1.1 La mission

Après avoir été en activité plus de six mois sur une orbite haute à environ 550 kilomètres d'altitude, le retour de la plate-forme européenne EURECA a été assuré par une seconde navette (figures 1.4 et 1.5). Cette mission a été essentiellement consacrée à la recherche en microgravité grâce à sa possibilité unique d'avoir une gravité résiduelle inférieure à 10^{-5} g dans la gamme des basses fréquences (<1 Hz) (Annexe 1.1), et ceci pour des expériences relativement longues (plusieurs jours) par rapport à celles réalisées dans Spacelab (33).

L'ensemble des instruments embarqués sur la plate-forme, dont le four A.M.F. (Automatic Mirror Furnace) à rayonnement optique, était contrôlé depuis "l'Eureca Operations Control Centre" à Darmstadt (R.F.A.) (34).

Au cours de la mission, l'expérimentateur avait (en principe) la possibilité de modifier, suivant une procédure rigoureuse et complexe, certains paramètres par télémétrie et ceci à partir du M.U.S.C. (Microgravity User Support Centre) situé à Cologne (35, 36).

II.1.2 Les principaux objectifs de l'expérimentation en gravité réduite

Nos principaux objectifs scientifiques étaient les suivants :

a) obtention d'un monocristal sans sous-grain grâce :

- * à l'élimination de la pression hydrostatique,

- * à la suppression des instabilités hydrodynamiques au niveau de l'interface de croissance,

- * au mode de croissance : essentiellement diffusif.

b) suppression de la micro- et macroségrégation du dopant indium dans la matrice CdTe,

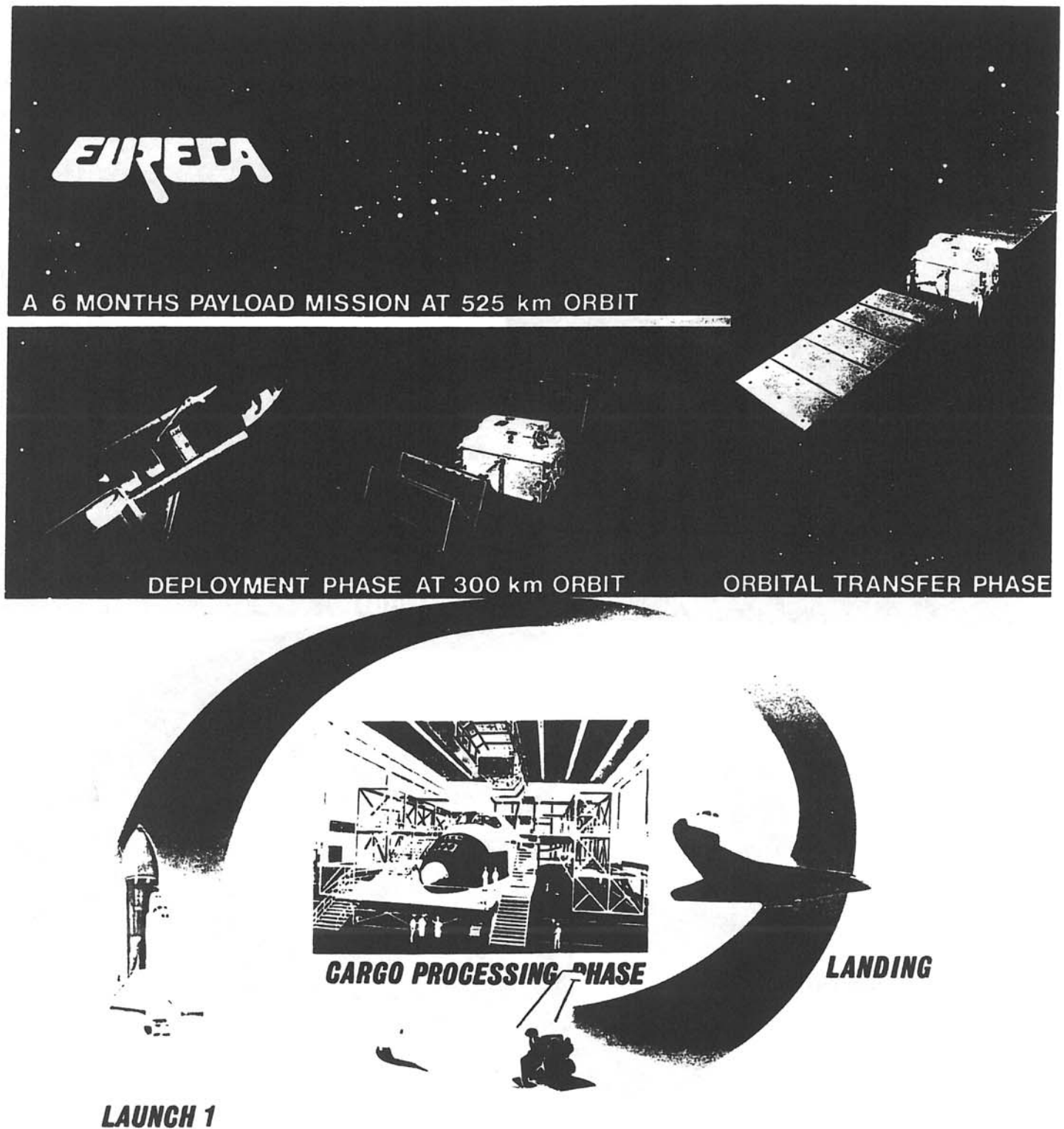


Figure 1.4 : Scénario opérationnel (documentation E.S.A.) de la mise en orbite de la plate-forme EURECA

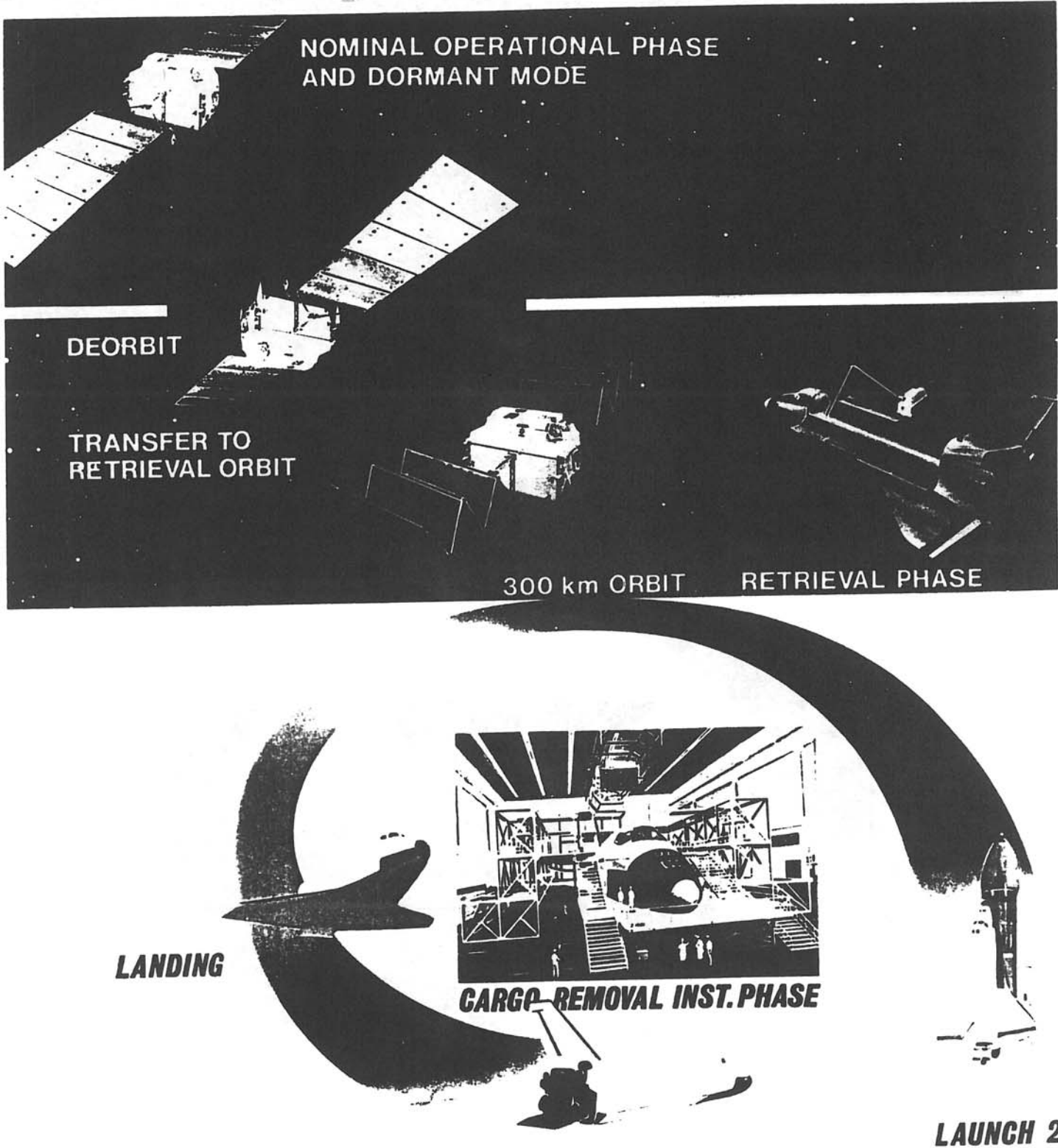


Figure 1.5 : Scénario opérationnel (documentation E.S.A.) de la récupération de la plate-forme EURECA

- c) détermination du coefficient de distribution effectif de l'indium dans la configuration T.H.M. : germe et lingot source non dopés et zone solvant dopée,
- d) validation d'un code numérique prenant en compte la convection thermique et/ou solutale,
- e) influence de la configuration de croissance ($g=1$ ou microgravité) sur les propriétés physiques du matériau CdTe dopé indium.

Pour ce faire, nous avons développé et testé un certain nombre d'ampoules de croissance afin de s'adapter au mieux aux caractéristiques imposées par le four A.M.F..

II.2 - LE FOUR A.M.F. (Automatic Mirror Furnace)

II.2.1 Principe

Le concept de l'A.M.F. est un four ellipsoïdal avec la source (lampe) dans un foyer et l'échantillon à traiter dans l'autre foyer (figure 1.6). Les rayonnements émis par la lampe halogène d'une puissance maximale de 300 W sont focalisés sur une très petite zone. Au cours du processus de croissance, l'ampoule est animée d'un mouvement de translation par rapport au foyer. Le chauffage par radiation focalisée permet de produire une zone chaude bien définie, mais avec une interface a priori concave favorable à une polynucléation. La graphitation de la paroi interne de l'ampoule permet de palier en partie à cet inconvénient car le flux de chaleur est supérieur à l'irradiation.

Différents fours ont été utilisés pour la mise au point et la réalisation des expériences :

- Le four "BM" (Breadboard Model) est le modèle de laboratoire utilisé pour la préparation des ampoules qui ont été expérimentées, par conséquent, pour tous les tests préalables : puissance de la lampe, profil de température au niveau de l'ampoule, suivi de la translation de l'échantillon en fonction du temps, influence de la nature du gaz

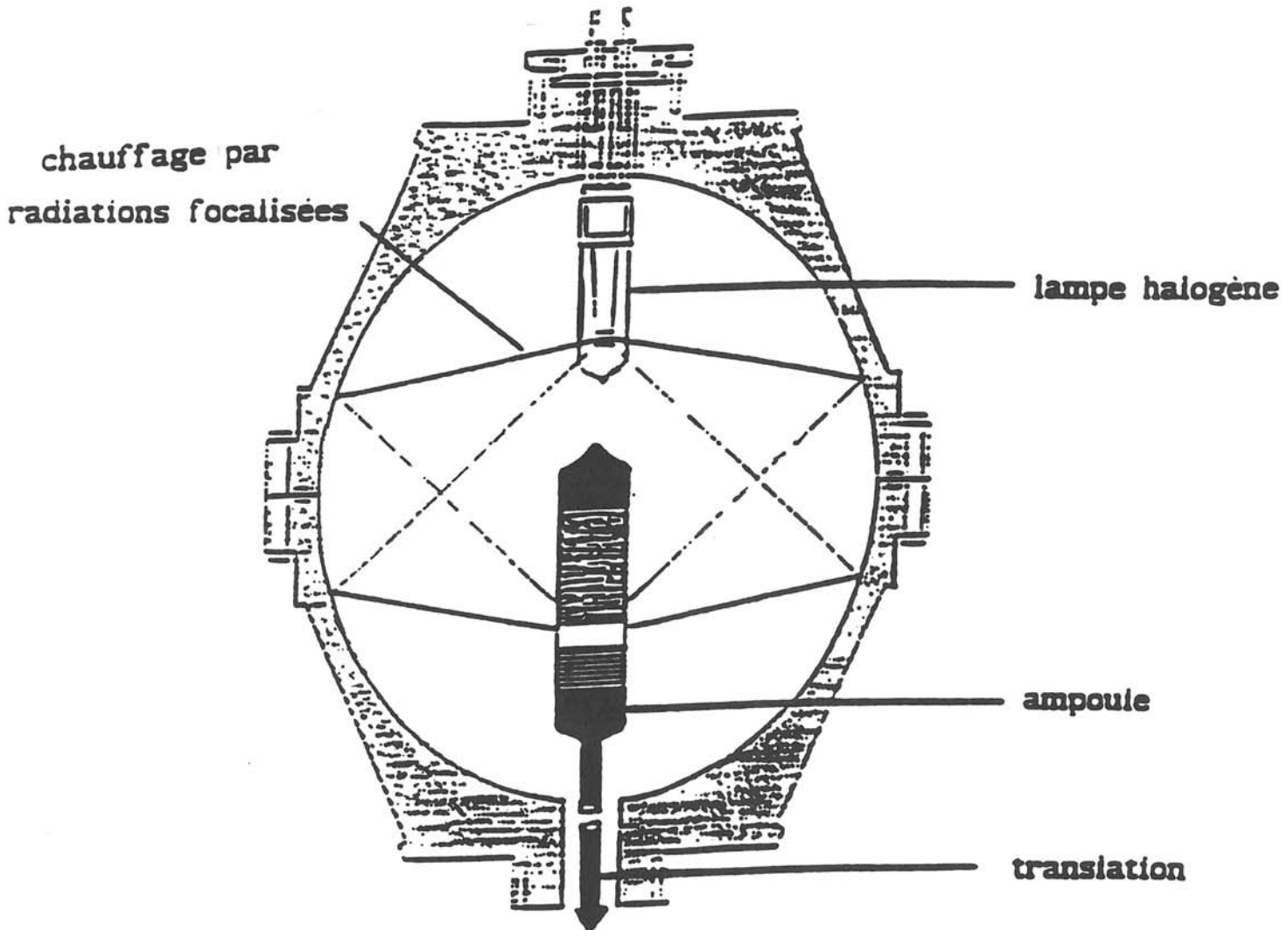


Figure 1.6 : Four à miroir monoellipsoïdal

utilisé dans la chambre du four (argon, hélium, argon associé à de l'hélium) et de la pression.

- Le four "EM" (Engineering Model), équivalent théoriquement au four de vol, permet de procéder aux vérifications des paramètres de croissance et à la qualification de l'électronique de vol.

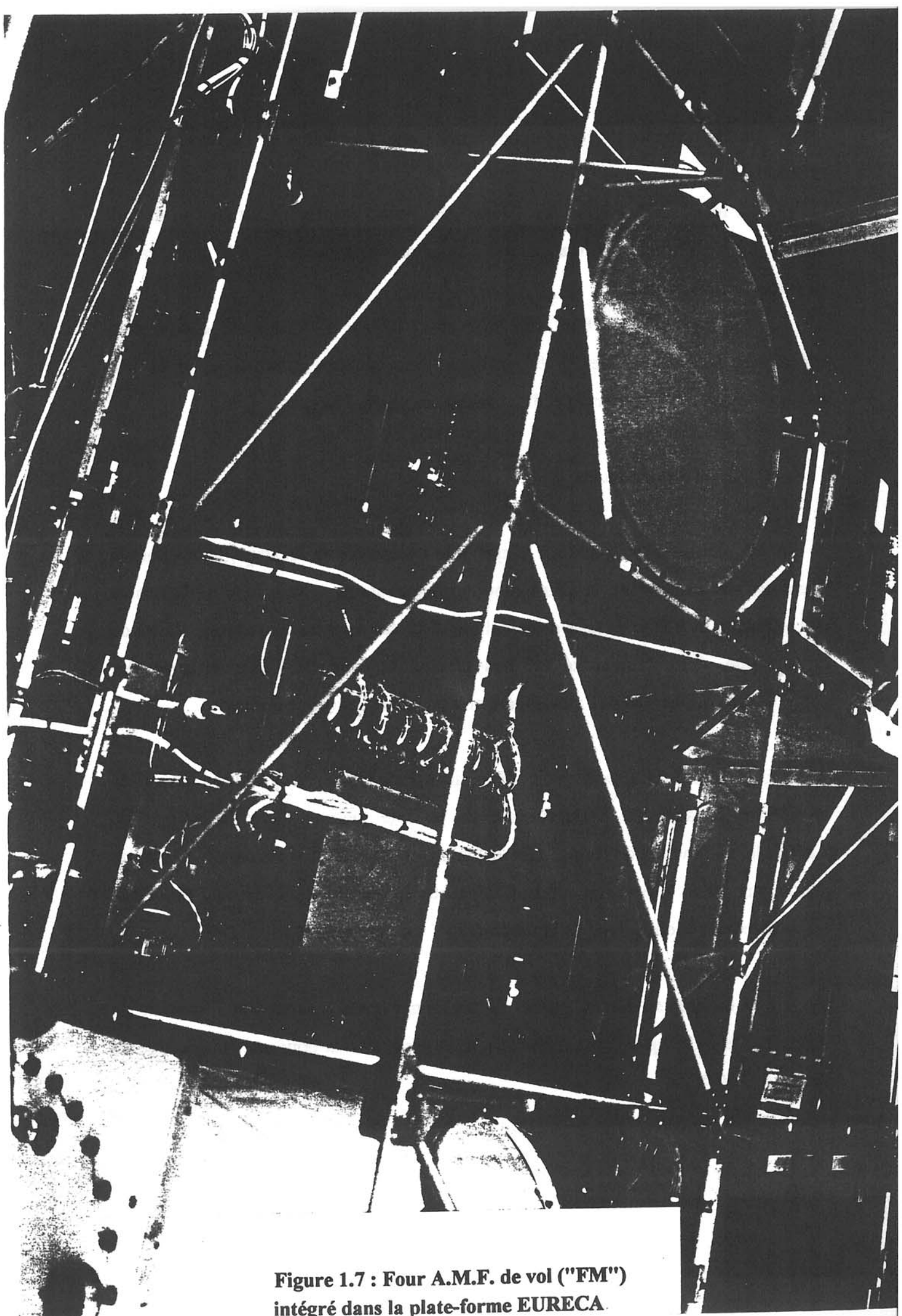
- Le four de vol "FM" (Flight Model) (figure 1.7), qui est équipé d'un mécanisme de stockage de 23 échantillons, avec échange automatique après une reconnaissance de l'expérience, et d'un barillet contenant 7 lampes.

II.2.2 Tests thermiques

Afin de connaître la relation température - puissance de la lampe, la position du maximum de température, la distribution des températures suivant l'axe de l'ampoule de croissance, une série de tests a été réalisée. Pour ces derniers, nous avons utilisé de la stumatite, dont l'émissivité est très proche de celle de CdTe, et avec des compositions différentes de l'atmosphère présente dans l'enceinte du four.

Un autre test a permis de déterminer l'évolution du profil en cours de croissance, à cause de l'augmentation de la fuite thermique par le support de l'ampoule, en fonction du temps. Afin de maintenir sensiblement constant le champ de température, nous avons programmé d'augmenter la puissance de la lampe lors de la croissance par l'intermédiaire de la tension (+1V sur tout le cycle).

Ces différents tests ont permis de déterminer la configuration de l'ampoule de croissance et la composition - CdTe/Te - de la zone solvant pour une température de fusion de 750 °C.



**Figure 1.7 : Four A.M.F. de vol ("FM")
intégré dans la plate-forme EURECA.**

II.3 - L'EXPERIENCE

II.3.1 Les exigences spatiales

Pour une expérience embarquée, le laboratoire P.R.A.M.E. a été tenu de livrer quatre ampoules absolument identiques :

- * 1 ampoule de vol "FM" (figure 1.8),
- * 1 ampoule de rechange "SM" (Spare Model) qui a été expérimentée, après le vol, au sol, dans le four "FM", comme modèle pour une étude comparative à 1g,
- * 1 ampoule "QM" (Qualification Model) pour les tests de qualification,
- * 1 ampoule "EM" (Engineering Model) pour la vérification des paramètres de vol dans le four "EM" du M.U.S.C..

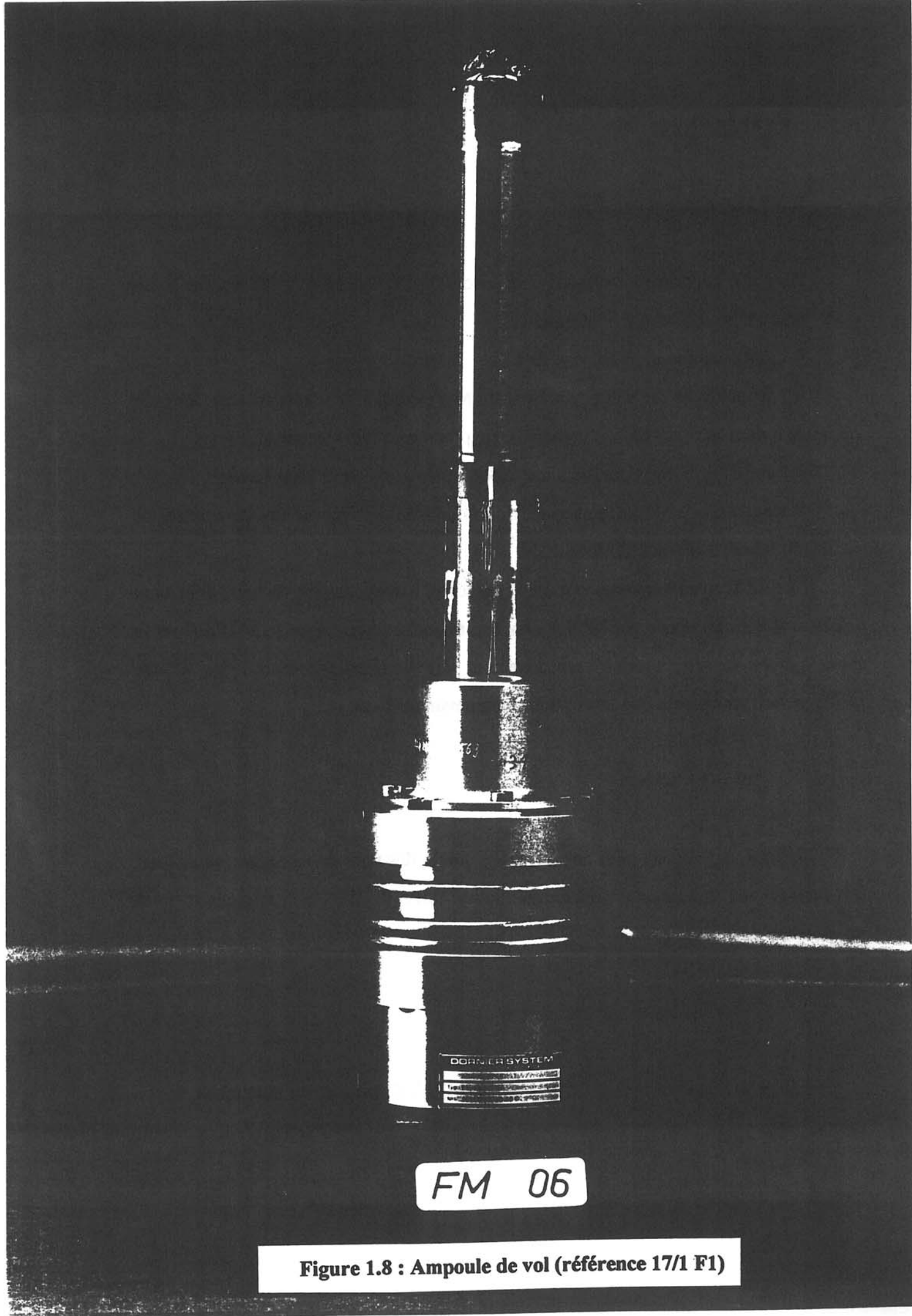
Ces différentes ampoules ont été réalisées et livrées suivant un calendrier bien précis, établi au préalable par l'E.S.A., en étroite collaboration avec le M.U.S.C. et la société Dornier, responsables respectivement des vérifications thermiques et des qualifications techniques que nous allons maintenant préciser.

a) Qualification

Chaque expérience, pour être acceptée, a subi des tests de vibration (simulation de vol) et une qualification thermique (surchauffe de 50 °C par rapport à la température de consigne) (37).

b) Vérification des paramètres

Elle a eu lieu dans le four "EM" situé au M.U.S.C. avec les paramètres de vol (38, 39, 40).



FM 06

Figure 1.8 : Ampoule de vol (référence 17/1 F1)

c) Contrôle des ampoules

Les ampoules calibrées, qualifiées suivant les normes de la mission, proviennent de la société HERAEUS. Chaque ampoule est ensuite identifiée par un code et un certificat de conformité (ANNEXE 1.2) (41).

II.3.2 Préparation des ampoules

La configuration des ampoules a été optimisée pour limiter l'apparition d'un volume libre lors de la croissance (modification du rapport CdTe/Te, création de lacunes de cadmium...). Afin de connaître, en temps réel, la température au niveau inférieur du germe, nous avons intégré deux thermocouples de contrôle (figure 1.9).

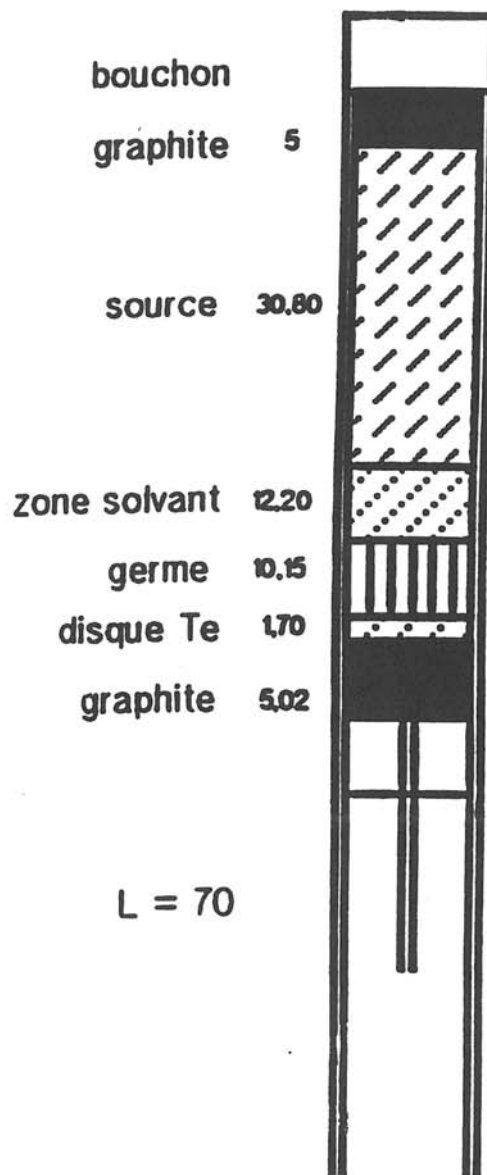
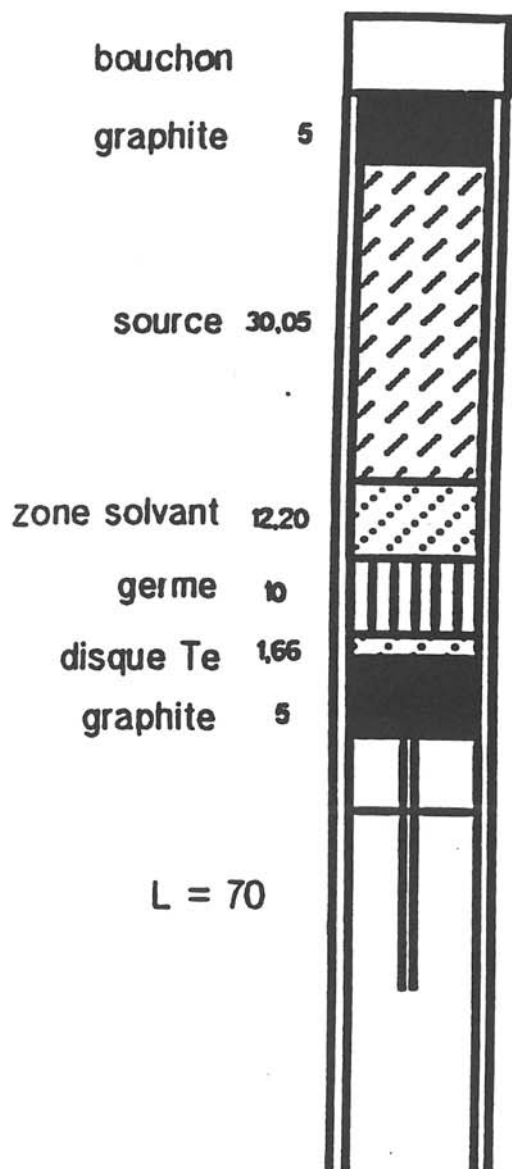
Les ampoules de vol "FM" et de rechange "SM" ont été contrôlées par radiographie X au service "contrôle non destructif" d'Aérospatiale Etablissement d'Aquitaine.

II.3.3 Réalisation des expériences "vol"

Les deux ampoules de vol (référencées 17/1 F1 et 17/2 F1) ont été intégrées dans deux blocs d'expériences différents. Avant toute expérimentation, des essais de calibration étaient effectués, afin d'adapter la tension de la lampe requise pour chaque ampoule. En effet, il était nécessaire de tenir compte du vieillissement de la lampe et de la modification de l'état de surface du miroir. Ce test nous permettait de définir un facteur de correction K calculé par l'équation suivante :

$$K = \text{Tension de la lampe à } T_x (\mu\text{g}) / \text{Tension de la lampe à } T_x (1\text{g})$$

où T_x est une température prédéfinie grâce à un échantillon de référence (Furnace Reference Sample, F.R.S.).



Expérience : 17/1 F1

Longueur totale : 148,24 mm

Masse initiale : 94,5530 g

Diamètre extérieur : 18,44 mm

Expérience : 17/2 F1

Longueur totale : 148,62 mm

Masse initiale : 95,4580 g

Diamètre extérieur : 18,44 mm

Figure 1.9 : Ampoules de vol

Pour la première expérience, avec $K = \frac{15,67 \text{ V } (\mu\text{g})}{17,69 \text{ V } (1\text{g})} = 0,886$, nous avons

donc appliqué une tension au niveau de la lampe de 11,96 V au lieu de 13,5 V (valeur définie au sol) pour avoir 608 °C au niveau de notre point de référence.

Pour déterminer la position de départ s de l'échantillon, nous avons appliqué la formule suivante :

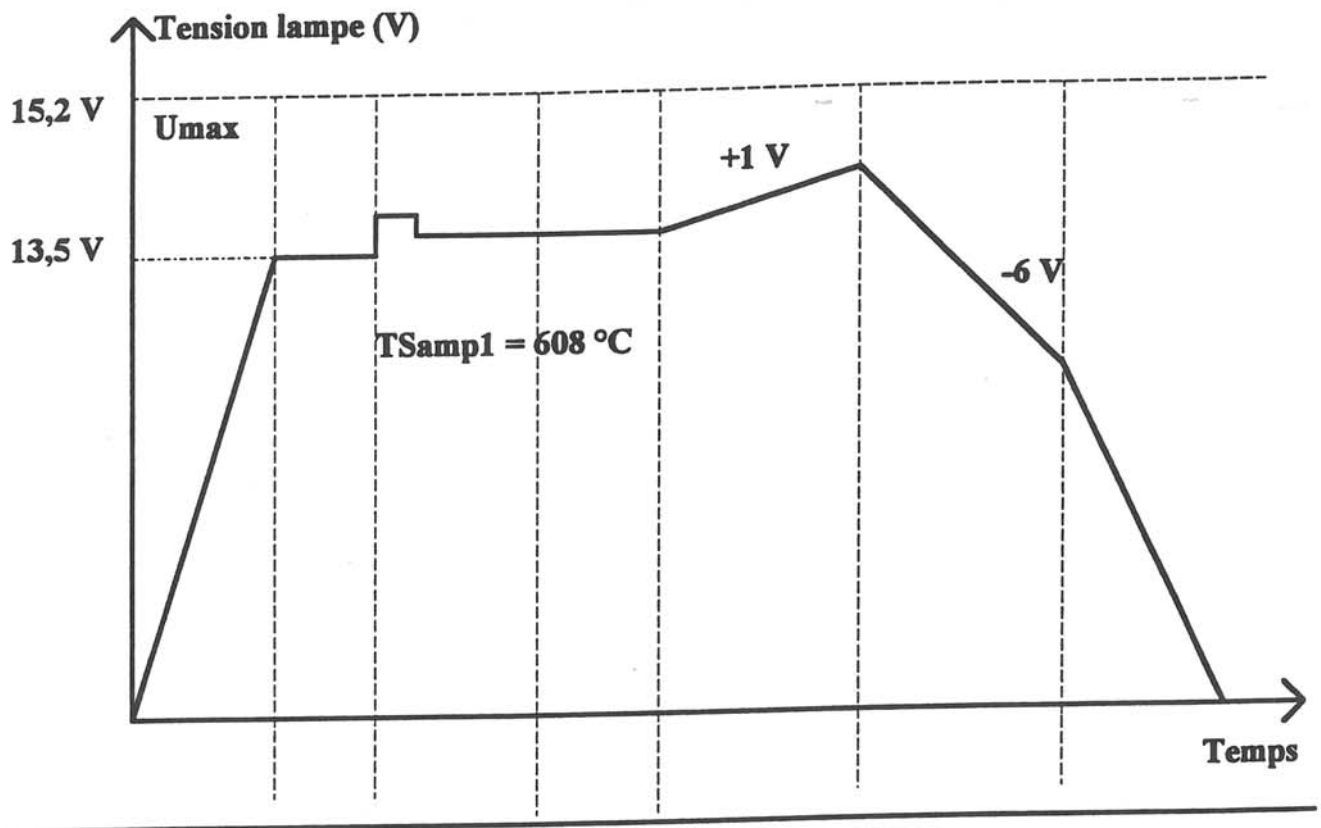
$$s = (x - 33,40) \text{ mm}$$

avec $53,7 < x < 103,7$ où x est la position du point référence (Sample Reference Point (S.R.P.)) par rapport au focus géométrique de la lampe. Dans notre cas, $x = 54$ mm donc $s = 20,6$ mm. Cette position de départ est plus haute dans le four par rapport à d'autres expériences (AMF 112 par exemple) de façon à fondre la partie supérieure du germe sur quelques millimètres. Cette procédure devait nous permettre de garder l'orientation du germe et d'initier la croissance sur une surface propre. Les paramètres de vol et le processus de croissance ont ainsi été tous définis avec exactitude après les vérifications dans le four "EM", donc avant l'expérimentation en microgravité. Cette dernière, dans le four "FM" pendant la mission EURECA 1, se décompose suivant les différentes phases représentées figure 1.10. A partir de $t = 0$, et pendant toute la durée de l'expérience, nous avons pu suivre l'évolution de la température du thermocouple 1 (TSamp1) (figure 1.11) ainsi que de la tension appliquée à la lampe, en fonction du temps (figure 1.12). Nous pouvons alors remarquer que l'échantillon a subi une légère surchauffe avant la phase de régulation pour laquelle $\text{TSamp1} = 608$ °C, mais la suite de cette première expérience s'est déroulée de façon nominale.

Pour la deuxième expérience 17/2 F1, le facteur de correction K était de 1,001.

Pour une position de départ identique dans le four (20,6 mm), nous avons désormais imposé une vitesse de translation doublée par rapport à celle de l'expérience 17/1 F1 (figure 1.13). Notre objectif était d'étudier l'influence de la vitesse de croissance sur le coefficient de distribution et la ségrégation.

A partir de $t = 0$, nous avons pu suivre, comme pour 17/1 F1, l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps (figure 1.14) et de la tension de



Phase	Chauffe	Homo°	Régulation	1	2	3	Refroidissement
Temps (h)	8	1	1	2	104	5	3
Translation (mm/j)	0	0	0	0	3,36	0	0
Rotation (rpm)	0	0	0	5	5	0	0

Figure 1.10 : Processus expérimental de l'expérience 17/1 F1

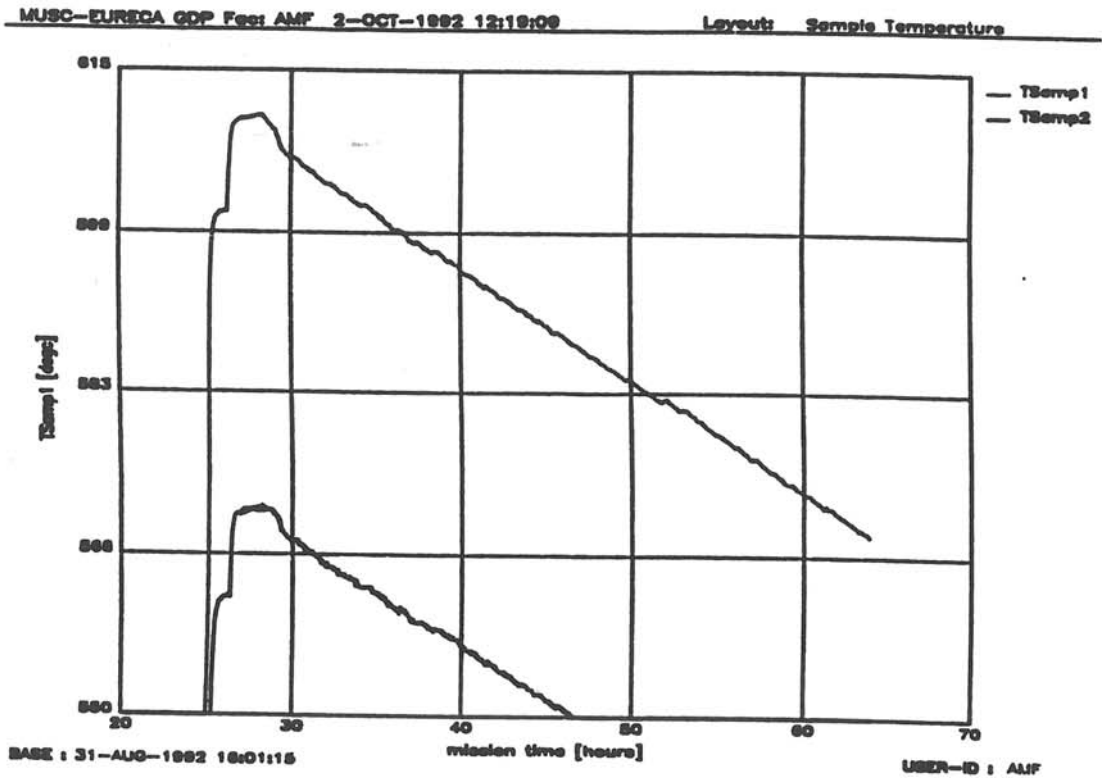


Figure 1.11 : Evolution de la température TSamp1 en fonction du temps dans le four "FM" lors du vol de l'expérience 17/1 F1

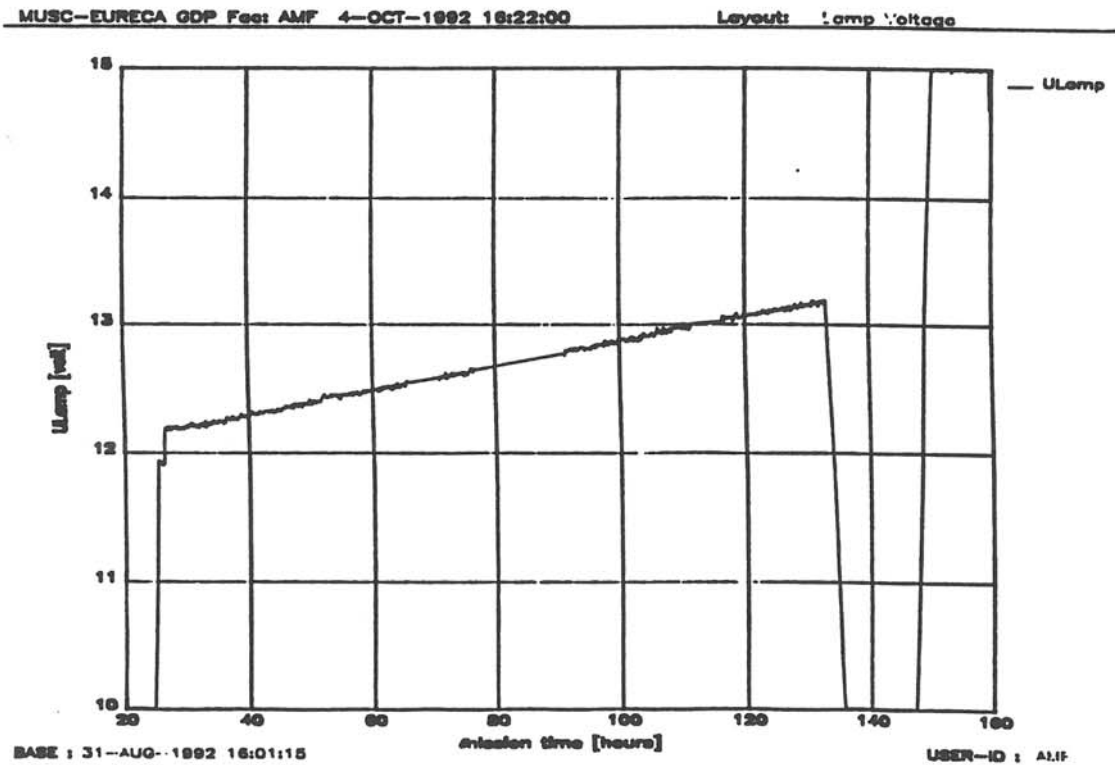
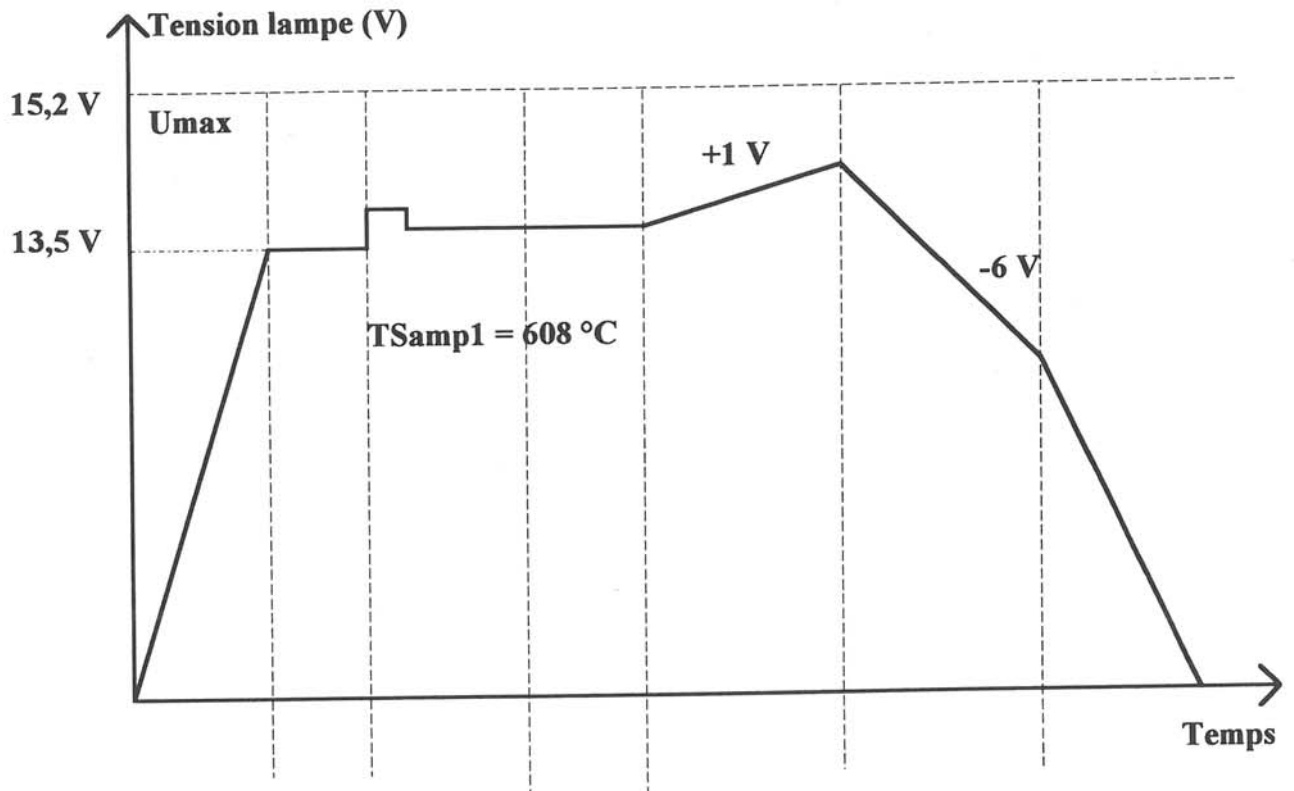


Figure 1.12 : Evolution de la tension de la lampe n°2 en fonction du temps lors du vol de l'expérience 17/1 F1



Phase	Chauffe	Homo°	Régulation	1	2	3	Refroidissement
Temps (h)	3,8	1	1	2	104	5	3
Translation (mm/j)	0	0	0	0	4,8	0	0
Rotation (rpm)	0	0	0	5	5	0	0

Figure 1.13 : Processus expérimental de l'expérience 17/2 F1

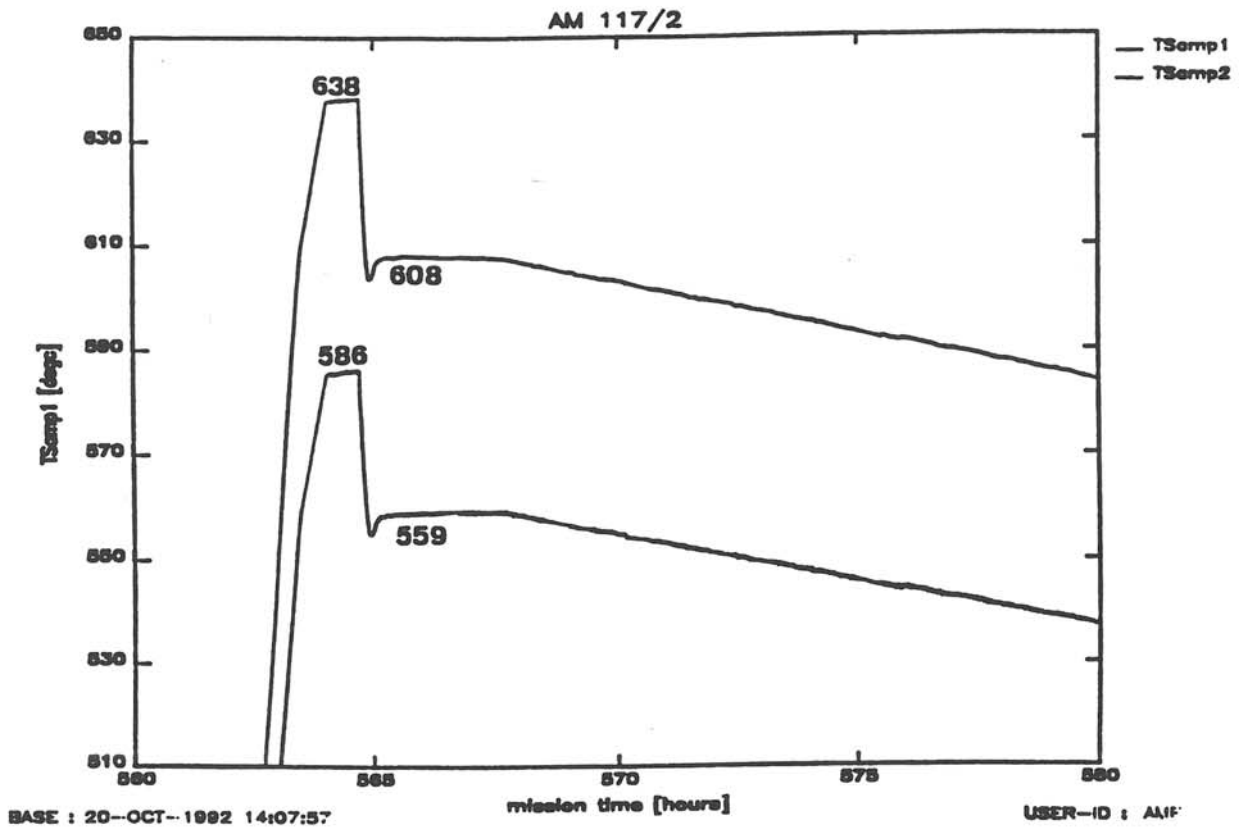


Figure 1.14 : Evolution de la température TSamp1 en fonction du temps dans le four "FM" lors du vol de l'expérience 17/2 F1

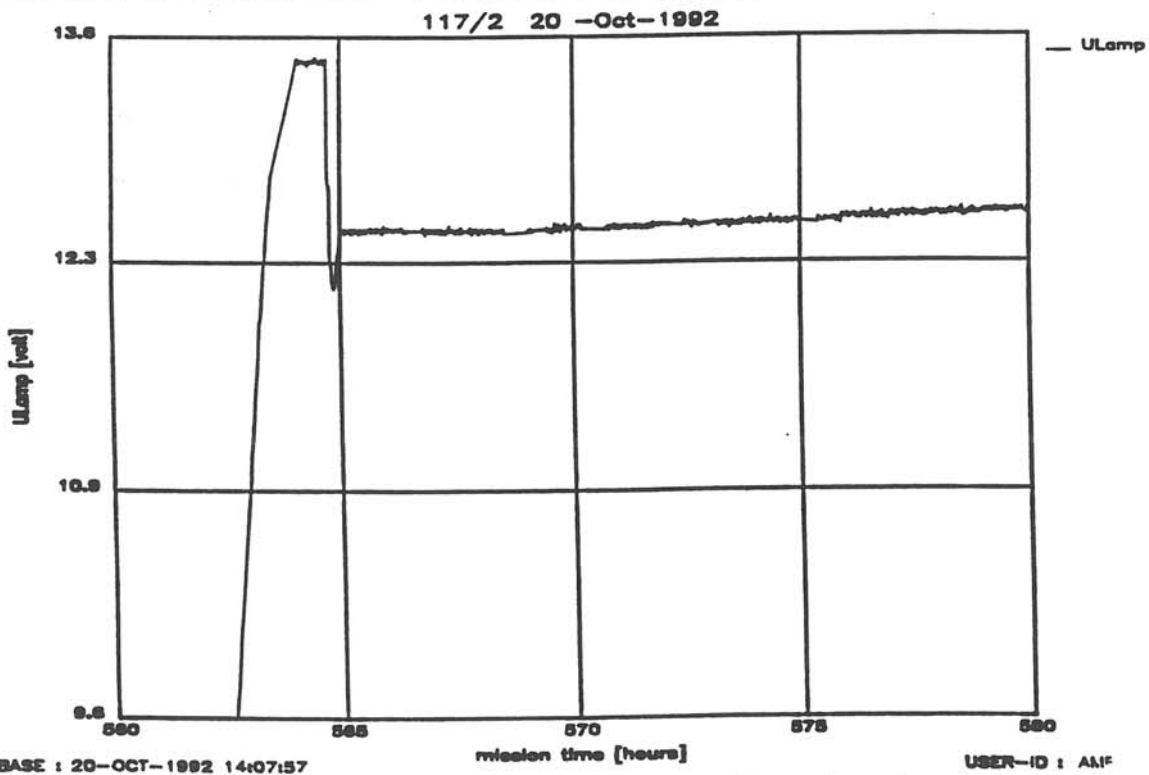


Figure 1.15 : Evolution de la tension de la lampe n°3 en fonction du temps lors du vol de l'expérience 17/2 F1

la lampe (figure 1.15), ce qui nous a permis de constater que notre échantillon a subi une surchauffe importante (30 °C) pendant la phase d'homogénéisation. Cette surchauffe a eu pour conséquence de fondre tout ou en grande partie le substrat et le disque de tellure. Après la prise en compte de la régulation, comme précédemment, cette deuxième expérience s'est déroulée d'une façon nominale.

Remarque :

Les tests de calibration effectués pour déterminer la relation entre la température et la tension de la lampe ne nous ont pas permis d'éviter une surchauffe au moment de la période d'homogénéisation.

CHAPITRE III

ANALYSES DES EXPERIENCES "VOL"

Après le retour des ampoules au laboratoire, une première observation à l'oeil nu ne laisse apparaître aucune attaque de la couche de graphite intérieure, ainsi qu'aucune trace de points de fragilisation. Un contrôle par pesée indique qu'il n'y a eu aucune perte de produit. Afin de récupérer l'ensemble germe-cristal, zone solvant et lingot source par une méthode douce, nous avons dissous chaque ampoule dans un mélange HF/H₂O (1:1). Les figures 1.16 et 17 représentent les lingots après dissolution de l'ampoule de silice.

III.1 - COMPORTEMENT DES SUBSTRATS

Ampoule 17/1 F1

Pour une vitesse de translation de 0,14 mm/heure pendant 104 heures, nous aurions dû obtenir 14,6 mm de cristal en plus du germe. Mais comme l'ensemble germe-cristal ne mesure que 12 mm et est parfaitement orienté [111], il est aisé de conclure que le germe a presque entièrement fondu pendant la période d'homogénéisation.

En fait, après des tests thermiques effectués (au sol) par une équipe de chez Dornier dans le four "FM", on constate qu'il y a un décalage important entre le modèle de vol et le modèle sol (EM) du point de focalisation (figure 1.18). On peut donc mieux comprendre ce qui s'est passé dans le cas de l'expérience de vol 17/1 F1. En effet, après analyse de l'expérience AMF112 (Université de Freiburg), il a été observé une fusion du germe sur 5 mm (ceci était prévu) pendant la phase d'homogénéisation et pour une position de départ de 23,3 mm (figure 1.19). Pour une translation de 9,6 mm, l'ensemble germe-cristal, à la fin, mesure 20 mm comme prévu.

Dans notre cas, après homogénéisation, le germe, de 10 mm d'épaisseur au départ, a fondu sur 5 mm également. Il faut ajouter à cela 2,7 mm qui représentent la différence de position de départ par rapport à l'expérience 112. L'épaisseur théorique du germe après homogénéisation devait être de 2,3 mm.



Figure 1.16 : Contenu de l'ampoule 17/1 F1 après expérimentation en microgravité



Figure 1.17 : Contenu de l'ampoule 17/2 F1 après expérimentation en microgravité

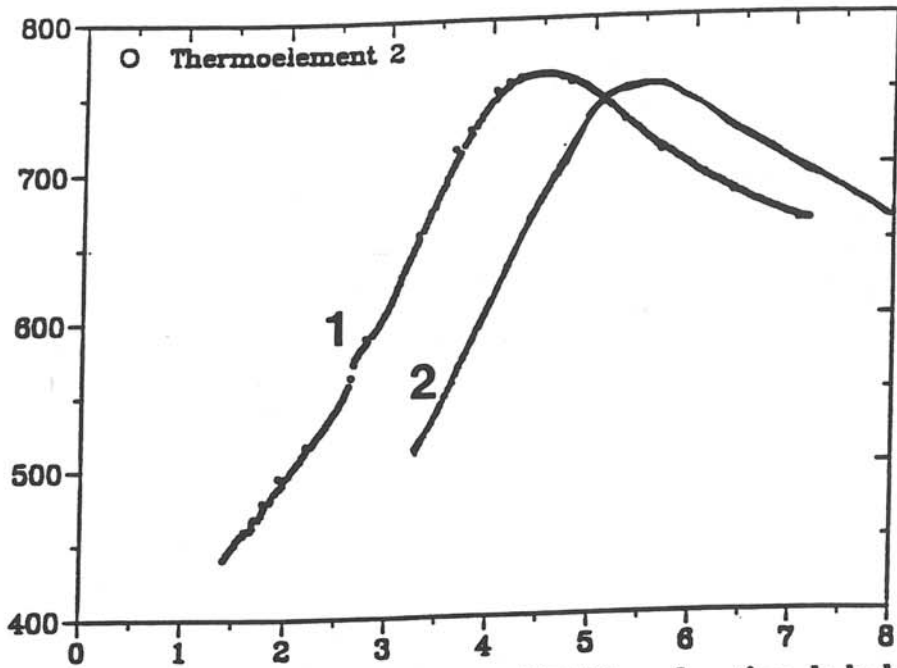


Figure 1.18 : Température (°C) dans le four "FM" en fonction de la longueur (cm) de l'ampoule (0 correspond à 15 mm par rapport au SRP)

(1) Modèle de vol

(2) Modèle du laboratoire

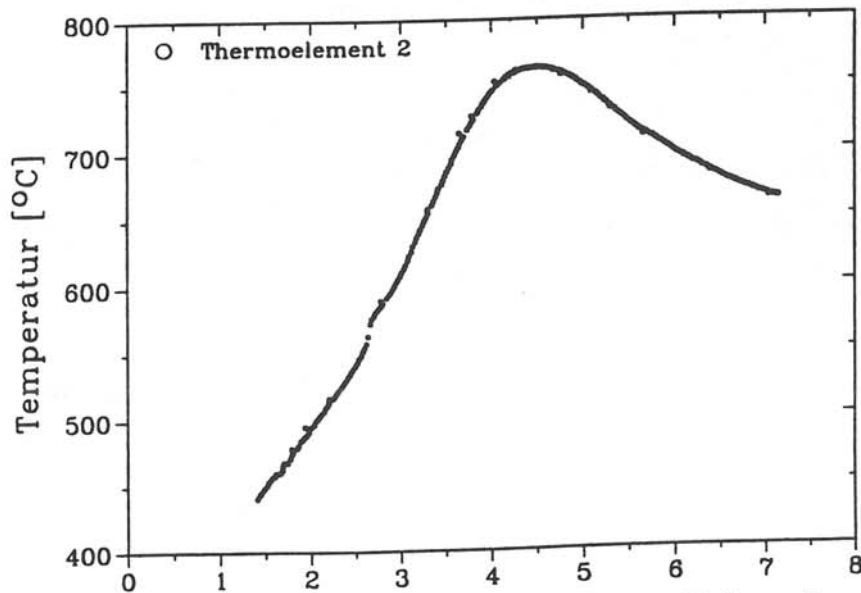
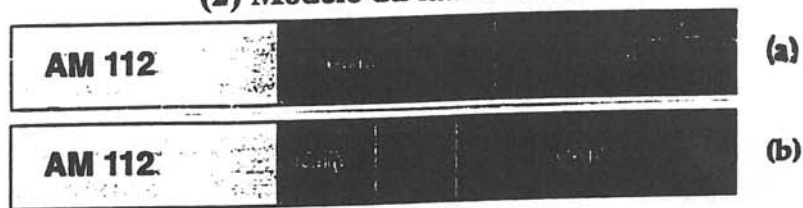


Figure 1.19 : Position des ampoules 112 dans le profil thermique du four "FM"

(a) avant homogénéisation

(b) après homogénéisation

Au cours des deux heures d'homogénéisation, d'une part, la zone solvant a dissous en partie le germe, d'autre part, le disque de tellure sous le germe a fondu et a fait varier l'équilibre thermodynamique "composition-température".

Nous pouvons donc représenter schématiquement ce qui s'est passé lors de l'expérimentation en microgravité (figure 1.20). Comme la zone de focalisation est environ 5 mm plus basse que prévue, ceci explique parfaitement que l'on retrouve une source de longueur l pratiquement identique après la croissance.

Ampoule 17/2 F1

Le cristal théoriquement plus long (104 heures de translation à une vitesse de 0,2 mm par heure) doit être de 20,8 mm au-dessus du germe d'environ 10 mm. C'est effectivement ce que l'on observe par rapport à l'ampoule 17/1 F1, mais l'ensemble germe-cristal ne mesure que 18 mm de long. Le germe a donc, comme précédemment, fondu, mais de manière incomplète puisque l'orientation [111] de ce dernier est conservée dans l'axe du cristal.

Le même processus semble donc s'être produit.

Pour ces deux expériences de vol, on a constaté, après expérimentation, que le disque de tellure situé dans la partie inférieure des ampoules n'était plus présent. Il a donc fondu et créé une dissolution supplémentaire du germe sur 1,6 mm. Il n'en reste donc que 0,7 mm quand on a commencé la croissance proprement dite. Le rôle de ce disque de tellure était de "souder" le germe sur sa partie basse avec la paroi de l'ampoule, afin d'améliorer la tenue mécanique de l'ensemble. Etant donnée sa position dans le profil thermique du four, il a fondu et le liquide a migré et créé d'importantes inclusions dans le cristal. Ce point sera confirmé par la microscopie dans le proche infrarouge.

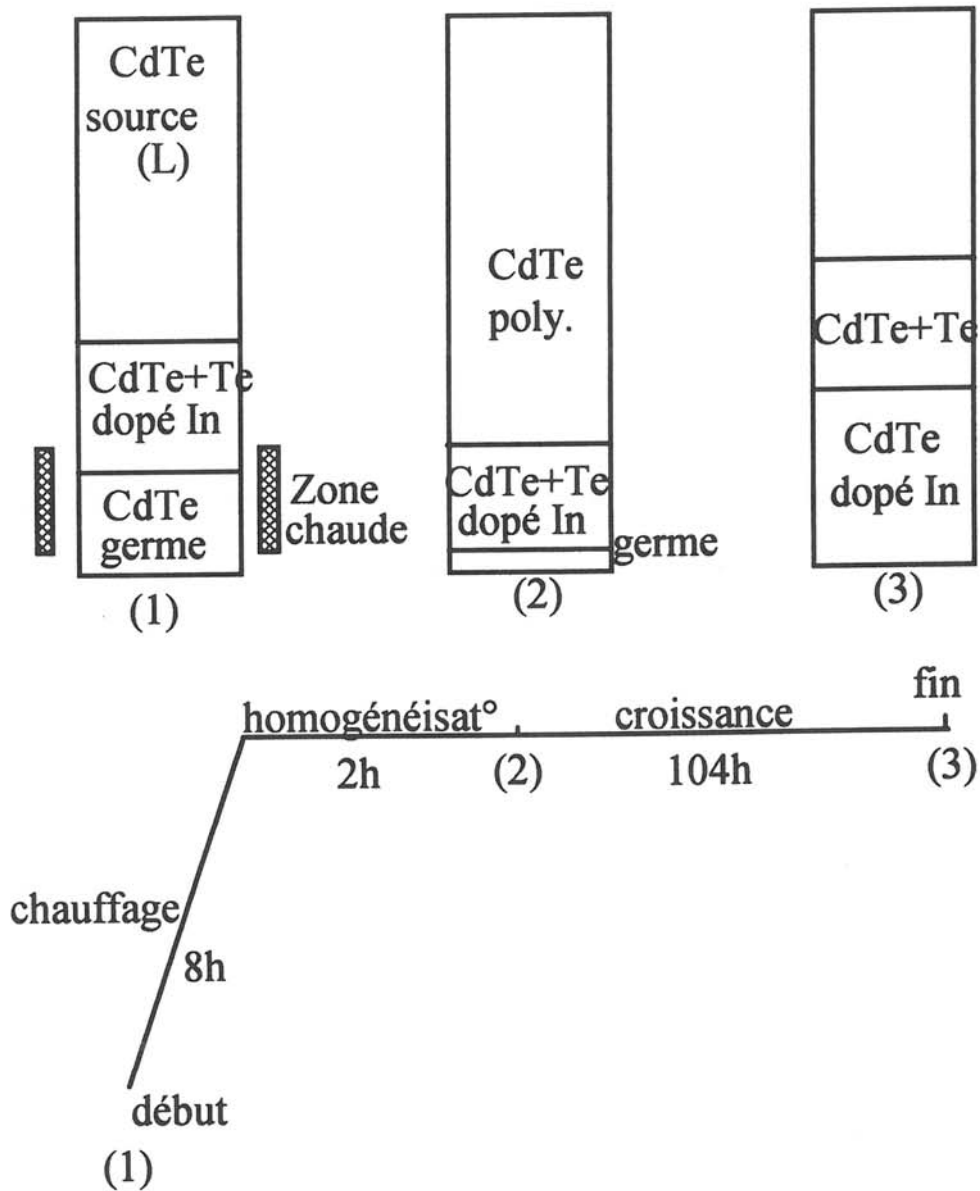


Figure 1.20 : Représentation schématique du déroulement des expériences en microgravité

III.2 -ANALYSES DES CRISTAUX OBTENUS

III.2.1 Microscopie infrarouge

Nous avons extrait des deux cristaux 17/1 F1 et 17/2 F1 une lamelle centrale, coupée suivant un plan (110), pour effectuer différentes analyses et, en particulier, pour mettre en évidence la forme de l'interface germe-cristal. Dans ce but, de la microscopie infrarouge a été réalisée à l'Institut de Cristallographie de Freiburg (respectivement figure 1.21 et 1.22). Elle met en évidence la présence d'inclusions de tellure, sous forme "d'aiguilles" dans le cristal. Elle n'a, par contre, pas permis de visualiser l'interface germe-cristal. En fait, cette présence d'inclusions s'explique par la solubilité rétrograde du tellure dans CdTe, pendant la phase de refroidissement. En effet, la température de fusion de la zone tellure d'environ 750 °C se situe encore sur la pente rétrograde du solidus dans le diagramme de phases de CdTe. Les inclusions créent une seconde phase à l'interface dans des expériences de croissance à partir d'une solution et ceci d'autant plus que les conditions de croissance sont instables. Une fois piégé dans CdTe, le tellure est encore sous l'influence d'un gradient thermique. Dans le four AMF, ce dernier est important (environ 100 °C/cm) et entraîne l'observation des traces de migration du solvant à travers le cristal déjà solidifié (figures 1.23 et 1.24). Ce phénomène a déjà été observé par Pfann (42) et une équipe de Freiburg (43). Ces inclusions pourraient être dissoutes en effectuant des recuits à des températures supérieures à 450 °C et sous pression de cadmium. Ce mouvement est continu dans un domaine de température qui s'étend de 750°C (température de croissance) à 450°C (température de solidification du tellure liquide). L'existence de ce gradient thermique axial important est tout à fait défavorable à l'obtention, dans le cas de CdTe, d'un matériau parfaitement homogène. Nous avons caractérisé électriquement les cristaux obtenus lors du vol, afin de connaître la valeur et le type de conductivité, la concentration en porteurs et leur mobilité. Pour cela, nous avons effectué des mesures d'effet Hall à l'Université de Freiburg.

Lamelle I - Cristal 17/1 F1
CdTe:In
Microscopie IR

1 mm



Figure 1.21 : Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/1 F1

1 mm

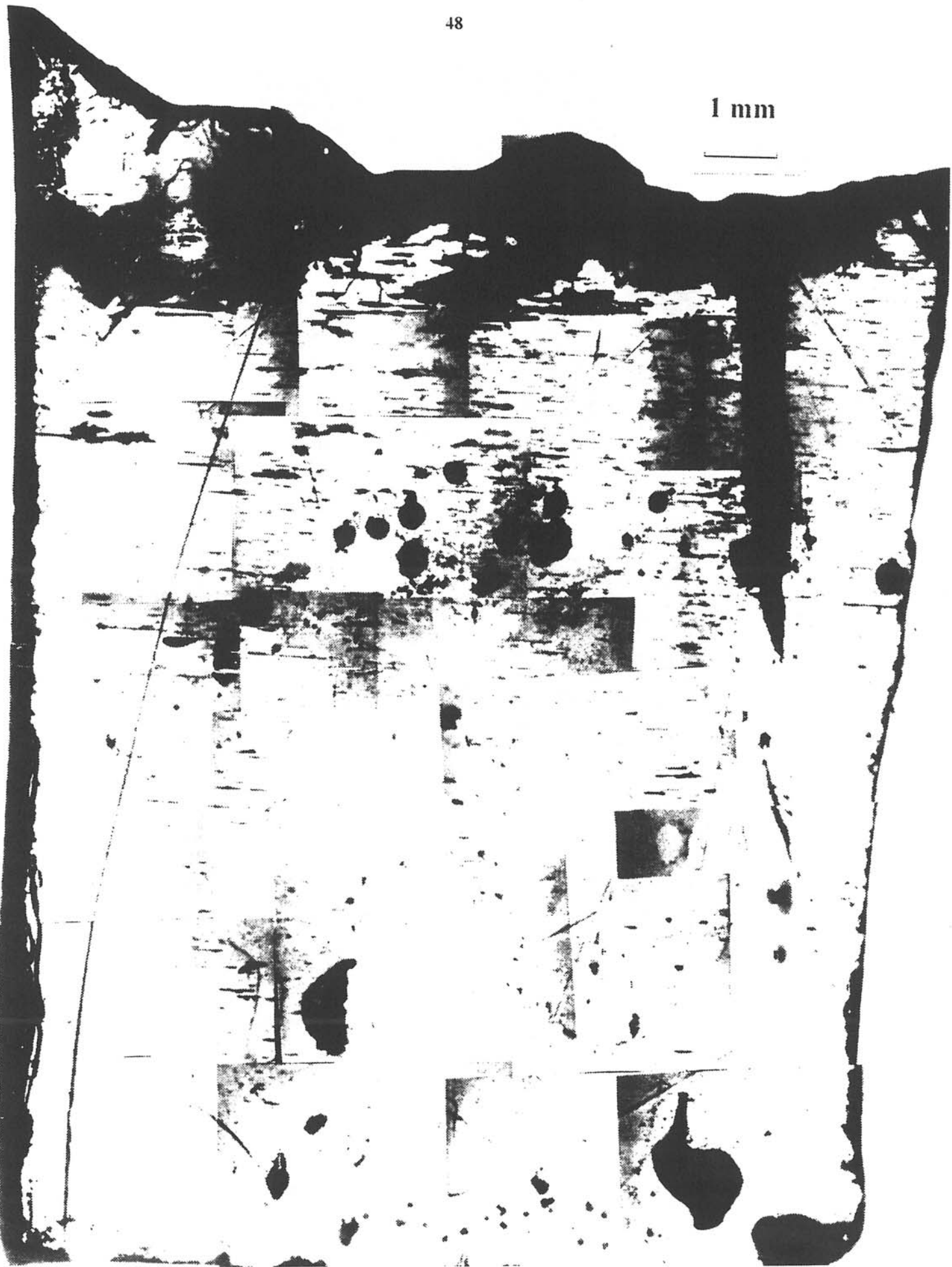


Figure 1.22 : Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/2 F1

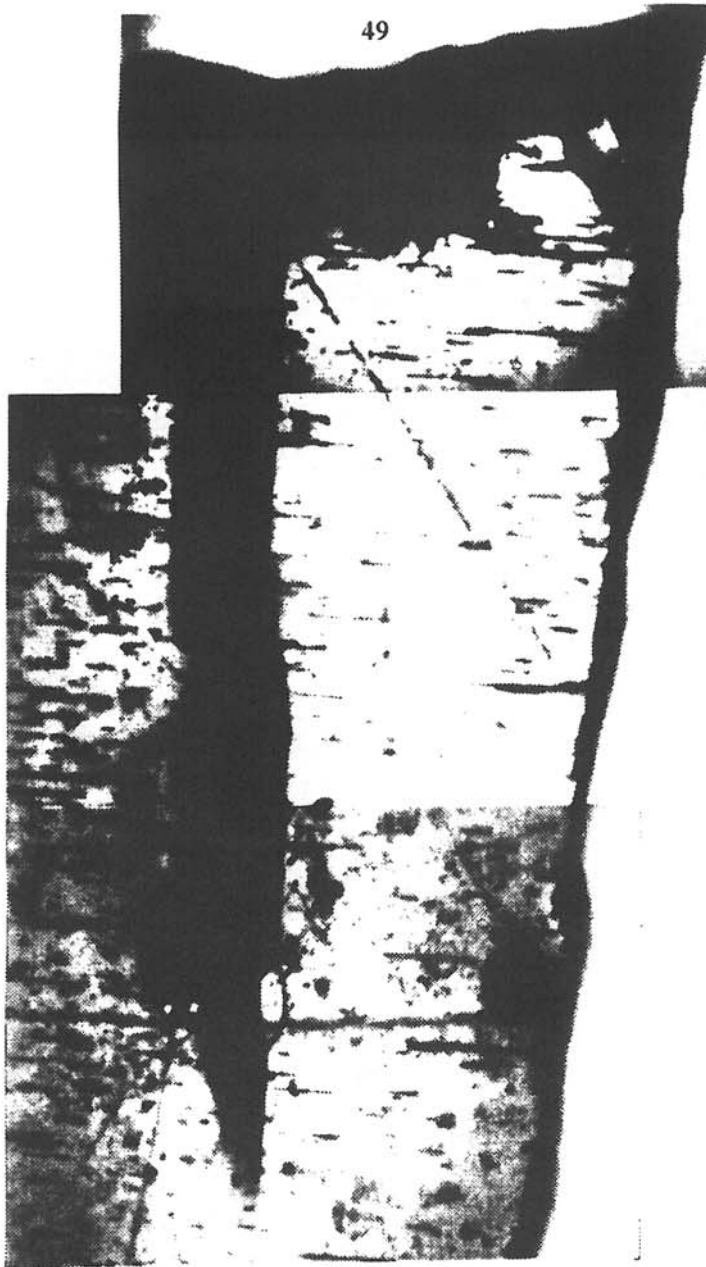


Figure 1.23 : Inclusion de Te migrant dans le cristal 17/2 F1

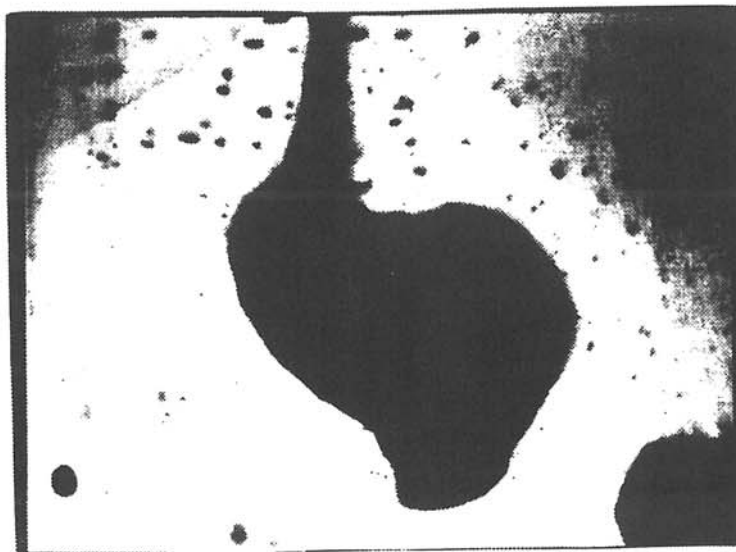


Figure 1.24 : Inclusion de Te migrant dans le cristal 17/2 F1

III.2.2 Mesures d'effet Hall

Les cristaux de CdTe non dopé, bruts de croissance, obtenus par T.H.M. sont de type p avec une conductivité contrôlée par les défauts accepteurs natifs.

Les cristaux présentent une résistivité de l'ordre de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ pour une concentration de porteurs comprise entre 10^{15} et 10^{17} par cm^3 et une mobilité variant entre 500 et $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'élément dopant indium permet normalement d'obtenir des cristaux de type n, présentant une résistivité plus élevée par rapport à celle de CdTe non dopé de type p, avec un nombre de porteurs plus faible (44). C'est pourquoi nous avons entrepris de déterminer les résistivités sur nos échantillons de CdTe:In.

Le principe de mesure est celui de la méthode de Van der Pauw (45). L'échantillon est placé dans un champ magnétique de 1 tesla. Les contacts ohmiques sur les cristaux de type n sont assurés par l'eutectique indium-gallium.

Le tableau 2 présente les résultats obtenus pour les deux cristaux 17/1 F1 et 17/2 F1.

échantillon	type	résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	concentration (cm^{-3})	mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
AMF 17/1 F1-II-H	n	22,4	$2,9 \cdot 10^{15}$	95,8
AMF 17/2 F1-II-H	n	18,2	$3,5 \cdot 10^{15}$	96,8

Tableau 2 : Paramètres électriques obtenus par effet Hall pour les cristaux de vol

La première remarque est que, pour les deux échantillons, les paramètres mesurés ont sensiblement la même valeur. Les matériaux sont bien de type n, mais la mobilité et la résistivité sont faibles. Le dopage à l'indium a donc été inefficace. De plus, on note une différence importante entre la quantité d'indium introduite (10^{18} atomes par cm^3 au départ) et celle détectée par effet Hall ($3 \cdot 10^{15}$).

D'après ces résultats, ces deux échantillons sont loin d'avoir les qualités électroniques requises. La faible concentration de porteurs, associée à une résistivité faible, montre qu'il y a de l'indium électriquement inactif. Avec un excès de tellure,

F.A.Selim et al. (46) ont remarqué que l'indium a une tendance à précipiter sous forme d' In_2Te_3 (dans les inclusions de tellure observées en microscopie infrarouge) et ce, d'autant plus, que la quantité d'indium est importante. De plus, de nombreux auteurs (47, 48) ont évoqué le complexe ($\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}, 2\text{In}^+$). Ces deux phénomènes vont dans le sens d'une diminution de la concentration d'atomes d'indium actifs en conduction. Comme nous avons pu le constater en microscopie infrarouge, les échantillons présentent un nombre important d'inclusions de tellure associées à des précipités d' In_2Te_3 .

Sur nos échantillons, nous avons étudié la mobilité en fonction de la température. On constate que cette mobilité, entre 77 K et 300 K, est pratiquement proportionnelle à la température (figure 1.25). Cette dépendance est très inhabituelle : dans le cas des semi-conducteurs, une pente négative est plutôt attendue. Ce phénomène n'a été présenté nulle part à notre connaissance. Il montre que ces échantillons extraits des expériences de vol sont décevants du point de vue de leurs propriétés électriques et ne peuvent être considérés comme des semi-conducteurs, et ceci à cause des inclusions. Ceci sera confirmé ultérieurement par des résultats complémentaires obtenus par d'autres méthodes d'analyse. Si les mesures électriques donnent des informations quantitatives donc très globales, la photoluminescence, plutôt qualitative, permet d'identifier les accepteurs et les donneurs présents dans le matériau, donc d'en déduire l'état de compensation.

III.2.3 Photoluminescence

Les "impuretés" présentes dans le cristal piègent les excitons libres (paires électron-trou créées par l'énergie lumineuse), avant leur recombinaison. Ces excitons, liés aux impuretés neutres ou ionisées, sont à l'origine des transitions radiatives très intenses et très étroites en énergie à basse température. Le couplage entre excitons et réseaux conduit à l'émission de phonons lors de l'annihilation de l'exciton piégé.

Ceci se traduit en photoluminescence par la présence de raies séparées par une énergie constante correspondant à l'énergie des phonons.

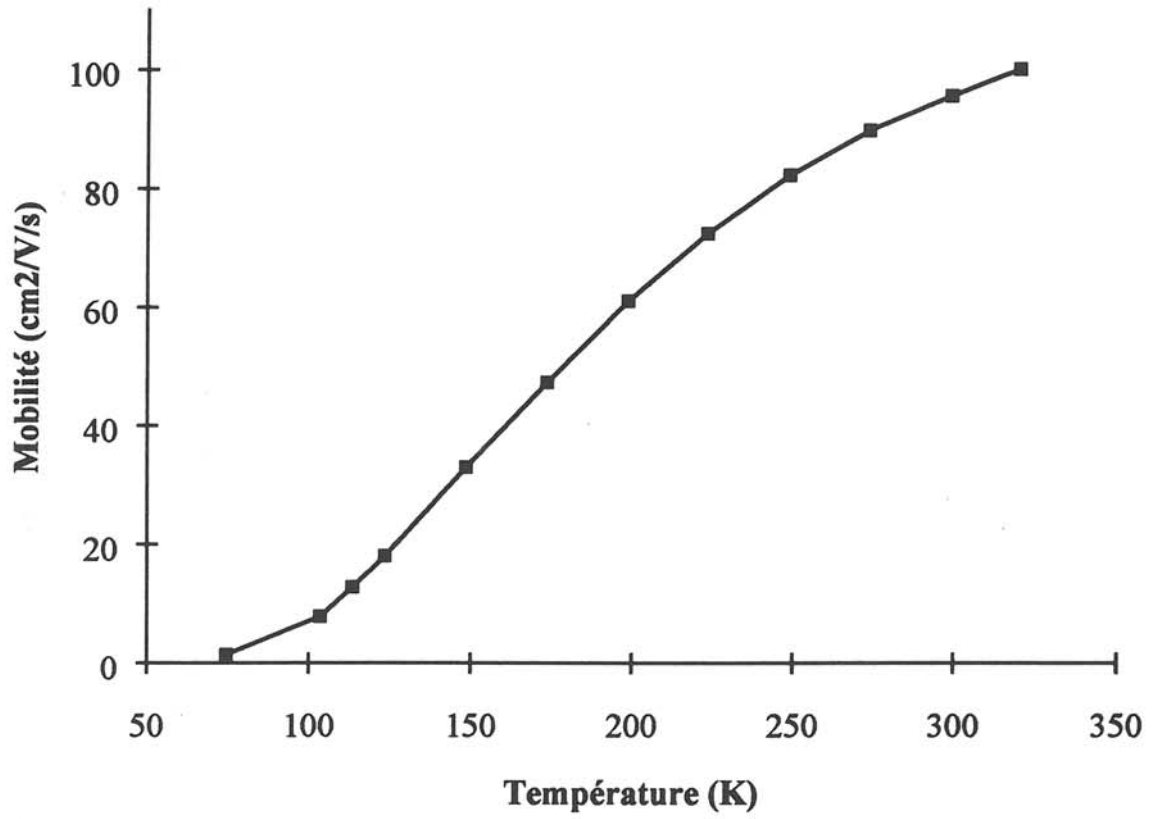


Figure 1.25 : Evolution de la mobilité en fonction de la température pour l'échantillon 17/2 F1-II-H

Pour les différents spectres réalisés, nous avons utilisé la longueur d'onde d'excitation à 488 nm d'un laser Argon continu, de puissance 15 mW. Les spectres des deux échantillons de vol (figures 1.26 et 1.27) montrent seulement une bande Donneur-Accepteur dans la bande interdite, située à $E_V + 1,437$ eV et de largeur à mi-hauteur 155 meV pour 17/1 F1, et à 1,466 eV et de largeur à mi-hauteur 123 meV pour 17/2 F1. Cette dernière obscurcit toute la région excitonique et masque ses répliques phonons. L'origine de cette bande a été largement étudiée (49, 50) et elle est généralement associée à des recombinaisons radiatives par des défauts. Cela indique que les cristaux sont fortement dopés. En effet, l'incorporation massive d'indium crée des tensions dans le réseau et produit un élargissement de la bande Donneur-Accepteur. Nous avons donc voulu connaître sa concentration afin de confirmer les résultats précédents, tout en espérant pouvoir préciser la position de l'interface germe-cristal, puisque le germe est non dopé alors que le cristal l'est.

III.2.4 Détermination de la concentration du dopant par S.I.M.S. (Secondary Ions Mass Spectroscopy)

Ces mesures ont été effectuées par M. Gauneau au C.N.E.T. (Centre National d'Etudes des Télécommunications) de Lannion et ont permis d'effectuer des profils de concentration en dopant, sur une découpe axiale des deux cristaux de vol, incluant le germe dans sa partie inférieure. Mais les résultats donnent des valeurs pratiquement constantes et comprises entre 3 et $4 \cdot 10^{19}$ atomes par cm^3 dans le cristal et dans la partie inférieure des échantillons considérée comme étant le germe (figures 1.28 et 1.29). Ces concentrations inattendues sont bien supérieures à la quantité d'indium initialement introduite dans la zone solvant. L'interface germe-cristal n'a donc pas pu être observée.

Cette mesure par S.I.M.S. confirme, d'une part, le fait que le germe ait pratiquement fondu au moment de la période d'homogénéisation et, d'autre part, les résultats obtenus par photoluminescence.

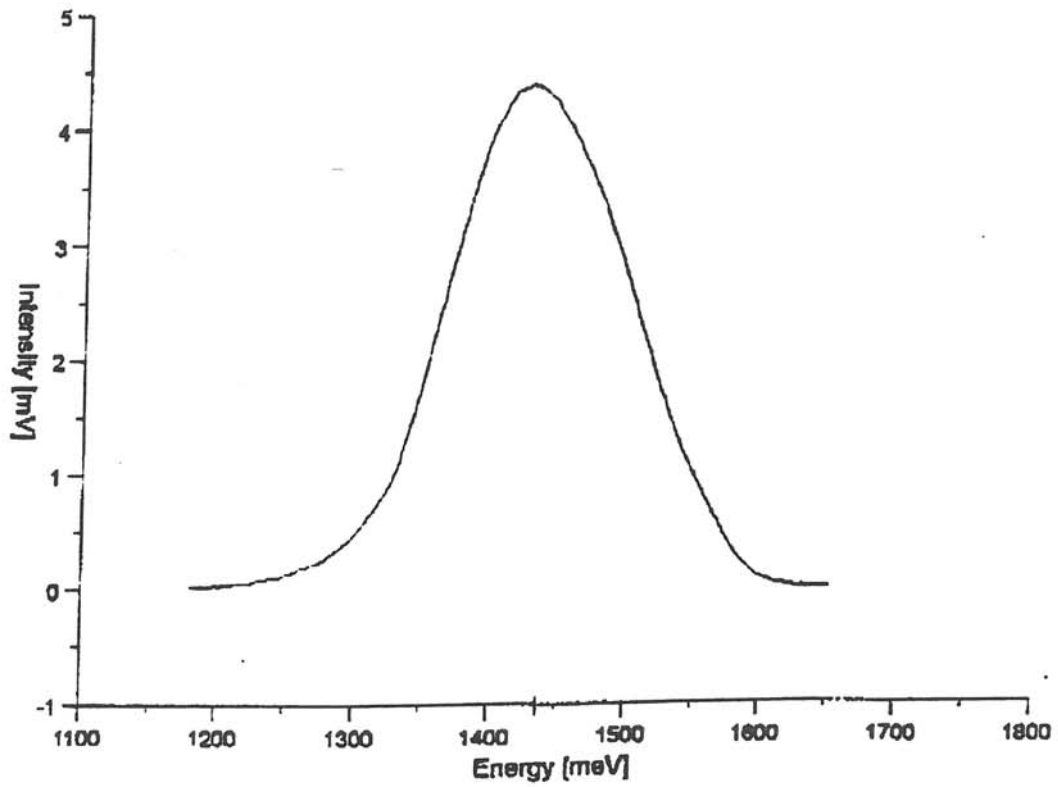


Figure 1.26 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/1 F1-II-H dopé In

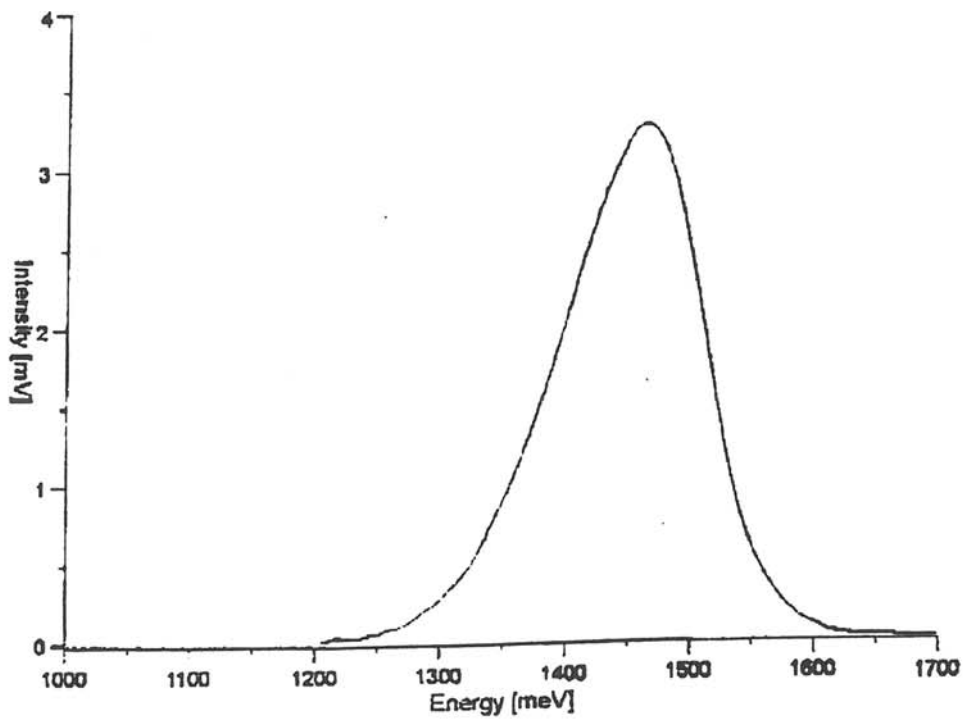


Figure 1.27 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/2 F1-II-H dopé In

Pour confirmer ces résultats, un dosage de nos échantillons par spectroscopie d'absorption atomique a été réalisé par E.Weigel, au Laboratoire des Matériaux et Cristaux de la Faculté de Physique de Karlsruhe (Allemagne). Le tableau suivant présente les concentrations théoriques d'indium ainsi que les valeurs obtenues expérimentalement sur différents échantillons des ampoules de vol.

échantillon	[In] théorique (at./cm ³)	[In] exp.(at./cm ³)
CdTe-germe (111)-Eurorad	# 0	< 3.10 ¹⁷
17/1 F1-Bas de la source	# 0	# 1,5.10 ¹⁸
17/1 F1-Zone tellure	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/1 F1-Cristal	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/2 F1-Bas de la source	# 0	# 1,5.10 ¹⁸
17/2 F1-Zone tellure	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/2 F1-Cristal	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹

Les valeurs présentées dans ce tableau sont en parfait accord avec les résultats obtenus par S.I.M.S., photoluminescence et effet Hall.

L'analyse des cristaux obtenus en microgravité est loin de répondre à notre attente. Tout d'abord, le profil thermique de vol, décalé par rapport à celui qui avait été observé au sol, et la surchauffe ont provoqué une fusion importante du germe, et une modification de la configuration des éléments intégrés dans l'ampoule. De plus, la non observation de la forme de l'interface germe-cristal et cristal-source nous interdit toute corrélation avec la simulation numérique.

Le gradient thermique observé dans l'A.M.F., trop important, n'est pas adapté au matériau CdTe et il provoque la formation d'inclusions de tellure.

Nous avons voulu comparer nos résultats avec ceux obtenus après analyse des expériences de référence effectuées à 1g dans le four de vol intégré chez Dornier (R.F.A.). Ces résultats font l'objet du chapitre suivant.

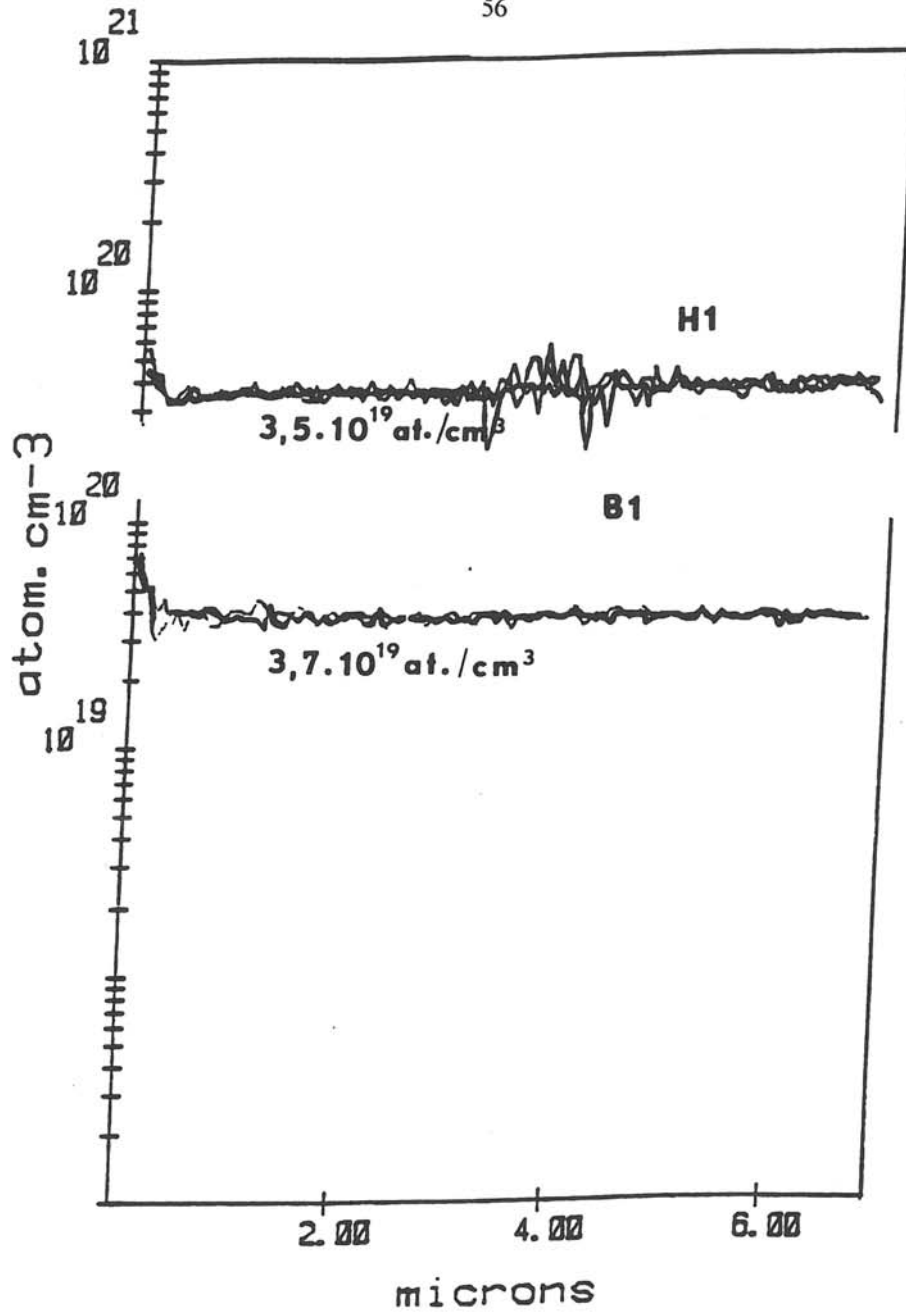


Figure 1.28 : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/1 F1

H1 : partie supérieure de la coupe axiale

B1 : partie inférieure de la coupe axiale

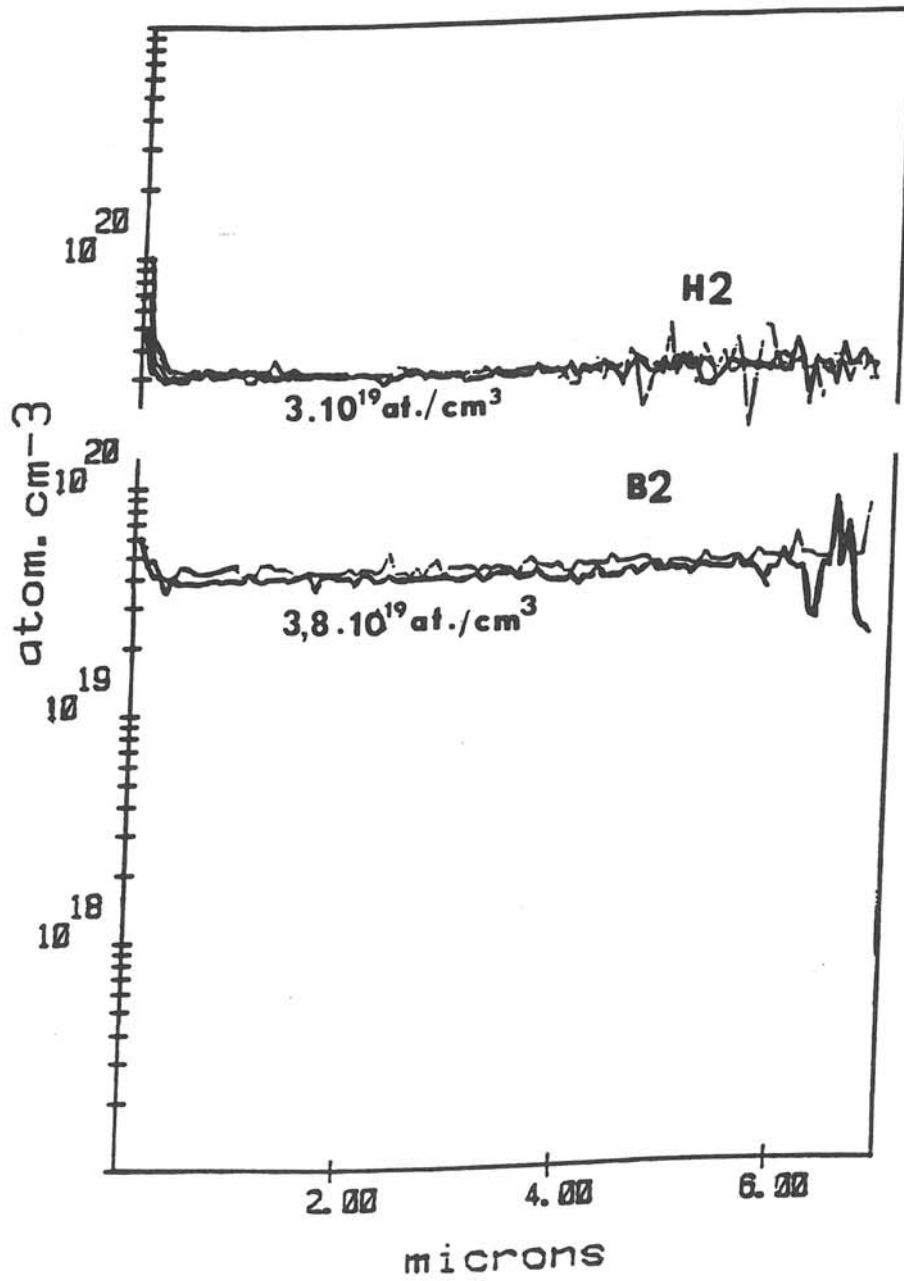


Figure 1.29 : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/2 F1

H2 : partie supérieure de la coupe axiale

B2 : partie inférieure de la coupe axiale

CHAPITRE IV

REALISATION ET ANALYSES DES EXPERIENCES DE
REFERENCE "SOL"

IV.1 - REALISATION DES EXPERIENCES DE REFERENCE "SOL"

Les deux ampoules de rechange 17/1 S1 et 17/2 S1, et comparables à celles de vol, ont été expérimentées dans le four "FM" intégré dans la société Dornier. Des tests de calibration avec le même miroir et la même lampe que le vol ont montré que le facteur de correction avait pratiquement doublé par rapport aux essais de calibration effectués dans le four "EM" avant la mission (tableau 3 et figure 1.30).

Ampoule 17/1 S1

Suite à une étude de calibration effectuée par la société DORNIER (note réf. TE2025-0022DO/31 du 10/2/94) sur le four "FM" à $g = 1$, une tension au niveau de la lampe de 30,4 V devait être appliquée pour obtenir 608 °C à notre point de référence. Au cours de cette première expérience au sol, une surchauffe de plus de 100 °C s'est produite pendant la période d'homogénéisation (figure 1.31). Afin de se rapprocher le plus possible de notre température de référence, nous avons dû faire descendre la pression dans la chambre du four. Cela a eu pour conséquence, lors de la phase de régulation, de faire varier brutalement la température pour atteindre 608 °C. Nous avons observé des variations de 16 °C/mn. Cela n'a pu être sans conséquence sur le processus de croissance. En fait, nous avons constaté que pour avoir cette température de référence, il fallait une tension de 22,7 V au lieu de 30,4 V. Le reste du processus pour cette première expérience à 1g s'est déroulé de façon nominale.

Ampoule 17/2 S1

Après avoir pris en compte ces nouvelles données, nous avons choisi, pour la deuxième expérience de référence, une position de départ plus basse de 5 mm (soit 25,6 mm) afin de limiter la fusion du germe. De plus, nous avons programmé 593 °C comme température de référence et imposé une tension de la lampe de 22,9 V.

	Tension de la lampe	Puissance de la lampe	TSamp1	
EM avant la mission	17,69 V	105 W	800°C	paramètres de vol
FM après la mission	25 V	182 W	622°C	
	34,5 V	296 W	768 °C	tension maximale de la lampe

**Tableau 3 : Résultats des tests de calibration à 800 °C avec la lampe n°2 en position focus (facteur de correction résultant > 1,95)
(note DORNIER réf. TE 2025-0022 DO/31)**

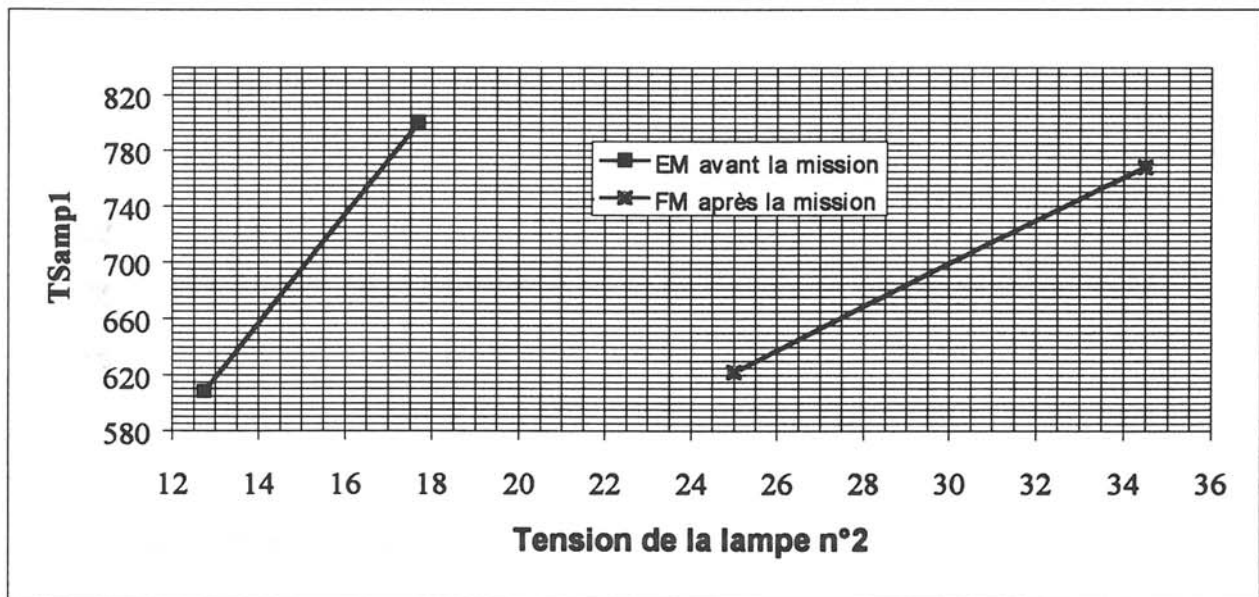


Figure 1.30 : Evolution de la température TSamp1 en fonction de la tension de la lampe n°2 en position focus avant et après la mission

Pour une même vitesse de translation que pour la 17/1 S1 (soit 0,14 mm par heure), nous avons pu prolonger la période d'homogénéisation d'une heure et celle de translation de 48 heures.

Contrairement à la première expérience de référence, nous n'avons pas observé de surchauffe (figure 1.32) puisque $T_{\text{Samp1}} = 561 \text{ }^{\circ}\text{C}$ avant que ne commence la phase de régulation. Au début de cette dernière, la température subit une montée de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en 30 minutes, soit $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ par minute.

Les phases suivantes se sont déroulées comme prévu. A priori il ne devrait pas y avoir eu de fusion importante du germe parce que nous avons fait varier deux paramètres : la position de l'ampoule dans le four et la température de référence.

Pour les deux ampoules, nous avons suivi la même procédure, après expérimentation, que celles de vol afin de récupérer les lingots (figures 1.33 et 1.34).

IV.2 - COMPORTEMENT DES SUBSTRATS

Ampoule 17/1 S1

L'ensemble germe-cristal qui aurait dû avoir une longueur de 24,8 mm (pour un germe orienté [111] de 10,2 mm) ne mesure en réalité que 13,5 mm. Comme précédemment, nous avons eu une fusion presque totale du germe.

Le disque de tellure, situé sous le germe, est présent. Cela est confirmé par les observations en microscopie infrarouge qui montrent un nombre moins important d'inclusions de tellure par rapport aux expériences de vol.

Le déroulement de la croissance, que nous avons explicité au chapitre précédent, reste valable dans ce cas, puisque la longueur de la source est inchangée après le processus.

Parce que le disque de tellure est encore présent, il ne restait donc qu'environ 2 mm de germe avant la croissance proprement dite. L'observation de l'interface germe-

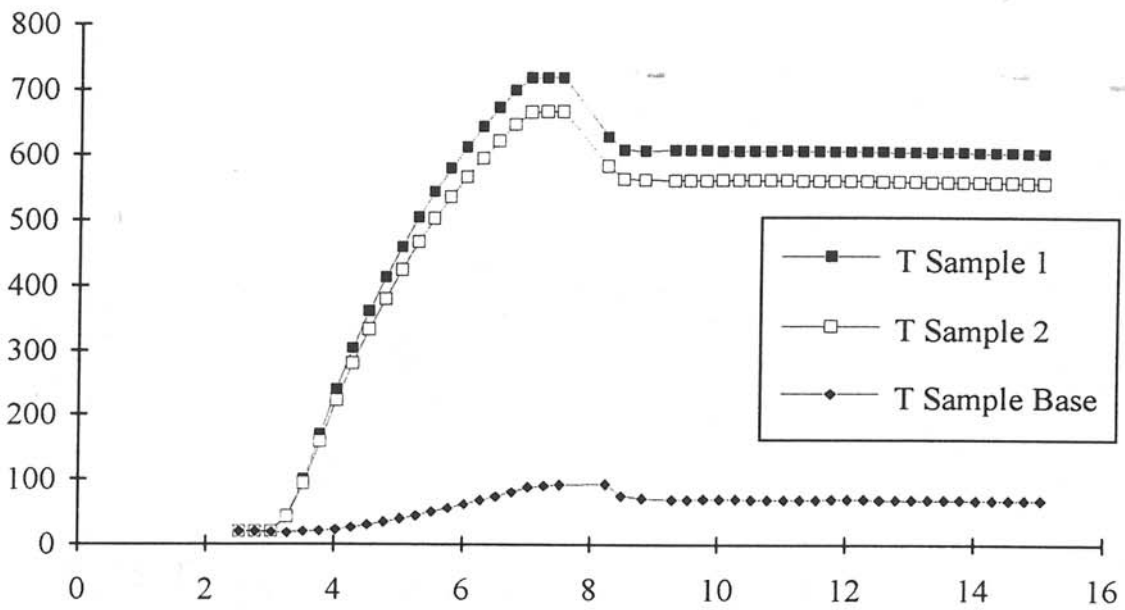


Figure 1.31 : Evolution des températures (°C) en fonction du temps de mission (h) dans le four "FM" lors de l'expérience "sol" 17/1 S1.

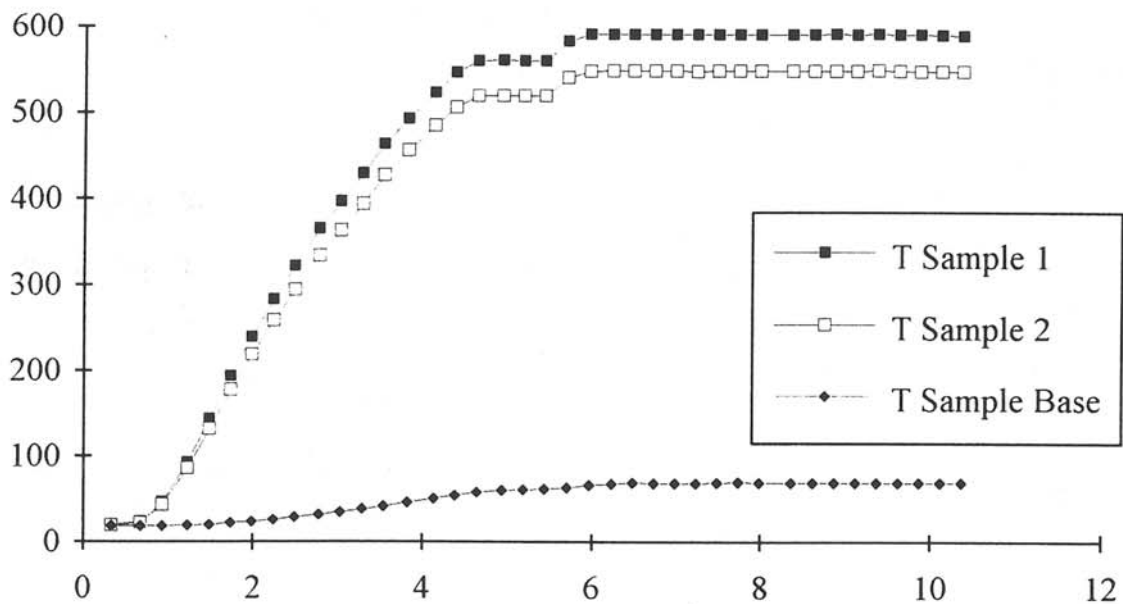


Figure 1.32 : Evolution des températures (°C) en fonction du temps de mission (h) dans le four "FM" lors de l'expérience "sol" 17/2 S1.

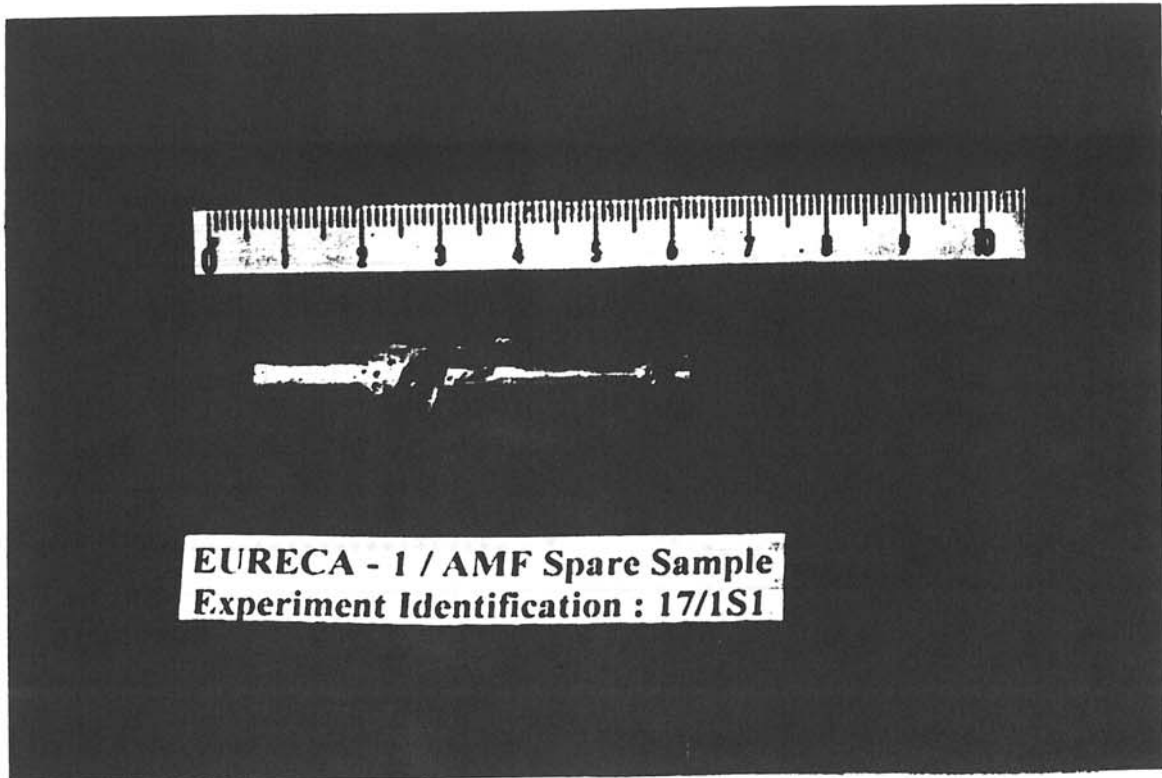


Figure 1.33 : Contenu de l'ampoule 17/1S1 après expérimentation au sol



Figure 1.34 : Contenu de l'ampoule 17/2S1 après expérimentation au sol

cristal s'avère donc, a priori, plus aisée dans ce cas. Nous verrons ce qu'il en ait en microscopie infrarouge dans le paragraphe suivant.

Ampoule 17/2 S1

Le cristal, théoriquement plus long (à cause de la position de départ de l'ampoule et du temps de croissance) doit être de 31,4 mm avec un germe d'environ 10 mm. Or cet ensemble ne mesure que 16,6 mm de long. Comme l'orientation [111] n'a pas été conservée, le germe a subi une dissolution totale lors de la période d'homogénéisation. L'orientation du cristal obtenu est [110] suivant l'axe de l'ampoule. Si l'on se réfère aux tests thermiques effectués dans le four de vol intégré chez Dornier après la mission (figure 1.18), on démontre qu'il y a bien eu dissolution du germe sur 17/1 F1, 17/2 F1 et 17/1 S1 (avec une position de départ de 20,6 mm). Mais ce profil n'explique pas ce que l'on observe pour 17/2 S1, à savoir une dissolution totale du germe puisque l'ampoule était à une position dans le four inférieure de 5 mm. Le germe aurait dû conserver une longueur de 5 mm. L'analyse des deux cristaux obtenus au sol, et en particulier l'observation de l'interface pour le premier, a alors été entreprise afin de comprendre le mécanisme de croissance et de confirmer les hypothèses faites précédemment sur le comportement des substrats.

IV.3 -ANALYSES DES CRISTAUX OBTENUS

IV.3.1 Microscopie infrarouge

Comme pour les deux expériences de vol, de la microscopie infrarouge a été réalisée sur une lamelle centrale, coupée suivant un plan (110) pour 17/1 S1 et suivant un plan (111) pour 17/2 S1.

Pour la lamelle tirée de l'expérience 17/1 S1 (figure 1.35), on observe une plus faible densité d'inclusions dans la partie supérieure de la lamelle.

65
Lamelle II - Cristal 17/1 S1
CdTe:In
Microscopie IR

1 mm

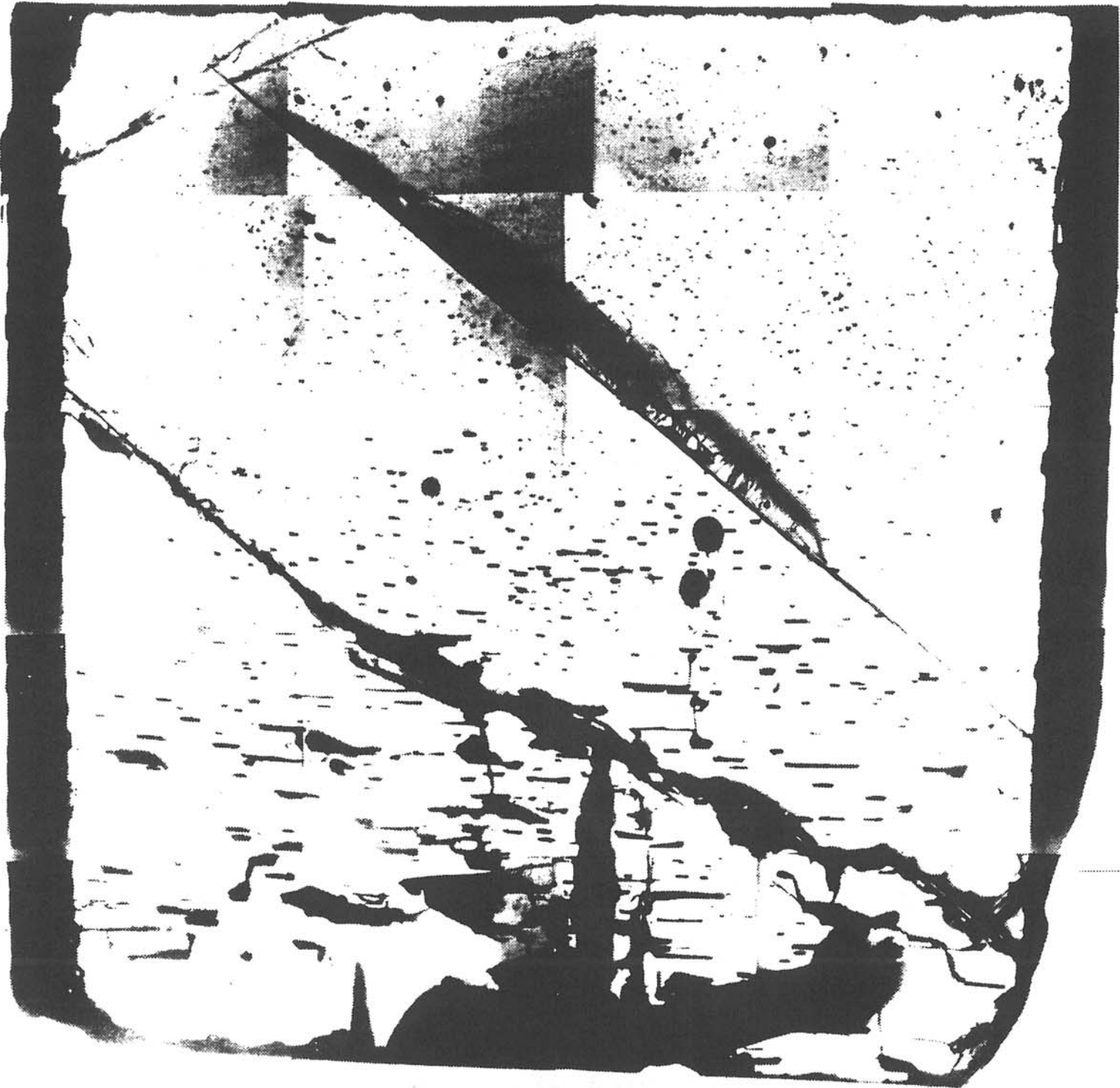


Figure 1.35 : Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/1 S1

De par leur taille et leur forme, elles permettent pratiquement de mettre en évidence l'interface germe-cristal. Malgré tout, la visualisation de l'interface n'est pas évidente. Par contre, on peut observer les traces de migration du solvant à travers le cristal déjà solidifié (figures 1.36 et 1.37), comme pour les deux cristaux obtenus en microgravité.

Des mesures de cathodoluminescence réalisées dans le département de Physique de l'Université de DURHAM, par le service de Ken Durose, mettent également en évidence une densité plus faible d'inclusions de tellure dans le cristal.

Dans l'échantillon de l'expérience 17/2 S1 (figure 1.38), des inclusions importantes de tellure sont observables sur les bords de la lamelle et confirment que le disque de tellure inférieur a fondu au cours du processus de croissance. Ces inclusions sont pratiquement inexistantes dans la partie centrale du cristal. L'interface germe-cristal ne peut être observée à cause de la fusion totale du germe pendant la période d'homogénéisation.

Comme pour les expériences de vol, nous avons effectué des mesures d'effet Hall et de photoluminescence.

IV.3.2 Mesures d'effet Hall

Le tableau 4 présente les résultats obtenus pour les deux cristaux de référence.

échantillon	type	résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	concentration (cm^{-3})	mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
AMF 17/1 S1-II-H	n	70,2	$9,9 \cdot 10^{14}$	89,9
AMF 17/2 S1-II-B	p	279,2	$2,92 \cdot 10^{14}$	76,7

Tableau 4 : Paramètres électriques obtenus par effet Hall pour les cristaux de référence

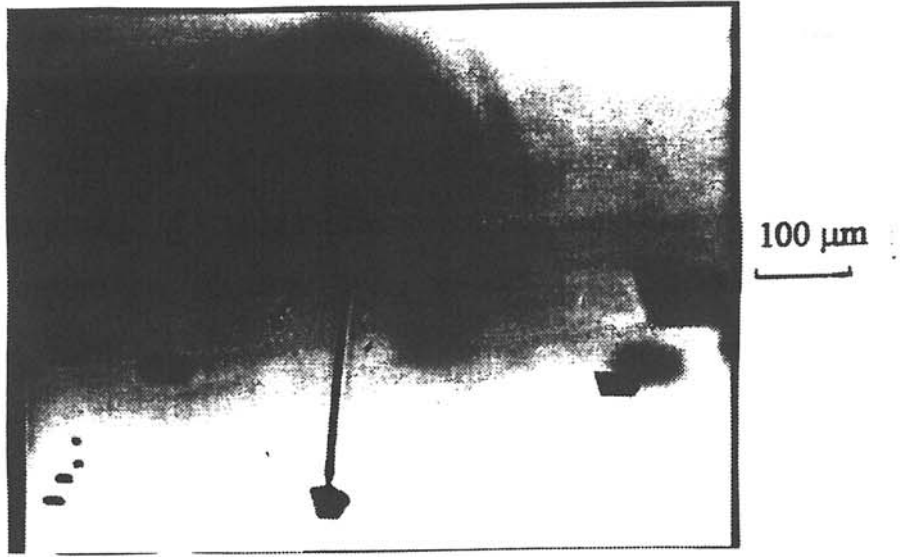


Figure 1.36 : Inclusion de tellure migrant dans le cristal 17/1 S1

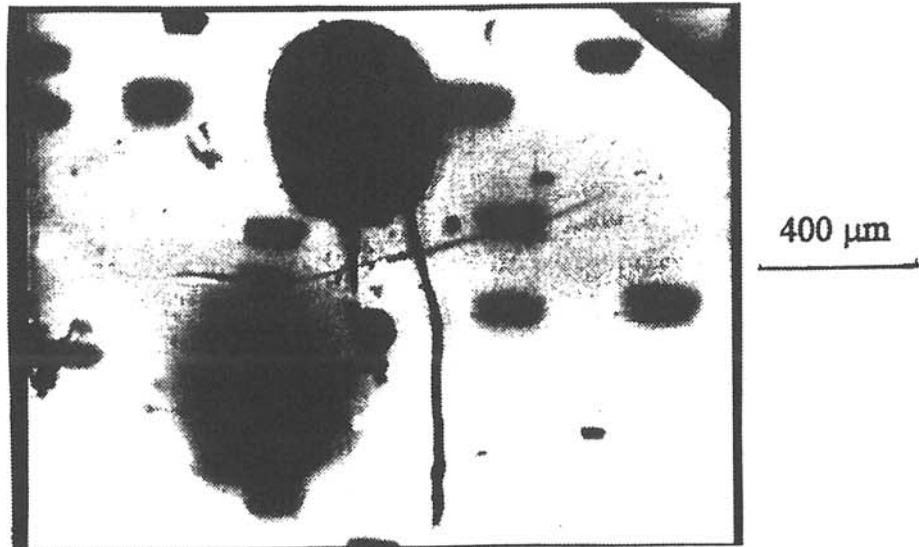


Figure 1.37 : Inclusion de tellure migrant dans le cristal 17/1 S1

Lamelle II - Cristal 17/2 S1
CdTe:In
Microscopie IR

1 mm



Figure 1.38 : Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/2 S1

La différence fondamentale entre ces deux échantillons est le type de conductivité. Elle est de type n pour l'échantillon 17/1 S1-II-H, qui provient donc du haut de la lamelle centrale sur laquelle a été réalisé le cliché de microscopie infrarouge. Par contre, elle est de type p pour l'échantillon 17/2 S1-II-B, qui est extrait de la partie inférieure de la lamelle observée en microscopie infrarouge. Le premier cristal de référence présente des propriétés électriques semblables aux deux cristaux de vol : même type de conductivité, mobilité et résistivité faibles. Il n'a pas non plus les qualités électroniques requises et contient de l'indium électriquement inactif, sous forme d' In_2Te_3 .

En ce qui concerne le deuxième échantillon de référence, de par sa résistivité et son type de conductivité, il est proche de CdTe non dopé mais avec une mobilité faible. Cette conductivité de type p pourrait être due à la présence de défauts accepteurs (tellure interstitiel) associés à des lacunes de cadmium. Cet échantillon contient moins d'indium que les échantillons précédents. Ceci est confirmé par photoluminescence et par S.I.M.S..

IV.3.3 Photoluminescence

Les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que pour les échantillons de vol et sont reportés sur les figures 1.39 et 1.40.

Le premier montre seulement une bande Donneur-Accepteur située à $E_V + 1,419$ eV. Ceci confirme la forte concentration en indium. Le spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/2 S1-II-B présente, en plus de la bande liée aux défauts, une bande plus étroite située aux environs de 1,55 eV. L'origine de cette bande a été attribuée à la recombinaison radiative entre des électrons dans la bande de conduction et des trous dans un état accepteur lié à des lacunes de cadmium (51). Le spectre, dans ce cas, est plus structuré et proche de celui obtenu avec du CdTe de bonne qualité cristalline (52).

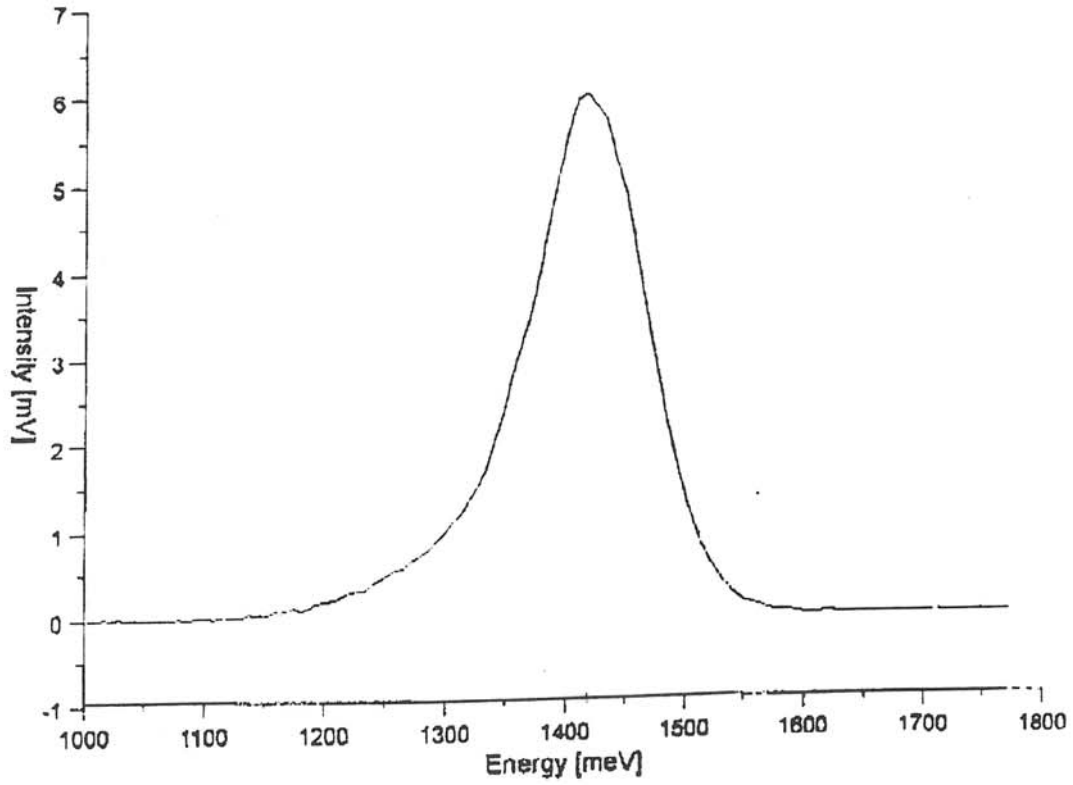


Figure 1.39 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/1 S1-II-H dopé In

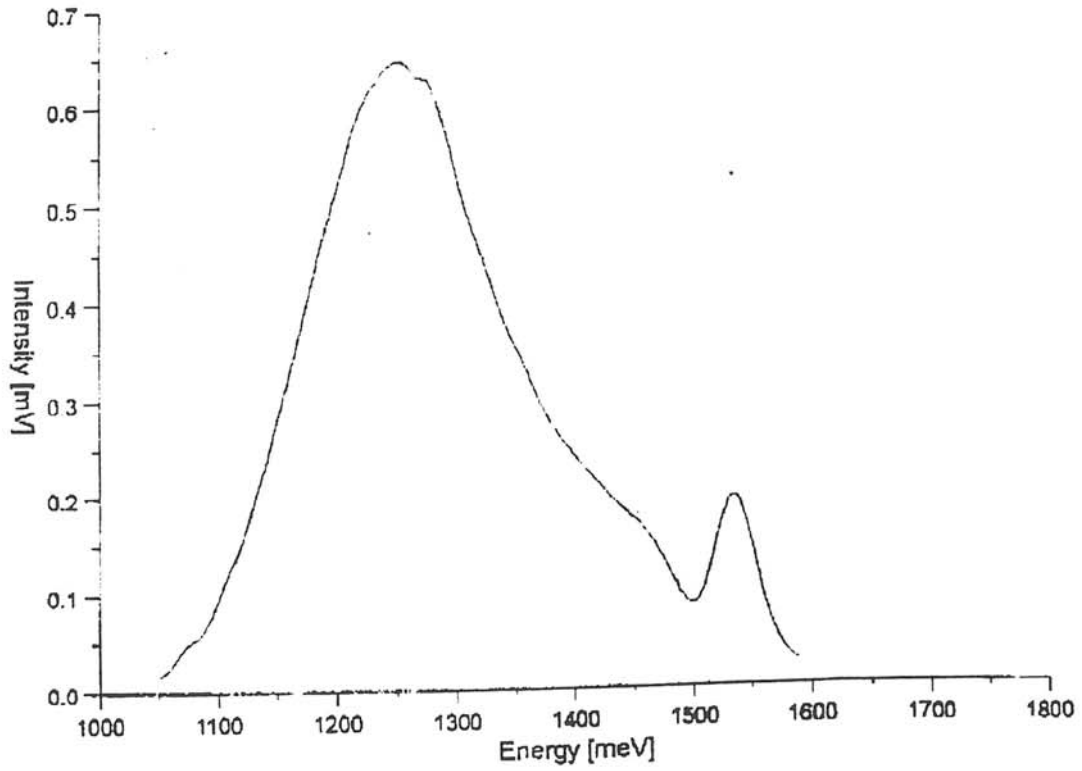


Figure 1.40 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/2 S1-II-B

Nous avons voulu confirmer ces résultats en dosant l'indium dans ces cristaux obtenus à 1g.

IV 3.4 Détermination de la concentration du dopant

Par S.I.M.S., des profils de concentration en dopant ont été effectués sur les échantillons préalablement étudiés en microscopie infrarouge.

Pour le premier, les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le cas des cristaux de vol. La concentration en indium est constante et comprise entre 3 et 4.10^{19} atomes par cm^3 , quel que soit l'endroit où l'on se situe dans le cristal (figure 1.41). Comme précédemment, l'interface germe-cristal n'a pu être décelée.

Dans le cas du deuxième échantillon (figure 1.42), que l'on soit dans la partie supérieure ou inférieure de la lamelle centrale étudiée en microscopie infrarouge, la concentration est uniforme et faible ($< 4.10^{15}$ atomes / cm^3). La chute brutale, observée sur les deux profils en surface, est due à un effet de surface. Cette quasi-absence d'indium dans cet échantillon confirme nos mesures d'effet Hall pour lesquelles il a été comparé à CdTe non dopé de type p. Comme le germe a fondu entièrement, le S.I.M.S. n'a pas permis de mettre en évidence l'interface de croissance.

En dosant l'indium par absorption atomique sur différents échantillons des ampoules de référence, nous obtenons des valeurs tout à fait en accord avec ce qui a été trouvé par les autres méthodes pour 17/1 S1, mais pas pour 17/2 S1.

Le tableau suivant résume ces résultats.

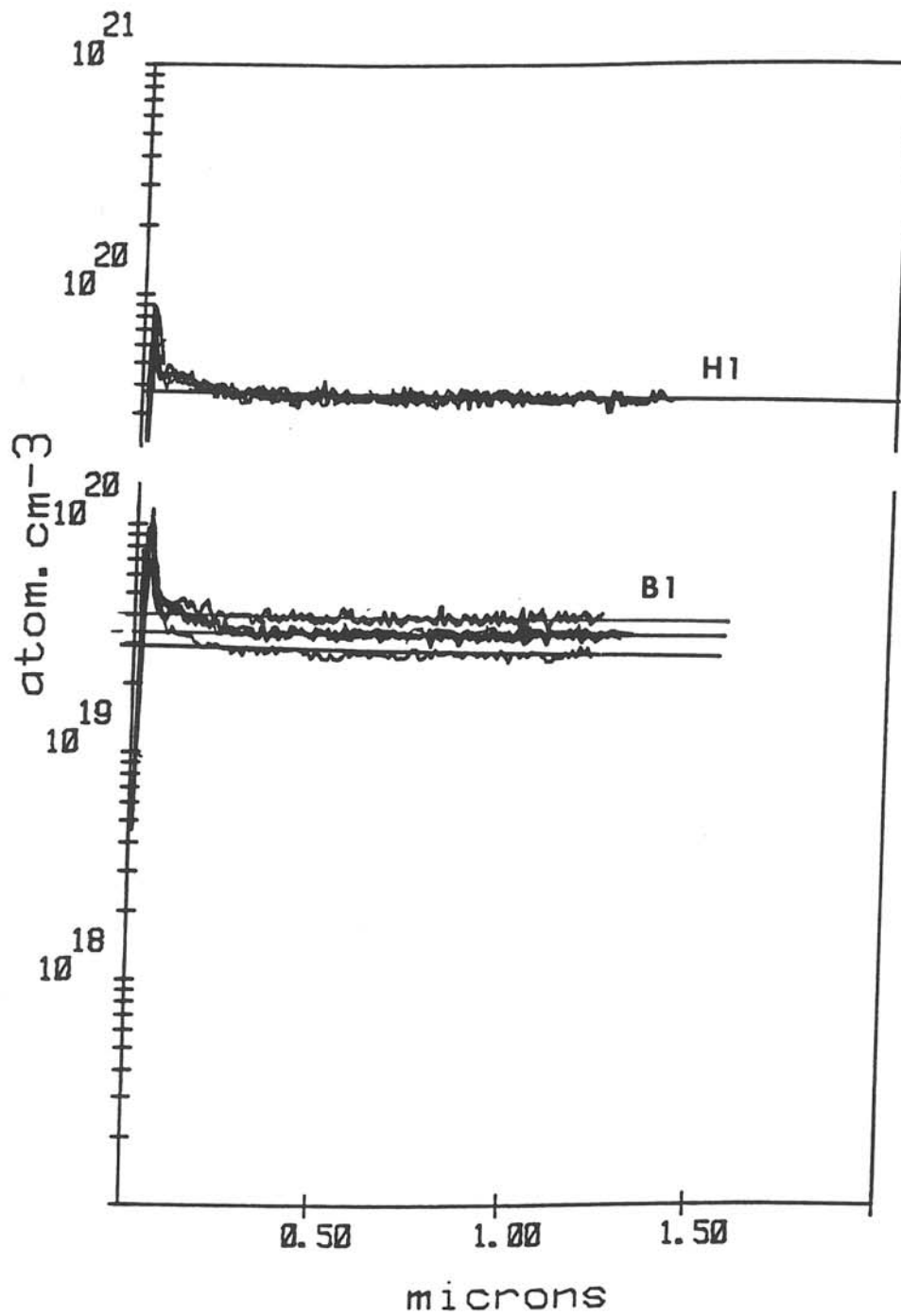


Figure 1.41 : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/1 S1

H1 : partie supérieure de la coupe axiale

B1 : partie inférieure de la coupe axiale

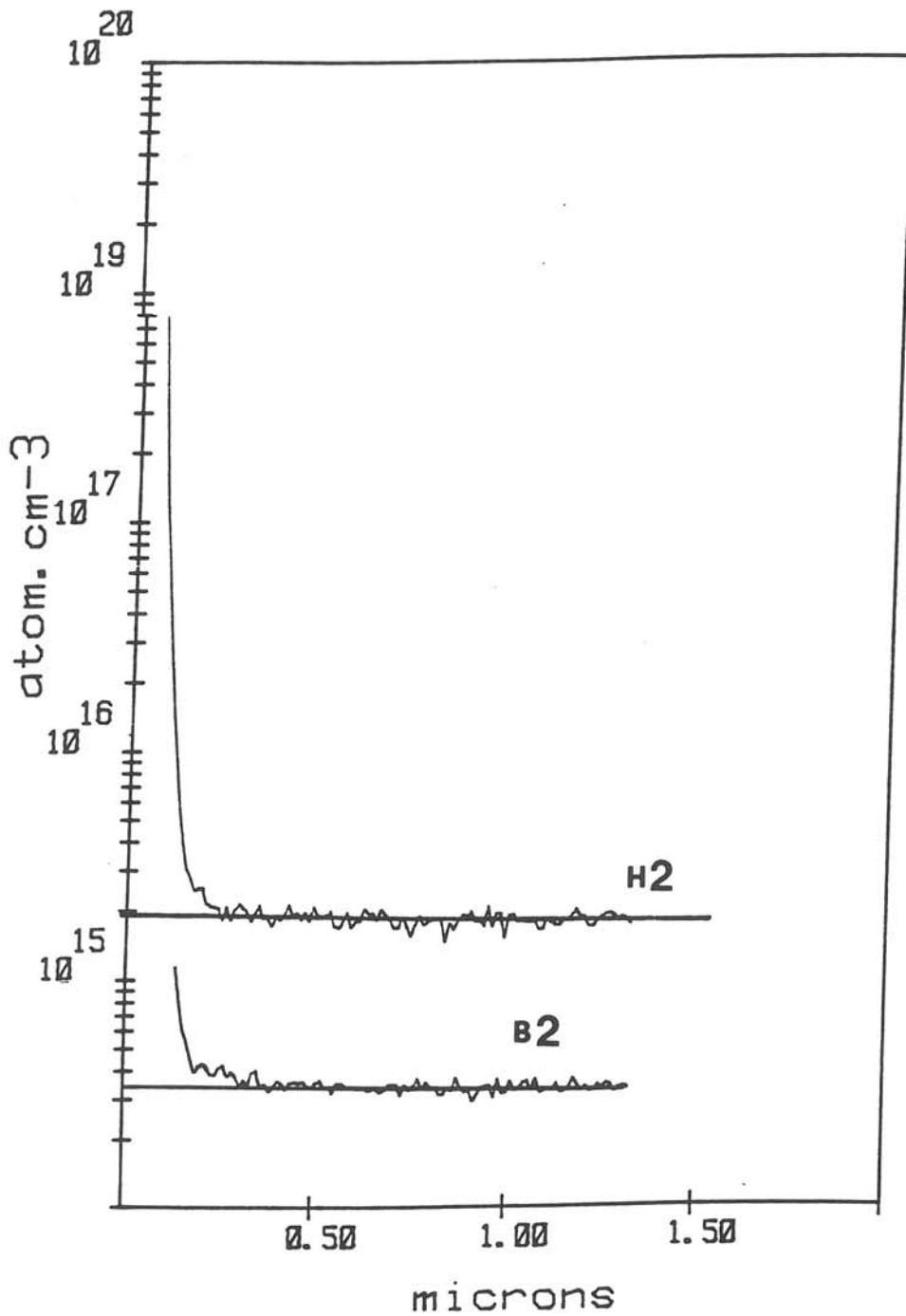


Figure 1.42 : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/2 S1

H2 : partie supérieure de la coupe axiale

B2 : partie inférieure de la coupe axiale

échantillon	[In] théorique (at./cm ³)	[In] exp. (at./cm ³)
17/1 S1-Bas de la source	# 0	1,5.10 ¹⁸
17/1 S1-Zone tellure	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/1 S1-Cristal	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/2 S1-Bas de la source	# 0	> 1,5.10 ¹⁸
17/2 S1-Zone tellure	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹
17/2 S1-Cristal	# 10 ¹⁸	1,5.10 ¹⁹

L'analyse des cristaux "référence" obtenus à $g = 1$ ne nous permet pas également de répondre aux objectifs scientifiques posés. La fusion plus ou moins totale du germe nous a interdit toute visualisation de la forme de l'interface germe-cristal. La même conclusion s'impose quant à l'adaptation du four A.M.F. à la croissance du matériau CdTe.

L'analyse des cristaux de vol, en parallèle avec ceux de référence "sol", ne nous a pas permis de conclure quant aux effets de la microgravité sur les mécanismes de croissance de CdTe, et ceci pour différentes raisons, mais nous signalerons ici les deux principales :

1) la différence au niveau mécanique entre le four "EM" (Engineering Model) et le four "FM" (Flight Model),

2) le profil de température de vol, décalé par rapport à celui "sol", a provoqué une surchauffe au niveau de l'échantillon avec une fusion presque complète du germe. Ceci est à l'origine de la non observation de la forme de l'interface de croissance quelle que soit l'expérience considérée.

Cette absence d'interface nous interdit toute corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques.

CHAPITRE V

MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSPORTS
THERMIQUE ET SOLUTAL LORS DE LA CROISSANCE
DE TYPE T.H.M.

V.1 - INTRODUCTION

La phase fluide composée de CdTe et de Te, qui permet la cristallisation de CdTe est assujettie à des mouvements spontanés ayant différentes origines, comme par exemple les gradients thermiques et solutaux associés au vecteur gravité. La convection dite thermosolutale engendrée par de tels gradients peut avoir des effets soit bénéfiques - accélération des processus de transferts par rapport à un phénomène purement diffusif - soit le plus fréquemment négatifs comme par exemple la déformation des fronts de cristallisation, la ségrégation ou encore les striations.

Le fluide CdTe - Te est caractérisé par un nombre de Prandtl faible (4.10^{-2}). Des études précédentes (53, 54) ont montré que des milieux caractérisés par de tels nombres de Prandtl étaient favorables au développement précoce d'instabilités, tout d'abord stationnaires, puis instationnaires périodiques, et enfin apériodiques. Les oscillations temporelles de la vitesse au sein de la phase fluide étant précisément à l'origine des striations, l'intérêt de la modélisation de tels phénomènes est justifié.

V.2 - PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX CONSIDERES

Dans le contexte de la modélisation, les matériaux dont il s'agit de définir les propriétés physiques sont d'une part le tellure de cadmium et le tellure, et d'autre part la silice constituant la paroi de l'ampoule de croissance.

Les paramètres physiques du mélange CdTe - Te correspondant au point de fusion de 750 °C utilisés dans la modélisation sont les suivants (55) :

Masse volumique :	$\rho = 5640 \text{ kg m}^{-3}$
Chaleur massique :	$C_p = 271,96 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Viscosité cinématique :	$\nu = 1,56.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Diffusivité solutale (CdTe dans Te):	$d_s = 5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Coefficient d'expansion thermique	$\alpha = 1,448.10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Coefficient d'expansion solutale	$ \beta = 0,056 \text{ x}_{\text{CdTe}}^{-1}$
Diffusivité thermique	$a = 3,91.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

La conductivité thermique λ est calculée selon les formes polynômiales suivantes (56, 57) :

$$\lambda(\text{CdTe}) = 5,337 - 2,263.10^{-3} T \text{ pour } 500 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$$

$$\lambda(\text{Te}) = -2,948 + 7,697.10^{-3} T - 1,783.10^{-5} T^2 + 6,242.10^{-8} T^3 - 4,184.10^{-11} T^4$$

où la température T est en Kelvin et la conductivité λ en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour le mélange CdTe - Te considéré, la pondération est faite de la façon suivante :

$$\lambda(\text{CdTe} - \text{Te}) = 0,245 \lambda(\text{CdTe}) + 0,755 \lambda(\text{Te})$$

puisque le composé est constitué de 24,5 % mol. de CdTe et de 75,5 % mol. de Te en moyenne (cf. figure 1.2).

Pour la paroi en silice, la conductivité est calculée selon la forme polynômiale suivante (56) :

$$\lambda(\text{silice}) = 1,25 + 1,05.10^{-3} T - 3,95.10^{-7} T^2 + 7,33.10^{-11} T^3 \text{ pour } 298 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$$

* Nous tenons à préciser que λ , dans les chapitres de modélisation (partie I et partie II), est équivalent à la conductivité thermique, et que λ dans le chapitre photoréfractif de la deuxième partie est équivalent à une longueur d'onde.

En considérant les températures de cristallisation et de dissolution respectivement égales à 748 °C et 758 °C (cf. figure 1.18), les ordres de grandeur des conductivités sont reportés dans le tableau suivant.

Phase considérée	Conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Solide CdTe	3
Fluide CdTe-Te	6
Paroi de silice	2

Les résultats présentés dans ce chapitre sont relatifs à deux types d'expérience : l'une étant réalisée en vol dans un environnement microgravitationnel (10⁻³ g) et l'autre au sol à g. Les profils thermiques sont représentés sur la figure 1.18.

Les températures de cristallisation et de dissolution considérées sont : $T_{\text{cris}} = 748$ °C et $T_{\text{dis}} = 758$ °C, et les concentrations aux interfaces de cristallisation et de dissolution sont $C_{\text{cris}} = 0,23$ et $C_{\text{dis}} = 0,26$ (données en pourcentage de CdTe, déterminées par le diagramme de phases du système Cd - Te, figure 1.2)

V.3 - MISE EN EQUATION DU PROBLEME

La modélisation des transports thermique et solutal au cours de la croissance de CdTe dans Te est faite sur un domaine cylindrique tridimensionnel schématisé par la figure 1.43.

Dans le cadre de l'adimensionnement des équations de conservation, les variables de référence suivantes ont été utilisées :

$$V_0 = \frac{a}{R}; \quad P_0 = \frac{V_0 \rho v}{R} \quad \text{où } R \text{ est la longueur de référence (rayon intérieur de l'ampoule);} \quad T_0 = T_{\text{cris}}; \quad C_0 = C_{\text{cris}}; \quad t_0 = \frac{R^2}{a}$$

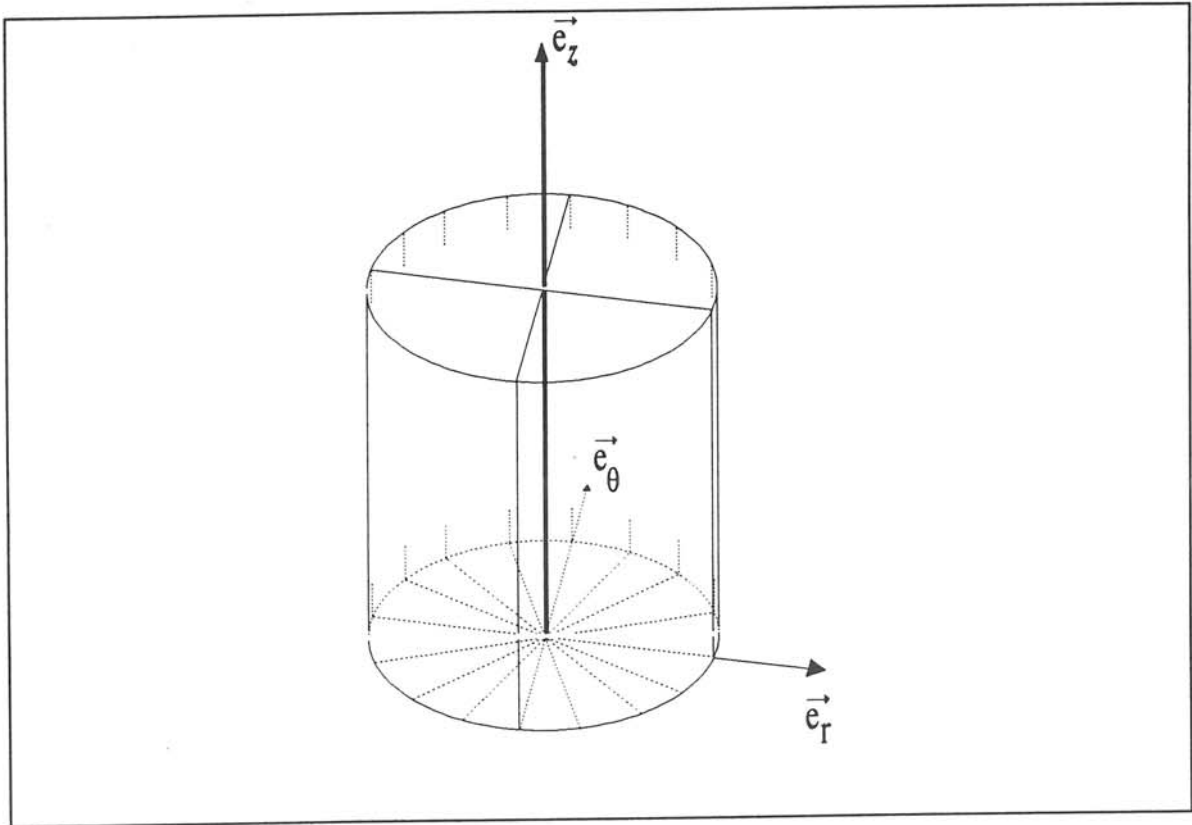


Figure 1.43 : Domaine de résolution schématisant l'ampoule de croissance

Les équations adimensionnées décrivant les phénomènes sont alors:

- l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (1)$$

- l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\text{Pr} \nabla P + \text{Pr} \Delta \mathbf{V} + \text{Ra}_t \text{Pr} T \mathbf{e}_z + \frac{\text{Ra}_s \text{Pr}}{\text{Le}} C \mathbf{e}_z \quad (2)$$

- l'équation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V} T) - T \nabla \cdot \mathbf{V} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (3)$$

- l'équation de conservation des espèces

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V} \cdot C) - C \nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{\text{Le}} \nabla \cdot (\nabla C) \quad (4)$$

pour l'écriture desquelles, l'hypothèse d'une variation linéaire de la densité en fonction de la température et de la concentration est considérée.

Dans ces équations, \mathbf{V} , P , T et C sont respectivement les variables définissant le vecteur vitesse, la pression, la température et la concentration.

Ont été également définis des nombres sans dimension : le nombre de Rayleigh thermique Ra_t , le nombre de Rayleigh solutal Ra_s , ainsi que les nombres de Prandtl Pr et de Lewis Le :

$$\text{Ra}_t = \frac{\alpha g R^3 \Delta T}{\nu a} \quad \text{Ra}_s = \frac{\beta g R^3 \Delta C}{\nu d_s} \quad \text{Le} = \frac{a}{d_s} \quad \text{Pr} = \frac{\nu}{a}$$

où : α est le coefficient d'expansion thermique

β est le coefficient d'expansion solutale

g est l'accélération de la pesanteur

R est une dimension caractéristique de la géométrie étudiée

ΔT est un écart caractéristique de température relatif au cas physique étudié

ΔC est un écart caractéristique de concentration relatif au cas physique étudié

ν est la viscosité cinématique du fluide

a est la diffusivité thermique du fluide

d_s est la diffusivité solutale

Nous disposons de trop peu de données sur les grandeurs solutales pour considérer celles-ci comme définitives. Par exemple, nous ne connaissons pas le signe du coefficient d'expansion solutale ($|\beta| = 0,056$) (55). Comme le nombre de Rayleigh solutal prend le signe du coefficient d'expansion solutale, il nous faudra tenir compte de ce changement de signe éventuel, qui influe sur la nature de l'écoulement (58). Deux cas distincts sont donc envisagés : soit le gradient de densité est augmenté dû à l'association des gradients de température et de concentration, soit celui-ci est diminué à cause des effets opposés des deux gradients. Dans le premier cas, les effets solutaux sont déstabilisants alors qu'ils sont stabilisants dans le second cas. Dans notre configuration, un nombre de Rayleigh solutal positif est stabilisant alors qu'un nombre de Rayleigh solutal négatif est déstabilisant. De plus, nous avons deux valeurs dans un rapport 10 pour la diffusivité solutale : $d_s = 5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ selon Rudolph (55) et $d_s = 5.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ selon Eyger (58).

Les nombres de Prandtl et de Lewis peuvent être obtenus en fonction des données précédentes, tandis que le calcul des nombres de Rayleigh nécessite la connaissance des gradients de concentration et de température. Le gradient solutal résulte des conditions expérimentales. On obtient un écart de concentration ΔC de 0,03 ($C_{\text{dis}} - C_{\text{cris}}$) et un écart de température ΔT de 20 ° entre la température maximale dans la zone fluide et la température de cristallisation (figure 1.44).

Ces deux valeurs permettent de déterminer les nombres de Rayleigh thermique et solutal.

- Prandtl : $Pr = \frac{\nu}{a} = 0,04$, valeur caractéristique des matériaux semi-conducteurs liquides,

- Lewis : $Le = \frac{a}{d_s}$, tel que $80 < Le < 800$, valeurs élevées dues au faible coefficient de diffusion du matériau CdTe dans Te,

- Rayleigh thermique : $Ra_t \approx 20000$

- Rayleigh solutal : $\frac{Ra_s}{Le} \approx 12000$.

On note que le nombre de Rayleigh solutal est du même ordre de grandeur que le nombre de Rayleigh thermique, ce qui justifie sa prise en compte dans notre étude. Ceci est en parfait accord avec les travaux de Rudolph (55).

V.4 - METHODOLOGIE NUMERIQUE - CONDITIONS AUX LIMITES

Pour notre étude de modélisation, les conditions aux limites sont représentées sur la figure 1.45

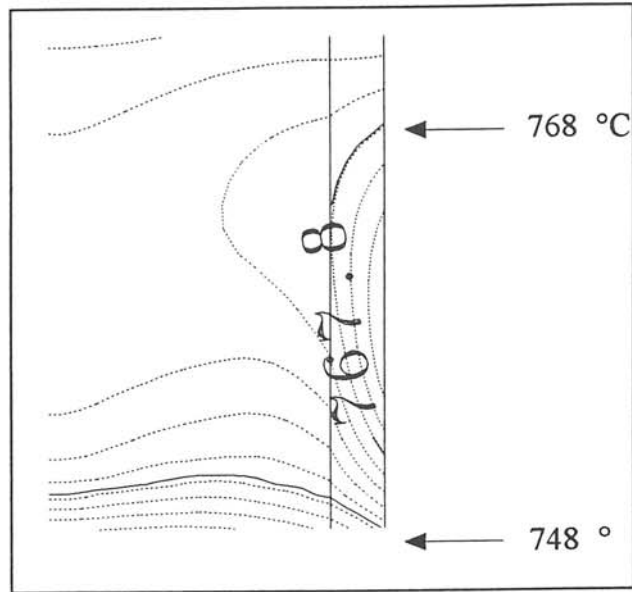


Figure 1.44 : Isothermes représentant les températures extrêmes dans la zone fluide

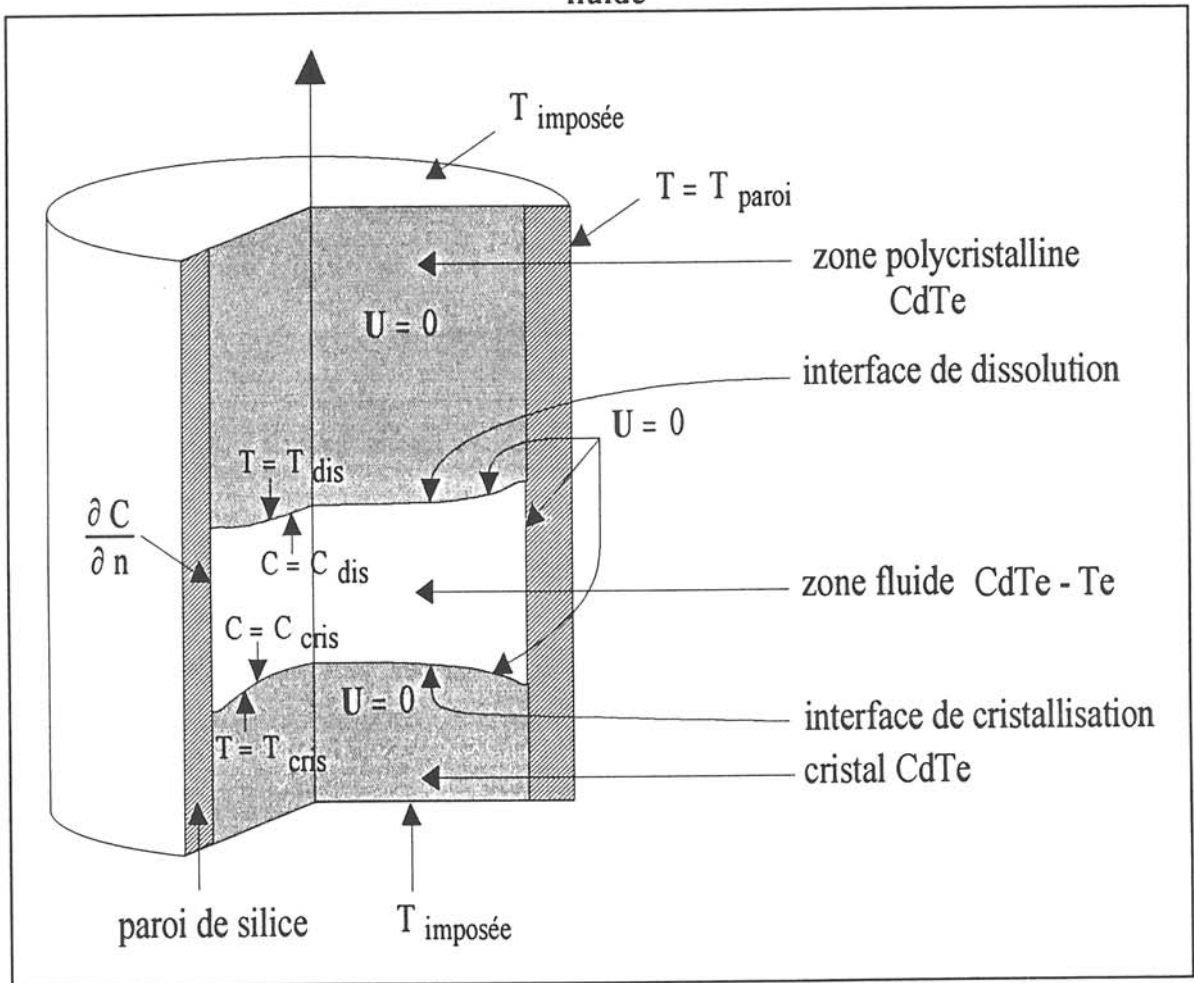


Figure 1.45 : Conditions aux limites pour la modélisation de la croissance T.H.M.

La méthode numérique est de type volumes finis (maillage cylindrique décalé en vitesse par rapport aux variables scalaires) sur variables primitives (vitesse, pression, température et concentration). Le schéma de discrétisation (de type double-amont pour les termes convectifs dans les équations de température et de concentration et de type simple amont pour les termes d'inertie des équations de conservation de la quantité de mouvement) nous permet de diminuer considérablement la dispersion numérique. L'algorithme de résolution est de type SIMPLER.

V.5 - CONVECTION THERMOSOLUTALE

V.5.1 Etude préliminaire sur la phase fluide

Dans une phase préliminaire, nous nous sommes consacrés à l'étude des mouvements convectifs thermosolutaux en ne considérant que la partie fluide de l'ampoule. Dans une telle configuration, les interfaces sont considérées comme étant rigides et planes. Les conditions aux limites, dans ce cas, sont définies sur la figure 1.46.

Nous avons utilisé un nombre de Rayleigh solutal négatif, donc déstabilisant, pour qu'une convection solutale puisse se développer (58) et une seule valeur du nombre de Lewis de 80. Cette valeur nécessite déjà des temps de calcul importants.

L'évolution temporelle des vitesses (figure 1.47) met en évidence trois phases distinctes.

L'écoulement est d'abord axisymétrique, périodique et similaire à celui obtenu par J. Boucherie (58), et ceci pour un Rayleigh solutal de -22000, un Rayleigh thermique de 5400 et un Lewis de 50. Pour nos conditions, la période est de l'ordre de 7 secondes alors que, pour J. Boucherie, elle est de l'ordre de 6 secondes.

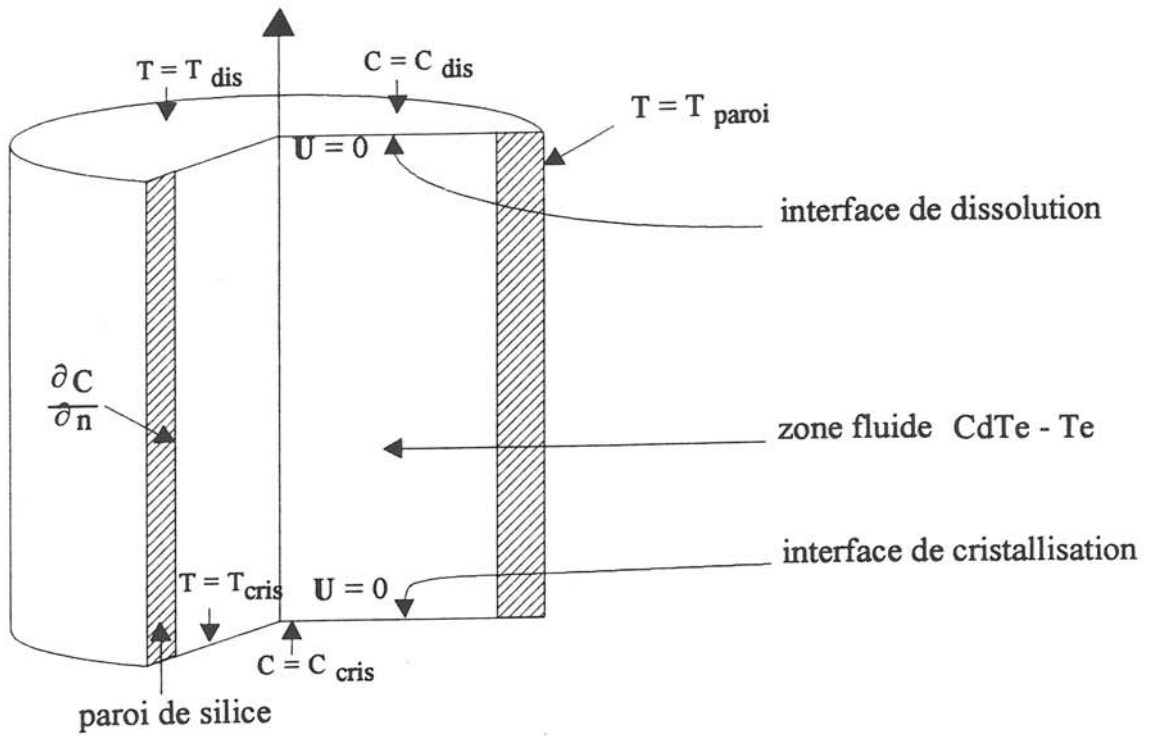


Figure 1.46 : Conditions aux limites dans le cas de l'étude préliminaire de la zone fluide

Vitesses maximales (Zone fluide - $Le=80$) au sol

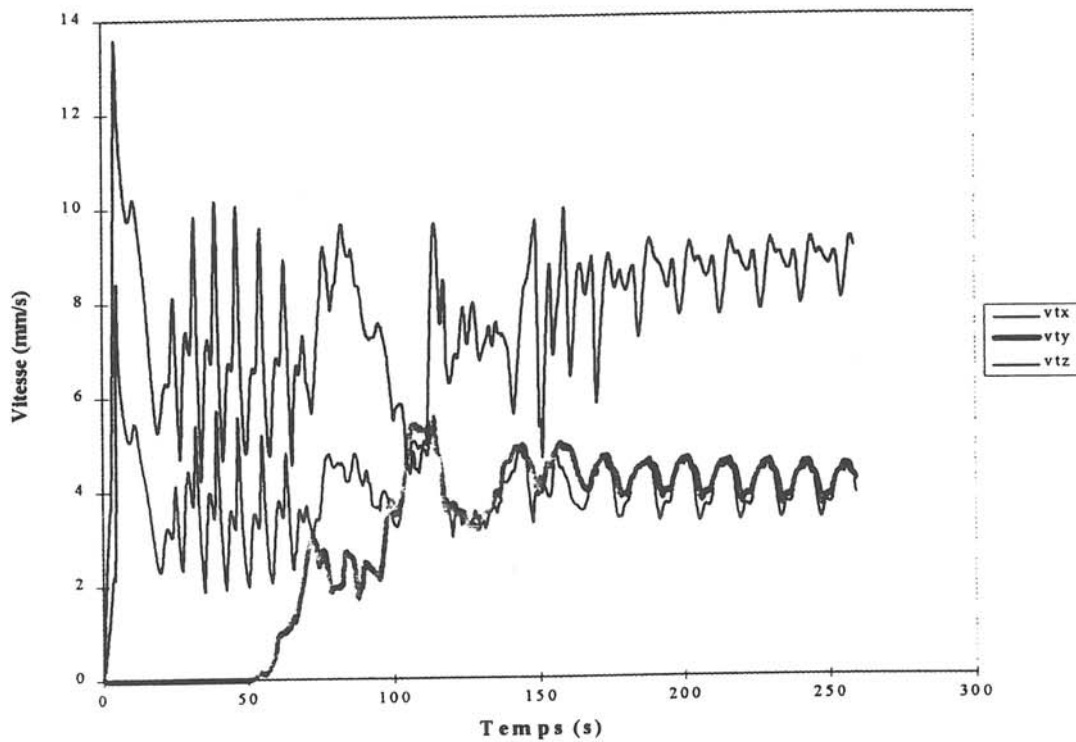
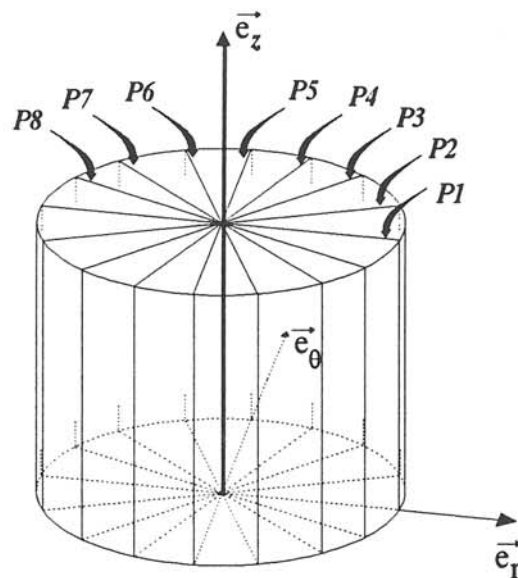


Figure 1.47 : Evolution temporelle des vitesses maximales dans la zone fluide

Dans une deuxième phase, cet écoulement axisymétrique est perturbé par la composante tangentielle de la vitesse (v_{θ}) qui voit sa valeur augmenter au delà d'un temps de 50 secondes.

Au terme de cette phase transitoire, l'écoulement se restructure sous une forme tridimensionnelle périodique évoluant avec une période supérieure à celle propre au régime axisymétrique précédent (de l'ordre de 14 secondes). Le régime permanent semble être établi.

Ces calculs ayant été menés avec un pas de temps identique pour la résolution des trois équations (mouvement, température et concentration), d'autres calculs ont également été conduits en partant du même état d'origine, mais avec des pas de temps différents pour les trois équations afin d'accéder plus rapidement à un régime permanent. On aboutit, dans ce cas, à un autre type d'écoulement dont la structure est représentée sur les figures 1.48 à 1.50 (vitesse, isothermes et isoconcentrations). Des coupes verticales ont été réalisées dans l'espace cylindrique. Les plans de coupe P_i (avec i variant de 1 à 8) sont représentés sur la figure suivante.



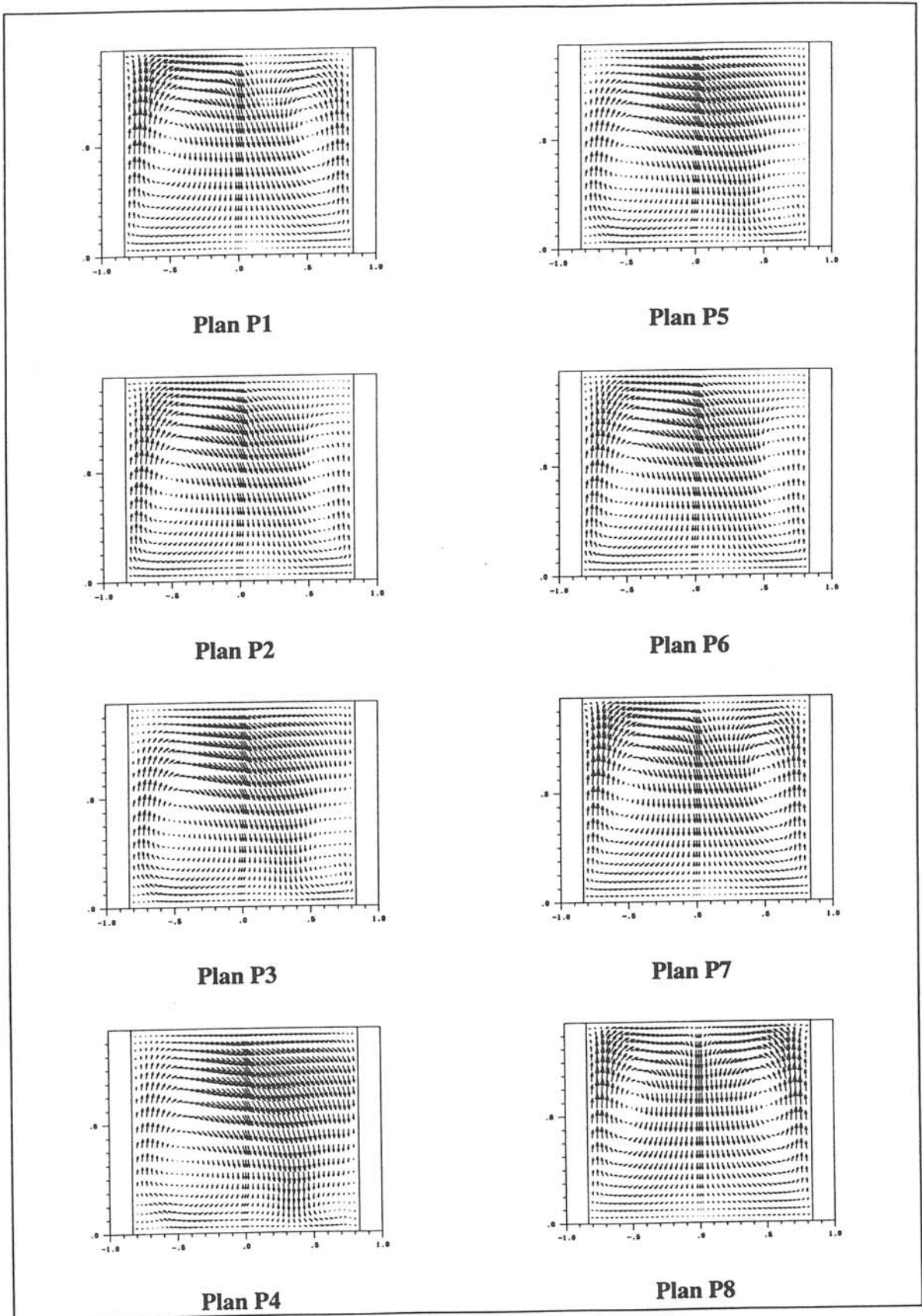


Figure 1.48 : Projections des vecteurs vitesse sur les plans de coupe verticaux P_i

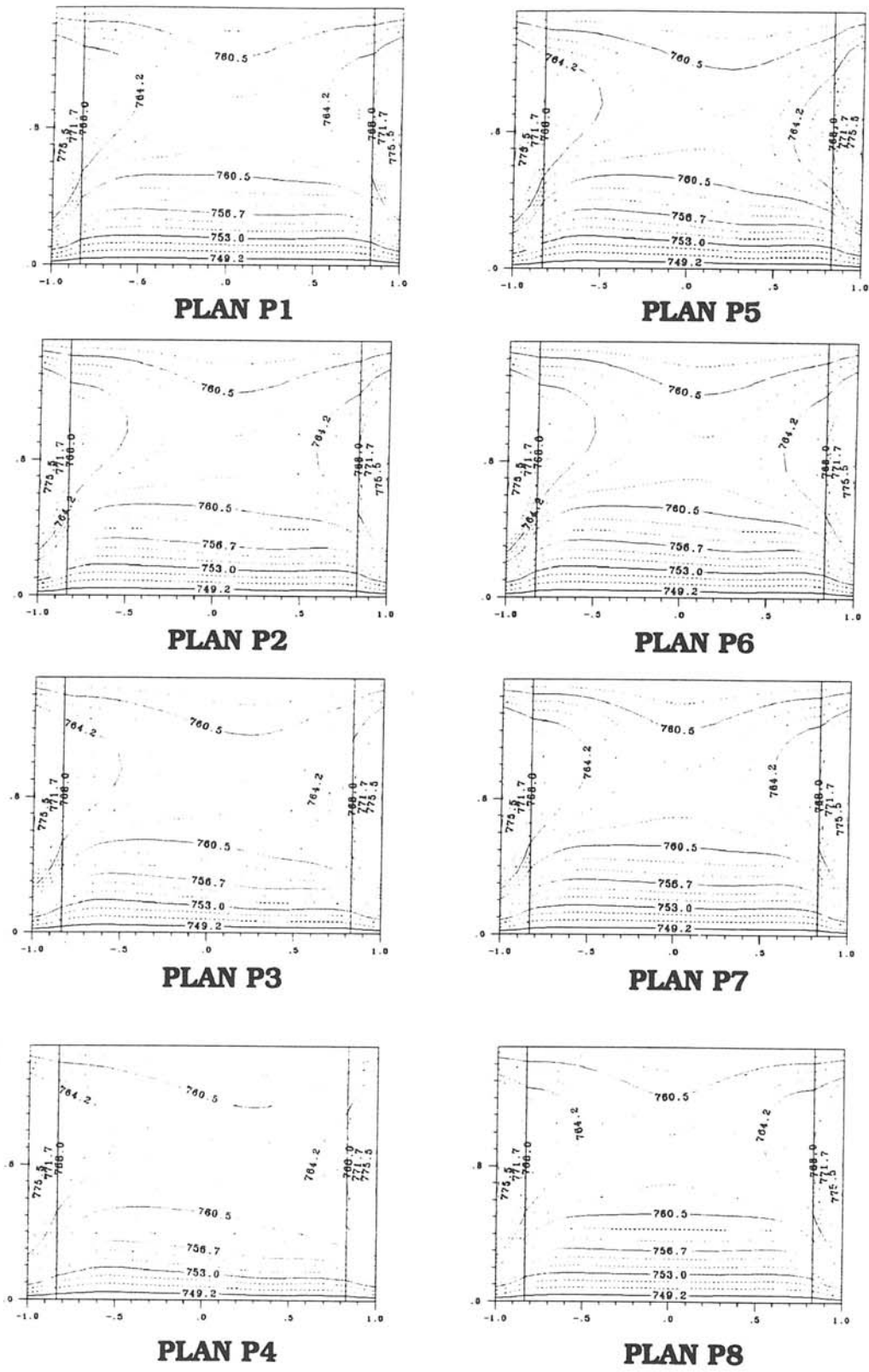
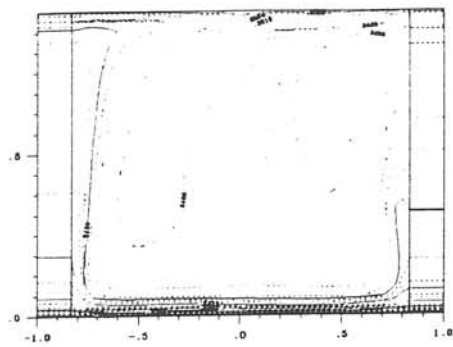
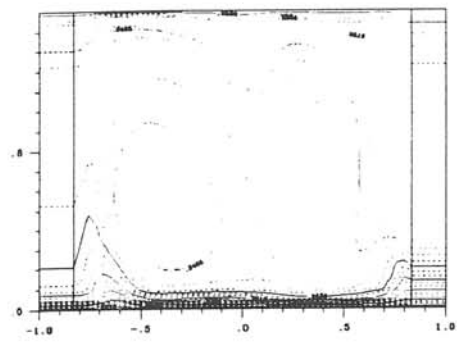


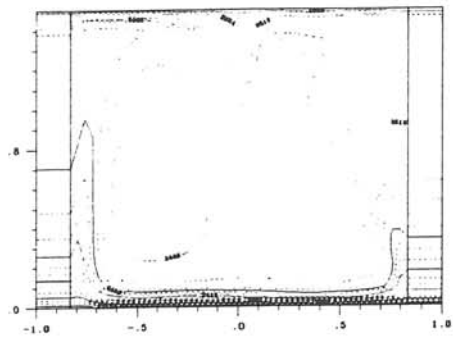
Figure 1.49 : Lignes isothermes dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'étude préliminaire de la zone fluide



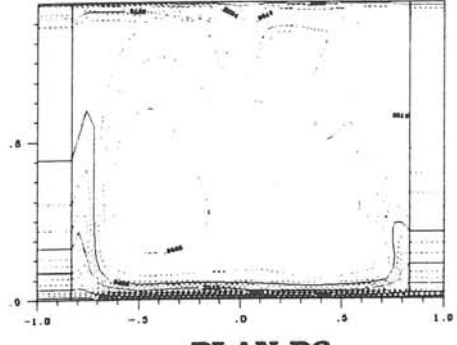
PLAN P1



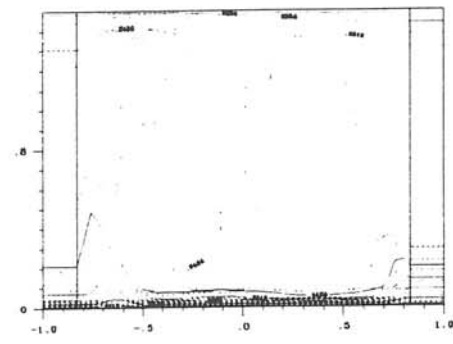
PLAN P5



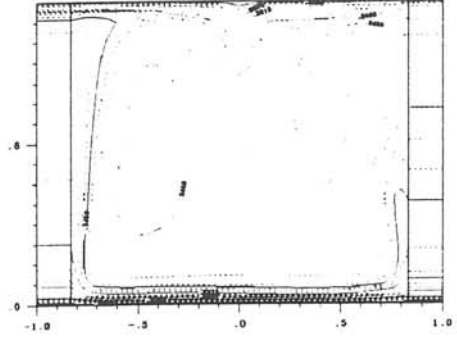
PLAN P2



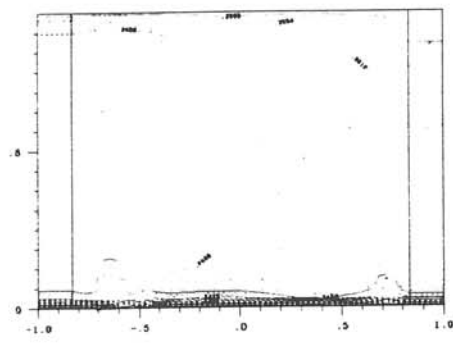
PLAN P6



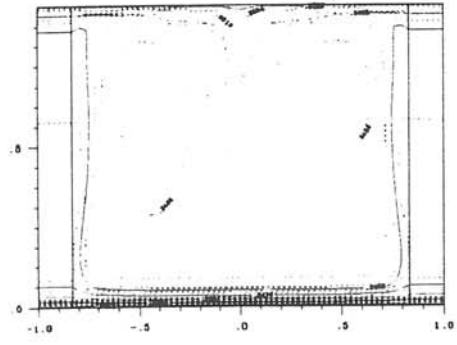
PLAN P3



PLAN P7



PLAN P4



PLAN P8

Figure 1.50 : Lignes d'isoconcentrations dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'étude préliminaire de la zone fluide

On aboutit donc à une solution tridimensionnelle mais à deux types d'écoulement selon le pas de temps choisi. Le second présente un plan de symétrie (P_4). L'évolution temporelle des vitesses (figure 1.51) met en évidence l'amorce d'un régime permanent périodique; mais les impératifs du calendrier ne nous ont pas permis de déterminer quantitativement la période des oscillations. Les calculs doivent être poursuivis au-delà de 700 secondes pour atteindre ce régime et ainsi déterminer cette période. Ils sont en cours de développement au M.A.S.T.E.R. dans le cadre de la thèse de J. HOLUIGUE. Notons que dans le second cas, il ne s'agit que d'un test numérique destiné à mettre en évidence des écoulements complexes. Les résultats sont à prendre avec circonspection puisqu'ils n'ont pas de signification physique.

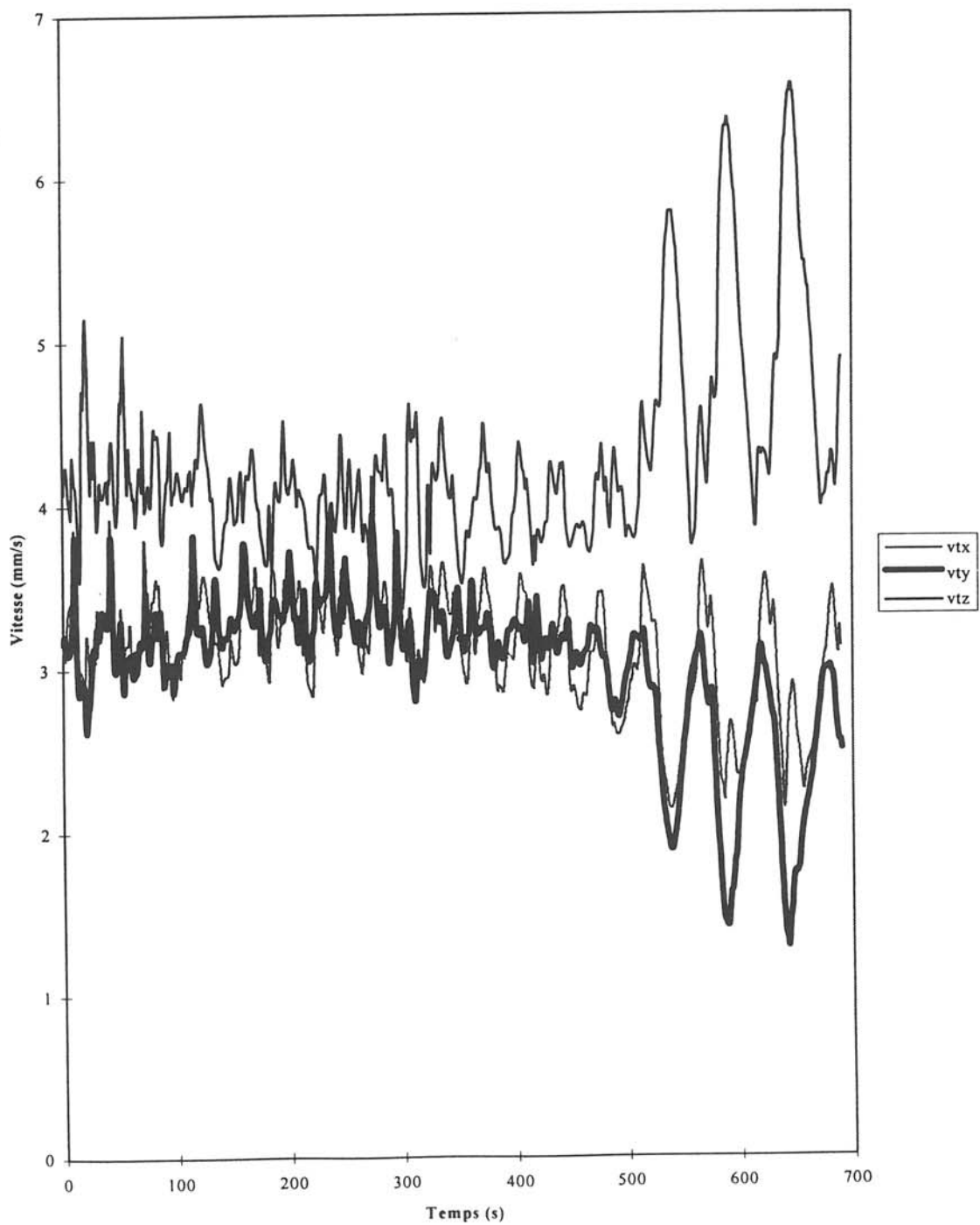
V.5.2 Etude sur la totalité de l'ampoule à $g = 1$

Le principal but est d'étudier les phénomènes de convection thermosolutale et d'analyser la configuration des champs de température, de concentration et de vitesses et leurs influences sur la forme des deux interfaces de dissolution et de cristallisation, en nous plaçant dans les conditions réelles de l'expérience de croissance telles qu'elles ont été définies aux paragraphes V.2 et V.3.

Pour la configuration sol, la solution est d'abord bidimensionnelle puis bifurque vers un écoulement tridimensionnel après une phase de transition très longue. Ceci est dû à la valeur élevée du nombre de Lewis.

La structure de cet écoulement est représenté sur les figures 1.52 à 1.54 (vecteurs vitesse, lignes isothermes et lignes d'isoconcentrations).

L'analyse de l'évolution temporelle des vitesses maximales, pour atteindre le régime permanent est en cours. Pour un nombre de Prandtl de l'ordre de 10^{-2} et un nombre de Lewis élevé, Publicani (59) et Crespo del Arco (60) ont rencontré ces mêmes difficultés.

Vitesses maximales (Zone fluide - 2ème type d'écoulement - $Le=80$) au sol

**Figure 1.51 : Evolution temporelle des vitesses maximales dans la zone fluide
obtenue pour le deuxième type d'écoulement**

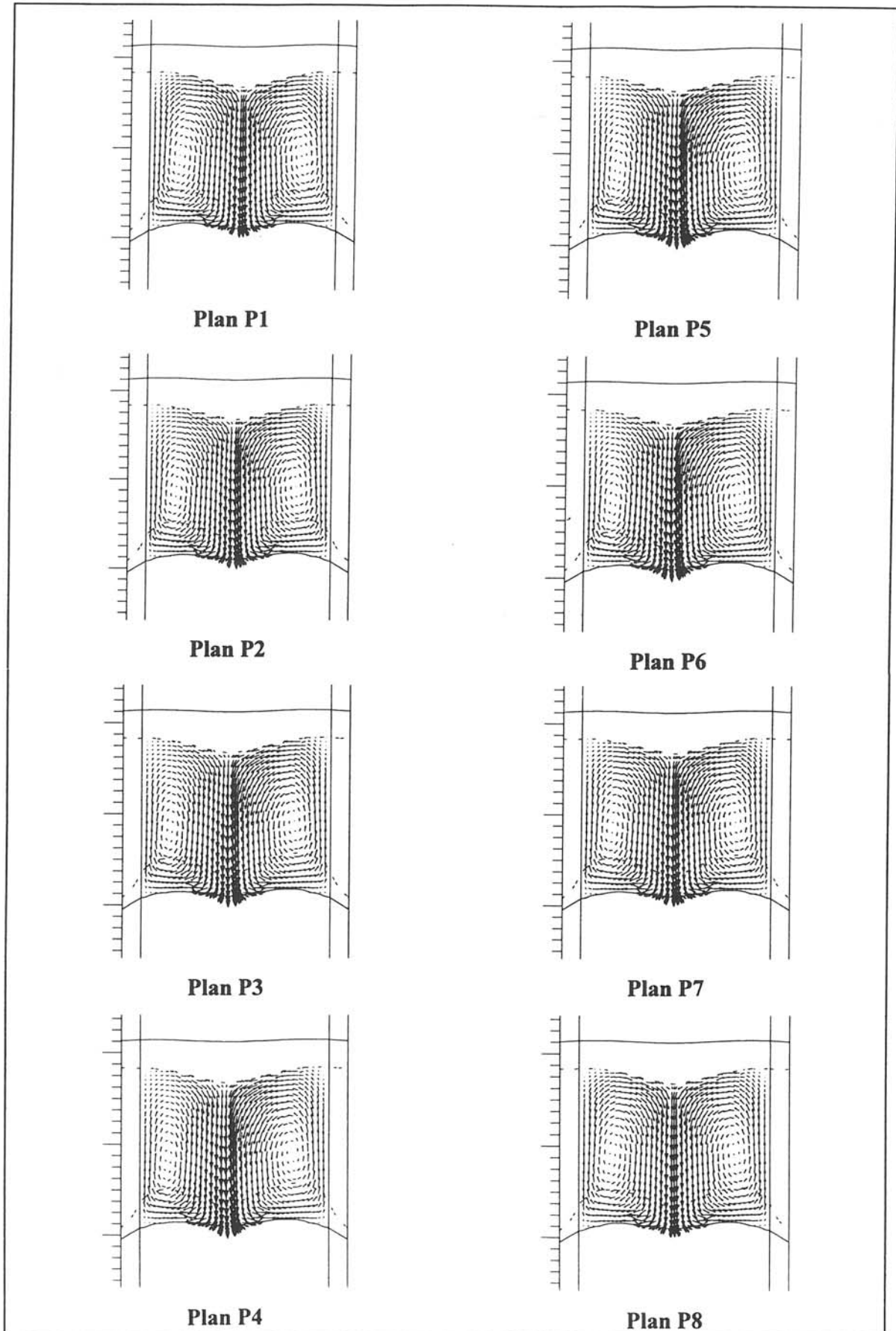
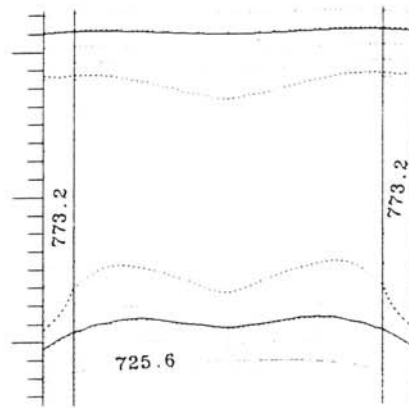


Figure 1.52 : Projections des vecteurs vitesse sur les plans de coupe verticaux P_i
pour l'ampoule complète au sol



**(seule la répartition dans le plan P1
est représentée, celle-ci étant quasi
analogue dans les autres plans)**

Figure 1.53 : Lignes isothermes pour l'ampoule complète au sol

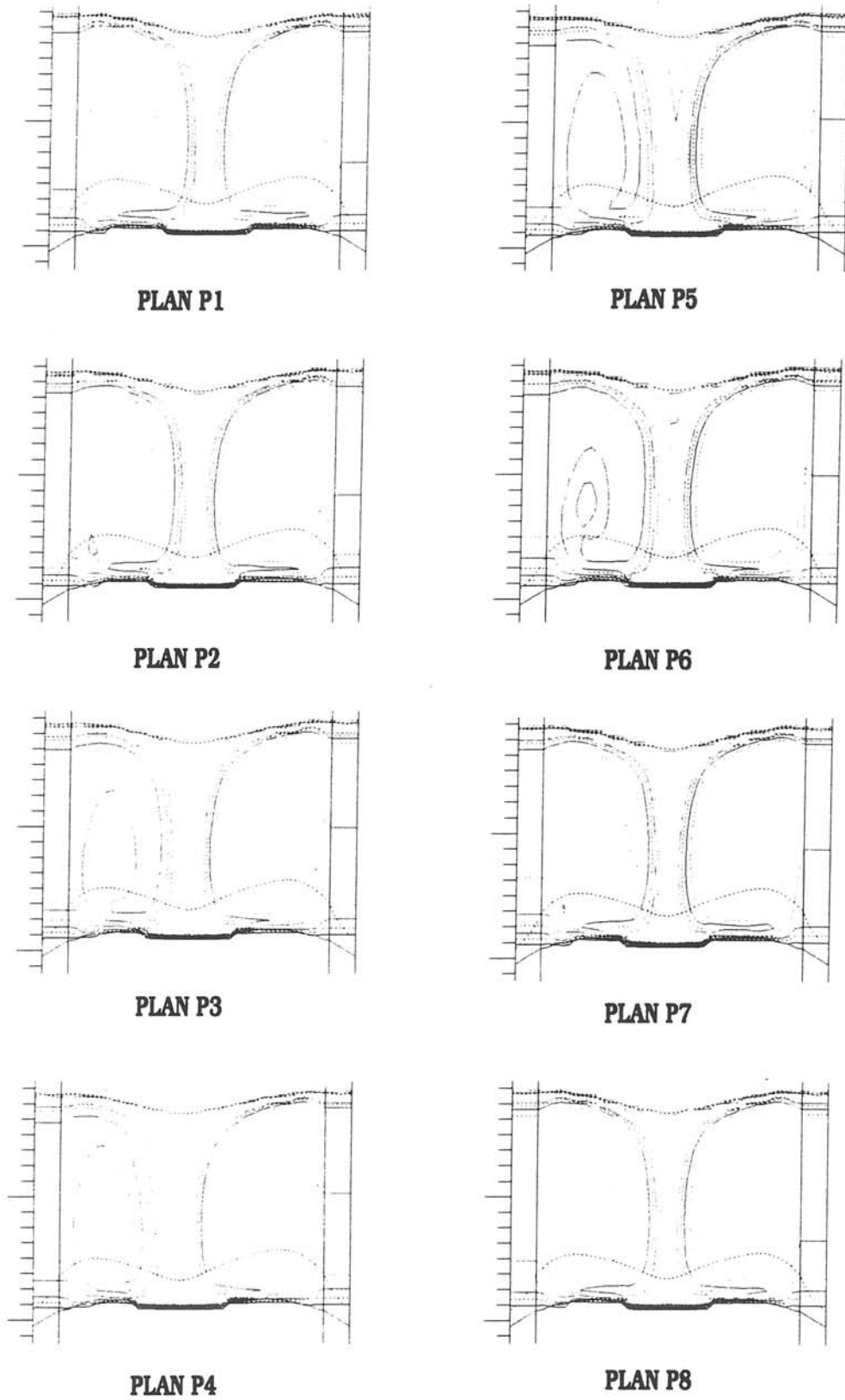


Figure 1.54 : Lignes d'isoconcentrations dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'ampoule complète au sol

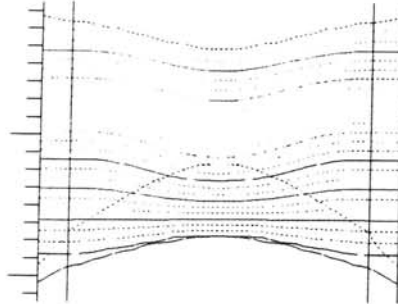
L'ordre de grandeur de la vitesse maximale observée dans l'ampoule complète, au sol, est de 5 mm/s.

L'interface de cristallisation est déformée sous l'effet des mouvements convectifs et perd la forme convexe qu'elle présente lorsque les effets de diffusion thermique sont prédominants.

V.5.3 Etude sur la totalité de l'ampoule à $g = 10^{-3}$

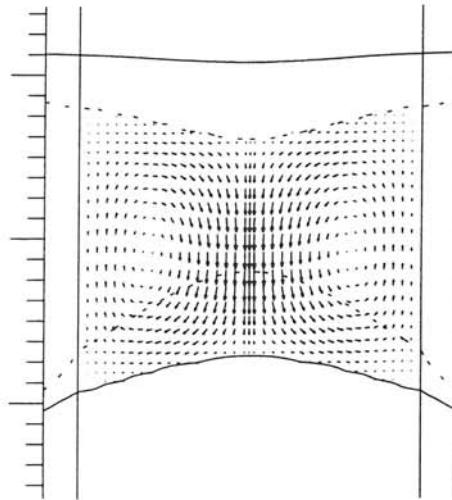
Dans cette configuration, la solution est bidimensionnelle et le régime permanent est atteint. Les configurations d'écoulement (vecteurs vitesse et lignes d'isoconcentrations) sont représentées sur la figure 1.55. Nous avons une diminution importante de la vitesse maximale (0,05 mm/s). Les mouvements convectifs faibles n'affectent quasiment pas les profils thermique et solutal. L'interface de croissance cristalline n'est pas déformée par l'écoulement et reste convexe. Dans un environnement microgravitationnel, les transferts sont donc dominés par la diffusion. La forme de l'interface de cristallisation pourra être modifiée par le contrôle de la fuite thermique au niveau de la base du cristal.

Il convient de préciser qu'en microgravité la direction et l'amplitude de g sont a priori quelconques : le vecteur gravité peut être perpendiculaire à l'axe de l'ampoule ou former avec lui un angle différent de 90° . Le résultat obtenu n'est alors plus forcément axisymétrique. Le cas que nous avons étudié n'est en fait qu'un des cas possibles qui suppose que la gravité est parallèle à l'axe de l'ampoule, simplement pour analyser son influence sur la nature de l'écoulement.



Lignes d'isoconcentrations

(seule la répartition dans le plan P1 est représentée, celle-ci étant quasi analogue dans les autres plans)



Projection de la vitesse sur un plan de coupe vertical
($V_{\max} \sim 0.05 \text{ mm/s}$)

Figure 1.55 : Configuration de l'écoulement pour l'ampoule complète en vol
(écoulement axisymétrique)

CONCLUSION DE LA 1^{ère} PARTIE

La première partie de notre étude a consisté au suivi en temps réel de deux expériences de croissance du semi-conducteur CdTe dopé indium, par la technique T.H.M., dans le cadre du programme EURECA 1.

Les ampoules de cristallogénèse réalisées suivant des normes en accord avec les procédures spécifiques à des expériences embarquées ont été expérimentées en microgravité au cours du deuxième semestre de 1992, dans le four à miroir "Automatic Mirror Furnace" (A.M.F.).

Malgré les tests de calibration effectués pour déterminer la relation entre la température au niveau de l'échantillon et la tension appliquée à la lampe du four, nous avons observé une surchauffe importante au moment de la période d'homogénéisation. Cette surchauffe a pu être observée grâce à la présence de deux thermocouples de contrôle placés près du germe orienté $\langle 111 \rangle$.

Les expériences de référence "sol" ont été réalisées dans le four modèle de vol, après avoir effectué des tests de calibration de la lampe et du miroir.

Les cristaux de "vol", parallèlement à ceux obtenus au "sol", ont été analysés afin d'étudier l'influence de la gravité sur les propriétés physico-chimiques du matériau.

Ces analyses ont permis d'expliquer la présence, importante, d'inclusions de tellure dans la matrice CdTe.

Les mesures électriques montrent que, pour les cristaux de type n dopés indium, le nombre de porteurs est assez faible compte tenu du dopage initial. La présence d'une partie du dopant électriquement inactif, est due à ce qu'une partie de l'indium a précipité sous forme d' In_2Te_3 .

La photoluminescence sur les cristaux n'a permis de voir que les bandes donneurs-accepteurs à cause du fort niveau de dopage.

Cette quantité importante d'indium a été déterminée par des dosages en spectroscopie d'absorption atomique et par S.I.M.S. Malgré la finesse d'analyse de la technique S.I.M.S., nous n'avons pas observé de variation de concentration de l'indium dans les cristaux obtenus.

Le profil thermique de "vol", décalé par rapport à celui qui avait été observé au sol, dans le four "engineering" et la surchauffe ont provoqué une fusion presque complète du germe et une modification de la configuration des éléments intégrés dans l'ampoule. De plus, la non-observation, pour le moment, de la forme de l'interface germe-cristal et cristal-source a empêché toute corrélation avec la simulation numérique.

Une étude préliminaire, ne prenant en compte que les transports de masse et de chaleur dans la zone fluide, a permis de mettre en évidence à $g = 1$ un écoulement tridimensionnel, oscillatoire et périodique.

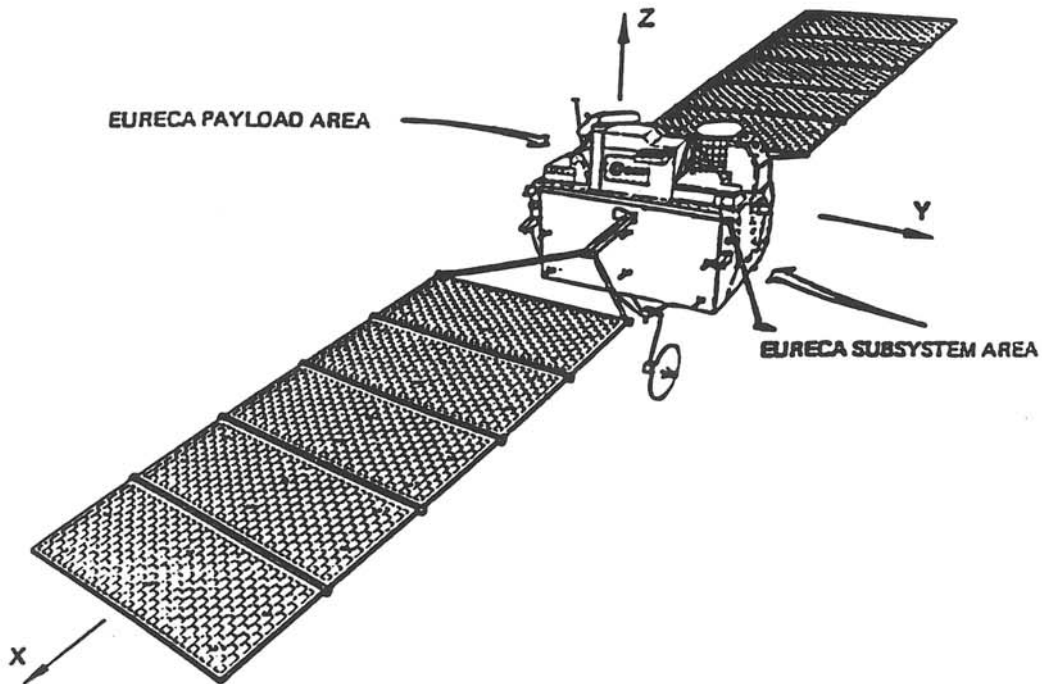
La modélisation menée dans l'ampoule complète a révélé une interface de cristallisation peu convexe. Macroscopiquement, la convection a pour effet d'aplanir la forme de l'interface de cristallisation. Du fait de la méthodologie numérique, cette interface est microscopiquement "rugueuse". Ce dernier point pourrait être appréhendé par le biais d'un raffinement local de type "zoom".

Pour $g = 10^{-3}$ et parallèle à l'axe de l'ampoule, le régime d'écoulement est axisymétrique et diffusif. L'interface de cristallisation, très convexe si définie sans fuite thermique à la base de l'ampoule, évoluerait dans le sens d'une convexité moins

prononcée, dans le cas d'une fuite thermique réelle. Elle favoriserait par conséquent la croissance cristalline de cristaux de meilleure qualité.

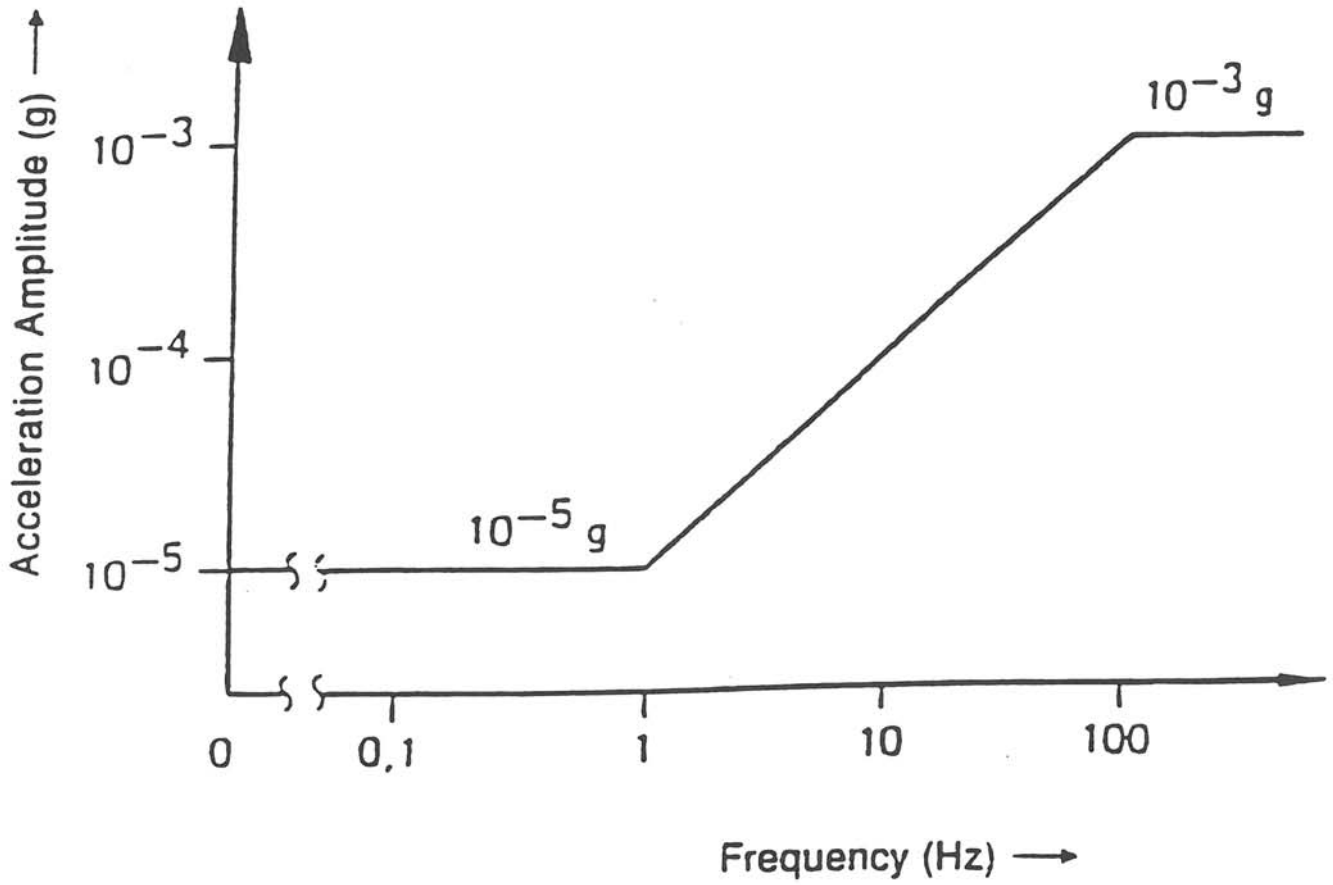
ANNEXE 1.1

DESCRIPTION ET DONNEES SUR LA PLATE-FORME EURECA



MASS:	available to payload:	1000 kg
	total:	4450 kg
SURFACE:	available to payload:	4.5 m ²
	standard support panel:	0.7 x 0.7 - m ²
VOLUME:	available to payload:	8.5 m ³
POWER:	available to payload	
	continuous:	1000 W
	peak:	1500 W
THERMAL CONTROL:	liquid freon cooling loop, multi-layer insulation and payload radiators	
DATA MANAGEMENT:	down link (S-band):	256 kbps
	high speed:	2 kbps
	low speed:	128 Mbits
	memory:	
	5 orbits per day with 8 minutes contact time	
	average payload data stream:	1.5 kbps
	down link (IOC experimental link):	256 kbps data dump 20 kbps continuous
	160 - 225 minutes per day contact time	
ATTITUDE:	pointing accuracy: 1° (3 sigma)	
	sun pointing (z-axis)	
MICROGRAVITY:	10 ⁻⁵ g < 1 Hz	
	10 ⁻³ g > 100 Hz	
NOMINAL ORBIT:	525 km, 28.5°	
MISSION DURATION:	6 months operational + up to 3 months (depending on Shuttle retrieval)	
LATE ACCESS:	7 weeks before launch	

SPECIFICATION DE L'ENVIRONNEMENT DE MICROGRAVITE DE
EURECA I



ANNEXE 1.2

CERTIFICAT D'ANALYSE DES AMPOULES

Heraeus

QUARZSCHMELZE

Heraeus Quarzschmelze GmbH - Postfach 1554 - D-6450 Hanau

Heraeus S.A.
Z.A. Courtaboeuf
B.P 18
Avenue de l'Atlantique

F - 91941 Les Ulis Cedex
Frankreich

Heraeus Quarzschmelze GmbH
Quarzstraße
D-6450 Hanau
Telefon 06181/3671
Telegramm HQS Hanau
Telex 4184854
Telefax 3/a, 06181/39420

HQS-Auftr. - 946 31489

Im Zeichen	Mein Nachdruck vom	Unser Zeichen	Durchwahl	Datum
	24.11.89	POL-QS Dr.-Hf.	06181/367 -297	21.12.1989

QUALITÄTSZERTIFIKAT
QUALITY CERTIFICATE OF CONFORMANCE
nach/to DIN 50049-2.3

Lieferant/Supplier: Heraeus Quarzschmelze GmbH Postfach 1554
D-6450 Hanau, West Germany
Kunde/Customer : Heraeus S.A. Z.A. Courtaboeuf, Av. de l'Atlantique
F - 91941 Les Ulis Cedex, France

Kunden-Bestell-Nr./ : 11177/Frame; Fax 2031 from 24.11.89
Customer-Order-No.
Artikelbezeichnung/ : Space Ampoules made from HERALUX-WG
Article Designation quartzglass tubes
Zeichng.u. Spez.Nr. : acc. to Drawing from Fax.No.: 1163/23.06.89
Draw.a.Spec.No. page 3/4 + 4/4
Liefermenge/Quantity: 5 pieces

We herewith confirm that the above mentioned ampoules made of clear fused Quartzglass Heralux-WG (Id.No. 0954 1514) have been manufactured by our company in accordance to the valid drawings, standards and production orders.

In the polariscop between crossed pol-filters the ampoules show no residual stress of more than 5 nm/cm.
All ampoules have passed our final inspection. All dimensions where within the given tolerances.

The ampoules were marked with white Pelikan Ink No.18, burnt in with flame approx. 25 mm below bottom. (No.: 20-21-22-23-24;)

HERAEUS QUARZSCHMELZE GMBH
Quality Assurance POL

Heraeus
QUARZSCHMELZE
POL-QS

INSPECTION REPORT

Space Ampoules / Prame

21.12.89

Marking

Amp.No.: 20

Order No.: HQS 946 31489 - 5 pieces
Customer Order No.: 11177/Prame - Heraeus S.A. Les Ulis,
Fax.No.: 2031 /24.11.89
acc. to Drawing No.: Fax.No.: 1163 /23.06.89 page 3/4 + 4/4

I Quantitative Inspection

Ampoule	Dimension		Bottom	Dimension		
	Nominal	Effective		Nominal	Effective	
OD	mm	18,5±0,2	Lgth 1	mm	10	..10..✓
ID	mm	15,0±0,2	Lgth 2	mm	2	...2...✓
Lgth	mm	330 ±1				
Roundness	mm	≤ 0,5	Capillary			
Int. Stress	nm/cm	≤ 30	OD	mm	44...✓
			ID	mm	21,7...✓
			Lgth	mm	33...✓
			Lgth	mm	17	...17...✓

Marking: No. 20 with white Pelikan Ink No.18, burnt in with flame approx. 25 mm below bottom

II Qualitative Inspection

Visual Inspection
under diffuse lighth resp. corrected eyes.

Blasen	Bubbles	none. ✓
Kratzer	Scratches	none. ✓
Einschlüsse	Inclusions	none. ✓
Sprünge	Cracks	none. ✓
Farben	Ribbles	none. ✓
Hardspots	Hardspots	none. ✓
Rekristall.	Recrystallisation	none. ✓

HERAEUS QUARZSCHMELZE GmbH
Quality Assurance-POL

i. A. Dr. Höfer

HERAEUS QUARZSCHMELZE
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HANAU

8 F2.117

*) HERALUX WG Tube, Id. No. 0954 1514, Tube No.: 223+227

BIBLIOGRAPHIE DE LA 1^{ère} PARTIE

- 1.- A.J.Strauss, Rev. Phys. Appl., 12, 167, 1977.
- 2.- A.Tanaka, Y.Masa, S.Seto, T.Kawasaki, J. Crystal Growth, 94, 166, 1989.
- 3.- B.Sieber, Thèse d'état, Université de Paris Sud, 1985.
- 4.- A.J.Strauss, Proc. Symp. on CdTe, Strasbourg, 1971.
- 5.- K.Zanio, Semiconductors and Semimetals, vol.13 : Cadmium Telluride, Academic, New York, 1978.
- 6.- D.de Nobel, Philips Res. Rep., 14, 361, 1959.
- 7.- M.R.Lorenz, J. Phys. Chem. Solids, 23, 939, 1962.
- 8.- B.M.Kulwicki, Ph. D. Dissertation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1963.
- 9.- J.Steining, A.J.Strauss, R.F.Brebrick, J. Electrochem. Soc., 117, 1305, 1970.
- 10.- J.Brebrick, J. Electrochem. Soc., 118, 2014, 1971.
- 11.- A.S.Jordan, Metall. Trans., 1, 239, 1970.
- 12.- H.Hartmann, R.Mach, B.Selle, Current Topics in Mat. Sciences, 19, Ed. E.Keldis, North Holland, 1982.
- 13.- C.Kittel, Physique de l'état solide, 5^{ème} éd., Dunod, 1983.
- 14.- K.Zanio, H.Montano, Appl. Phys. Lett., 17, 49, 1970.
- 15.- K.Zanio, J.Neeland, H.Montano, IEEE Trans. Nuclear Science, NS 17, 287, 1970.
- 16.- N.R.Kyle, J. Electrochem. Soc., 118, 1790, 1971.
- 17.- R.O.Bell, F.V.Wald, Proc. Strasbourg, 1971.
- 18.- K.Mochizuki, T.Yoshida, K.Igaki, J. Crystal Growth, 73, 123, 1985.
- 19.- M.Rodot, Rev. Phys. Appl., 12, 411, 1977.
- 20.- F.V.Wald, R.O.Bell, Nature Physical Science, 237, 1972.
- 21.- K.Durose, G.J.Russell, J.Woods, Inst. Phys. Conf. Ser. n°76 : Section 6, 233, 1985.
- 22.- R.Triboulet, R.Legros, A.Heurtel, B.Sieber, G.Didier, D.Imhoff, J. Crystal Growth, 72, 90, 1985.

- 23.- R.O.Bell, N.Hemmat, F.Wald, Phys. Stat. Sol.(a), 1, 375, 1970.
- 24.- R.Triboulet, Y.Marfaing, A.Cornet, P.Siffert, J. Appl. Phys.,45 (6), 2759, 1974.
- 25.- R.Triboulet, YMarfaing, A.Cornet, P.Siffert, Nature Physical Science, 245, Sept 3, 12, 1973.
- 26.- T.Taguchi, J.Shirafuji, Y.Inuishi, Japan. J. Appl. Phys., 13 (7), 1169, 1974.
- 27.- T.Taguchi, J.Shirafuji, Y.Inuishi, Rev. Phys. Appl., 12, 117, 1977.
- 28.- T.Taguchi, J.Shirafuji, Y.Inuishi, Japan. J. Appl. Phys., 17 (8), 1331, 1978.
- 29.- F.Takeda, M.Fujii, K.Suzuki, K.Matsuura, I.Tsurumi, Tottori Daigaku Kogakubu Kenyu Hokoku, 9 (1), 268, 1978.
- 30.- R.Triboulet, Y.Marfaing, J. Crystal Growth, 51, 89, 1981.
- 31.- K.Mochizuki, K.Masumoto, Mat. Lett., 4 (5, 6, 7), 298, 1986.
- 32.- W.B.Song, M.Y.Yu, W.H.Wu, J. Crystal Growth, 86, 127, 1988.
- 33.- EURECA - 1 experiment book, doc. ESA réf. MU/132/LI, 1989.
- 34.- ESOC Flight Operations, doc. ESA réf. 5.2/D70/SPSD/KA HP, 1987.
- 35.- MUSC : Service Description for EURECA - 1, doc. DFVLR IB-333-85-3.
- 36.- Investigators to Eureka Operations Control Centre (OCC), Interfaces during Eureka Flights, doc. ESA/ESOC réf. 89013 ESC0019, 1989.
- 37.- Thermal qualification test for AMF 117, MUSC-TN-DFVLR/WBRS-17-90.
- 38.- Experiment verification test for AMF 117 (1), MUSC-TN-DFVLR/WBRS-07-90.
- 39.- Experiment verification test for AMF 117 (2), MUSC-TN-DFVLS/WBRS-25-90.
- 40.- Experiment verification test for AMF 117 (3), MUSC-TN-DFVLS/WBRS-26-90.
- 41.- Identification of AMF samples for Eureka-1-mission, doc. Dornier TN 2025-0153 DS/01, 1987.
- 42.- W.G.Pfann, Zone Melting, 2nde éd. 1966, Wiley & Sons, New York, p.267.
- 43.- R.Schwarz, K.W.Benz, J. Crystal Growth, 144, 150, 1994.
- 44.- K.Mochizuki, T.Yoshido, K.Igaki, T.Shoji, Y.Hiratate, J. Crystal Growth, 73, 123, 1985.
- 45.- L.J.Van der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1, 1958.
- 46.- F.A.Selim, Phys. Stat. Sol (a), 29, 1975.

- 47.- N.C.Giles, S.Hwang, J.F.Schetzina, S.McDevitt, C.J.Johnson, *J. Appl. Phys.*, 64 (5), 2656, 1988.
- 48.- C.E.Barnes, K.Zanio, *J. Appl. Phys.*, 46, 3959, 1975.
- 49.- C.B.Norris, *J. Appl. Phys.*, 51 (12), 6342, 1980.
- 50.- C.B.Norris, C.E.Barnes, *Rev. Phys. Appl.*, 12, 219, 1977.
- 51.- J.M.Figueroa, F.Sanchez-Sinencio, J.G.Mendoza-Alvarez, O.Zelaya, *J. Appl. Phys.*, 60, 452, 1986.
- 52.- J.G.Mendoza-Alvarez, J.Gonzalez-Hernandez, F.Sanchez-Sinencio, O.Zelaya, S.S.Chao, *J. Crystal Growth*, 86, 391, 1988.
- 53.- G.A.M.M., WORKSHOP, Notes on Numerical Fluid Mechanics, Ed.B.Roux, Marseille, 1988.
- 54.- B.Roux, H.Ben Hadid, Notes on Numerical Fluid Mechanics, Ed.B.Roux, 27, 25, 1990.
- 55.- P.Rudolph, K.Schwenkenbecher, *Crystal Research and Technology*, 20, 1609, 1985.
- 56.- C.Parfeniuk, *J. Crystal Growth*, 119, 261, 1992.
- 57.- Données THERMODATA
- 58.- J.Boucherie, Thèse de 3^e cycle, Université de Bordeaux I, 1991.
- 59.- J.P.Publicani, E.Crespo del Arco, A.Randriamampianina, R.Peyret, P.Bontoux, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 1988.
- 60.- E.Crespo del Arco, J.P.Publicani, A.Randriamampianina, G.P.Extremet, P.Bontoux, *Symp. Materials and fluid Sciences in Microgravity*, Oxford, ESA SP-295, 219, 1990.

LISTE DES FIGURES DE LA 1^{ère} PARTIE

Figure 1.1	: Structure de CdTe	P. 15
Figure 1.2	: Diagramme de phases du système Cd-Te	P. 20
Figure 1.3	: Représentation schématique du procédé de croissance cristalline à partir d'une méthode T.H.M.	P. 20
Figure 1.4	: Scénario opérationnel (documentation E.S.A.) de la mise en orbite de la plate-forme EURECA	P. 24
Figure 1.5	: Scénario opérationnel (documentation E.S.A.) de la récupération de la plate-forme EURECA	P. 25
Figure 1.6	: Four à miroir monoellipsoïdal	P. 27
Figure 1.7	: Four A.M.F. de vol ("FM") intégré dans la plate-forme EURECA	P. 29
Figure 1.8	: Ampoule de vol (référence 17/1 F1)	P. 31
Figure 1.9	: Ampoules de vol	P. 33
Figure 1.10	: Processus expérimental de l'expérience 17/1 F1	P.35
Figure 1.11	: Evolution de la température TSamp1 en fonction du temps dans le four "FM" lors du vol de l'expérience 17/1 F1	P. 36

Figure 1.12	: Evolution de la tension de la lampe n°2 en fonction du temps lors du vol de l'expérience 17/1 F1	P.36
Figure 1.13	: Processus expérimental de l'expérience 17/2 F1	P.37
Figure 1.14	: Evolution de la température TSamp1 en fonction du temps dans le four "FM" lors du vol de l'expérience 17/2 F1	P.38
Figure 1.15	: Evolution de la tension de la lampe n°3 en fonction du temps lors du vol de l'expérience 17/2 F1	P.38
Figure 1.16	: Contenu de l'ampoule 17/1 F1 après expérimentation en microgravité	P.42
Figure 1.17	: Contenu de l'ampoule 17/2 F1 après expérimentation en microgravité	P.42
Figure 1.18	: Température (°C) dans le four "FM" en fonction de la longueur (cm) de l'ampoule (0 correspond à 15 mm par rapport au SRP) (1) Modèle de vol (2) Modèle du laboratoire	P.43
Figure 1.19	: Position des ampoules 112 dans le profil thermique du four "FM" (a) avant homogénéisation (b) après homogénéisation	P. 43
Figure 1.20	: Représentation schématique du déroulement des expériences en microgravité	P.45

Figure 1.21	: Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/1 F1	P.47
Figure 1.22	: Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/2 F1	P.48
Figure 1.23	: Inclusion de Te migrant dans le cristal 17/2 F1	P.49
Figure 1.24	: Inclusion de Te migrant dans le cristal 17/2 F1	P.49
Figure 1.25	: Evolution de la mobilité en fonction de la température pour l'échantillon 17/2 F1-II-H	P.52
Figure 1.26	: Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/1 F1-II-H dopé In	P.54
Figure 1.27	: Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/2 F1-II-H dopé In	P.54
Figure 1.28	: Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/1 F1 H1 : partie supérieure de la coupe axiale B1 : partie inférieure de la coupe axiale	P.56
Figure 1.29	: Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/2 F1 H2 : partie supérieure de la coupe axiale B2 : partie inférieure de la coupe axiale	P.57

Figure 1.30	: Evolution de la température TSamp1 en fonction de la tension de la lampe n°2 en position focus avant et après la mission	P.60
Figure 1.31	: Evolution des températures (°C) en fonction du temps de mission (h) dans le four "FM" lors de l'expérience "sol" 17/1 S1	P.62
Figure 1.32	: Evolution des températures (°C) en fonction du temps de mission (h) dans le four "FM" lors de l'expérience "sol" 17/2 S1	P.62
Figure 1.33	: Contenu de l'ampoule 17/1 S1 après expérimentation au sol	P.63
Figure 1.34	: Contenu de l'ampoule 17/2 S1 après expérimentation au sol	P.63
Figure 1.35	: Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/1 S1	P.65
Figure 1.36	: Inclusion de tellure migrant dans le cristal 17/1 S1	P.67
Figure 1.37	: Inclusion de tellure migrant dans le cristal 17/1 S1	P.67
Figure 1.38	: Cartographie par microscopie infrarouge de la lamelle centrale du cristal 17/2 S1	P.68
Figure 1.39	: Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/1 S1-II-H dopé In	P.70
Figure 1.40	: Spectre de photoluminescence de l'échantillon 17/2 S1-II-B	P.70

- | | | |
|-------------|--|------|
| Figure 1.41 | : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/1S1
H1 : partie supérieure de la coupe axiale
B1 : partie inférieure de la coupe axiale | P.72 |
| Figure 1.42 | : Courbes d'évolution de la concentration en indium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S., sur l'échantillon 17/2S1
H2 : partie supérieure de la coupe axiale
B2 : partie inférieure de la coupe axiale | P.73 |
| Figure 1.43 | : Domaine de résolution schématisant l'ampoule de croissance | P.79 |
| Figure 1.44 | : Isothermes représentant les températures extrêmes dans la zone fluide | P.83 |
| Figure 1.45 | : Conditions aux limites pour la modélisation de la croissance T.H.M. | P.83 |
| Figure 1.46 | : Conditions aux limites dans le cas de l'étude préliminaire de la zone fluide | P.85 |
| Figure 1.47 | : Evolution temporelle des vitesses maximales dans la zone fluide | P.85 |
| Figure 1.48 | : Projection des vecteurs vitesse sur les plans de coupe verticaux P_i | P.87 |
| Figure 1.49 | : Lignes isothermes dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'étude préliminaire de la zone fluide | P.88 |

Figure 1.50	: Lignes d'isoconcentrations dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'étude préliminaire de la zone fluide	P.89
Figure 1.51	: Evolution temporelle des vitesses maximales dans la zone fluide obtenue pour le deuxième type d'écoulement	P.91
Figure 1.52	: Projections des vecteurs vitesse sur les plans de coupe verticaux P_i pour l'ampoule complète au sol	P.92
Figure 1.53	: Lignes isothermes pour l'ampoule complète au sol	P.93
Figure 1.54	: Lignes d'isoconcentrations dans les plans de coupe verticaux P_i pour l'ampoule complète au sol	P.94
Figure 1.55	: Configuration de l'écoulement pour l'ampoule complète en vol (écoulement axisymétrique)	P.96

LISTE DES TABLEAUX DE LA 1^{ère} PARTIE

Tableau 1	: Données cristallographiques de CdTe	P. 15
Tableau 2	: Paramètres électriques obtenus par effet Hall pour les cristaux de vol	P.50
Tableau 3	: Résultats des tests de calibration à 800 °C avec la lampe n°2 en position focus (facteur de correction résultant > 1,95)	P.60
Tableau 4	: Paramètres électriques obtenus par effet Hall pour les cristaux de référence	P.66

2ème PARTIE

CROISSANCE ET CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES DE MONOCRISTAUX DE
TELLURE DE CADMIUM DOPE VANADIUM
PHOTOREFRACTIF POUR LE TRAITEMENT DU
SIGNAL DANS LA FENETRE 1,06-1,5 μm

INTRODUCTION

Au cours de l'année 1991, l'Agence Spatiale Européenne (E.S.A.) lança un appel à propositions à la communauté scientifique européenne dans le cadre du programme "Columbus Precursor Flights". La proposition comprenant la croissance de CdTe photoréfractif reçut un avis très favorable de la part du comité d'experts de l'E.S.A. à cause de sa pertinence spatiale.

Les objectifs de nos travaux sont :

- i) de montrer, d'une façon très claire, les effets des instabilités hydrodynamiques, induites par la gravité, sur les propriétés du matériau,
- ii) d'identifier, par simulation numérique, les mouvements hydrodynamiques présents dans la phase fluide lors du processus de croissance.

Avant toute spatialisation, il est primordial de déterminer les paramètres de croissance et leurs influences, par exemple, sur la ségrégation du dopant, l'absorption résiduelle et les propriétés photoréfractives du matériau.

Depuis une vingtaine d'années, l'effet photoréfractif est à l'origine de nombreuses études de par le monde. L'étude des semi-conducteurs photoréfractifs est fortement motivée par la compatibilité de leur longueur d'onde d'utilisation avec les lasers semi-conducteurs et la communication par fibres optiques.

L'introduction de l'élément vanadium dans CdTe ou $Cd_{1-x}Zn_xTe$ a pour effet de créer des niveaux profonds et d'augmenter considérablement la résistivité par compensation de charge.

Si CdTe non dopé, obtenu par une technique de croissance Bridgman verticale, est un matériau de type p ne présentant pas d'effet photoréfractif, le dopage avec le vanadium conduit aux propriétés électriques et optiques requises pour de telles applications: résistivité électrique à la température ambiante de l'ordre de $10^8-10^9 \Omega.cm$ (1); photoconductivité dans le proche infrarouge.

Après une brève description de l'effet photoréfractif et des propriétés photoréfractives du tellure de cadmium (chapitre I), nous nous proposerons d'affiner ses caractéristiques physico-chimiques et optiques dans le but d'optimiser ses propriétés photoréfractives.

Nous évoquerons rapidement les conditions de cristallogénèse et de dopage du matériau (chapitre II), ainsi que les problèmes rencontrés lors de l'orientation et de la coupe des cristaux obtenus.

Pour une meilleure compréhension du mécanisme de l'effet photoréfractif en vue d'applications spécifiques, et en particulier pour préciser le mécanisme d'insertion du vanadium dans la matrice CdTe, des analyses chimiques ont été réalisées par absorption atomique, annihilation de positons, S.I.M.S. (Secondary Ions Mass Spectroscopy), R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique), D.C.M. (Dichroïsme Circulaire Magnétique) et P.I.C.T.S. (Photo Induced Current Transient Spectroscopy) (chapitre III). Différents types de mesures sont présentés dans ce chapitre.

Enfin la modélisation hydrodynamique de la croissance cristalline de ce matériau fera l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF

**TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE TELLURE DE
CADMIUM PHOTOREFRACTIF**

I.1 - L'EFFET PHOTOREFRACTIF

I.1.1 L'effet photoréfractif et ses caractéristiques

a) Effet photoréfractif

L'effet photoréfractif traduit les variations de l'indice de réfraction d'un cristal sous l'action d'un flux lumineux non uniforme (par exemple, celui résultant de l'interférence de deux ondes lumineuses).

b) Caractéristiques de l'effet photoréfractif

- L'effet photoréfractif est caractérisé par un certain nombre de propriétés. Il est :
- sensible à l'énergie des photons incidents et non au flux, ce qui permet d'envisager des applications d'optique non linéaire, en utilisant des lasers continus et de faible puissance.
 - non local : le réseau d'indice induit est en général décalé par rapport à la figure d'interférence. Il est ainsi possible de réaliser un transfert d'énergie entre deux faisceaux par couplage d'onde.
 - persistant : à l'obscurité, la distribution de charge peut rester "gelée" et le réseau est en mémoire. Le temps d'effacement dépend de la conductibilité du cristal dans l'obscurité.
 - entièrement réversible : une illumination uniforme efface tout réseau inscrit.

c) Matériaux photoréfractifs

Les matériaux présentant cet effet sont à la fois :

- électrooptiques : l'indice de réfraction est modifié par un champ électrique.

- photoconducteurs : ils sont isolants ou semi-isolants à l'obscurité, et ils deviennent conducteurs sous éclairage convenable.
- leur bande interdite contient au moins deux niveaux profonds localisés, dont l'un constitue le centre photoexcitable et l'autre le centre piège (figure 2.1) (2). La position en énergie de ces deux niveaux détermine, d'une part le domaine spectral où l'effet photoréfractif existe, d'autre part la durée de stockage de l'information.

Parmi les matériaux qui satisfont les critères ci-dessus, on peut citer les ferroélectriques (BaTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 ,...), les sillénites ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO)), les semi-conducteurs III-V (3) (GaAs:EL2 , InP:Fe).

I.1.2 Mécanisme de l'effet photoréfractif

Le changement d'indice local induit par la lumière dans un cristal photoréfractif est dû à l'existence de charges situées dans les centres photoexcitables formés par des impuretés ou des défauts cristallins dans le matériau. Les charges (électrons par exemple) sont excitées par l'absorption de photons à partir de sites donneurs (centres photoexcitables) vers la bande de conduction (figure 2.1). Elles migrent alors par diffusion ou par entraînement, sous l'action d'un champ électrique externe, avant de se recombiner dans des centres pièges. Dans le cas d'un éclairage non uniforme, ce processus conduit à la création d'un réseau de champ de charges d'espace. Puisque ces matériaux sont électrooptiques, cette modulation spatiale du champ électrique va engendrer une modulation de l'indice de réfraction. Pour un groupe d'espace $F\bar{4}3m$, tel que celui de CdTe, et pour les orientations classiques de l'effet photoréfractif, le changement d'indice correspondant au champ de charge d'espace E_{ce} est :

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E_{ce}$$

où r_{41} est le coefficient électrooptique du matériau,

n_0 est l'indice optique pour $E_{ce} = 0$.

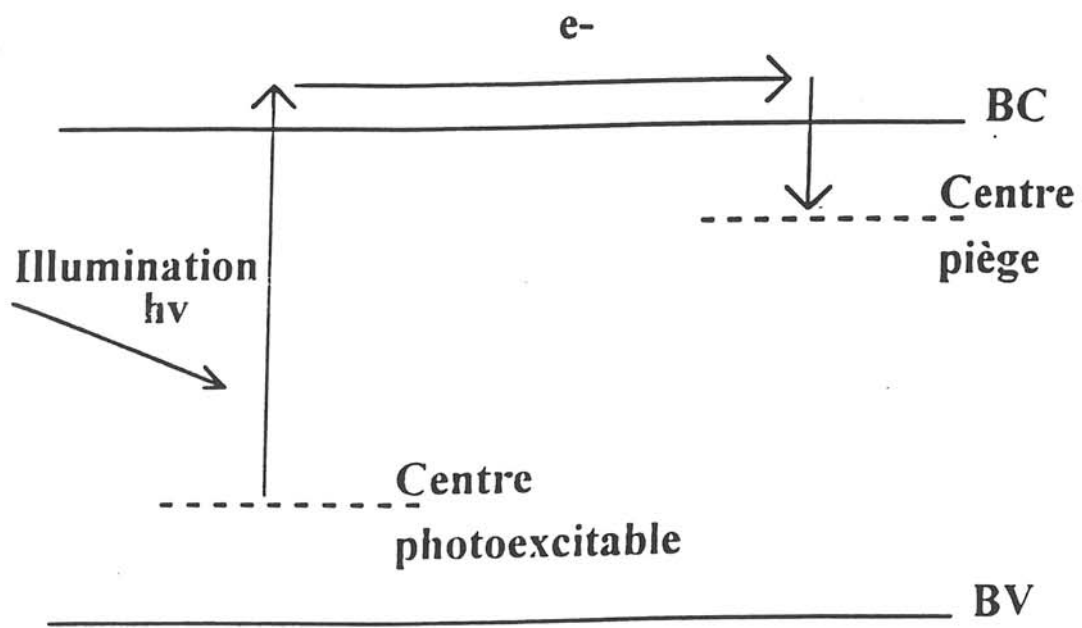


Figure 2.1 : Diagramme de bande dans les cristaux électrooptiques photosensibles; processus de photoexcitation, migration, piégeage (d'après (2))

I.1.3 Applications de CdTe photoréfractif

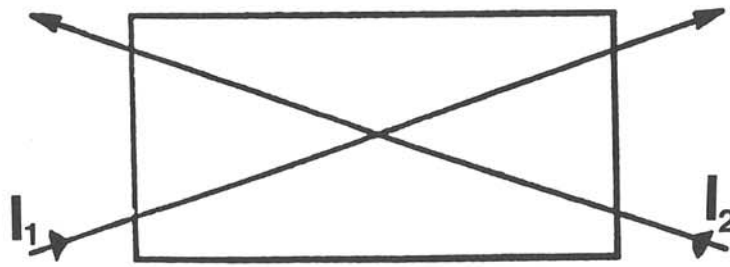
La gamme de longueurs d'onde 1,06 - 1,5 μm est intéressante, non seulement pour les télécommunications par fibres optiques, mais aussi pour les applications de métrologie, la réalisation de sources laser de haute qualité ainsi que celle de commutateurs spatiaux pour la transmission à très haut débit.

Dans un réseau de télécommunications optiques, des longueurs d'onde situées dans le proche infrarouge sont utilisées en tant que support pour la propagation du signal. Pour obtenir une interconnexion spatiale reconfigurable, la conjugaison de phase s'avère une bonne solution (4). En particulier, une configuration optique basée sur un miroir à conjugaison de phase (D.P.C.M.) est peut-être la plus prometteuse des applications.

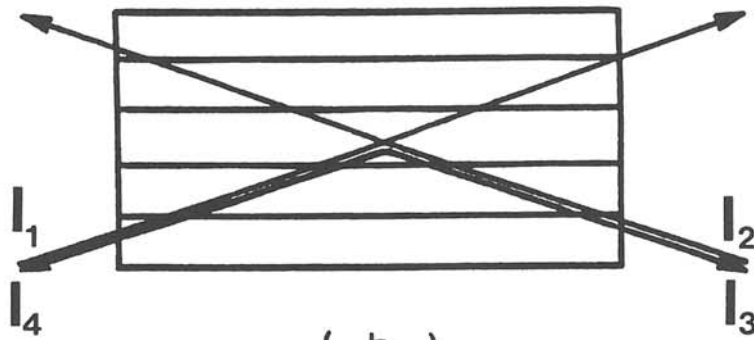
Cette expérience consiste à éclairer les deux faces opposées d'un cristal avec deux faisceaux incohérents entre eux de même longueur d'onde (figure 2.2 a) ou de longueur d'onde différente (le faisceau conjugué ne revient pas sur le faisceau incident). Chacun des faisceaux crée une amplification de la lumière diffusée dans une direction privilégiée (celle où le gain est le plus élevé). Un début de modulation apparaît alors à chaque extrémité du cristal. Les deux ondes diffractent sur le début du réseau ainsi formé et l'intensité du réseau diffracté s'accroît. Finalement, le réseau s'inscrit dans tout le cristal et les deux faisceaux diffractés sont les conjugués en phase des faisceaux incidents (figure 2.2 b).

A cause de sa sensibilité dans le proche infrarouge et de ses valeurs de figures de mérite les plus importantes des matériaux II-VI, comparativement à d'autres cristaux semiconducteurs, une telle configuration optique est réalisable avec des cristaux de CdTe:V. Cependant, les expériences de D.P.C.M. ne sont envisageables que sous certaines conditions. D'après S.Weiss et al (4), dans un cristal où le coefficient d'absorption α est nul, la condition de seuil est $\Gamma l > 4$ où Γ est le gain du matériau photoréfractif en couplage deux ondes et l la longueur optique optimale. D'après N.Wolffer et al (5), si $\alpha \neq 0$, les conditions de seuil deviennent : $\Gamma l > 4$ et $\Gamma > 2\alpha$.

Par conséquent, seuls des cristaux présentant une forte non linéarité et une absorption la plus faible possible peuvent être utilisés en D.P.C.M. Les premières expériences menées sur CdTe:V ont donné les valeurs attendues d'amplification de gain (6).



(a)



(b)

Figure 2.2 : Principe du D.P.C.M. (Double Phase Conjugate Mirror) (4)

I.2 - TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE TELLURURE DE CADMIUM PHOTOREFRACTIF

La photoréfractivité de CdTe dopé vanadium dans le domaine spectral 1,06 - 1,5 μm a récemment été démontrée (1, 7).

La figure de mérite $n_0^3 r_{41}$, où n_0 , l'indice de réfraction, et r_{41} , le coefficient électrooptique, sont des paramètres intrinsèques au matériau choisi, constitue un bon élément de comparaison et permet d'évaluer ses performances par rapport aux autres matériaux photoréfractifs déjà connus.

Le tableau 1 rend compte des ordres de grandeur de ce paramètre. Sont également reportés les domaines spectraux dans lesquels ces matériaux sont actifs.

On peut noter que les coefficients électrooptiques les plus importants sont ceux des oxydes et des cristaux organiques mais, malheureusement, ils ne sont pas suffisamment sensibles dans le proche infrarouge.

Comme dans l'effet photoréfractif l'indice de réfraction n_0 intervient à la puissance 3, l'intérêt des matériaux organiques est réduit, et dans les semi-conducteurs III-V, n_0^3 est environ deux fois plus important que dans CdTe:V. Mais parmi les cristaux semi-conducteurs, CdTe:V présente l'avantage d'avoir le coefficient électrooptique le plus grand - donc une figure de mérite deux fois supérieure à celle de GaAs et d'InP. Parmi les travaux antérieurs effectués sur le tellurure de cadmium photoréfractif, on peut noter ceux de Strait et Glass qui ont mesuré le coefficient électrooptique de CdTe dopé indium (8). La valeur obtenue est environ quatre fois supérieure à celle de InP. De plus, ils ont obtenu, avec des échantillons de dimensions 0,8cm [110], 0,6cm [001] et 0,5cm [-110] et présentant une résistivité de 4.10^8 .cm, une efficacité de diffraction de 0,3 % et un temps de relaxation du réseau photoréfractif de 1,1 ms, pour une période spatiale de distribution de porteurs de 12 μm , et ceci en utilisant des longueurs d'onde de 1,06 et 1,32 μm , pour écrire et lire le réseau photoréfractif respectivement.

Matériaux	n_0	$r_{41}(\text{pm/V})$	$n_0^3 r_{41}$	λ
LiNbO ₃	2,26	31	360	633 nm
BaTiO ₃	2,36	1640	21500	546 nm
Bi ₁₂ SiO ₂₀	2,54	5	82	633 nm
Bi ₁₂ GeO ₂₀	2,55	3,5	58	633 nm
GaAs:EL2	3,48	1,43	60	1,06 μm
GaAs:Cr	3,5	1,2	51	"
InP:Fe	3,29	1,34	48	"
CdTe:V	2,82	5,5	123	"
CdTe:V	2,79	5,5	120	1,52 μm
Polymère	1,56	2,5	9,5	514 nm
Cristal organique	1,7	24	118	676 nm

Tableau 1 : Figures de mérite de matériaux photoréfractifs

C'est en 1987 que Bylsma et al. ont montré que le vanadium et le titane pouvaient être des dopants particulièrement adaptés (1), puisqu'ils introduisent des niveaux profonds dans CdTe, avec une bande d'absorption à $1,06 \mu\text{m}$ et une bonne photoconductivité. Des expériences de couplage deux ondes ont donné de petits gains de signal de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ et des efficacités de diffraction de $0,7 \%$ sous l'application d'un champ électrique de 4 kV.cm^{-1} .

Le premier transfert d'énergie par couplage deux ondes à $1,523 \mu\text{m}$ a été réalisé en 1990 par Partovi (7). Des coefficients de gain de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ ont été obtenus sur CdTe:V avec seulement une puissance incidente de 1 mW.cm^{-2} . Ceci montre que ce matériau, s'il est optimisé, peut être un très bon candidat pour le traitement de l'information optique utilisant des lasers de faible puissance (# 1 mW)

En 1991, Ziari et al. (9) ont observé un gain et une large sensibilité ($1 - 1,5 \mu\text{m}$) dans CdTe:V en appliquant un champ électrique alternatif haute fréquence de 10 kV.cm^{-1} . Si nous sommes en possession d'un certain nombre de résultats, concernant les propriétés photoréfractives de CdTe:V, malheureusement, le mécanisme d'insertion du dopant dans la matrice s'avère peu connu.

Aussi, nous avons entrepris un programme de recherches commun, en collaboration avec d'autres laboratoires (I.P.C.M. de Strasbourg, I.O.T.A. d'Orsay, Groupe de Physique des Solides de Paris, I.N.S.T.N. de Saclay, C.N.E.T. de Lannion, E.S.P.C.I. de Paris) dans le but d'obtenir des informations sur l'influence du dopant vanadium sur les caractéristiques de cristaux de CdTe dopé, et ainsi d'optimiser leurs propriétés photoréfractives (10).

CHAPITRE II

CROISSANCE CRISTALLINE

PREMIERES ANALYSES

II.1 - CRISTALLOGENESE

Le tellure de cadmium CdTe possède une fusion congruente et rétrograde à 1092 °C.

Parmi les diverses techniques de cristallogénèse utilisées pour faire croître ce matériau, nous avons utilisé celle de Bridgman.

Dans cette technique, la charge totale est fondue dans la partie haute - la plus chaude - du four. Le processus de cristallisation est contrôlé par la vitesse de transfert de l'ampoule dans la zone inférieure, la plus froide du four.

Les conditions de croissance sont établies pour répondre aux critères suivants :

- * monocristallinité du lingot,
- * faible densité de dislocations et absence de précipités de tellure.

Des cristaux de CdTe dopé vanadium ont été obtenus à partir de lingots de CdTe (pureté 6N), dans des ampoules de silice scellées sous un vide de 10^{-6} torr. Afin de minimiser la formation de sites de nucléation, la paroi interne de l'ampoule est recouverte d'une couche de carbone, obtenue par pyrolyse de méthane à 1100 °C.

La pureté du vanadium utilisé est légèrement supérieure à 4N; les concentrations varient de $3,5 \cdot 10^{18}$ à 10^{22} atomes par cm^3 .

Après un maintien à 1125 °C pendant une soixantaine d'heures afin de permettre la diffusion du vanadium dans tout le liquide, la vitesse de translation imposée est de 6 mm par jour et ceci pour un gradient de 5 à 6 °C/cm au niveau de l'interface de croissance.

Les deux extrémités du lingot final sont utilisées pour des dosages chimiques du dopant dans la matrice CdTe. La partie centrale est orientée et coupée afin de préparer des échantillons d'orientation et de dimensions imposées par les différentes mesures que nous avons effectuées.

Ces deux étapes (orientation et coupe), dans le cas de CdTe:V, se sont avérées particulièrement laborieuses. Tout d'abord, lors de l'orientation, la couche périphérique du lingot de forme cylindrique et majoritairement polycristalline, empêche toute diffraction du faisceau de rayons X. Il convient donc de l'éliminer par un polissage mécanique et une attaque chimique dans un mélange HF/HNO₃/H₂O. S'ajoute à cette attaque un traitement dans un mélange brome/méthanol à 0,2 %. Ce dernier permet de révéler les différents grains qui présentent parfois une désorientation de quelques degrés. Le choix du grain monocristallin s'en trouve facilité. Après chaque coupe, une attaque chimique est nécessaire pour avoir une diffraction franche des rayons X. En effet, la coupe, même contrôlée, crée un phénomène d'écrouissage en surface.

La forme cylindrique du lingot nous obligeait, dans certains cas, à créer artificiellement, un plan de clivage. Ce plan généré était toujours (110).

Dans tous les cas, la coupe est délicate en raison de la microdureté Vickers de CdTe:V, de l'ordre de 50. Pour palier cet inconvénient, le lingot est enrobé dans un ciment de microdureté supérieure.

Sur les échantillons préparés, une série d'analyses a alors été entreprise afin de donner une réponse tant soit peu à nos objectifs fixés :

- a) coefficient de ségrégation du vanadium dans la matrice CdTe au cours du processus de croissance en configuration stabilisante ($\Delta T > 0$ et parallèle à g),
- b) influence de la concentration en vanadium sur la résistivité électrique du matériau,
- c) caractérisation des défauts (lacunaires, inhomogénéités de composition,...) présents,
- d) détermination de la valence de l'ion vanadium
- e) influence des conditions de croissance sur les propriétés optiques de CdTe.

L'approche hydrodynamique doit nous permettre de répondre à certaines de ces questions posées.

II.2 - PREMIERES ANALYSES

II.2.1 Dosage du dopant par absorption atomique

Afin de connaître la répartition et la concentration du vanadium sur toute la longueur du cristal, et ainsi de répondre au premier objectif fixé, nous avons fait appel à l'absorption atomique, qui s'avère être une technique bien appropriée pour déterminer la concentration d'un élément mineur dans un matériau. En effet, il faut savoir que la solubilité de cet élément peut être différente entre le milieu solide et la phase fluide. Le rapport de la concentration du dopant dans le cristal (C_s) sur sa concentration dans le liquide (C_l) est appelé *coefficient de ségrégation* k . Pour $k < 1$, il y a rejet à l'interface de croissance de l'impureté. Si la concentration de cette impureté dans la phase liquide est supérieure à la limite de solubilité, nous pouvons avoir, dans ce cas, ségrégation et piégeage dans la matrice solide de cette impureté.

La dissolution de CdTe:V, ainsi que la préparation des solutions étalons utilisées pour l'absorption atomique (2 à 100 ppm de vanadium) ont été réalisées avec l'acide nitrique HNO_3 dilué et à chaud.

Les mesures ont été réalisées, par nos soins, au Laboratoire de Chimie du Solide (L.C.S.) à Talence, devenu depuis l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.).

Les résultats que nous avons obtenus sur différents cristaux sont résumés dans le tableau 2. Les indices 1, 2 et 3 signifient que les échantillons utilisés proviennent respectivement du haut vers le bas du lingot.

On constate que la concentration de vanadium est plus élevée dans le haut du cristal que dans le bas, ce qui nous indique que le coefficient de ségrégation du vanadium est inférieur à 1.

Référence du lingot - Concentration initiale de V (at./cm ³)	Référence de l'échantillon	Concentration expérimentale de V (at./cm ³)
B16 - 10 ¹⁹	B16Haut	1,88.10 ¹⁹
B16 - 10 ¹⁹	B16 ₁	1,34.10 ¹⁹
B16 - 10 ¹⁹	B16 ₂	9,38.10 ¹⁸
B16 - 10 ¹⁹	B16 ₃	5,46.10 ¹⁸
B16 - 10 ¹⁹	B16Bas (pointe)	2,1.10 ¹⁹
B24 - 4,9.10 ¹⁸	B24Haut	7,64.10 ¹⁸
B24 - 4,9.10 ¹⁸	B24 ₁	5,57.10 ¹⁸
B24 - 4,9.10 ¹⁸	B24 ₂	5,13.10 ¹⁸
B24 - 4,9.10 ¹⁸	B24Bas (pointe)	1,09.10 ¹⁹

Tableau 2 : Résultats obtenus par dosage en absorption atomique sur divers cristaux de CdTe dopé vanadium

Nous observons bien, lors de la croissance, à l'interface de solidification, un rejet de vanadium vers la phase liquide. Si C_s est la concentration en vanadium dans la phase solide, C_s varie selon l'équation (11) :

$$C_s(x) = \left[C_0 \left(1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{k.R.x}{D}\right) \right) \right]$$

où x est la longueur du cristal à l'instant considéré (cm),

C_0 est la concentration initiale du dopant dans la matrice,

R est la vitesse de croissance (6 mm/jour),

D est le coefficient de diffusion du dopant dans le mélange (de l'ordre de 10⁻⁶ cm²/s).

A partir de cette équation, on peut déterminer une valeur de k puisque tous les autres paramètres sont connus. Dans le cas de l'échantillon B16₃ pour lequel $x = 4$ cm et $C_s(x) = 5,46 \cdot 10^{18}$ atomes/cm³, on trouve une valeur de k de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$.

Pour $C_0 = 10^{19}$ atomes/cm³ (lingot B16) et pour différentes valeurs de k , l'équation précédente se traduit par la figure 2.3, montrant l'existence d'un gradient de concentration en vanadium dans le lingot final après croissance. Nous constatons, de plus, que la concentration en vanadium dans la pointe du lingot est très élevée : elle excède la concentration de départ. Cette concentration dépasse la limite de solubilité du vanadium dans CdTe; le vanadium ne joue plus le rôle escompté de dopant mais apporte au matériau un caractère métallique. Les micromouvements convectifs qui règnent dans cette partie de l'ampoule sont à l'origine de l'accumulation de vanadium dans la pointe, comme nous le verrons au chapitre IV. A la lumière de ces résultats expérimentaux et numériques, nous avons modifié la procédure de remplissage de l'ampoule, en répartissant de façon égale le dopant en haut, au milieu et en bas de l'ampoule de croissance.

II.2.2 Mesures électriques

Un matériau, pour qu'il soit photoréfractif, doit avoir en premier lieu une résistivité élevée (de 10^8 à 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$), ce qui limite la valeur de la conductivité dans le noir. La photoconductivité créée par des lasers de faible puissance est alors supérieure à cette dernière. Le principe de la mesure de résistivité consiste à déterminer le courant qui circule dans le cristal polarisé avec une tension V_0 , ce qui permet de calculer sa résistance R et donc d'accéder à la conductivité σ (ou résistivité $\rho = 1/\sigma$). Après la préparation des échantillons (coupe et polissage), les contraintes mécaniques diverses induites en surface dans le réseau cristallin sont relaxées par action d'un mélange brome/méthanol à 0,2 %. Les mesures de conductivité électrique sont réalisées dans une semi-pénombre et sous vide dynamique; cette dernière précaution permet d'éliminer toute réaction entre CdTe et le milieu environnant.

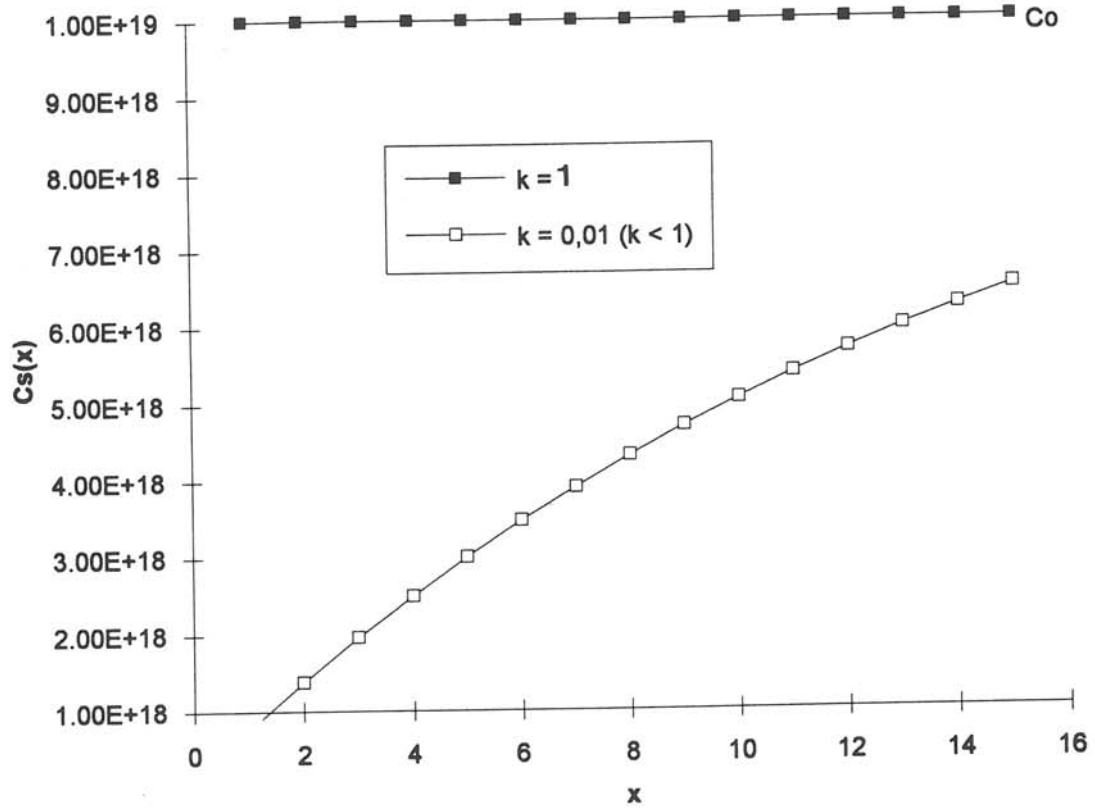


Figure 2.3 : Variation de la concentration en dopant (atomes/cm³) en fonction de la longueur du cristal (cm)

La conductivité électrique (ou résistivité) est déterminée par une technique conventionnelle de quatre pointes en ligne. Les expériences ont été menées de 300 à 500 K puis retour à 300 K.

La forte résistivité des échantillons dopés au départ entre 10^{18} et 10^{19} atomes par cm^3 ne nous a pas permis, à température ambiante, de déterminer le signe (n ou p) des porteurs majoritaires.

Par le tracé de $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$, nous avons déterminé l'énergie d'activation thermique E_a pour divers échantillons et ceci en fonction de la concentration initiale en vanadium $C_0(\text{V})$. Les valeurs de E_a ainsi que celles de ρ à la température ambiante sont reportées dans le tableau 3; y sont également notées les valeurs de la résistivité obtenues par deux autres méthodes : la méthode pour laquelle l'échantillon, parallélépipédique, est pris entre deux pointes (avec contacts Ag) et la méthode dite de l'impédance complexe (avec contacts InGa). Ces techniques ont été utilisées pour deux échantillons particuliers que sont B19 et B20 (ampoule scellée respectivement sous HCl/H_2 (3%) et CdCl_2 (pour 10^{18} atomes/ cm^3 de chlore)). En effet, pour ces cristaux, la résistivité diminue mais cela n'est pas observé avec la méthode conventionnelle des quatre pointes en ligne qui n'est donc pas applicable avec ces échantillons.

On constate que, pour une concentration de départ en dopant de $3 \cdot 10^{20}$ atomes par cm^3 (lingot B11), la résistivité chute. Cette faible valeur est due à la présence de vanadium sous forme métallique, d'ailleurs observé en microsonde de Castaing. La limite de solubilité du vanadium dans la matrice CdTe est donc largement dépassée dans ce cas. De même, la résistivité diminue quand on a un codopage chlore-vanadium (cas des échantillons B19 et B20 conducteurs de type n).

Notons également que les résultats sont reproductibles après une montée et descente en température: notre matériau est donc stable et ne subit aucune détérioration

Echantillon	$C_0(V)$ (at./cm ³)	$\rho(\Omega.cm)$ à $T_{amb.}$	$E_a(eV)$	Remarques
B6Bas	10^{20}	$4,2.10^8$	0,72	/
B6Haut	10^{20}	$4,7.10^8$	/	/
B11Bas	3.10^{20}	539	0,5	présence de vanadium
B16Bas	10^{19}	$6,6.10^9$	0,89	/
B16Haut	10^{19}	$9,1.10^9$	0,89	/
B19Bas	$3,5.10^{18}$	$2,6.10^9$	0,68	+100 mbar HCl/H ₂ (3 %)
B19Haut	"	$1,8.10^9$	0,59	"
B19Bas	"	$1,69.10^2$	/	2 pointes-Contacts Ag
B19Haut	"	$1,3.10^3$	/	Imp. complexe-Contacts InGa
B20Bas	$8,7.10^{18}$ + 10^{18} atom.Cl	$3,7.10^5$	/	2 pointes-ContactsAg (après polissage et relaxation)
B20Haut	"	$6,1.10^5$	/	"
B20Bas	"	$4,6.10^5$	/	Imp.complexe-Contacts InGa
B20Haut	"	$1,1.10^5$	/	"
B23Bas	$5,5.10^{18}$	$6,8.10^9$	0,73	/
B23Haut	"	$1,1.10^9$	0,74	/
B26	$7,3.10^{18}$	$1,9.10^9$	/	Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te
B27	$1,9.10^{18}$	$2,1.10^{10}$	/	Cd _{0,93} Zn _{0,07} Te
B28	$8,4.10^{18}$	$4,1.10^9$	/	codopé V/As avec [As]= $6,7.10^{18}$ atomes/cm ³

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des mesures électriques

localement. Ce point est très important si nous voulons que le matériau conserve toutes ses propriétés sous le faisceau laser. Notre étude nous a permis de déterminer la limite de solubilité de l'ion vanadium dans la matrice CdTe et l'influence de la concentration en vanadium sur la résistivité du matériau, donc de répondre au deuxième objectif fixé. Pour une concentration initiale en vanadium inférieure ou égale à 10^{19} atomes par cm^3 , les cristaux présentent une résistivité requise pour la génération de l'effet photoréfractif avec des lasers de faible puissance.

CHAPITRE III

**CARACTERISATION DES DEFAUTS DANS LE
TELLURURE DE CADMIUM DOPE VANADIUM**

Au cours de l'élaboration du monocristal de tellure de cadmium, différents défauts intrinsèques peuvent se former dans le réseau avec incorporation d'impuretés. Ces défauts créent des niveaux d'ionisation dans la bande interdite, interagissent avec les porteurs libres et se comportent comme des pièges et des centres de recombinaison. Ils jouent donc un rôle prépondérant dans les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur. Il est primordial de quantifier ces défauts - comme par exemple les lacunes - et d'apporter remède.

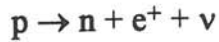
Un grand nombre de techniques expérimentales permettent de caractériser électriquement et optiquement ces défauts (Deep Level Transient Spectroscopy (D.L.T.S.), Effet Hall, Photoconductivité, Mesures d'absorption infrarouge...), mais très peu sont capables de fournir des informations directes sur leur configuration atomique. La RPE, méthode très fructueuse pour l'étude structurale des défauts, ne permet pas de mettre en évidence de manière indiscutable la présence de lacunes dans les cristaux de CdTe:V. Par contre les méthodes d'annihilation de positons ont la particularité d'être sensibles au volume libre des défauts et à leur état de charge. Elles permettent donc de déterminer les niveaux d'ionisation aussi bien que la nature physique des défauts, seulement lacunaires. C'est une méthode de choix pour mettre en évidence la présence de lacunes dans les matériaux.

Nous allons donc présenter maintenant le principe de la mesure de temps de vie du positon, ainsi que les résultats obtenus par cette technique dans le cas de CdTe dopé et non dopé.

III.1 - L'ANNIHILATION DE POSITONS

Pour étudier les défauts natifs de type lacunaire, nous avons utilisé l'annihilation de positons. Le temps de vie du positon est relié à la présence de lacunes et à leur concentration. Le positon est l'antiparticule de l'électron. Il possède donc les mêmes caractéristiques au signe près : même masse, charge $+e$ et spin $1/2$. Il naît dans le

noyau d'un atome radioactif β^+ quand un proton p se désintègre en un neutron n , un positon e^+ et un neutrino ν :



Pour les différentes mesures de temps de vie du positon, des sources de ^{22}Na de faible activité ont été utilisées. Dans ce cas, le temps de vie étant inférieur à la nanoseconde, il n'y a qu'un seul positon à la fois dans le matériau dont l'implantation est non destructive.

Les positons implantés perdent leur énergie essentiellement au profit des électrons arrachés ou excités lors de chocs avec les atomes. Ils sont alors ralentis jusqu'à un certain seuil ($E > 20 \text{ eV}$) à partir duquel ionisation et excitation ne sont plus possibles. Ils continuent cependant à perdre leur énergie par interaction avec des phonons ou par production de paires électron-trou, jusqu'à thermalisation, au bout de quelques picosecondes. Ce processus est schématisé sur la figure 2.4. L'annihilation du positon avec un électron du cristal conduit à l'émission d'un ou plusieurs photons. Le processus à un photon nécessite la présence d'un noyau qui absorbe l'énergie de la paire électron-trou. Les sections efficaces des annihilations à trois photons, et plus, sont très faibles. En fait, le mécanisme dominant est l'annihilation avec émission de deux photons d'énergie 511 keV.

III.1.1 Définition et principe de mesure de temps de vie du positon

Il existe trois types de mesure de l'annihilation de positon : la mesure du temps de vie du positon, la mesure de l'élargissement Doppler autour de la raie d'annihilation 511 keV du positon, et la mesure de la corrélation angulaire des photons d'annihilation. Ces trois types de mesure sont schématisés sur la figure 2.5 mais seule la mesure de temps de vie a été utilisée dans ce travail.

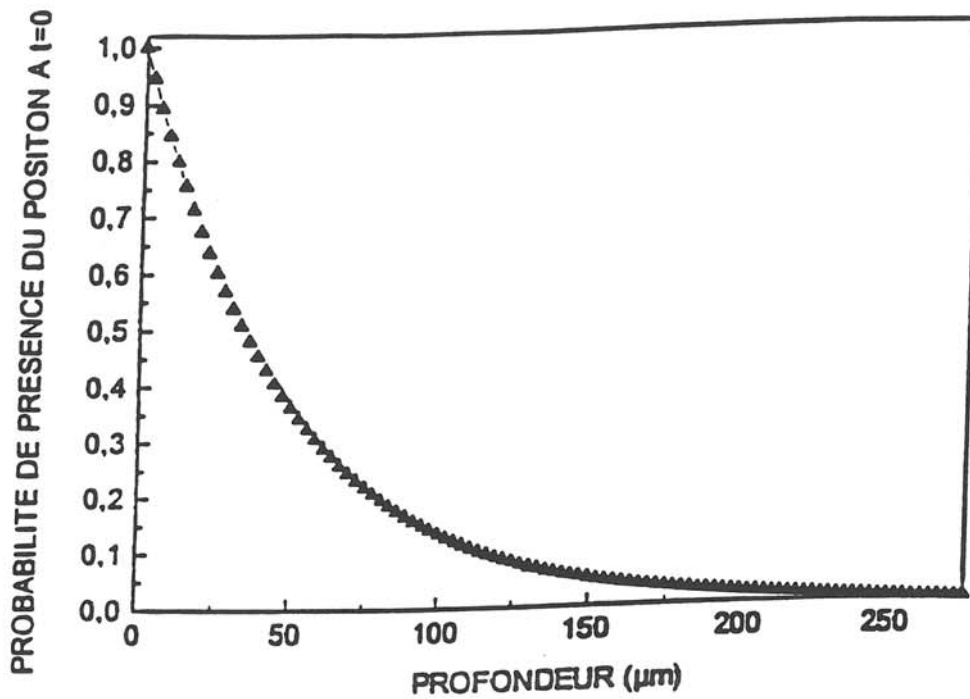


Figure 2.4 : Profil d'implantation des positons rapides émis par une source radioactive de ^{22}Na

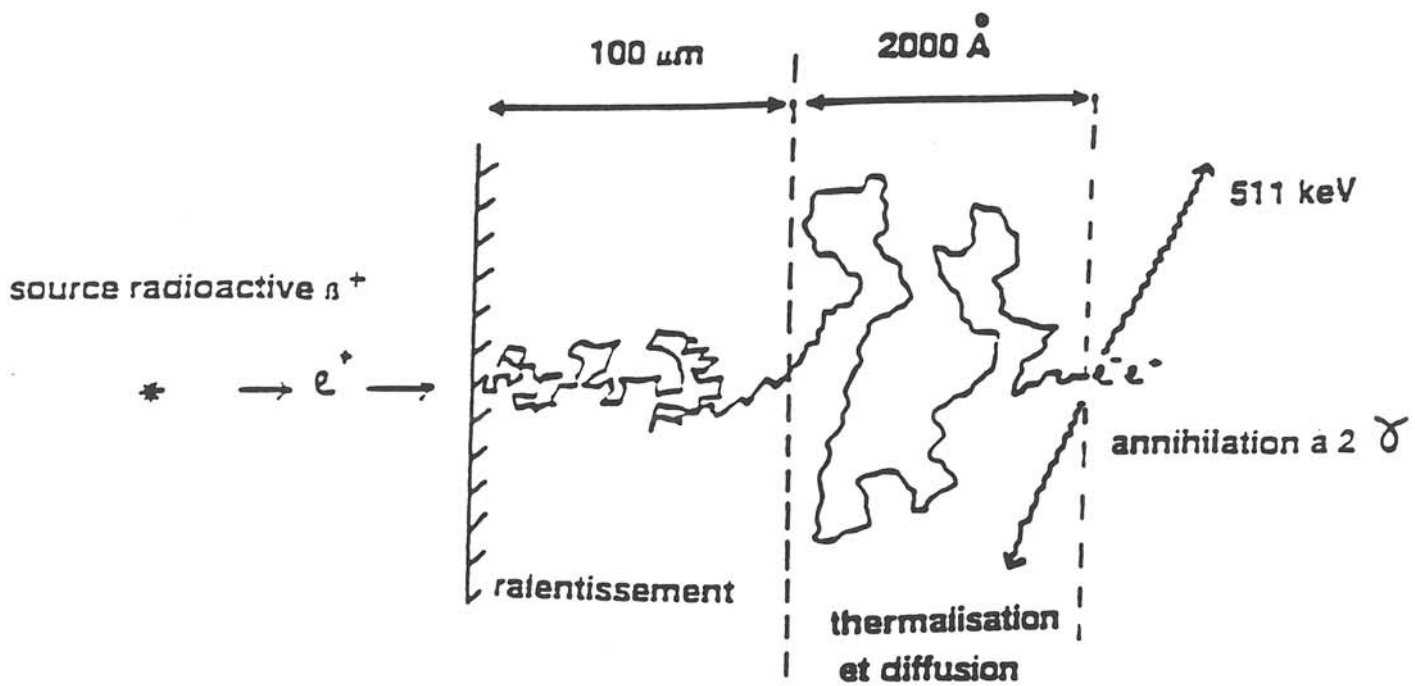


Figure 2.5 : Comportement du positon implanté dans un cristal

a) Définition

Le taux d'annihilation à deux gammas, λ , est déduit de l'expression de la section d'annihilation à deux photons, σ_2 , établie par Dirac en 1930 (12) :

$$\lambda = \sigma_2 v n = \pi r_0^2 c n$$

où n est la densité électronique vue par le positon au site d'annihilation

r_0 est le rayon classique de l'électron

c est la vitesse de la lumière

v est la vitesse relative du positon par rapport à l'électron

λ est indépendant de v .

Le temps de vie moyen du positon dans la matière est défini par :

$$\tau = \frac{1}{\lambda}$$

Il est caractéristique de chaque matériau et varie entre 100 et 500 picosecondes (10^{-12} s).

C'est la somme des contributions des annihilations du positon dans les différents états (état localisé et états délocalisés). Le temps de vie caractéristique du positon délocalisé est noté τ_b (b pour "bulk", volume en anglais). C'est le plus court temps de vie mesuré dans le cristal. Le positon localisé dans une lacune ou une dislocation s'annihile avec un temps de vie caractéristique noté τ_d (d pour défaut) ($\tau_d > \tau_b$ car un volume libre est un milieu de faible densité électronique).

b) Mesure

Cette technique consiste à mesurer le temps pendant lequel le positon vit en moyenne dans l'échantillon étudié. Pour cela, il est nécessaire de détecter de façon

précise l'instant d'entrée du positon dans le solide et l'instant de son annihilation. Les gammas d'annihilation (# 511 keV) marquent avec précision l'instant de disparition du positon. En cascade avec l'émission du positon, le noyau radioactif ^{22}Na émet un photon d'énergie 1,28 MeV. La détection de ce photon sert de signal de départ pour dater la naissance du positon. La mesure du temps séparant ces deux signaux est le temps de vie du positon. Ceci est schématisé sur la figure 2.6.

c) Spectre de temps de vie

Un spectre de temps de vie (figure 2.7) décrit la probabilité pour qu'un positon soit encore en vie à l'instant t . C'est une somme d'exponentielles :

$$n(t) = \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^*}\right) \quad \text{avec} \quad \sum_i I_i = 1 \quad \text{et} \quad \tau_i^* \text{ le temps de vie de l'état } i$$

Expérimentalement, on effectue une mesure statistique du nombre d'annihilations en fonction du temps, c'est-à-dire la probabilité pour qu'un positon s'annihile à l'instant t , soit :

$$p(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = -\sum_i \left(\frac{I_i}{\tau_i^*}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^*}\right)$$

L'analyse des spectres enregistrés donne le temps de vie moyen et la décomposition en composantes exponentielles :

$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1^* + I_2 \tau_2^* + \dots$$

R.N. West (13) a proposé un modèle général qui permet de déterminer les temps de vie τ_b, τ_d et les taux de transition (piégeage et dépiégeage) à partir des données expérimentales. Ce modèle est détaillé en annexe.

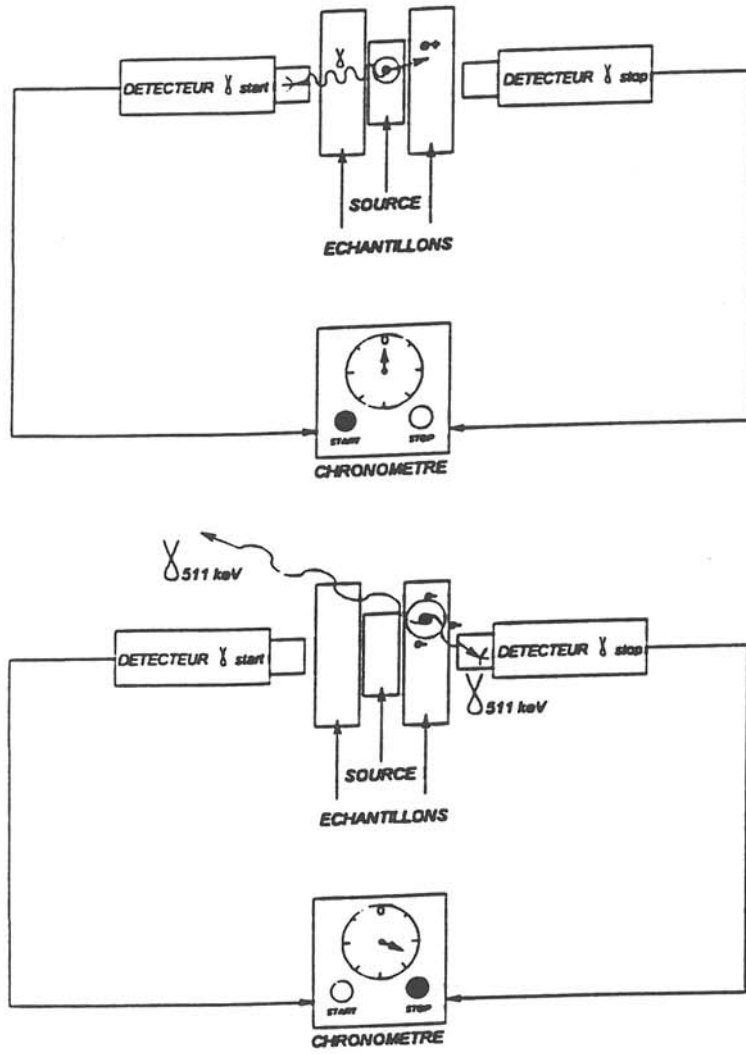


Figure 2.6 : Principe de la mesure du temps de vie du positron.

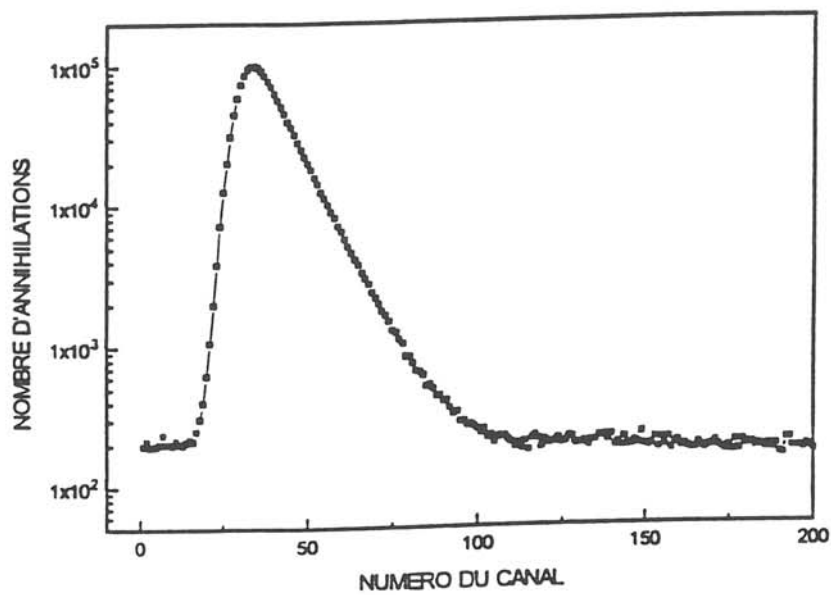


Figure 2.7 : Exemple de spectre de temps de vie à une composante

III.1.2 Résultats expérimentaux

Les mesures de temps de vie du positon ont été effectuées à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (I.N.S.T.N.) de Saclay, par Laurent BAROUX du service de Madame Catherine CORBEL.

a) Caractéristiques des échantillons

Comme nous l'avons vu précédemment (figure 2.6), les mesures d'annihilation de positons nécessitent d'avoir une paire d'échantillons identiques entre lesquels est placée la source radioactive. Différents échantillons ($\approx 3 \times 3 \text{ mm}^2$) de tellure de cadmium non dopé et dopé (B6 et B23) ont été étudiés. Ces échantillons, découpés à la scie à fil, sont ensuite polis mécaniquement à la pâte diamantée, puis nettoyés à l'alcool et à l'acétone avant toute mesure.

b) Mesure de temps de vie en fonction de la température

L'influence de la température de mesure sur les spectres de temps de vie, dans le tellure de cadmium non dopé et dopé, a été déterminée. Ces mesures sont réalisées entre 20 et 300 K parce qu'au-delà se produisent des effets thermiques avec perturbation des mesures, qui ne sont alors plus reproductibles. Ces effets sont à préciser en portant d'autres échantillons au-delà de 300 K.

Sur la figure 2.8 nous avons reporté les valeurs du temps de vie moyen en fonction de la température pour un échantillon de CdTe non dopé et pour deux échantillons de CdTe dopé vanadium (B23) pour lesquels $C_0(V) \# 5.10^{18} \text{ atomes/cm}^3$.

Pour CdTe non dopé, on observe une augmentation du temps de vie en fonction de la température. C'est un effet de la dilatation du réseau par la température. Nous avons, en fait, un cristal presque parfait sans défaut intrinsèque particulier par rapport au positon. Il peut donc servir de référence.

Pour les deux échantillons de CdTe dopé vanadium B23H1 et B23H2, on constate (figure 2.8) que le temps de vie moyen est supérieur à celui de CdTe non dopé. Il y a donc un défaut qui apporte sa contribution à la valeur du temps de vie moyen. Ce défaut lacunaire domine même à basse température. Au-delà de 300 K, des mesures plus précises devraient être effectuées pour voir l'évolution de la courbe du temps de vie. Elle pourrait rejoindre celle de CdTe non dopé. L'apparition d'ions négatifs n'a plus lieu dans le cas d'un échantillon (référéncé B6) plus fortement dopé en vanadium ($C_0(V) = 10^{20}$ atomes/cm³) (figure 2.9) : il semble donc que ces défauts lacunaires soient comblés par le vanadium, et ceci d'autant plus que la concentration en vanadium est plus importante. Il serait bon de pouvoir faire une série de mesures sur deux autres échantillons issus d'une autre partie du lingot B23. Comme la concentration du vanadium n'est pas constante le long du lingot (à cause de $k < 1$ et des instabilités hydrodynamiques), nous devrions observer une variation de la valeur du temps de vie du positon. Dans ce cas, ce dernier pourrait être affecté à l'ion vanadium.

Des mesures de temps de vie en fonction de la température effectuées sur des échantillons de Cd_{0,93}Zn_{0,07}Te:V, référencés B27H1 et H2 (avec $C_0(V) = 2.10^{18}$ at./cm³) (figure 2.10), mettent en évidence le même type de variation que pour CdTe non dopé. La température de rupture de pente (à $T > 150$ K) est plus haute que dans le cas de CdTe ($T \approx 100$ K); ceci est caractéristique de la présence d'ions négatifs (accepteurs, impuretés résiduelles) qui empêchent de voir le phénomène de dilatation de réseau à partir de $T=100$ K. Ce phénomène existe, mais il est retardé. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour préciser le rôle du zinc dans la matrice CdTe, en utilisant des échantillons contenant des concentrations différentes en zinc, et en réalisant une étude en fonction de la température.

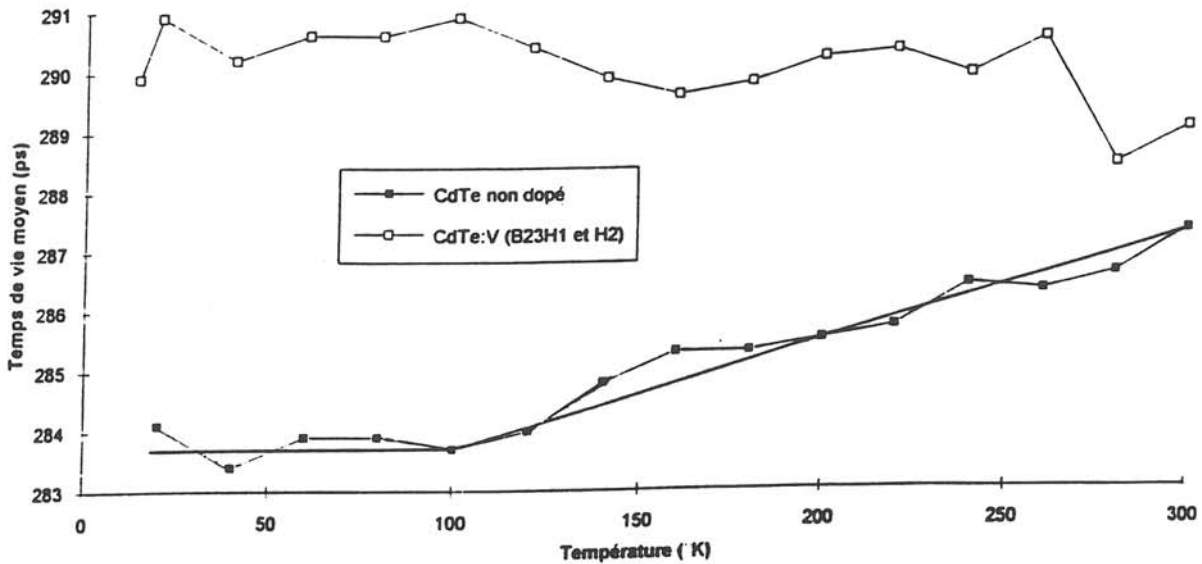


Figure 2.8 : Variation du temps de vie moyen du positon en fonction de la température pour des échantillons de CdTe dopé et non dopé

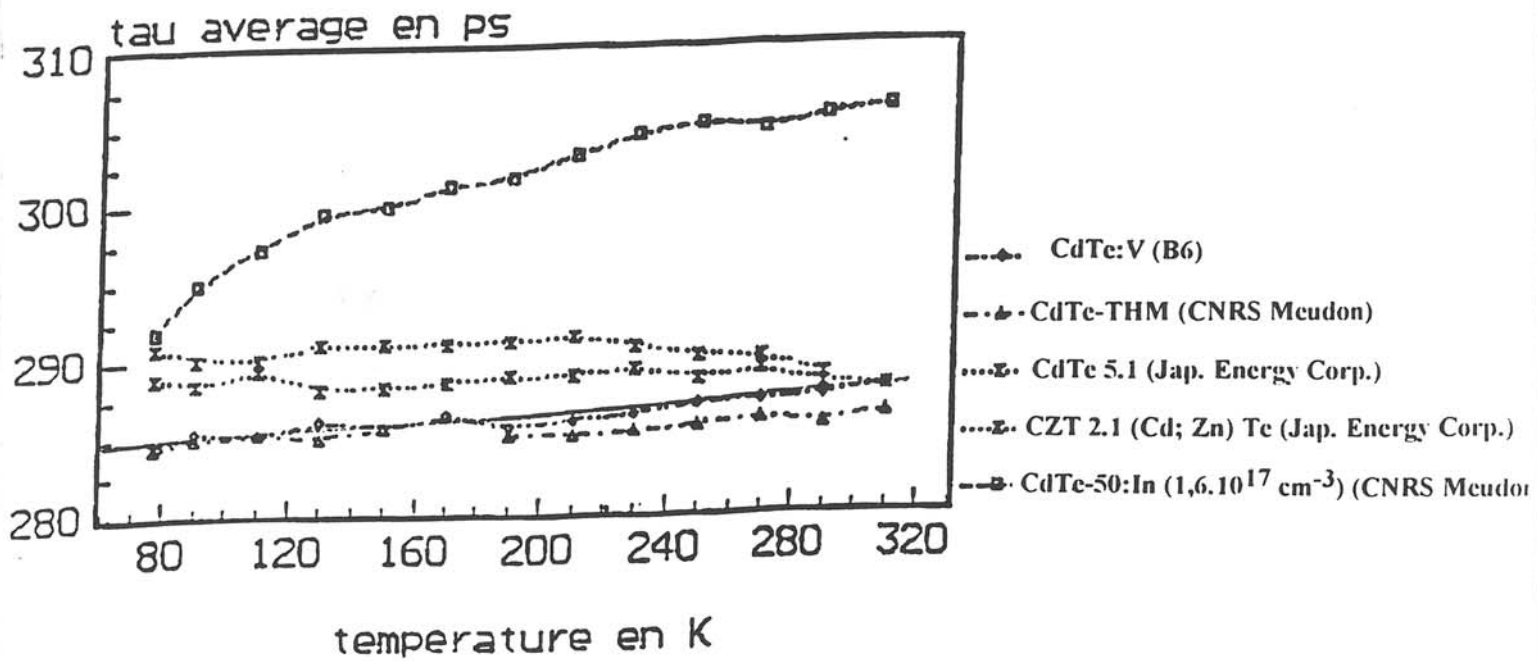


Figure 2.9 : Variation du temps de vie moyen du positon en fonction de la température pour différents échantillons de CdTe

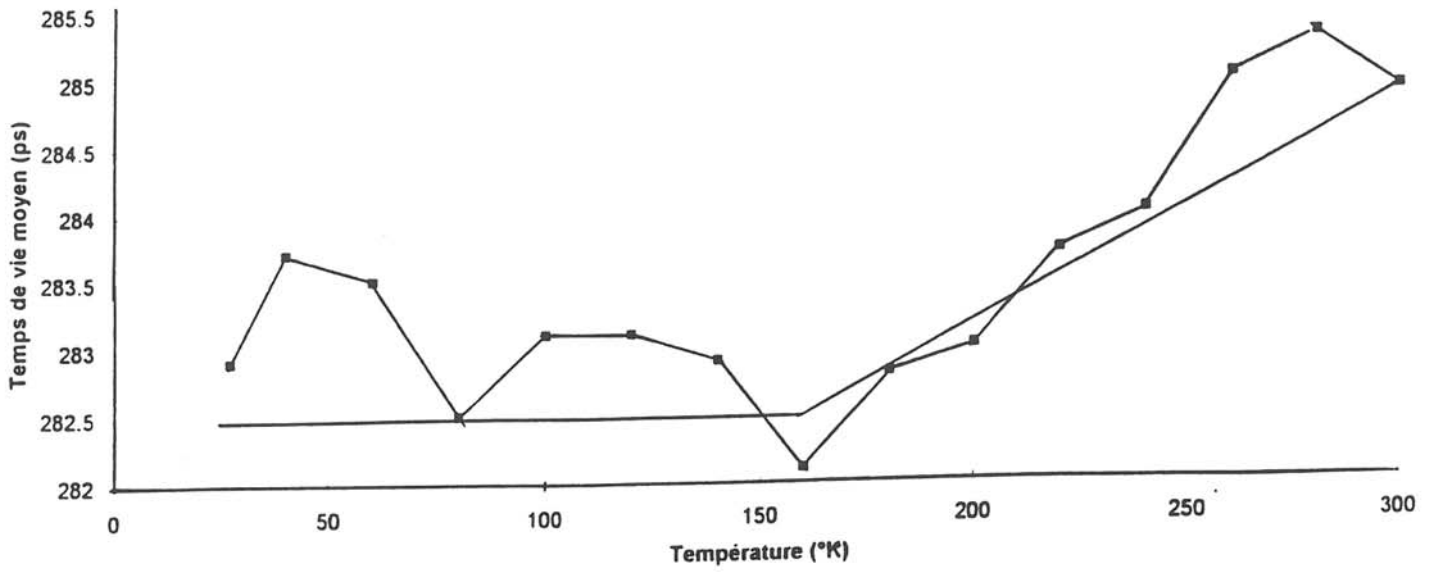


Figure 2.10 : Variation du temps de vie moyen du positron en fonction de la température pour $\text{Cd}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Te}:\text{V}$ (B27H1 et H2)

Nos investigations, limitées pour le moment, doivent être poursuivies d'une façon systématique. Mais nous pouvons cependant dire que la technique d'annihilation de positons ne met pas en évidence de façon notable des lacunes dans nos échantillons de CdTe dopé vanadium. De plus, ce sont les lacunes de cadmium qui sont comblées par le vanadium. Afin de mieux comprendre le phénomène d'insertion du vanadium dans la matrice CdTe et de mettre en évidence des inhomogénéités de composition, la concentration totale en vanadium a été déterminée par S.I.M.S. (Secondary Ions Mass Spectrosopy). La valence de l'ion vanadium a également été étudiée par R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique) et D.C.M. (Dichroïsme Circulaire Magnétique) sur des cristaux de CdTe:V et $Cd_{1-x}Zn_xTe$ avec $0 < x \leq 0,1$.

III.2 - LA SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES

III.2.1 Principe

Lorsqu'une cible est bombardée par des ions lourds d'énergie de quelques kiloélectronvolts, il y a éjection d'un certain nombre de particules :

- atomes neutres : phénomène de pulvérisation cathodique;
- électrons : émission électronique secondaire;
- photons : phénomène d'ionoluminescence qui donne lieu à des applications analytiques;
- ions : phénomène d'émission ionique secondaire;
- atomes et ions primaires diffusés : rétrodiffusion.

En S.I.M.S., ce sont les ions éjectés, positifs ou négatifs, qui sont analysés.

Dans le cas d'un semi-conducteur, l'émission ionique directe est peu probable. En fait, les particules primaires mettent en mouvement des atomes du cristal entre lesquels il peut se produire des chocs inélastiques. Une partie de l'énergie est transférée sous forme d'énergie cinétique et sert à éjecter l'atome hors de la cible; l'autre partie

l'est sous forme d'énergie potentielle et peut servir à modifier la structure électronique de l'atome. Les éléments ionisés sont détectés et analysés. Ces ions proviennent uniquement des deux premières couches des atomes. Cette méthode est partiellement destructive. Par le bombardement ionique primaire, on analyse des couches de plus en plus profondes, et on relève ainsi des profils de concentrations d'impuretés en fonction de la profondeur jusqu'à environ 5 à 6 μm . Le S.I.M.S. permet de connaître la concentration totale de vanadium dans un petit élément de volume donné.

III.2.2 Résultats

Les mesures ont été effectuées au C.N.E.T. (Centre National d'Etudes des Télécommunications) de Lannion, par Monsieur Gauneau. Les ions secondaires $^{51}\text{V}^+$ ont été enregistrés. Les données expérimentales sont comparées à des échantillons standard dans lesquels du vanadium a été implanté à une concentration de 10^{14} cm^{-2} à 400 keV.

Sur des échantillons de CdTe:V (lingot B16) avec $C_0(\text{V}) = 10^{19} \text{ at./cm}^3$, on constate que le vanadium n'est pas réparti de façon homogène (figure 2.11) et ceci quand on parcourt un échantillon en profondeur. De plus, malgré une concentration initiale en vanadium de 10^{19} at./cm^3 , on détermine expérimentalement une valeur de l'ordre de 5 à $6 \cdot 10^{16} \text{ at./cm}^3$. Il faut donc prévoir, lors de la préparation des conditions de croissance, qu'il y a en fait 100 à 1000 fois moins de dopant dans le lingot après croissance par rapport à ce qui est initialement introduit dans le mélange.

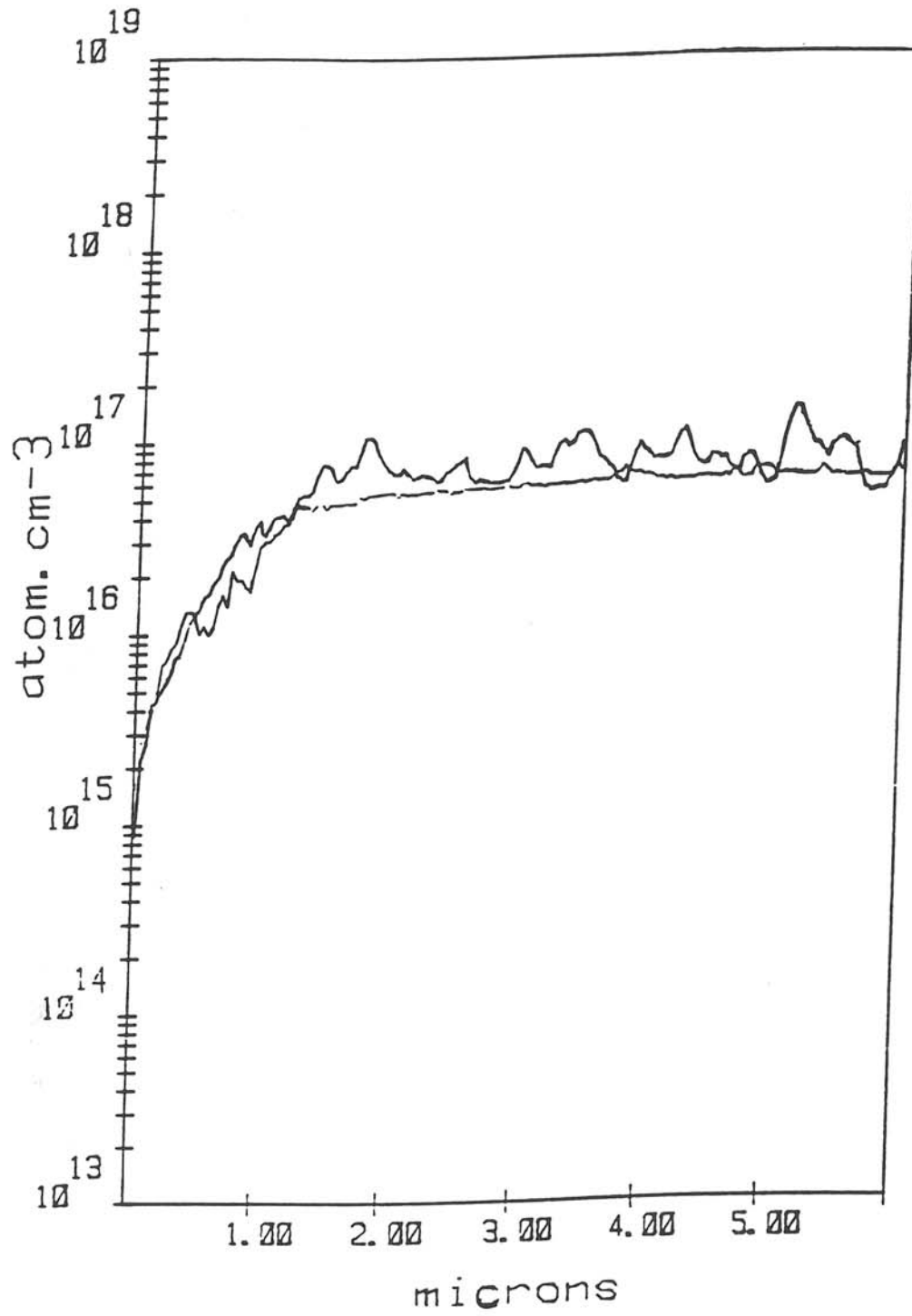


Figure 2.11 : Courbes d'évolution de la concentration en vanadium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S. sur un échantillon B16

III.3 - DETERMINATION DE LA VALENCE DE L'ION VANADIUM

Pour avoir la signature complète de l'ion vanadium (site, degré d'oxydation, concentration...) dans la matrice CdTe, deux techniques ont été utilisées : la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) et le Dichroïsme Circulaire Magnétique (D.C.M.). Nous allons présenter les résultats obtenus dans les deux cas et les corréler à ceux obtenus par P.I.C.T.S. (Photo Induced Current Transient Spectroscopy).

III.3.1 La Résonance Paramagnétique Electronique

La R.P.E. est une technique, en principe, particulièrement adaptée pour déterminer la symétrie ponctuelle et la configuration électronique du vanadium dans la matrice CdTe (position interstitielle ou en substitution d'un autre élément).

CdTe non dopé présente une densité de défauts natifs de l'ordre de 10^{15} atomes/cm³ (14). Le dopage au vanadium introduit des niveaux profonds, situés à environ 0,75 eV de la bande de conduction, donc appropriés à la photoréfractivité (1). Bien que la plupart des ions des métaux de transition 3d aient déjà été étudiés par cette technique dans CdTe (Ti (15), Cr (16), Mn (17), Fe (18), Co (19), Ni (20)), ce n'est pas le cas du vanadium. S'il se comporte comme les autres ions des métaux de transition dans CdTe, il devrait être en substitution sous la forme V²⁺ en site cadmium, donc combler les lacunes de cadmium, d'autant plus facilement que leurs rayons ioniques sont proches : $r_{Cd^{2+}}=0,99 \text{ \AA}$ et $r_{V^{2+}}=0,95 \text{ \AA}$. Dans cet état de charge, ce défaut est paramagnétique. Si les échantillons présentent, au départ, une conductivité de type p, le vanadium, qui est un donneur profond, peut se convertir en V³⁺, état de charge qui est également paramagnétique et donc observable en R.P.E..

Après un bref rappel du principe de la mesure, nous présenterons les résultats d'une étude comparative sur des échantillons dopés et codopés.

a) Principe

La R.P.E. consiste à induire des transitions dipolaires magnétiques entre deux niveaux dus à la levée de leur dégénérescence par un champ magnétique.

La condition de résonance $\Delta E = h\nu$, conduit à la relation suivante :

$$h\nu = g\beta H_r$$

où H_r est le champ magnétique de résonance,

$h\nu$ est l'énergie de l'onde hyperfréquence (ν étant la fréquence),

g est le facteur de Landé,

β est le magnéton de Bohr électronique.

On travaille à une fréquence ν fixe et à un champ magnétique variable jusqu'à l'obtention de la résonance. Pour des raisons d'amélioration du rapport signal sur bruit, on module le champ magnétique et on étudie la dérivée de l'absorption de l'onde hyperfréquence, en fonction du champ magnétique appliqué H .

Les paramètres de l'Hamiltonien de spin (g, S) dépendent de l'environnement dans lequel est placé l'élément étudié. On a donc des renseignements sur la symétrie du site occupé par l'ion paramagnétique ainsi que sur la nature de son proche et deuxième voisin. C'est pourquoi cette méthode nous a permis de préciser le degré d'oxydation et le site d'insertion du vanadium. Les mesures de R.P.E. ont été réalisées par Monsieur H.J. von BARDELEBEN du Groupe de Physique des Solides de Paris, avec un spectromètre bande X (9 GHz); la plupart des spectres sont enregistrés entre 4 K et 30 K. Les échantillons dopés vanadium sont fortement résistifs à la température ambiante (résistivité supérieure à $10^8 \Omega.cm$), alors que les échantillons codopés sont résistifs avec une conductivité de type n (Cl) et peu résistifs avec une conductivité de type p (As). Le champ magnétique B est parallèle à l'axe [100] et les échantillons ont des dimensions typiques de $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$. Les concentrations des défauts sont déterminées au moyen d'un échantillon standard ($Al_2O_3:Cr$).

b) Résultats et interprétation

A l'équilibre thermique, à $T = 4$ K, tous les cristaux de CdTe uniquement dopés vanadium (par exemple B16) présentent un spectre R.P.E. dominant (figure 2.12) qui est caractérisé par huit raies d'intensité égale, prouvant une interaction hyperfine avec un noyau de spin nucléaire $I = \frac{7}{2}$ et une abondance isotopique de 100 % : ceci est l'empreinte de l'ion vanadium, ce spectre n'étant pas observé dans les échantillons non dopés.

La largeur pic à pic des raies est de 20 Gauss. Le spectre est isotropique avec un facteur de Landé g égal à $1,962 \pm 0,001$ et une constante d'interaction hyperfine A égale à $60,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$. Le spectre sature facilement à cette température en fonction de la puissance hyperfréquence; il peut être observé sans augmentation notable de la largeur des raies jusqu'à une température de 80 K. Ainsi, l'état fondamental paramagnétique de cet ion présente un temps de relaxation long, ce qui est le cas pour l'état fondamental A_2 .

Nous attribuons ce spectre au défaut V^{3+} (21) en symétrie tétraédrique, qui possède l'état fondamental 3A_2 requis. Il correspond à une configuration électronique $3d^2$ avec un spin $S = 1$.

L'état fondamental de l'ion libre V^{3+} est un multiplet 3F qui, sous l'action du champ cristallin de symétrie tétraédrique d'un site du cadmium, se décompose en trois termes 3A_2 , 3T_2 et 3T_1 . Le couplage spin-orbite mélange les deux états excités 3T_2 et 3T_1 avec l'état fondamental 3A_2 . Par conséquent, le facteur de Landé g est décalé par rapport à la valeur de l'ion libre, et est égal à $g_0 - 4 \frac{\xi_{3d}}{\Delta}$ où $g_0 = 2,0023$, ξ_{3d} est la constante de couplage spin-orbite et Δ la valeur du déplacement du champ cristallin entre 3T_2 et 3A_2 . Pour une constante de couplage spin-orbite ξ_{3d} égale à celle de l'ion libre, soit 104 cm^{-1} (22), et la valeur de Δ égale à 4400 cm^{-1} déterminée par photoluminescence (23), nous obtenons un facteur de Landé égal à 1,90. Cet écart par

rapport à la valeur théorique est dû au modèle du champ cristallin qui ne prend en compte que les états 4T_1 et 4T_2 et néglige les effets de covalence.

Le spectre RPE est très similaire à ceux observés précédemment pour l'ion V^{3+} dans ZnS (24), de même pour le défaut isoélectronique Ti^{2+} dans CdTe (15). Les données, à ce sujet, reportées dans le tableau 4 montrent que le déplacement hyperfin n'est que peu influencé par le changement de champ cristallin et les paramètres de covalence. En fait, nous devrions même ajouter le cas de V^{3+} dans InP où une constante hyperfine A de $55.10^{-4}cm^{-1}$ a été déterminée (24). Il est clair que, dans tous les cas, le défaut V^{3+} a été attribué à un défaut substitué à un cation.

ion	spin	composé	facteur g	A ($10^{-4}cm^{-1}$)	référence
V^{3+}	S=1	CdTe	1,962	60	notre étude
V^{3+}	S=1	ZnTe	1,917	58	25
V^{3+}	S=1	ZnSe	1,9483	61	26
V^{3+}	S=1	ZnS	1,9433	63	27
V^{3+}	S=1	CdS	1,934	63	25
		hexag.	1,932	66	
Ti^{2+}	S=1	CdTe	1,915	10	15

Tableau 4 : Paramètres R.P.E. des ions V^{3+} et Ti^{2+} dans les composés II-VI

En comparant notre échantillon avec un échantillon standard, nous avons déterminé une concentration en V^{3+} qui varie entre 0,2 et $1.10^{16} cm^{-3}$ selon la position de l'échantillon dans le lingot, alors que la concentration en vanadium ajoutée au mélange fondu est de l'ordre de 10^{19} atomes par cm^3 (lingot B16).

De façon surprenante, l'état donneur neutre V^{2+} , qui est supposé être paramagnétique, n'a pas encore été observé par R.P.E. Une raison possible pourrait être un phénomène de compensation électrique par des défauts accepteurs (A) et

donneurs (D) natifs avec $N_A \ll N_D$ et $N_A \gg [V_{Cd}]$, qui donnerait une concentration en V^{2+} insuffisante pour être détectée par la R.P.E.. Nous n'avons pas pu, par conséquent, déterminer la concentration totale en donneur V dans ces échantillons.

D'après les mesures de S.I.M.S. (28), technique insensible à la configuration microscopique du dopant, nous savons déjà que la concentration totale en V dans ces cristaux est de l'ordre de 5 à $6 \cdot 10^{16}$ at./cm³ (d'un ordre de grandeur supérieure à la concentration en V^{3+}).

Dans le but d'évaluer le rôle du défaut donneur dans le changement des propriétés électriques et optiques, la concentration totale de ce défaut doit être déterminée et reliée à la concentration totale en V déterminée par des techniques plus globales telles que le S.I.M.S.. La R.P.E. est en principe adaptée pour évaluer quantitativement à la fois les concentrations du donneur V ionisé et neutre, et la concentration totale en donneur V. Pour cela, nous avons étudié des cristaux de CdTe:V codopés avec un donneur (Cl) ou un accepteur (As) peu profonds afin de modifier leur compensation électrique de telle façon que tous les défauts V_{Cd} soient exclusivement dans l'état de charge 0 ou +1. Les concentrations initiales en As et Cl dans les cristaux sont de l'ordre de 10^{18} at./cm³.

Les échantillons codopés V/As (lingot B28) présentent une conductivité de type p et le niveau de Fermi y est fixé par l'accepteur peu profond As. Dans ces cristaux, nous observons encore uniquement le spectre R.P.E. de v_{Cd}^{2+} (figure 2.13). Comme prévu, sa concentration est plus importante ($\approx 3,5 \cdot 10^{16}$ at./cm³) d'un facteur 5 par rapport aux échantillons non dopés As. En plus du spectre de V^{3+} , nous observons un spectre différent que nous attribuons au défaut Fe^{3+} , en nous basant sur des études antérieures (18).

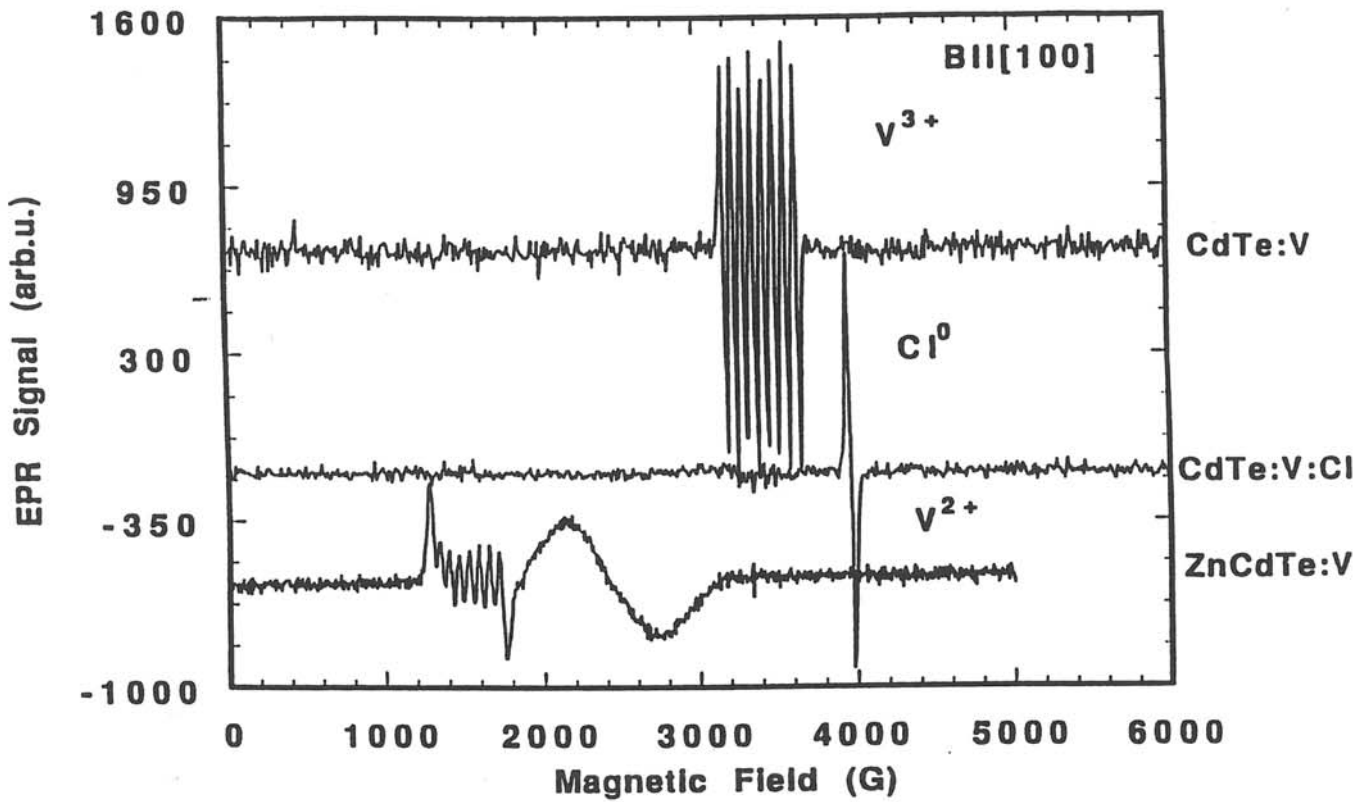


Figure 2.12 : Spectres R.P.E. de CdTe:V (lingot B16), de CdTe:V:Cl (lingot B19) et de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te:V}$ (lingot B26)

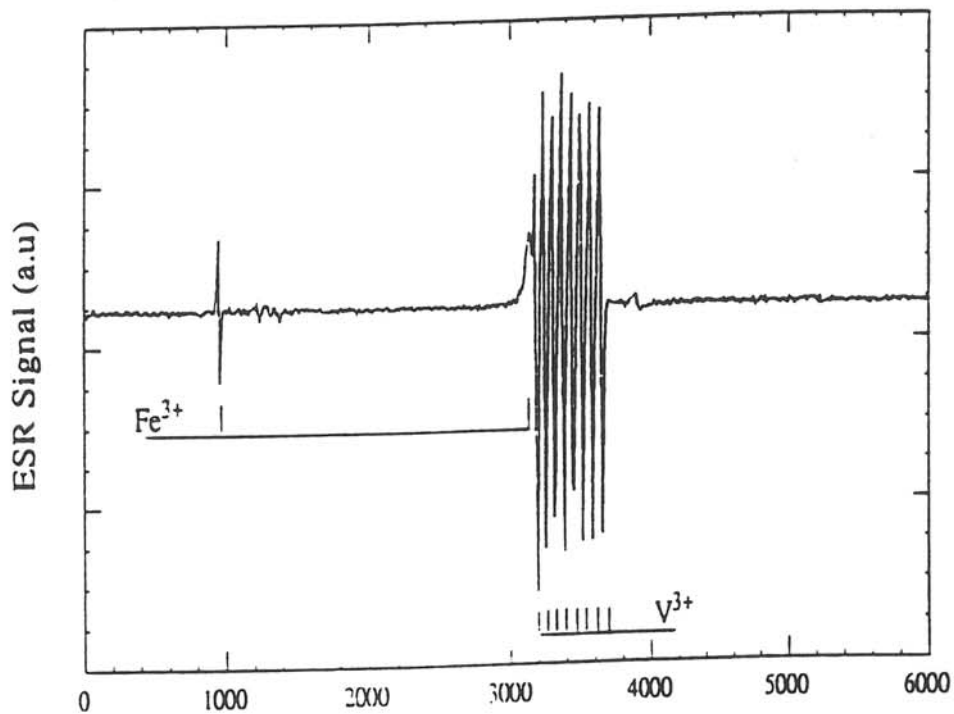


Figure 2.13 : Spectre R.P.E. de CdTe:V:As (lingot B28) à $T = 4 \text{ K}$ pour $B \parallel [001]$

L'observation de ce défaut Fe^{3+} , qui est un donneur profond avec un niveau situé à $E_V + 0,35$ eV, prouve que, dans ces cristaux codopés As, tous les donneurs V sont ionisés et que la concentration totale en donneur V est égale à celle de V^{3+} . Nos résultats sur CdTe:V:As indiquent qu'une fraction seulement (environ 1/5) des donneurs V_{Cd} était ionisée dans les échantillons CdTe:V (lingot B16), le reste (4/5) étant dans l'état neutre de charge qui n'est pas détecté en R.P.E..

Pour optimiser les conditions d'observation du donneur neutre V^{2+} , nous avons étudié des échantillons codopés avec un donneur peu profond (chlore) (lingot B19). A l'équilibre thermique à $T = 4K$, nous observons le spectre R.P.E. des donneurs neutres peu profonds (figure 2.12); leur concentration est estimée à environ 10^{14} cm^{-3} . Néanmoins aucun spectre relatif au vanadium et en particulier à V_{Cd}^{2+} n'est observé dans ces conditions, même si la présence de vanadium est confirmée par S.I.M.S.. Nous pensons que cela est dû à l'action conjointe d'une distorsion Jahn-Teller et des contraintes. En fait, l'état fondamental de l'ion V_{Cd}^{2+} est soit l'état à spin fort $4T_1$, soit celui à spin faible $2E$. Ils sont tous les deux dégénérés et ainsi sensibles à un effet Jahn-Teller et aux contraintes.

Cette sensibilité aux contraintes que présente l'état fondamental de V^{2+} a été confirmée par d'autres études (28, 29) sur le vanadium dans l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ avec $0 < x < 0,10$. Dans ces échantillons, et en particulier dans $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:V$ (lingot B26), un nouveau spectre anisotrope relatif au V est observé (figure 2.12), que nous avons attribué à l'état donneur neutre V_{Cd}^{2+} en symétrie rhomboédrique. Nous pensons que la distribution de contraintes dans ces cristaux est différente et qu'elle permet l'observation de l'état fondamental $4T_1$ du défaut V^{2+} .

Une comparaison de la concentration totale en donneur V_{Cd} déterminée par R.P.E. dans des échantillons de type p ($3,5 \cdot 10^{16}$ at./ cm^3) et de la concentration totale en V déterminée par S.I.M.S. (28) ($6 \cdot 10^{16}$ at./ cm^3) indique que seule la moitié de la quantité totale de vanadium s'incorpore dans CdTe (échantillon B16 seulement) après

une croissance Bridgman verticale, sous la forme de donneurs V en position de substitution, alors que le reste se trouve dans une autre configuration. Les résultats de P.I.C.T.S. sur CdTe:V que nous présenterons au paragraphe suivant soutiennent cette hypothèse puisqu'ils montrent une variété de pièges en plus du piège principal situé à $E_C - 0,9 \text{ eV}$.

Comme nous l'avons précisé précédemment, un paramètre important qui caractérise les propriétés photoréfractives est la compétition électron-trou qui dépend du rapport des concentrations effectives $[V^{2+}]$ et $[V^{3+}]$ et des sections efficaces de photoionisation dans les cristaux. Les mesures d'absorption optique n'ont pas permis jusqu'à présent de caractériser sans ambiguïté V^{2+} et V^{3+} dans CdTe. D'abord parce que même à la température de l'hélium liquide, les spectres sont larges. De plus, les transitions internes aussi bien que celles de transfert de charge se produisent dans la même gamme d'énergie.

Sur des échantillons, déjà été étudiés en R.P.E., le dichroïsme circulaire magnétique (D.C.M.) a permis la caractérisation des deux ions V^{3+} et V^{2+} . Cette technique complète donc la R.P.E. qui a exclusivement identifié V^{3+} (d^2) situé sur le site du cadmium (21, 23, 28, 30).

III.3.2 Le Dichroïsme Circulaire Magnétique

a) Principe

La différence d'absorption que peut présenter un échantillon pour deux lumières polarisées circulairement gauche (G) et droite (D) est appelée dichroïsme circulaire naturel (D.C.).

A ce phénomène est associée une biréfringence circulaire du matériau, c'est-à-dire un pouvoir rotatoire. Le D.C.M. est induit par un champ magnétique (B) parallèle à la direction de propagation de la lumière. Il est lié à la biréfringence circulaire

magnétique (rotation Faraday). Les principes de mesure dans l'infrarouge sont connus, et pour plus d'information on pourra se reporter à la référence 31.

b) Résultats et interprétation

Les mesures de D.C.M. ont été réalisées par Monsieur B.Briat de l'E.S.P.C.I. de Paris. Les figures 2.14 et 2.15 illustrent quelques résultats de D.C.M. à faible résolution pour les quatre échantillons B19, B23, B26 et B28 déjà étudiés en R.P.E..

Dans la région des faibles énergies (figure 2.14), l'échantillon de CdTe:V (B23) présente une bande (notée 4), située à environ 1,2 μm , qui devient plus large pour B26 (en raison du codopage avec le zinc) et qui est attribuée à la transition $^3A_2 \rightarrow ^1E$ dans un environnement tétraédrique de l'ion V^{3+} (32). Cette bande s'accompagne de deux autres situées à 1,36 μm (notée 3) et à 1,42 μm (notée 2) qui sont également attribuées à l'ion V^{3+} . Comparativement, la faible bande à 1,51 μm (notée 1) est attribuée à V^{2+} et devient prépondérante dans B19 (CdTe:V:Cl). Elle s'accompagne, quant à elle, d'une bande plus large (notée 5) qui possède un maximum à environ 1,06 μm (figure 2.15).

Sur l'échantillon CdTe:V (B23), nous avons donc en présence V^{2+} et V^{3+} . L'échantillon B28 codopé arsenic présente essentiellement les bandes relatives à V^{3+} . Sur celui codopé chlore, nous observons l'état neutre de charge V^{2+} uniquement, ce qui était le but du codopage avec le chlore.

Le D.C.M. offre donc la possibilité de déterminer les deux valences du dopant vanadium.

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, l'effet photoréfractif est dû à l'existence de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite et associés à des impuretés chimiques ou des défauts cristallins inhérents au matériau (lacunes, interstitiels).

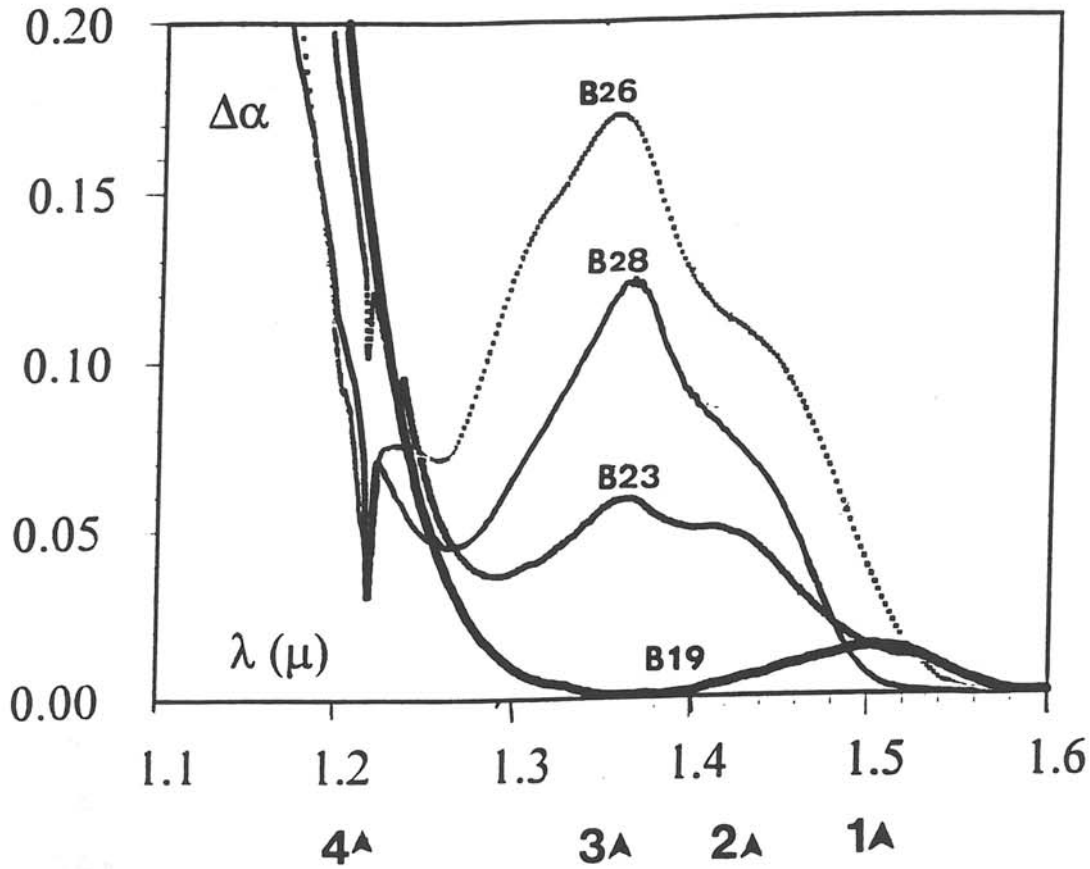


Figure 2.14 : Spectres D.C.M. (échantillons B19, B23, B26 et B28) à faible résolution, pour les basses énergies ($B=2,5$ T, $T=1,4$ K et $\Delta\alpha$ est exprimé en cm^{-1})

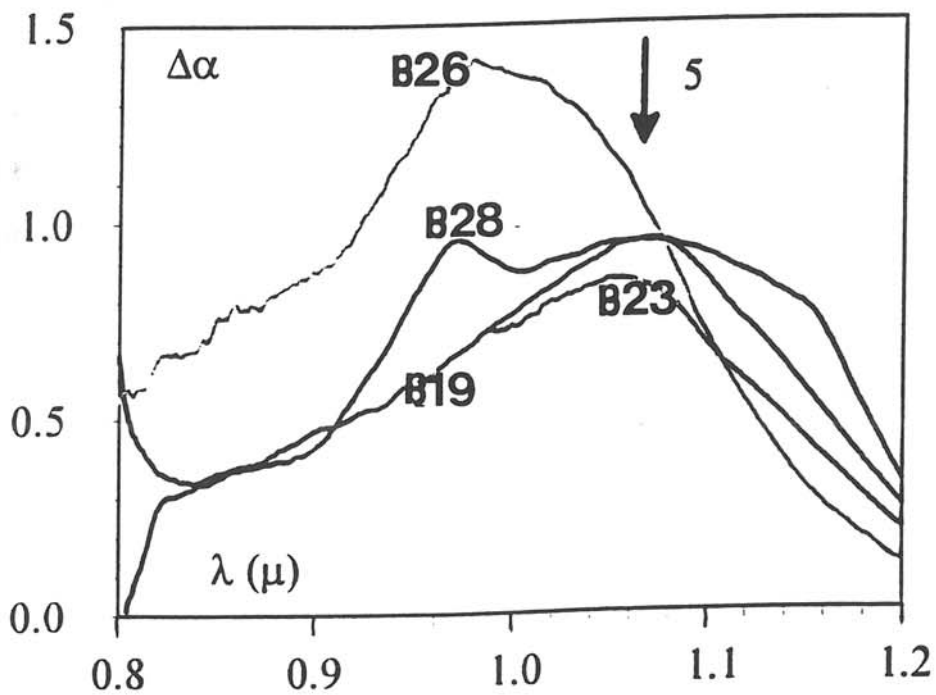


Figure 2.15 : Spectres D.C.M. (échantillons B19, B23, B26 et B28) à faible résolution, pour les hautes énergies ($B=2,5$ T, $T=1,4$ K et $\Delta\alpha$ est exprimé en cm^{-1})

L'étude des niveaux profonds est donc fondamentale pour la compréhension et l'optimisation de cet effet en vue d'applications éventuelles.

Le terme "niveaux profonds" désigne tous les types de niveaux situés à plus de 0,1 eV de la bande de conduction ou de la bande de valence, dans la bande interdite.

La signature de ces niveaux (énergies d'ionisation thermique E_t et sections efficaces de capture S_t) et leurs concentrations N_t peuvent être déterminées par la technique de transitoires de courants photoinduits (P.I.C.T.S.) où le vidage des pièges est stimulé thermiquement.

III.4 - PHOTOCONDUCTIVITE - P.I.C.T.S

Dans CdTe semi-isolant, un nombre important d'espèces différentes a été détecté en utilisant la technique T.S.C. (Thermally Stimulated Current) (33, 34). La résolution spectrale n'était pas suffisante pour permettre une détermination complète et précise des paramètres des pièges. Néanmoins, quelques centres ont pu être identifiés et caractérisés. Deux niveaux peuvent être efficaces comme pièges, au voisinage de la température ambiante, respectivement à $E_C - 0,58$ eV (Cd interstitiel ou lacune de Te) et $E_C - 0,7$ eV (lacune de Cd doublement chargée négativement V_{Cd}^{2-}). D'un autre côté, la lacune simplement chargée V_{Cd}^- - dont le niveau se situe à $E_V + 0,4$ eV dans CdTe - est connue pour jouer un rôle important en tant qu'accepteur compensateur et centre de recombinaison.

L'incorporation d'un métal de transition dans la matrice induit des phénomènes de compensation plutôt complexes entre les différents types de défauts, natifs ou autres. Actuellement, seuls de légers changements dans le spectre de luminescence de bord de bande ont été observés, ceci tant que la concentration en vanadium restait inférieure à 10^{19} atomes par cm^3 (35). Par contre, une augmentation de la concentration en vanadium (10^{20} atomes par cm^3) a révélé des nouvelles transitions de type donneur-accepteur (D-A).

L'interprétation suivante a été proposée : l'introduction de vanadium à des concentrations croissantes conduit, dans un premier temps, à un remplissage des lacunes de Cd et, finalement, à l'occupation des sites interstitiels, ce qui donne naissance à un nouveau niveau donneur. Cette interprétation est en accord avec les différents résultats de R.P.E. et d'annihilation de positons qui ont précisé le rôle du dopant - à savoir sa substitution à des lacunes de Cd. Mais une partie seulement de la quantité totale de vanadium s'incorpore dans la matrice CdTe sous cette forme. Le reste se trouvant sous une autre forme, la détermination exacte des niveaux profonds est importante pour confirmer cette hypothèse.

III.4.1 Méthode expérimentale du P.I.C.T.S.

Le P.I.C.T.S. est apparu il y a une dizaine d'années (36-40). Son principe (figure 2.16) consiste à exciter optiquement le cristal soit dans la bande d'absorption du centre photoexcitable, soit au voisinage du bord d'absorption intrinsèque. Cela conduit à la création d'électrons et de trous libres et à la capture de charges par les centres pièges. Le cristal est illuminé jusqu'à ce qu'il y ait saturation de tous les pièges (équilibre entre les centres et la bande de conduction ou la bande de valence). Cet équilibre se traduit par un courant constant $i(0)$, proportionnel au photocourant (figure 2.16 C-D).

Après coupure du faisceau lumineux, il se produit tout d'abord une recombinaison (figure 2.16 D-E) très rapide des électrons libres avec les trous libres via les centres de recombinaison (car leur concentration est très grande comparée à celle des pièges et ils peuvent capturer aussi bien un électron qu'un trou). Il y a ensuite émission des porteurs par stimulation thermique des pièges (figure 2.16 E-F).

Les paramètres recherchés se déduisent de l'étude de cette partie de la courbe E-F, appelée *transitoire de courant* de dépiégeage. Le traitement de ce transitoire est possible en effectuant deux approximations :

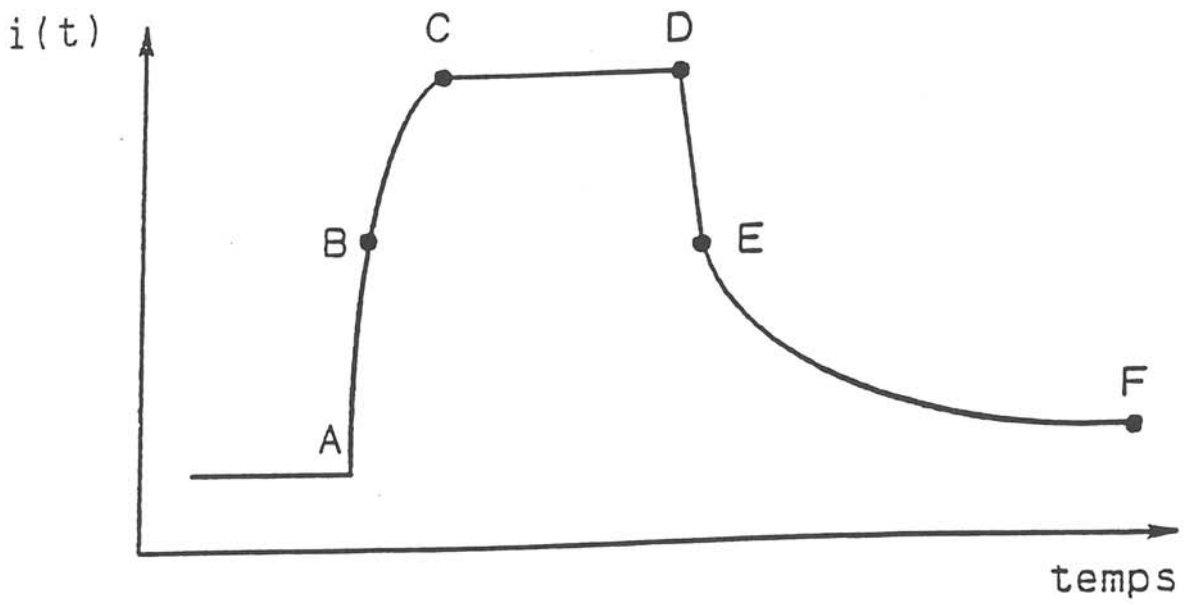
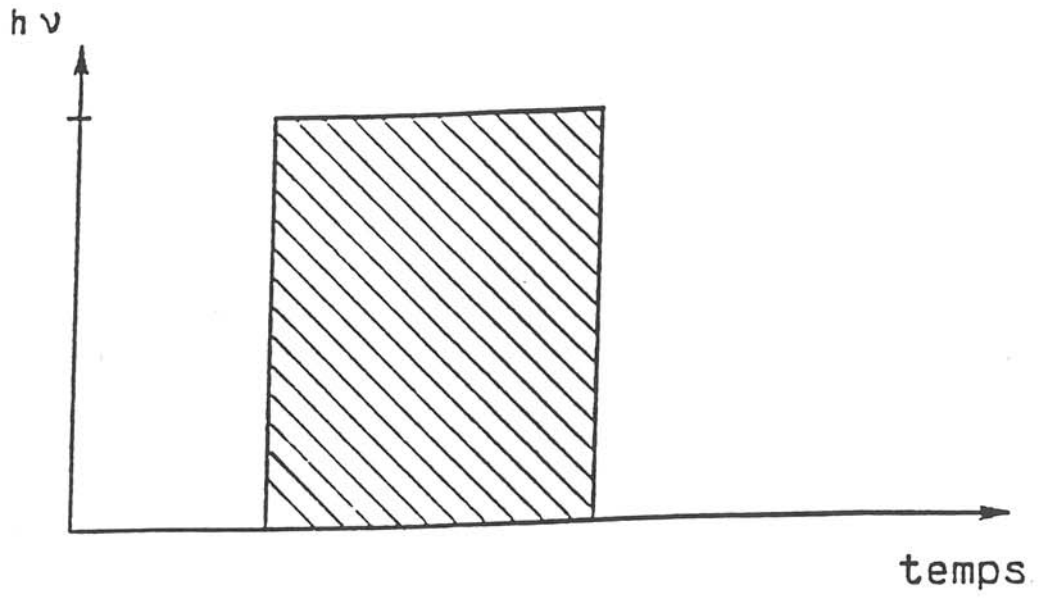


Figure 2.16 : Allure typique du transitoire de photocourant induit par une impulsion de lumière carrée

i) le repiégeage des porteurs libérés thermiquement est négligeable : la probabilité de capture du centre de recombinaison est plus importante que celle des pièges,

ii) le produit de la mobilité par la durée de vie des porteurs $\mu\tau$ est constant à la température considérée, c'est-à-dire qu'il n'est pas affecté par le transfert de charge qui accompagne le piégeage ou le dépiégeage.

Les transitoires sont enregistrés pour des températures comprises entre 80 et 300 K, tous les deux degrés, afin d'obtenir un spectre $i(t)$ en fonction de T .

Trois types de traitements numériques des données stockées permettent de déduire les paramètres des pièges : l'énergie d'ionisation thermique apparente E_t , la section efficace de capture S_t et la concentration N_t pour les espèces dominantes.

Les principes du calcul sont détaillés dans la référence (41).

Le traitement des données quadruple-porte est une méthode très sensible avec une grande résolution spectrale. Elle représente une amélioration considérable pour la détermination des signatures du piège (E_t , S_t). L'ensemble de l'analyse en P.I.C.T.S. a été effectuée à l'I.P.C.M. de Strasbourg par Z.Guellil actuellement en thèse dans le laboratoire de Monsieur J.P.Zielinger.

III.4.2 Réponse spectrale de photoconductivité

La figure 2.17 montre les réponses spectrales normalisées des échantillons 1H et B6 respectivement dopés avec moins de 10^{19} atomes.cm⁻³ et environ 10^{20} atomes.cm⁻³.

Le pic à 1,5 eV correspond à des transitions bande à bande.

Dans le cas de l'échantillon 1H, la photoconductivité extrinsèque diminue rapidement pour des énergies de photons inférieures à 1,1 eV. Ce résultat est en bon accord avec le spectre d'absorption (§ III.5), de même qu'avec la courbe de photoconductivité de la référence (1). Il coïncide également avec la bande d'absorption du CdTe non dopé (42). Nous pouvons par conséquent en conclure que le vanadium, à un taux de dopage faible, est optiquement inactif.

La bande de photoconductivité, pour l'échantillon B6, au contraire, s'étend jusqu'à 1,7 μm . Dans cet échantillon, la photoréfractivité devrait être observable entre 1,3-1,5 μm . En fait, des états profonds supplémentaires ne peuvent être introduits que par un dopage important (36).

III.4.3 Détermination des paramètres des pièges

Les transitoires ont été enregistrés entre 80 et 330 K, l'échantillon étant excité avec des photons d'énergie proche du maximum du spectre de photoconductivité.

Le spectre quadruple-porte (F.G) donne indéniablement la meilleure résolution spectrale (figure 2.18). Six pics apparaissent dans l'intervalle de température considéré, mais il en existe au moins un autre en dessous de 80 K et un autre au dessus de 370 K. Chacun des pics du spectre quadruple-porte a été analysé séparément ce qui a permis d'obtenir E_t et S_t . Les résultats sont reportés dans le tableau 5. On constate qu'une partie des pièges détectés est identique à ceux cités en introduction, mais des pics en plus sont apparus qui n'avaient pas été résolus en T.S.C. ou en P.I.C.T.S. conventionnel (35).

numéro du pic	E_t (eV)	S_t (cm^2)
P1	0,125	$2 \cdot 10^{-17}$
P2	0,22	$4 \cdot 10^{-16}$
P3	0,24	10^{-17}
P4	0,39	10^{-14}
P5	0,48	$5 \cdot 10^{-15}$
P6	0,58	$5 \cdot 10^{-15}$
P7	#0,7	/

Tableau 5 : Energie d'ionisation thermique et section efficace de capture des pièges dans CdTe:V (échantillon 1H)

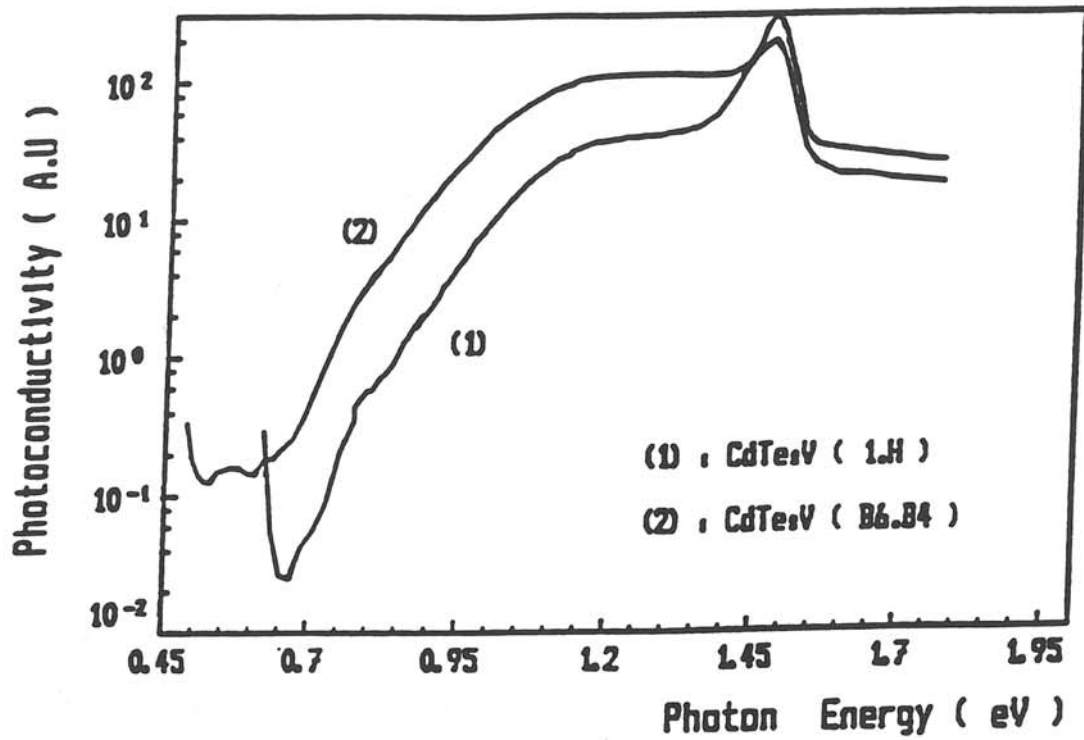


Figure 2.17 : Spectre de photoconductivité normalisé
 courbe 1 : échantillon faiblement dopé (1H)
 courbe 2 : échantillon fortement dopé (B6)

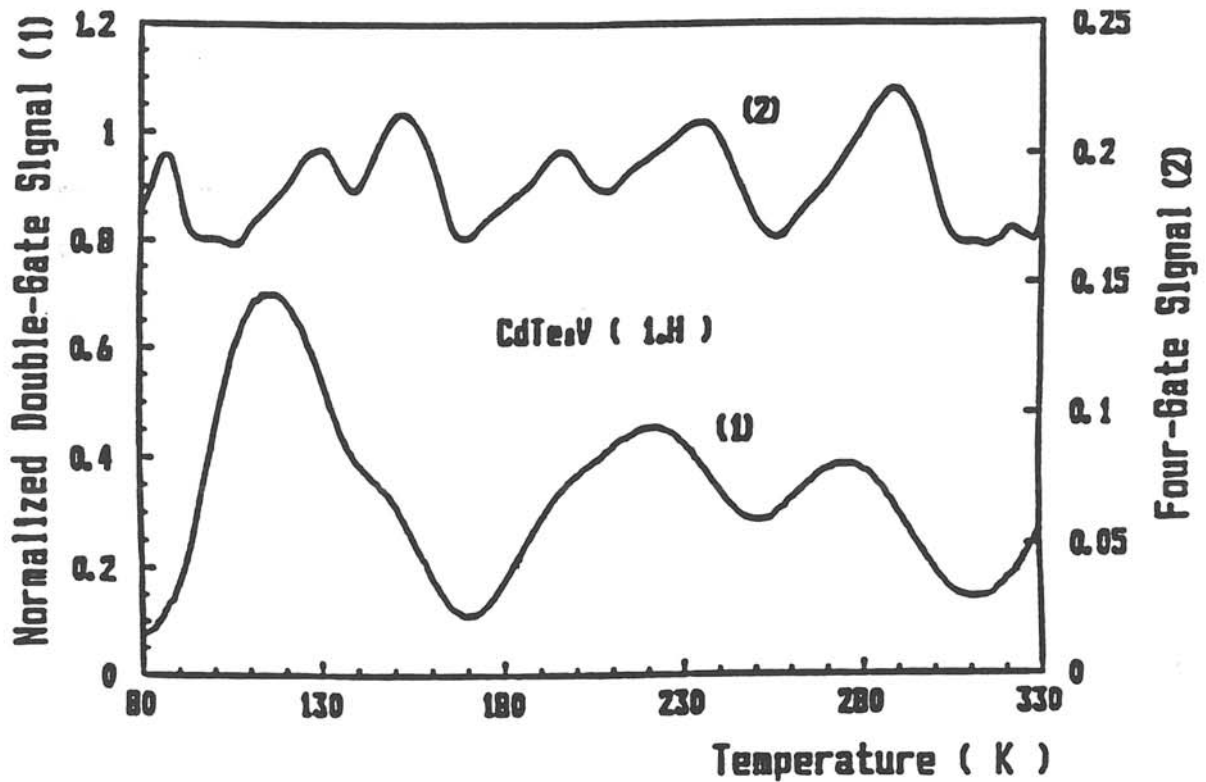


Figure 2.18 : Spectres typiques double-porte normalisé
 (courbe 1) et quadruple-porte (courbe 2)

Au cours de notre étude, nous avons eu connaissance d'une communication de Fiederle et al (43) concernant des mesures de P.I.C.T.S., sur des cristaux de CdTe:V obtenus par croissance en phase vapeur. Leurs résultats rejoignent les nôtres.

En toute probabilité, les mêmes espèces sont toujours simultanément présentes dans le matériau, quelle que soit la technique de croissance utilisée. Cependant, leur concentration diffère d'un échantillon à un autre ou tout du moins dépend de la préparation, de la conductivité, du dopage par exemple. Des mesures de P.I.C.T.S. sont actuellement en cours sur les échantillons déjà étudiés en R.P.E. et qui présentent des caractéristiques différentes pour confirmer cette hypothèse. De la même façon, les propriétés optiques vont être liées aux conditions de croissance. Le paragraphe suivant a pour objet de présenter les résultats obtenus par des mesures optiques sur des monocristaux de CdTe dopé vanadium.

Leurs caractéristiques optiques ainsi que les gains de couplage photoréfractif à 1,06 μm , à 1,32 μm et à 1,55 μm ont été déterminés à l'Institut d'Optique d'Orsay par le groupe de Monsieur Gérald Roosen.

III.5 - CARACTERISATION OPTIQUE DU MATERIAU

III.5.1 Absorption

Le coefficient d'absorption optique est un paramètre fondamental pour la compréhension de l'effet photoréfractif et la détermination de la valeur du gain. En effet, si le matériau n'absorbe pas à la longueur d'onde à laquelle sont effectuées les expériences optiques, le matériau ne présentera pas de propriétés optiques. En revanche, si le matériau absorbe trop, le photocourant et donc le gain diminuent. Il s'avère donc nécessaire de déterminer la valeur du coefficient d'absorption.

Pour cela, nous avons enregistré les spectres d'absorption des deux échantillons 1H et B6 et des échantillons B19, B23, B26 et B28, à $T = 77 \text{ K}$ pour ces derniers.

Les spectres d'absorption sont présentés aux figures 2.19 et 2.20. On trouve globalement la même structure pour les échantillons CdTe:V avec deux bandes d'absorption centrées sur 1 μm et 1,5 μm . La deuxième s'étend au-delà de 1,6 μm . Globalement, l'absorption est modérée - voire faible - dans ces échantillons par rapport à ceux de la référence (1). Le tableau suivant indique les valeurs du coefficient d'absorption à différentes longueurs d'onde pour les échantillons dopés V essentiellement.

	α (1,06 μm) cm^{-1}	α (1,32 μm) cm^{-1}	α (1,55 μm) cm^{-1}
1H	$2,16 \pm 0,06$	$1,62 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,05$
6B	$1,00 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$
B23	$2,90 \pm 0,03$	$2,12 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,02$

Dans les trois cas (échantillons 1H, B6 et B23), on observe une absorption résiduelle que l'on attribue à des inclusions de tellure, donc intrinsèque au matériau. Pour diminuer cette absorption résiduelle, on propose de procéder à de nouveaux traitements thermiques après croissance. On constate aussi un manque de résolution pour les spectres d'absorption de la figure 2.20.

III.5.2 Analyse de l'effet photoréfractif

Les expériences en couplage deux ondes nous permettent par la mesure de Γ , le gain photoréfractif, d'atteindre N_{eff} et d'évaluer le processus de compétition électron - trou ξ_0 . Le principe de cette mesure du gain photoréfractif est bien développée par d'autres auteurs (44).

L'analyse de la dépendance du gain avec la période de réseau nous donne des informations sur la densité effective de pièges intervenant dans l'effet photoréfractif.

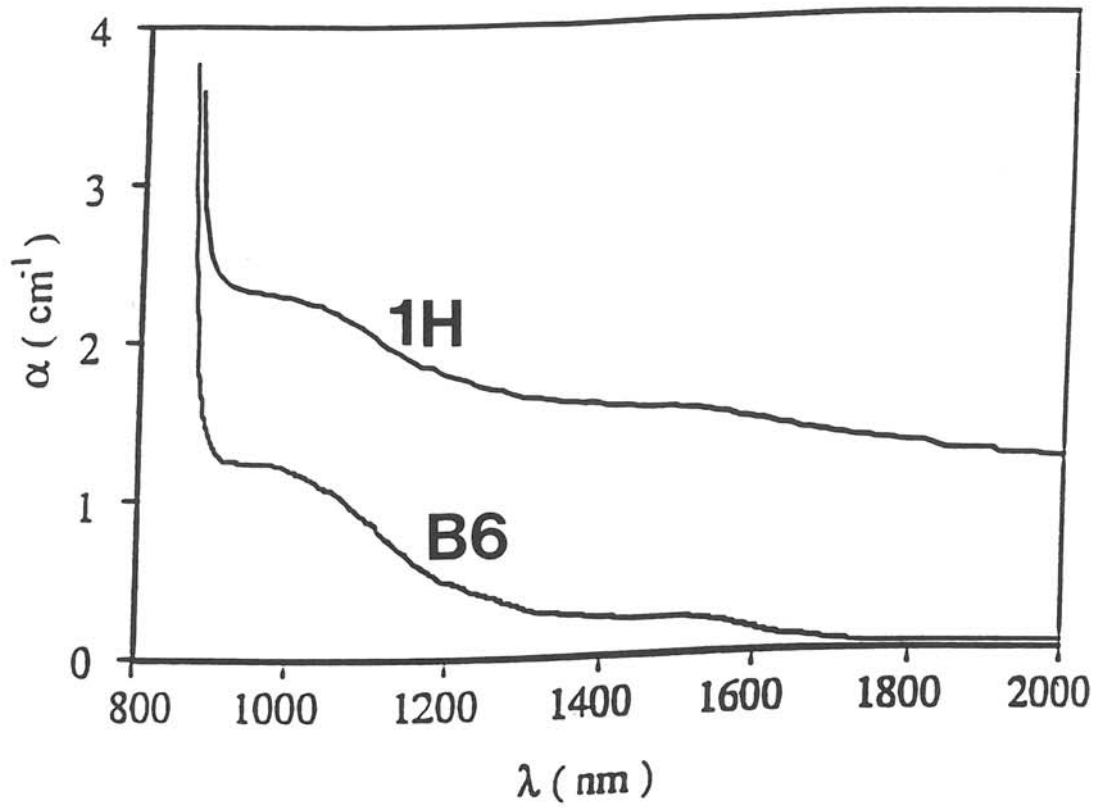


Figure 2.19 : Spectres d'absorption des échantillons B6 et 1H (10)

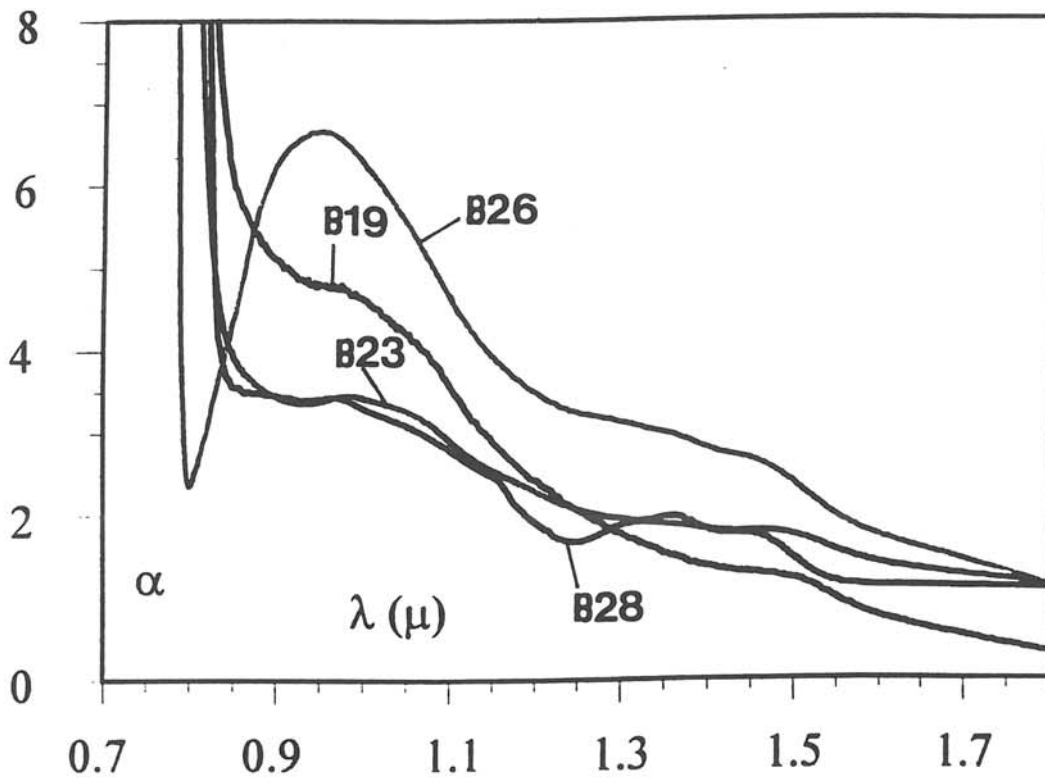


Figure 2.20 : Spectres d'absorption des échantillons B19, B23, B26 et B28 à 77 K (32)

Dans le but d'obtenir toujours le gain le plus grand possible, nous avons choisi une intensité incidente qui provoque la saturation du gain photoréfractif. En considérant un modèle classique avec un seul piège et une compétition électron-trou, l'expression du gain est (44) :

$$|\Gamma| = \frac{2\pi n_0^3 |r_{41}| k_B T}{\lambda \cos\theta} \frac{k |\xi_0 k^2 + b - c|}{e (k^2 + \frac{k^4}{k_0^2} + b + c)}$$

avec $k_0^2 = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} N_{\text{eff}}$

$$\xi_0 = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)}{(\alpha_n + \alpha_p)} \quad b = \frac{(\alpha_n K_p^2)}{(\alpha_n + \alpha_p)} \quad \text{et} \quad c = \frac{(\alpha_p K_n^2)}{(\alpha_n + \alpha_p)}$$

α_n et α_p sont les contributions à l'absorption qui proviennent de la génération respectivement d'électrons et de trous.

K_n et K_p sont les inverses des longueurs de diffusion des électrons et des trous.

k représente le nombre d'onde du réseau et N_{eff} la densité effective de pièges ($N_{\text{eff}} = \frac{N^+ \cdot N^0}{[N^0 + N^+]}$ où N^+ et N^0 sont les concentrations des niveaux respectivement

dans l'état ionisé et l'état neutre).

Comme on le fait habituellement, le gain photoréfractif Γ est déduit de la mesure d'amplification (ou d'atténuation) de l'un des faisceaux interférant en présence de l'autre.

Si on trace les données expérimentales sous la forme $\Gamma = f(k)$, on peut déterminer les paramètres photoréfractifs caractéristiques.

Ces courbes de variation du gain en fonction de k ont été obtenues pour quatre échantillons de CdTe:V (réf. 1H, B6, B9 et B23) (figures 2.21 et 2.22).

L'ajustement de la courbe théorique avec les points expérimentaux donne les deux paramètres ξ_0 et N_{eff} . Pour cela, $n_0^3 r_{41}$ a été pris égal à 120 pm.V^{-1} (7, 45). Les paramètres déduits de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant :

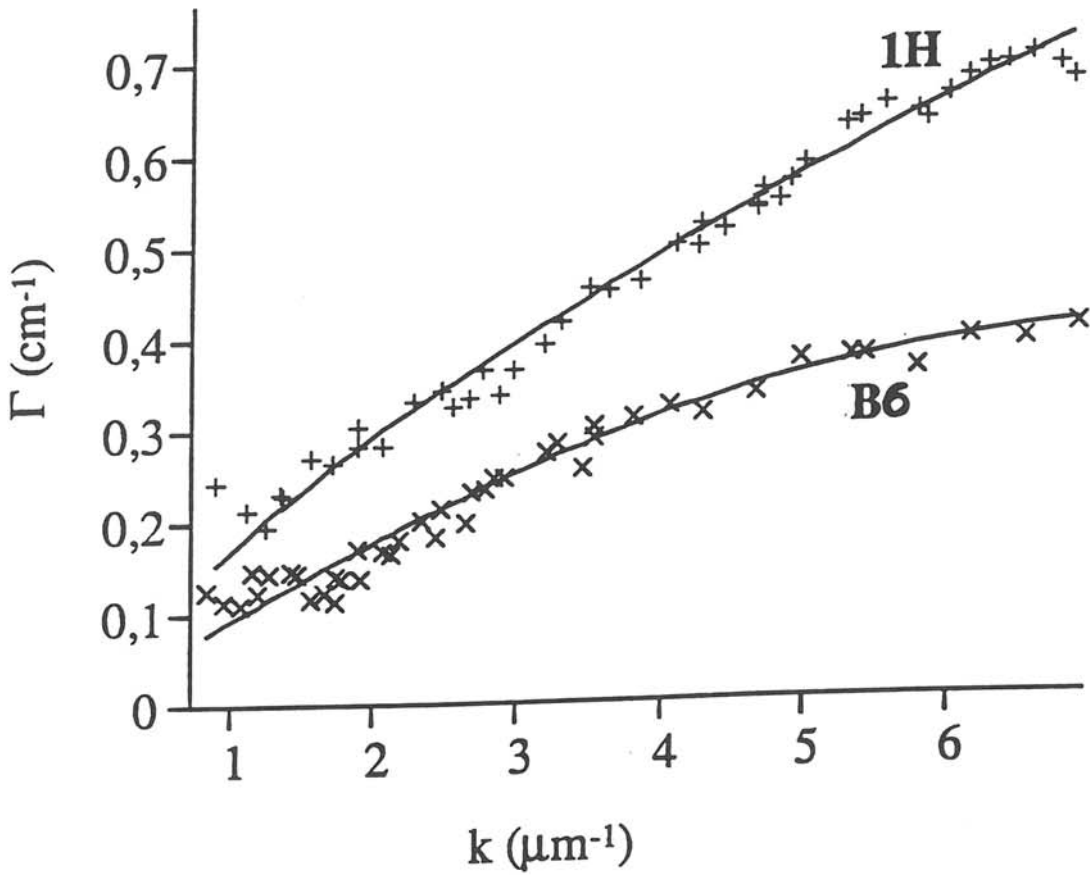


Figure 2.21 : Gain photoréfractif en fonction du nombre d'onde du réseau k à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ pour 1H et B6 (les courbes théoriques en trait plein ont été tracées avec les paramètres d'ajustement déterminés dans le texte) (46)

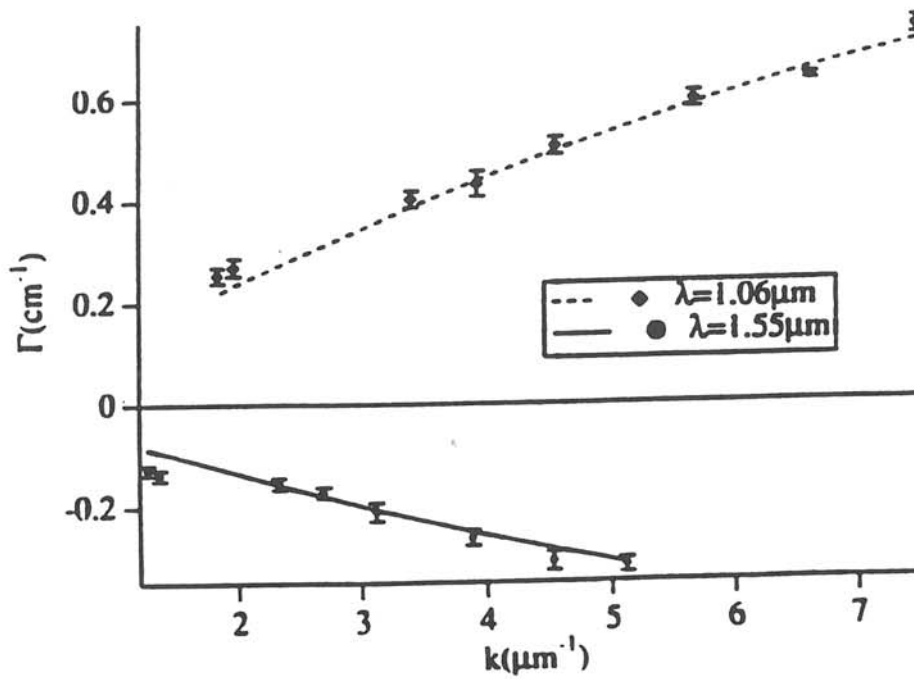


Figure 2.22 : Gain photoréfractif en fonction du nombre d'onde du réseau k à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ et $1,55 \mu\text{m}$ pour l'échantillon B23 (47)

	1H	B6	B23
$C_0(V)$ (at./cm ³)	$< 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{18}$
$\lambda = 1,06 \mu\text{m}$	$\xi_0 = 0,62$	$\xi_0 = 0,51$	$\xi_0 = 0,83$
$\lambda = 1,32 \mu\text{m}$	$\xi_0 = -0,1$	$\xi_0 = 0,03$	$\xi_0 = 0$
$\lambda = 1,55 \mu\text{m}$	/	$\xi_0 = -0,35$	$\xi_0 = -0,7$
N_{eff}	$4,3 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$

Notons que suite à une étude de la diffusion du dopant vanadium dans l'ampoule, nous avons constaté une accumulation de ce dernier dans la pointe de l'ampoule (cf. tableau 2); par conséquent, les échantillons 1H et B6 sont plus faiblement dopés, respectivement $< 10^{19}$ atomes.cm⁻³ et $1,5 \cdot 10^{19}$ atomes.cm⁻³.

Les résultats du tableau précédent appellent les remarques suivantes :

- 1) Les valeurs du gain sont importantes. Le gain dans 1H est environ deux fois plus grand que ce qui a pu être mesuré dans GaAs (10, 47), ce qui confirme l'intérêt de cette classe de cristaux. Il est également deux fois plus grand que dans B6 à cause d'une densité de pièges N_{eff} plus grande.
- 2) La valeur de ξ_0 assez forte (de 0,5 à 0,6) indique une compétition électron-trou qui est plus importante que celle déjà observée dans différents échantillons (7).
- 3) Les mesures de couplage d'onde à $\lambda = 1,32 \mu\text{m}$ donnent un gain de couplage faible empêchant toute mesure précise en fonction du pas. Les valeurs du coefficient de compétition électron-trou ξ_0 tendent vers 0, ce qui correspond à $\alpha_n = \alpha_p$ indiquant une compétition électron-trou presque parfaite à cette longueur d'onde.
- 4) Pour ces échantillons, en utilisant la méthode décrite dans la référence (47), il a été déterminé que les électrons étaient les porteurs majoritaires à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ($\xi_0 > 0$) mais à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, le gain change de signe ce qui prouve que les trous le deviennent.

Une étude est actuellement en cours sur des cristaux codopés avec des accepteurs peu profonds (B28), pour améliorer la compréhension de l'effet photoréfractif à 1,55 μm .

5) Les gains photoréfractifs qui ont été déterminés pour ces trois échantillons ont toujours une valeur inférieure au coefficient d'absorption. Par conséquent, il convient de réduire l'absorption résiduelle par des traitements thermiques après croissance ou des conditions de croissance différentes (excès de cadmium par exemple).

A la lumière des résultats obtenus par ces techniques (S.I.M.S., R.P.E., D.C.M...) sur des échantillons différents, un nouveau programme d'étude est en cours sur un même échantillon, afin de pouvoir faire une corrélation entre nos différentes mesures. Nous voulons, en particulier comparer la valeur de N_{eff} obtenue par ces techniques de celle déduite de l'analyse photoréfractive (48).

CHAPITRE IV

**APPROCHE DE LA MODELISATION DE LA
CROISSANCE BRIDGMAN DU TELLURE DE
CADMIUM DOPE VANADIUM**

Dans le cadre de l'appel à propositions pour le programme "Columbus Precursor Flights", un des objectifs de nos travaux consiste à identifier par simulation numérique les mouvements hydrodynamiques présents dans la phase fluide lors du processus de croissance par la méthode Bridgman. En effet, une coopération étroite entre la modélisation hydrodynamique et l'expérimentation doit nous permettre d'optimiser la configuration technique ainsi que les conditions expérimentales, et d'adapter les paramètres de croissance aux propriétés physiques et chimiques afin d'obtenir des matériaux homogènes et de grande qualité optique. Notre but est bien sûr la recherche de la pertinence spatiale d'élaboration de ces matériaux dans un environnement de gravité réduite. La simulation numérique en prenant en compte le terme gravité (par l'intermédiaire du nombre de Rayleigh) ainsi que la valeur de la viscosité (par le nombre de Prandtl) peut montrer que la microgravité est un moyen pour comprendre et analyser, à l'échelle microscopique, les mécanismes de croissance du matériau considéré, par la méthode Bridgman.

L'étude a été menée en utilisant le code numérique CFD2000.

Elles s'articulent autour de deux paramètres :

*afin de mettre en évidence la pertinence spatiale de la croissance de CdTe, nous étudierons l'influence de la valeur du nombre de Rayleigh en prenant la valeur correspondant à l'expérience, c'est-à-dire le Rayleigh terrestre, noté Ra_T , et une valeur simulant une gravité réduite ($10^{-3} Ra_T$). L'étude de son influence se fera surtout sur le champ de vitesse des écoulements dans la phase liquide ainsi que sur la forme de l'interface obtenue.

*afin de relier la modélisation hydrodynamique à l'expérimentation, nous avons introduit deux profils différents du four dans le calcul et étudié leur influence sur l'hydrodynamique de la phase fluide.

Dans ce cadre, nous avons étudié l'équilibre thermique de l'ensemble "cristal+phase liquide", ainsi que l'hydrodynamique de la phase liquide pour deux positions caractéristiques de l'ampoule dans le four :

1) Début de croissance : l'ampoule est placée dans le four de telle manière que son contenu est à une température supérieure à la température de solidification.

2) Milieu de croissance : l'ampoule a subi une translation de telle sorte que la moitié de son contenu est à l'état solide et l'autre moitié est encore à l'état liquide.

IV.1 - MODELE PHYSIQUE

L'étude porte sur les écoulements et les transferts de chaleur dans l'ampoule de croissance, ampoule considérée comme une enceinte fermée.

Notre modèle choisi est donc l'ampoule cylindrique de rayon R ($R = 0,75$ cm) et de longueur L , constituée par une zone entièrement fluide, puis par deux zones, une liquide et une solide dont les longueurs évoluent au cours du temps. Nous effectuons une étude bidimensionnelle axisymétrique où la hauteur totale est d'environ 7 cm (figure 2.23). Deux profils sont appliqués aux parois de l'ampoule : l'un de forme parabolique (profil 1), qui impose une température chaude dans la moitié inférieure de l'ampoule et un gradient thermique de l'ordre de 15 °C/cm; l'autre (profil 2) présentant un gradient plus faible, avec la zone chaude dans la partie haute de l'ampoule. Seuls les échanges thermiques entre le cristal et la phase liquide sont pris en compte. L'épaisseur et la conduction à travers les parois de l'ampoule sont négligées. La gravité est colinéaire à l'axe z , $g(0, 0, -g)$.

IV.2 - MODELE MATHEMATIQUE

L'étude porte donc sur les écoulements et les transferts de chaleur dans la phase liquide supposée binaire, visqueuse donc avec un comportement newtonien. Les effets de compressibilité sont négligeables. Les effets dissipatifs dus aux frottements moléculaires sont négligés et les propriétés physiques du fluide (viscosité, conductivité thermique et chaleur spécifique) restent constantes.

IV.3 - MISE EN EQUATION

IV.3.1 Equations générales

Nous considérons que le problème étudié possède une symétrie de révolution cylindrique suivant l'axe de l'ampoule. L'étude se fait donc dans un plan 2D (YZ). Dans la configuration où le contenu de l'ampoule est entièrement liquide, le milieu est gouverné par les équations suivantes :

$$\text{Conservation de la masse : } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \rho \bar{U} = 0$$

$$\text{Conservation du moment : } \frac{\partial \rho U}{\partial t} + \rho (\bar{U} \cdot \bar{\nabla} U) = -\bar{\nabla} P + \mu \nabla^2 U + \rho \bar{g}$$

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial \rho H}{\partial t} + \rho \bar{U} \cdot \bar{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T$$

où $\bar{U} = v\bar{y} + w\bar{z}$ est le vecteur vitesse

$U = v$ ou w la composante de \bar{U} correspondant à la projection considérée

ρ la masse volumique

P la pression

μ la viscosité dynamique

$\bar{g} = -g\bar{z}$ le vecteur gravité

H l'enthalpie

et λ la conductivité thermique.

IV.3.2 Modélisation mathématique de l'écoulement

Dans le cas d'un fluide où les écarts de température sont faibles, l'approximation de Boussinesq permet de considérer la masse volumique constante sauf pour le terme de flottaison où elle dépend de la température.

Dans ce cas, le développement limité au premier ordre de $\rho = \rho(T)$ permet d'écrire :

$$\rho(T_0 + \Delta T) = \rho(T_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T$$

En posant $\rho_0 = \rho(T_0)$ et en mettant ce terme en facteur, il vient :

$$\rho(T_0 + \Delta T) = \rho_0 \left[1 + \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0} \right] (T - T_0)$$

où $-\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0}$ est le coefficient d'expansion thermique à température constante que

l'on note α .

Le terme de flottaison s'écrit alors :

$$\rho(T)\bar{g} = \rho_0\bar{g}(1 - \alpha(T - T_0))$$

Pour tous les autres termes, on a : $\rho = \rho_0$.

Cette approximation permet une première simplification des équations de conservation qui s'écrivent alors :

$$\text{Conservation de la masse : } \bar{\nabla} \cdot \bar{U} = 0$$

Conservation du moment :

$$\text{sur Oy : } \rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \bar{U} \cdot \bar{\nabla} v \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \nabla^2 v$$

$$\text{sur Oz : } \rho_0 \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \bar{U} \cdot \bar{\nabla} w \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \rho_0 (1 - \alpha(T - T_0))g$$

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial \rho_0 H}{\partial t} + \rho_0 \bar{U} \cdot \bar{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T$$

C'est ce système d'équations qui gouverne l'écoulement dans la phase fluide de l'ampoule.

IV.3.3 Différenciation des phases liquide et solide

Nous considérons ici le domaine entier et les équations établies concernent à la fois l'écoulement dans la zone fluide et ce qui se produit dans la phase solide. Le problème ainsi défini, l'écoulement repose essentiellement sur l'ajout de termes sources adéquats.

On introduit donc les termes sources S_y et S_z dans les équations de conservation du moment. Ces termes sont de la forme :

$$S_y = - A.v$$

$$\text{et } S_z = - A.w$$

où le coefficient A est défini de la façon suivante :

- dans la zone fluide, $A = 0$, il n'y a donc pas de termes sources qui influent sur l'écoulement.

- dans la zone solide, la valeur de A est élevée pour que le terme source, introduit dans l'équation, soit supérieur à tous les termes de l'équation des moments. L'équation résolue donne alors une vitesse nulle.

IV.3.4 Equations de bilan dimensionnées

En considérant le fluide newtonien, incompressible et l'écoulement laminaire, les équations s'écrivent finalement :

$$\text{Conservation de la masse : } \vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0$$

Conservation du moment :

$$\text{sur Oy : } \rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} v \right) = - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \nabla^2 v - Av$$

$$\text{sur Oz : } \rho_0 \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} w \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \rho_0 (1 - \alpha(T - T_0))g - Aw$$

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial \rho_0 H}{\partial t} + \rho_0 \vec{U} \cdot \vec{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T$$

IV.3.5 Equations adimensionnées

La longueur de référence choisie pour l'adimensionnalisation est le rayon intérieur R de l'ampoule de croissance. Cette longueur est constante dans tous les cas étudiés. A toute longueur l dimensionnée va correspondre une longueur l^* dans les équations adimensionnées telle que : $l^* = \frac{l}{R}$

Les expressions des autres variables adimensionnées se déduisent de cette relation :

$$v^* = \frac{v}{V_0} \quad w^* = \frac{w}{V_0} \quad \text{avec} \quad V_0 = \frac{a}{R} \quad (a : \text{diffusivité thermique})$$

$$P^* = \frac{PR^2}{\mu a} \quad t^* = \frac{t}{t_0} \quad \text{avec} \quad t_0 = \frac{R}{V_0} = \frac{R^2}{a}$$

En ce qui concerne la température, on adimensionne celle-ci de manière à ce qu'elle soit comprise entre 0 et 1 dans la phase liquide. On pose donc : $T^* = \frac{T - T_0}{\Delta T}$ où $T_0 =$

T_{\min} et $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$ s'il n'y a pas d'interface solide-liquide; par contre, T_0 est la température de solidification et $\Delta T = T_{\max} - T_0$ s'il y a une interface solide-liquide.

On obtient alors les équations adimensionnées suivantes :

$$\text{Conservation de la masse : } \bar{\nabla} \cdot \bar{U}^* = 0$$

Conservation du moment :

$$\text{sur Oy : } \frac{\partial v^*}{\partial t} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} v^* = -\frac{\partial P^*}{\partial y^*} + \text{Pr} \nabla^2 v^* - \frac{\text{Pr}}{A^*} v^*$$

$$\text{sur Oz : } \frac{\partial w^*}{\partial t} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} w^* = -\frac{\partial P^*}{\partial z^*} + \text{Pr} \nabla^2 w^* + \text{Ra Pr T}^* g - \frac{\text{Pr}}{A^*} w^*$$

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial T^*}{\partial t} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} T^* = \nabla^2 T^*$$

en posant :

$$* \text{ nombre de Prandtl : } \text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad (\text{où } \nu = \text{viscosité cinématique } (\nu = \frac{\mu}{\rho}))$$

$$* \text{ nombre de Rayleigh thermique : } \text{Ra} = \frac{\alpha g \Delta T R^3}{\nu a}$$

La gravité sera exprimée en unité de gravité terrestre $g_0 = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

L'ensemble des calculs a été effectué à l'aide du code numérique industriel CFD2000 par une méthode de volumes finis. Le domaine étudié a été divisé en 700 mailles qui se répartissent comme suit (figure 2.24) :

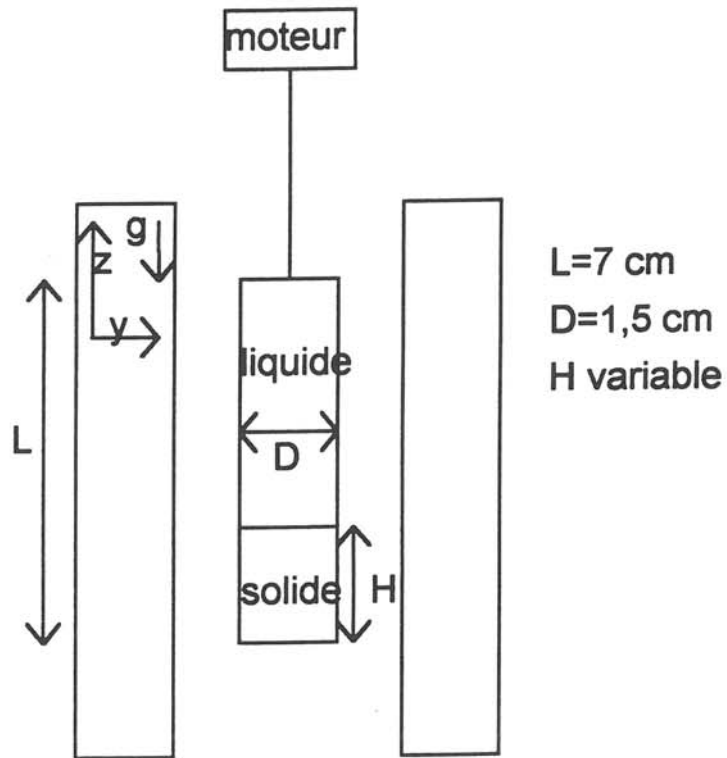


Figure 2.23 : Schéma de la configuration de l'ampoule utilisée en modélisation



Figure 2.24 : Maillage du domaine axisymétrique étudié

- verticalement : 50 mailles qui sont resserrées en haut et en bas de l'ampoule
- horizontalement : 14 mailles sur le rayon R avec un maillage plus fin aux parois.

IV.4 - RESULTATS

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques physiques et thermiques de CdTe fondu utilisées dans cette étude.

Masse volumique	$\rho = 5650 \text{ kg.m}^{-3}$
Conductivité thermique	$\lambda = 2,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique	$C_p = 295 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Diffusivité thermique	$a = 1,08.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Viscosité cinématique	$\nu = 0,3417.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Coefficient d'expansion thermique	$\alpha = 5.10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Le nombre de Prandtl est proche de 0,3.

IV.4.1 Début de croissance

Pour un facteur de forme $l^* = 9,3$, deux profils de température ont été appliqués à la paroi de l'ampoule : l'un de forme parabolique (figure 2.25) noté profil 1; l'autre présentant un gradient thermique plus faible dans la zone chaude (figure 2.26) noté profil 2.

Dans chaque configuration deux études numériques ont été réalisées à partir de deux valeurs du nombre de Rayleigh (Ra_T et $10^{-3}.Ra_T$). Les isothermes et les champs de vitesse correspondants sont représentés aux figures 2.27 à 2.30.

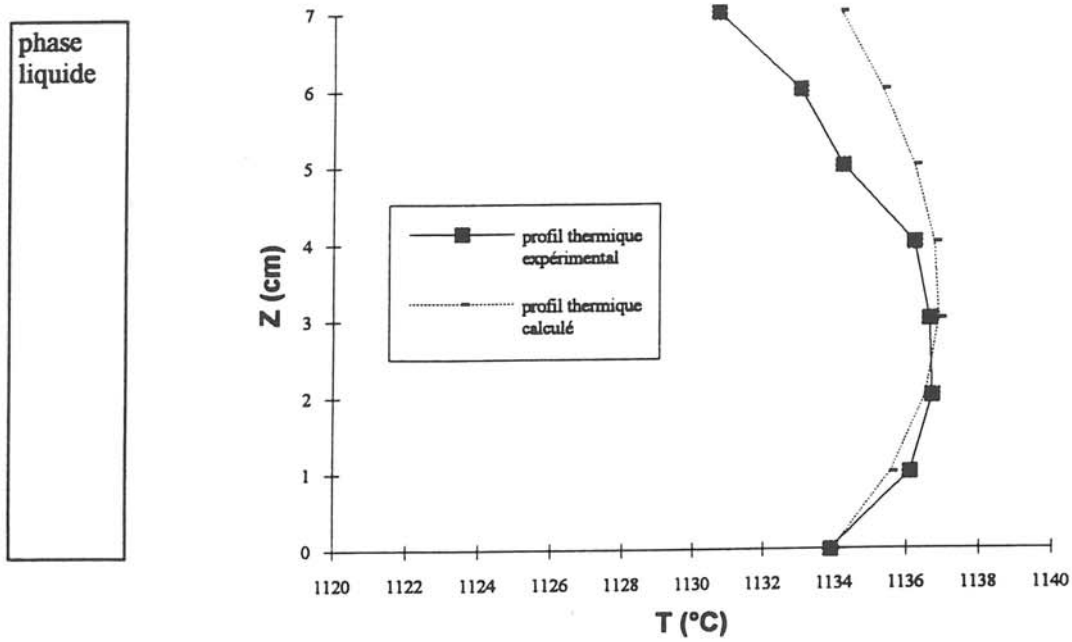


Figure 2.25 : Début de croissance avec le profil 1 et $Ra_T = 3.10^4$

$$(T(z) = 2,104.10^{-3}z^3 - 6,036.10^{-2}z^2 + 3,231.10^{-1}z + 5,434.10^{-1})$$

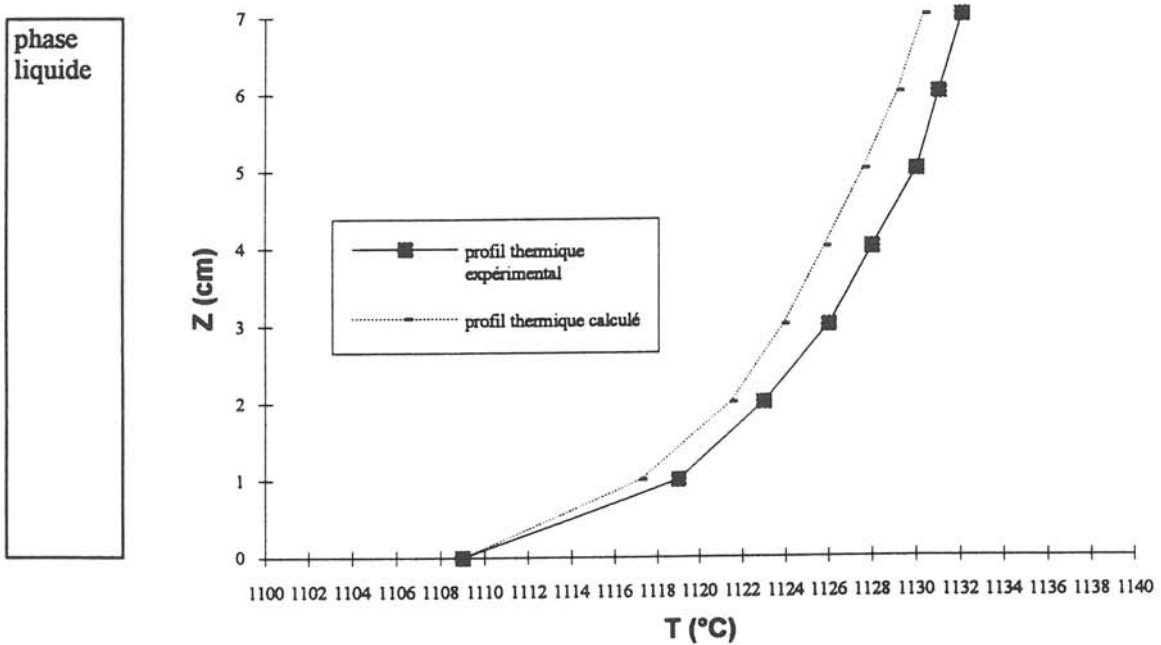


Figure 2.26: Début de croissance avec le profil 2 et $Ra_T = 10^5$

$$(T(z) = 1,117.10^{-4}z^5 - 3,079.10^{-3}z^4 + 3,214.10^{-2}z^3 - 0,1638z^2 + 0,4918z + 0,7395)$$

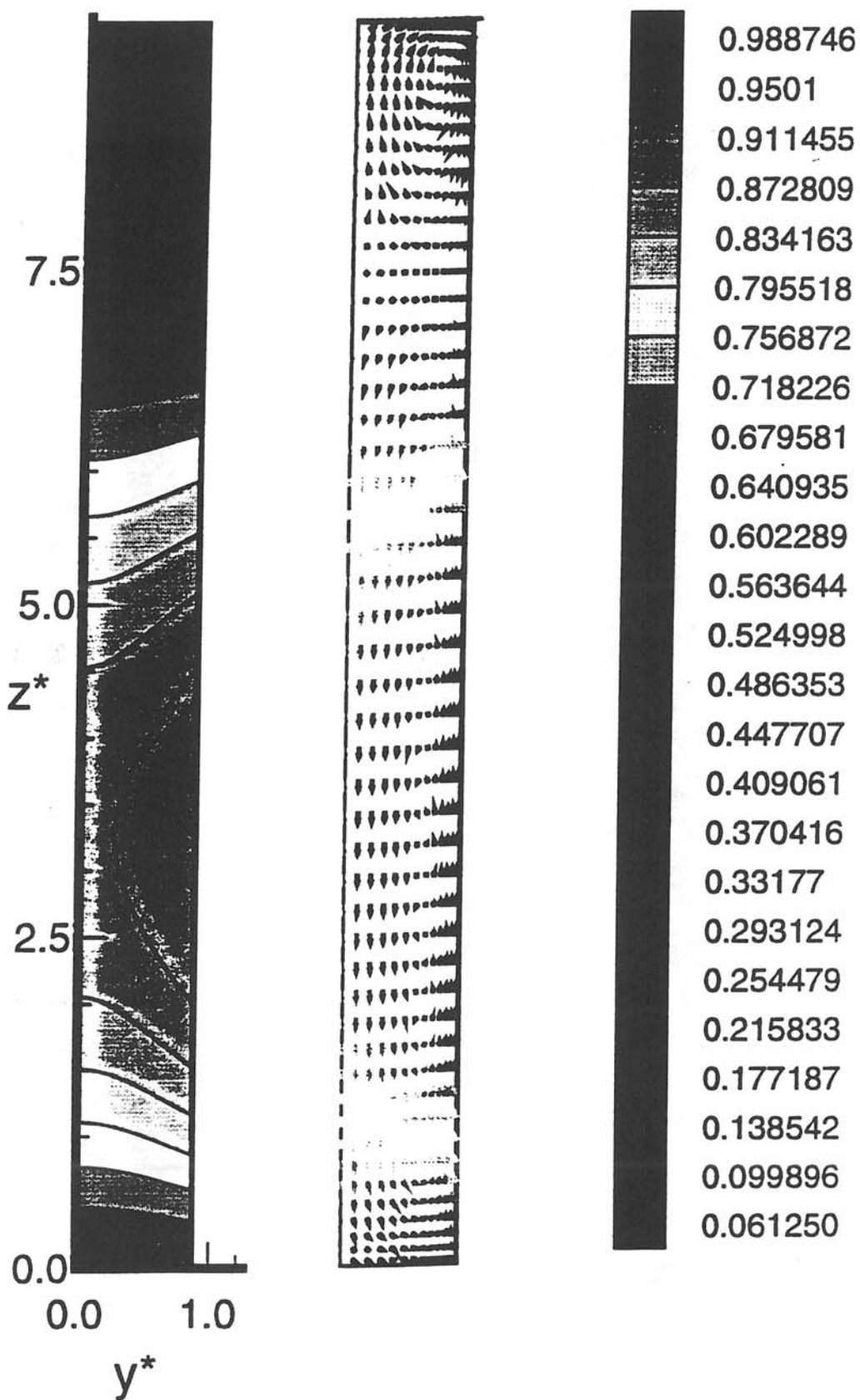


Figure 2.27 : Début de croissance - Profil 1 - $Ra=30$

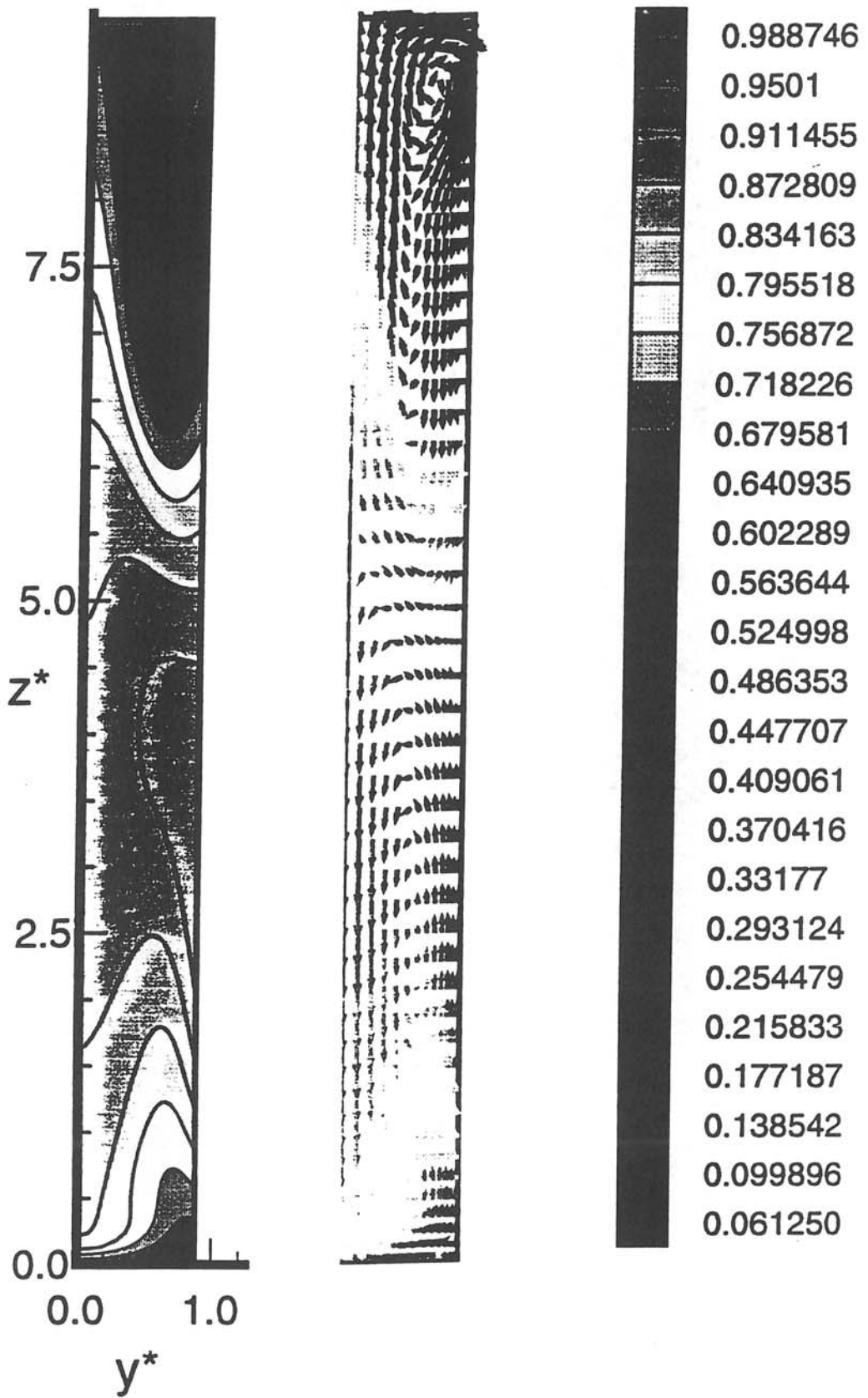


Figure 2.28 : Début de croissance - Profil 1 - $Ra=30000$

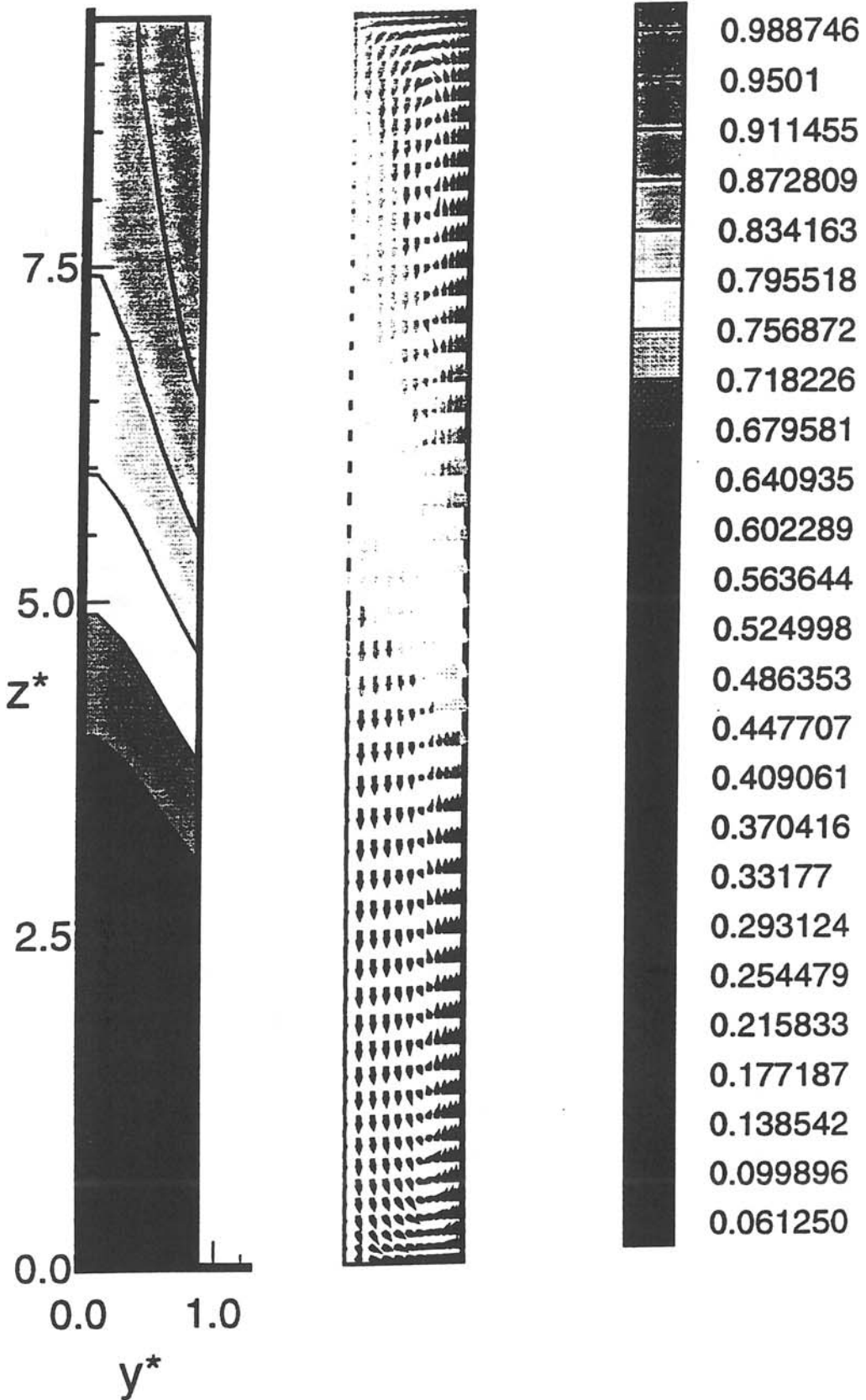


Figure 2.29 : Début de croissance - Profil 2 - $Ra=100$

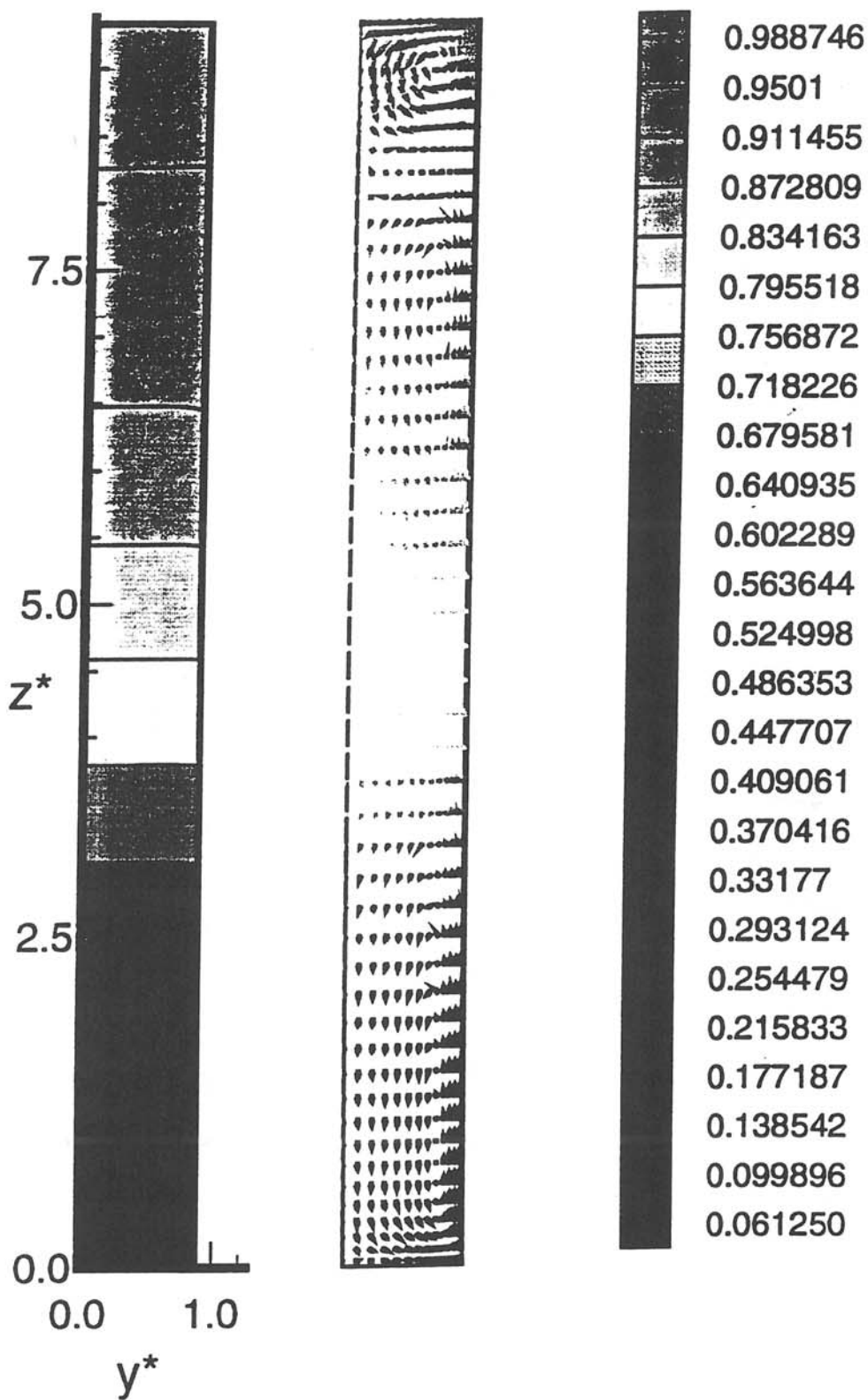


Figure 2.30 : Début de croissance - Profil 2 - $Ra=100000$

- Dans le cas du profil 1, la zone la plus chaude est dans la moitié inférieure de l'ampoule et pour $Ra = 30$ (figure 2.27), l'écoulement est stationnaire. Le mouvement, très faible (échelle des vecteurs vitesses : 0,0144 mm/s pour 1 mm), n'a que peu d'influence sur la forme des isothermes. C'est la température chaude de la partie inférieure de l'ampoule qui influence leur forme. L'effet de la convection est très faible. On résoud en fait l'équation de la chaleur par conduction thermique uniquement.

Au niveau de l'interface de solidification, les isothermes présentent une forme presque plane, légèrement convexe par rapport au cristal.

L'écoulement du fluide forme deux cellules convectives contrarotatives superposées. Le régime est essentiellement diffusif.

Pour un nombre de Rayleigh de 30000 correspondant à la gravité terrestre (figure 2.28), le comportement du liquide est plus perturbé. Les vitesses sont plus importantes (échelle des vecteurs vitesses : 3 mm/s pour 1 mm). La forme et la répartition des isothermes sont très différentes et montrent clairement que nous ne sommes plus en régime diffusif. On retrouve dans ce cas les deux cellules convectives contrarotatives superposées, mais déformées avec une zone limite entre les deux décalée vers le bas de l'ampoule.

Cet écoulement du fluide explique le fait que, dans le cas d'une croissance Bridgman de CdTe dopé V avec le dopant initialement placé dans le bas de l'ampoule, on assiste à une répartition inhomogène de ce dernier dans le lingot, et à son accumulation dans le bas de l'ampoule.

- Dans le cas du profil 2, pour un $Ra = 100$ (figure 2.29), la convection est faible (échelle des vecteurs vitesses : $1,44 \cdot 10^{-3}$ mm/s pour 1 mm) et le régime est essentiellement diffusif. La condition de flux nul ($\frac{\partial T}{\partial n} = 0$) en haut de l'ampoule explique la forme des isothermes qui mettent en évidence un gradient thermique radial important lorsque z augmente.

Pour un $Ra = 10^5$ (figure 2.30), le terme convectif l'emporte sur le diffusif; dans ce cas, le gradient thermique radial a disparu, et on assiste à un redressement des isothermes sous l'effet de la convection : elles deviennent planes. Nous voyons donc clairement l'effet de la convection sur la diffusion thermique.

IV.4.2 Milieu de croissance

Le facteur de forme du fluide est $l^* = 4,6$. Les deux profils thermiques appliqués à la paroi de l'ampoule ont été paramétrés sous la forme de polynômes, du 5^{ème} degré, en fonction de la hauteur, dans le cas du profil 1 (figure 2.31) et du 4^{ème} degré pour le profil 2 (figure 2.32).

- Dans le cas du profil 1 avec un $Ra = 140$ (figure 2.33), l'écoulement est toujours stationnaire. Les isothermes sont légèrement convexes à l'interface solide-liquide. Il y a peu de convection (échelle des vecteurs vitesses : $3 \cdot 10^{-3}$ mm/s pour 1 mm), avec une cellule convective dans la zone fluide. Le régime est essentiellement diffusif et la convection a peu d'influence sur la forme des isothermes. Cette dernière est imposée par la température chaude appliquée à la paroi.

Pour un $Ra = 140000$ (figure 2.34), les isothermes sont peu déformées malgré un mouvement beaucoup plus important (échelle des vecteurs vitesses : 1,44 mm/s pour 1 mm).

- Dans le cas du profil 2 avec un $Ra = 150$ (figure 2.35), peu de changement est observé par rapport au cas du profil 1, étant donné la faible différence dans la valeur du Rayleigh. Les isothermes sont planes, voire légèrement convexes. Le régime essentiellement diffusif s'applique également dans ce cas.

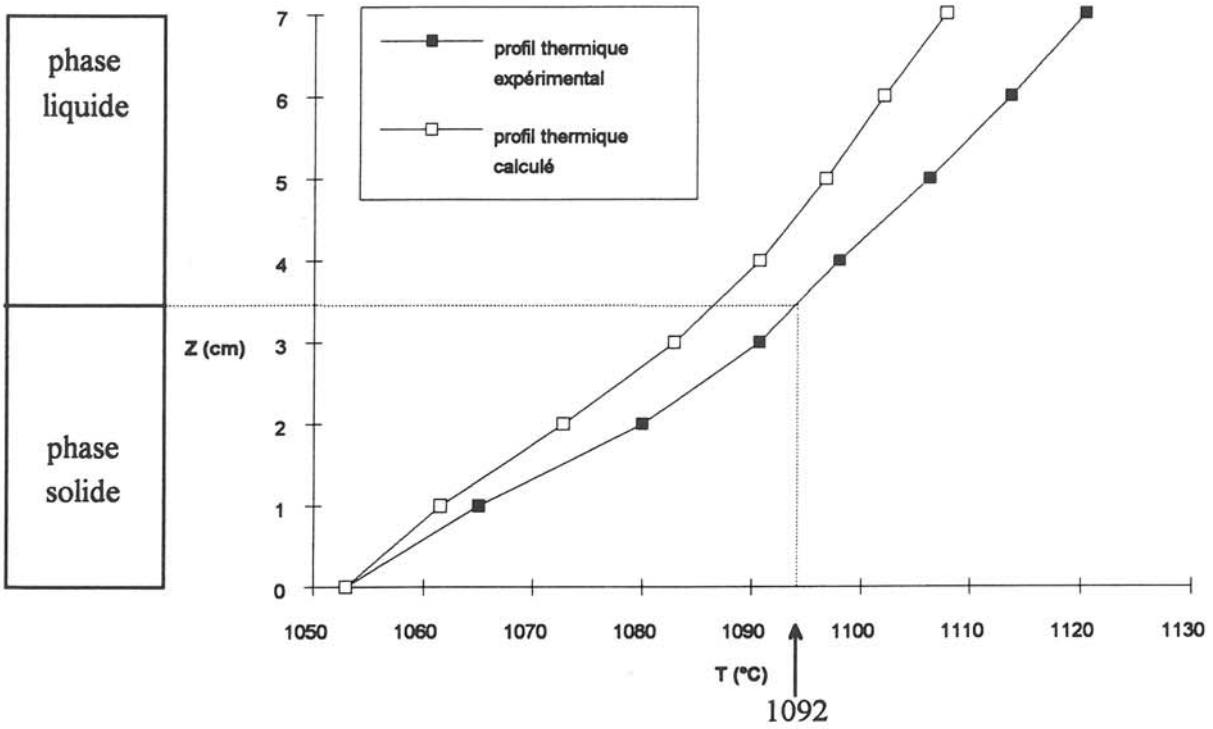


Figure 2.31 : Milieu de croissance avec le profil 1 et $Ra_T = 140000$
 $(T(z) = -2,457 \cdot 10^{-4} z^5 + 6,061 \cdot 10^{-3} z^4 - 5,185 \cdot 10^{-2} z^3 + 0,1632 z^2 + 0,1855 z - 1,379)$

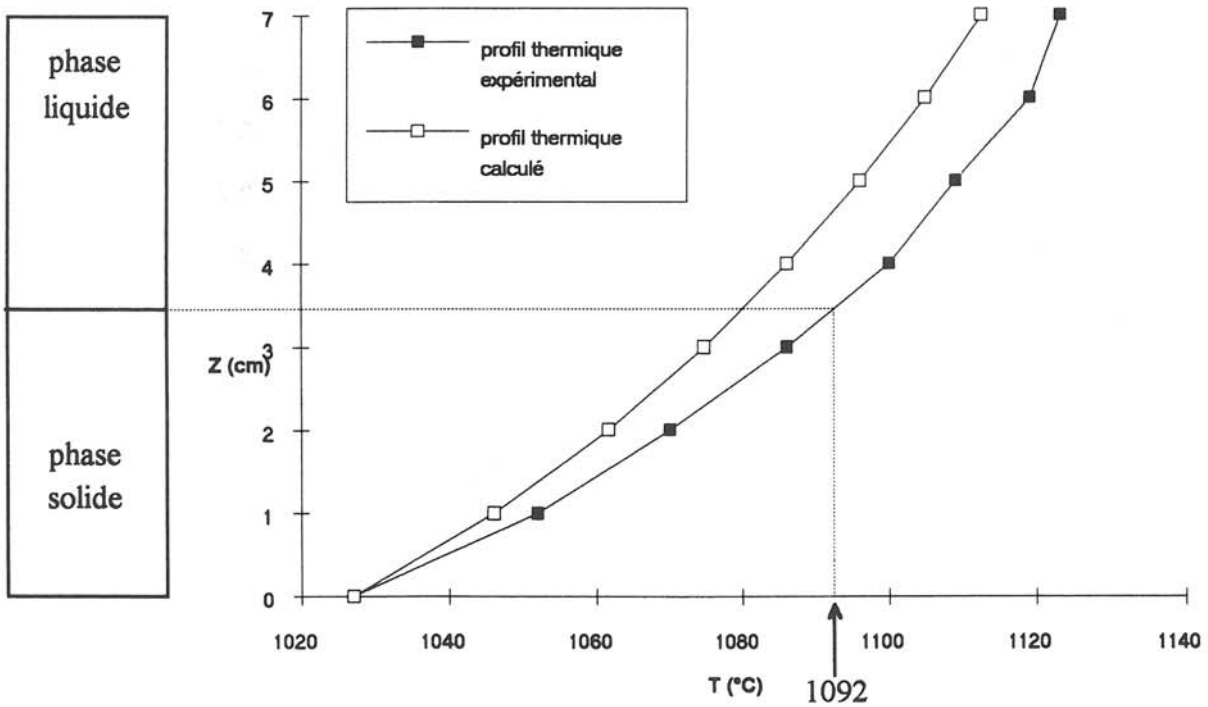


Figure 2.32 : Milieu de croissance avec le profil 2 et $Ra_T = 150000$
 $(T(z) = -3,513 \cdot 10^{-4} z^4 + 7,318 \cdot 10^{-3} z^3 - 7,513 \cdot 10^{-2} z^2 + 0,6811 z - 2,094)$

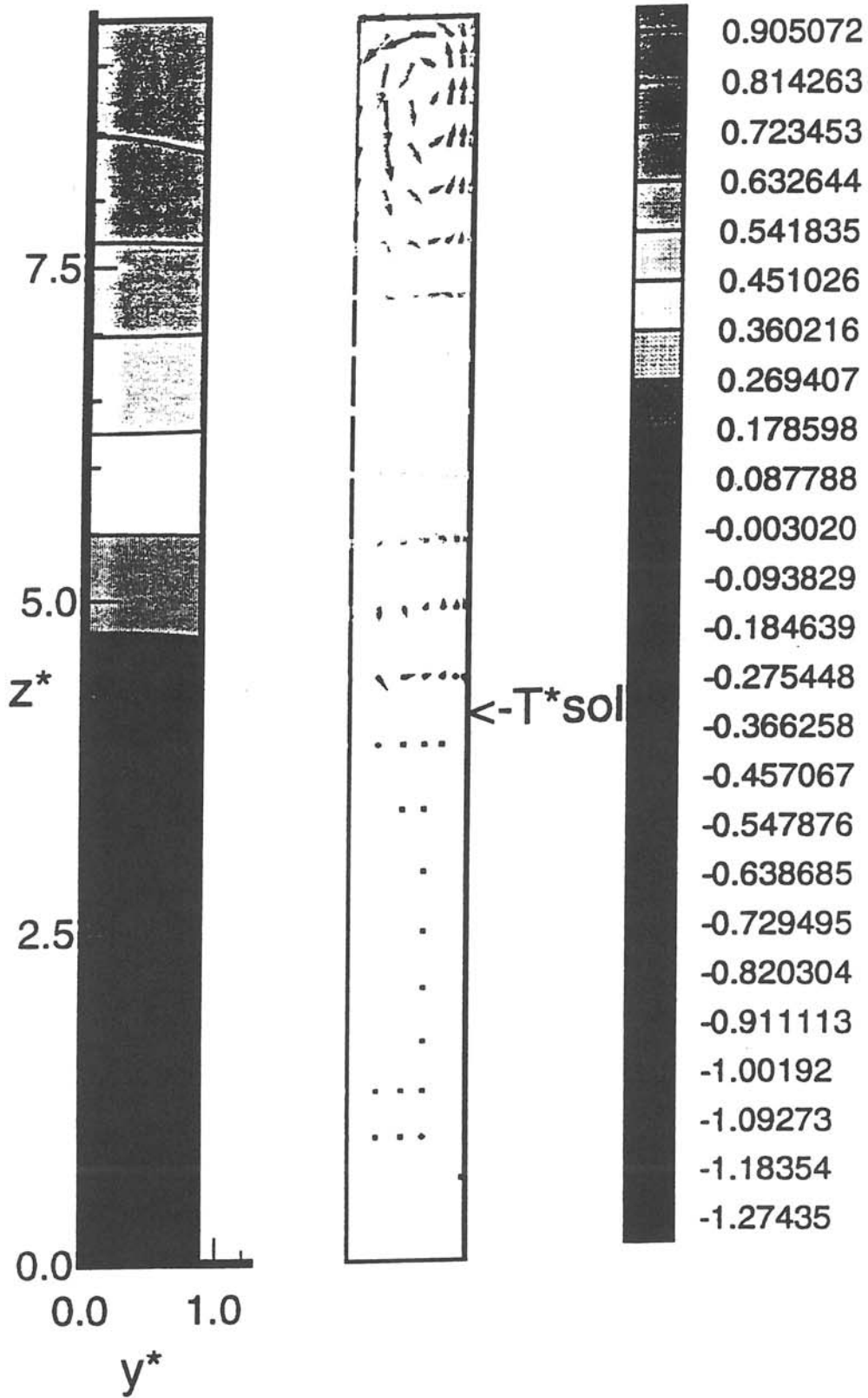


Figure 2.33 : Milieu de croissance - Profil 1 - $Ra=140$

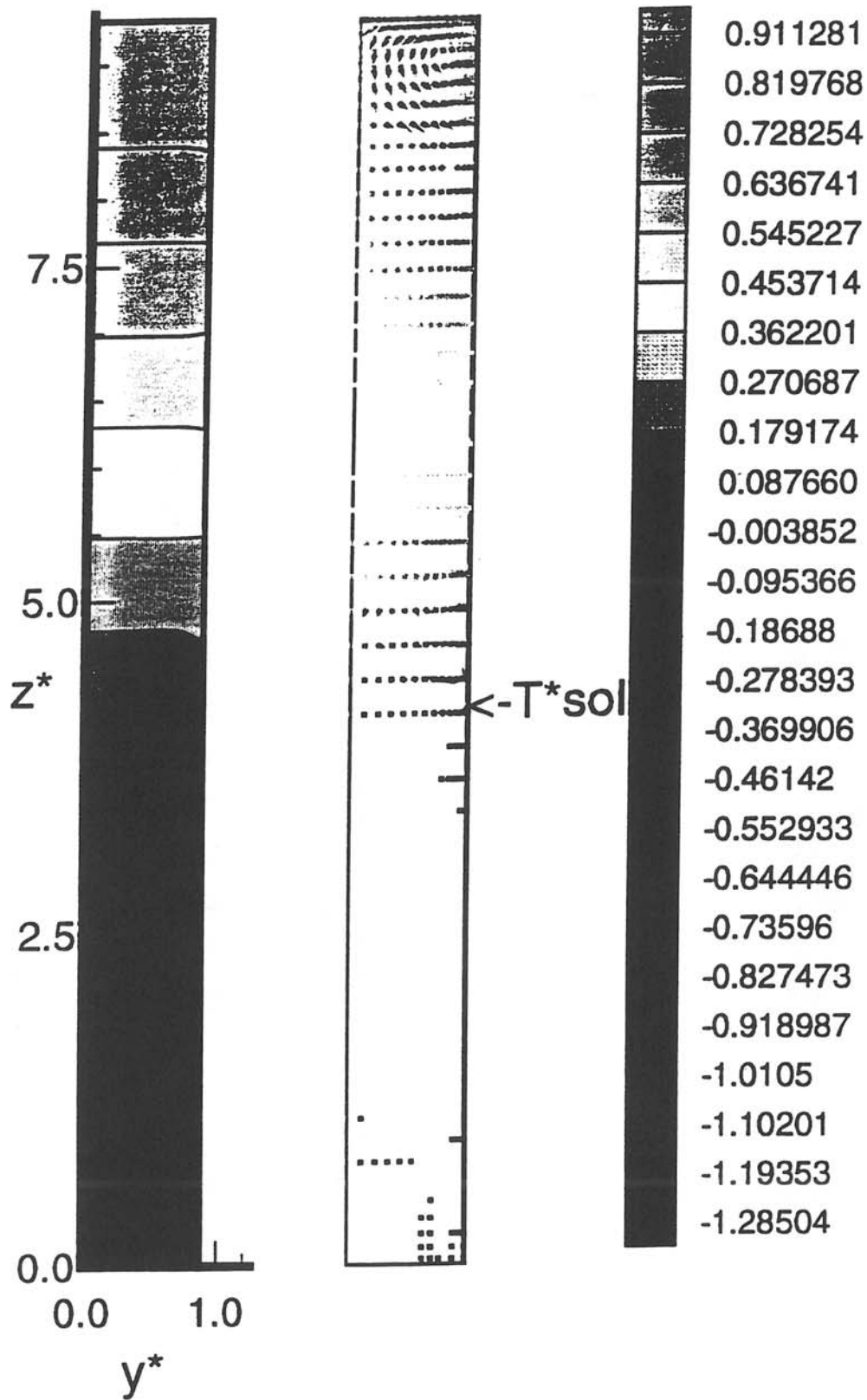


Figure 2.34 : Milieu de croissance - Profil 1 - Ra=140000

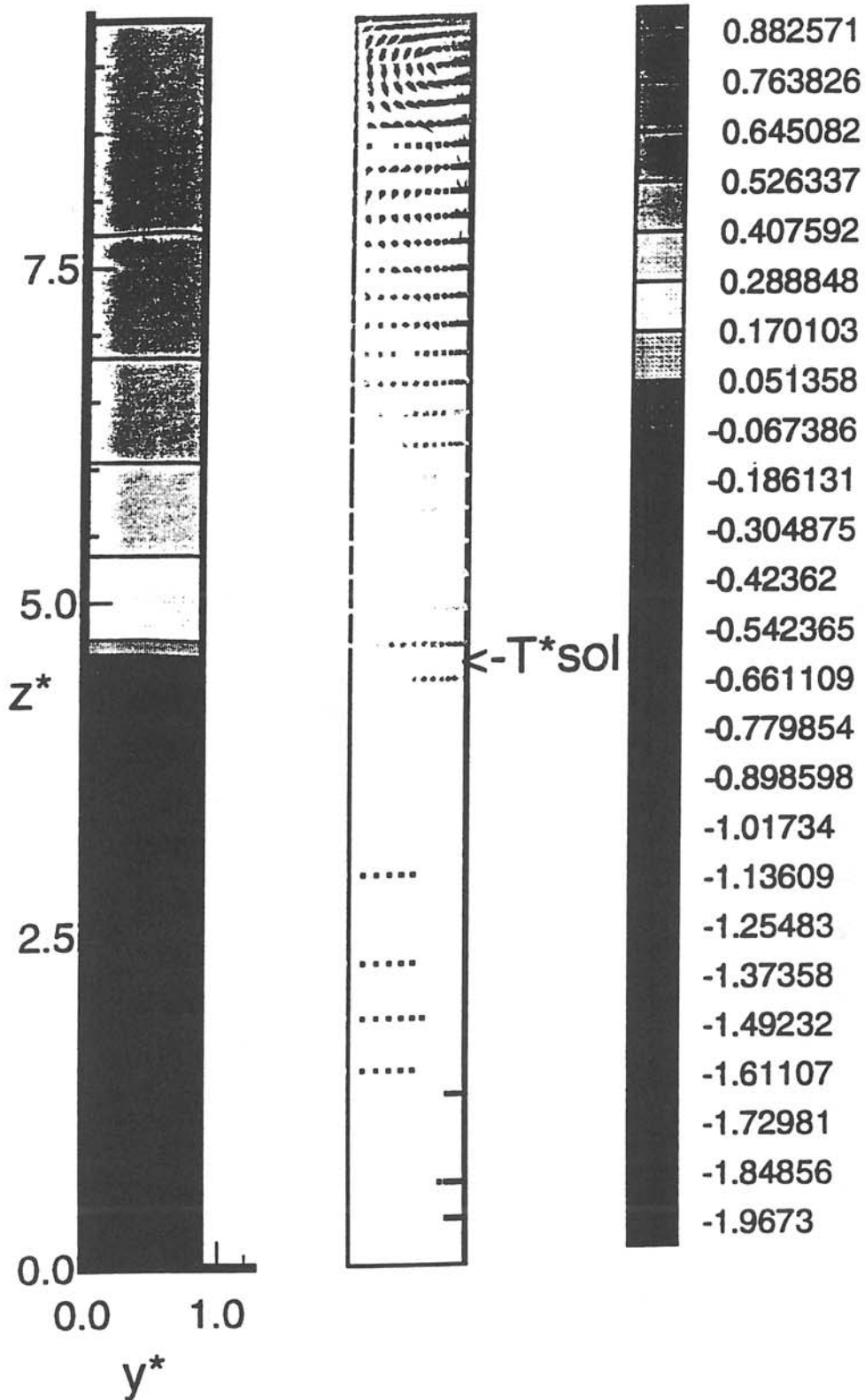


Figure 2.35 : Milieu de croissance - Profil 2 - $Ra=150$

Pour un $Ra = 150000$ (figure 2.36), l'agitation du liquide augmente fortement et provoque l'apparition à proximité de la paroi d'une couche limite où la vitesse de la phase fluide atteint des valeurs élevées (échelle des vecteurs vitesses : 14,4 cm/s pour 1 mm).

Les isothermes sont perturbées dans la zone fluide mais restent légèrement convexes à l'interface solide-liquide, sauf à proximité de la paroi de l'ampoule où un fort gradient radial apparaît. Ce dernier explique la présence d'une couche polycristalline à la périphérie des lingots de croissance et la formation de sous grains. A la cellule de convection provoquée par le gradient thermique appliqué à la paroi s'ajoute une nouvelle cellule contrarotative qui se développe sur l'axe de l'ampoule.

IV.4.3 Conclusion

L'étude préliminaire de l'hydrodynamique de la phase fluide par simulation numérique a montré qu'à Ra faible, pour $g = 10^{-3}$, l'écoulement tend vers un régime stationnaire purement diffusif, avec une forme des isothermes légèrement convexes à l'interface de croissance. Les instabilités thermiques pratiquement inexistantes ont pour effet de réduire les oscillations de composition, les micro- et macroségrégations. La croissance homogène d'un lingot de CdTe dopé vanadium est favorisée.

L'étude à Ra élevé, correspondant à la gravité terrestre, montre que l'écoulement est fortement perturbé et instable. Il explique en particulier la répartition inhomogène du dopant vanadium, observée par des mesures en spectroscopie d'absorption atomique. Il permet, également, de comprendre la présence, à la périphérie des lingots, d'une couche polycristalline et de sous grains, à cause des contraintes thermiques engendrées par les instabilités hydrodynamiques.

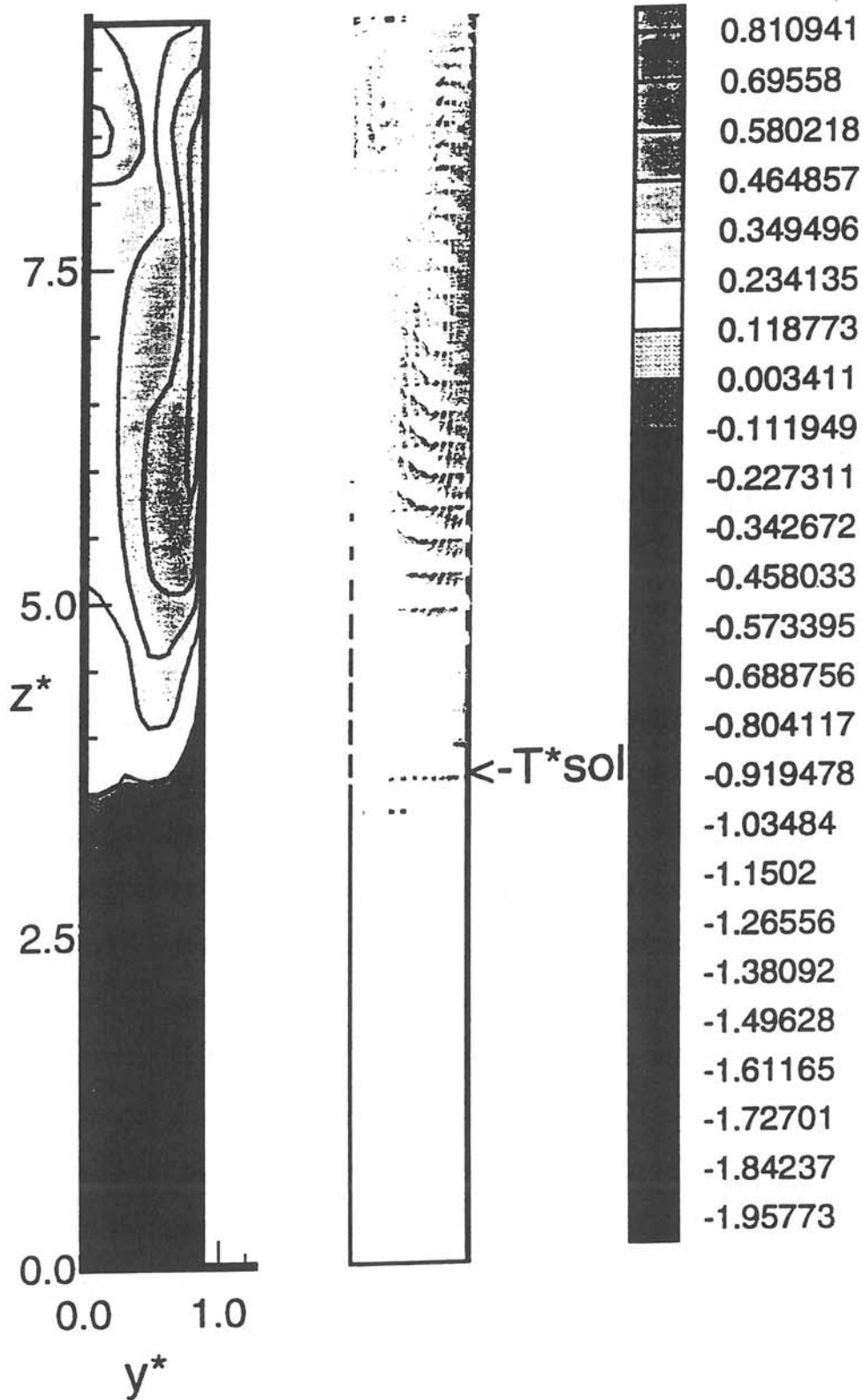


Figure 2.36 : Milieu de croissance - Profil 2 - $Ra=150000$

CONCLUSION DE LA 2^{ème} PARTIE

La seconde partie de notre travail a porté sur la cristallogénèse et les caractérisations physico-chimiques et optiques du tellure de cadmium dopé vanadium, dans le cadre du programme "Columbus Precursor Flights".

Nos principaux objectifs étaient de déterminer les paramètres de croissance et leurs influences sur les propriétés photoréfractives de ce matériau, ainsi que de montrer les effets des instabilités hydrodynamiques induites par la gravité.

Après une brève description de l'effet photoréfractif, les conditions de croissance de CdTe, par la méthode Bridgman verticale, et de dopage ont ensuite été précisées, sans toutefois être optimisées.

Les premières analyses, par spectroscopie d'absorption atomique, ont permis de connaître la répartition et la concentration en dopant sur toute la longueur des cristaux obtenus. Nous en avons déduit la valeur du coefficient de ségrégation du vanadium, proche de $3 \cdot 10^{-2}$ dans la matrice CdTe, au cours du processus de croissance en configuration stabilisante.

Des mesures électriques ont été effectuées et ont montré l'influence de la concentration en vanadium sur la résistivité électrique du matériau.

Notre étude nous a permis de déterminer la limite de solubilité de l'ion vanadium dans la matrice CdTe. En fait, pour une concentration initiale en dopant inférieure ou égale à 10^{19} atomes par cm^3 , les cristaux présentent une résistivité requise pour la génération de l'effet photoréfractif avec des lasers de faible puissance.

Nous avons contribué à préciser le mécanisme d'insertion du vanadium dans ce matériau. Pour cela, les défauts présents ont été caractérisés (lacunes, inhomogénéités de composition) et la valence de l'ion vanadium a été déterminée par deux techniques : la R.P.E. et le D.C.M., dans des échantillons dopés et codopés.

L'analyse en R.P.E., sur des échantillons dopés vanadium et codopés vanadium/arsenic, a montré que l'ion vanadium n'est observé que dans l'état de charge $3+$ (raies de résonance caractéristiques d'un spin $S = 1$ avec un facteur de Landé de 2,

terme fondamental 3A_2 et un moment nucléaire magnétique $I = 7/2$). Nous avons remarqué que la concentration de V^{3+} représente une fraction de l'ordre de 0,1 de la concentration totale de vanadium mesurée par S.I.M.S.

A partir de ces résultats, nous pouvons envisager l'hypothèse suivante : la fraction faible de V^{3+} (avec V incorporé sous la forme V_{Cd}) correspond à une compensation électrique $N_D > N_A$, donnant lieu au rapport $V^{2+} / V^{3+} \gg 1$. Malheureusement, le spectre R.P.E. de l'ion V^{2+} , bien que correspondant à un état fondamental paramagnétique, n'est pas observé. Ceci peut être la conséquence de la nature de l'état fondamental (triplet orbital), qui est sensible à la présence de contraintes. Ces dernières peuvent donner lieu à une large distribution du spectre R.P.E. et le rendre inobservable. Le spectre V^{2+} n'a pu être observé dans aucun semi-conducteur de la famille II - VI.

Dans des échantillons de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe:V$, avec $0 < x < 0,1$, un spectre attribué à l'ion V^{2+} a été observé.

Le D.C.M. a offert la possibilité de déterminer les deux valences du dopant vanadium. Les résultats obtenus par ces deux techniques ont été complétés par une étude en P.I.C.T.S. qui nous a permis de mettre en évidence des centres pièges.

Des études seront effectuées afin de préciser la nature et les caractéristiques de ces centres pièges.

Nous avons affiné les caractéristiques optiques de $CdTe:V$, dans le but d'optimiser ses propriétés photoréfractives, en déterminant la valeur du gain dans le domaine spectral [1,06 - 1,5 μm]. Toutefois, le problème reste encore posé sur l'origine des effets associés aux propriétés photoréfractives : états de valence du vanadium et position exacte des niveaux responsables.

L'étude préliminaire de l'hydrodynamique de la phase fluide nous a permis d'identifier les mouvements présents dans le liquide lors du processus de croissance.

La simulation numérique est en parfait accord avec les résultats expérimentaux : présence d'un gradient de concentration en dopant dans le lingot et d'une accumulation du vanadium dans la partie inférieure de l'ampoule.

ANNEXE

MODELE DE PIEGEAGE DU POSITON

Le modèle de piégeage présenté ici a été introduit par West (12). Il donne l'expression des temps de vie et des taux de piégeage du positon dans les différents défauts, à partir des données expérimentales.

Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- à $t = 0$, on considère un nombre total n_0 de positons présents dans le matériau, tous à l'état délocalisé.
- il existe N sites d'annihilation qui sont l'état délocalisé plus les états localisés.

A l'instant t , la probabilité pour qu'un positon soit encore en vie s'écrit :

$$\frac{n(t)}{n_0} = \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{avec } \sum_i I_i = 1 \quad \text{Eq.1}$$

En d'autres termes, la population totale de positons en vie à l'instant t s'écrit :

$$n(t) = n_0 \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) = \sum_{i=1}^N n_i(t) \quad \text{Eq.2}$$

où $n_i(t)$ est la population de positons dans l'état i à l'instant t .

Soient K_{ij} les taux de transition de l'état i vers l'état j ($K_{ij} \neq K_{ji}$, $K_{ii} = 0$). Ces populations $n_i(t)$ sont décrites par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dn_i(t)}{dt} + (\lambda_i + \sum_{i \neq j} K_{ij}) n_i(t) = \sum_{i \neq j} K_{ij} n_j(t) \quad \text{Eq.3}$$

Réolvons cette équation à l'état stationnaire dans le cas d'un modèle simple à un piège, sans dépiégeage, schématisé sur la figure A1 :

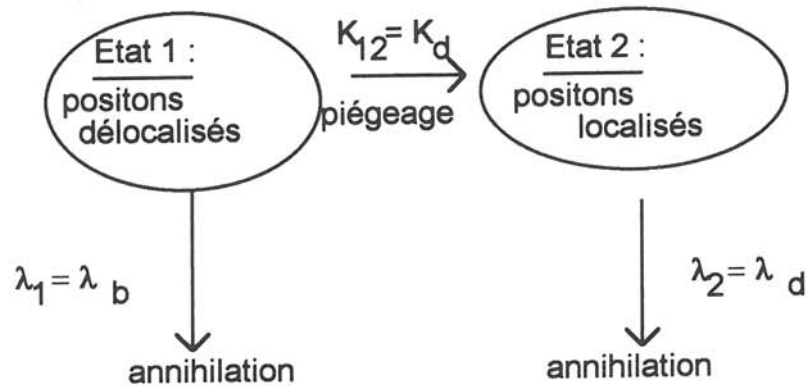


Figure A1 : Modèle simple à un piège. Le dépiégeage est négligé

Les équations différentielles s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{dn_1(t)}{dt} + (\lambda_1 + K_{12})n_1(t) = 0 \\ \frac{dn_2(t)}{dt} + \lambda_2 n_2(t) = K_{12}n_1(t) \end{cases} \quad \text{Eq.4, Eq.5}$$

avec les conditions aux limites $n_1(0) = n_0$ et $n_2(0) = 0$.

L'équation 4 devient :

$$\frac{n'_1}{n_1} = -(\lambda_1 + K_{12})$$

soit :

$$n_1(t) = n_0 \exp[-(\lambda_1 + K_{12})t] = n_0 \exp[-(\lambda_d + K_d)t]$$

L'équation 5 devient :

$$n'_2 + \lambda_2 n_2 = K_{12}n_0 \exp[-(\lambda_1 + K_{12})t]$$

La résolution de cette équation différentielle avec la condition $n_2(0) = 0$ donne :

$$n_2(t) = \frac{n_0 K_{12}}{\lambda_1 - \lambda_2 + K_{12}} [\exp(-\lambda_2 t) - \exp[-(\lambda_1 + K_{12})t]]$$

ou

$$n_2(t) = \frac{n_0 K_d}{\lambda_b - \lambda_d + K_d} [\exp(-\lambda_d t) - \exp[-(\lambda_b + K_d)t]]$$

On obtient alors l'expression de $n(t)$:

$$n(t) = n_1(t) + n_2(t)$$

$$n(t) = n_0 \left(1 - \frac{K_d}{\lambda_b - \lambda_d + K_d}\right) \exp[-(\lambda_b + K_d)t] + \frac{n_0 K_d}{\lambda_b - \lambda_d + K_d} \exp[-\lambda_d t] \quad \text{Eq.6}$$

En identifiant cette équation avec l'équation 2, on obtient :

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + K_d} \\ \tau_2 = \frac{1}{\lambda_d} = \tau_d \end{cases} \quad \begin{cases} I_1 = 1 - I_2 \\ I_2 = \frac{1}{\lambda_b + K_d - \lambda_d} \end{cases}$$

qui sont les paramètres obtenus par décomposition du spectre : $\tilde{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2$

De façon générale, dans un cristal contenant i défauts notés d_i , si on néglige le dépiégeage, on peut écrire $\tilde{\tau} = \sum_i I_i \tau_i$ avec :

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \varepsilon} \\ \tau_i = \tau_{d_i} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} I_1 = 1 - \sum_i \frac{K_{d_i}}{\lambda_b - \lambda_{d_i} + \varepsilon} \\ I_i = \frac{K_{d_i}}{\lambda_b - \lambda_{d_i} + \varepsilon} \end{cases} \quad \text{pour } i > 1 \quad \text{Eq.7}$$

où $\varepsilon = \sum_i K_{d_i}$,

soit :

$$\tilde{\tau} = \frac{1 + \sum_i \frac{K_{d_i}}{\lambda_b}}{\lambda_b + \sum_i K_{d_i}} \quad \text{Eq.8}$$

Dans le modèle à un piège, sans dépiégeage, cette équation conduit à l'expression suivante du taux de piégeage :

$$K_d = \lambda_b \frac{K_{d_i} - \tau_b}{\tau_d - \tilde{\tau}}$$

Dans un modèle à deux pièges, sans dépiégeage, on obtient :

$$K_{d_2} = \lambda_b \frac{\tilde{\tau} - \tau_b}{\tau_{d_2} - \tilde{\tau}} - \frac{\tilde{\tau} - \tau_{d_1}}{\tilde{\tau} - \tau_{d_2}} K_{d_1} \quad \text{Eq.9}$$

Il est possible également d'exprimer les fractions de positons qui s'annihilent dans les différents états j en fonction des taux de piégeage et des taux d'annihilation λ_j (49). Le temps de vie moyen mesuré est la somme des temps de vie associés à chaque état d'annihilation (état délocalisé = "bulk" et états localisés = défauts d_j) pondérés par les fractions d'annihilation :

$$\tilde{\tau} = \sum_j f_j \tau_j = f_b \tau_b + \sum_i f_{d_i} \tau_{d_i} \quad \text{Eq.10}$$

On résoud le système d'équations différentielles Eq.3 à l'état stationnaire en considérant une population n_0 de positons tous délocalisés à $t = 0$. Les fractions d'annihilation f_j s'expriment alors en fonction des solutions n_j :

$$f_j = \frac{\lambda_j n_j}{n_0}$$

soit

$$\begin{cases} f_b = \frac{\lambda_b}{\lambda_b + \varepsilon} \\ f_{d_i} = \frac{K_{d_i}}{\lambda_b + \varepsilon} \end{cases} \quad \text{Eq.11}$$

On obtient alors une expression théorique du temps de vie moyen du positon en remplaçant les fractions d'annihilation par leur expression dans l'équation 10.

BIBLIOGRAPHIE DE LA 2^{ème} PARTIE

1. - R.B.Bylsma, P.M.Bridenbaugh, D.H.Olson, A.M.Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 889, 1987.
2. - J.P.Herriau, A.Delboublié, B.Loiseaux, J.P.Huignard, *Rev. Tech. Thomson CSF*, 15 (3), 749, 1983.
3. - J.C.Fabre, E.Brotons, P.U.Halter, G.Roosen, *Int. J. of Optoelectronics*, 4 (6), 459, 1989.
4. - S.Weiss, S.Sternklar, B.Fischer, *Optics Letters*, 12 (2), 114, 1987.
5. - N.Wolffer, P.Gravey, J.Y.Moisan, C.Laulan, J.C.Launay, *Opt. Commun.*, 73 (5), 351, 1989.
6. - Y.Belaud, P.Delaye, J.C.Launay, G.Roosen, *Optics Commun.*, 105, 204, 1994.
7. - A.Partovi, J.Millerd, E.M.Garmire, M.Ziari, W.H.Steier, S.B.Trivedi, M.B.Klein, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 846, 1990.
8. - J.Strait, A.M.Glass, *J. Opt. Soc. Am.*, B3 (2), 342, 1986.
9. - M.Ziari, W.H.Steier, M.B.Klein, S.Trivedi:3rd Topical Meeting on Photorefractive Materials, Beverly, Technical Digest 14, 159, 1991.
10. - J.C.Launay, V.Mazoyer, M.Tapiero, J.P.Zielinger, Z.Guellil, P.Delaye, G.Roosen, *Appl. Phys.*, A55, 33, 1992.
11. - W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter, B.Chalmers, *Acta. Met.*, 1, 428, 1953.
12. - P.A.M.Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 26, 361, 1930.
13. - R.N.West, *Positrons in solids (Topics in current physics,12)*, ed. P.Hautojärvi (Springer Verlag 1979), p.89.
14. - W.H.Steier, J.Kumar, M.Ziari, *Opt. Lett.*, 14, 224, 1989.
15. - R.K.Watts, *Phys. Lett.*, A27, 469, 1968.
16. - J.T.Vallin, G.D.Watkins, *Phys. Rev.*, B9, 2051, 1974.
17. - K.Falkowski, *Acta Phys. Polonica*, 32, 831, 1967.
18. - G.Brunthaler, U.Kaufmann, J.Schneider, *J. Appl. Phys.*, 56, 2974, 1984.

19. - F.S.Ham, G.W.Ludwig, G.D.Watkins, H.H.Woodbury, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 468, 1960.
20. - U.Kaufman, J.Winscheif, G.Brunthaler, *J. Phys.*, C17, 6169, 1984.
21. - H.J.von Bardeleben, J.C.Launay, V.Mazoyer, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1140, 1993.
22. - A.Abragam, B.Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press (Oxford), 399, 1970.
23. - P.Peka, M.U.Lehr, H.J.Schulz, R.Schwarz, K.W.Benz, *Appl. Phys.*, A58, 447, 1994.
24. - B.Lambert, H.J.von Bardeleben, B.Deveaud, *J. Phys.*, C18, L707, 1985.
25. - H.H.Woodbury, G.W.Ludwig, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 6, 118, 1961.
26. - J.Dieleman, in "II-VI Semicond. Compounds", ed. by D.G.Thomas, Benjamin Inc, 199, 1967.
27. - W.C.Holton, J.Schneider, T.L.Estle, *Phys. Rev.*, 133, A1638, 1964.
28. - B.Lambert, M.Gauneau, G.Grandpierre, M.Schoisswohl, H.J.von Bardeleben, J.C.Launay, V.Mazoyer, *Proc. of the EMRS Spring Meeting 1994*, ed. by O.Schirmer, A.Lopez, G.Roosen.
29. - H.J.von Bardeleben, M.Schoisswohl, V.Mazoyer, J.C.Launay, non publié.
30. - H.J.Schulz, J.Kreissl, *Optical Materials*, Janvier 1995.
31. - M.F.Russel, M.Billardon, J.P.Badoz, *Applied Optics*, 11, 2375, 1972.
32. - F.Ramaz, A.Hamri, B.Briat, J.C.Launay, V.Mazoyer, à paraître.
- 33.- C.Scharager, J.C.Muller, R.Stuck, P.Siffert, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 31, 247, 1975.
34. - M.Samini, B.Biglari, M.Hage-Ali, P.Siffert, *J. Crystal Growth*, 72, 213, 1985.
35. - P.I.Babii, N.P.Gavaleshko, Y.P.Gnatenko, P.A.Skubenko, V.I.Oleinik, *Sov. Phys. Semicond.*, 12, 1310, 1979.
36. - B.W.Wessels, *J. Appl. Phys.*, 47, 1131, 1976.
37. - C.Hurtes, M.Boulou, A.Mitonneau, D.Bol, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 821, 1978.
38. - C.Merlet, G.Bastipe, G.Sagnes, M.Rouzeyre, *Rev. Phys. Appl.*, 13, 565, 1978.
39. - R.D.Fairman, R.T.Chen, J.R.Olivier, R.D.Oren, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 28, 135, 1981.

40. - J.K.Rhee, P.K.Battachanga, J. Appl. Phys., 53, 4247, 1982.
- 41.- J.C.Balland, J.P.Zielinger, C.Noguet, M.Tapiero, J.Phys.D : Appl. Phys.,19,57, 1986; J.C.Balland, J.P.Zielinger, M.Tapiero, J.G.Gross, C.Noguet, J. Phys. D : Appl. Phys., 19, 71, 1986; M.Tapiero, N.Benjelloun, J.P.Zielinger, S.El Hamd, C.Noguet, J. Appl. Phys., 64, 4006, 1988; N.Benjelloun, M.Tapiero, J.P.Zielinger, J.C.Launay, F.Marsaud, J. Appl. Phys., 64, 4013, 1988.
42. - N.V.Agrinskaya, O.A.Matveev, A.I.Terent'ev, V.V.Shasshkova, Sov. Phys. Semicond., 23, 274, 1989.
43. - M.Fiederle, D.Ebling, C.Eiche, P.Hug, W.Joerger, M.Laasch, R.Schwarz, M.Salk, K.W.Benz, J. Crystal Growth, sous presse.
44. - P.Delaye, P.U.Halter, G.Roosen, J. Opt. Soc. Am., B7, 2268, 1990.
45. - D.T.F.Marple, J. Appl. Phys., 35, 539, 1964
46. - P.Delaye, "Etude des non-linéarités photoréfractives dans les composés semi-isolants III - V et II - VI : Influence d'une irradiation électronique", Thèse en Science Physique, Université de Paris XI, Orsay, 1993.
47. - L.A.de Montmorillon, P.Delaye, J.C.Launay, G.Roosen, Optical Materials, 4, 233, 1995.
48. - J.C.Launay, V.Mazoyer, B.Briat, F.Ramaz, H.J. von Bardeleben, J.G.Gies, Z.Guelil, M.Tapiero, J.P.Zielinger, L.A. de Montmorillon, P.Delaye, G.Roosen, Proc. MPA12, 62, Aspen Lodge, Colorado, Juin 1995.
49. - B.Pagh, H.E.Hansen, B.Nielsen, G.Trumpy, K.Petersen, Appl. Phys. A33, 255, 1984.

LISTE DES FIGURES DE LA 2^{ème} PARTIE

Figure 2.1	: Diagramme de bande dans les cristaux électrooptiques photosensibles; processus de photoexcitation, migration, piégeage	P. 120
Figure 2.2	: Principe du D.P.C.M. (Double Phase Conjugate Mirror)	P. 123
Figure 2.3	: Variation de la concentration en dopant (atomes/cm ³) en fonction de la longueur du cristal (cm)	P. 133
Figure 2.4	: Profil d'implantation des positons rapides émis par une source radioactive ²² Na	P. 140
Figure 2.5	: Comportement du positon implanté dans un cristal	P. 140
Figure 2.6	: Principe de la mesure du temps de vie du positon	P. 143
Figure 2.7	: Exemple de spectre de temps de vie à une composante	P. 143
Figure 2.8	: Variation du temps de vie moyen du positon en fonction de la température pour des échantillons de CdTe dopé et non dopé	P. 146
Figure 2.9	: Variation du temps de vie moyen du positon en fonction de la température pour différents échantillons de CdTe	P. 146

- Figure 2.10 : Variation du temps de vie moyen du positon en fonction de la température pour $\text{Cd}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{Te}:\text{V}$ (B27H1 et H2) P.147
- Figure 2.11 : Courbes d'évolution de la concentration en vanadium, en fonction de la profondeur d'analyse, obtenues par S.I.M.S. sur un échantillon B16 P. 150
- Figure 2.12 : Spectres R.P.E. de $\text{CdTe}:\text{V}$ (lingot B16), de $\text{CdTe}:\text{V}:\text{Cl}$ (lingot B19) et de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$ (lingot B26) P. 156
- Figure 2.13 : Spectre R.P.E. de $\text{CdTe}:\text{V}:\text{As}$ (lingot B28) à $T = 4 \text{ K}$ pour $B // [001]$ P. 156
- Figure 2.14 : Spectres D.C.M. (échantillons B19, B23, B26 et B28) à faible résolution, pour les basses énergies ($B=2,5 \text{ T}$, $T=1,4 \text{ K}$ et $\Delta\alpha$ est exprimé en cm^{-1}) P. 160
- Figure 2.15 : Spectres D.C.M. (échantillons B19, B23, B26 et B28) à faible résolution, pour les hautes énergies ($B=2,5 \text{ T}$, $T=1,4 \text{ K}$ et $\Delta\alpha$ est exprimé en cm^{-1}) P. 160
- Figure 2.16 : Allure typique du transitoire de photocourant induit par une impulsion de lumière carrée P. 163
- Figure 2.17 : Spectre de photoconductivité normalisé
 courbe 1 : échantillon faiblement dopé (1H)
 courbe 2 : échantillon fortement dopé (B6) P. 166

Figure 2.18	: Spectres typiques double-porte normalisé (courbe 1) et quadruple-porte (courbe 2)	P. 166
Figure 2.19	: Spectres d'absorption des échantillons B6 et 1H (10)	P. 169
Figure 2.20	: Spectres d'absorption des échantillons B19, B23, B26 et B28 à 77 K	P. 169
Figure 2.21	: Gain photoréfractif en fonction du nombre d'onde du réseau k à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ pour 1H et B6 (les courbes théoriques en trait plein ont été tracées avec les paramètres d'ajustement déterminés dans le texte) (46)	P. 171
Figure 2.22	: Gain photoréfractif en fonction du nombre d'onde du réseau k à $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ et $1,55 \mu\text{m}$ pour l'échantillon B23 (47)	P. 171
Figure 2.23	: Schéma de la configuration de l'ampoule utilisée en modélisation	P. 181
Figure 2.24	: Maillage du domaine axisymétrique étudié	P. 181
Figure 2.25	: Début de croissance avec le profil 1 et $Ra_T=3.10^4$	P. 183
Figure 2.26	: Début de croissance avec le profil 2 et $Ra_T=10^5$	P.183
Figure 2.27	: Début de croissance - Profil 1 - $Ra=30$	P.184
Figure 2.28	: Début de croissance - Profil 1 - $Ra=30000$	P.185
Figure 2.29	: Début de croissance - Profil 2 - $Ra=100$	P.186

Figure 2.30	: Début de croissance - Profil 2 - $Ra=100000$	<i>P.187</i>
Figure 2.31	: Milieu de croissance avec le profil 1 et $Ra_T=140000$	<i>P.190</i>
Figure 2.32	: Milieu de croissance avec le profil 2 et $Ra_T=150000$	<i>P.190</i>
Figure 2.33	: Milieu de croissance - Profil 1 - $Ra=140$	<i>P.191</i>
Figure 2.34	: Milieu de croissance - Profil 1 - $Ra=140000$	<i>P.192</i>
Figure 2.35	: Milieu de croissance - Profil 2 - $Ra=150$	<i>P.193</i>
Figure 2.36	: Milieu de croissance - Profil 2 - $Ra=150000$	<i>P.195</i>

LISTE DES TABLEAUX DE LA 2^{ème} PARTIE

Tableau 1	: Figures de mérite de matériaux photoréfractifs	<i>P. 125</i>
Tableau 2	: Résultats obtenus par dosage en absorption atomique sur divers cristaux de CdTe dopé vanadium	<i>P. 131</i>
Tableau 3	: Tableau récapitulatif des mesures électriques	<i>P. 135</i>
Tableau 4	: Paramètres R.P.E. des ions V^{3+} et Ti^{2+} dans les composés II-VI	<i>P. 154</i>
Tableau 5	: Energie d'ionisation thermique et section efficace de capture des pièges dans CdTe:V (échantillon 1H)	<i>P. 165</i>

CONCLUSION GENERALE

Les résultats de nos travaux présentés dans ce mémoire se divisent en deux parties bien distinctes même si cela concerne la même matrice CdTe :

- 1) croissance de CdTe dopé indium par T.H.M. : programme EURECA
- 2) croissance de CdTe dopé vanadium aux propriétés photoréfractives, par la technique Bridgman.

Les analyses physico-chimiques, menées parallèlement sur les cristaux de vol et les cristaux de référence "sol", indiquent que tous les cristaux, obtenus dans le four A.M.F., présentent un nombre important d'inclusions de tellure, que l'on explique par la solubilité rétrograde du tellure dans CdTe pendant la phase de refroidissement et la fusion du disque de tellure. Nous nous proposons, ultérieurement, de dissoudre ces inclusions en effectuant des recuits à des températures supérieures à 450 °C et sous pression de cadmium. Il s'avère que l'existence du gradient thermique axial important, relevé le long du matériau, est tout à fait défavorable à l'obtention d'un matériau monocristallin et homogène. Ceci a été confirmé par des mesures électriques qui ont montré qu'une partie du dopant indium était électriquement inactive, puisqu'elle précipite sous forme d' In_2Te_3 , avec un excès de tellure.

A la lumière des résultats présentés dans la première partie, il est fort de constater que les objectifs scientifiques n'ont pas été atteints. Toutefois, l'analyse des échantillons "vol" et de référence "sol" nous permet de proposer quelques indications pour les futures expériences.

- 1) il est impératif que les expériences soient définies et optimisées dans le four de "vol" ou un four qui lui est en tout point équivalent.
- 2) la configuration thermique du four A.M.F. n'est pas adaptée pour la cristallogénèse de CdTe. Le fort gradient de température au niveau de l'interface

cristal-fluide est à l'origine de la diffusion (rétrograde) de tellure dans la matrice CdTe et de la formation d'inclusions de tellure.

3) la technique T.H.M. est très exigeante du point de vue des paramètres suivants : position de l'ampoule, relation température - composition chimique de la zone solvant (rapport CdTe / Te), nature et pression du gaz présent dans l'enceinte du four (conductivité thermique), stabilité de la résistance de la lampe et de l'état de surface du miroir. En conséquence, il y a nécessité d'observer la position et la hauteur de la zone fluide au cours des périodes de chauffage et d'homogénéisation, afin d'intervenir en temps réel sur la puissance injectée dans la lampe. Cette procédure permettrait de supprimer le phénomène de surchauffe au niveau de l'échantillon.

La deuxième partie de nos travaux a porté sur la cristallogénèse et les caractérisations physico-chimiques et optiques du tellure de cadmium dopé vanadium. Cette étude a été entreprise suite à une expertise favorable - du comité scientifique de l'E.S.A. - de projet dans le cadre de l'appel à propositions pour le programme "Columbus Precursor Flights".

Après une description succincte de l'effet photoréfractif, nous avons précisé les conditions de croissance et de dopage des cristaux.

L'introduction de l'élément vanadium dans CdTe ou $Cd_{1-x}Zn_xTe$ a pour effet d'augmenter considérablement la résistivité par compensation de charge. Par des mesures électriques, nous avons déduit la limite de solubilité de l'ion vanadium dans la matrice CdTe, évaluée à 10^{19} atomes par cm^3 .

Les défauts présents ont été caractérisés (lacunes, inhomogénéités de composition...) par annihilation de positons et S.I.M.S. La valence de l'ion vanadium a été déterminée par R.P.E. et D.C.M. dans des échantillons dopés et codopés. L'analyse en R.P.E., sur des échantillons dopés vanadium et codopés vanadium/arsenic, a montré que l'ion vanadium n'est observé que dans l'état de charge 3+. Dans des échantillons de

l'alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{V}$, avec $0 < x < 0,1$, un spectre relatif au V^{2+} a été observé. Ceci a été complété par une étude en P.I.C.T.S.

Afin de nous guider dans le choix de la configuration technique de l'ampoule de croissance et du profil de température, afin d'optimiser les propriétés photoréfractives de CdTe dopé vanadium, une étude a été entreprise sur l'hydrodynamique de la phase liquide. Les résultats déduits de la simulation numérique sont en parfait accord avec ceux observés expérimentalement.

Toutefois dans la perspective de l'optimisation et de la compréhension des paramètres de croissance, la convection solutale devra être prise en compte afin d'étudier l'influence des mouvements convectifs sur les ségrégations axiales et radiales.

Des recherches restent à développer pour mieux comprendre les phénomènes de transport :

1) analyse en ordre de grandeur pour connaître le champ de vitesse dans la totalité de la phase fluide, même si le moteur convectif (ΔT) varie avec Z .

2) marquage de l'interface de croissance en fonction de Z , pour corrélérer sa courbure avec l'étude numérique (effets convecto-diffusifs sur les ségrégations radiales).

3) détermination du coefficient de diffusion réel de l'ion vanadium dans la phase liquide, et ceci dans un régime quasi-diffusif : capillaire, fusée-sonde, microgravité.

Il est important de noter, que l'interprétation des expériences de cristallogénèse de CdTe et/ou de l'alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ dopés passe par une bonne connaissance des propriétés physiques des matériaux considérés. En effet, rappelons que nous avons mis en évidence, et ceci qualitativement pour le moment, la variation de la valeur du gain photoréfractif avec la variation de concentration du dopant vanadium (liée à la ségrégation induite par la convection).