



HAL
open science

CdIn₂Te₄ matériau électrooptique : cristallogénèse, caractérisations physico-chimiques et optiques

Franck Lestournelle

► **To cite this version:**

Franck Lestournelle. CdIn₂Te₄ matériau électrooptique : cristallogénèse, caractérisations physico-chimiques et optiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10634 . tel-00171602

HAL Id: tel-00171602

<https://theses.hal.science/tel-00171602>

Submitted on 12 Sep 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Franck LESTOURNELLE

INGÉNIEUR E.N.S.C.P.B

**CdIn₂Te₄ MATÉRIAU ÉLECTROOPTIQUE : CRISTALLOGÉNÈSE,
CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET OPTIQUES.**

Soutenue le 11 décembre 1990, devant la commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président.</i>
G. COUTURIER.....	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU.....	
A. HORDONNEAU.....	
J.C. JUMAS.....	
J.C. LAUNAY.....	
Y. MARQUETON.....	
M. POUCHARD.....	

Par dessus tout

*Caroline
Tom*

...

A mes Parents

A Serge et Annie

A Carole

A Corinne

A ceux qui me sont chers

Nous adressons nos remerciements à la **DRET** pour le soutien financier (contrat n°87-34-107-00-470-75-01),

et à Monsieur LIZOT, pour ses conseils et l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de notre étude.

Nos remerciements vont également à **AEROSPATIALE Aquitaine** et à l'**ANRT**, pour le financement de la Convention **CIFRE** (contrat n° 260/87), pour leur soutien et l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux.

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

- Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

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

- Que Monsieur le Professeur G. COUTURIER trouve, dans ces quelques lignes, l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses nombreux conseils, son extrême gentillesse et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

- Je tiens à remercier Monsieur A. HORDONNEAU, Chef du Département Chargé de la Recherche et de la Politique Industrielle d'AEROSPATIALE Aquitaine, d'avoir accepté de venir juger ce travail.

- Mes remerciements vont également à Monsieur J.C. JUMAS, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir bien voulu juger ce travail et pour sa participation à mon jury de thèse.

- Monsieur M. MARQUETON, Maître de Conférence à l'Université de Rennes, m'a initié avec compétence et gentillesse aux bases de la réflectivité. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

- Monsieur le Professeur M. POUCHARD m'a fait l'honneur de corriger ce travail avec compétence, et de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.

- Monsieur J.C. LAUNAY, Ingénieur au CNRS, a bien voulu diriger ces recherches et y apporter sa grande expérience de la cristallogénèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

- Mes sincères remerciements vont également à Monsieur M. COUZI, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa patience et ses conseils qui m'ont aidé à comprendre les phénomènes de vibration dans les cristaux.

- je tiens à remercier Monsieur J. BOUVARD qui, en tant que Chef du Département Programmes Spatiaux à AEROSPATIALE, a su m'apporter son soutien et ses conseils.

- Que Messieurs C. HAUW, N.B. CHANH et B. GALLOIS trouvent ici l'expression de mon amitié et mes plus chaleureux remerciements pour leur aide, leur patience et leurs précieux conseils au cours des études cristallographiques des cristaux.

- Que Messieurs J.P. CHAMINADE, E. MARQUESTAUT, M. LAHAYE, L. TRUT et O. VIRAPHONG trouvent dans ces lignes l'expression de ma reconnaissance pour leur aide et amitié.

Je voudrais également remercier Madame C. LAULAN-BOUDY, Mademoiselle S. BOUCHET, Messieurs J. BOUCHERIE, J.C. FRISON et J.F. LAMBERT, ainsi que tous les membres du Laboratoire de Chimie du Solide, du PRAME et du département Programmes Spatiaux pour leur aide et leur gentillesse.

Enfin, je ne saurais oublier Madame J. SEILER pour la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : <u>PRESENTATION DU MATERIAU. PROPRIETES CHIMIQUES, PHYSIQUES ET APPLICATIONS</u>	6
I - <u>PRESENTATION CHIMIQUE DES COMPOSES DU TYPE $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$</u>	7
I-1 <u>FAMILLE DES $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. METHODES DE CROISSANCE</u>	7
I-2 <u>PROPRIETES CHIMIQUES DE $CdIn_2Te_4$. METHODES DE CROISSANCE UTILISEES</u>	10
I-3 <u>DESCRIPTION DE LA STRUCTURE</u>	13
II - <u>PROPRIETES PHYSIQUES DE $CdIn_2Te_4$</u>	15
III - <u>APPLICATIONS</u>	23
III-1 <u>APPLICATIONS DES COMPOSES DU TYPE $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$</u>	23
III-2 <u>PERFORMANCES DE $CdIn_2Te_4$ (bibliographie)</u>	25
CHAPITRE II : <u>REALISATION DE L'APPAREIL DE CRISTALLOGENESE POUR LA THM (Travelling Heater Method). ETUDE THERMIQUE DES FOURS DE CROISSANCE. CRISTALLOGENESE</u>	29
I - <u>METHODE DE CROISSANCE CRISTALLINE THM</u>	30

II - <u>ENSEMBLE SPECIFIQUE POUR LA CRISTALLOGENESE PAR THM</u>	32
II-1 <u>DESCRIPTION DU FOUR</u>	32
II-1.1 Ensemble chauffant trois zones	32
II-1.2 Isolation thermique	32
II-1.3 Tête de tirage	35
II-1.4 Régulation-programmation	36
II-2 <u>RELEVES THERMIQUES EXPERIMENTAUX</u>	36
II-2.1 Tests thermiques de l'ensemble chauffant THM n° 1 ($\Phi=10$ mm)	37
II-2.2 Tests thermiques de l'ensemble chauffant THM n° 2 ($\Phi=20$ mm)	37
II-2.3 Régulation de la température	41
II-3 <u>CONCLUSION</u>	
III - <u>PREPARATION DES MATERIAUX SOURCES</u>	43
III-1 <u>PURIFICATION DES ELEMENTS Cd, In, Te</u>	43
III-2 <u>SYNTHESE DES MATERIAUX</u>	43
IV - <u>CRISTALLOGENESE</u>	44
IV-1 <u>CRISTALLOGENESE PAR THM</u>	44
IV-1.1 Configuration de croissance	44
IV-1.2 Influence de l'excès de cadmium dans le solvant	45
IV-1.3 Influence de la pression d'argon	52
IV-1.4 Conclusion	52

IV-2 <u>CRISTALLOGENESE PAR CVT</u>	58
IV-2.1 Principe	58
IV-2.2 Croissance cristalline	59
CHAPITRE III : <u>CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES ET CHIMIQUES</u>	62
DES CRISTAUX	
I - <u>ANALYSES PAR SPECTROMETRIE X (Microsonde de Castaing)</u>	63
I-1 <u>PRINCIPE</u>	63
I-2 <u>MESURE SUR NOS ECHANTILLONS</u>	63
II - <u>LA SONDE PIXE</u>	70
II-1 <u>PRINCIPE</u>	70
II-2 <u>MESURE SUR NOS ECHANTILLONS</u>	70
III - <u>DIFFRACTION X</u>	72
III-1 <u>DIFFRACTION SUR POUDRE</u>	72
III-1.1 Mesure sur nos échantillons	72
III-1.2 Etude du spectre de diffraction X de CdIn_2Te_4 en fonction de la température	78

III-2 <u>DIFFRACTION SUR MONOCRISTAL</u>	82
III-2.1 La méthode de Laue	82
III-2.2 Etude cristallographique de la structure de CdIn_2Te_4	85
III-2.2.1 Détermination de la maille cristalline	85
III-2.2.2 Détermination du groupe d'espace	85
III-2.2.3 Discussion	86
IV - <u>MESURE DE LA DENSITE MASSIQUE</u>	90
V - <u>MESURE DE LA MICRODURETE VICKERS</u>	92
V-1 <u>PRINCIPE</u>	92
V-2 <u>MESURE SUR NOS ECHANTILLONS</u>	92
VI - <u>CONCLUSION</u>	93
CHAPITRE IV : <u>ETUDE DES MODES DE VIBRATION PRINCIPAUX PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES</u>	94
I - <u>REFLECTIVITE</u>	95
I-1 <u>MESURE SUR NOS ECHANTILLONS</u>	95
I-2 <u>REFLECTIVITE DE In_2Te_3 et DE $\text{CdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$</u>	96
I-3 <u>REFLECTIVITE DE CdIn_2Te_4</u>	96
I-4 <u>DISCUSSION</u>	111

II - <u>RAMAN</u>	114
II-1 <u>PRINCIPE DE LA MESURE</u>	114
II-2 <u>MESURE SUR NOS ECHANTILLONS</u>	115
II-3 <u>CONCLUSION</u>	115
III - <u>PROPRIETES ELECTRIQUES</u>	119
III-1 <u>CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET EFFET HALL EN FONCTION DE <u>LA TEMPERATURE</u></u>	119
III-1.1 Mesure par la méthode des quatre pointes en lignes	119
III-1.2 Effet Hall avec la méthode de Van Der Pauw	131
III-1.3 Mesure avec une structure In/CdIn ₂ Te ₄ /In	133
III-2 <u>POUVOIR THERMOELECTRIQUE : COEFFICIENT DE SEEBECK</u>	137
III-3 <u>PERMITTIVITE ELECTRIQUE</u>	137
III-3.1 Mesure avec une structure In/CdIn ₂ Te ₄ /In	137
III-3.2 Relation de Lyddane-Sachs-Teller (LST)	143
III-3.3 Conclusion	143
III-4 <u>REALISATION DE DIODES SCHOTTKY, CARACTERISTIQUES I(V), C(V)</u>	144
III-5 <u>ESSAIS DE MESURE DEEP LEVEL TRANSIENT SPECTROSCOPY (DLTS)</u>	160
III-6 <u>CONCLUSION</u>	162

CONCLUSIONS GENERALES	166
ANNEXES	169
BIBLIOGRAPHIE	191

INTRODUCTION

Les dispositifs électrooptiques et acousto-optiques fonctionnant dans l'infrarouge, en particulier à la longueur d'onde $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ du laser CO_2 , utilisent des composants actifs pour la modulation et la déflexion du faisceau.

A ce jour, les matériaux utilisés sont essentiellement des cristaux de LiNbO_3 , CdTe , GaAs etc... Leurs performances conditionnent tout le développement des composants optroniques : modulateurs d'amplitude, de phase, défecteur, etc..., et des systèmes associés. L'intérêt de ces systèmes se situe surtout dans le domaine infrarouge ($\lambda=1$ à $10\mu\text{m}$), mais les performances électrooptiques nécessaires, à ces longueurs d'onde élevées, sont plus difficiles à obtenir que dans le domaine visible.

La caractéristique principale de tels matériaux est le paramètre V_π :

$$V_\pi = \lambda / (2n^3r)$$

V_π tension appliquée en mode longitudinal (fig. 1) induisant un déphasage de π sur le faisceau optique.

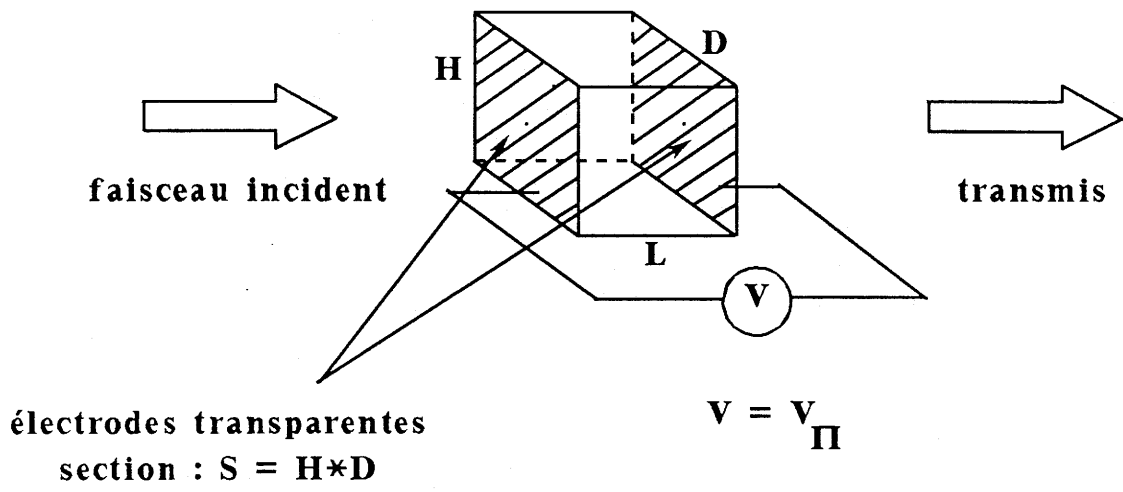
où n est l'indice de réfraction, r le coefficient électrooptique (EO) du cristal, et λ la longueur d'onde.

Une autre contrainte importante est la puissance de commande nécessaire. Ainsi un modulateur de phase $0-2\pi$, de section S , de longueur L (fig. 1), et de bande passante δf nécessite la puissance P :

$$P = \pi \epsilon_0 (S/L) \epsilon V_\pi^2 \delta f$$

ϵ_0 permittivité diélectrique du vide

où ϵ est la permittivité diélectrique du matériau.



**fig.1 : Modulateur électrooptique.
Structure monocouche**

Les propriétés optiques des composés ternaires les rendent particulièrement adaptés pour des applications optique, acoustique, électrooptique et électronique.

Ainsi les chalcogénures présentent des figures de mérite intéressantes alliées à une faible absorption dans certains domaines de longueurs d'ondes.

Selon le chalcogénure utilisé, la fenêtre de transmission s'étend du visible à l'infrarouge lointain (bande interdite comprise entre 1 et 3 eV).

Des études récentes ont montré que des matériaux tels que CdIn_2Te_4 , de la classe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$, représentaient de ce point de vue un progrès certain par rapport aux autres matériaux utilisés, et ce, grâce à une valeur exceptionnellement élevée du coefficient électrooptique r_{41} (50 pm/V).

De par ses applications potentielles, CdIn_2Te_4 représente un matériau stratégique dont les propriétés physico-chimiques sont à ce jour très mal connues et assez dispersées.

Cette étude a donc été entreprise afin de mettre au point la cristallogénèse de CdIn_2Te_4 , de façon à pouvoir disposer d'un approvisionnement "interne", et de permettre la détermination des propriétés physico-chimiques de ce matériau.

Cet objectif nous a conduit à collaborer avec le Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline de Bordeaux, pour l'étude de la structure et de l'orientation cristallographique des cristaux.

Les propriétés électriques ont été analysées au Laboratoire d'Etude des Matériaux pour la Microélectronique de Bordeaux (LEMME).

Enfin, une étude de la spectroscopie infrarouge et Raman a été réalisée en liaison avec le groupe de Physique Cristalline de Rennes et le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux.

Nous consacrons le premier chapitre à une présentation bibliographique du matériau : propriétés chimiques, physiques et applications.

Dans le second chapitre, nous présentons l'appareillage de cristallogénèse conçu et mis au point, puis les études thermiques effectuées.

Des résultats de cristallogénèses réalisées par les méthodes THM (Travelling Heater Method) et CVT (Chemical Vapor Transport) sont présentés en fonction des conditions de croissance imposées.

Le troisième chapitre est consacré aux analyses physico-chimiques permettant de déterminer la "qualité" cristalline ainsi que la composition et la pureté des cristaux obtenus.

Une étude par réflectivité et diffusion Raman des modes de vibrations est donnée dans la première partie du quatrième chapitre. Les propriétés électriques de nos matériaux sont présentées dans la seconde partie.

CHAPITRE I

PRESENTATION DU MATERIAU PROPRIETES CHIMIQUES, PHYSIQUES ET APPLICATIONS

I - PRESENTATION CHIMIQUE DES COMPOSES DU TYPE II.III₂.VI₄

I-1 FAMILLE DES AB₂C₄. METHODES DE CROISSANCE

Les semiconducteurs du type II.III₂.VI₄ ont été synthétisés pour la première fois en 1955 par HAHN (1). Ces composés se forment dans le système des solutions solides A^{II}C^{VI}-B₂^{III}C₃^{VI}, lorsque le rapport des deux composés binaires est de un.

On peut classer les composés du groupe A^{II}B^{III}₂C^{VI}₄ comme des dérivés des composés binaires A^{II}B^{VI} avec des atomes de substitution dont les valences sont deux, trois et trois. La structure peut en effet être déduite par substitutions successives dans la structure ZnS blende (fig. 2).

En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^{II} par A^I et A^{III}, on obtient la structure chalcopryrite (fig. 3). A partir de cette cellule, si on remplace quatre atomes A^I par deux A^{II}, on obtient la maille de A^{II}B^{III}₂C^{VI}₄. De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopryrite par la présence de deux sites métalliques vacants (2,3). Selon HAHN, la structure thiogallate, avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique, apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes.

L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à un, jusqu'à c/a=2 pour CdIn₂Te₄. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures et les tellures. L'existence de $\bar{4}$ (par rapport à $\bar{4}2$ m) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre les différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui de ZnS blende (4).

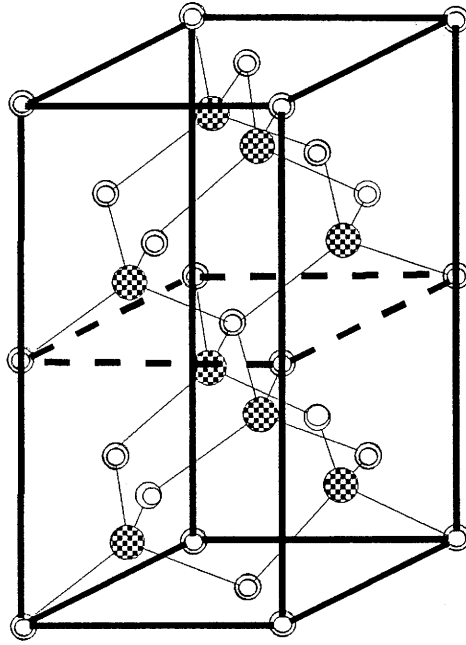


fig.2 : Sphalérite $F\bar{4}3m$ (maille double). ex: ZnS

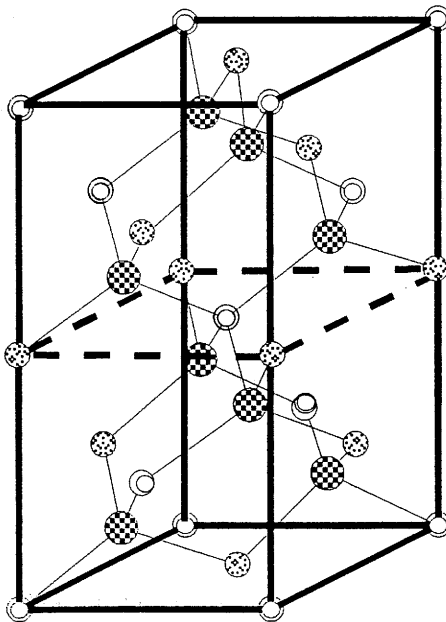


fig.3 : Structure chalcopyrite $I\bar{4}2d$ (ex : CuFeS₂)

Les premiers monocristaux de la famille $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ ont été obtenus par transport en phase gazeuse (CVT) (1,5,6), en utilisant HCl, H_2S et I_2 comme agents de transport, le matériau source étant soit un mélange des chalcogénures binaires, soit un mélange stoechiométrique des éléments. Il est à noter que la nature du chalcogène ne joue pas un rôle essentiel au cours de la croissance, puisque le sélénium et le soufre ne forment pas de composés avec l'iode, et que l'iodure de tellure se décompose à température relativement basse (6).

En fait, l'influence du chalcogène sur la croissance est due à un accroissement des températures de réaction de la source avec l'agent de transport. Par conséquent, pour des raisons de cinétique de réaction, les composés du type AB_2Te_4 sont plus difficiles à obtenir par CVT que les composés AB_2S_4 .

Des études faites sur les séléniures et tellurures du type $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$ ont montré que la majorité de ces composés ont une fusion non congruente, associée à une grande volatilité de certains éléments comme, par exemple, les chalcogènes (7).

D'une façon générale, pour la croissance cristalline des composés $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$, les méthodes utilisées sont les suivantes (8):

- fusion directe des éléments A,B,C ou des binaires II-VI et III₂-VI₃ : obtention de polycristaux.
- transport chimique en phase vapeur (CVT). Cette méthode donne des monocristaux de petites dimensions.
- croissance à partir de la phase liquide. Cette méthode est compliquée par la non congruence du composé, ce qui impose de partir d'un liquide ayant une composition différente de celle du cristal. La méthode est communément appelée TSSG (Top Seeded Solution Growth) ou tirage-flux.

- croissance en solution, par migration d'une zone fondue (solvant) à travers le solide "source" grâce au mouvement relatif de l'échantillon et du four. C'est la méthode THM (Travelling Heater Method).

I-2 PROPRIETES CHIMIQUES DE $CdIn_2Te_4$. METHODES DE CROISSANCE UTILISEES

$CdIn_2Te_4$ appartient à la famille des composés du type $II.VI_4$, constitué par la combinaison linéaire des deux binaires $CdTe$ et In_2Te_3 . Le système ternaire complexe des éléments Cd-In-Te peut être simplifié, et des relations d'équilibre sont obtenues en considérant seulement le plan pseudo-binaire qui relie $CdTe$ et In_2Te_3 dans le système ternaire (9). Cette approximation est ici correcte, bien que ce ne soit pas le cas général.

La bibliographie (7,9) permet de recenser deux diagrammes de phase pour $CdTe$ - In_2Te_3 , qui diffèrent par la largeur du domaine correspondant à la phase $CdIn_2Te_4$ (fig. 4, 5). La phase (β) $CdIn_2Te_4$ précipite le long du liquidus entre 63 % mol In_2Te_3 à 785 °C et 93 % mol In_2Te_3 à 702 °C. Cette phase se décompose à 785 °C pour former du $CdTe$ et un liquide riche en In_2Te_3 .

Une recherche bibliographique nous a permis de recenser trois méthodes pour la croissance cristalline de $CdIn_2Te_4$:

- Par transport chimique en phase vapeur, avec l'iode comme agent de transport (10,11).
- Par fusion de zone (THM); la zone solvant est soit un mélange de composition comprise entre 63 et 93 %mol In_2Te_3 , déplacée à travers un barreau source polycristallin de $CdIn_2Te_4$ (fig. 6), soit une zone à 53 %mol In_2Te_3 , déplacée à travers un barreau de même composition (12).

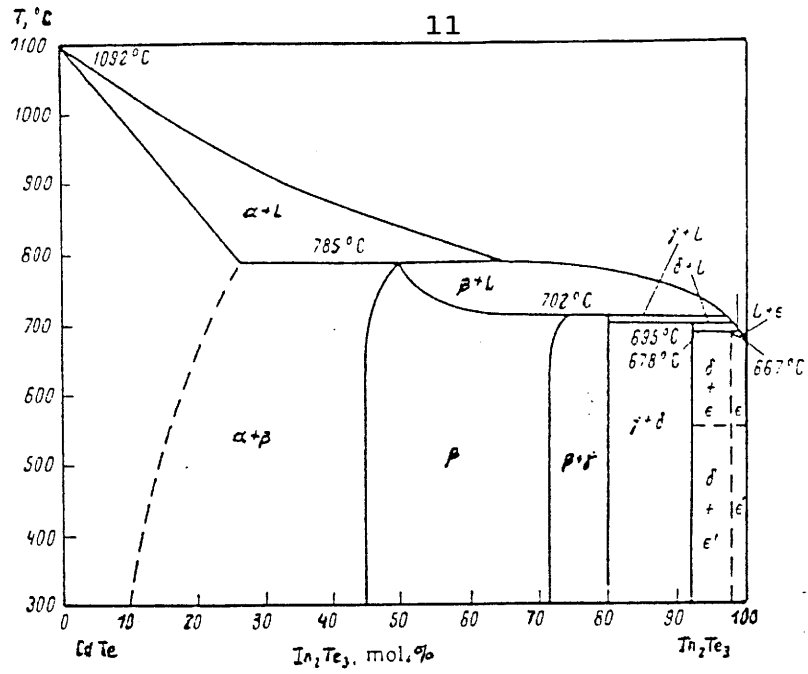


fig.4 : Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ proposé par L.THOMASSEN en 1959 [9]

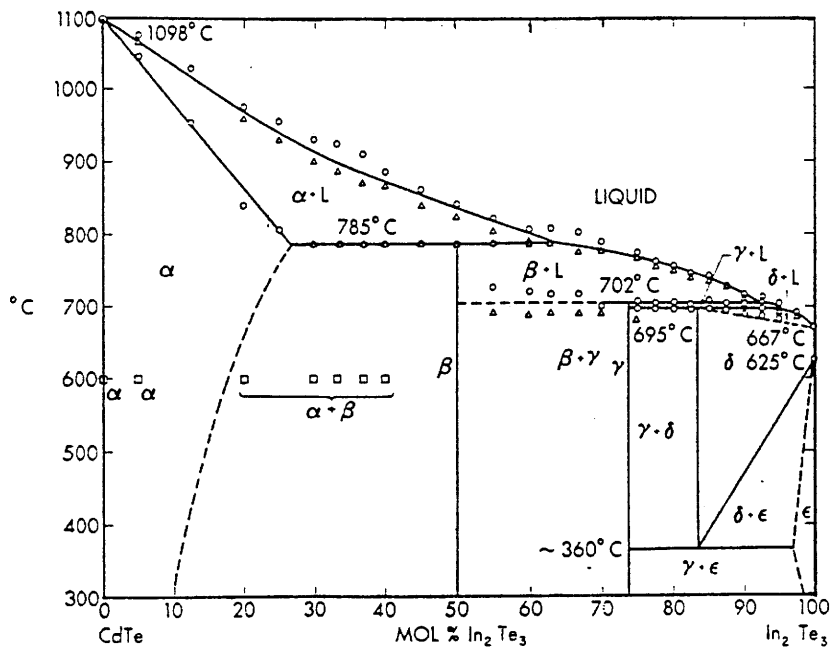


fig.5 : Diagramme de phase du pseudo-binaire $\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ proposé par D.R.MASON en 1961 [7]

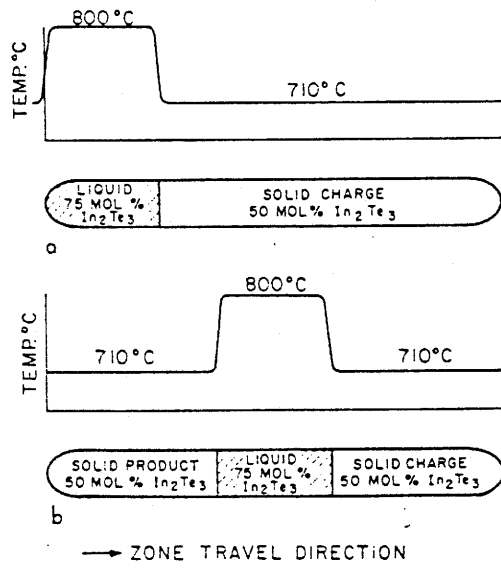


fig.6 : Compositions et distribution des températures dans un four de croissance THM

- Par bridgman vertical, où le mélange est de composition comprise entre 63 et 75 % mol In_2Te_3 (13).

I-3 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

CdIn_2Te_4 , comme composé ternaire du type II.III₂VI₄, cristallise dans la structure quadratique S^4_2 ou $I\bar{4}$ (4), selon les conventions de Schoenflies ou de Hermann-Mauguin, représentée figure 7. Cette structure contient un arrangement quadratique centré de lacunes et, est communément appelée "defect chalcopyrite" ou thiogallate.

Ces composés ternaires lacunaires ont la structure quadratique centrée $I\bar{4}2m$ ou $I\bar{4}$, qui diffèrent dans l'ordonnement des deux cations (fig. 7, 8), $I\bar{4}$ ayant des couches de cations différents alors que $I\bar{4}2m$ a des couches uniformes de cations.

C'est avec CdIn_2Te_4 qu'existe la plus grande probabilité de défauts puisque le cadmium et l'indium ont des électronégativités voisines (≈ 1.7 eV) et des rayons ioniques proches ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.99 \cdot 10^{-8}$ cm, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.92 \cdot 10^{-8}$ cm).

De plus, un changement de structure cristalline a été annoncé pour CdIn_2Te_4 à 660°C (10), sans, cependant, avoir été identifié.

14

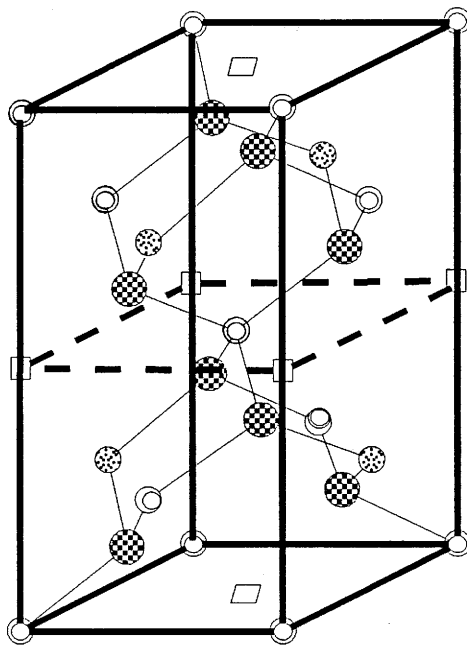


fig.7 : Structure thiogallate $I\bar{4}$ (ex : $CdIn_2Te_4$)

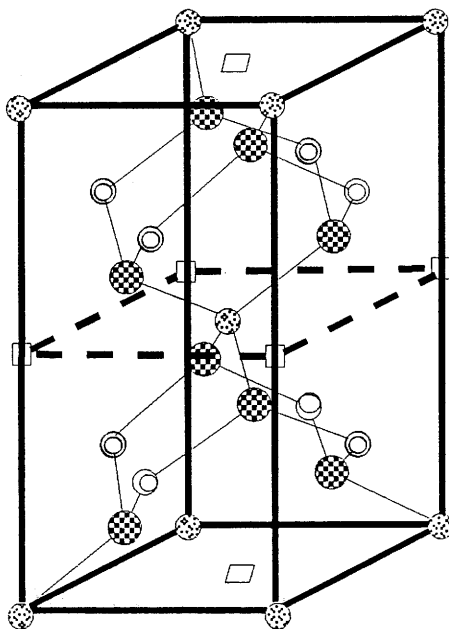


fig.8 : Structure $I4_2/m$ (ex : Cu_2HgI_4)

II – PROPRIETES PHYSIQUES DE CdIn_2Te_4

D'après HAHN (4,14) et les règles définies par MOOSER et PEARSON (15), les ternaires $\text{II}.\text{In}_2.\text{VI}_4$ sont des semiconducteurs.

Les tableaux 1 et 2 donnent la synthèse bibliographique des différentes propriétés physiques de ce matériau:

- Au niveau des propriétés électrooptiques, on remarque que CdIn_2Te_4 est intéressant pour son coefficient EO, ou son domaine de transmission, etc..., par rapport à des matériaux tels que AgGaS_2 , CdTe , GaAs ou LiNbO_3 , et qu'une forte valeur de la constante diélectrique est annoncée.

- En ce qui concerne les valeurs de la largeur de bande interdite, E_g est compris entre 0.88 et 1 eV, mesuré à partir de la conductivité électrique, et entre 0.92 et 1.24 eV à partir de mesures optiques (fig. 9, 10). BECKER (16) a montré l'existence d'un gap indirect à 1.16 eV soit 0.08 eV en dessous du gap direct à 1.24 eV. D'une manière générale, les valeurs de E_g déterminées par des mesures électriques sont proches des valeurs de E_g indirect (fig. 10), et inférieures aux valeurs déterminées par des mesures optiques, avec $E_{gd} - E_{gind} = 0.1$ eV environ.

- Ce sont les valeurs de mobilité et de résistivité qui ont la plus grande dispersion puisque μ est compris entre quelques dizaines et $4000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pour des échantillons de type n, et ρ est compris entre 60 et $1.7 \cdot 10^6$ ohm cm, à la température ambiante. La figure 11 représente les variations de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$, pour différents pourcentages molaires d' In_2Te_3 , ce qui permet de situer les variations de la conductivité électrique pour CdIn_2Te_4 (50 %mol In_2Te_3) entre 10^{-9} et $10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pour des températures allant de -60°C à 150°C .

Propriété	valeur	références
ϵ (température ambiante) à 10 kHz	265 265.4 200	17 18 12
$\Delta \lambda$ en μm domaine de transmission	1.2-16 1-50	17,18 19
\bar{n} (à $3\mu\text{m}$)	2.75	17
Δn (à $3\mu\text{m}$)	0.0132	17
r_{41} (pm/V)	50 32	17,18 19
$n^3 r_{41}$	1040	17
r_{63} (pm/V)	5.5	18
r_{13} (pm/V)	0.15	18
E_g (temp. amb.) eV	0.88-0.9 (conduct.elect) 1.22 (opt) 0.92-1.08 (opt) { 1.24 (direct) 1.16 (indirect) (type p) 1.23 (opt) 0.92-1 (conduct.elect)	2,3,7,11,20 10 11 16 21 22
E_g au-dessus de 474°C eV	1.38	23
μ $\text{cm}^2/\text{V sec}$	4000 type n $n=10^{14}/\text{cm}^3$ 200 type n $n=3.5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ > 10	7,22 11 18

tabl.1 : Propriétés physiques de CdIn_2Te_4 (bibliographie)

Propriété	valeur	références
a paramètre de maille ◦ A	6.24 (c/a=2) 6.23 (c/a=2) 6.204 (c/a= 2) 6.218 (c/a=2)	10 21 4,22 24
ρ ohm.cm	60 (25°C) $2 \cdot 10^5$ (25°C) $1.7 \cdot 10^6$ (25°C)	7 2 18
micro dureté GN/m ²	2.5	2
α (μ V/deg)	580 (type p) -250 (type n n=10 ¹⁴ /cm ³)	2,20 25
densité (g/cm ³) expérimentale	5.88	22
K conductivité thermique (mW/cm°C)	11	23

tabl.2 : Propriétés physiques de CdIn₂Te₄ (bibliographie)

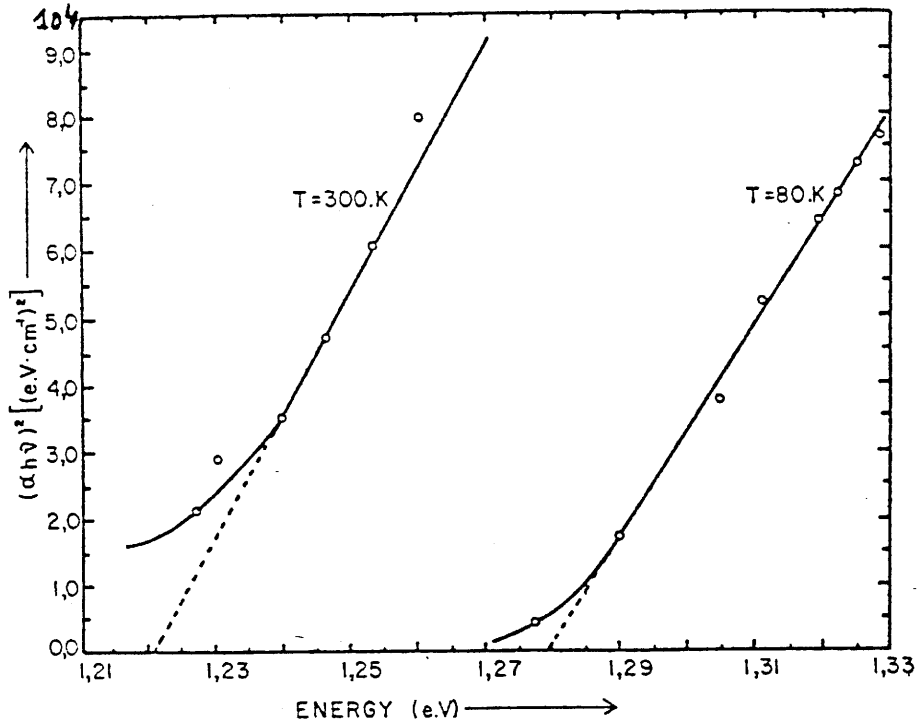


fig.9 : Spectre d'absorption indiquant une transition directe dans CdIn_2Te_4 [10]

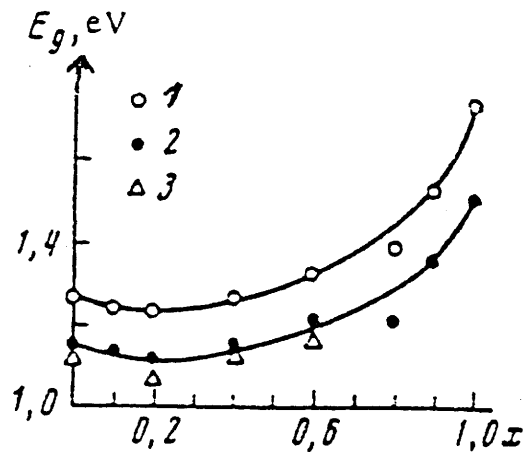


fig.10 : $E_g = f(\text{composition dans } \text{CdIn}_2\text{Se}_4\text{Te}_4(1-x))$

à 293°K [25]

1) E_g direct

2) E_g indirect

3) à partir de mesures électriques

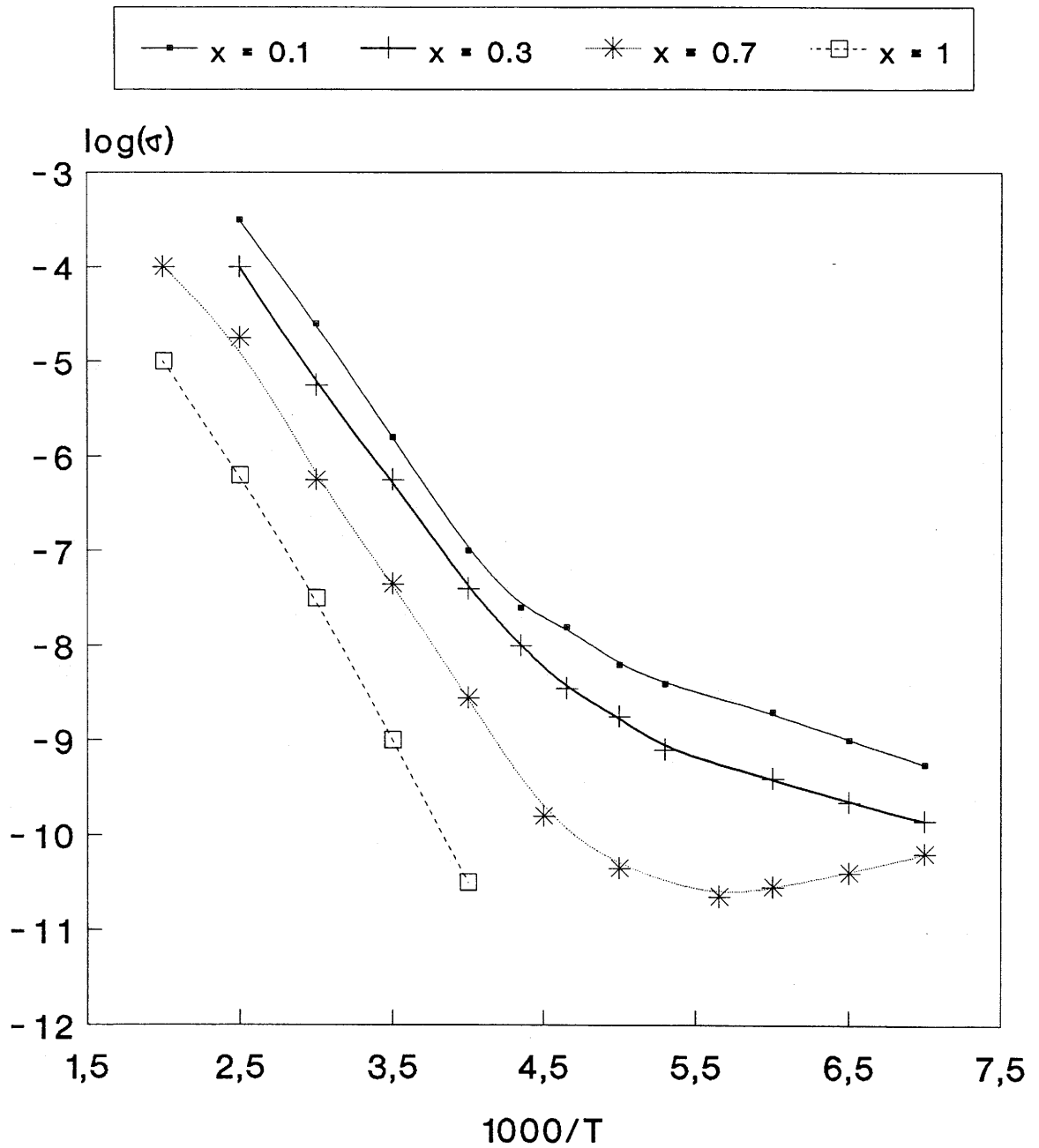


fig.11 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, pour le quasi-binaire $\text{CdTe}(1-x)\text{-In}_2\text{Te}_3(x)$ [27]

- Enfin, on remarque que le paramètre de maille a présente d'importantes variations de 6.218 à 6.24 Å , avec c/a très proche de 2, et que la conductivité thermique de CdIn_2Te_4 est sept fois inférieure à celle de CdTe (resp. 11 et 75 mW/cm°C) (26).

La photosensibilité des alliages $\text{CdTe}(1-x)\text{-In}_2\text{Te}_3(x)$ a été étudiée par POTYKEVITCH (27). D'une façon générale, la photosensibilité baisse quand le pourcentage molaire d' In_2Te_3 augmente et, pour CdIn_2Te_4 , elle semble conditionnée par la présence de centres de recombinaison.

L'étude de la transmission optique (fig. 12) fait apparaître une zone d'absorption aux environs de 1,1 μm .

En étudiant CdIn_2Te_4 en réflectivité IR, NIKOLIC (28) a mis en évidence quatre modes de vibration principaux dans le domaine 40-400 cm^{-1} .

La structure de bande et la densité de charge électronique pour des cristaux tels que CdIn_2Te_4 , en considérant la maille représentée figure 13 comme l'unité fondamentale des structures des composés AB_2C_4 , ont été étudiées par MELONI (29). Le résultat montre (fig. 14) que le haut de la bande de valence est assez plat, et que la profondeur de la partie supérieure de la bande de valence est intermédiaire entre celle des III.V et des II.VI .

Ce résultat semble indiquer que la présence de lacunes dans le réseau cationique n'affecte pas de façon notable les propriétés électroniques. La figure 15 montre que la densité de charge électronique de valence est faible près d'un site vacant. D'autre part, les électrons sont principalement localisés près des chalcogènes et, comme dans les composés II.VI, forment des liaisons tétraédriques partiellement ioniques avec les atomes métalliques voisins.

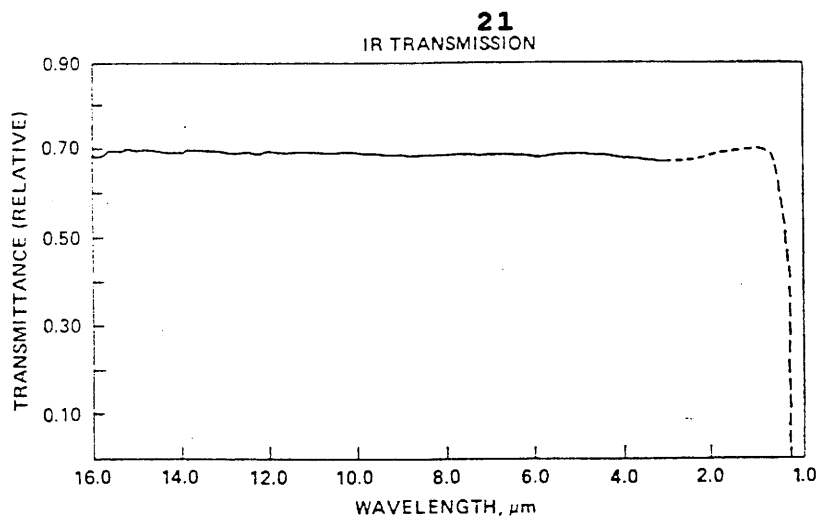


fig.12 : Spectre de transmission infrarouge (les pointillés indiquent un changement d'appareil de mesure) [17]

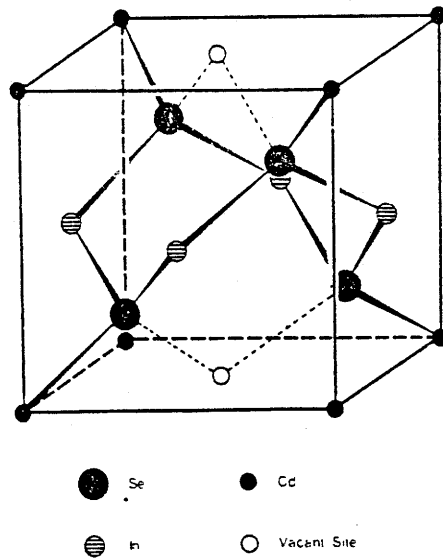


fig.13 : Maille cubique élémentaire de CdIn_2Se_4 (groupe d'espace V^1_d) [29]

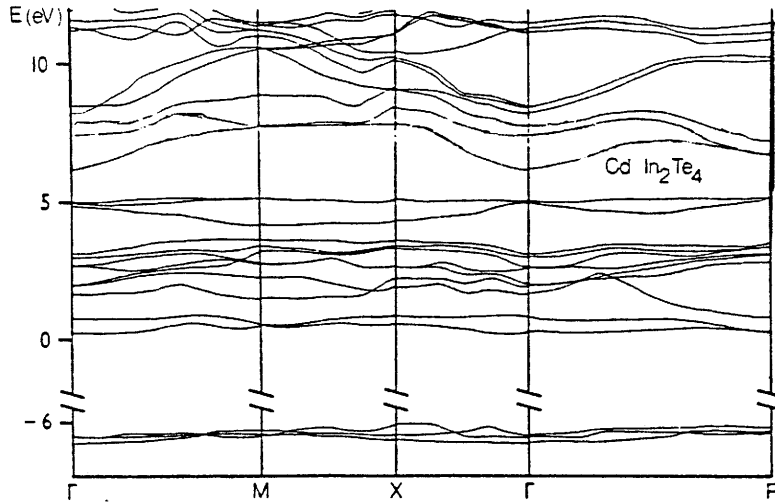


fig.14 : Structure de bande électronique de CdIn_2Te_4 [29]

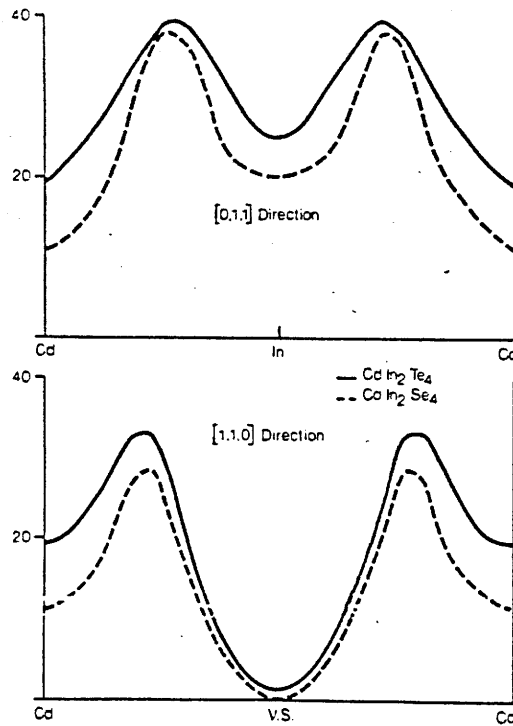


fig.15 : Densité de charge totale des électrons de valence de CdIn_2Se_4 et CdIn_2Te_4 le long des directions $[011]$ et $[110]$ en électrons par cellule unitaire [29]

III – APPLICATIONS

III-1 APPLICATIONS DES COMPOSES DU TYPE AB₂C₄

Le tableau 3 recense quelques composés ternaires ainsi que leurs principales applications. D'une manière générale, l'exploitation des propriétés des ternaires a amené le développement d'applications telles que les modulateurs AO et EO, les filtres optiques, les appareils SAW (Surface Acoustic Wave), les doubleurs de fréquence, les cellules solaires photovoltaïques, etc... (16).

La sensibilité des composés II.III₂.VI₄ dépendant de la direction de la polarisation de la lumière, par rapport à l'orientation des axes optiques du cristal, les semiconducteurs ternaires peuvent être utilisés dans l'élaboration de détecteurs de polarisation. De nombreux II.III₂.VI₄ possèdent un gap direct ce qui est primordial pour le développement de diodes émettrices de lumière et de lasers. De l'émission stimulée a été récemment détectée dans des cristaux de CdGa₂S₄ irradiés par des électrons de forte énergie.

L'électroluminescence a été observée dans des cristaux de CdIn₂S₄.

La conductivité résiduelle inhérente à certains composés II.III₂.VI₄ est d'un grand intérêt pour le développement de cellules de mémoire.

Un autre champ d'application possible est l'optique non linéaire. En effet, ces matériaux ternaires possèdent une large zone de transparence et une forte valeur de susceptibilité non linéaire.

Compound	Device	Parameters
CdGa_2S_4	Photore-sistor	Dark resistance 10^{10} - $10^{11} \Omega$ Sensitivity region 250-420 nm Relative photosensitivity 10^5
	Tuneable filter	Tuning range 450-580 nm Bandwidth 1 nm Maximum transmission 48 %
	Frequency converter	Nonlinear coefficient d_{36} ($\lambda = 1.064 \text{ nm}$) 26.7 pm/V
ZnIn_2S_4	Switch	Switching electric field $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Delay time 10^{-4} s
	Photore-sistor	Dark resistance 10^9 - $10^{10} \Omega$ Sensitivity region 370-480 nm Relative photosensitivity 10^4
	Schottky barrier	Sensitivity region 200-420 nm Relaxation time 10^{-4} s
CdIn_2S_4	Photosen-sitive hetero-junctions	Sensitivity region 500-1200 nm Quantum efficiency 0.18 ($\lambda = 633 \text{ nm}$)

tabl.3 : Applications de quelques composés ternaires [8]

Enfin, ces matériaux peuvent aussi être utilisés pour des couches électrophotographiques ainsi que pour des applications nécessitant une grande stabilité aux radiations (8).

III-2 PERFORMANCES DE CdIn_2Te_4 . (Bibliographie)

Les tableaux 4, 5, 6 permettent de comparer les propriétés électrooptiques de CdIn_2Te_4 , AgGaS_2 , CdTe , GaAs et LiNbO_3 , et montrent que le coefficient électrooptique r_{41} de CdIn_2Te_4 permettrait de réduire d'un facteur vingt la tension de commande d'un modulateur EO, par rapport à AgGaS_2 (16).

CdIn_2Te_4 représente un progrès certain surtout pour l'infrarouge $10,6 \mu\text{m}$ que ne transmet pas LiNbO_3 (18). Pratiquement, cela signifie qu'il est possible de réaliser, à l'aide de ce matériau, de nouveaux types de modulateurs électrooptiques en utilisant, par exemple, une structure multiélectrodes du type transverse constituée de dix couches en CdIn_2Te_4 (fig. 16), avec $S=10*10 \text{ mm}^2$ et $L=5 \text{ mm}$. La tension de commande serait abaissée à 500 V. Il faudrait cent couches de CdTe pour la même tension de commande, or une centaine de couches, c'est à dire d'interfaces, nuirait considérablement à la transmission optique. Quant à la puissance de commande d'un tel modulateur, elle serait d'environ 1 W par kHz de bande passante, ce qui est tout à fait raisonnable.

Ce matériau permet donc d'envisager, si ses propriétés sont confirmées, de tels dispositifs pour les applications à $10,6 \mu\text{m}$ ou dans l'infrarouge en général, contrairement à ceux actuellement disponibles.

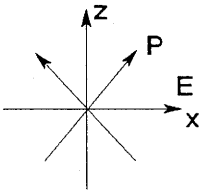
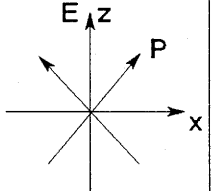
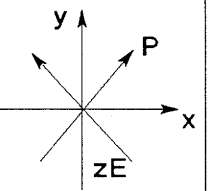
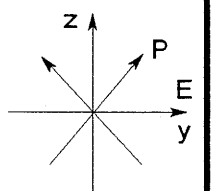
PROPERTY	CdIn ₂ Te ₄	AgGaS ₂	COMMENTS
$\Delta \lambda$ Transmission range, μm	1.2 to > 16	0.5 to 12	Extension to LWIR possible with CdIn ₂ Te ₄
\bar{n} (at 3 μm)	2.75	2.38	See E0 figure of merit below
Δn (at 3 μm)	0.0132	0.0535	Smaller birefringence requires thicker plate ; decreases shunt conductance
r_{41} pm/V	50	3.6	Larger E0 coefficient less voltage required
$n^3 r_{41}$	1040	48.5	E0 figure of merit larger is better

tabl.4 : Comparaison des propriétés de CdIn₂Te₄, AgGaS₂ [17]

MATERIAU	V_{π} kV	$\Delta \lambda$ μm	r pm/V	ξ	n
CdIn ₂ Te ₄	5	1.2-16	50	265	2.75
CdTe	45	1-28	7	11	2.6
GaAs	93	1-20	1.6	11	3.3

tabl.5 : Comparaison des propriétés de CdIn₂Te₄, CdTe, GaAs [19]

Valeurs () pour $\lambda = 1 \mu\text{m}$

	Unité	CdIn ₂ Te ₄	CdTe	GaAs	LiNbO ₃
$\Delta \lambda$	μm	1-50	1-28	1-20	0.4-5
$V_{\Pi}^{10.6 \mu\text{m}}$	kV	5 (0,5)	44 (4,2)	90 (13)	- (1.6)
r_{ij}	pm/V	$r_{41} = 32$	$r_{41} = 6.8$	$r_{41} = 1.6$	$r_{42} = 28$
ξ		265	11	11	98 ($\xi \perp c$)
$n^{10.6 \mu\text{m}}$		2.75	2.64	3.3	$2.29/n_o$ / $2.20/n_e$
P $S=1 \text{ cm}^2$ $L=5 \text{ mm}$ orientation \vec{E} / \vec{P}	W/kHz	(0.037) 4 	11 (0.11) 	39 (0.39) 	- (0.14) 
classe cristalline		$\bar{4}$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	3m
r_{ij}		$\begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & -r_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & -r_{51} & 0 \\ r_{51} & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	

tabl.6 : Comparaison des propriétés et tenseurs électrooptiques de CdIn₂Te₄, CdTe, GaAs, LiNbO₃ [19]

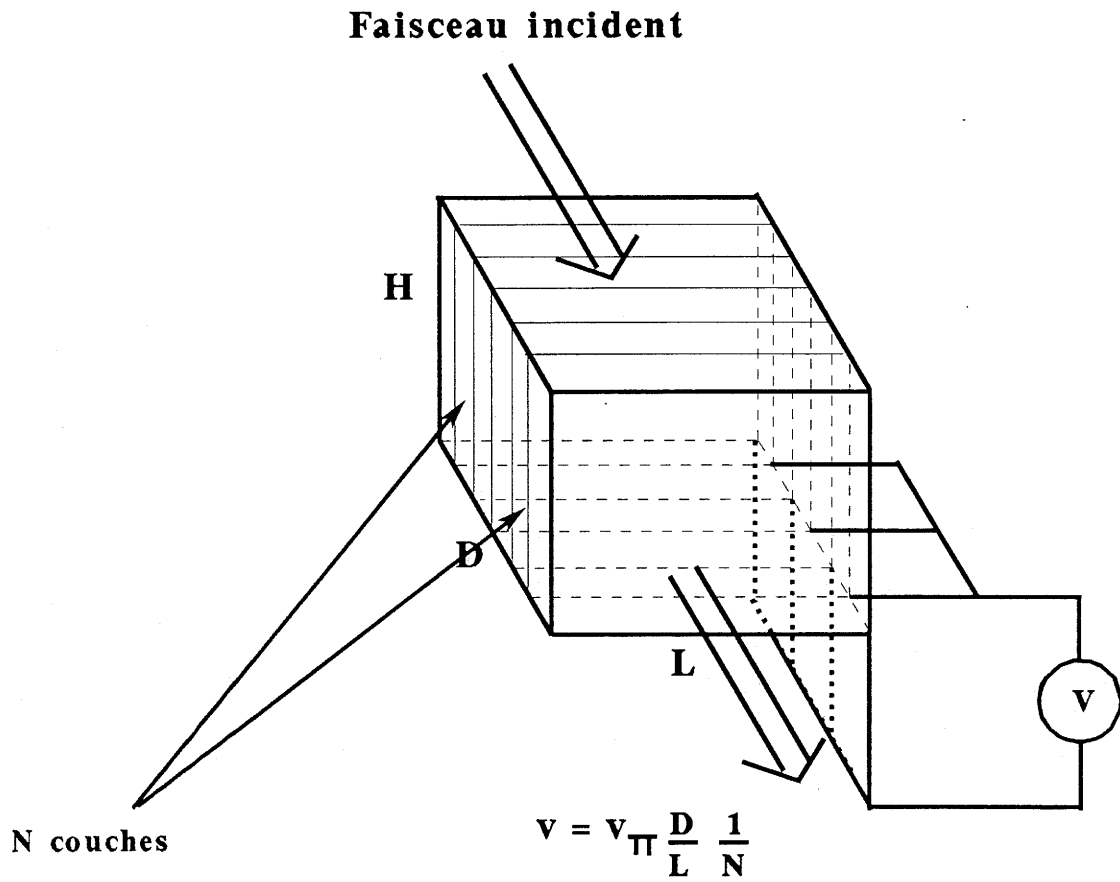


fig.16 : Modulateur électrooptique.
Structure multicouches

CHAPITRE II

**REALISATION DE L'APPAREIL DE
CRISTALLOGENESE
POUR LA THM (Travelling Heater
Method).**

**ETUDE THERMIQUE DU FOUR DE
CROISSANCE. CRISTALLOGENESE**

I – METHODE DE CROISSANCE CRISTALLINE THM

Le but de notre travail étant d'obtenir des monocristaux de CdIn_2Te_4 de taille supérieure au cm^3 , les méthodes de croissance qui peuvent être envisagées sont la croissance en solution ou par tirage de CZOCHRALSKY (CZ).

Si l'étude bibliographique précédente ne nous renseigne pas sur la faisabilité de la méthode CZOCHRALSKY, elle met en évidence les difficultés liées à son exploitation pour la croissance de CdIn_2Te_4 .

Cette méthode n'utilise pas de suppression des corps les plus volatiles pour contrôler la stoechiométrie du matériau au cours du tirage. Par cette technique, le cristal tiré doit avoir la même composition que le mélange fondu, ce qui est impossible pour un composé péritectique tel que CdIn_2Te_4 (β).

La croissance en solution est adaptée pour les composés péritectiques ou pour les solutions solides de composition uniforme. Par conséquent, nous avons adopté la méthode de croissance THM pour atteindre notre objectif.

Dans la THM, il y a migration d'une zone liquide de composition constante à travers un lingot source de composition chimique différente et polycristallin (Fig. 17).

Dans ce processus, la dissolution du matériau source a lieu à l'interface (A) et la cristallisation à l'interface (B).

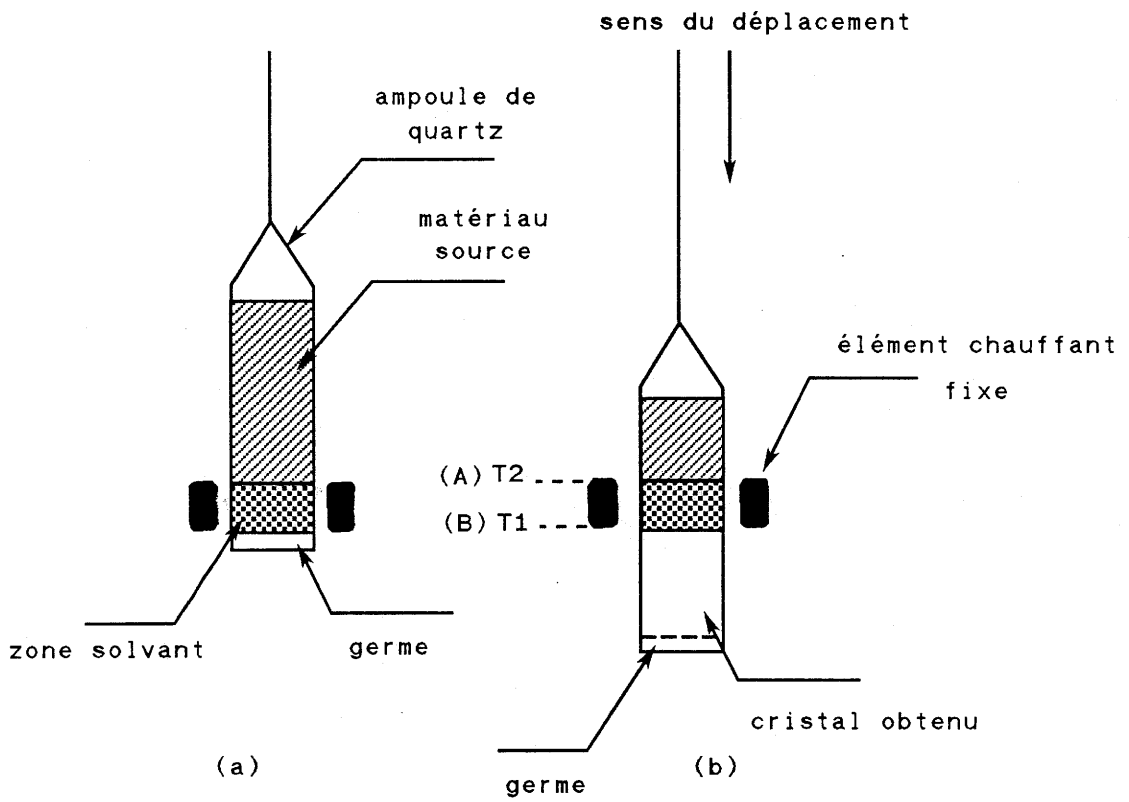


fig.17 : Mouvement relatif de l'ampoule et du four pour la méthode THM

II – ENSEMBLE SPECIFIQUE POUR LA CRISTALLOGENESE PAR THM.

II-1 DESCRIPTION DU FOUR

Ce four est conçu de façon à permettre la translation et la rotation de l'ampoule de croissance en configuration THM (Fig. 18)

II-1.1 ENSEMBLE CHAUFFANT TROIS ZONES

La méthode THM impose la construction d'un four ayant au minimum trois zones. La partie centrale, la plus chaude, maintient la zone solvant liquide lors du processus de croissance.

La figure 19 représente l'ensemble trois zones que nous avons réalisé :

Le corps central des éléments chauffants est en inconel. L'élément chauffant est intégré dans l'épaisseur de chaque bloc diffuseur selon une configuration dite "épingle". Cet ensemble est modulaire et adaptable à différentes configurations thermiques, et il est intégré dans une cuve en inox qui nous permet de travailler sous vide statique.

Des pièces en inox permettant le centrage de l'ensemble chauffant (tubes, base, cylindres liant les zones, couvercle) ont été réalisées avec le minimum de tolérance.

Les éléments chauffants sont du type THERMOCOAX ZEZ-I à extrémités froides.

II-1.2 ISOLATION THERMIQUE

L'isolation thermique, au niveau de chaque zone, est réalisée à partir de fibres céramiques contenues dans une enveloppe cylindrique en inconel (Fig. 19).

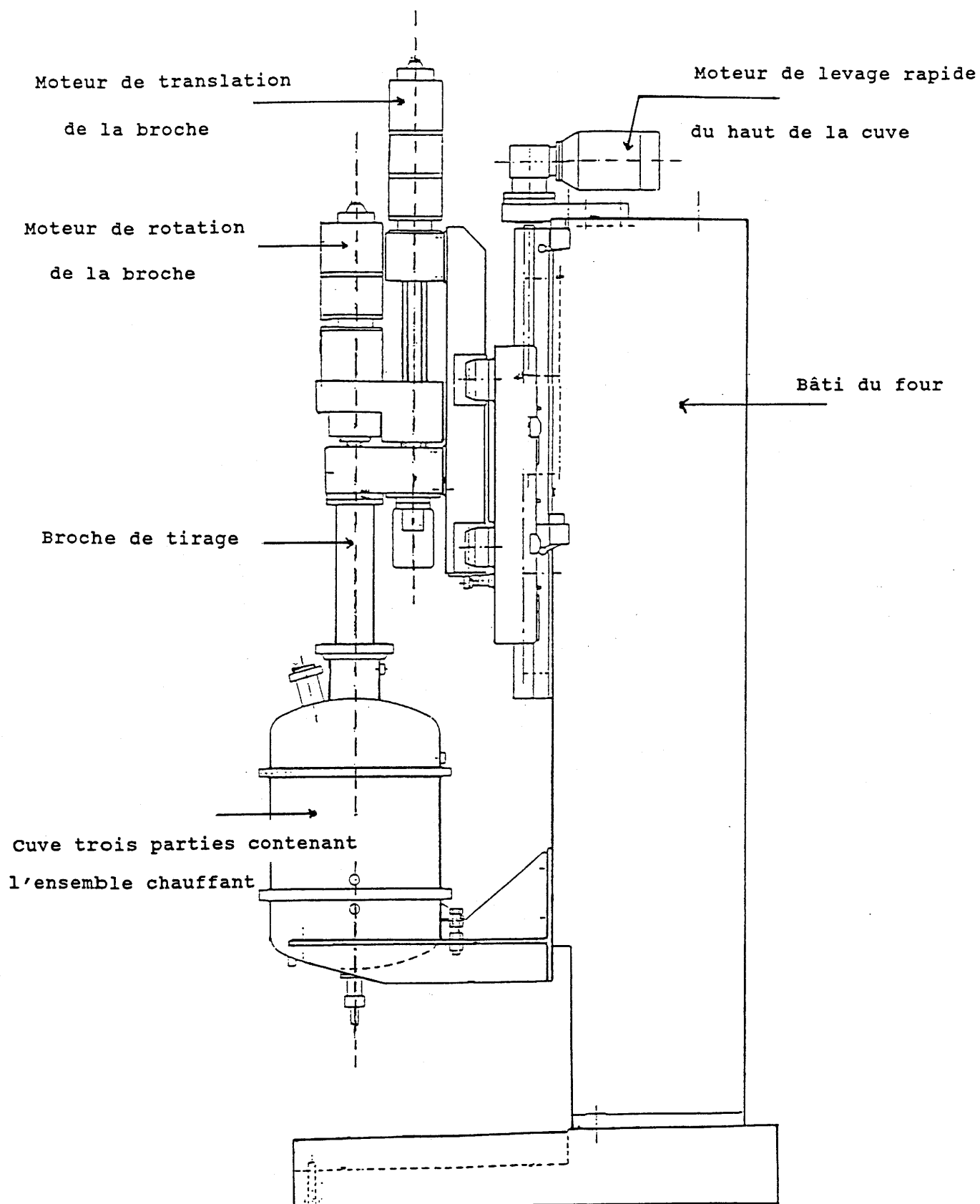


fig.18 : Ensemble complet four de tirage

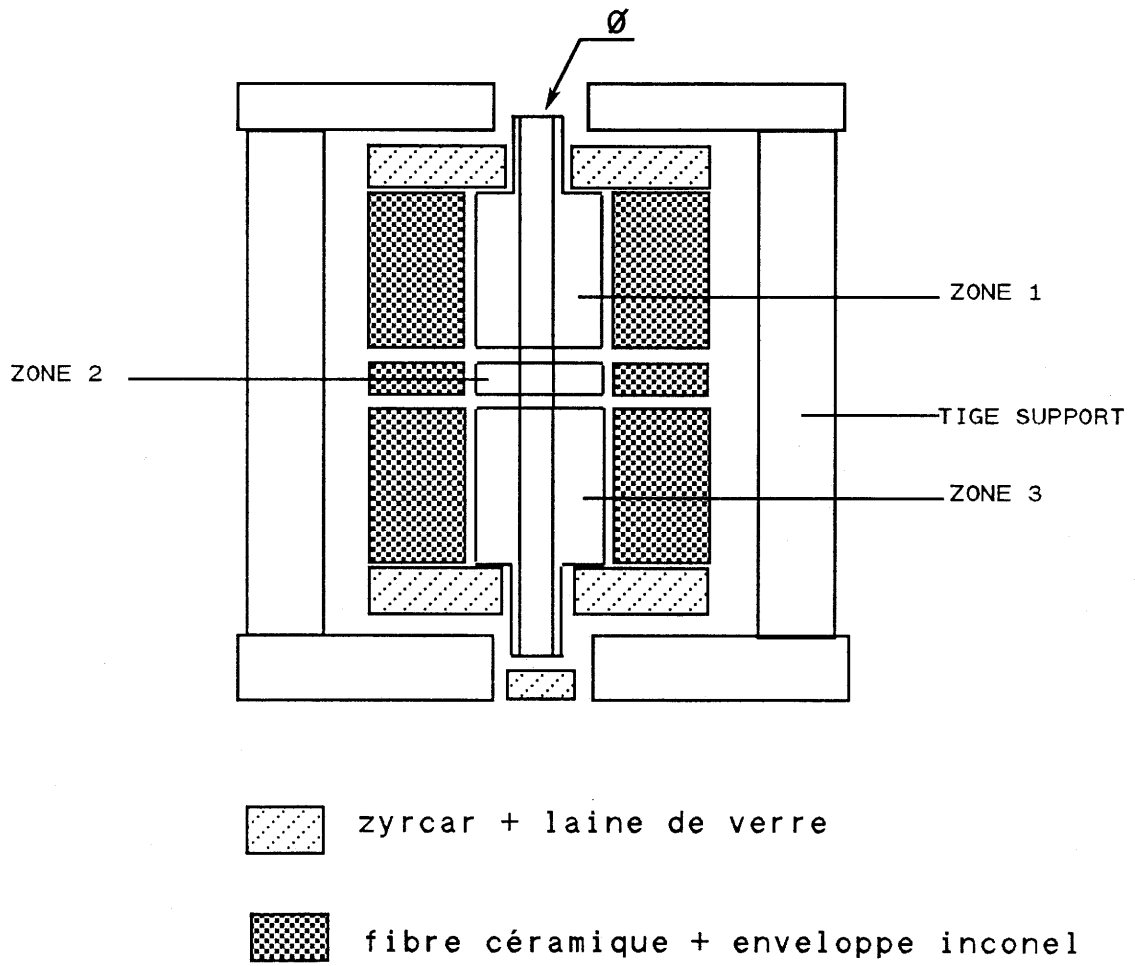


fig.19 : Ensemble chauffant trois zones THM

II-1.3 TETE DE TIRAGE

L'ensemble de tirage de type L.P.A.I. possède deux moteurs indépendants :

- un pour la commande de la rotation de la broche ($0-60 \text{ tours/mn}^{-1}$)
- un pour la commande de la translation de l'ampoule ($0-4 \text{ mm/h}^{-1}$)

Un coffret de commande contrôle d'une façon linéaire les différentes vitesses affichées.

II-1.4 REGULATION-PROGRAMMATION

L'alimentation électrique des éléments chauffants est assurée par un ensemble de régulation-programmation des températures de type SODIMAX. Il pilote chaque zone chauffante avec une très bonne précision de régulation ($\delta T < \pm 0.25^\circ \text{ C}$). Le SODIMAX dialogue avec les régulateurs par une liaison informatique RS422 et transmet ou reçoit à tout instant sa consigne ou la mesure correspondante. La programmation des cycles thermiques (qui comportent des segments de montée, descente, ou maintien en palier des températures) est faite en mode conversationnel et stockée sur une bande magnétique.

L'ensemble offre une autre possibilité d'utilisation. Il est possible de modifier à tout moment la température de consigne de chaque zone, en fonction de l'évolution de l'expérience, en quittant momentanément la programmation automatique pour travailler en mode manuel.

II-2 RELEVES THERMIQUES EXPERIMENTAUX

Des relevés expérimentaux ont été réalisés en plaçant des thermocouples chromel-alumel dans des ampoules de conductivité thermique sensiblement équivalente à celle de notre matériau. Le but de ces tests est de se rapprocher du profil thermique idéal défini en fonction du diagramme de phase $\text{CdTe-In}_2\text{Te}_3$ (Fig. 20).

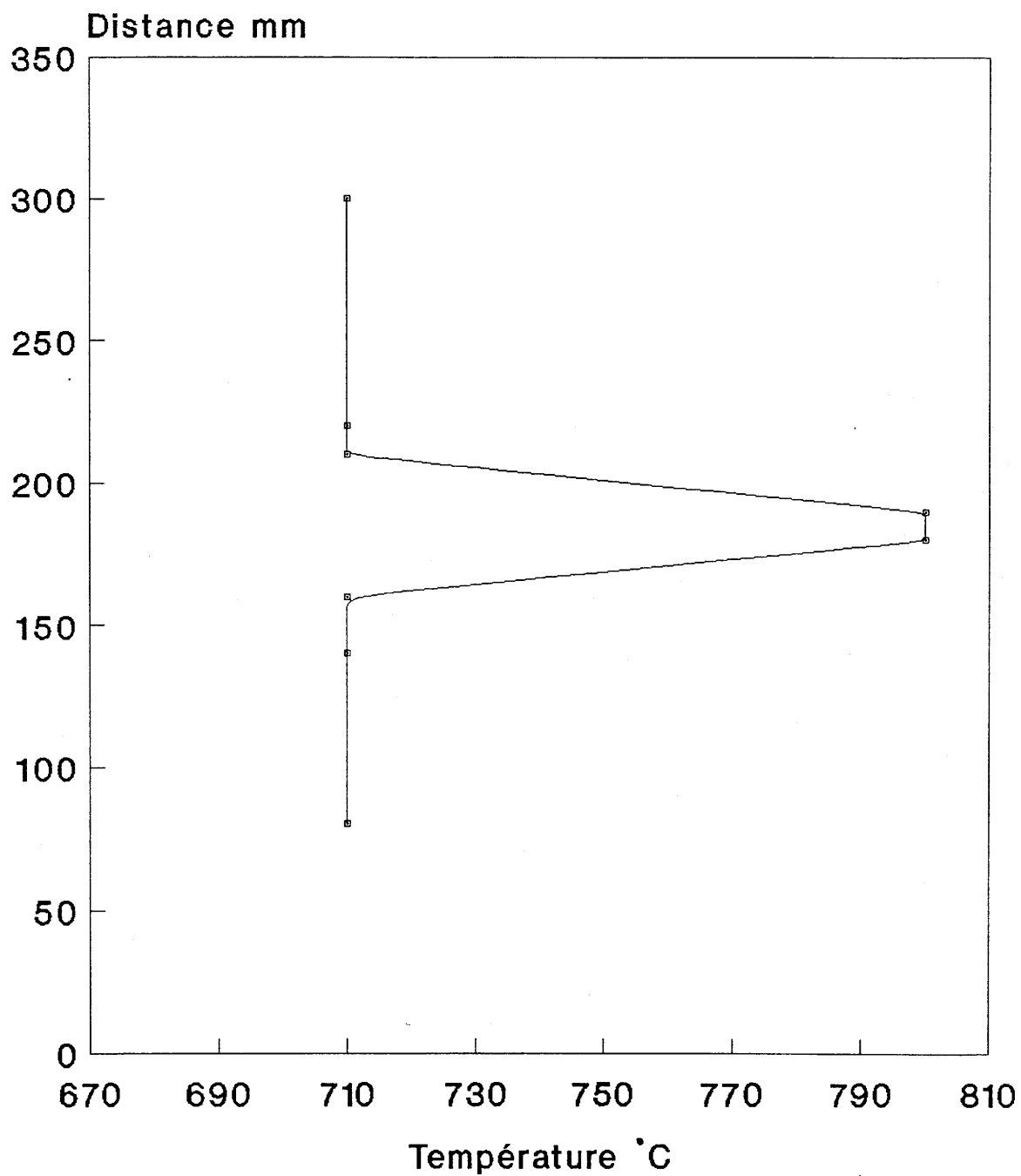


fig.20 : Profil thermique idéal pour le four THM.

II-2.1 TESTS THERMIQUES DE L'ENSEMBLE CHAUFFANT THM N° 1 ($\phi=10$ mm).

Les premiers tests thermiques ont été réalisés sous une atmosphère d'air. Ils montrent la possibilité d'utiliser une zone solvant de 1 à 1,5 cm (Fig. 21), mais on remarque que la zone 3 a une fuite trop importante et que son gradient de température est trop élevé.

Les tests effectués sous vide (Fig. 22), ainsi qu'un ajustement des fuites thermiques aux inter-zones montrent que, dans ces conditions, l'isothermie des zones 1 et 3 est nettement améliorée et correspond à notre attente, bien que le $\delta T = |T_1 - T_2| = |T_2 - T_3|$ ait été augmenté de façon à se rapprocher de $T_1 = T_3 = 710^\circ \text{C}$.

Les premières cristallogénèses (1 à 7) ont été réalisées dans ce profil de température et sous vide statique.

II-2.2 TESTS THERMIQUES DE L'ENSEMBLE CHAUFFANT THM n° 2 ($\phi=20$ mm).

Après avoir, avec le four n° 1, déterminé certains paramètres de croissance (composition, vitesses, températures), nous avons réalisé un nouvel ensemble de THM ($\phi=20$ mm), afin d'obtenir des monocristaux de l'ordre du cm^3 .

Les tests thermiques, réalisés dans les mêmes conditions que pour l'ensemble n° 1 et sous vide primaire, montrent la possibilité d'utiliser une zone solvant de 1,5 cm de hauteur (Fig. 23). On constate que le gradient thermique entre les zones 2 et 3 est légèrement inférieur à celui du four n° 1 (resp. 20°C/cm et 30°C/cm), mais que l'isothermie de la zone 3 est améliorée (resp. 3°C/cm et 5°C/cm).

Les croissances 8 à 11 ont été réalisées dans cette distribution des températures.

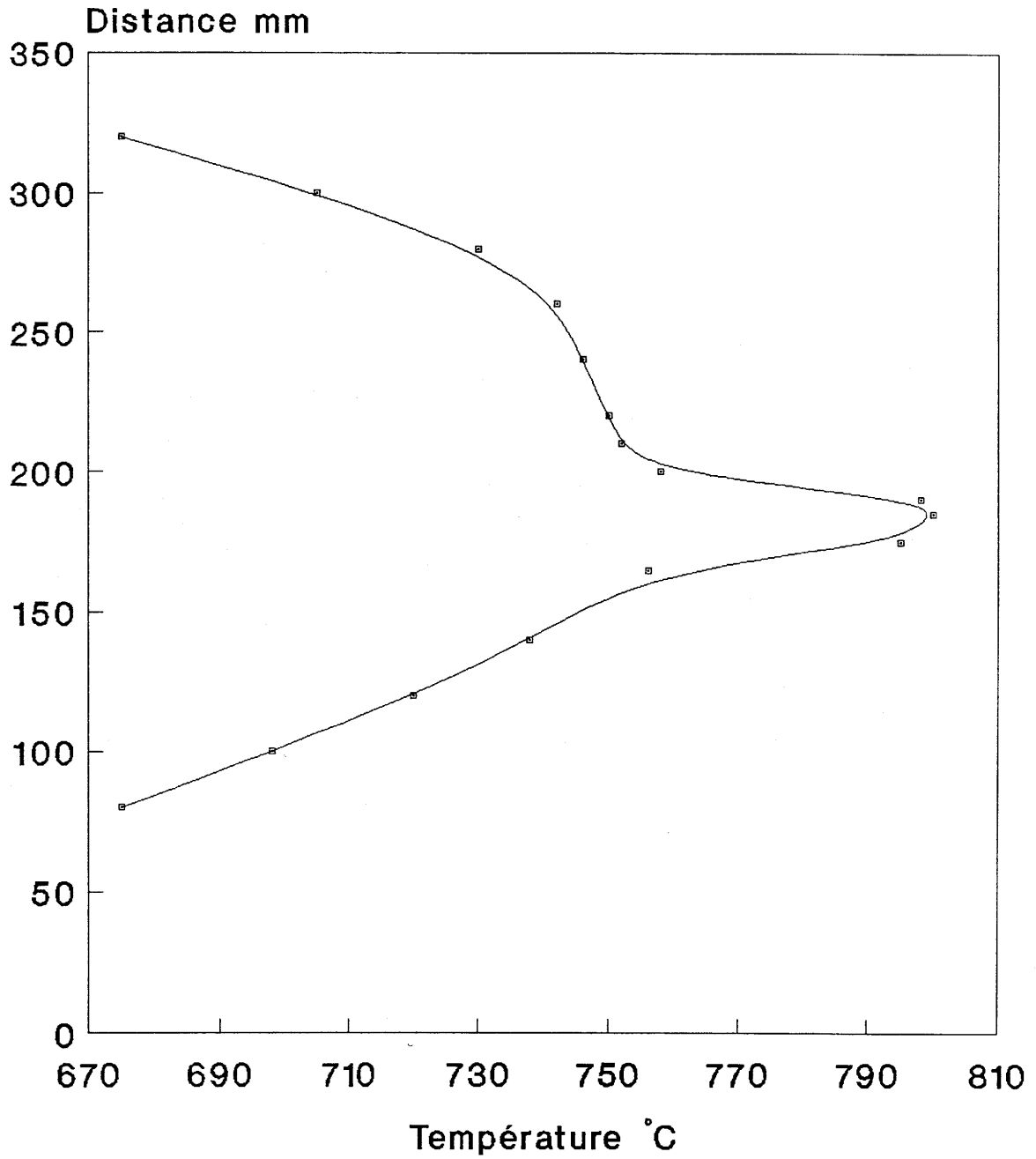


fig.21 : Profil thermique du four THM
n°1.
(atmosphère : air)

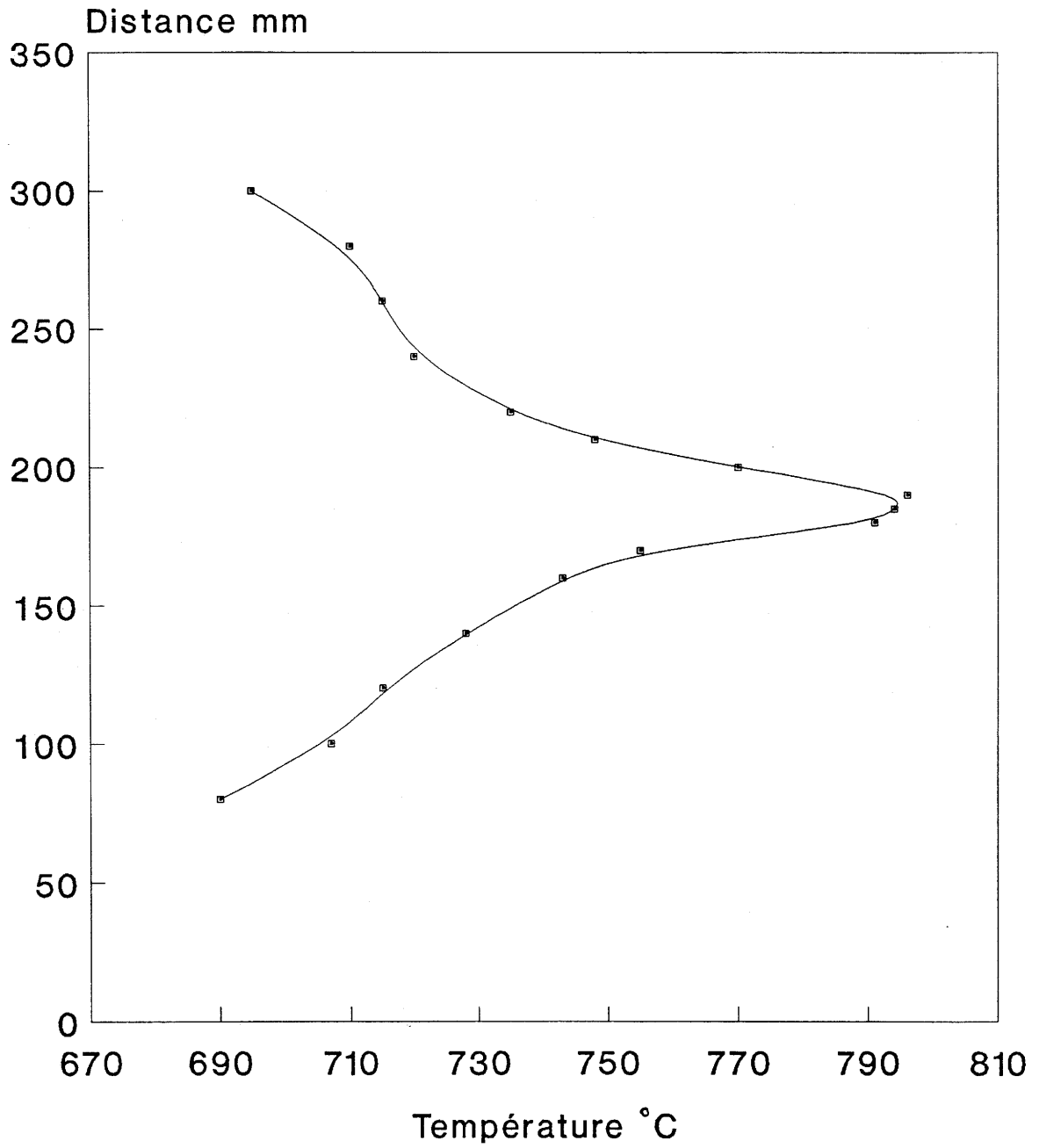


fig.22 : Profil thermique du four THM
n°1.
(atmosphère : vide)

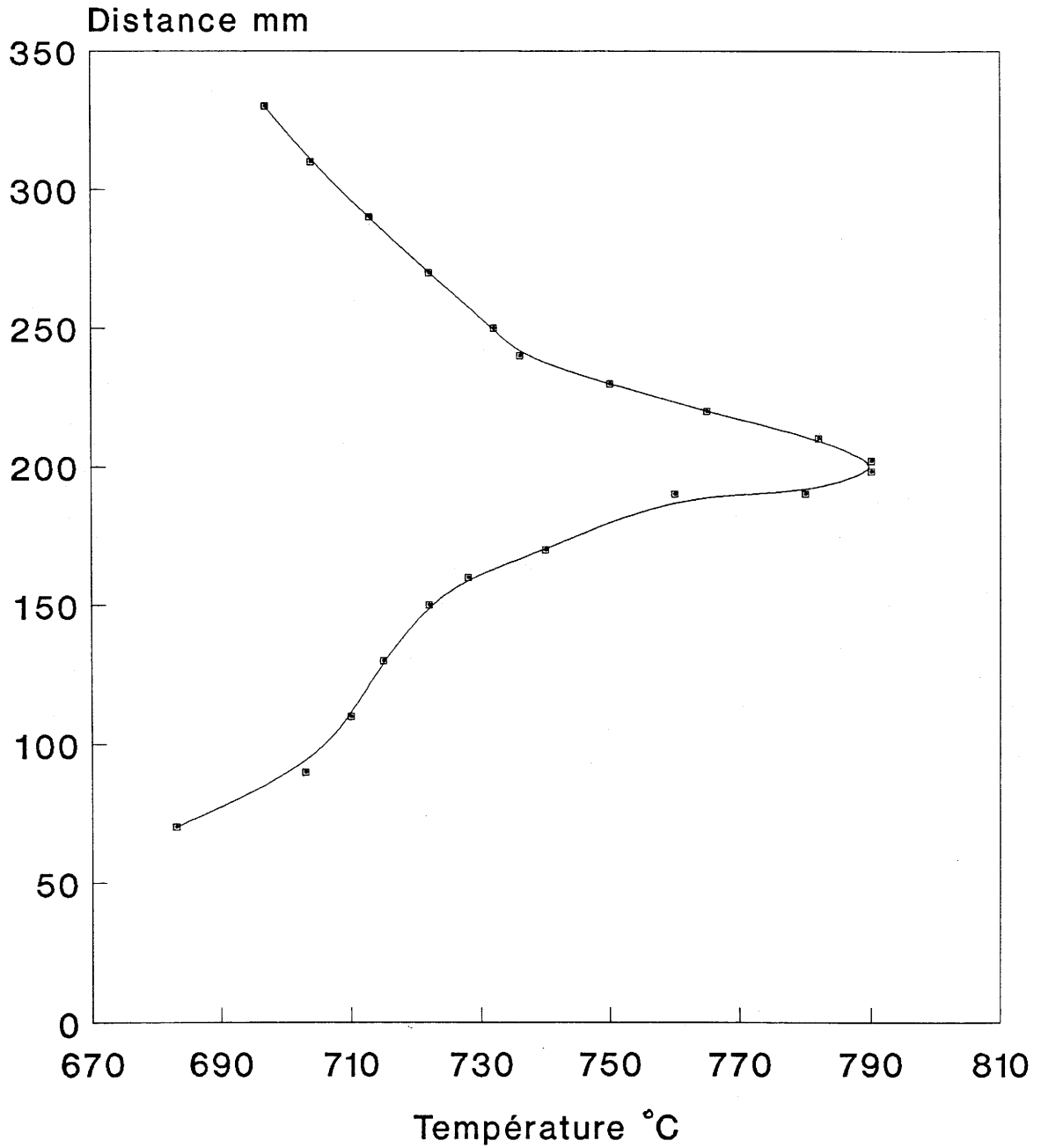


fig.23: Profil thermique du four THM
n°2.
(atmosphère : vide)

II-2.3 REGULATION DE LA TEMPERATURE

La régulation est effectuée par un régulateur TCS possédant un algorithme de PID. Lorsque le régulateur fonctionne en boucle fermée, le signal mesuré est capté par l'unité centrale. Cette valeur est ensuite comparée au point de consigne local, précédemment programmé dans le régulateur, et forme le signal d'erreur. Celui-ci est entré dans l'algorithme à trois termes, à chaque période d'échantillonnage, période qui est déterminée en fonction de la valeur de la constante intégrale (TI) et dérivée (TD). L'algorithme PID génère un signal de sortie réagissant sur le processus de façon à réduire l'écart mesure-consigne.

La figure 24 donne la régulation de température des premiers tests thermiques et montre une variation supérieure à $\pm 0,5^\circ \text{C}$.

Un ajustement des constantes du PID nous a permis de réduire le δT jusqu'à $\pm 0,25^\circ \text{C}$ (Fig. 25) et d'obtenir une grande stabilité dans le temps.

II-3 CONCLUSION

Les tests thermiques réalisés nous ont permis d'ajuster précisément les températures de consigne du four afin d'obtenir le profil thermique adapté au diagramme de phase de $\text{CdTe-In}_2\text{Te}_3$.

La conception modulaire de notre four nous permet de contrôler les fuites thermiques et de s'adapter au matériau à cristalliser.

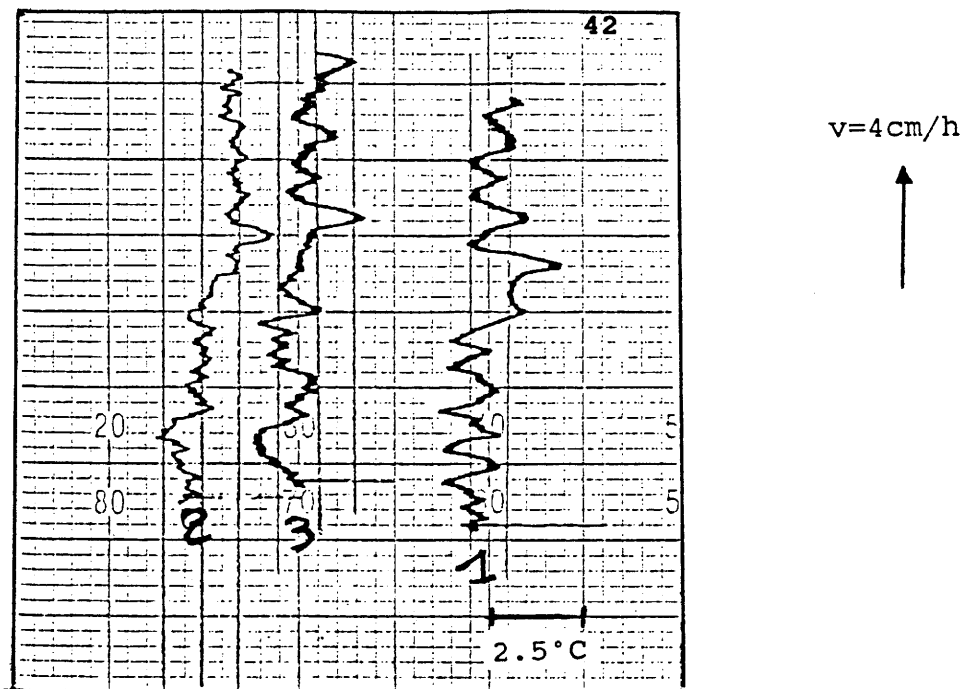


fig.24 : Régulation de température de l'ensemble
chauffant trois zones

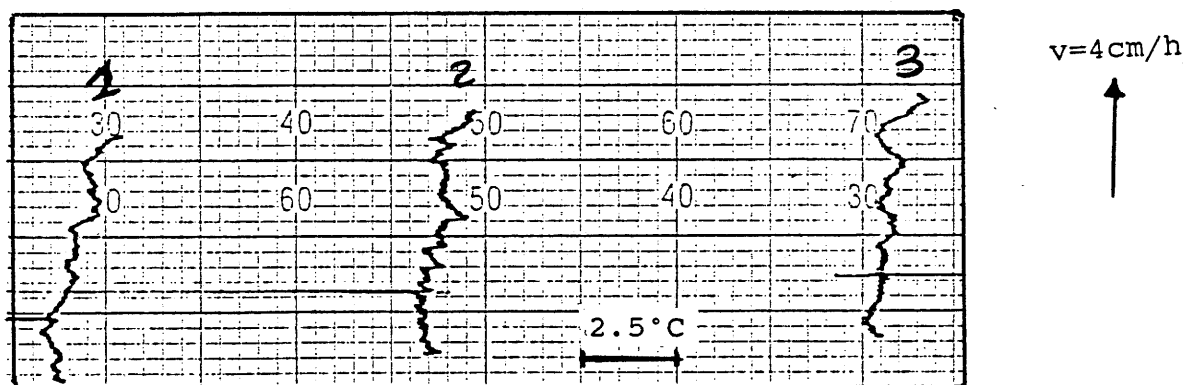


fig.25 : Régulation de température de l'ensemble
chauffant trois zones

III – PREPARATION DES MATERIAUX SOURCES

III-1 PURIFICATION DES CORPS SIMPLES Cd, In, Te

Les éléments utilisés de pureté 6N (grade A1) proviennent, soit de la Société JOHNSON MATTHEY pour Te et In, soit de la Société EURORAD pour Cd.

Une première purification est effectuée avec une solution $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ pour le cadmium et l'indium et avec une solution $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ pour le tellure. Ensuite, les éléments sont mélangés dans les proportions souhaitées et portés à la fusion sous un flux dynamique d' H_2 , suivie d'un refroidissement sous vide dynamique.

III-2 SYNTHESE DES MATERIAUX

Les éléments, mélangés dans les proportions requises, sont placés dans des ampoules de quartz préalablement nettoyées dans une solution acide ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$). Pour la synthèse, les ampoules sont scellées sous un vide inférieur à 10^{-4} mm Hg.

Les synthèses des matériaux, dont les compositions varient de 50 % In_2Te_3 -50 % CdTe à 100 % In_2Te_3 , ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- L'axe du four est à 20° par rapport à l'horizontale, ce qui permet d'avoir une plus grande surface de réaction et d'éviter ainsi une trop forte augmentation de pression dans l'ampoule. La montée en température est de $100^\circ \text{C}/\text{h}$ jusqu'à 600°C , suivie d'un palier de quelques heures, puis d'une montée de $60^\circ \text{C}/\text{h}$ jusqu'à 900°C . Après un palier d'une quinzaine d'heures, une trempe à l'air permet d'obtenir des matériaux monophasés.

- Le graphitage des ampoules de quartz, par crackage de méthane à 1100°C sous une pression de 100 Torr environ, réduit le nombre de bulles en surface des matériaux.

IV - CRISTALLOGENESE

IV-1 CRISTALLOGENESE PAR THM

VI-1.1 CONFIGURATION DE CROISSANCE POUR LA THM

Les principes de la croissance cristalline de composés péritectiques par THM ont été développés par PFANN (30) et GOODMAN (31), et mis en application pour la première fois pour CdIn_2Te_4 par D. MASON (12) en 1961.

Le composé CdIn_2Te_4 précipite le long du liquidus entre 63 %mol In_2Te_3 à 785° C et 93 %mol In_2Te_3 à 702° C (Fig. 4, 5).

Par conséquent, à l'interface de cristallisation, un grand excès de In_2Te_3 est rejeté par le solide, ce qui augmente fortement sa concentration dans le liquide.

La diffusion de cet excès dans le mélange fondu gère donc la vitesse de croissance cristalline. Il est alors avantageux pour la croissance de se placer le plus près possible du point péritectique, afin de limiter au maximum le rejet d' In_2Te_3 , c'est à dire d'utiliser un solvant de composition 65 %mol In_2Te_3 environ, le solide source étant constitué par CdIn_2Te_4 polycristallin.

Parallèlement au rejet d' In_2Te_3 à l'interface de solidification, il y a dissolution du composé CdIn_2Te_4 polycristallin à l'autre interface, et donc une diminution de concentration en In_2Te_3 . A ce gradient de concentration en In_2Te_3 dans le solvant correspond donc un gradient de température de l'équilibre liquide-solide, puisqu'une augmentation (resp. diminution) de concentration en In_2Te_3 provoque une diminution (resp. augmentation) de température de l'équilibre liquide-solide (Fig. 4, 5).

La stabilité de l'interface de solidification est obtenue lorsque le gradient de température dans le solvant est supérieur au gradient de température de l'équilibre liquide-solide, ce qui est d'autant plus facile à obtenir si l'on se place près du point péritectique où le liquidus est relativement plat.

C'est dans cette configuration que nous avons effectué les cristallogénèses de CdIn_2Te_4 les matériaux étant placés dans des ampoules de quartz scellées.

Les figures 26-31 représentent les diverses configurations des ampoules de croissance réalisées, de formes coniques variables, afin de sélectionner un axe de croissance privilégié.

Bien que les cristaux n'adhèrent pas aux parois de l'ampoule, la graphitisation se révèle utile pour réduire considérablement les bulles en surface du matériau, même si la couche de carbone est partiellement attaquée en cours de croissance (décollement).

IV-1.2 INFLUENCE DE L'EXCES DE CADMIUM DANS LE SOLVANT

Les analyses par microsonde* de Castaing des premières cristallogénèses ont montré un large déficit en cadmium dans les cristaux. Afin de minimiser ce déficit, nous avons créé une contrepression en cadmium par ajout de cet élément dans le solvant (Fig. 32).

Cependant, lorsque l'excès devient trop important (cf C7), la croissance de la phase CdIn_2Te_4 quadratique est initiée par un cristal de structure cubique (Fig. 33), de composition $\text{CdTe}(83\%)-\text{In}_2\text{Te}_3(17\%)$ environ, suivie, le long du barreau de croissance, d'une oscillation entre les deux phases cubique et quadratique.

* Le principe de l'analyse par microsonde est présenté au chapitre III.

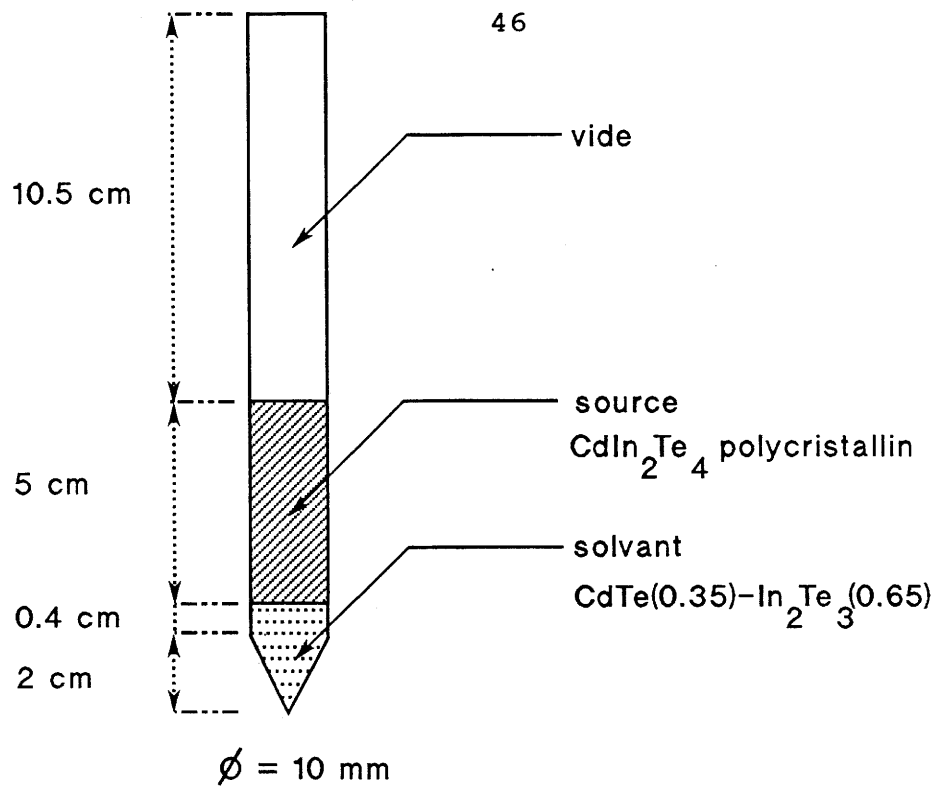


fig.26 : Ampoule de croissance THM n°4 (C4)

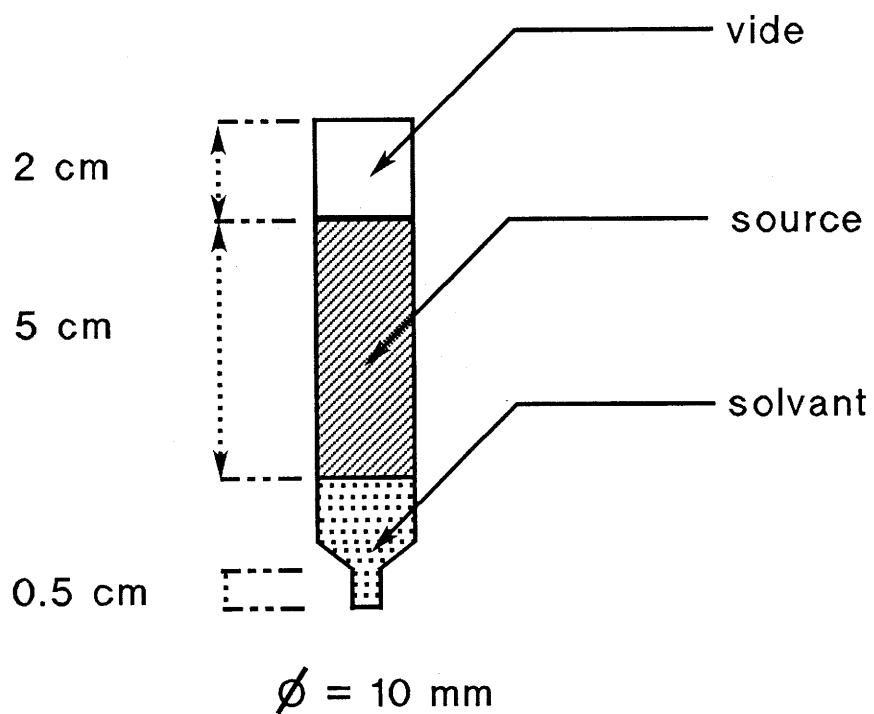


fig.27 : Ampoule de croissance THM n°6 (C6)

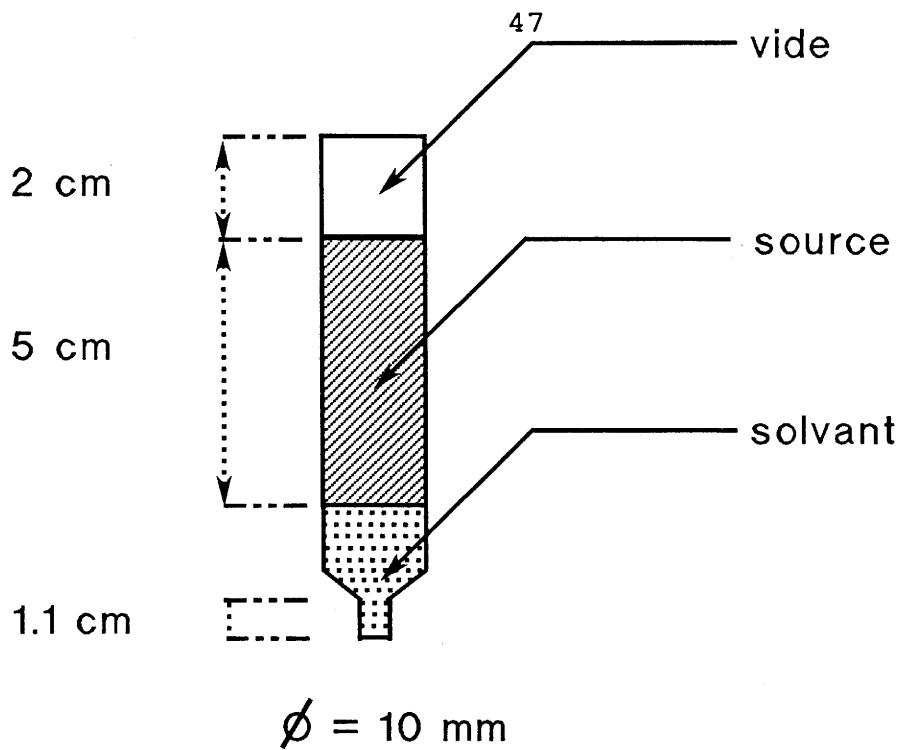


fig.28 : Ampoule de croissance THM n°7 (C7)

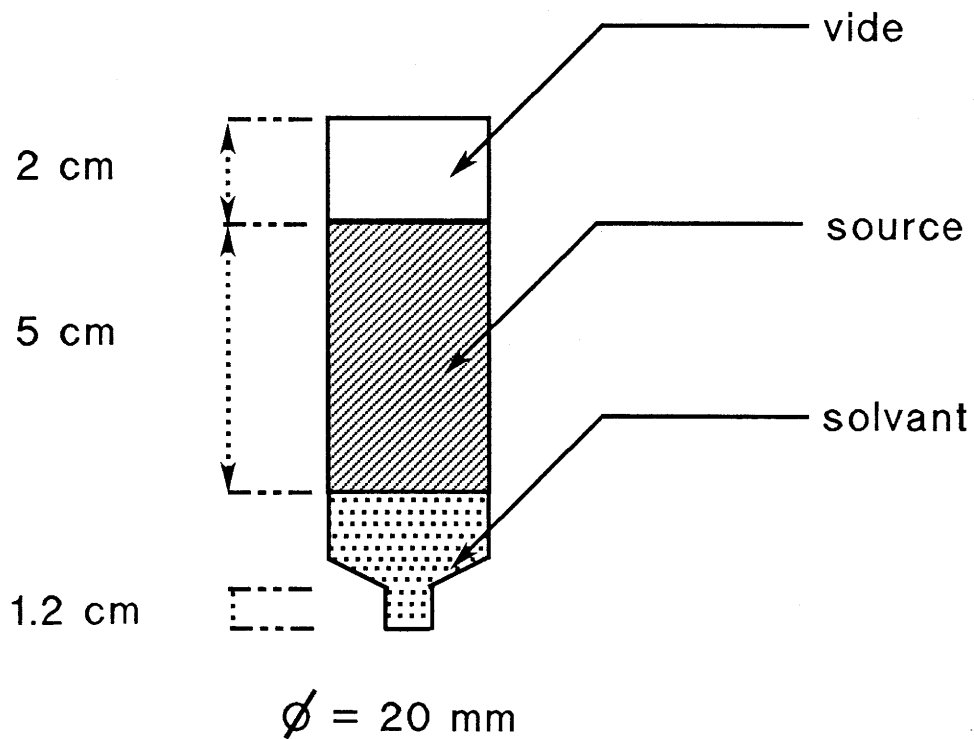


fig.29 : Ampoule de croissance THM n°8 (C8)

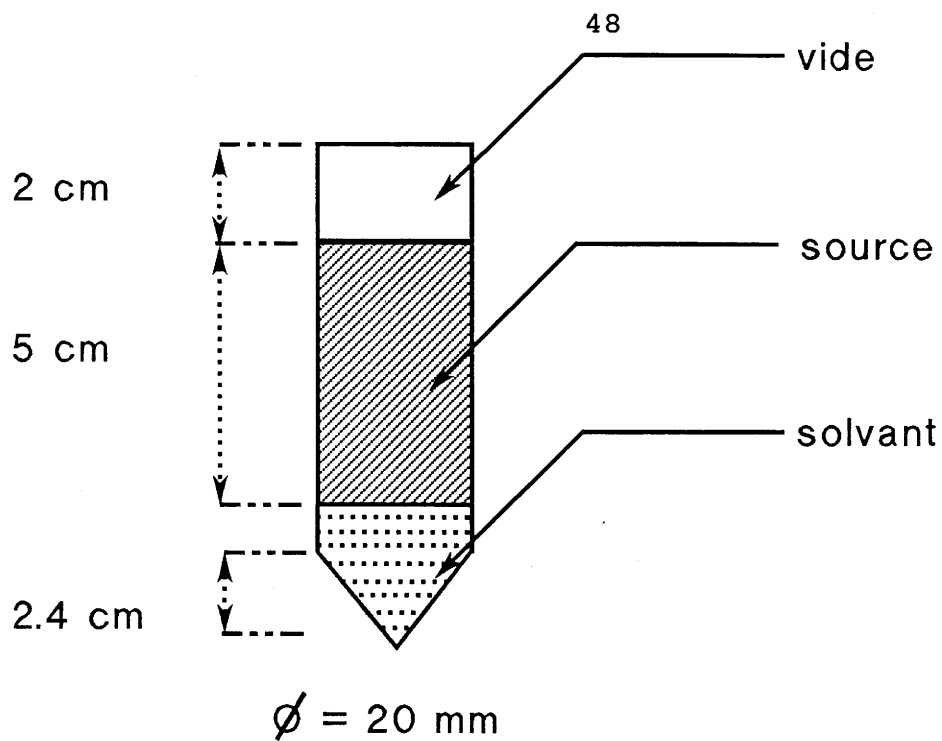


fig.30 : Ampoule de croissance THM n°9 et 10 (C9,C10)

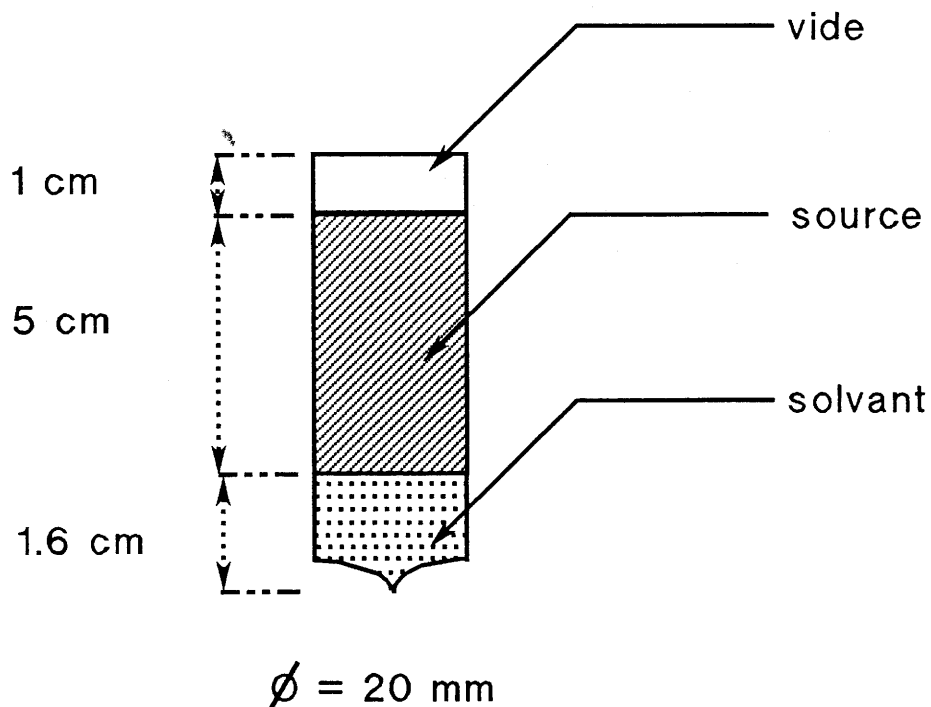


fig.31 : Ampoule de croissance THM n°11 (C11)

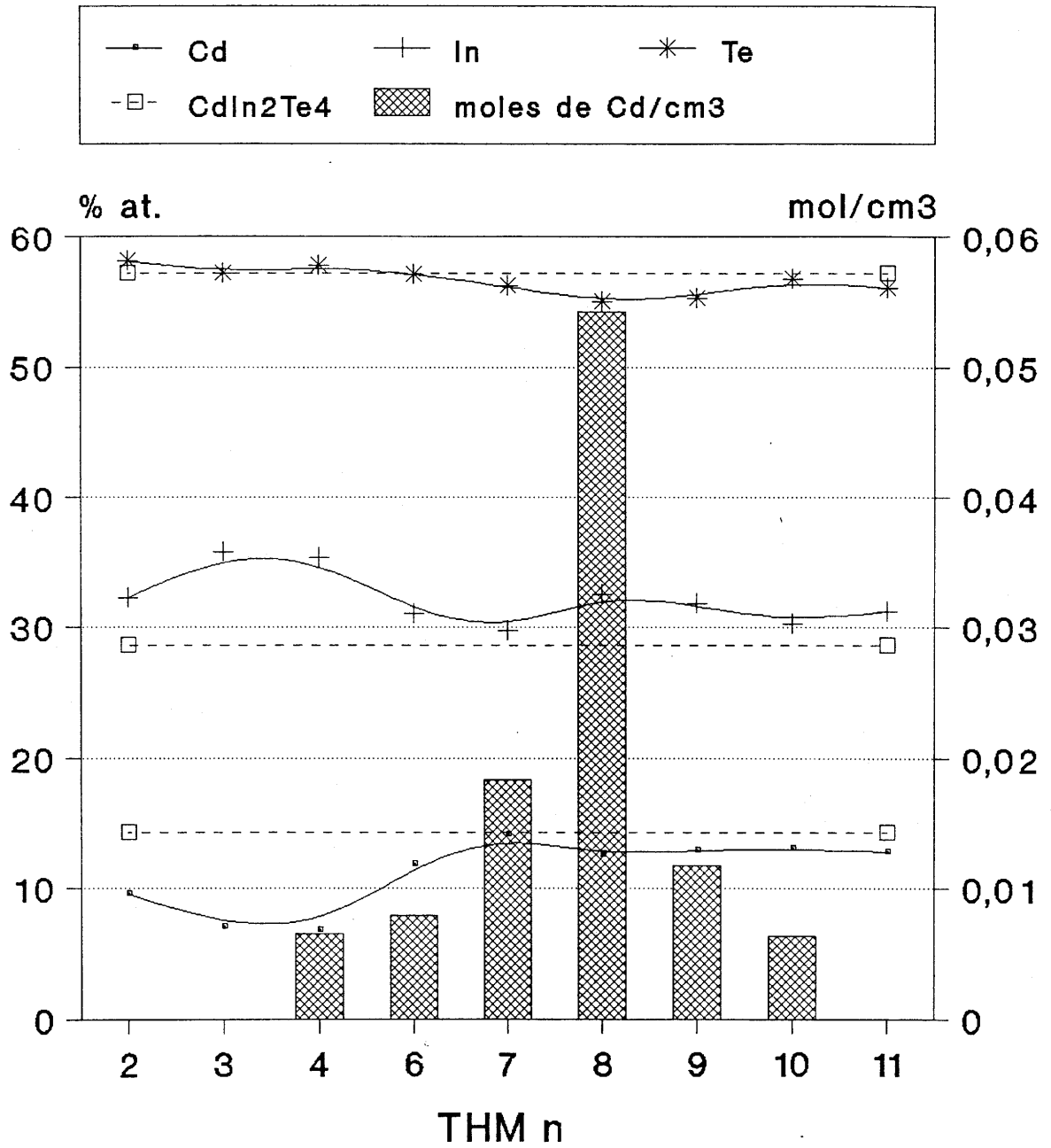


fig.32 : Influence de l'excès de Cd dans le solvant sur la composition des cristaux (THM).

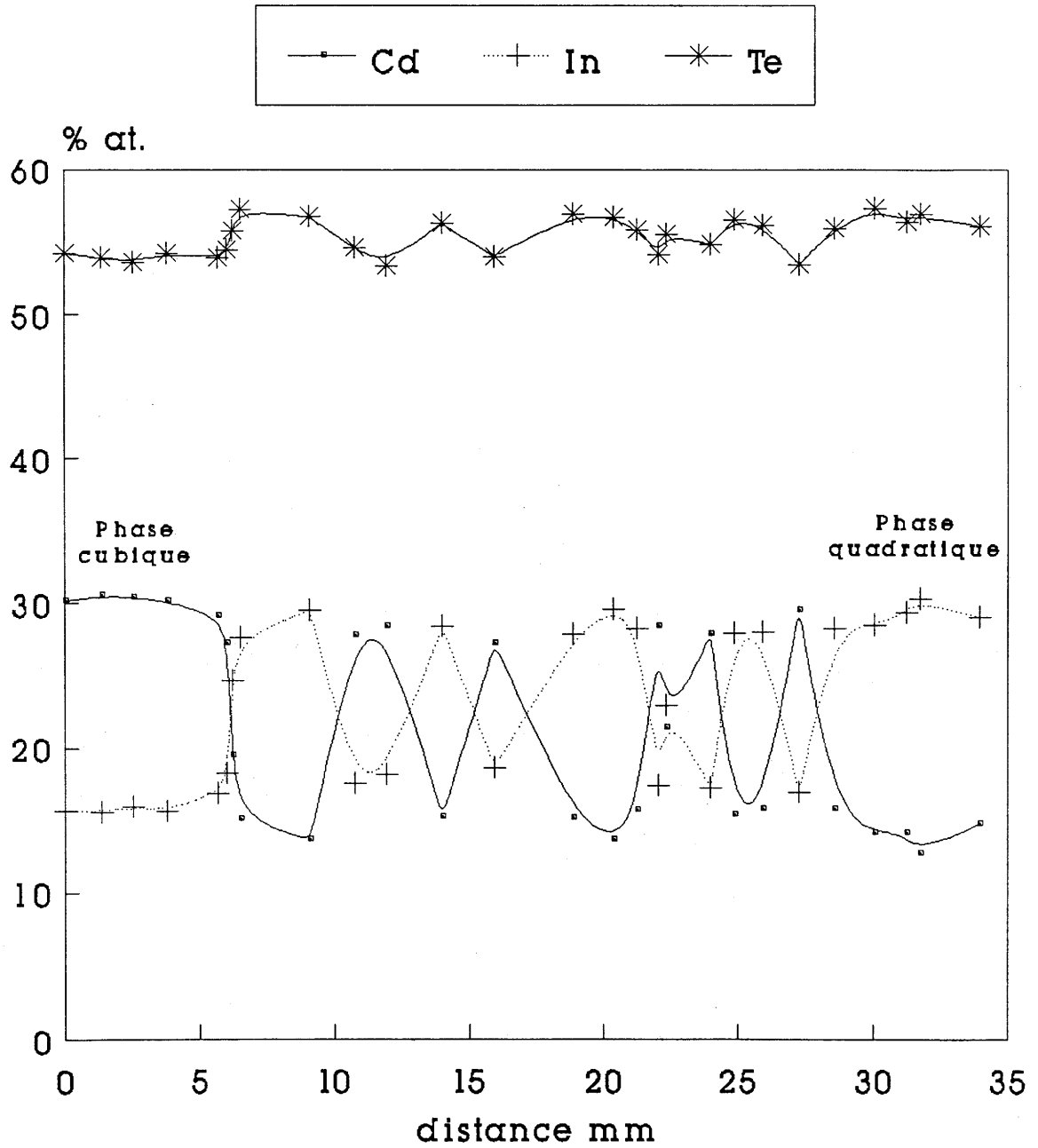


fig.33 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C7.

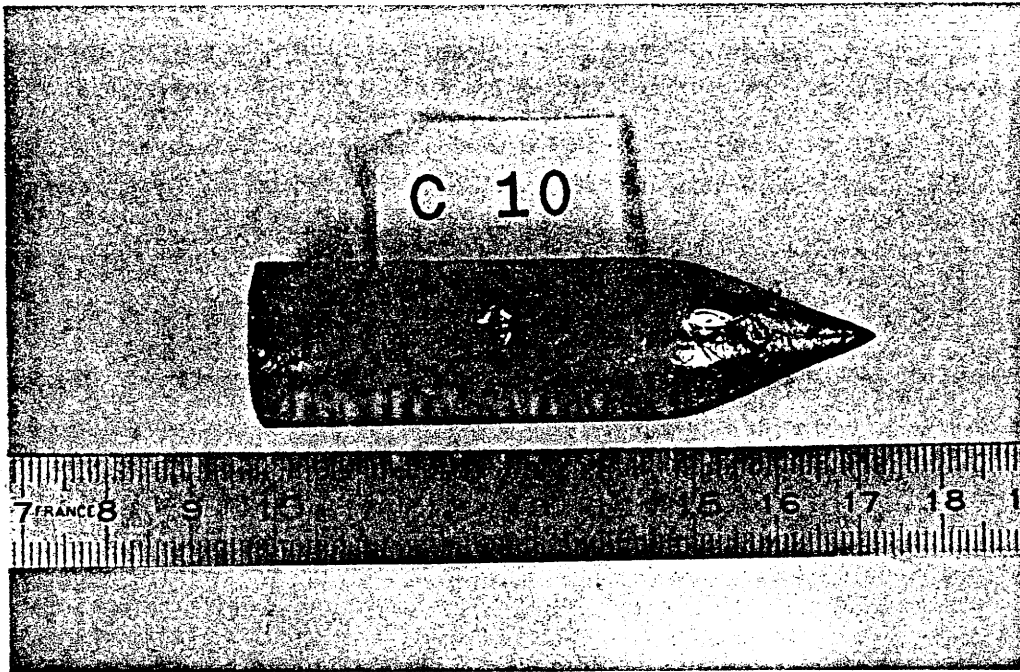


Photo.1 : Lingot de croissance THM C10

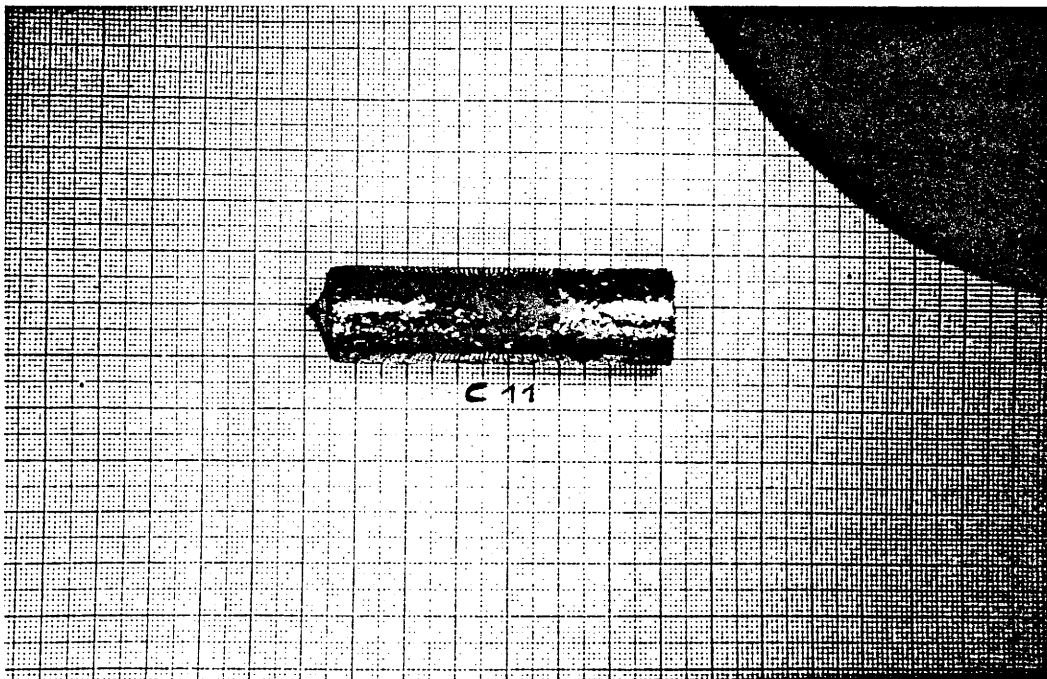


Photo.2 : Lingot de croissance THM C11

Si l'on augmente encore l'excès de cadmium, pour C8 (Fig. 34), la phase cubique apparaît de façon stable suivie d'un changement brusque en composition vers une phase quadratique de type CdIn_2Te_4 .

Ces cristallogénèses nous ont donc amenés à augmenter le volume de solvant liquide en début de croissance, tout en conservant une géométrie permettant de sélectionner un axe de croissance (Fig. 30-31).

Les figures 35-37 montrent qu'alors la phase cubique disparaît, sauf dans la pointe du cône de croissance, comme l'ont déterminé des mesures de diffraction X.

IV-1.3 INFLUENCE DE LA PRESSION D'ARGON

La diminution de l'ajout de cadmium a été compensée par une pression d'argon à l'intérieur de l'ampoule de croissance (Fig. 38). Cette pression permet d'obtenir des cristaux de composition identique à ceux obtenus sous excès de cadmium (Fig. 38), sans qu'il y ait présence de la phase cubique, et avec une réduction notable des bulles en surface.

IV-1.4 CONCLUSION

Pour la croissance de CdIn_2Te_4 par THM, les meilleurs résultats ont été obtenus (C11) en utilisant un solvant de composition 65 % mol In_2Te_3 , et CdIn_2Te_4 polycristallin comme source, l'ampoule contenant une pression d'argon.

Les cristaux obtenus montrent une sous-stoechiométrie en cadmium et en tellure, où vraisemblablement des atomes d'indium se substituent aux atomes de cadmium. L'utilisation d'un excès de cadmium dans le solvant ne permet pas d'obtenir la phase stoechiométrique CdIn_2Te_4 , ni d'éliminer les inclusions riches en tellure dans le matériau.

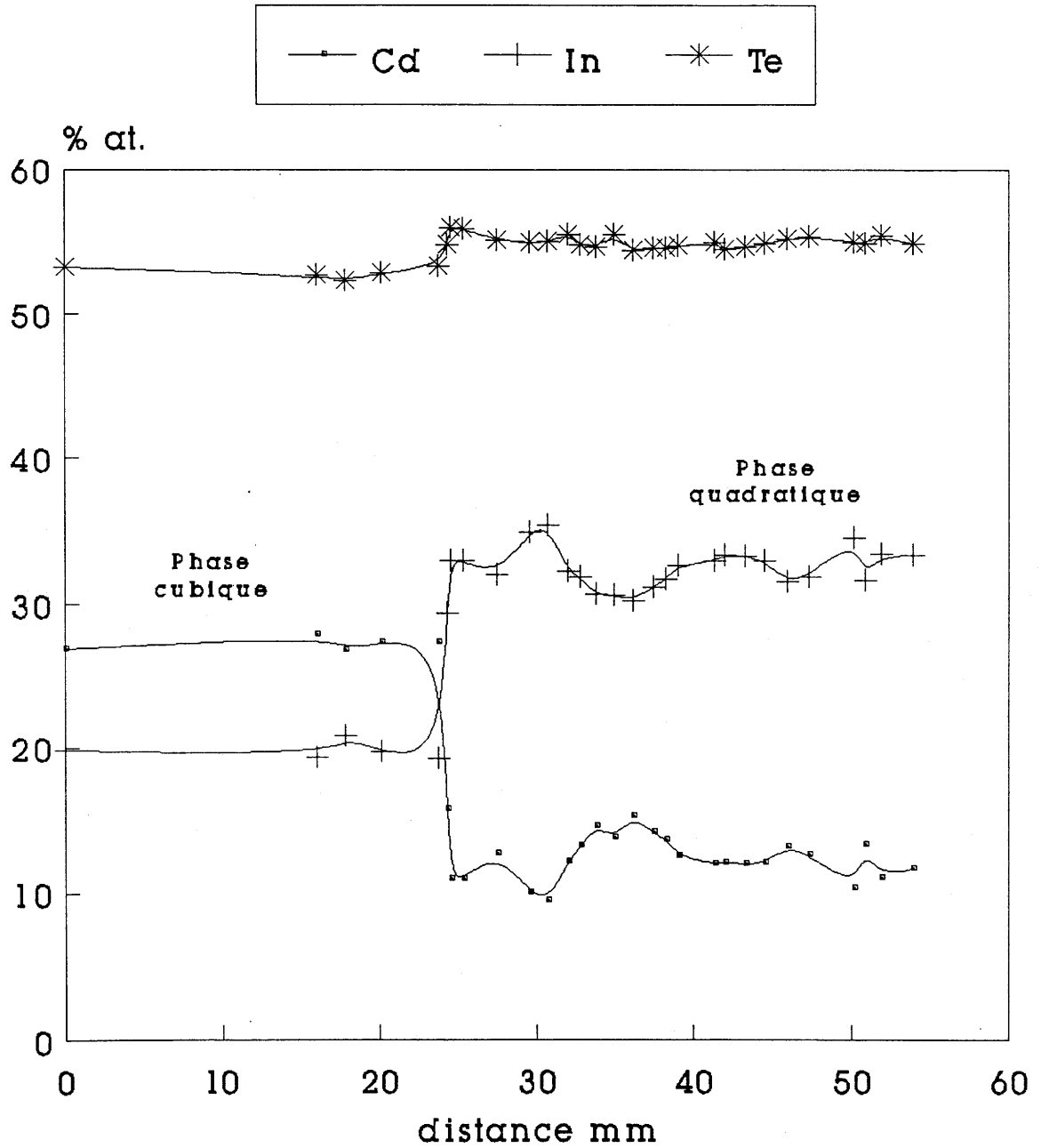


fig.34 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C8.

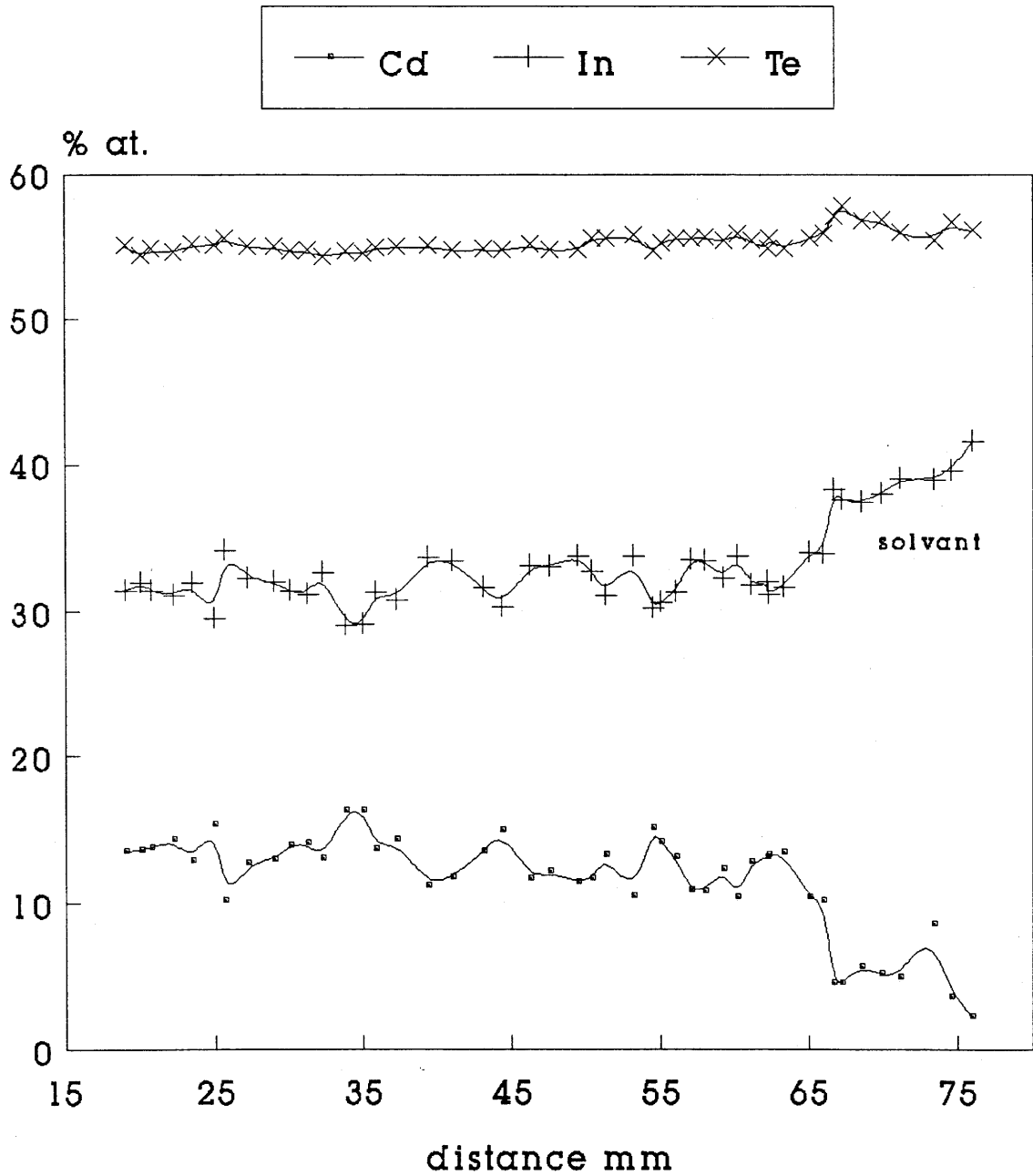


fig.35 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C9.

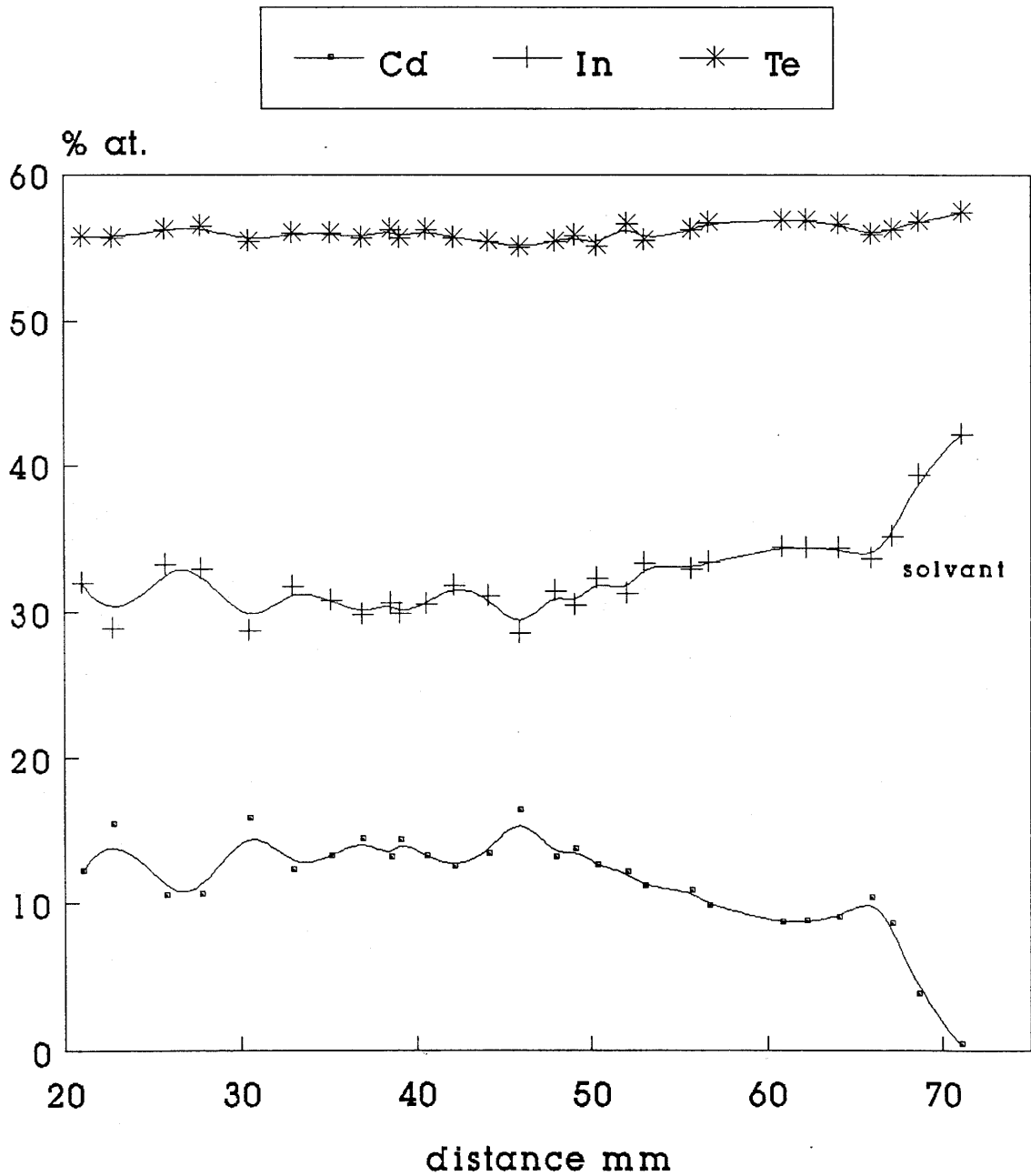


fig.36 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C10.

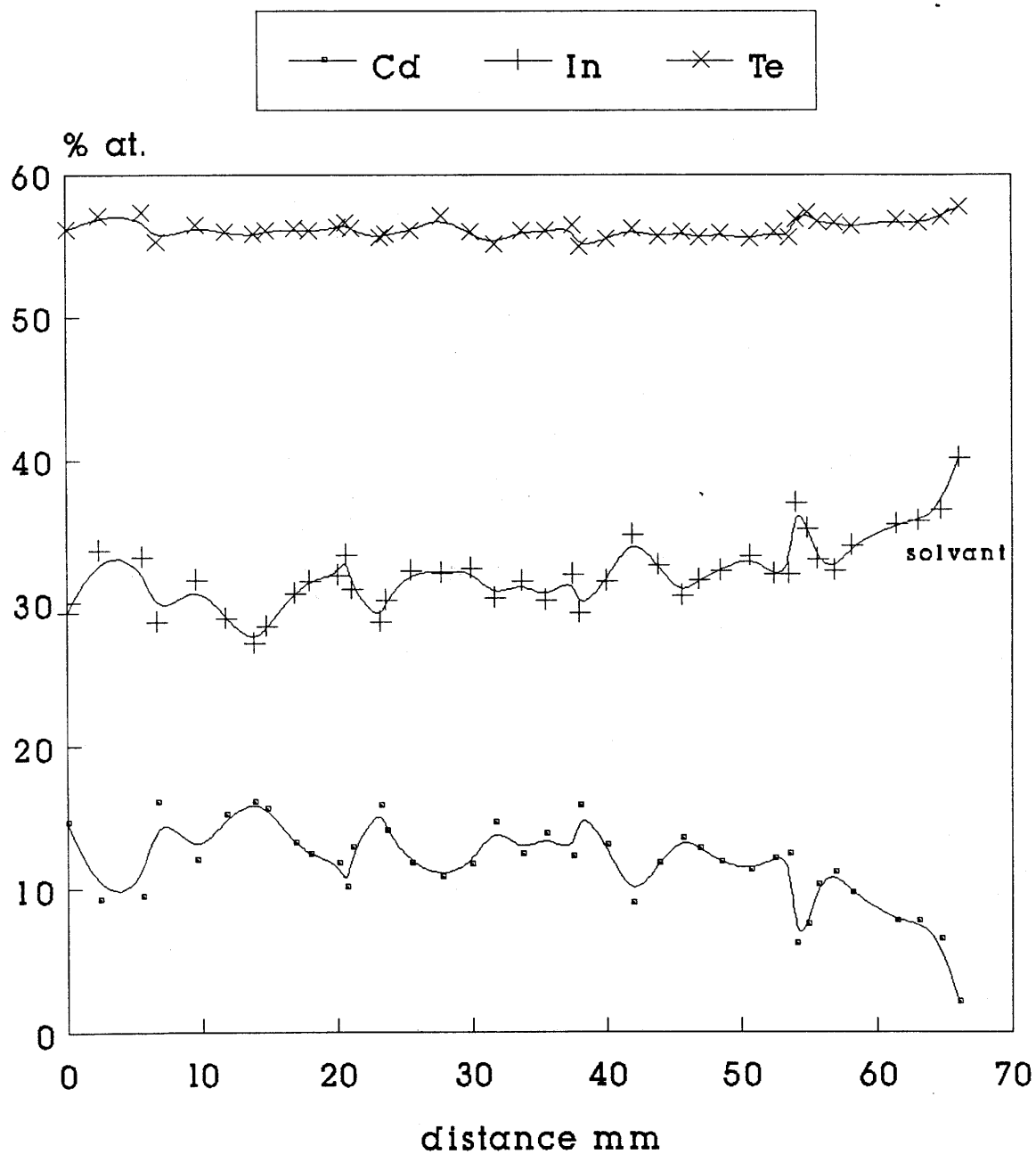


fig.37 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal CII.

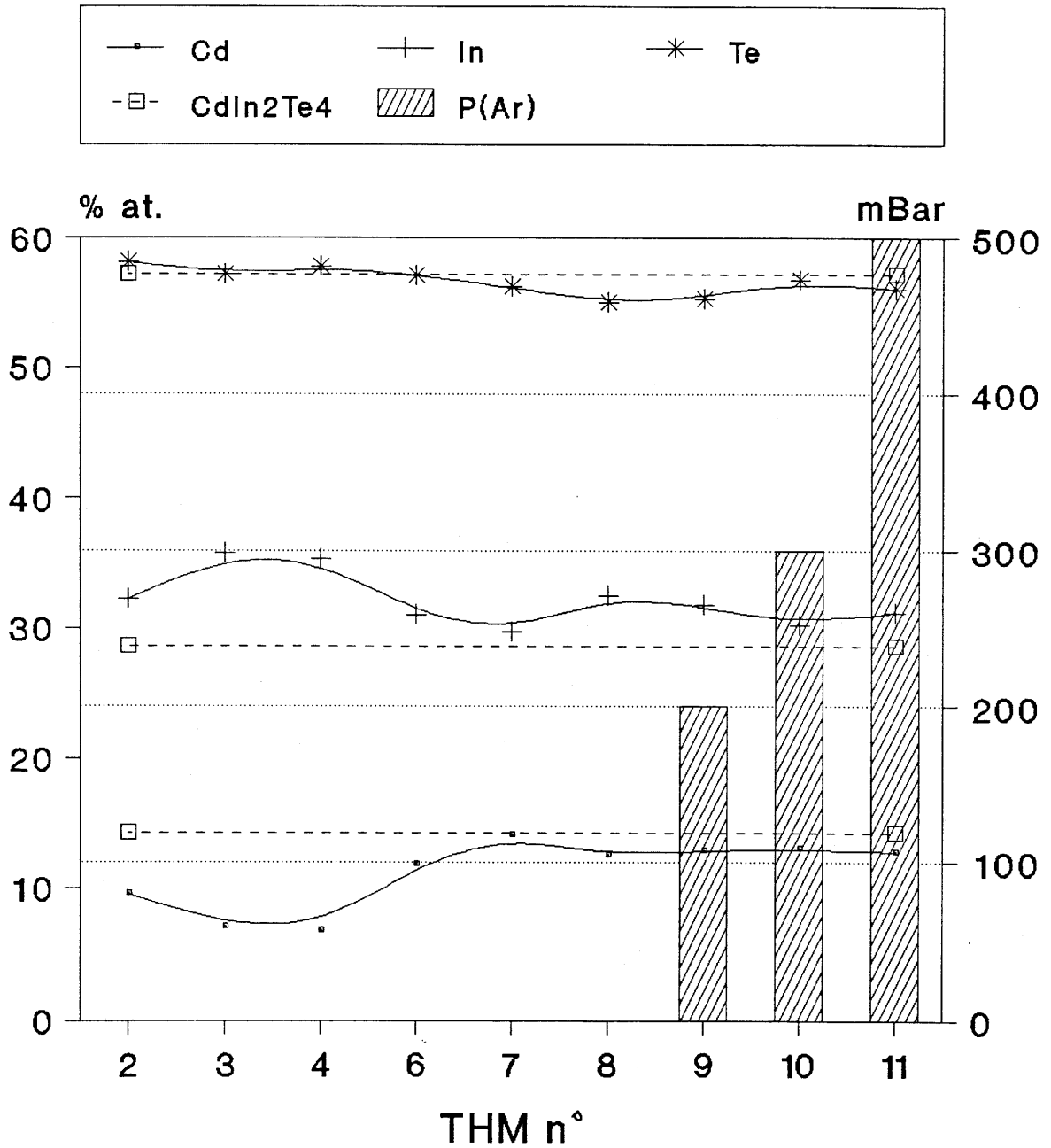


fig.38 : Influence de la pression en Ar dans l'ampoule sur la composition des cristaux (THM).

La vitesse de croissance de l'ordre de 2 mm/jour permet de réduire ce type de défaut, tandis que l'utilisation d'une pression d'argon dans les ampoules de croissance réduit le nombre de bulles en surface sur le matériau.

Enfin, l'orientation cristallographique des barreaux obtenus après croissance montre que, d'une manière générale, l'axe de croissance privilégiée de CdIn_2Te_4 est $\langle 112 \rangle$. Il correspond au plan de plus forte densité atomique.

IV-2 CRISTALLOGENESE PAR CVT

IV-2.1 PRINCIPE

Bien que la croissance par transport en phase vapeur ne permette d'obtenir que des monocristaux de petites dimensions, nous avons envisagé de réaliser des cristallogénèses par cette méthode afin d'effectuer la comparaison des propriétés physico-chimiques des cristaux obtenus par CVT et THM et, d'autre part, pour obtenir des germes cristallins utilisables en THM.

Le terme de réaction de transport chimique a été introduit pour la première fois par SCHAFFER (32-34).

La réaction de transport est basée sur le fait qu'un transport de matière peut se produire dans un système chimique consistant en un solide et n composés gazeux en équilibre, si la constante d'équilibre K varie localement, sous la contrainte d'un gradient de température par exemple.

La relation $d\ln K(T)/dT = \Delta H/RT^2$ (ΔH changement d'enthalpie), donne la condition nécessaire à la réaction pour un transport de la zone T_1 la plus chaude vers la zone T_2 la plus froide : $\Delta H > 0$ (98).

Cette méthode convient pour la croissance de composés péritectiques, puisqu'elle nécessite des températures nettement inférieures au point de fusion du matériau à cristalliser, et la CVT a été utilisée avec succès dans la préparation de monocristaux de chalcogénures du type $A^{II}B^{II}_2C^{IV}_4$ avec comme agent de transport l'iode, Hcl, SnI_4 , etc... (1, 5, 10, 11, 35-39).

IV-2.2 CROISSANCE CRISTALLINE

Le four de croissance utilisé est de type SAER développé au Laboratoire, dans le cadre du programme science des matériaux en microgravité.

En l'absence de données thermodynamiques sur les éléments actifs de la phase gazeuse et solide, nous avons utilisé l'iode comme agent de transport (11, 39), et ceci dans un domaine de température proche de 550° C.

Pour une configuration géométrique de l'ampoule imposée par le four, nous avons fait varier la température de la source T1, le $\Delta T = T1 - T2$, et la concentration d'iode (Cl_2).

Les résultats les plus probants ont été obtenus pour les paramètres suivants :

- T1 compris entre 630 et 650° C (Fig. 39)
- $\Delta T = 10-15^\circ C$
- $Cl_2 = 1 \text{ mg/cm}^3$
- le solide source étant composé des éléments Cd, In, Te pris en quantités stœchiométriques.

Des monocristaux d'un volume du mm^3 ont été obtenus, avec des plans de macle (photos 3, 4).

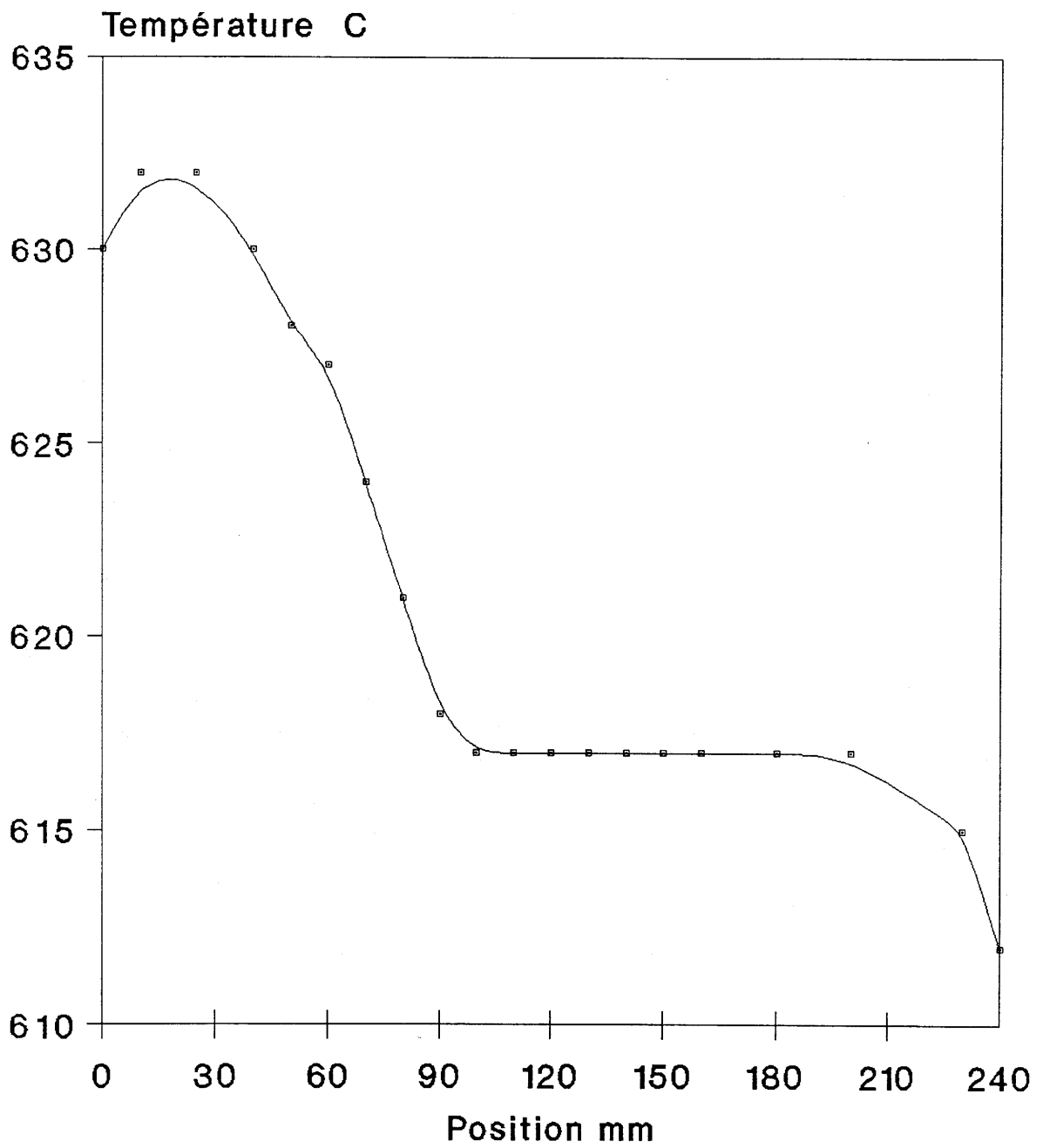


fig.39 : Profil thermique du four CVT
(atmosphère : air)
(T1=630 C, T2=623 C, T3=625 C)



Photo.3 : Cristal obtenu par CVT

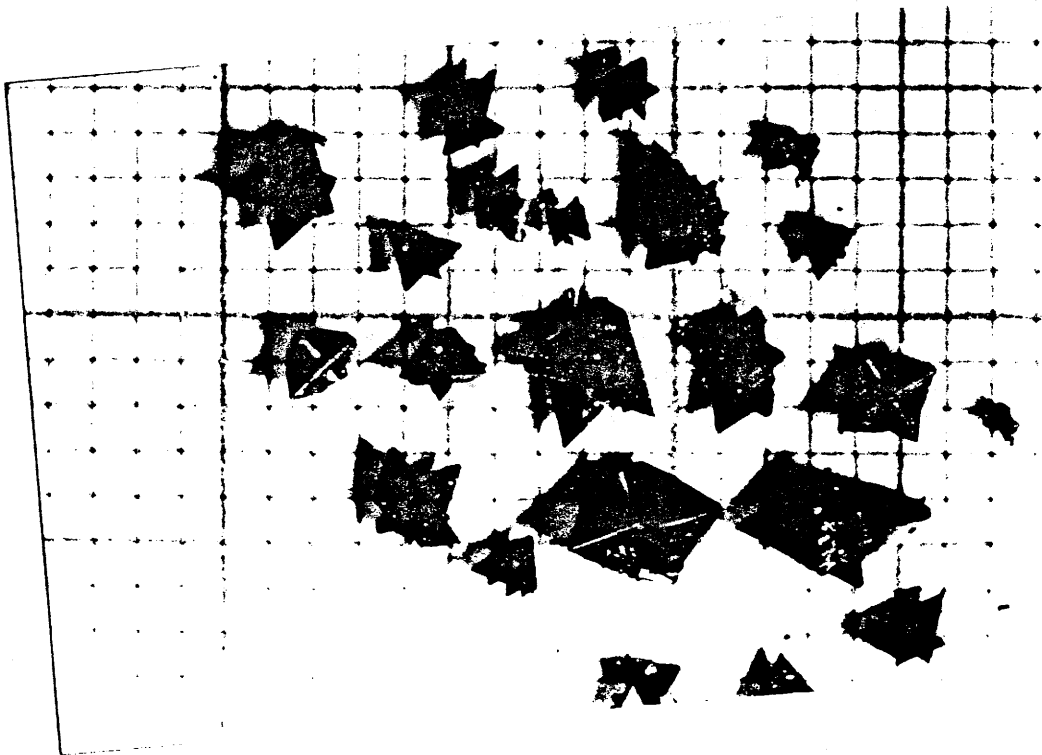


Photo.4 : Cristaux obtenus par CVT

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES ET CHIMIQUES DES CRISTAUX

I – ANALYSES PAR SPECTROMETRIE X (Microsonde de Castaing)

I-1 PRINCIPE

Un microanalyseur à excitation électronique et spectrométrie X permet de réaliser l'analyse qualitative et quantitative des éléments d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$).

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons accélérés, focalisé sur la zone à analyser, et les atomes du solide à analyser. Le spectre de raies X émis par la cible (caractéristique des transitions entre niveaux énergétiques discrets) est utilisé comme information dans la mesure où il est caractéristique des éléments présents par les longueurs d'onde et les intensités des raies qui le composent.

L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives sont obtenues par comparaison avec un échantillon témoin de composition connue dans les mêmes conditions d'analyse.

Les échantillons témoins peuvent être simples (éléments purs) ou composés.

Pour éviter toute aberration, les cristaux à analyser doivent présenter un excellent état de surface (poli optique) et sont métallisés afin de faciliter l'évacuation des électrons émis au cours de l'analyse.

I-2 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Les témoins utilisés sont les éléments purs Cd, In et Te. Des mesures effectuées suivant le diamètre et la hauteur des cristaux obtenus par THM nous ont permis d'observer, outre la composition, l'existence d'inhomogénéités de concentration en cadmium et indium, alors que la répartition du tellure est très régulière (tabl.7).

Cependant, les inhomogénéités dans les cristaux C8 à C11 ont pu être réduites par un ajustement des températures, des vitesses de croissance, et par la présence d'une contrepression en argon ou en cadmium dans l'ampoule.

CRISTAL N°	Cd % mol	In % mol	Te % mol
C3	7.1 ± 3.1 % mol	35.7 ± 3.6 % mol	57.2 ± 0.9 % mol
C4	6.8 ± 2.7	35.4 ± 2.4	57.8 ± 0.29
C6	11.9 ± 0.86	31 ± 0.57	57.1 ± 0.28
C8	12.5 ± 0.55	32.5 ± 0.55	55 ± 0.14
C9	13 ± 0.69	31.9 ± 0.69	55.1 ± 0.14
C10	13 ± 0.57	30.2 ± 0.57	56.8 ± 0.14
C11	12.8 ± 0.7	31.2 ± 0.61	56 ± 0.19
CdIn ₂ Te ₄	14.3	28.6	57.1

tabl.7 : Variation des pourcentages molaires des éléments Cd, In, Te dans les cristaux obtenus par THM

Des domaines de l'ordre de $10 \mu\text{m}^2$, de composition différente de celle de la phase (β), ont été mis en évidence (photos 5, 6), et correspondent à l'existence d'une phase α riche en CdTe.

D'une manière générale, le cristal obtenu est déficitaire en cadmium et en tellure par rapport à la stoechiométrie CdIn_2Te_4 (tabl.7), et l'analyse microsonde montre l'existence d'inclusions dans certains cristaux, du type $\text{In}(0.2)\text{-Te}(0.8)$ pour les cristaux obtenus sans ajout de cadmium, et du type InTe dans le cas contraire.

Dans les monocristaux obtenus par CVT, la répartition des éléments Cd, In, Te est beaucoup plus régulière, et ils ne présentent pas d'inclusions. Cependant, bien que leur composition soit proche de CdIn_2Te_4 , ils sont également déficitaires en cadmium et en tellure (fig.40).

A partir des valeurs des pourcentages atomiques des éléments Cd, In, Te nous avons situé, dans le diagramme de phase $\text{CdTe}(1-x)\text{-In}_2\text{Te}_3(x)$, les compositions chimiques des monocristaux par la détermination de x (fig.41,42).

Pour les cristaux obtenus soit par THM, soit par CVT, leur composition ne peut pas se représenter dans le diagramme quasi-binaire $\text{CdTe-In}_2\text{Te}_3$, puisque l'on n'a pas $x_{\text{Cd}}=x_{\text{In}}=x_{\text{Te}}$, sauf pour les matériaux des expériences THM n°2 et CVT n°3 et 4.

Cependant, il est important de noter qu'une variation de x_{Te} de 0.5 à 0.3 ne donne qu'un déficit en tellure de 2 % atomique (de 57 à 55). On peut donc admettre l'approximation du quasi-binaire $\text{CdTe-In}_2\text{Te}_3$, et aussi l'existence d'un large domaine de la phase quadratique (β) (fig.41), conformément au diagramme de phase représenté figure 4 (9).

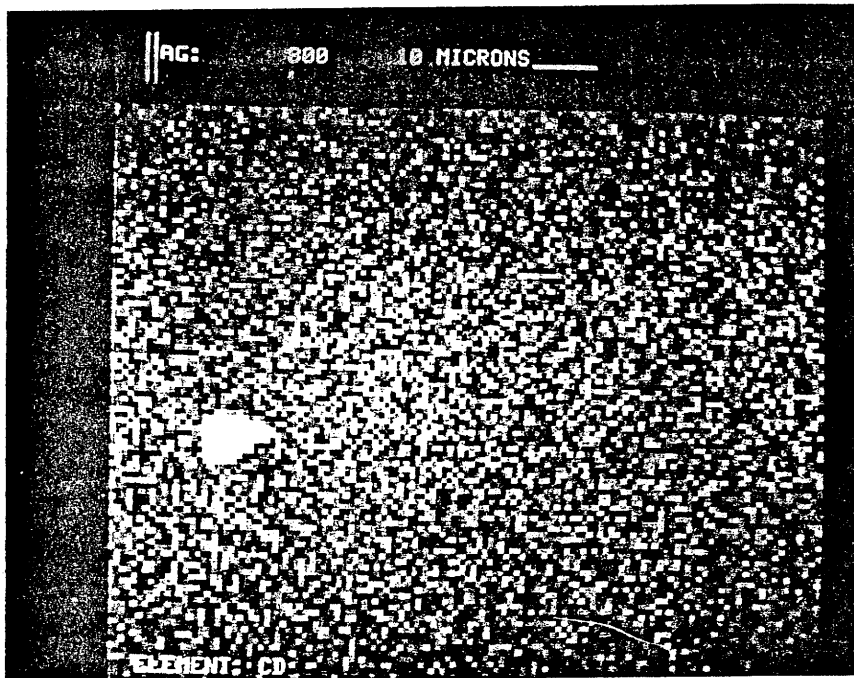


Photo.5 : Domaines de compositions différentes
dans un cristal obtenu par THM
Répartition du cadmium

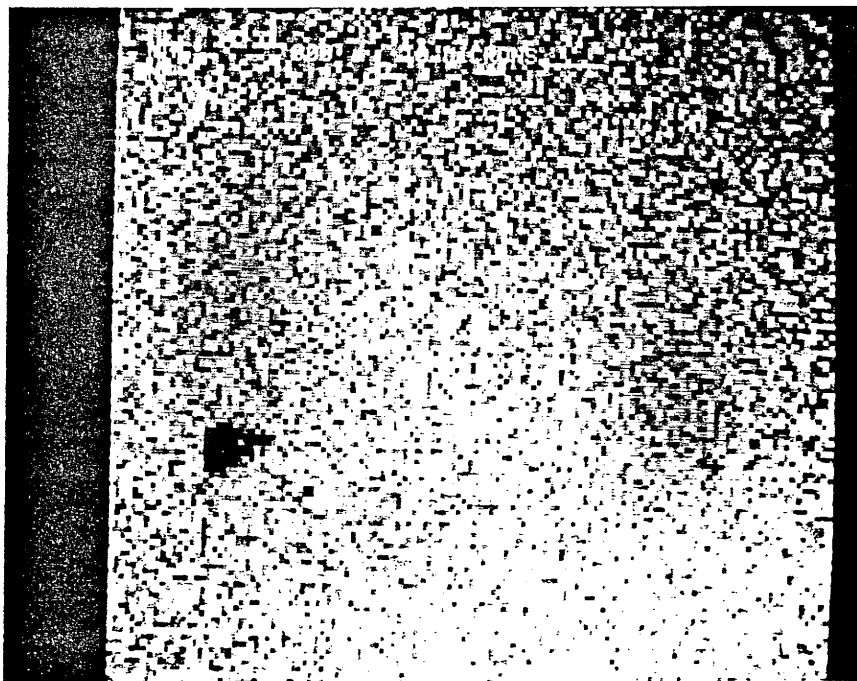


Photo.6 : Domaines de compositions différentes
dans un cristal obtenu par THM
Répartition de l'indium

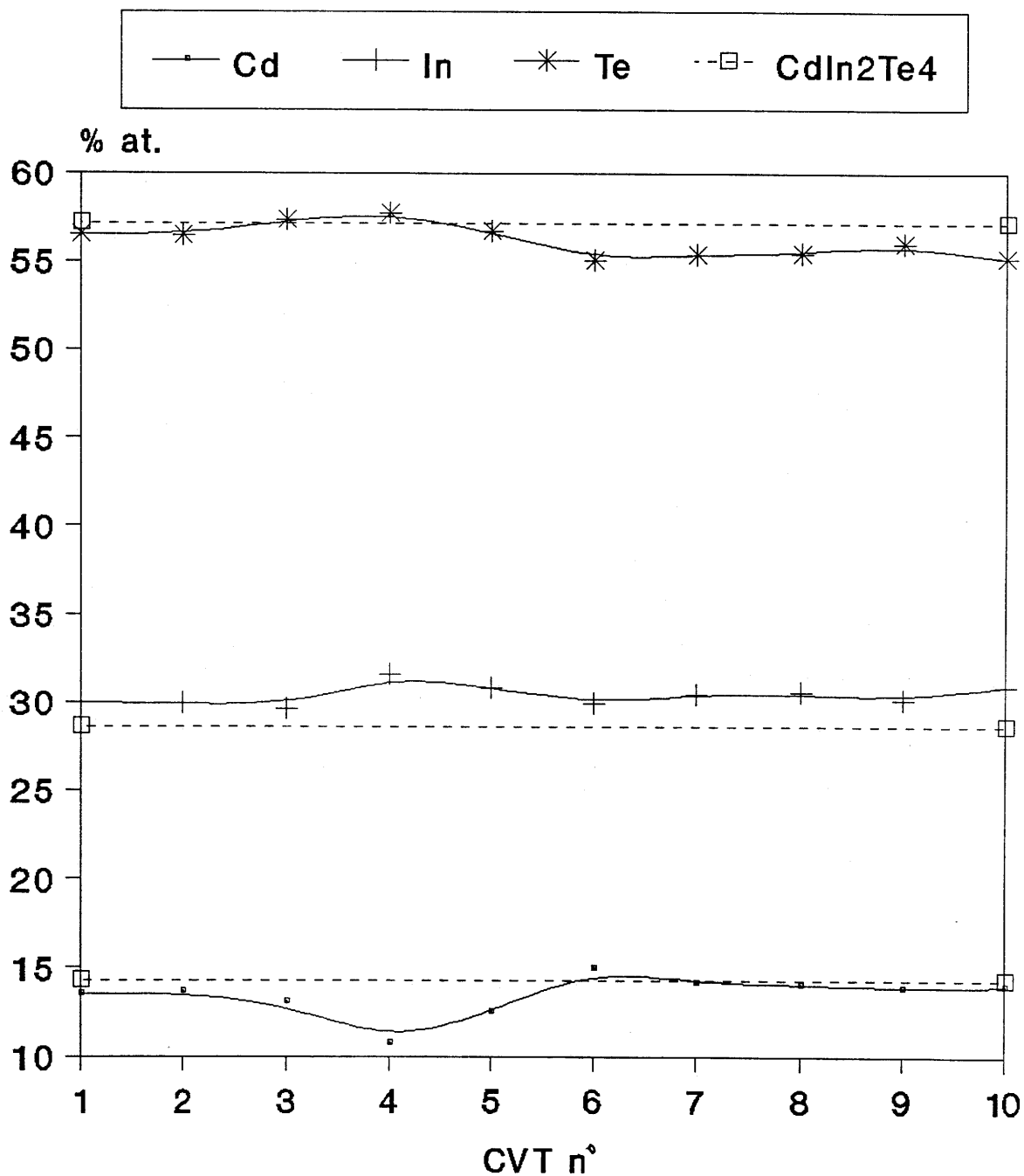


fig.40 : Variation des % at. de Cd,In,Te des cristaux obtenus par CVT.

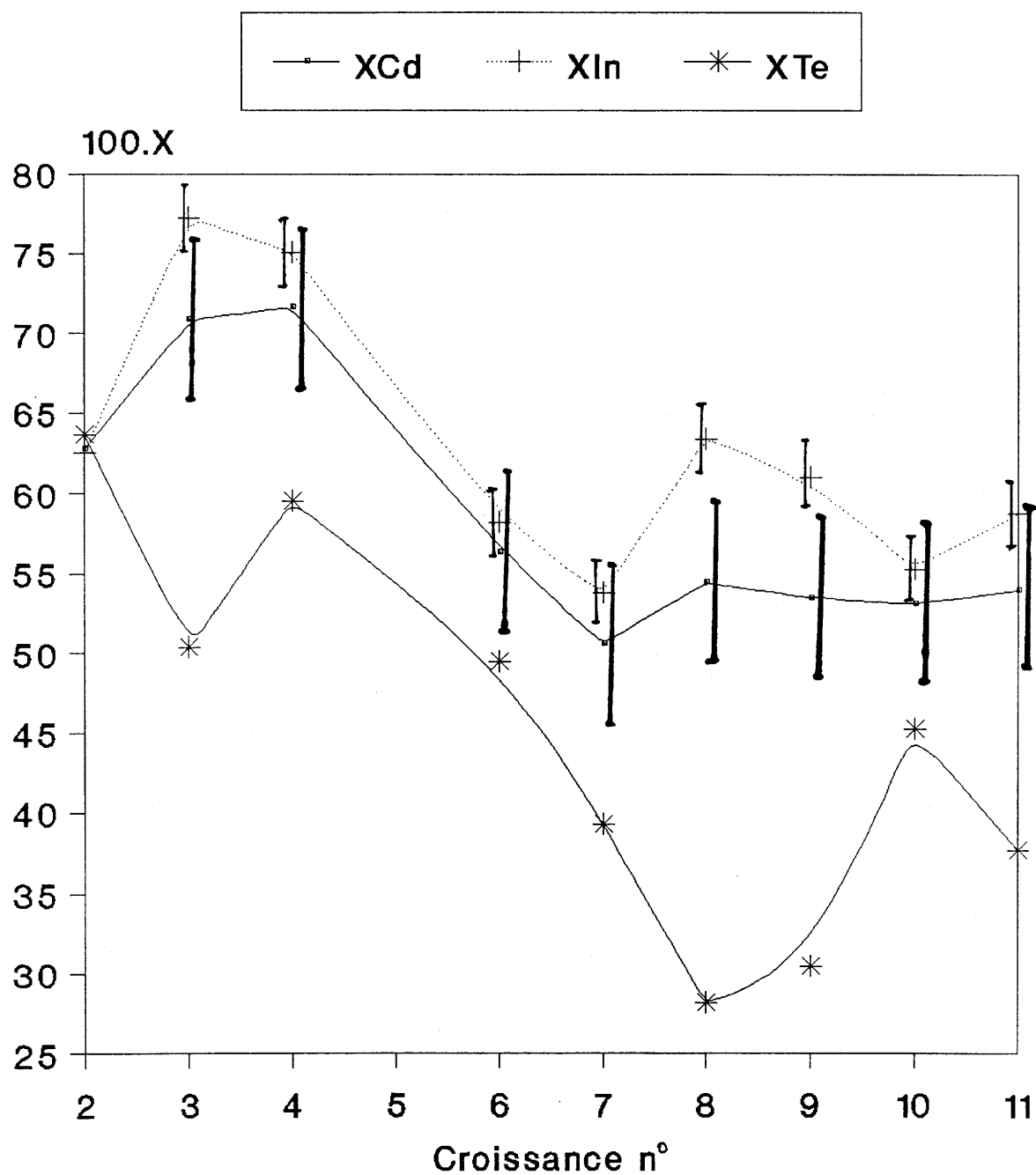


fig.41 : Variation de X du quasi-binaire $\text{CdTe}(1-X)\text{-In}_2\text{Te}_3(X)$ pour les cristaux obtenus par THM

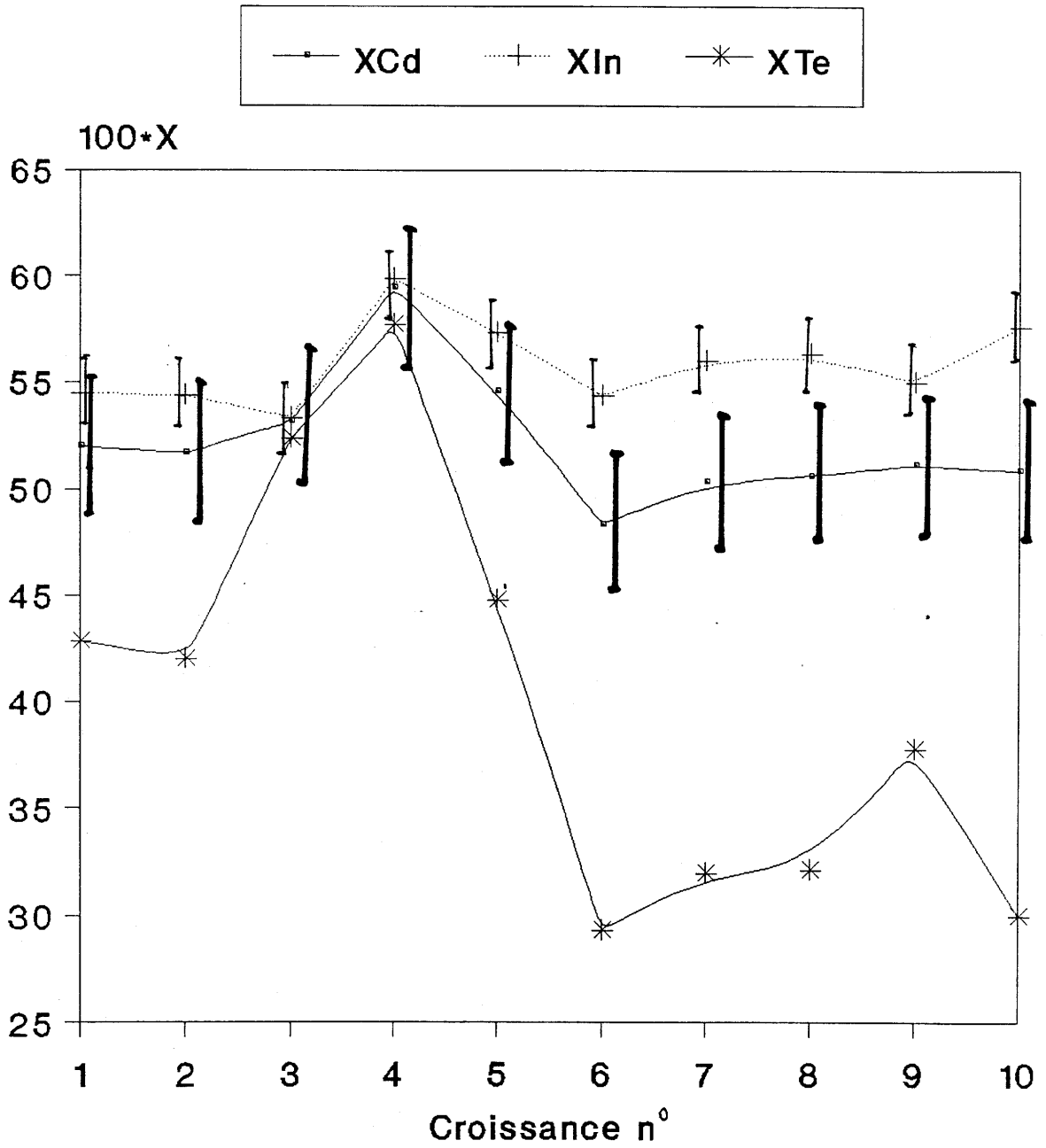


fig.42 : Variation de X du quasi-binaire $CdTe(1-X)-In_2Te_3(X)$ pour les cristaux obtenus par CVT

II – LA SONDE PIXE

II-1 PRINCIPE

L'analyse par sonde PIXE consiste à exploiter les spectres de fluorescence X émis par un cible soumise à un flux de protons accélérés à une énergie de 2.5 MeV. Cette interaction conduit à la création de lacunes électroniques dans les couches profondes (K ou L) des atomes. Cette forme ionisée est instable et un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune, donnant ainsi naissance à des transitions radiatives (émission X de fluorescence) caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

Un détecteur recueille l'ensemble des photons émis par la cible, et il est associé à un ordinateur qui enregistre les spectres d'émission X.

Cette analyse a été réalisée dans le but d'identifier des impuretés à l'état de traces dans nos matériaux, supposées être responsables de la faible valeur de la transmission infrarouge (<10%), entre 2 et 25 μm (fig.43).

II-2 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Deux cristaux obtenus par THM, C8 et C11, et un par CVT, CVT9, ont été analysés.

Les échantillons C8 et C11 sont en tout point semblables et ne laissent pas apparaître d'autres éléments que leurs constituants principaux, si ce n'est une raie correspondant à la $K\alpha$ du cuivre. Cependant, on ne distingue pas la $K\beta$ qui peut être noyée dans le bruit de fond relativement important, nos matériaux ayant une forte absorption.

La présence d'iode (agent de transport) dans l'échantillon CVT9 a été identifiée. On note également, à basse énergie, des pics correspondant à l'or et au fer, à l'état de traces.

Résolution : 3 cm⁻¹

PERKIN-ELMER 983

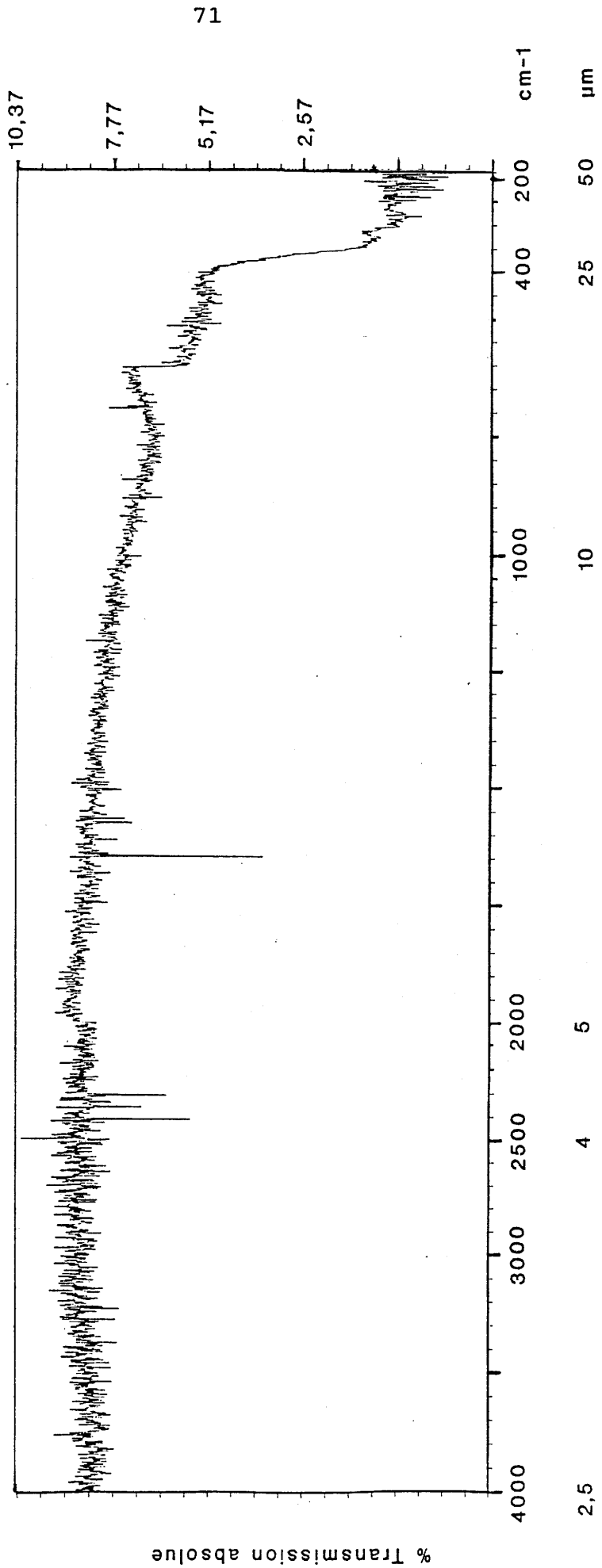


fig.43 : Spectre de transmission IR de CdIn₂Te₄ (C8)

La limite de détection (50 ppm) de la sonde PIXE, sur nos échantillons, ne permet pas de déceler d'impuretés particulières dans les cristaux obtenus par THM.

Des analyses par absorption atomique et par spectrométrie de masse à étincelle sont en cours, afin de doser quantitativement les impuretés présentes dans nos matériaux.

III – DIFFRACTION X

III-1 DIFFRACTION X SUR POWDRE

III-1.1 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Les figures 44 à 46 représentent les variations de a , c et c/a en fonction des croissances effectuées.

On remarque que les variations sont importantes, sauf pour c/a qui reste très voisin de 2, et que les valeurs de a et c sont en désaccord avec celles de la fiche ASTM de CdIn_2Te_4 ($a=6.205 \text{ \AA}$, $c=12.405 \text{ \AA}$, (4)), et se situent dans un domaine proche de celui déterminé par l'étude bibliographique (tabl.2).

Les variations en composition des cristaux obtenus par THM sont suffisamment importantes pour être reliées aux variations des paramètres de maille a et c . Les figures 47 et 48 montrent que ces paramètres augmentent avec le pourcentage atomique de cadmium, et lorsque le pourcentage atomique d'indium diminue.

Lorsque l'on substitue un atome de cadmium à un atome d'indium, on obtient donc une augmentation des paramètres de maille, ce qui est conforme avec les valeurs des rayons ioniques de ces atomes, placés en coordinence IV, déterminés par R.D.SHANNON (40) soit :

$$r_{\text{Cd}}^{2+} = 0.92 \text{ \AA}, r_{\text{In}}^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$$

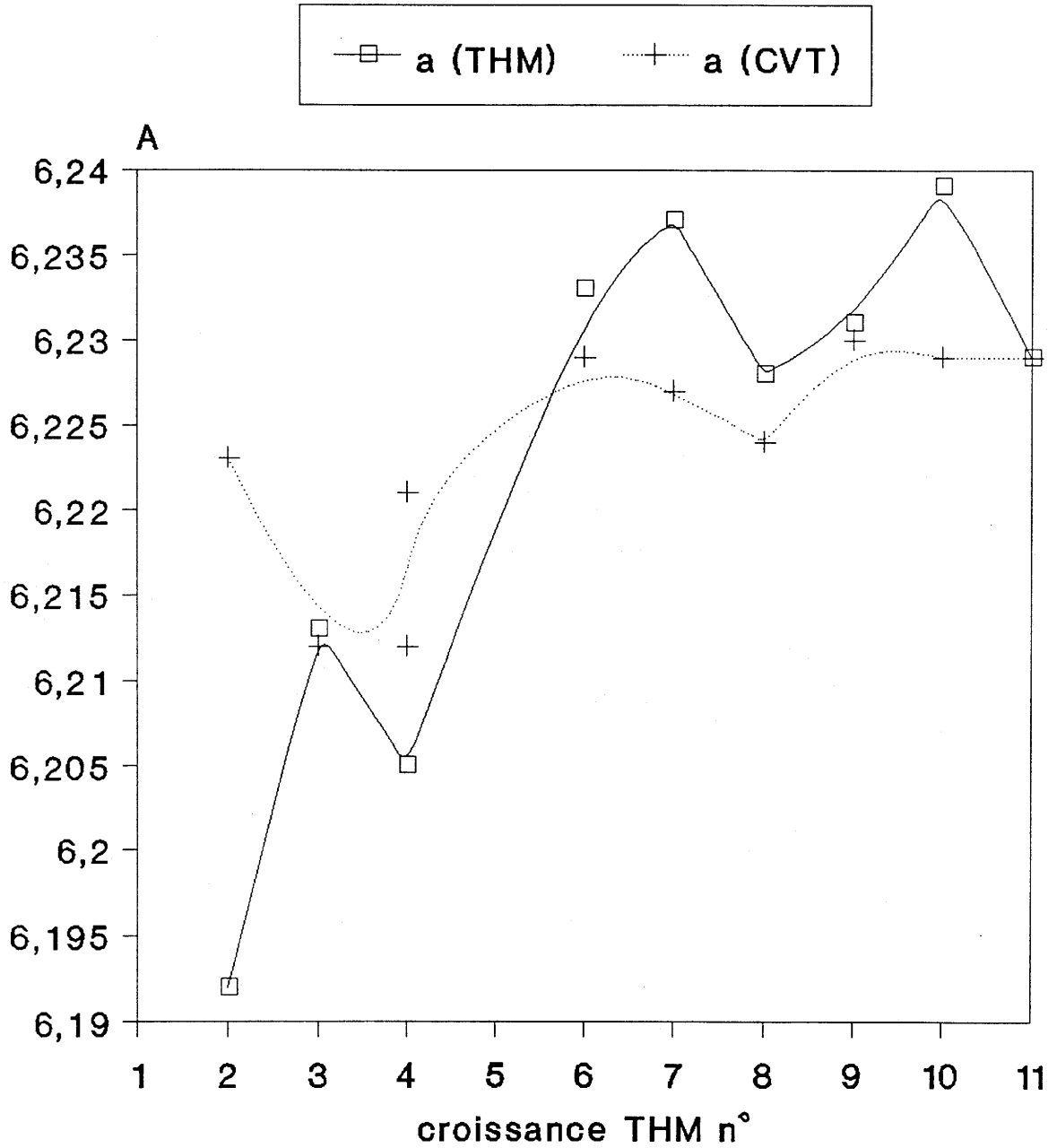


fig.44 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction des croissances THM et CVT

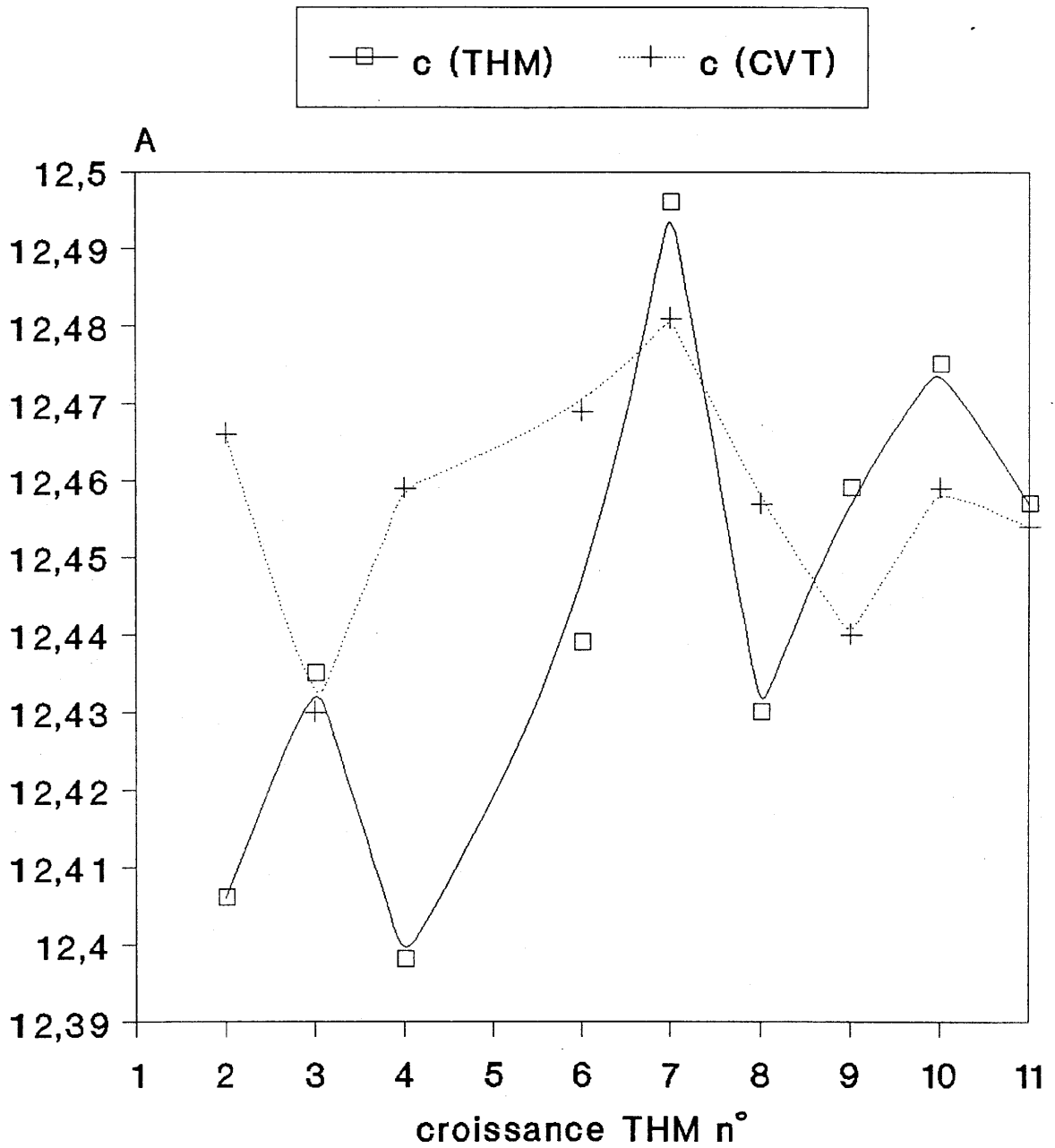


fig.45 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction des croissances THM et CVT

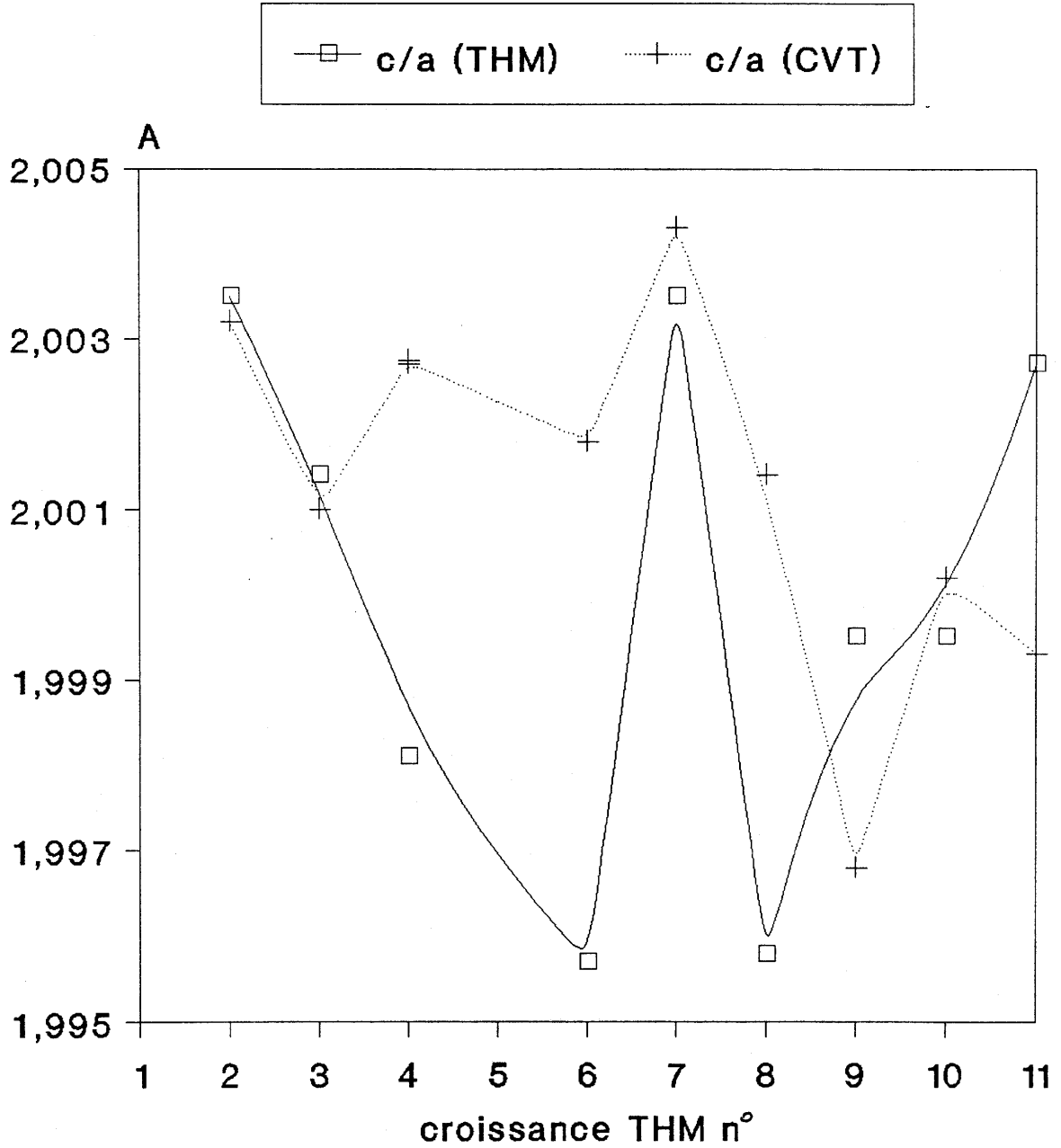


fig.46 : Variation du paramètre c/a
en fonction des croissances
THM et CVT

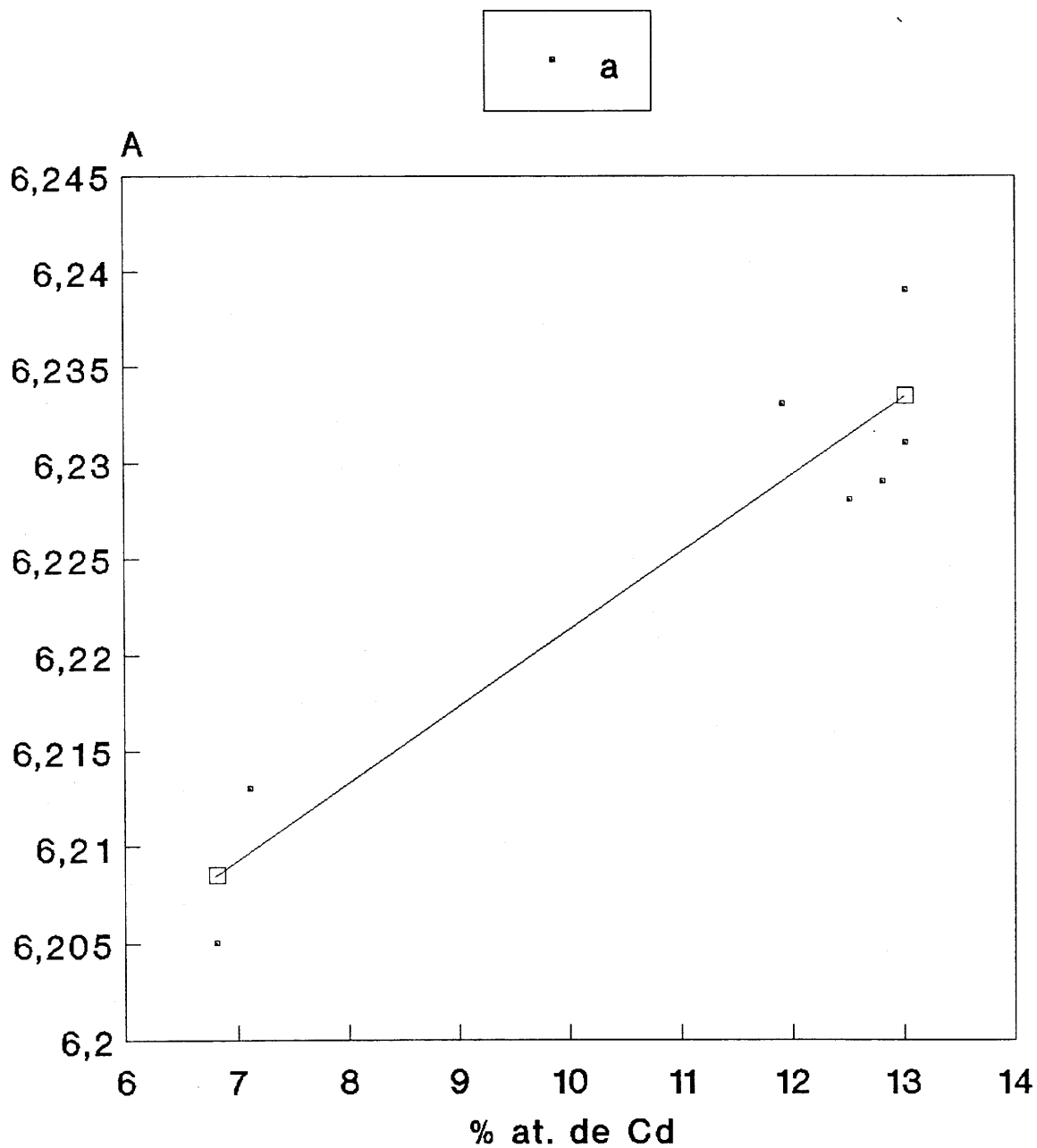


fig.47 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction du % atomique de cadmium dans les cristaux THM

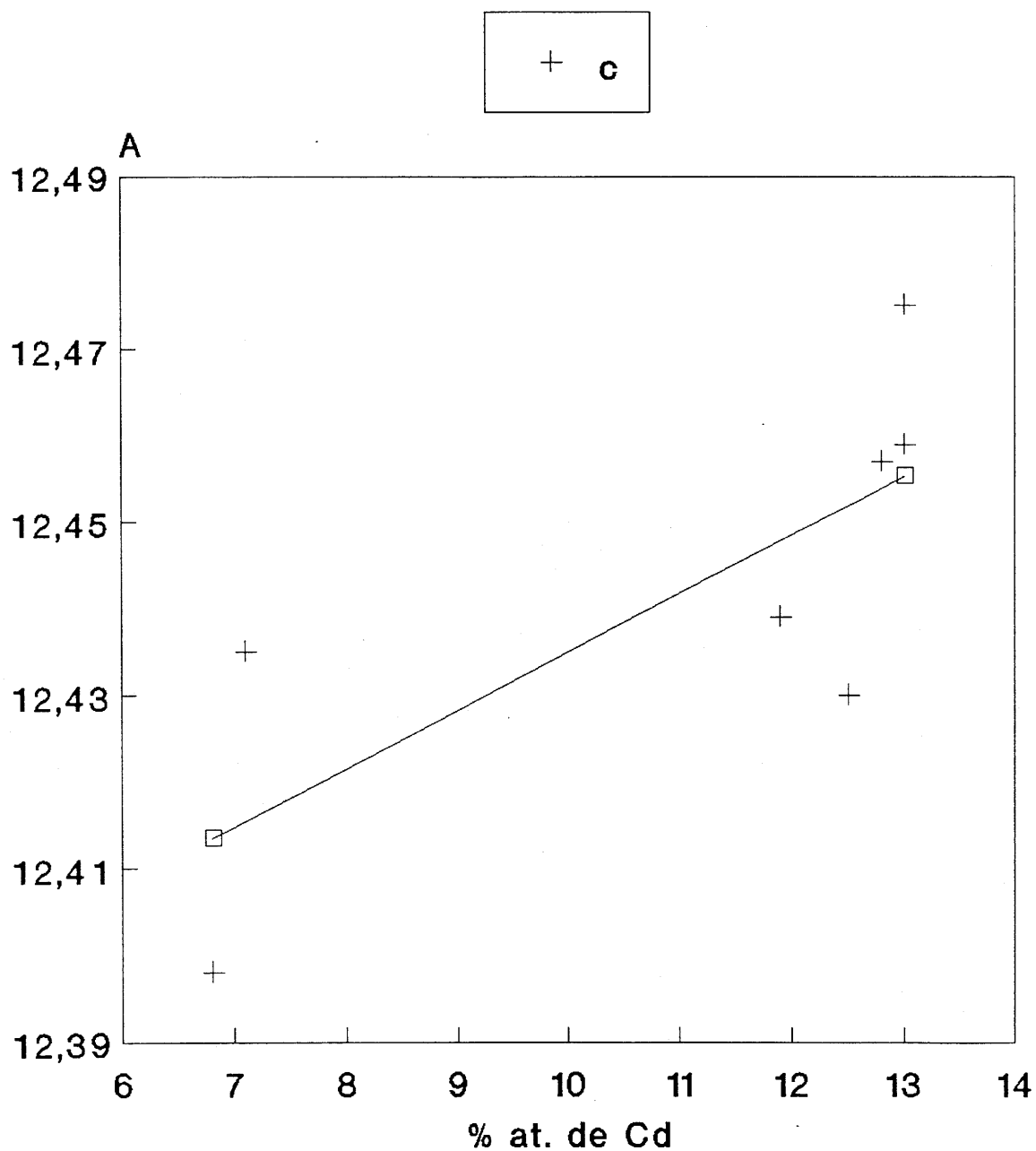


fig.48 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction du % atomique de cadmium dans les cristaux THM

III-1.2 ETUDE DU SPECTRE DE DIFFRACTION X DE CdIn_2Te_4 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Cette analyse permet d'obtenir une évolution continue du spectre de diffraction X de CdIn_2Te_4 en fonction de la température, et d'identifier, le cas échéant, un changement de structure cristalline.

Le domaine de température utilisé pour la croissance par THM étant situé entre 700 et 800°C, nous avons voulu vérifier la transition cristallographique annoncée, mais non identifiée, par LOPEZ-RIVERA (10) à 660°C.

Lorsque l'atmosphère dans le tube capillaire comporte des traces d'oxygène, CdIn_2Te_4 subit une oxydation à 660°C environ, avec extinction des raies de diffraction X caractéristiques de la phase quadratique. Le diagramme de diffraction X obtenu met en évidence le caractère irréversible de cette oxydation.

Par contre, lorsque le capillaire, scellé sous argon, est exempt d'oxygène, aucune transition cristallographique n'apparaît dans le domaine 30-700°C, pour CdIn_2Te_4 .

Cette étude nous a permis de déterminer les lois de variations en fonction de la température pour les paramètres de maille a et c, et pour la masse volumique (fig.49-51) soit:

$$a = a_{\text{amb}} + D_a(T - 300) \quad a_{\text{amb}} \text{ paramètre à l'ambiante}$$

$$D_a = 9.1 \text{ E-}05 \cdot \text{\AA K}^{-1}$$

$$T \in (300, 975\text{K})$$

$$c = c_{\text{amb}} + D_c(T - 300) \quad c_{\text{amb}} \text{ paramètre à l'ambiante}$$

$$D_c = 2.09\text{E-}04 \text{ \AA K}^{-1}$$

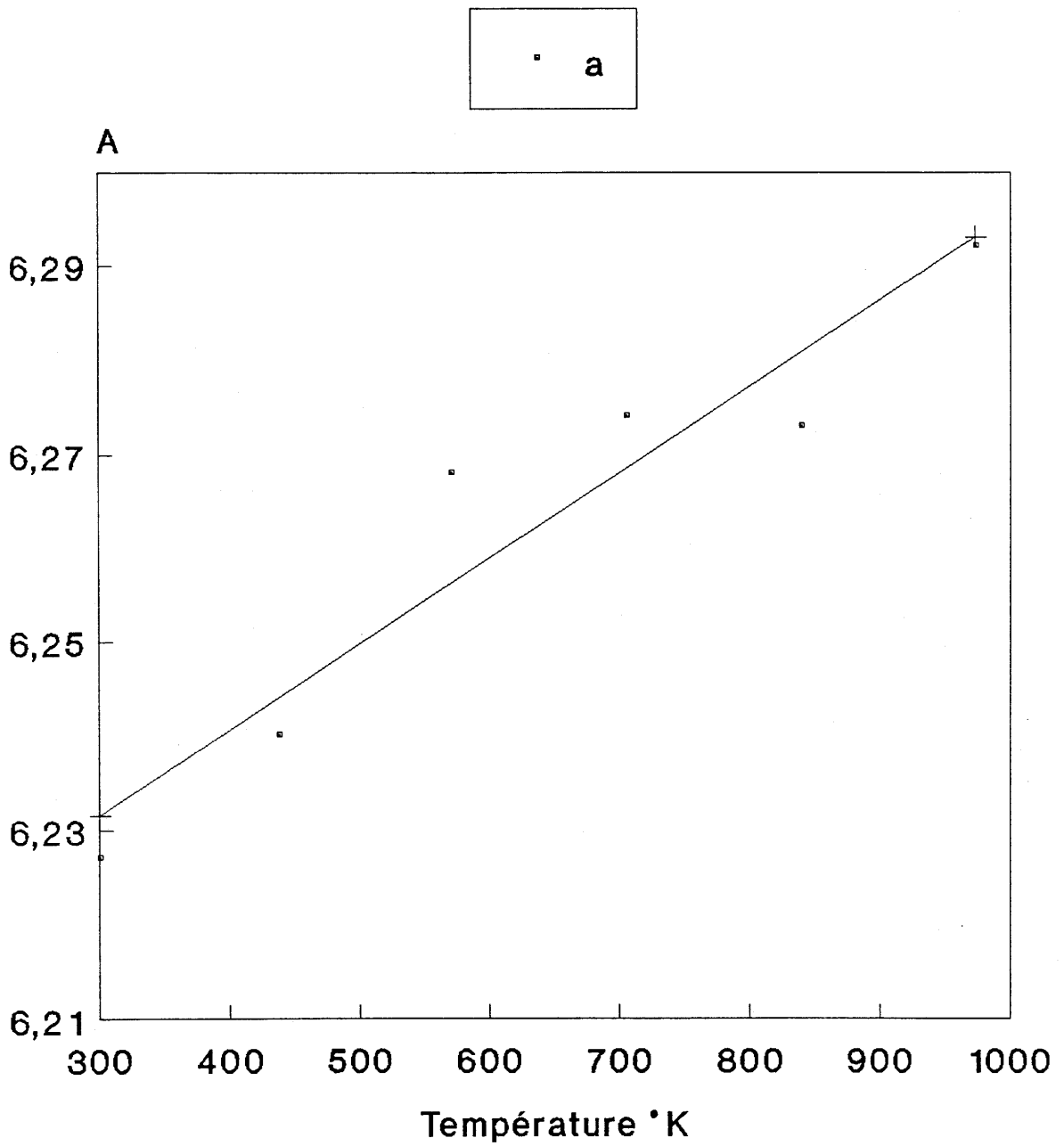


fig.49 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la température (cristal C11)

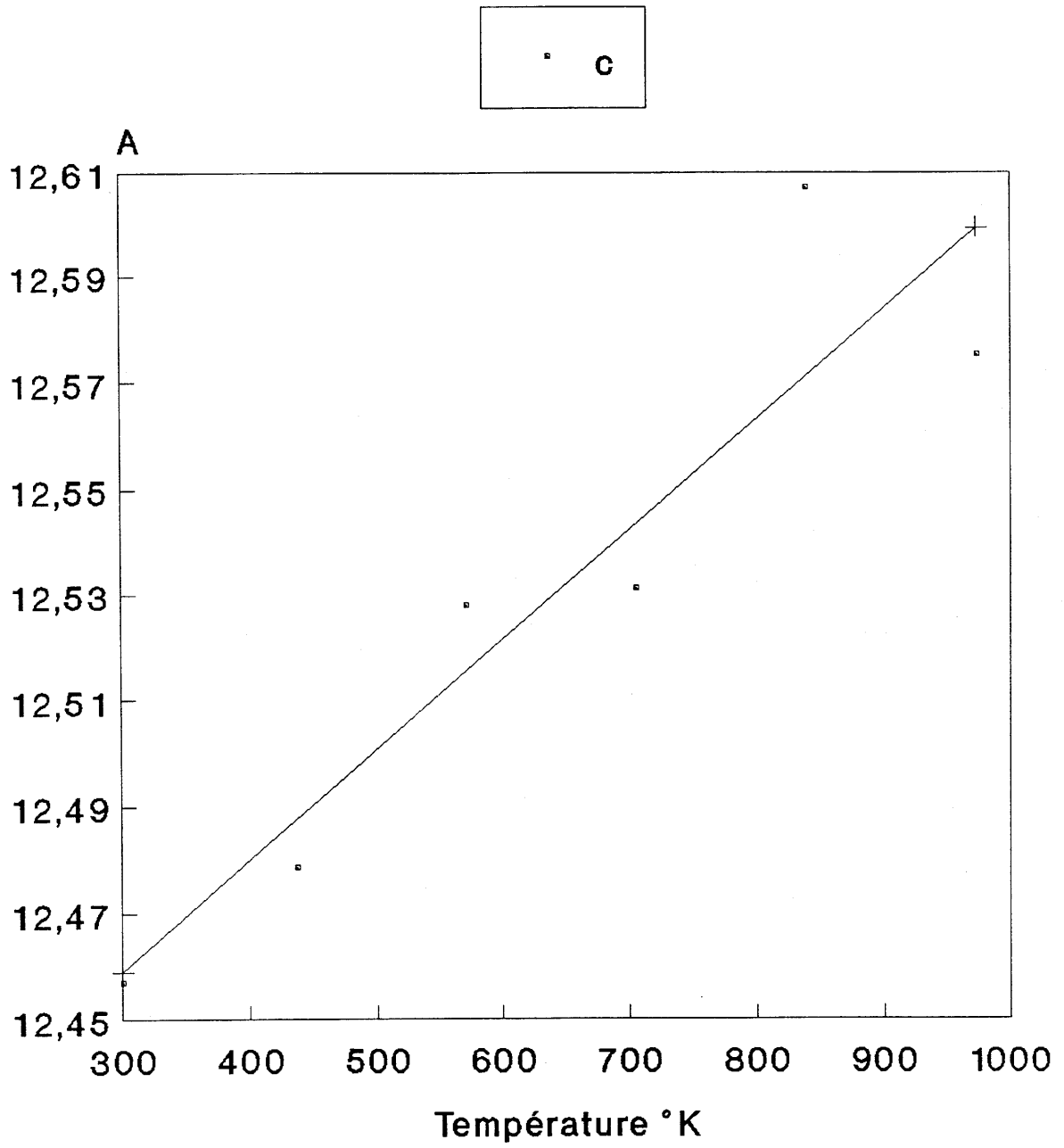


fig.50 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction de la température (cristal C11)

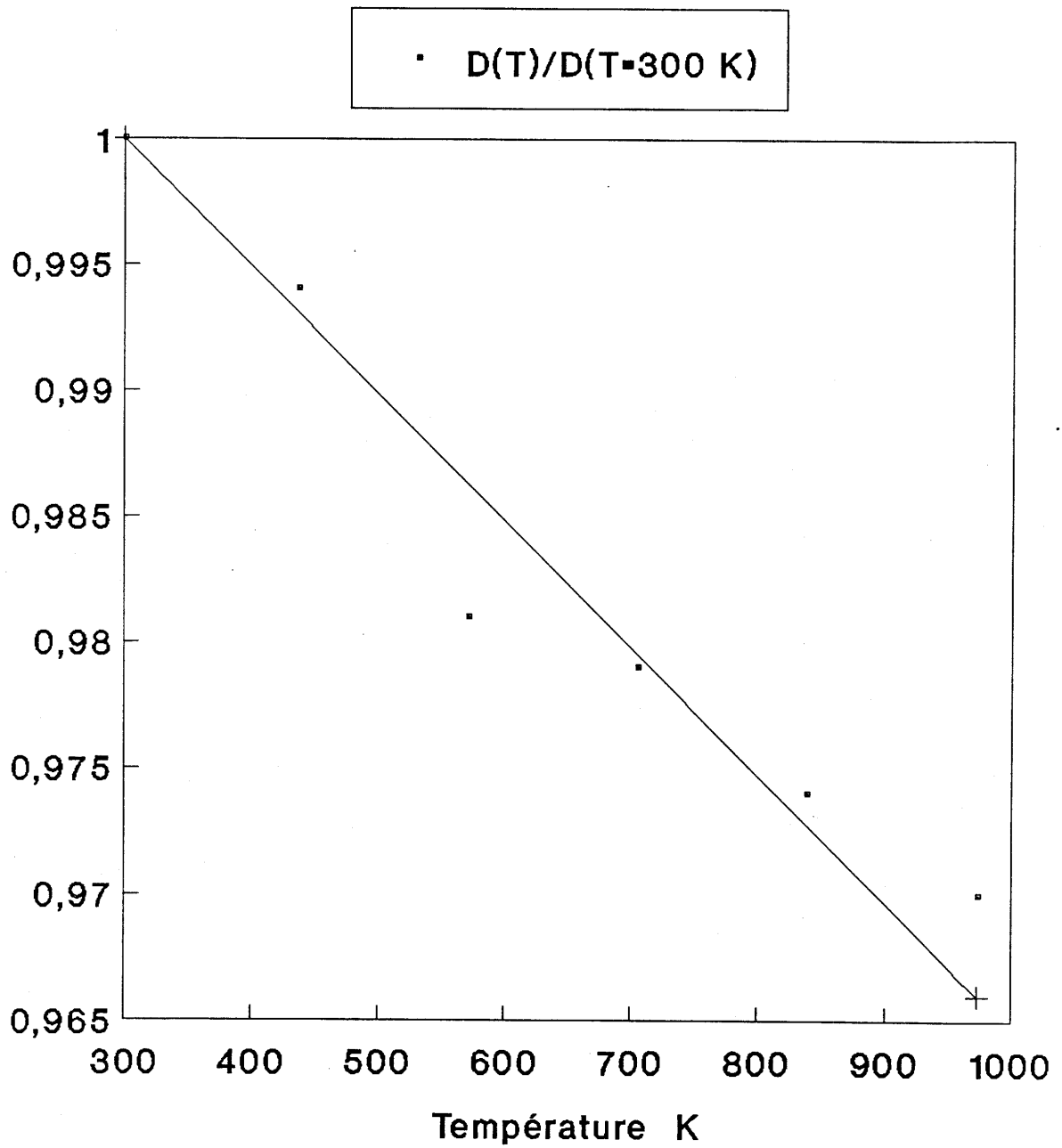


fig.51 : Variation de la masse volumique en fonction de la température (cristal C11)

$$\boxed{D/D_{\text{amb}} = 1 - D_d(T - 300)} \quad D_{\text{amb}} \text{ masse volumique à l'ambiante}$$

$$D_d = 5.07E-05$$

III-2 DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL

III-2.1 LA METHODE DE LAUE

Tout monocristal recevant un faisceau de rayons X polychromatique donne un ensemble de faisceaux diffractés possédant les éléments de symétries propres au système cristallin. L'identification de ces symétries et de ces plans réticulaires diffractant permet de corriger la position du cristal jusqu'à l'obtention de l'orientation souhaitée, ou de vérifier la bonne orientation de cristaux.

Dans la méthode de Laue, le monocristal est maintenu immobile dans un faisceau polychromatique de RX (fig.52), et seules les ondes, telles que la loi de Bragg soit vérifiée, diffractent.

Le cliché de Laue en retour du cristal C6 (fig.53) met en évidence deux axes binaires. Une simulation (fig.54) montre que nous avons alors une face (100) perpendiculaire au faisceau de rayons X.

Le dédoublement des tâches observées montre l'existence de domaines d'orientations différentes dans le cristal C6 étudié.

La configuration de la cellule du laboratoire de cristallographie et de physique cristalline ne permettant pas d'effectuer de façon simple l'orientation des cristaux, et comme l'intensité des tâches des clichés est faible, nous avons orienté les autres cristaux sur un diffractomètre en collaboration avec MM.CHANH et HAUW.

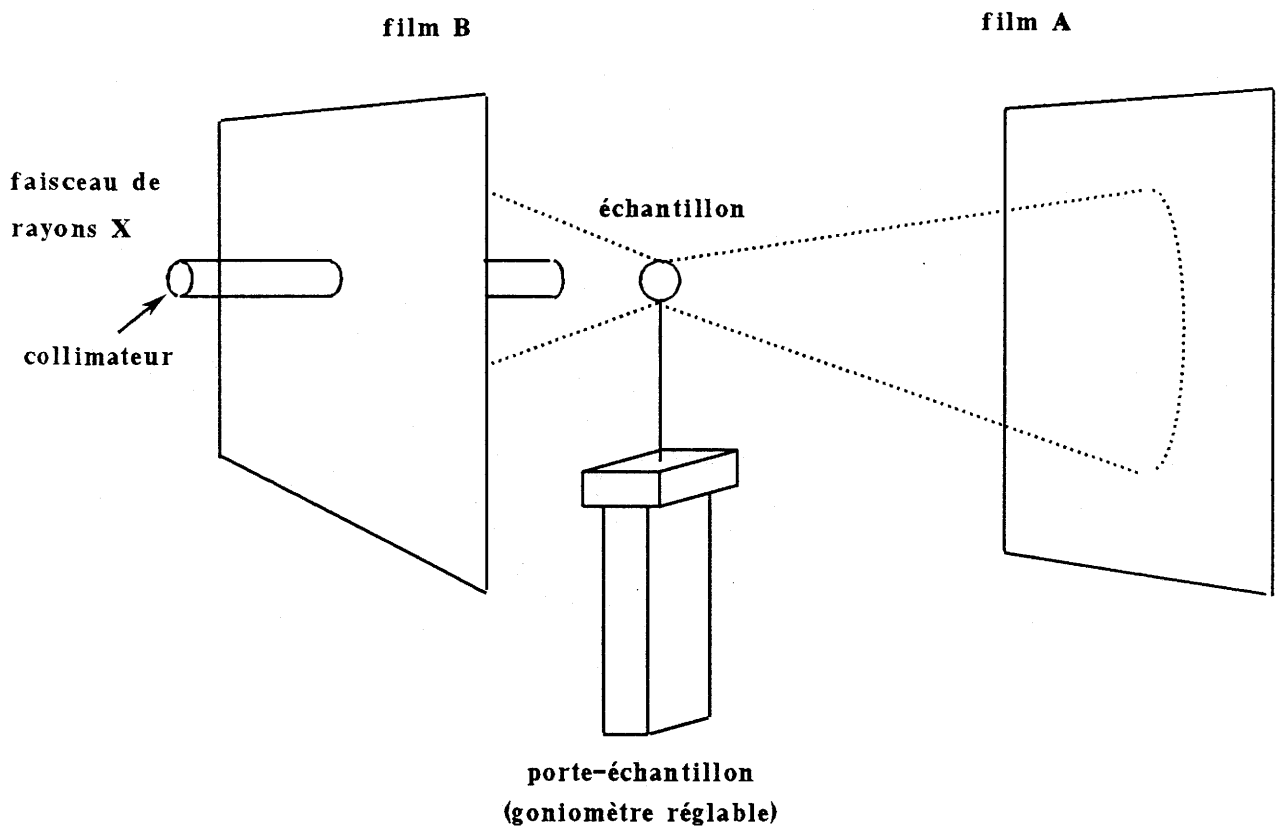


fig.52 : Chambre de Laue

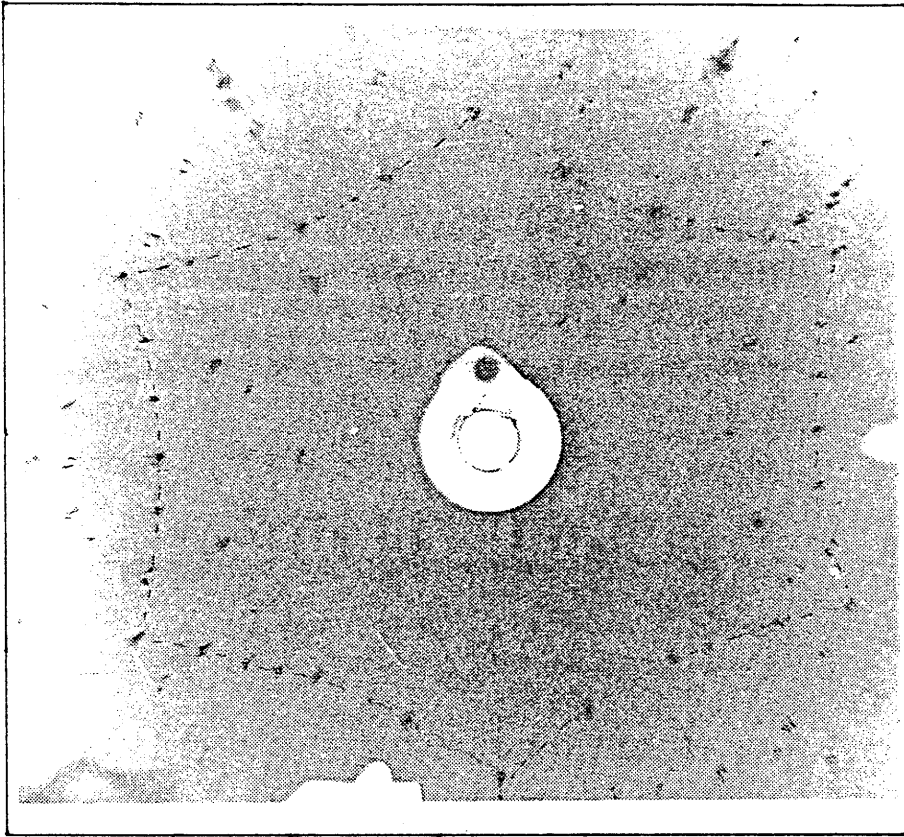


fig.53 : Cliché de Laue en retour du cristal C6

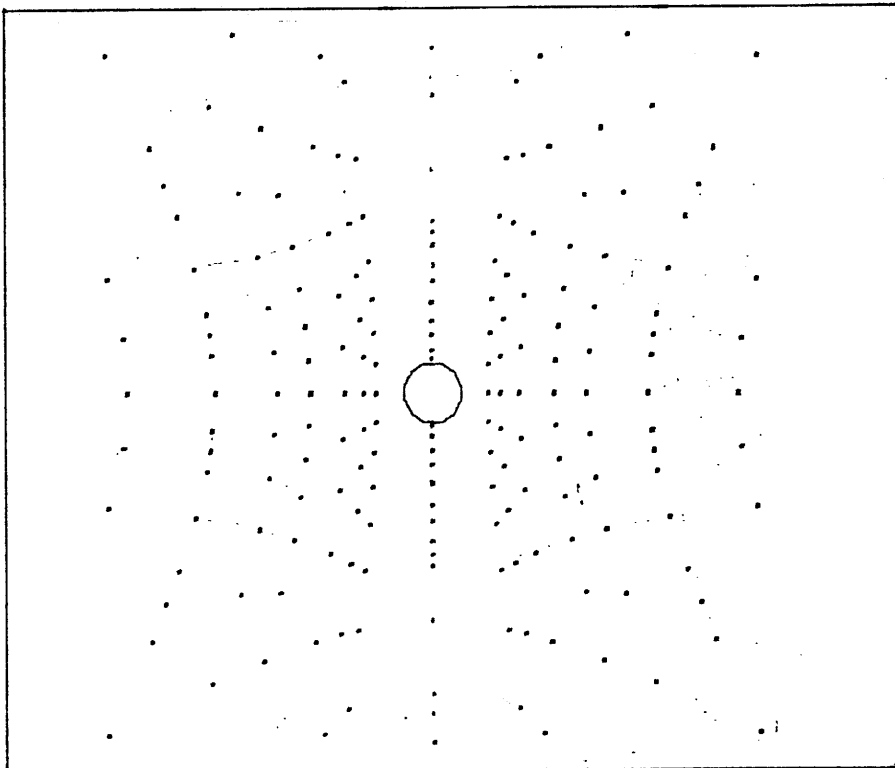


fig.54 : Simulation d'un cliché de Laue pour une face
(100) perpendiculaire au faisceau de rayons X

III-2.2 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE DE CdIn_2Te_4

Cette étude a été réalisée sur un diffractomètre CAD4 Enraf-Nomius par M.GALLOIS ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54178 \text{ \AA}$), avec les conditions de courant et de tension $I=25 \text{ mA}$ et $V=40 \text{ kV}$. Le cristal étudié a été obtenu par CVT, et il se présente sous la forme d'un tétraèdre.

III-2.2.1- Détermination de la maille cristalline.

La détermination précise des positions angulaires ($\theta, \omega, \phi, \kappa$) de 25 réflexions de Bragg ($12.4^\circ < \theta < 52.4^\circ$) permet, après affinement par la méthode des moindres carrés de ces valeurs angulaires, d'obtenir les paramètres de maille suivants:

$$a = 6.220(4) \text{ \AA} \quad b = 6.213(3) \text{ \AA} \quad c = 12.443(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89.98(4)^\circ \quad \beta = 89.98(4)^\circ \quad \gamma = 89.99(5)^\circ$$

Le volume de la maille est de 480.87 \AA^3 , et le système cristallin est quadratique ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

Pour une densité voisine de 6, cela implique 2 motifs par maille ($Z=2$), et ceci est compatible avec le groupe d'espace présumé $\bar{1}4$, sans apparition de conditions d'observations supplémentaires à $h + k + l = 2n$ (41).

Une première analyse du profil des réflexions montre une largeur des réflexions de Bragg ($\Delta\omega = 1.5^\circ$) attestant que le cristal est de grande qualité cristalline.

III-2.2.2 Détermination du groupe d'espace

Une collecte systématique des intensités a été réalisée sur le diffractomètre, pour les valeurs comprises entre 0 et 7 pour h, -7 et 7 pour k, -15 et 15 pour l.

Au total, 2150 réflexions ont été mesurées, soit un θ_{max} de 75° qui atteste de la bonne

qualité du cristal (photo 7).

La mesure systématique, toutes les trois heures, d'intensités références ne montre aucune détérioration notable du cristal sous le rayonnement X, puisque la décroissance d'intensité observée est inférieure à 2% durant l'irradiation.

L'examen des intensités collectées met clairement en évidence la condition d'observation suivante:

$$l = 2n \text{ si } h + k = 2n$$

Cette condition est distincte de la condition $h + k + l = 2n$, caractéristique du groupe $I\bar{4}$, puisqu'elle autorise des intensités non nulles pour des réflexions telles que $h + k = 2n + 1$ et $l = 2n$.

La condition ($l = 2n$ si $h + k = 2n$) est donc incompatible avec le groupe d'espace $I\bar{4}$, et elle ne correspond pas, en outre, à aucun autre groupe d'espace soit quadratique, soit de plus haute symétrie.

Une étude similaire menée sur un second cristal, obtenu par CVT, conduit aux mêmes observations, avec des conditions d'observations $I_{hkl} \neq 0$ identiques, et pour des paramètres de maille très voisins :

$$a = 6.222(5) \text{ \AA} \quad b = 6.215(4) \text{ \AA} \quad c = 12.437(6) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.03(4)^\circ \quad \beta = 90.00(5)^\circ \quad \gamma = 90.04(5)^\circ$$

III-2.2.3 Discussion

L'une des hypothèses pouvant être émises pour expliquer l'observation des réflexions supplémentaires, par rapport à une condition du type $h + k + l = 2n$, est l'existence d'une macle.

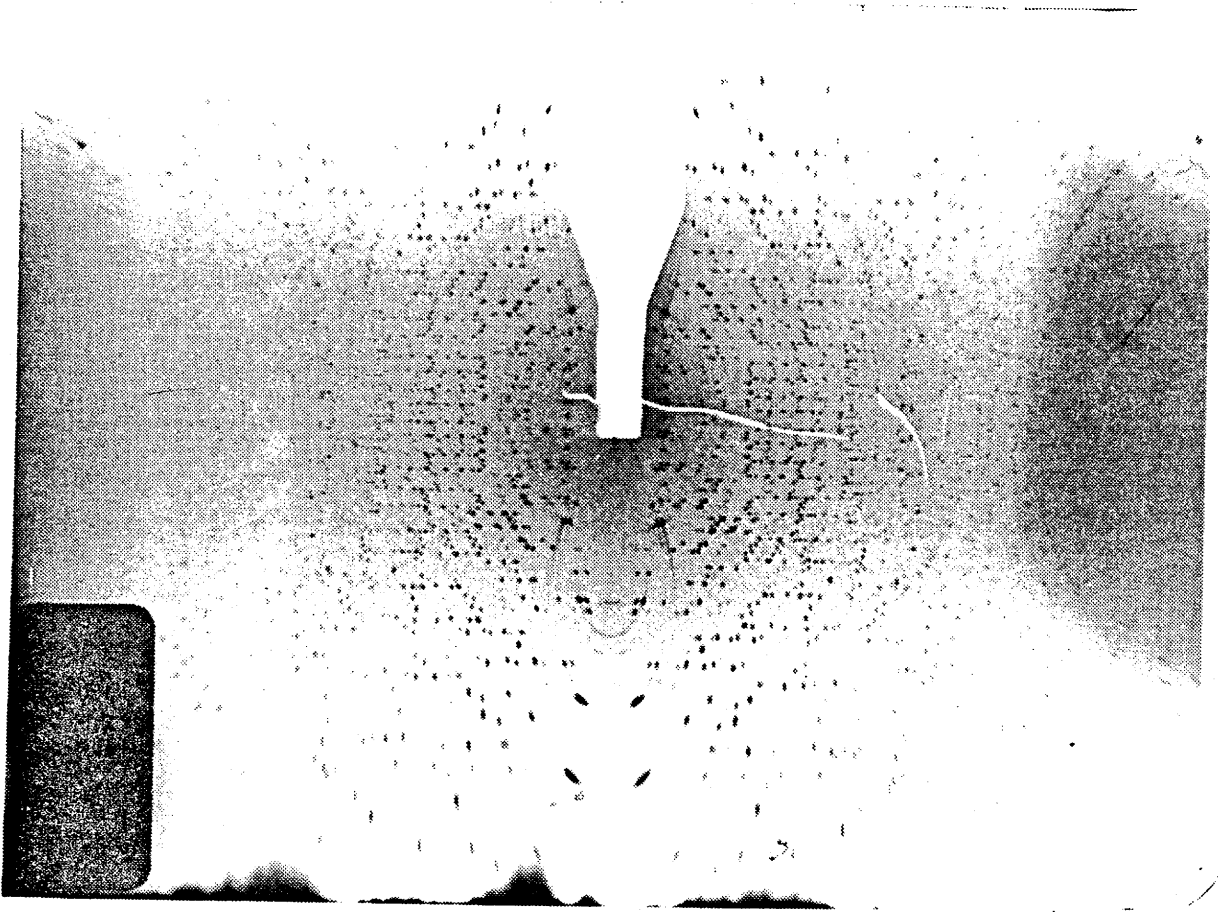


Photo.7 : Cliché de diffraction X d'un cristal
obtenu par CVT

Dans ce cas, la somme des contributions de chaque domaine doit vérifier $l = 2n$ si $h + k = 2n$. Nous n'avons pas pu déterminer de configuration géométrique simple permettant de vérifier nos observations.

La seconde hypothèse se base sur le fait que, d'une façon générale, les intensités les plus fortes sont observées lorsque $l = 2n$, quelle que soit la parité de $h + k$.

Considérons la maille $6.22;6.22;12.44 \text{ \AA}$ comme la juxtaposition, selon l'axe c , de deux demi-mailles de paramètres $6.22;6.22;6.22 \text{ \AA}$.

Si les deux demi-mailles sont identiques, avec les atomes dans les mêmes positions dans chaque demi-maille, cela implique que l'ensemble des réflexions $l = 2n + 1$ doivent être nulles, ce qui n'est pas le cas.

Par conséquent, l'observation d'intensités non nulles sur les plans impairs ($l = 2n + 1$ si $h + k = 2n + 1$), conduit à une condition $h + k + l = 2n$ sur ces plans.

Il y a donc une différence dans la disposition de certains atomes entre les deux demi-mailles, correspondant à une répartition centrée.

Dans cette hypothèse, c'est uniquement la contribution de ces derniers atomes qui, dans l'expression du facteur de structure F_0 , conduit à une intensité non nulle. Ceci expliquerait que les intensités des réflexions d'indice $l = 2n + 1$ soient plus faibles, puisque pour ces réflexions n'interviendraient que les atomes n°1 à 8 (fig.55), dont la disposition diffère d'une demi-maille à l'autre, la contribution des autres atomes s'annulant dans l'expression du facteur de structure F_{hkl} avec :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{au noeud } hkl)$$

avec n le nombre d'atomes de la maille

f_j le facteur de diffusion du jème atome de position

$x_j y_j z_j$ sa position dans la maille et $I(hkl) \propto F_{hkl}^2$.

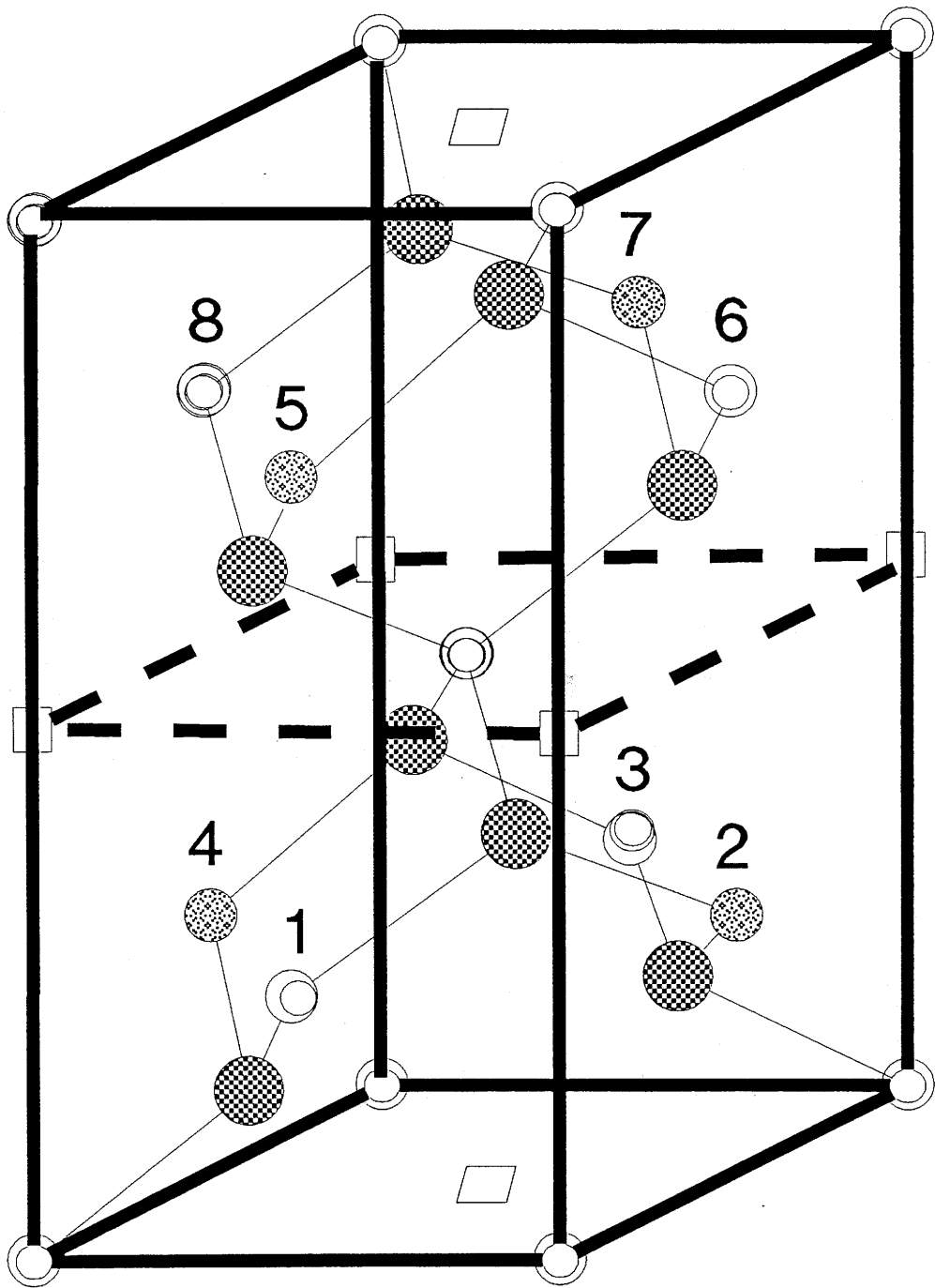
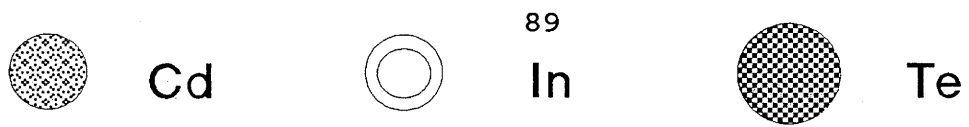


fig.55 : Maille cristalline de CdIn₂Te₄

Cette étude est en cours et permettra de valider l'une ou l'autre des hypothèses, mais elle a mis en évidence des paramètres de maille pour CdIn_2Te_4 différents de ceux donnés par la fiche ASTM soit :

$$a = 6.221(5) \text{ \AA}, b = 6.214(3) \text{ \AA}, c = 12.440(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

IV – MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE

L'analyse par spectrométrie X nous fournit les pourcentages atomiques des éléments Cd, In, Te. A partir de la connaissance des paramètres a et c, et de la masse volumique (g/cm^3), il est alors possible de déterminer la composition globale du matériau (tabl. 8).

Les cristaux obtenus par THM montrent une masse volumique sensiblement inférieure à celle théorique calculée à partir des paramètres déterminés au III.2.2.1 (5,88), parce qu'ils sont toujours déficitaires en tellure et en cadmium par rapport à la stoechiométrie CdIn_2Te_4 , avec une substitution partielle du cadmium par l'indium.

Mêmes remarques pour les cristaux obtenus par CVT, avec des masses volumiques comprises entre 5.66 et 5.72 g/cm^3 , et des compositions proches de $\text{Cd}_{0.8}\text{In}_{2.1}\text{Te}_{3.9}$.

THM n°	densité g/cm ³	crystal obtenu
C2	6,023	Cd _{0.68} In _{2.28} Te _{4.1}
C3	5.739	Cd _{0.48} In _{2.43} Te _{3.88}
C4	5.719	Cd _{0.46} In _{2.38} Te _{3.9}
C6	5.655	Cd _{0.80} In _{2.10} Te _{3.86}
C8	5.671	Cd _{0.85} In _{2.2} Te _{3.72}
C9	5.446	Cd _{0.84} In _{2.07} Te _{3.59}
C10	5.701	Cd _{0.89} In _{2.07} Te _{3.88}
C11	5.653	Cd _{0.86} In _{2.1} Te _{3.78}

tabl.8 : Compositions chimiques des cristaux obtenus par THM

V – MESURE DE MICRODURETE VICKERS

V-1 PRINCIPE DE LA MESURE

Ce test permet une mesure de dureté par empreinte. Il produit une déformation permanente sur la surface du matériau, au moyen d'un pénétrateur portant un diamant, et détermine la dureté par la charge utilisée ainsi que la dimension de la déformation produite. La charge que nous avons appliquée a été de 200 g. Le pénétrateur est un diamant en forme de pyramide droite ayant un angle de 136° entre les faces opposées au sommet. La dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte.

$$HF = 1.854 F/D^2$$

avec HF = dureté Vickers

F = charge de test (kg)

D = longueur de la diagonale

V-2 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Les cristaux obtenus par THM ont une dureté Vickers de $202 \pm 4 \%$ suivant les échantillons, la variation de la mesure sur un même cristal étant de l'ordre de 10 %, soit une dureté 4 fois plus importante que celle d'un cristal de CdTe.

Les cristaux obtenus par CVT ont une dureté Vickers de $200 \pm 3.5\%$ suivant les échantillons, et présentent dans l'ensemble une meilleure homogénéité que ceux obtenus par THM.

VI - CONCLUSION

L'étude de la composition des cristaux obtenus a montré qu'ils présentaient un déficit en tellure et en cadmium, celui-ci étant en partie comblé par un excès d'indium. D'autre part, les matériaux obtenus présentent, en plus ou moins grande quantité suivant les croissances, des inclusions riches en tellure, et des microdomaines de composition et de structure proches de ceux de CdTe.

Les compositions des cristaux mettent en évidence un large domaine d'existence pour la phase quadratique (β), conformément au diagramme de phase représenté figure 4, pour laquelle il n'y a pas de transition cristallographique.

Enfin l'étude par diffraction X a montré l'existence de macles dans certains cristaux obtenus par THM ou CVT, avec des paramètres de maille a et c sensiblement supérieurs à ceux donnés par la fiche ASTM, lorsque l'on se rapproche de la stoechiométrie CdIn_2Te_4 .

CHAPITRE IV

**ETUDE DES MODES DE VIBRATION
PRINCIPAUX PAR SPECTROSCOPIES
INFRAROUGE ET RAMAN**

CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

I - REFLECTIVITE

I-1 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Le principe de la réflectivité IR est présenté en annexe IV.1. CdIn_2Te_4 appartient à la famille des composés $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ cristallisant dans la structure S_4^2 (6). Jusqu'à présent, l'attention s'est essentiellement portée sur les composés tels que : CdGa_2X_4 (X= S, Se, Te) (42-44), HgGa_2X_4 (X = S, Se) (44), HgIn_2X_4 (X = Se, Te) (42,45,46) , et ZnIn_2Te_4 (X = Se, Te) (28,44).

Tous ces composés ont la structure S_4^2 et, d'une manière générale, l'observation des propriétés des deux binaires qui les composent permet de les étudier, comme c'est le cas, par exemple, pour CdIn_2S_4 avec CdS et In_2S_3 (47).

L'étude de Nikolic (28), réalisée sur des polycristaux de CdIn_2Te_4 , a permis de déterminer dans le domaine $40\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, quatre des dix fréquences de vibrations principales prévues par la théorie pour CdIn_2Te_4 (cf.Chap.IV.1.4).

Les échantillons ($5*5*1\text{ mm}^3$), orientés cristallographiquement, taillés dans les lingots de croissance, ont été polis mécaniquement et chimiquement avec une solution brome-méthanol.

La réflectivité de l'échantillon, fixé dans la cellule du cryostat à température variable, est mesurée sous incidence proche de la normale, en comparaison avec un échantillon de cuivre poli.

Différents spectres ont été obtenus, dans le domaine $20\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, par variation de la polarisation de la lumière incidente par rapport aux axes cristallographiques ($E//z$, $E\perp z$). La précision en fréquence est de l'ordre de 1 cm^{-1} .

I-2 REFLECTIVITE DE In_2Te_3 ET DE $\text{CdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$

De façon à mieux cerner les propriétés de CdIn_2Te_4 , nous avons étudié les réflectivités des composés cubiques In_2Te_3 et $\text{CdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$.

Le spectre de In_2Te_3 (fig.56) présente quatre modes transverses optiques (TO) bien différenciés, et son affinement mathématique permet d'obtenir quatre modes à 146, 159, 182 et 191 cm^{-1} .

La phase cubique $\text{CdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$ a été obtenue au cours d'une cristallogénèse, pour une concentration de la zone solvant inférieure à 63 %mol In_2Te_3 . Le spectre de réflectivité obtenu (fig.57) présente quatre modes TO moins bien différenciés que précédemment, cependant, un bon affinement du spectre a pu être réalisé (fig.57) à partir des modes TO de In_2Te_3 , et donne quatre modes à 134, 150, 165 et 180 cm^{-1} .

I-3 REFLECTIVITE DE CdIn_2Te_4

Pour les monocristaux de CdIn_2Te_4 étudiés, le meilleur affinement a été obtenu à partir des quatre oscillateurs mis en évidence pour $\text{CdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$, et d'un mode supplémentaire à 75 cm^{-1} (fig.58, tabl.9).

Par rapport à l'étude réalisée par Nikolic (28) (fig.59), l'affinement mathématique de la courbe expérimentale est de meilleure qualité, grâce à l'insertion du cinquième mode à 178 cm^{-1} . Le cristal C2 a permis de démontrer l'existence réelle, et non pas seulement paramétrique, de ce mode (fig.60).

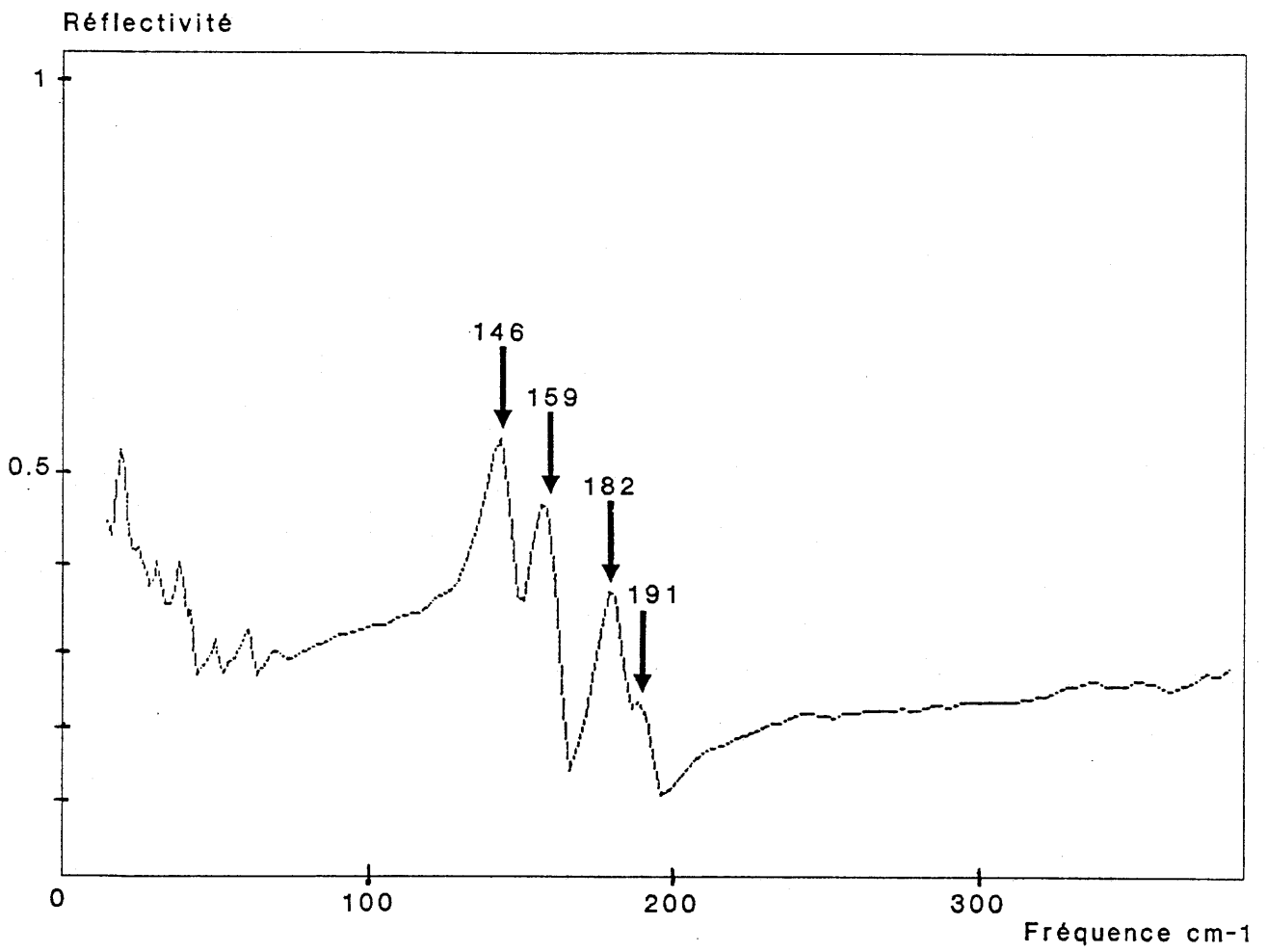


fig.56 : Spectre de réflectivité de In₂Te₃

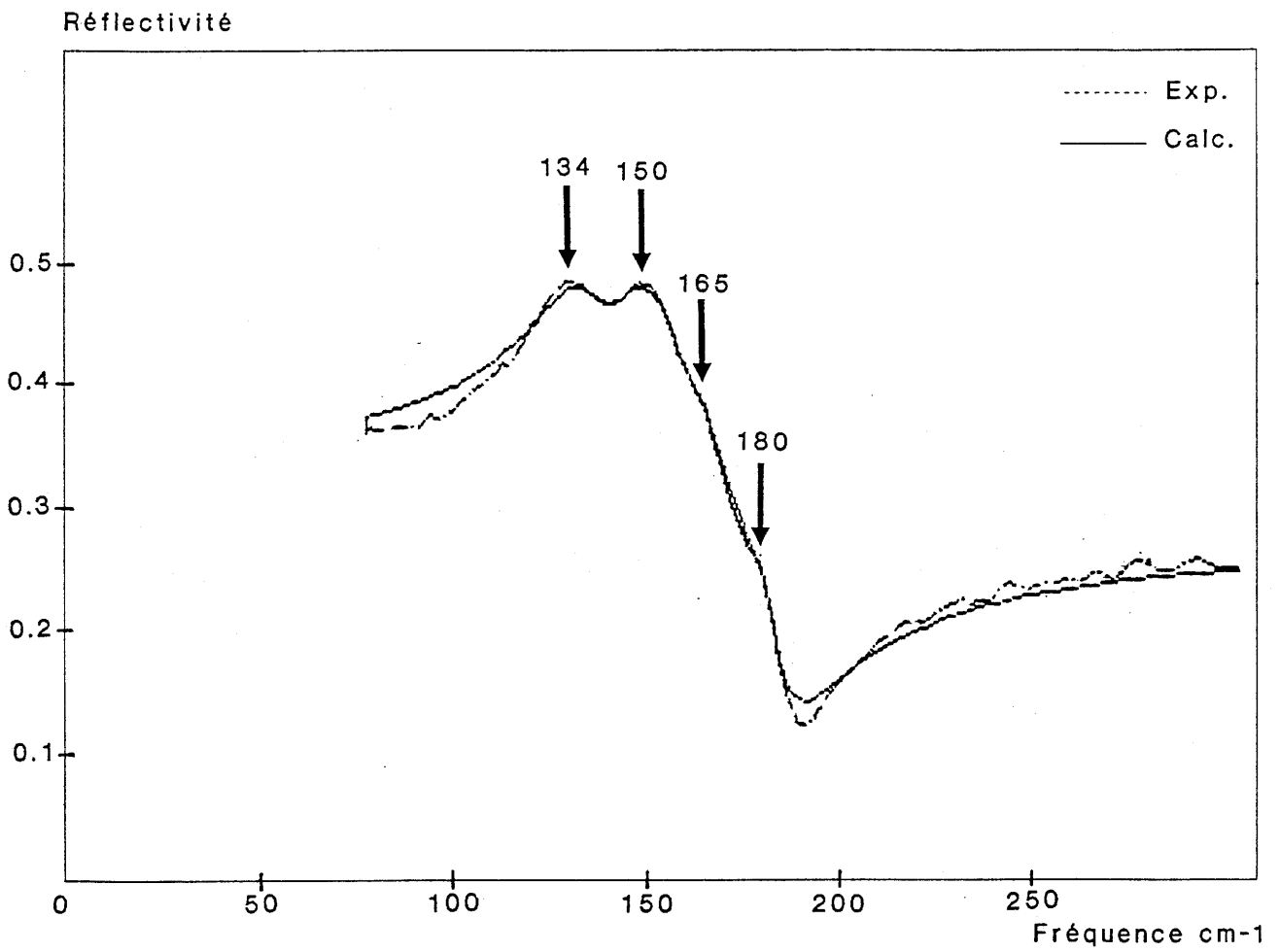
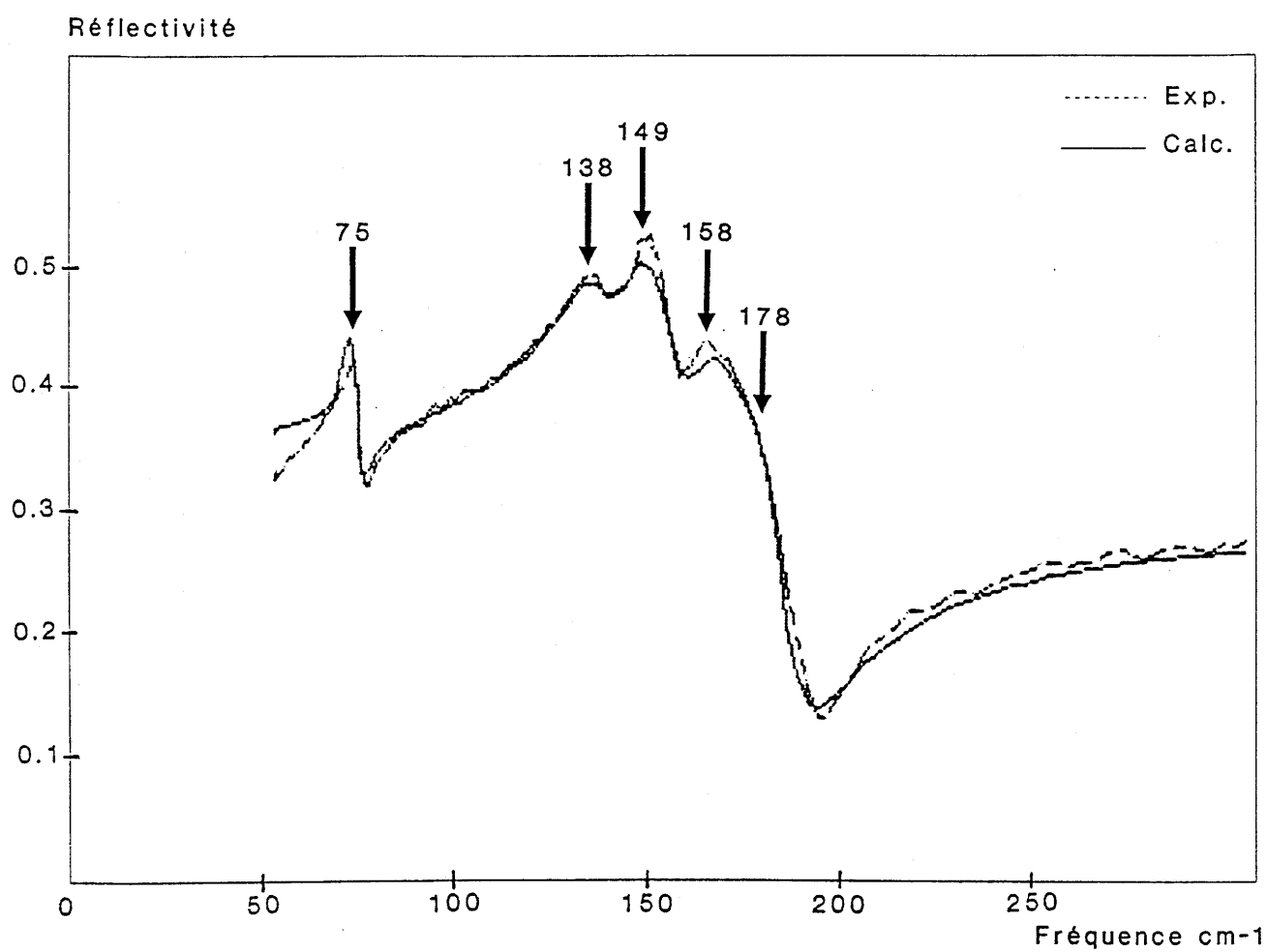


fig.57 : Spectre de réflectivité de CdTe(0.83)-In₂Te₃(0.17)

fig.58 : Spectre de réflectivité de CdIn₂Te₄

C8	I	II	III	IV	V
ω_{TO} cm ⁻¹	75	138	149	158	178
γ_{TO} cm ⁻¹		8	9.5	22	22
ω_{LO} cm ⁻¹		139	155	160	191
γ_{LO} cm ⁻¹		7.2	11.8	23	14.5
ϵ_{∞}	12.4				

ω_{TO} Fréquence de vibration TO

γ_{TO} Amortissement du mode LO

ω_{LO} Fréquence de vibration LO

γ_{LO} Amortissement du mode LO

ϵ_{∞} Constante diélectrique pour une fréquence infinie

tabl.9 : Paramètres des modes de vibration de CdIn₂Te₄

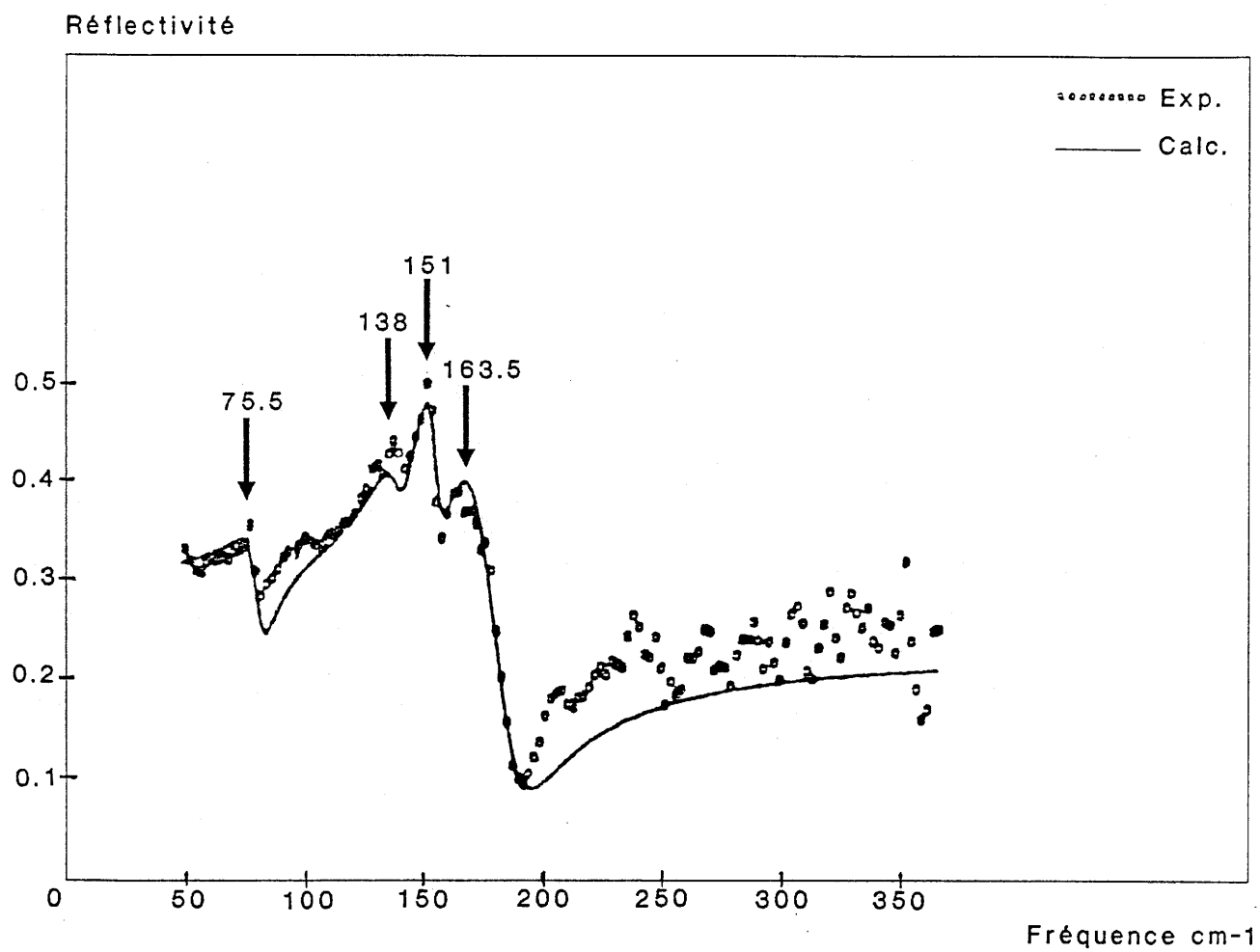


fig.59 : Spectre de réflectivité de CdIn_2Te_4 .
Etude de Nikolic [28]

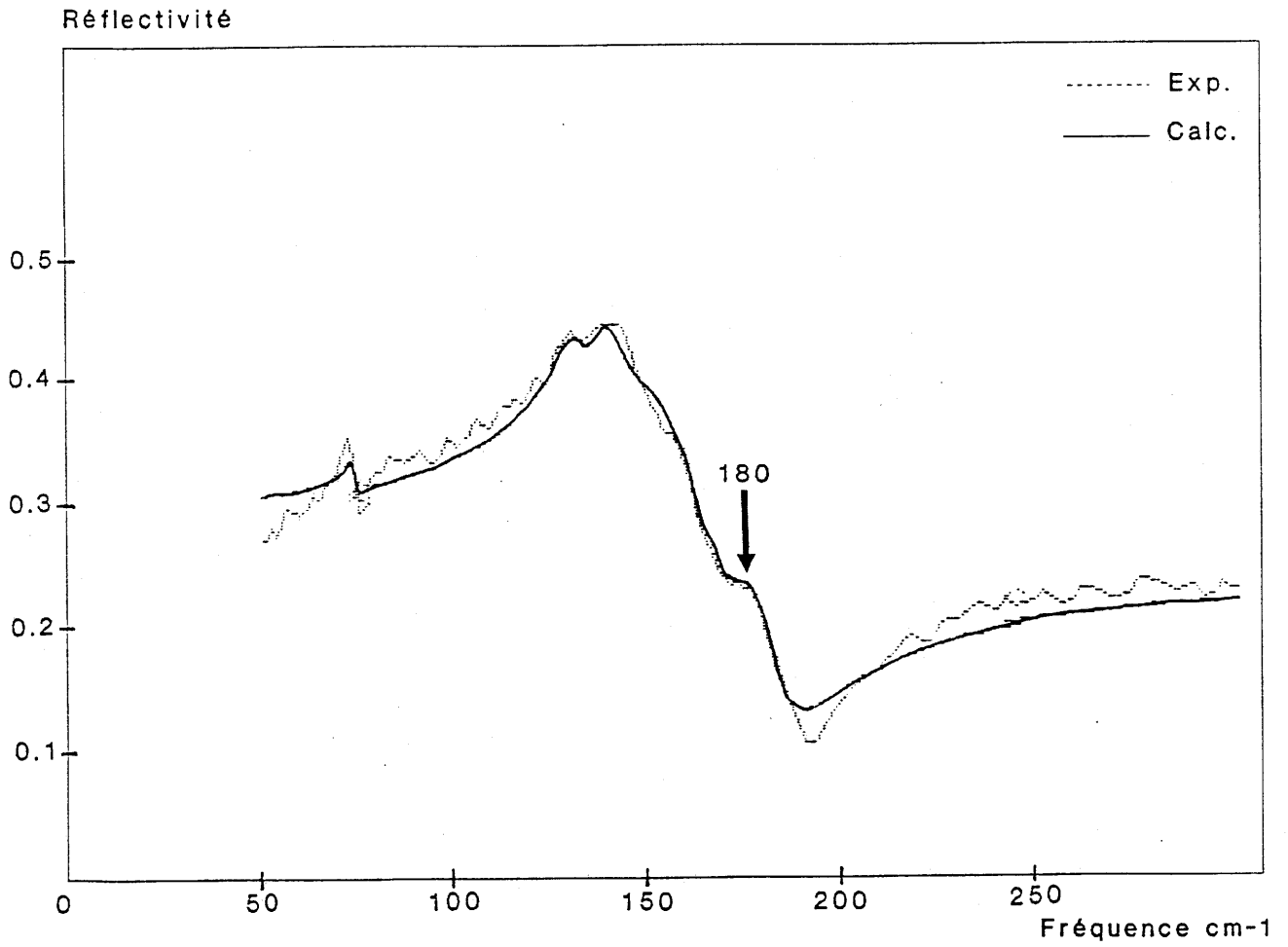


fig.60: Spectre de réflectivité du cristal C2

CdIn_2Te_4 , du groupe $\bar{14}$, possède des modes de vibration différents suivant si la polarisation du champ incident est parallèle ou perpendiculaire à z (cf. Chap. IV.1.4.). Nous n'avons pas observé cet effet de polarisation sur tous nos cristaux, inhibé par l'existence de domaines et de macles.

Cependant, les échantillons C2 et C8 montrent l'existence de deux familles de modes de vibration pour lesquels l'intensité de la réflectivité varie simultanément (fig. 61, 62):

I. 75, 149, 178 cm^{-1} .

II. 138, 158 cm^{-1} .

Les maximums de la variation de $\text{Im}(1/\epsilon)$, en fonction de la fréquence, permettent d'accéder aux fréquences longitudinales optiques (LO) des matériaux (fig. 63, 64).

L'éclatement entre les fréquences TO et LO fournit une indication sur la nature des liaisons chimiques dans le matériau. Ainsi, l'éclatement TO/LO de 30 cm^{-1} pour CdTe (48) montre l'existence d'une charge effective élevée pour la liaison Cd-Te, et donc une ionicité de la liaison.

De la même manière, les éclatements TO/LO obtenus pour CdIn_2Te_4 et In_2Te_3 montrent (tabl. 10) que l'ionicité des liaisons interatomiques dans CdIn_2Te_4 se situe entre celles de CdTe et de In_2Te_3 .

A partir du coefficient de réflexion sous incidence normale et de la fonction diélectrique (annexe IV.1), on peut obtenir les variations, en fonction de la fréquence, des constantes optiques n et k ($\bar{n} = n + ik$) (fig. 65, 66), qui représentent l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de CdIn_2Te_4 .

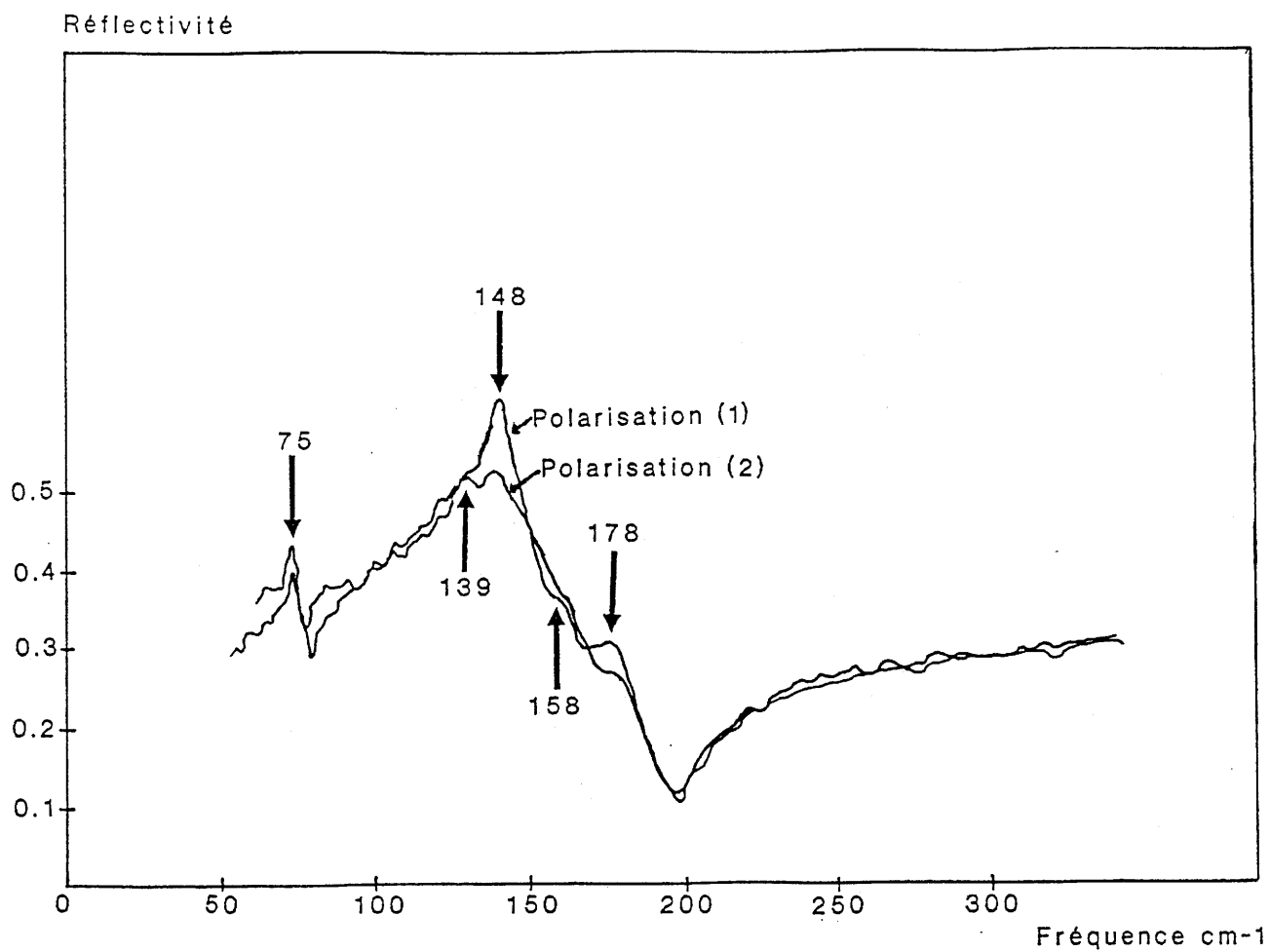


fig.61 : Effet de la variation de la polarisation
sur le spectre de réflectivité de CdIn₂Te₄ (C2)

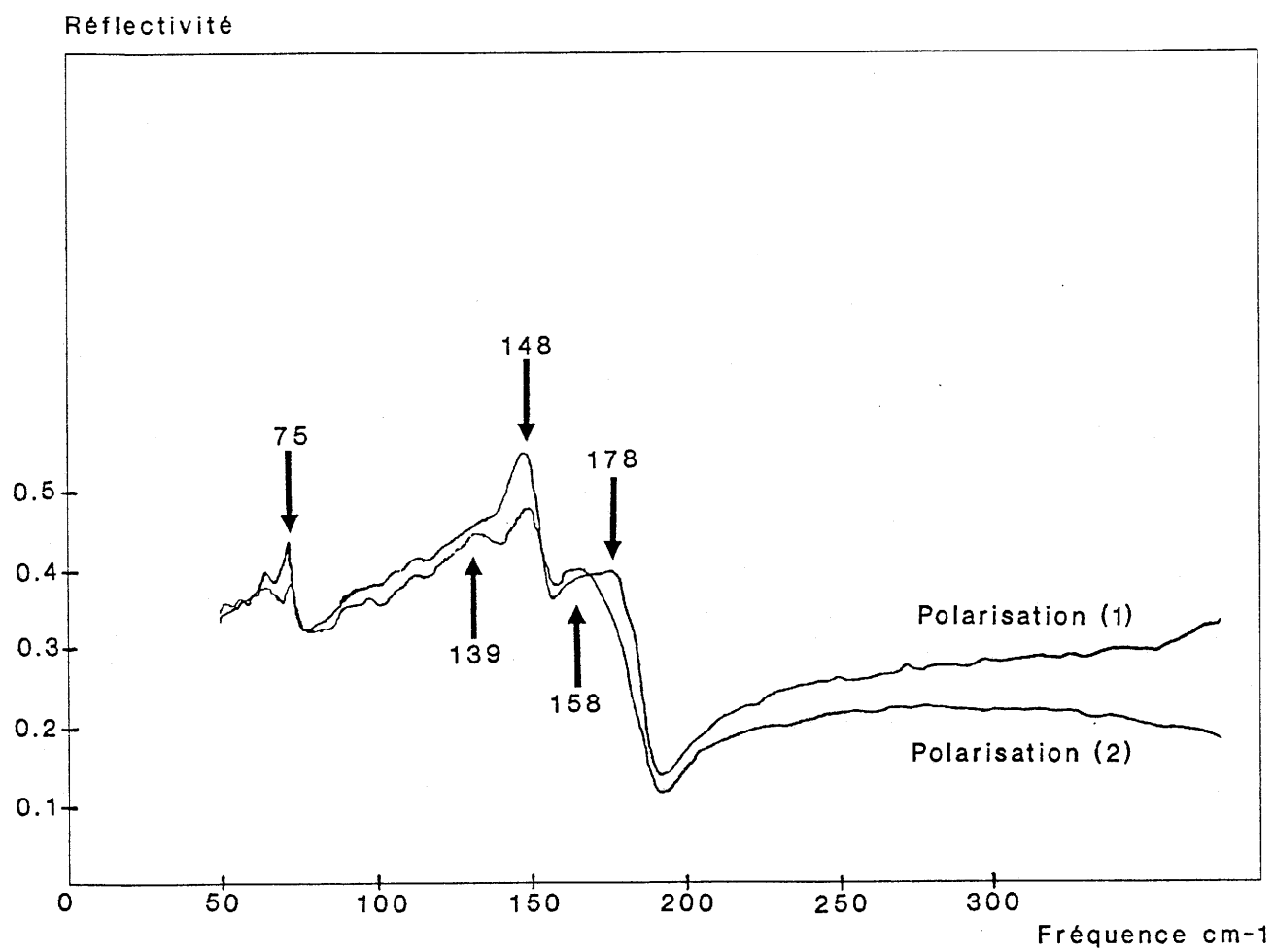


fig.62 : Effet de la variation de la polarisation sur le spectre de réflectivité de CdIn₂Te₄ (C3)

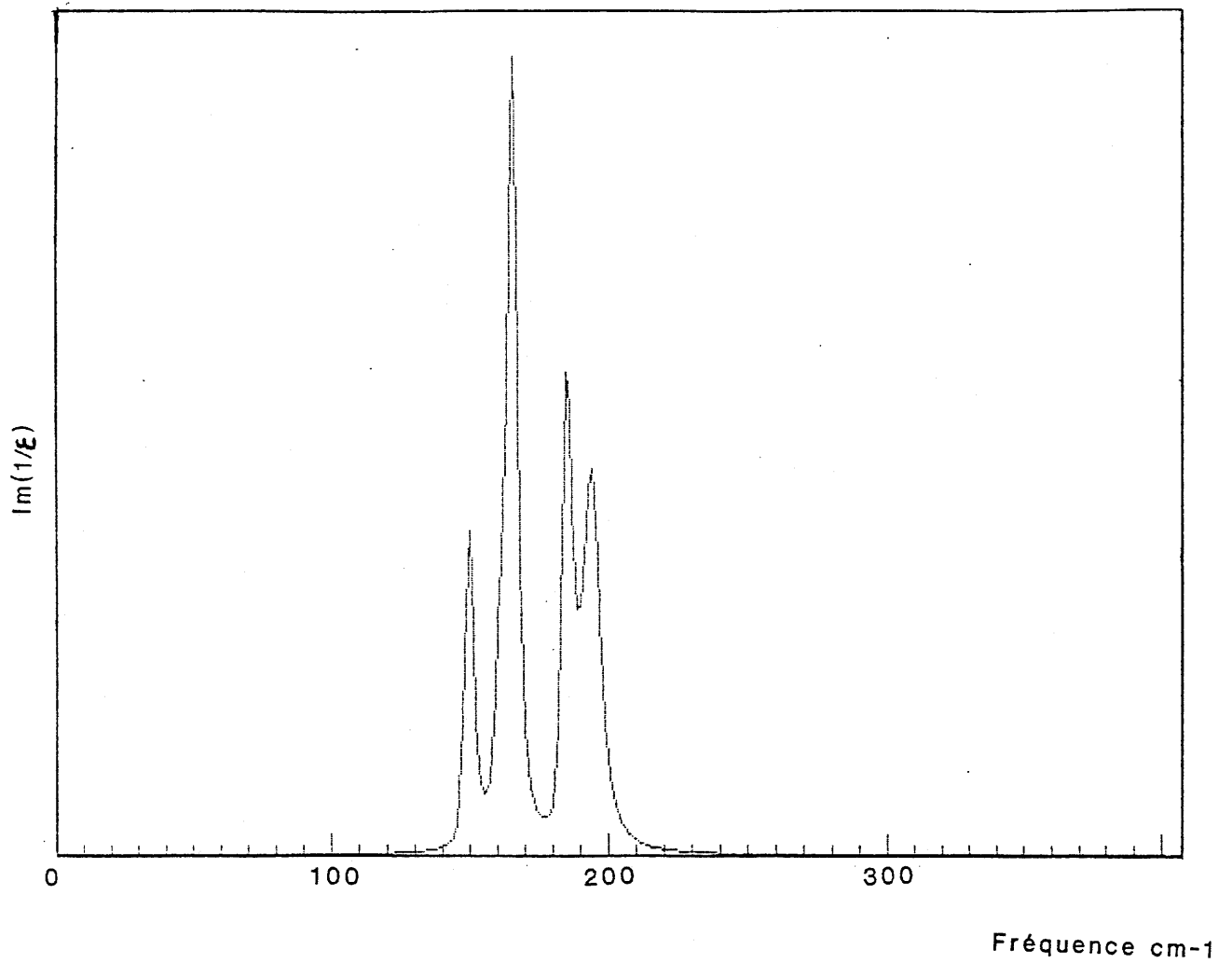


fig.63 : Variation de $\text{Im}(1/\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour In_2Te_3

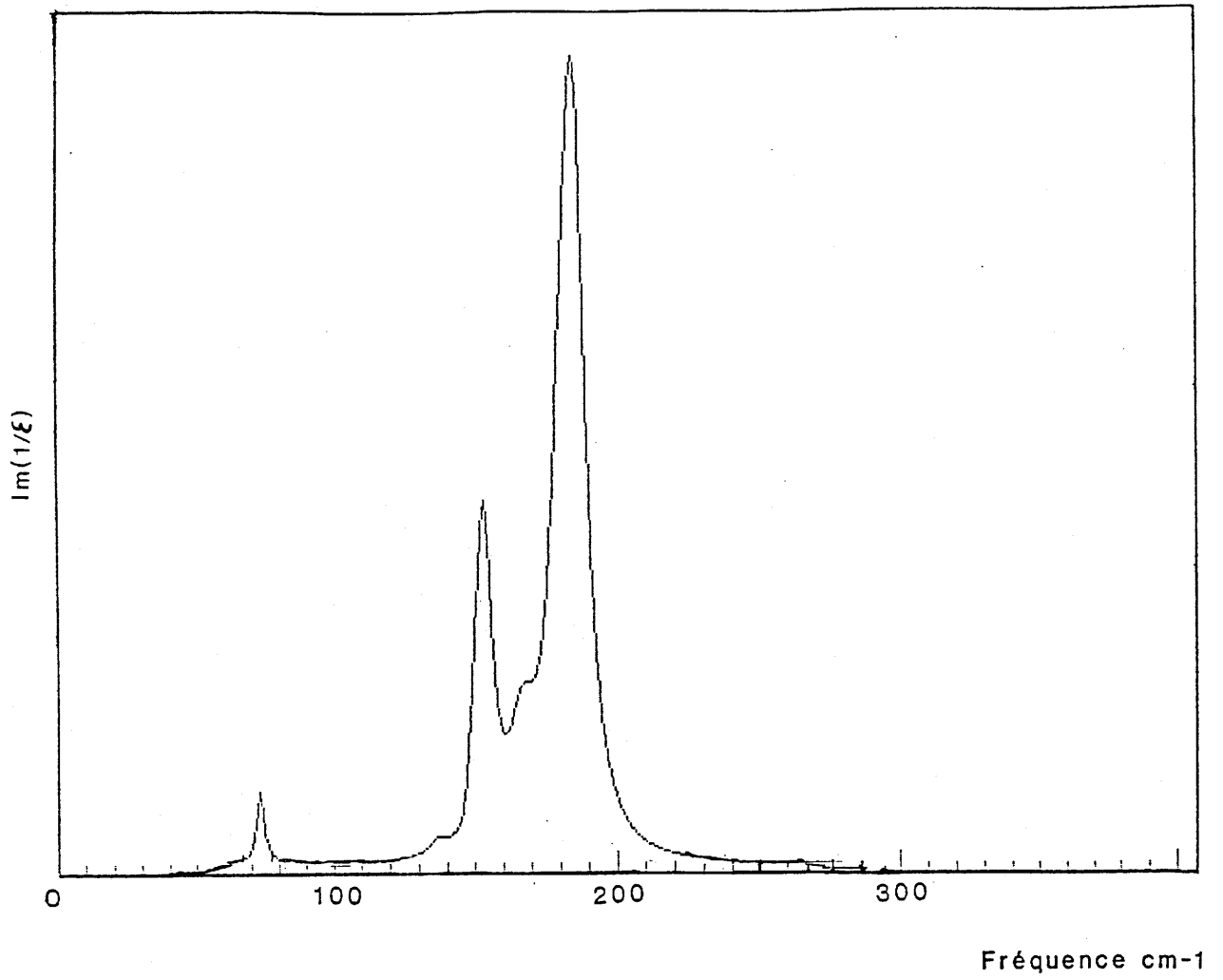


fig.64 : Variation de $\text{Im}(1/\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)

In_2Te_3 T0/L0 cm^{-1}	CdIn_2Te_4 T0/L0 cm^{-1}	CdTe T0/L0 cm^{-1}
146/150	138/139	140/170
159/165	149/155	
182/184	158/160	
191/194	178/191	

tabl.10 : Eclatements T0/L0 pour CdTe, In_2Te_3 , CdIn_2Te_4

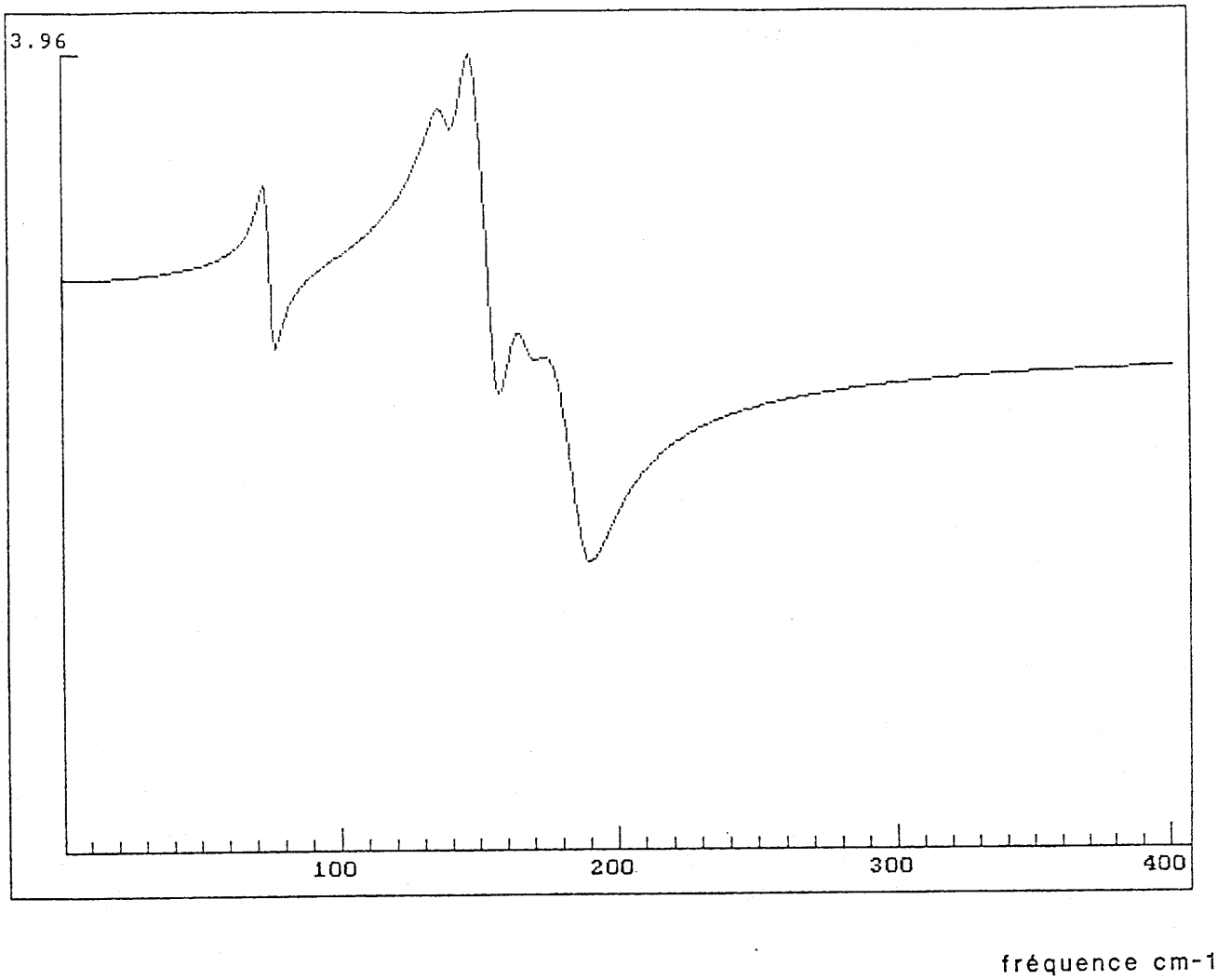
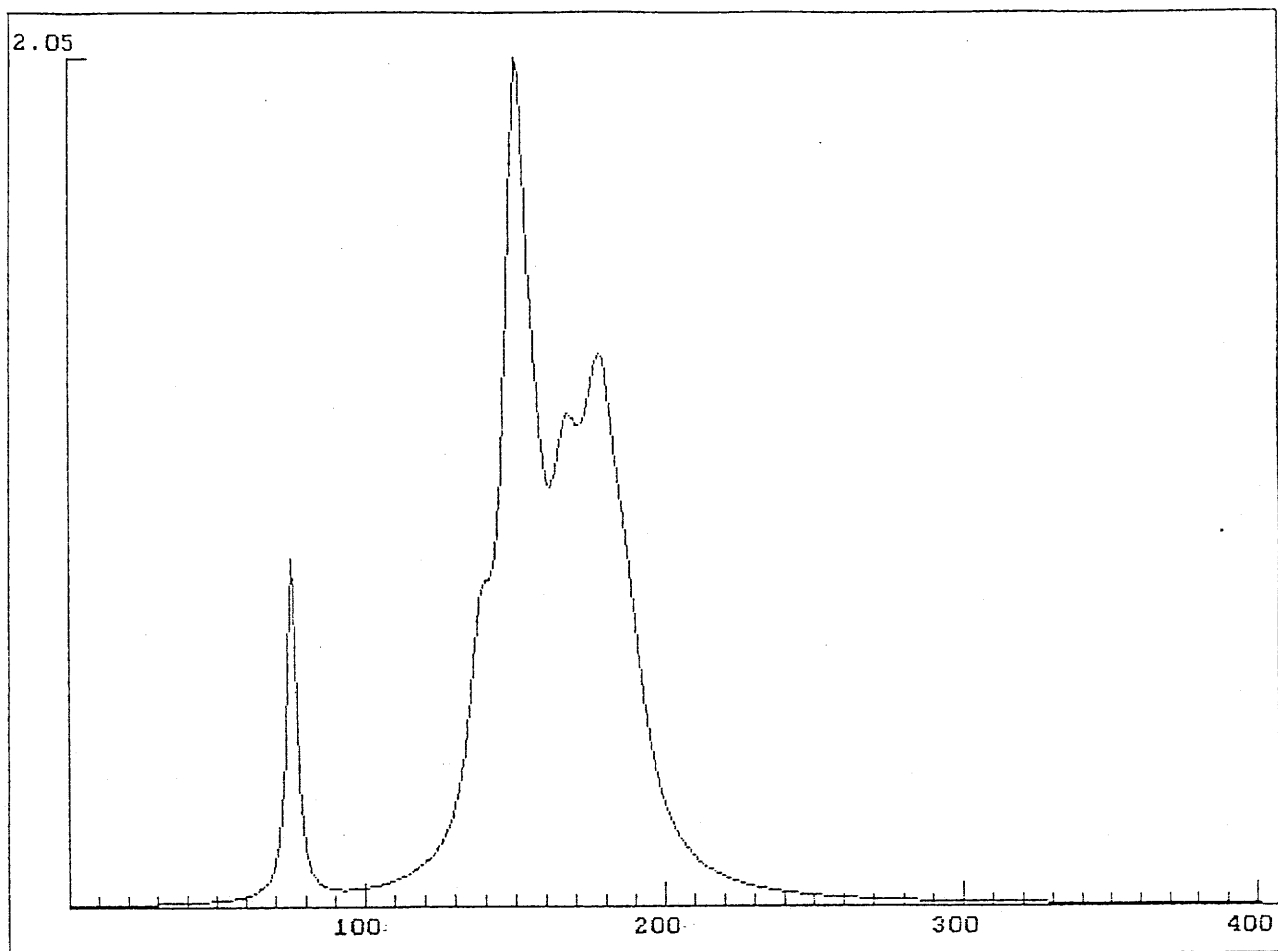


fig.65 : Variation de l'indice N en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)



fréquence cm-1

fig.66 : Variation du coefficient K en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)

I-4 DISCUSSION

La connaissance de la structure, du groupe d'espace et des sites de Wyckof de CdIn_2Te_4 (41) permet de déterminer les modes de vibration principaux :

$$\Gamma = 3A + 6B + 6E$$

A ce nombre, il faut retrancher les (B + E) modes acoustiques, et on obtient trois modes A actifs en Raman, cinq modes B actifs en Raman et en IR (E//z), et cinq modes E actifs en Raman et en IR (E \perp z).

Koschel (43), Lawers (50) et Holah (51) ont déterminé, à partir des valeurs expérimentales des fréquences de vibration de composés du type AB_2S_2 cristallisant dans la structure chalcopyrite, les valeurs des constantes de forces et des charges ioniques dans ces composés, ainsi que les déplacements atomiques approximatifs.

A partir de ces travaux, en considérant la structure thiogallate comme une perturbation de la structure blende ZnS , Haeuseler (44) a déterminé des coordonnées de symétrie pour la structure $\bar{14}$ et les formes des oscillations normales (fig. 67), où, pour des considérations énergétiques, les fréquences ν_6 , ν_8 , ν_{11} et ν_{12} sont plus élevées que ν_4 , ν_5 , ν_9 et ν_{10} .

Les travaux de Haeuseler sur les mouvements dans la maille $\bar{14}$, et la réflectivité des composés Aln_2Te_4 (A=Hg,Zn ; $\bar{14}$ c/a=2), permettent d'affecter le mode B à la fréquence 75 cm^{-1} (vibration de groupes d'atomes lourds).

Le tableau 11 donne alors la répartition obtenue pour les modes de vibration principaux de CdIn_2Te_4 .

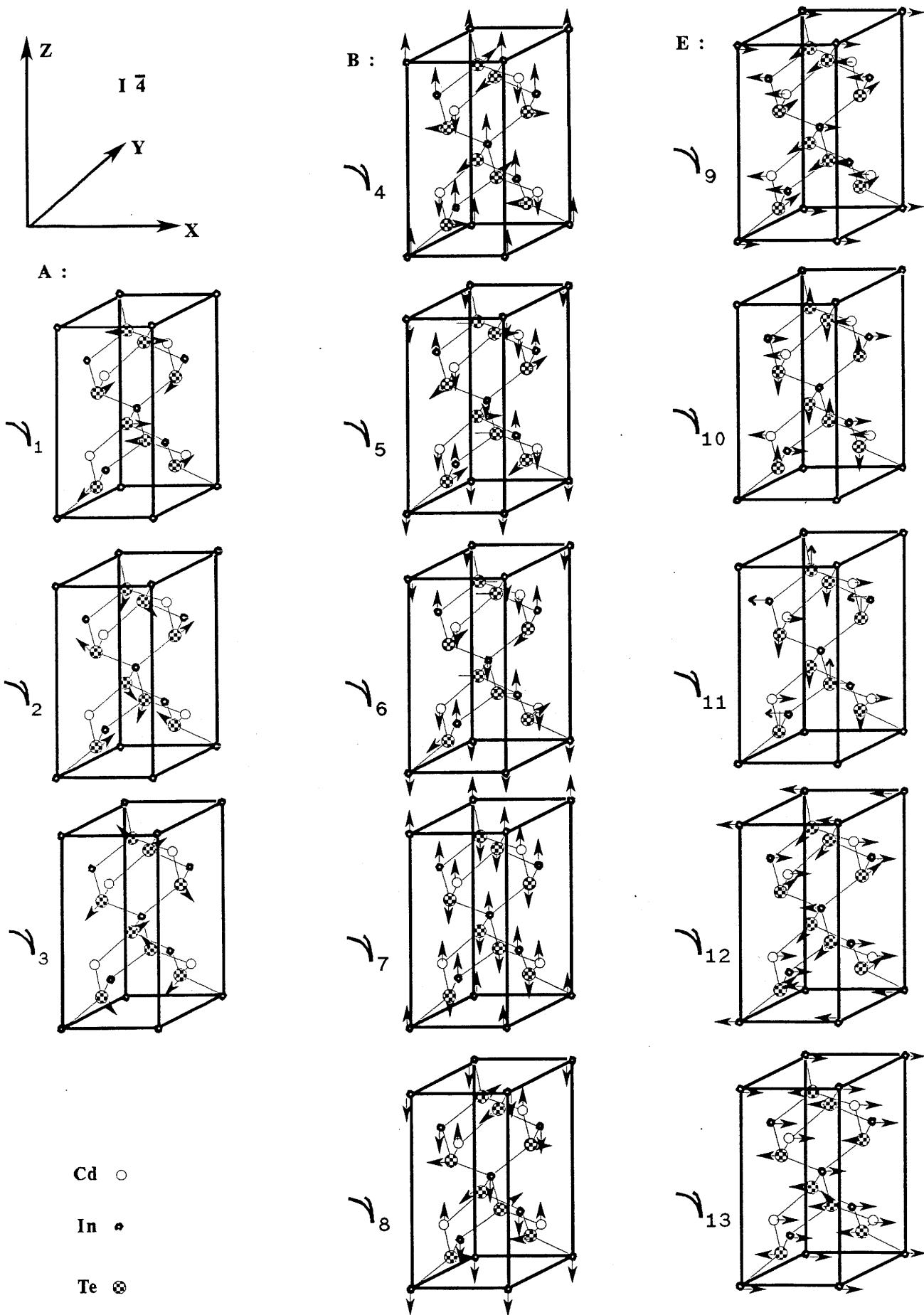


fig.67 : Formes des oscillations normales pour la structure $I\bar{4}$ (Haeuseler)

Fréquence cm ⁻¹	Mode	Forme d'oscillation (fig.67)
75	B	ν_5
138	E	ν_{11}
149	B	ν_7
158	E	ν_{12}
178	B	ν_8

tabl.11 : Affectation des modes et formes d'oscillation
aux fréquences IR expérimentales

II - RAMAN

I-1 PRINCIPE DE LA MESURE

Si les spectres de réflectivité infrarouge caractérisent des mouvements moléculaires mettant en jeu une variation de moment dipolaire, les émissions observées lors de la diffusion Raman reflètent les polarisations induites par le faisceau électromagnétique exciteur.

Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire. De même qu'un atome polarisable devient un dipôle oscillant lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique variable, une molécule est le siège de moments induits sous l'effet d'un champ électrique.

Si on envoie sur un échantillon, dans une direction de propagation déterminée, un rayonnement électromagnétique monochromatique caractérisé par une fréquence $\bar{\nu}_0$, ne correspondant pas à une transition résonante possible, on récupère en plus du rayonnement transmis et réfléchi, une faible partie de l'énergie lumineuse sous forme de rayonnement diffusé dans l'espace.

L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre que la majeure partie de la lumière diffusée possède la même fréquence $\bar{\nu}_0$ que la lumière incidente, mais qu'en outre, une très faible quantité de rayonnement est diffusée à des fréquences différentes $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots, \bar{\nu}_i$, telles que les grandeurs $\delta\nu_i = |\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i|$ sont reliées aux vibrations moléculaires du composé étudié.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un micro-spectromètre DILOR OMARS 89, à détection multicanale (barette constituée de 512 photodiodes). La résolution est d'environ 3.8 cm^{-1} . La raie d'émission à 514.5 nm d'un laser à argon ionisé SPECTRA PHYSICS 165 a été

utilisée pour l'excitation, avec une puissance n'excédant pas 20 mW (ce qui correspond à quelques mW seulement au niveau de l'échantillon placé sous un microscope) afin d'éviter toute dégradation du cristal, celui-ci étant fortement absorbant dans tout le domaine du visible. Des temps d'intégration de trois secondes ont été fixés, et les spectres sont obtenus après une vingtaine d'accumulations.

II-2 MESURE SUR NOS ECHANTILLONS

Les spectres Raman ont été effectués sur des cristaux de CdIn_2Te_4 avec l'axe c parallèle puis perpendiculaire au champ électrique incident.

Peu de différences ont été observées, à cause, sans doute, de la présence de domaines dans les cristaux. Cependant, les spectres obtenus permettent de retrouver des modes de vibration communs à la réflectivité IR et au Raman, en particulier les modes à 138, 158 et 178 cm^{-1} (fig.68,69), et mettent en évidence trois modes de vibration particuliers au Raman situés à 89, 98 et 118 cm^{-1} , qui correspondent par conséquent aux trois modes A (cf.I.4).

II-3 CONCLUSION

Les mesures de réflectivité IR et de diffusion Raman nous ont permis de déterminer huit fréquences de vibration principales pour CdIn_2Te_4 , soit quatre fréquences supplémentaires par rapport à l'étude réalisée par Nikolic (28).

Les travaux de Haeuseler (44) permettent l'affectation des modes aux fréquences principales (tabl.12).

Par rapport au dénombrement théorique, deux modes B et trois modes E n'apparaissent pas sur nos spectres. Trop voisins en fréquences, les masses atomiques du cadmium, de l'indium et du tellure étant proches, ces modes ne peuvent être différenciés de ceux observés.

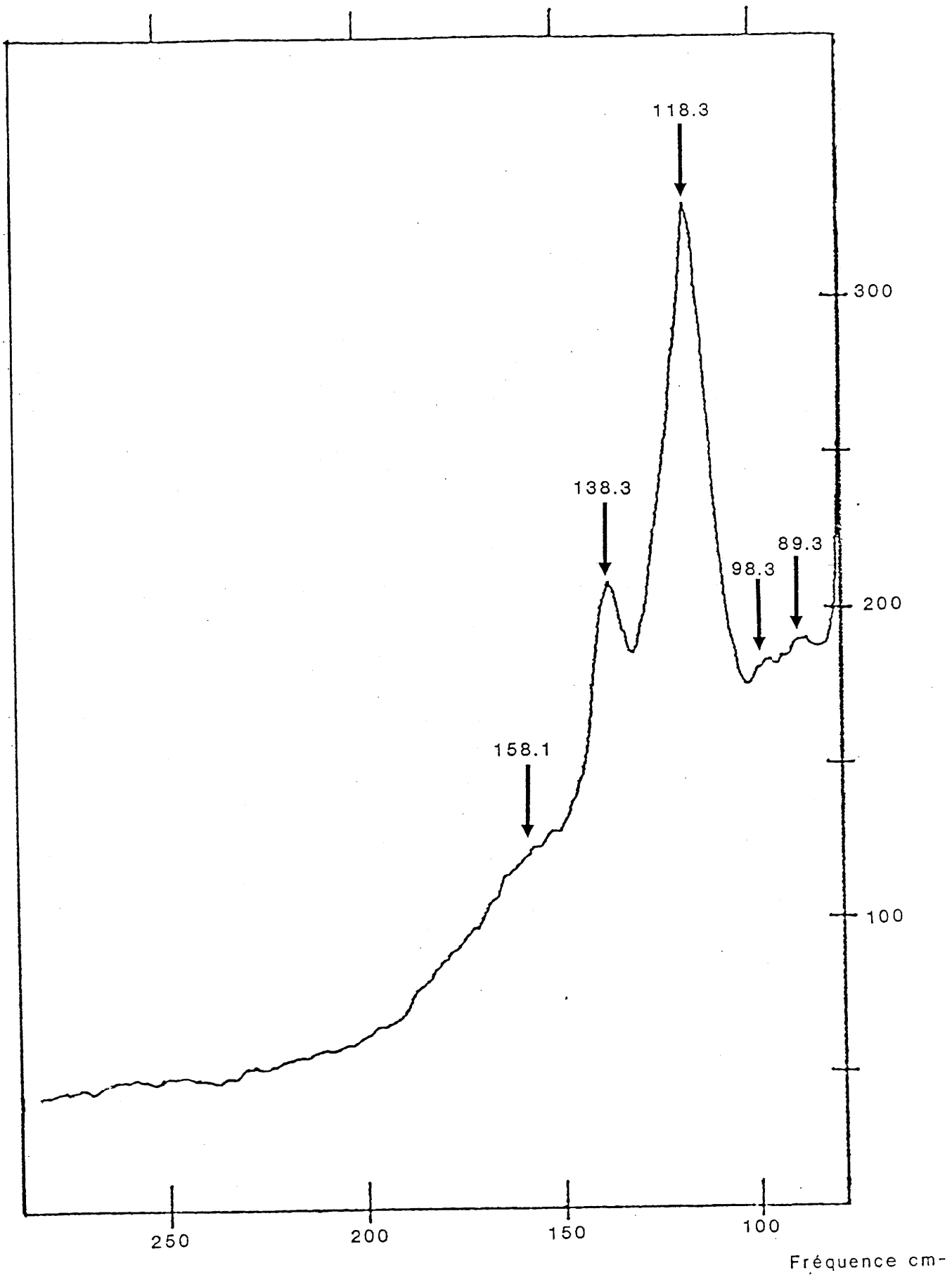


fig.68 : Spectre de diffusion Raman du cristal C6

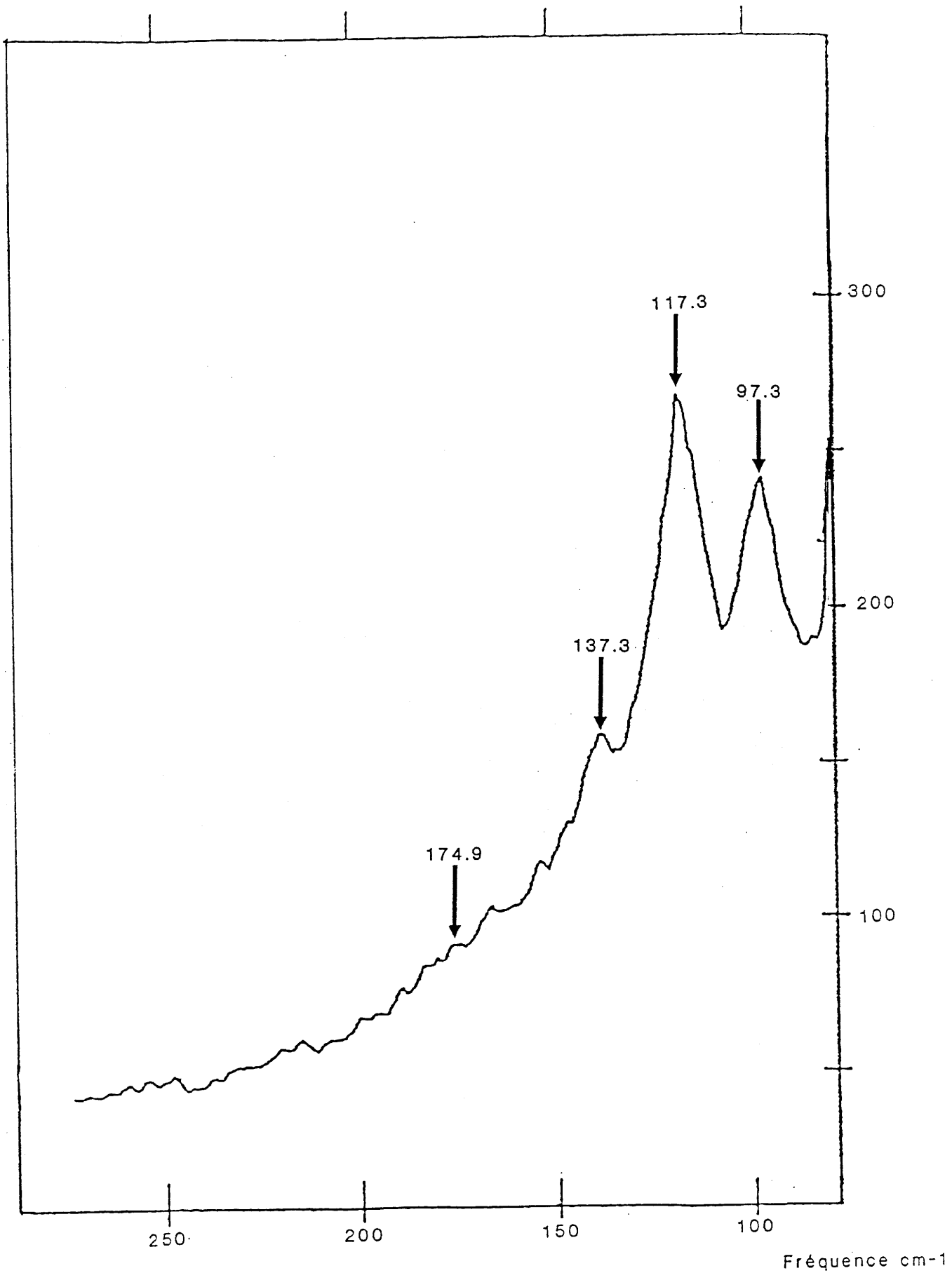


fig.69 : Spectre de diffusion Raman du cristal C8

Fréquence cm ⁻¹	Mode	Forme d'oscillation (fig.67)
75	B	ν_5
89	A	ν_1
98	A	ν_2
118	A	ν_3
138	E	ν_{11}
149	B	ν_7
158	E	ν_{12}
178	B	ν_8

tabl.12 : Affectation des modes et formes d'oscillation
aux fréquences IR et Raman expérimentales

III – PROPRIETES ELECTRIQUES

III-1 CONDUCTIVITE ET EFFET HALL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

III-1.1 MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE PAR LA METHODE DES QUATRE POINTES EN LIGNES

Ces mesures ont été effectuées par la méthode des "quatre pointes en lignes" (52) dans le noir et sous atmosphère neutre d'hélium, avec des contacts à l'or.

Une étude selon les axes cristallographiques des cristaux n'a pas montré d'anisotropie notable pour la conductivité électrique.

Les courbes $\log \sigma = f(1000/T)$ sont représentées sur les figures 70 à 76 pour différents échantillons.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par POTYKEVITCH (27) (fig. 77), notamment pour C2, C3 et C4, avec des conductivités de l'ordre de 10^{-7} - $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à la température ambiante. Les échantillons C6, C11 et CVT9 présentent une conductivité nettement plus élevée de l'ordre de 10^{-5} - $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Les énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} correspondants aux deux régimes intrinsèques et extrinsèques sont reportées dans le tableau 13.

La largeur de la bande interdite $E_g = 2E_{a1}$ se situe entre 0.82 et 1.14 eV, pour les cristaux bruts de croissance, conformément aux valeurs trouvées dans les bibliographies (cf. tabl. 1 chap. I).

Un recuit de quelques heures, à la température de 650° C sous une pression de vapeur saturante de cadmium, donne des échantillons de type n et accroît la conductivité des cristaux d'un facteur 10^3 - 10^5 (fig. 78, 79).

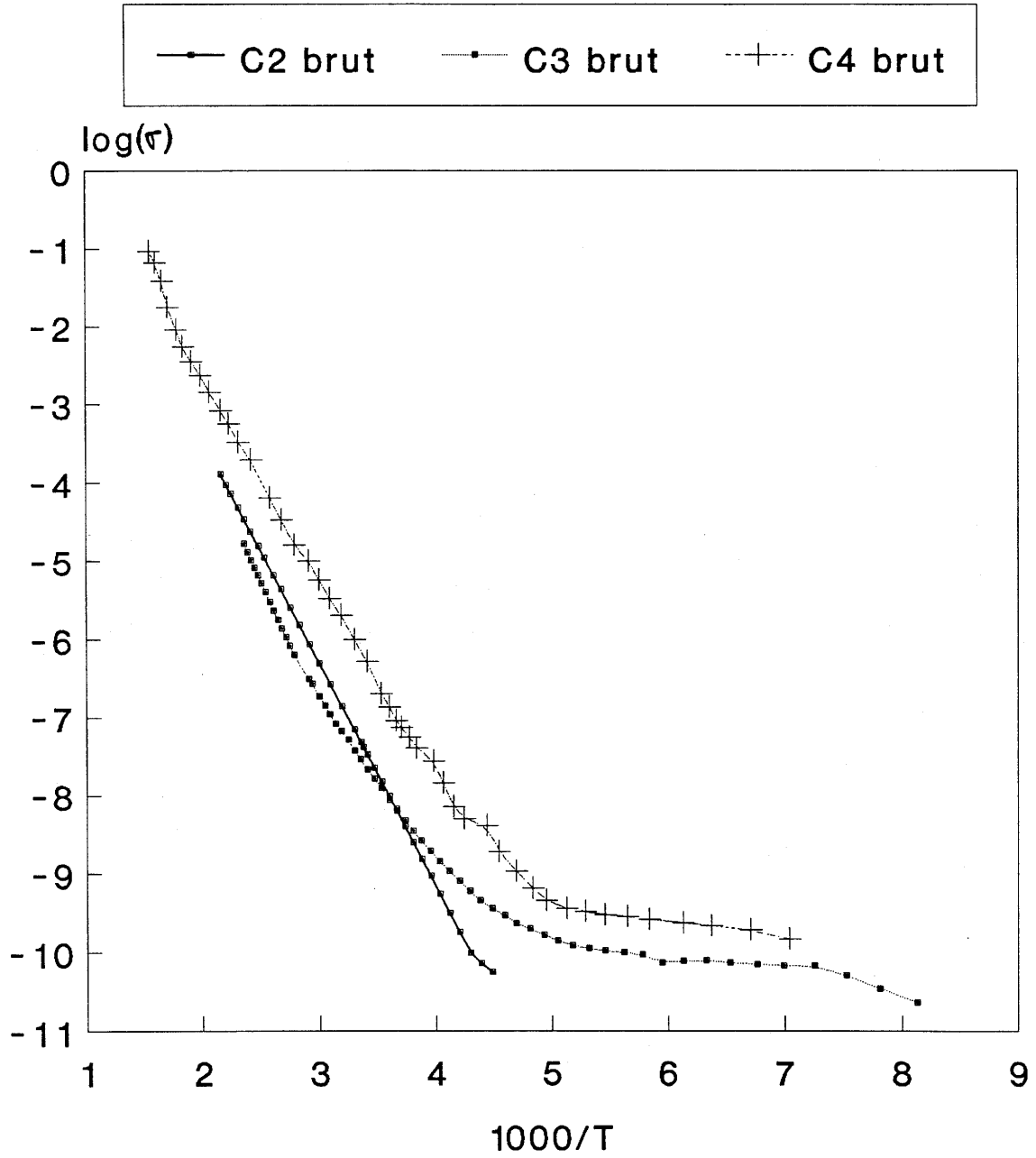


fig.70 : Variation de la conductivité électrique τ en fonction de $1000/T$ pour les cristaux C2, C3 et C4 bruts

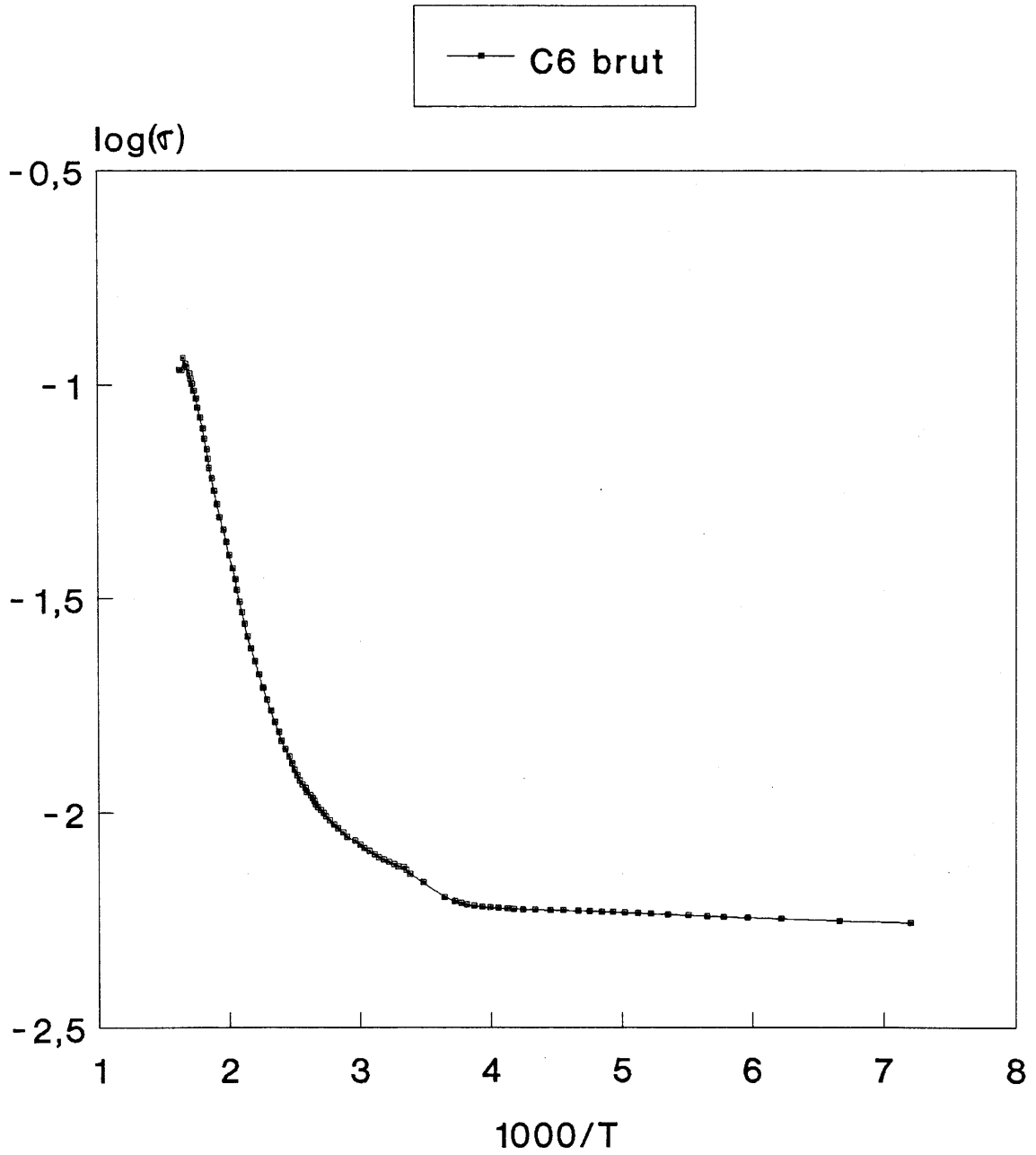


fig.71 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C6 brut

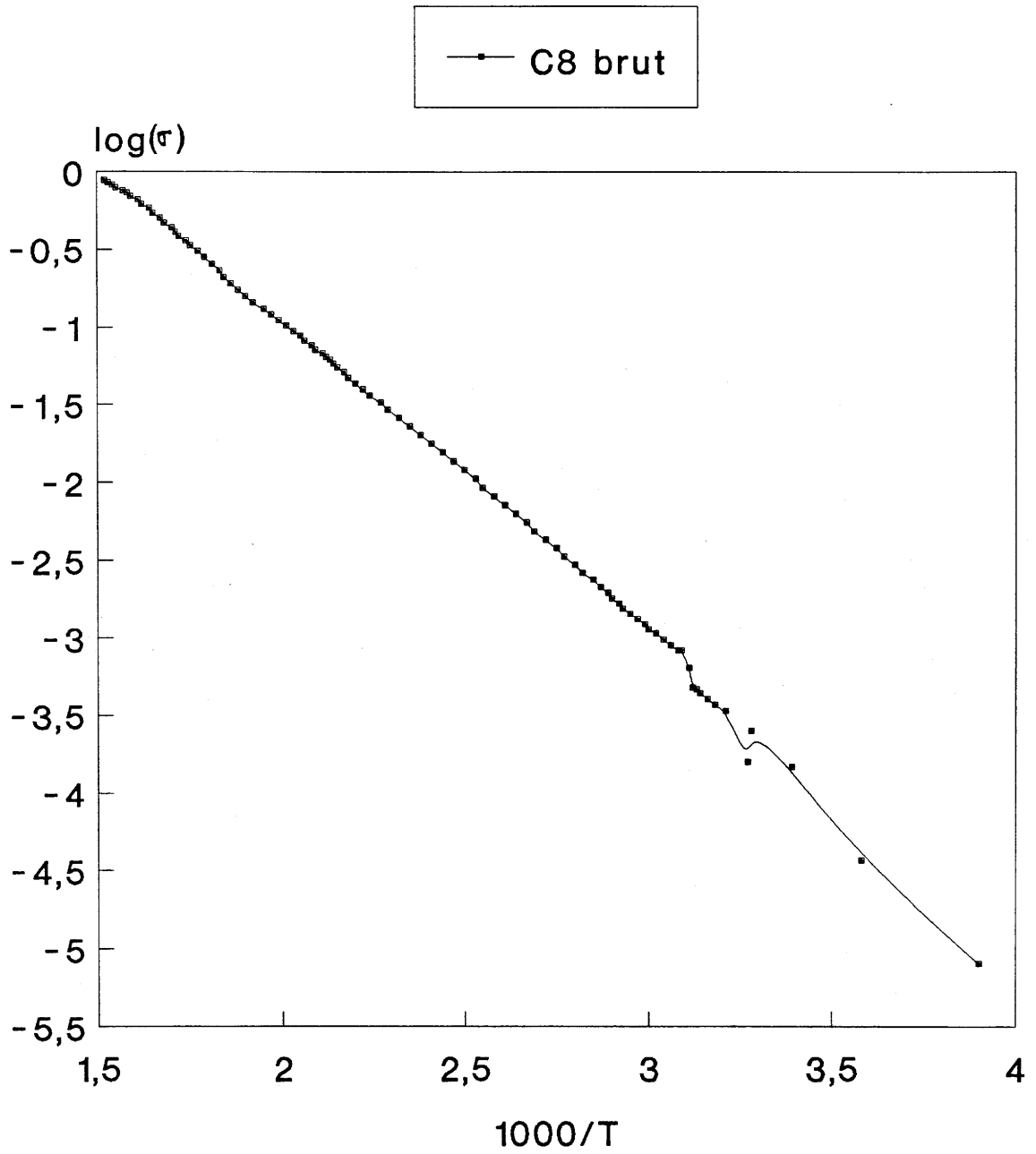


fig.72 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C8 brut

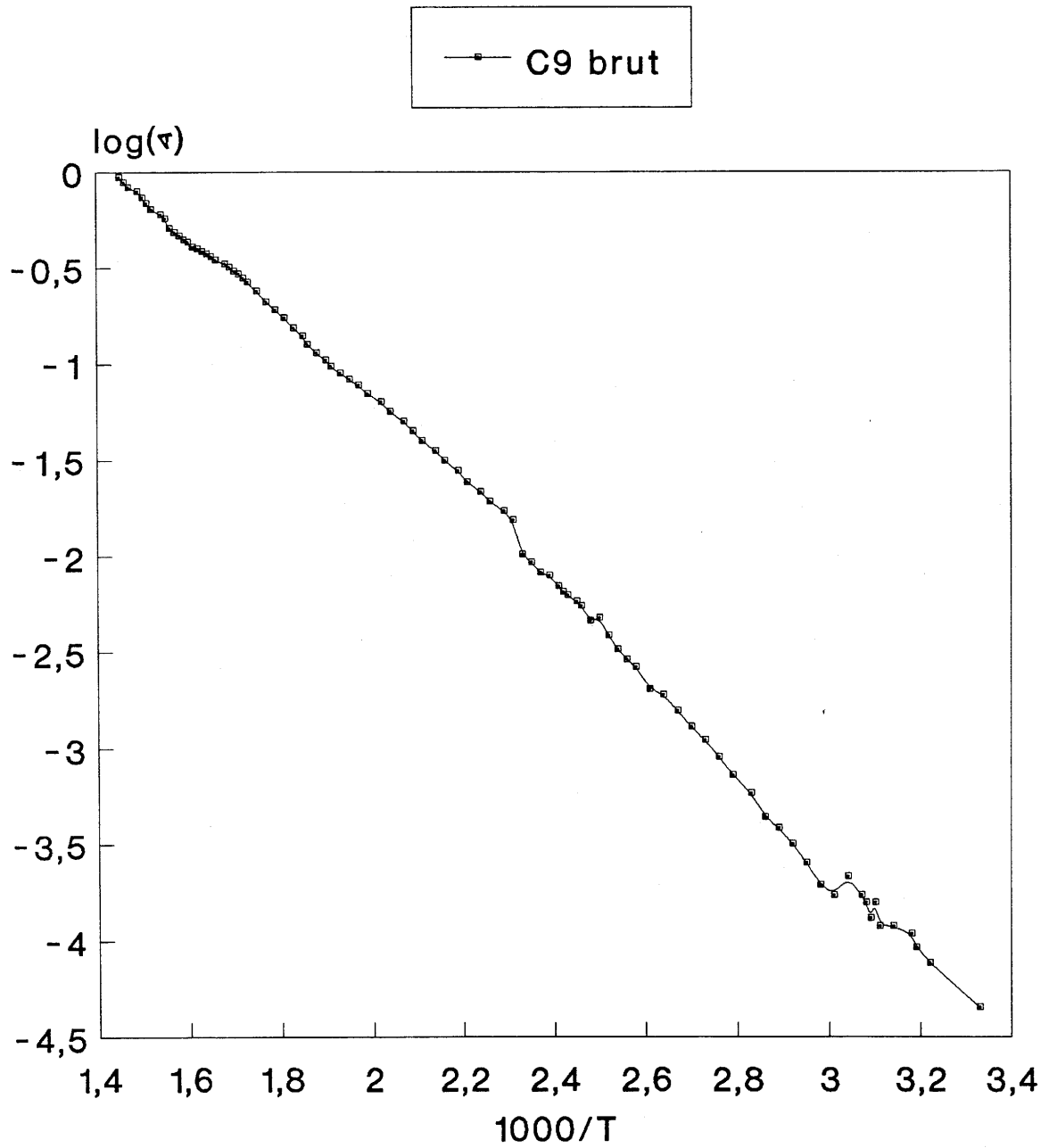


fig.73 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C9 brut

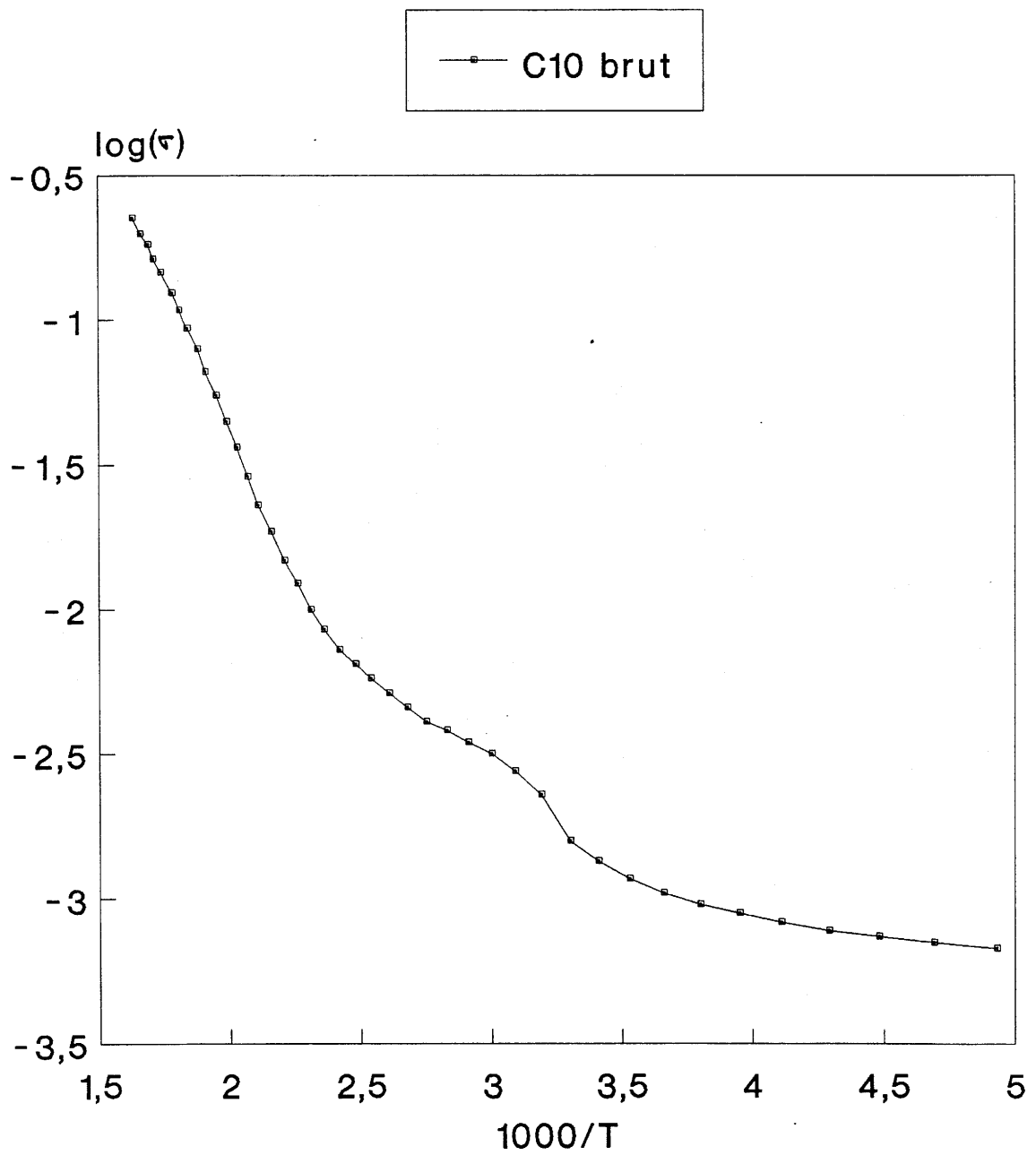


fig.74 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C10 brut

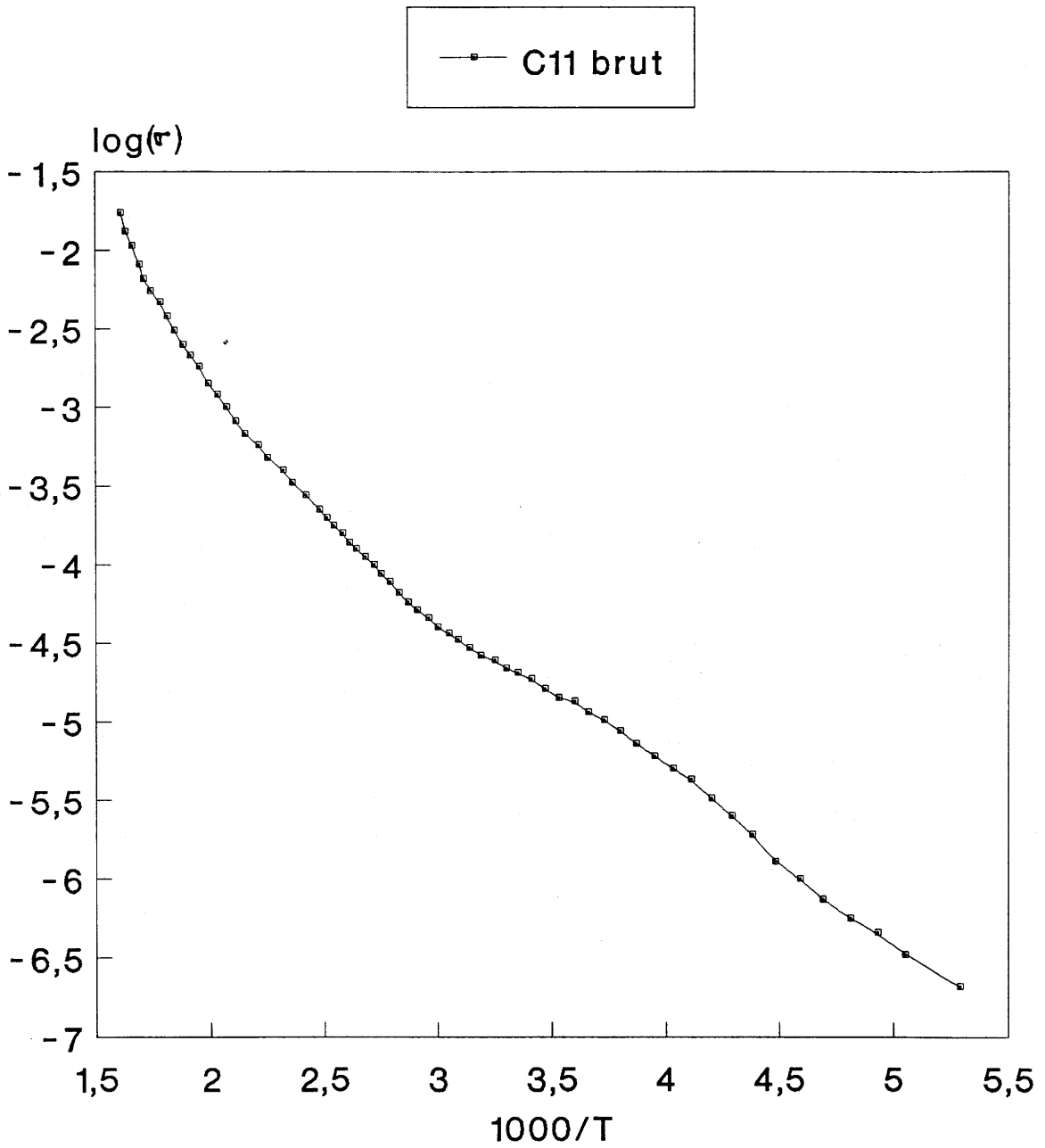


fig.75 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C11 brut

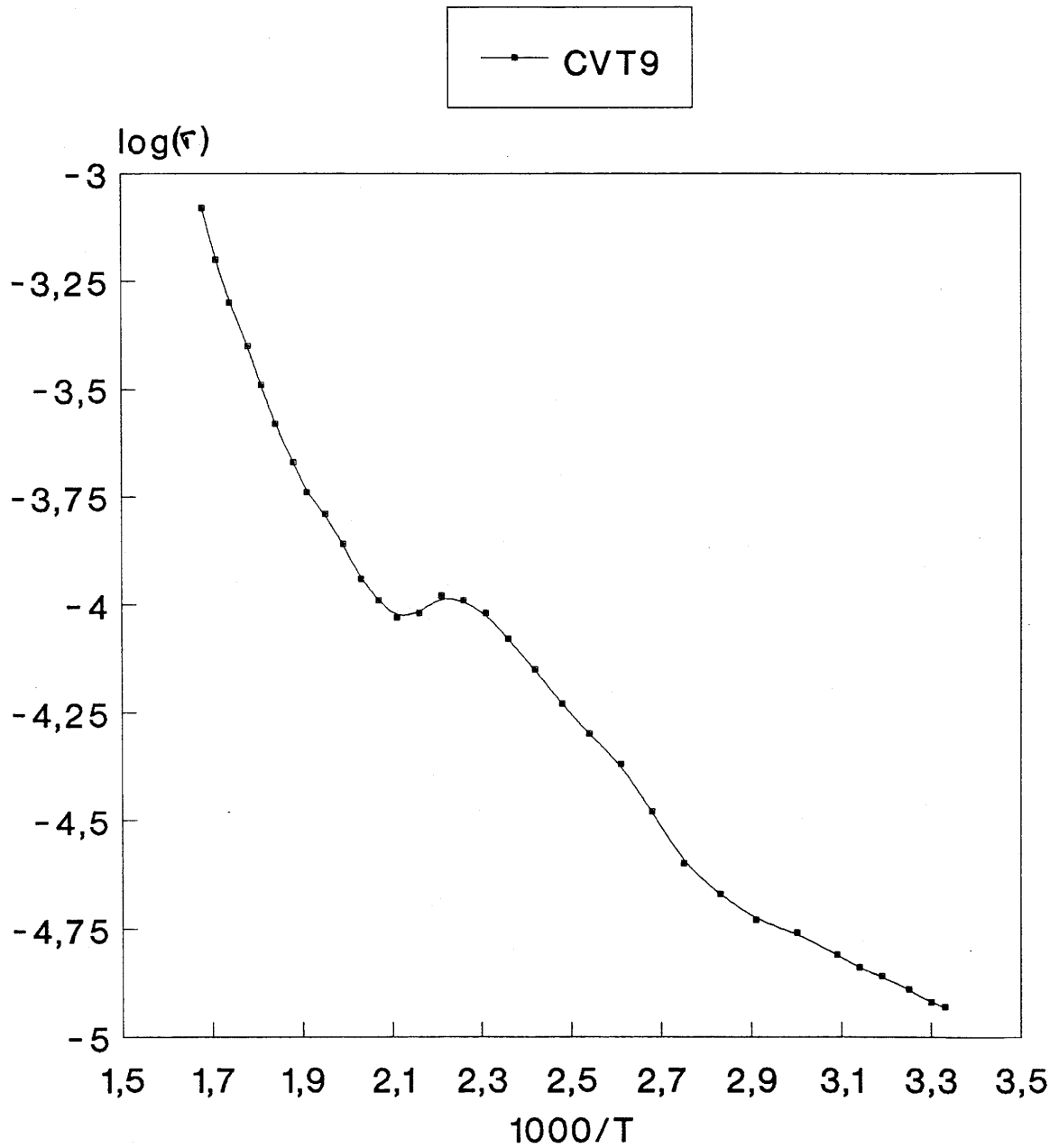


fig.76 : Variation de la conductivité électrique τ en fonction de $1000/T$ pour le cristal CVT9 brut

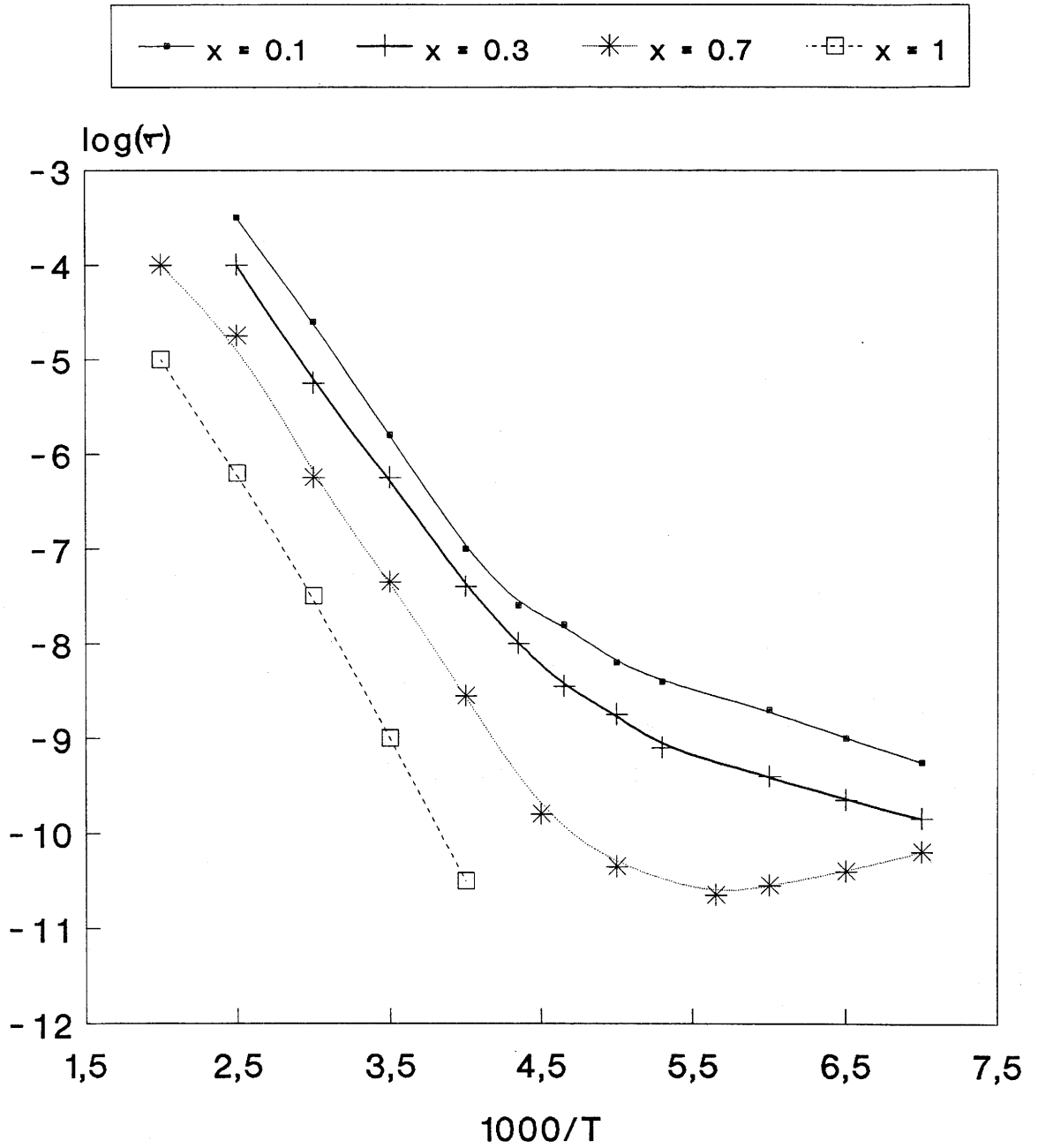


fig.77 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, pour le quasi-binaire $\text{CdTe}(1-x)\text{-In}_2\text{Te}_3(x)$ [27]

$$(\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT))$$

Echantillon n°	2Ea1= Eg eV (Intrins.)	Ea2 eV (Extrins.)
C2 brut	1.14	-
C3 brut	0.97	0.02
C4 brut	1.12	0.04
C6 brut	0.56	0.002
C8 brut	0.82	-
C9 brut	0.93	-
C10 brut	0.82	-
C11 brut	1.03	0.2
CVT9 brut	1.15	-

tab1.13 : Energies d'activation des domaines intrinsèque et extrinsèque de la conductivité électrique

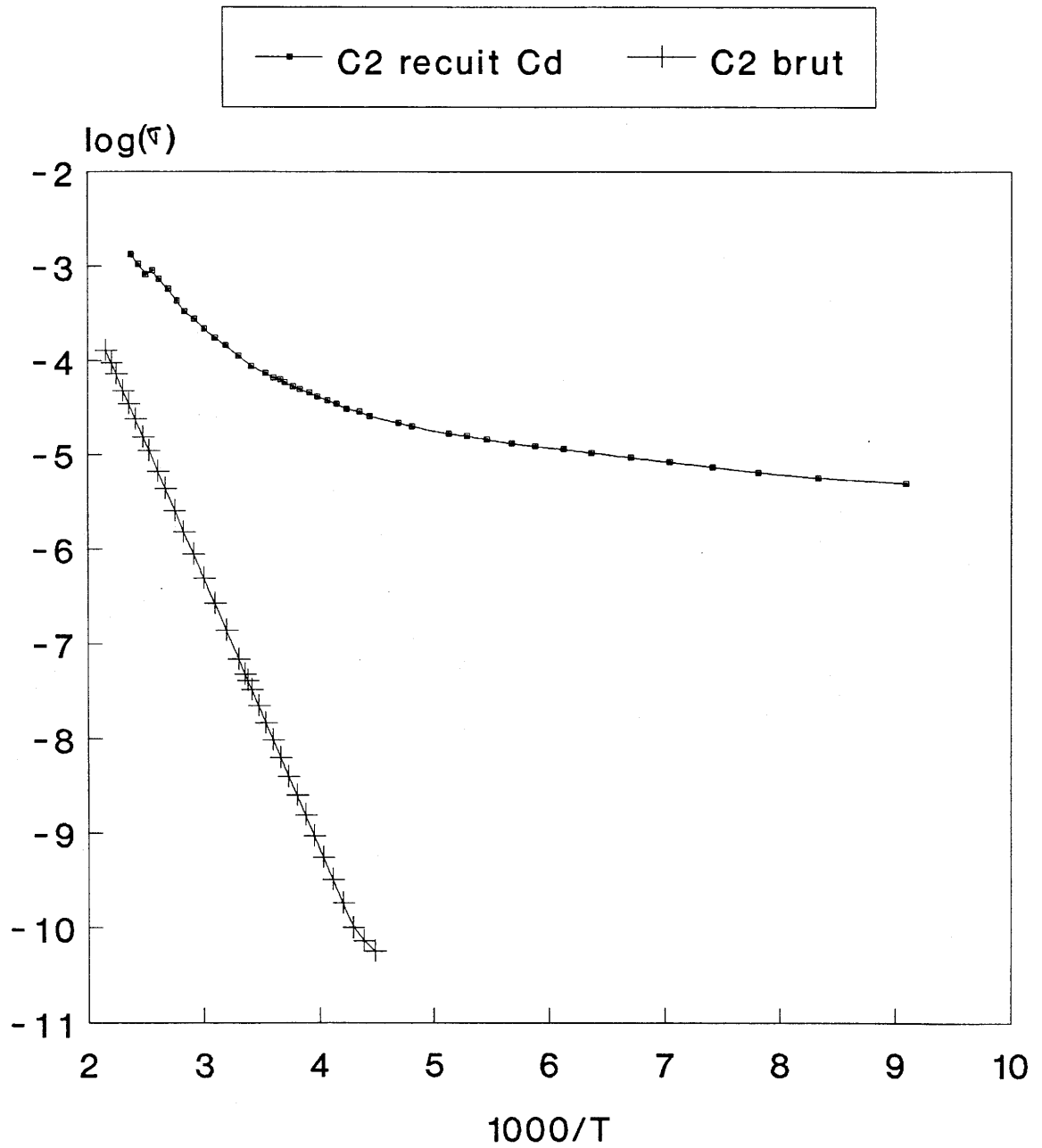


fig.78 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C2 brut/recuit sous cadmium

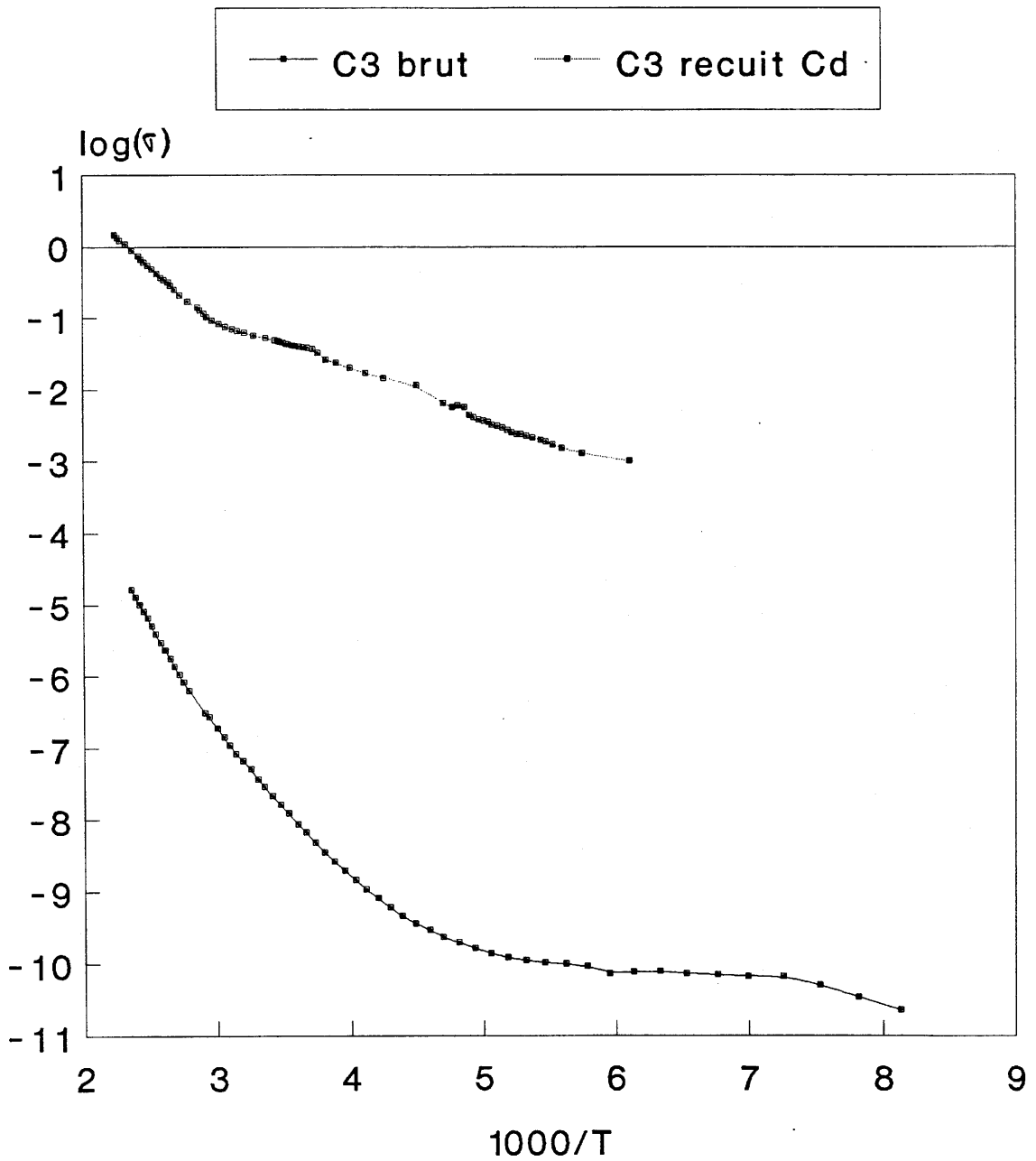


fig.79 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C3 brut/recuit sous cadmium

III-1.2 EFFET HALL PAR LA METHODE DE VAN DER PAUW

Les contacts électriques ont été réalisés en utilisant un alliage In-Ga ou In seul pour les échantillons de type n, et l'or a été utilisé pour les cristaux de type p.

Au dessus de 0°C, on obtient $R_{AB,CD} \approx R_{BC,DA}$ (fig.80), pour un échantillon de forme carrée. Pour des températures inférieures à 0°C, les mesures sont difficiles à interpréter puisque le rapport $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ devient très faible, de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ à -30°C. Comme pour CdTe, dans la majorité des cas, cela est dû à une certaine inhomogénéité de composition dans les échantillons.

Les mesures d'effet Hall (pour $T > 0^\circ \text{C}$) montrent une grande dispersion des valeurs du nombre n de porteurs ($3 \cdot 10^{12}$ à $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et de la mobilité μ (1 à $130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entre les différents échantillons.

Les mesures électriques présentées maintenant ont été réalisées sur un échantillon pris dans le lingot de croissance C9, celui-ci présentant une bonne homogénéité.

Les mesures d'effet Hall ont permis de déterminer pour C9 que :

Type (C9)	ρ ohm cm	Concentration de porteurs cm^{-3}	Mobilité de Hall $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
n	300	$1,1 \cdot 10^{15}$	19

($T = 293^\circ \text{K}$)

La valeur de la mobilité, même si elle se situe dans le domaine des valeurs relevées dans la bibliographie, est faible par rapport à celle de CdTe de type n ($< 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300°K).

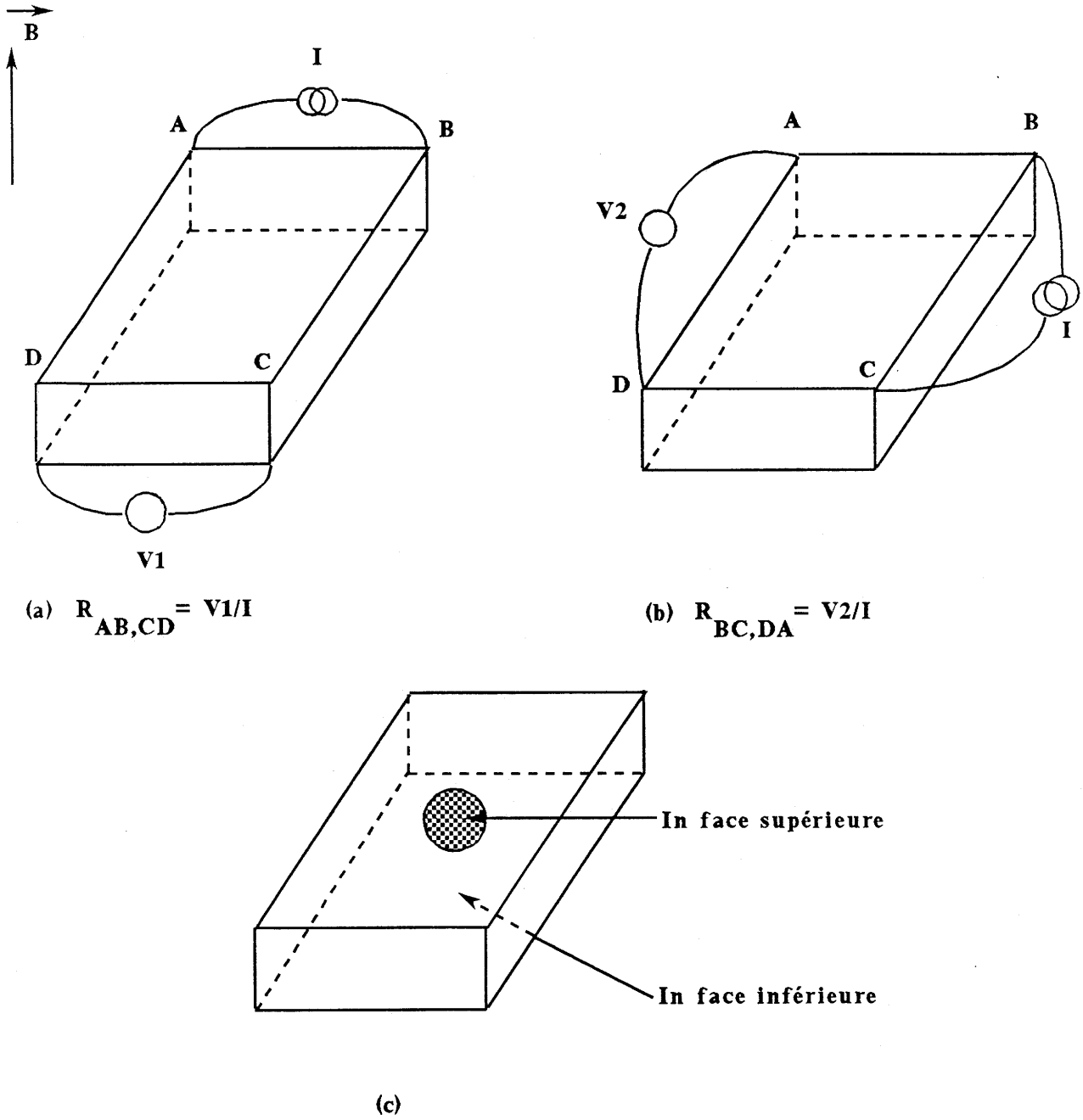


fig.80 : Configuration effet Hall (a) et (b)
Configuration I(V) (c)

Diverses hypothèses peuvent être avancées :

- présence de défauts dans le matériau.
- présence de deux types de porteurs.

Dans ce cas la détermination de la mobilité à partir du facteur de Hall $R_H = 1/nq$ est incorrecte puisque pour deux types de porteurs nous avons :

$$R_H = \frac{1 - (n/p)(\mu_n/\mu_p)^2}{q p (1 + (n\mu_n/p\mu_p))^2} \quad (1)$$

Dans le domaine de température 273-353°K, la mobilité est pratiquement constante, et la diminution de la résistivité, quand la température augmente, est due à une augmentation du nombre de porteurs (fig. 81).

III.1.3. MESURE AVEC UNE STRUCTURE In/CdIn₂Te₄/In

Dans la structure In/semiconducteur/In, la configuration est différente de celle utilisée par la méthode de Van der Pauw. Le volume du matériau sous test est différent dans les deux cas, et peut conduire à des résultats différents en présence d'inhomogénéités.

Par cette méthode, on mesure un courant pour une tension donnée. Pour en extraire la résistivité (ou la conductivité), la caractéristique I(V) doit être linéaire, et la chute de tension aux contacts négligeable. Si ces conditions sont satisfaites, alors un relevé I(T) à tension constante est directement proportionnel à $\sigma(T) = 1/\rho(T)$.

Les mesures ont été effectuées de la température de l'azote liquide jusqu'à 423° K, sous un vide primaire de 10^{-2} T. La tension aux bornes de la structure est maintenue à 0.4 V. Cette tension correspond au domaine linéaire sur toute la plage de température, comme en témoignent les caractéristiques $\log I$ en fonction de $\log V$, relevées pour quelques

températures (fig.82).

La courbe $\ln I$ fonction de $1000/T$ de la figure 81 présente quatre régimes différents notés I, II, III, IV :

Les régimes II et III ont respectivement des énergies d'activation de 0.1 et 0.2 eV. Le fait que l'énergie d'activation dans le domaine des basses températures (III) soit le double de celle observée dans le domaine des hautes températures (II), est caractéristique d'un semiconducteur renfermant des donneurs et des accepteurs. Ceci suppose également que la mobilité soit pratiquement constante sur toute la plage de température considérée, or la dépendance en température de la mobilité est généralement faible comparativement à celle de la concentration en porteurs.

Dans le régime II et III, la concentration en électrons est donnée respectivement par (53) :

$$n = (N_c(N_d - N_a)/2N_a)\exp(-E_d/kT) \quad (2)$$

et :

$$n = [(N_d - N_a)N_c/2]^{1/2}\exp(-E_d/2kT) \quad (3)$$

avec N_c = la densité effective d'états dans la bande de conduction, et N_d , N_a les concentrations en donneurs et accepteurs.

Par conséquent, le niveau donneur serait situé à 0.2 eV sous le bord de la bande de conduction.

Sachant que :

$$N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}, \text{ (avec } m^* = 0.1m_0 \text{ valeur de CdTe), on trouve } N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ et } N_a = 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

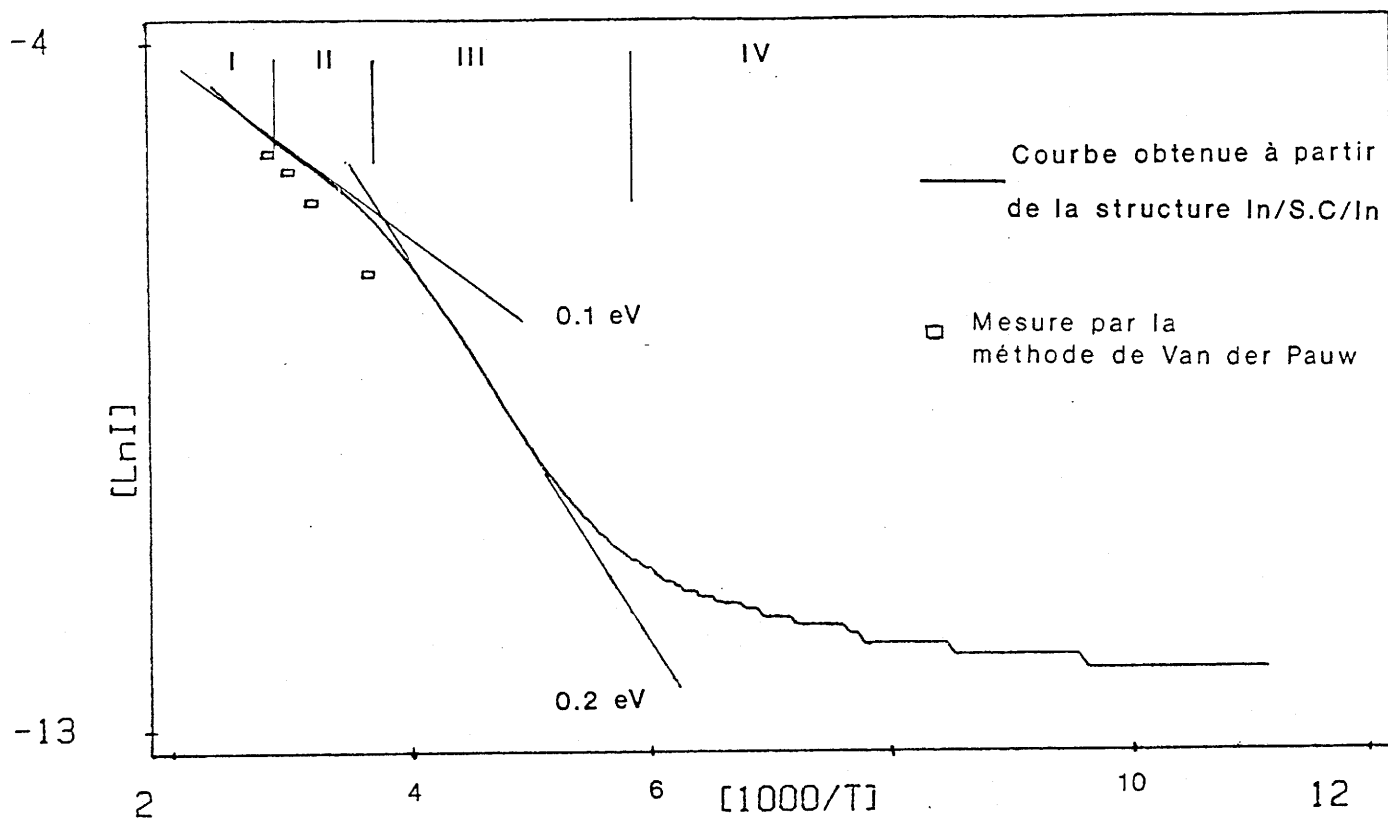


fig.81 : Variation de la conductivité en fonction de la température

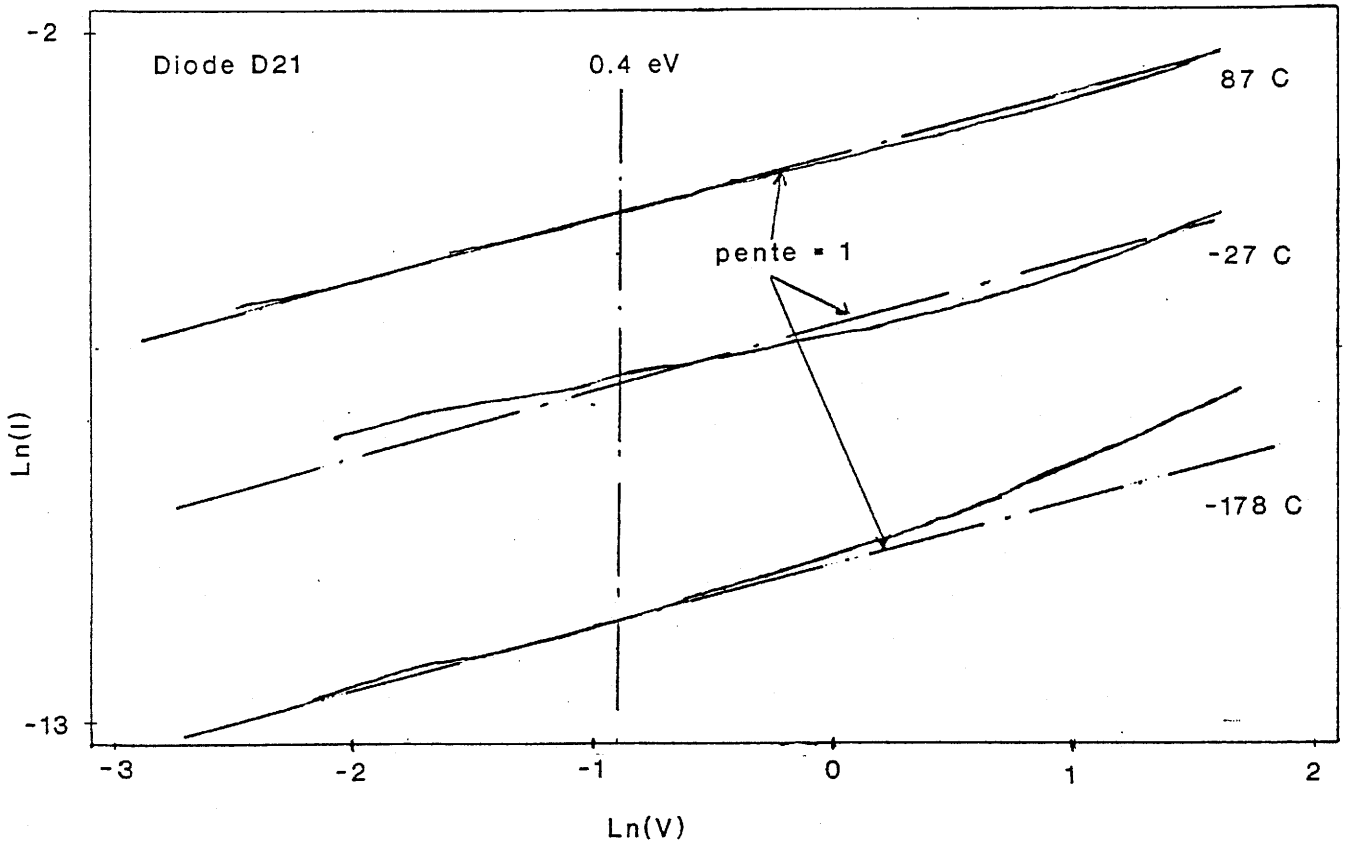


fig.82 : Caractéristique $I(V)$ de la structure $\text{In}/\text{CdIn}_2\text{Te}_4/\text{In}$ pour différentes températures

Aux basses températures, le régime IV correspond probablement à une conduction de type tunnel entre des états donneurs ionisés et non ionisés, dans ce domaine de température le niveau de Fermi se confondant avec le niveau donneur (53).

Aux hautes températures, le régime I peut correspondre au début du régime intrinsèque, c'est à dire à la création de paires électron-trou par rupture des liaisons covalentes. Ce mécanisme doit donner une énergie d'activation voisine de 0,5 eV, pour une largeur de bande interdite de l'ordre de l'électron volt.

III-2 POUVOIR THERMOELECTRIQUE : COEFFICIENT DE SEEBECK

Cette mesure nous a permis de déterminer le signe des porteurs majoritaires dans nos échantillons, par l'application d'un gradient thermique entre les extrémités de l'échantillon, et la mesure de la force électromotrice correspondante. Cette étude a été réalisée avec un dispositif mis au point au Laboratoire de Chimie du Solide (54).

Les mesures du coefficient de Seebeck α effectuées à la température ambiante montrent que les cristaux bruts de croissance peuvent être de type p ou n (tabl. 14). L'excès de cadmium introduit dans le solvant ne semble pas avoir d'influence sur ce paramètre. Les valeurs de α sont très dispersées, et en général élevées en valeur absolue, de -1090 à +1075 $\mu\text{V}/^\circ\text{K}$, pour les cristaux obtenus par THM, ce qui n'est pas le cas pour un cristal obtenu par CVT.

III-3 PERMITTIVITE ELECTRIQUE

III-3.1 MESURE AVEC UNE STRUCTURE $\text{In}/\text{CdIn}_2\text{Te}_4/\text{In}$

L'étude bibliographique (tabl. 1) donne une valeur extrêmement élevée pour la permittivité électrique ϵ_r située entre 200 et 265, pour une mesure effectuée à 10 kHz.

Echantillon n°	α ($\mu\text{V}/^\circ\text{K}$)
C2 brut	+270
C2 recuit Cd	-90
C3 brut	+240
C3 recuit Cd	-225
C4 brut	-15
C6 brut	+15
C8 brut	+1075
C9 brut	-900
C10 brut	-1090
CVT9	-15

tabl.14 : Coefficients de Seebeck
des cristaux

Cette valeur élevée est surprenante si l'on considère la structure de CdIn_2Te_4 comme très proche de celle de CdTe , pour lequel $\epsilon_r = 11$.

Une valeur de ϵ_r voisine de 260 reflèterait une très forte ionicité des liaisons interatomiques dans la maille CdIn_2Te_4 , par rapport à CdTe . La présence d'atomes d'indium peut difficilement expliquer ce comportement.

D'autre part, une forte ionicité des liaisons devrait amener une valeur de réflectivité beaucoup plus élevée que celle observée ($< 0,5$), et surtout des éclatements plus importants entre les fréquences des modes TO et LO (Chap. IV. 1.3).

La configuration utilisée pour étudier la permittivité est du type In/semiconducteur/In. Nous avons réalisé un condensateur dont il faut mesurer la capacité C , avec laquelle on en déduit la permittivité ϵ_r par la relation :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S/e \quad (3)$$

avec $S = 10 \text{ mm}^2$ et $e = 0,5 \text{ mm}$ pour nos échantillons.

Ce problème, à priori fort simple, se complique ici pour deux raisons :

a). Il est difficile de mesurer une très faible capacité. En effet, pour une permittivité de 10 et de 200, on obtient respectivement une capacité de 1.7 pF et de 35 pF.

b). La mesure d'une capacité est d'autant plus difficile que son coefficient de qualité Q est faible. Comme nous sommes en présence d'un matériau conducteur électronique, et non d'un diélectrique, il s'ensuit qu'avec $Q = \rho \epsilon_0 \epsilon_r \omega$ (en négligeant les pertes diélectriques), on obtient $Q = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ($\epsilon_r = 10$, $\rho = 3 \Omega \cdot \text{m}$ et $f = \omega/2\pi = 10^6 \text{ Hz}$).

Il est important de noter que le coefficient de qualité défini par $Q = \rho \epsilon_0 \epsilon_r \omega$ est indépendant des dimensions géométriques.

Aucun appareil ne permet la mesure d'un aussi faible coefficient de qualité.

Une solution consiste à faire des mesures à très hautes fréquences, ce qui a été fait avec un Q-mètre travaillant jusqu'à 70 MHz.

Le Q-mètre permet de mesurer les parties réelles ($Y_r(\omega)$) et imaginaires ($Y_i(\omega)$) de l'admittance ($Y(\omega)$) de la structure ($Y(\omega) = Y_r(\omega) + jY_i(\omega)$).

Sur la figure 83 sont reportées les variations de $Y_r(\omega)$ et $Y_i(\omega)/\omega$ en fonction de $\log(\omega/2\pi)$. Pour une capacité C en parallèle avec une résistance R , $Y_r = 1/R$ et $Y_i/\omega = C$, les deux tracés seraient indépendants de la fréquence. Dans le cas présent, on obtient une variation de Y_r et de Y_i/ω en fonction de ω .

Cette variation est représentée par le schéma électrique de la figure 84, dont les éléments ont été déterminés par une méthode de moindres carrés. Ces éléments font apparaître, en série avec la résistance R du matériau, une cellule $R_i//C_i$ représentant l'interface $\text{In}/\text{CdIn}_2\text{Te}_4$. La cellule $R_i//C_i$ représente la somme des deux interfaces supposées symétriques, et sa présence signifie que le contact $\text{In}/\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ n'est pas parfaitement ohmique.

Les valeurs annoncées dans la bibliographie pour la permittivité proviendraient du fait que celle-ci serait mesurée dans la région des basses fréquences, où la capacité C_i d'interface domine le comportement de Y_i , puisqu'aux basses fréquences, $Y_i/\omega = C + C_i(R/(R+R_i))^2$.

Dans ce cas, une valeur de $\epsilon_r = 219$ déduite ici de la relation $\epsilon_r = Y_i e/\omega \epsilon_0 S$, est en parfait accord avec les valeurs bibliographiques.

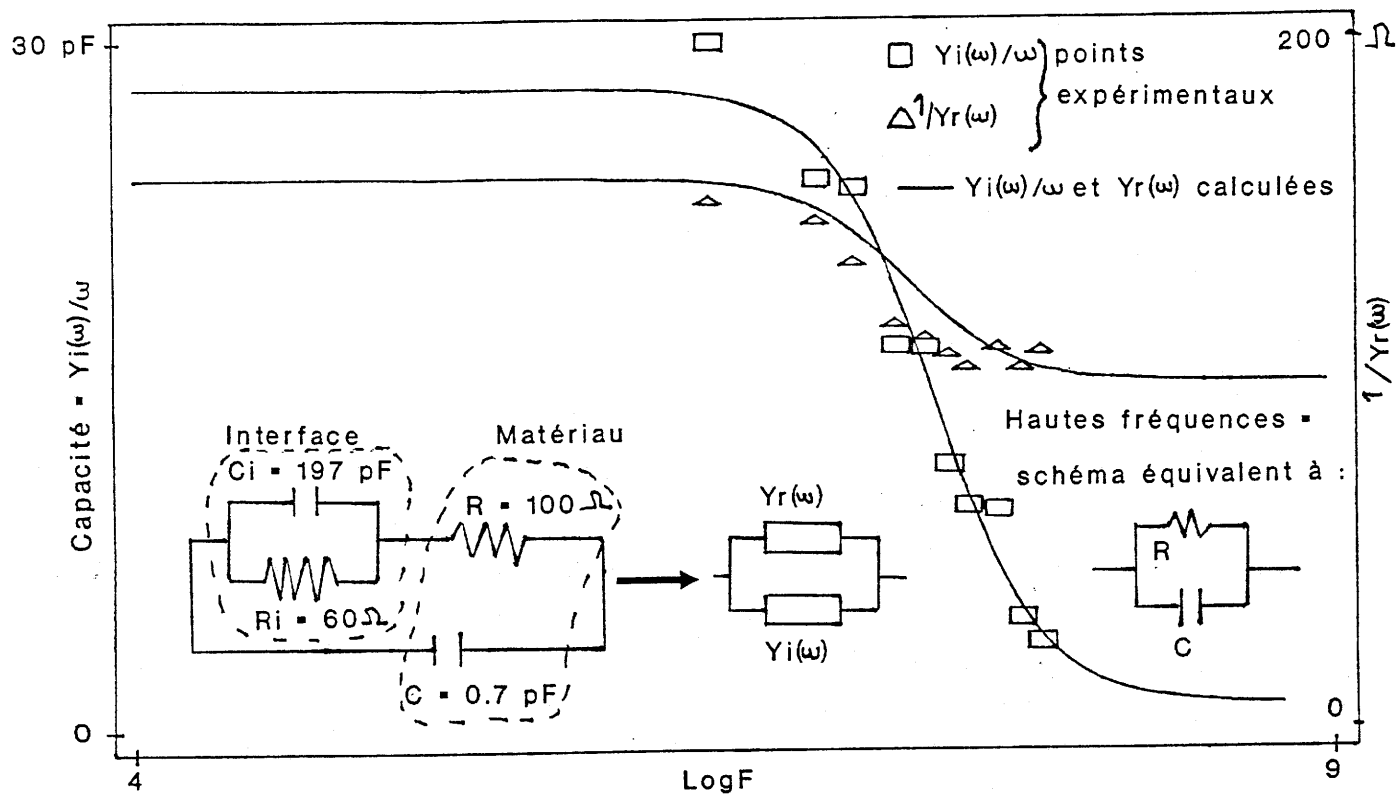
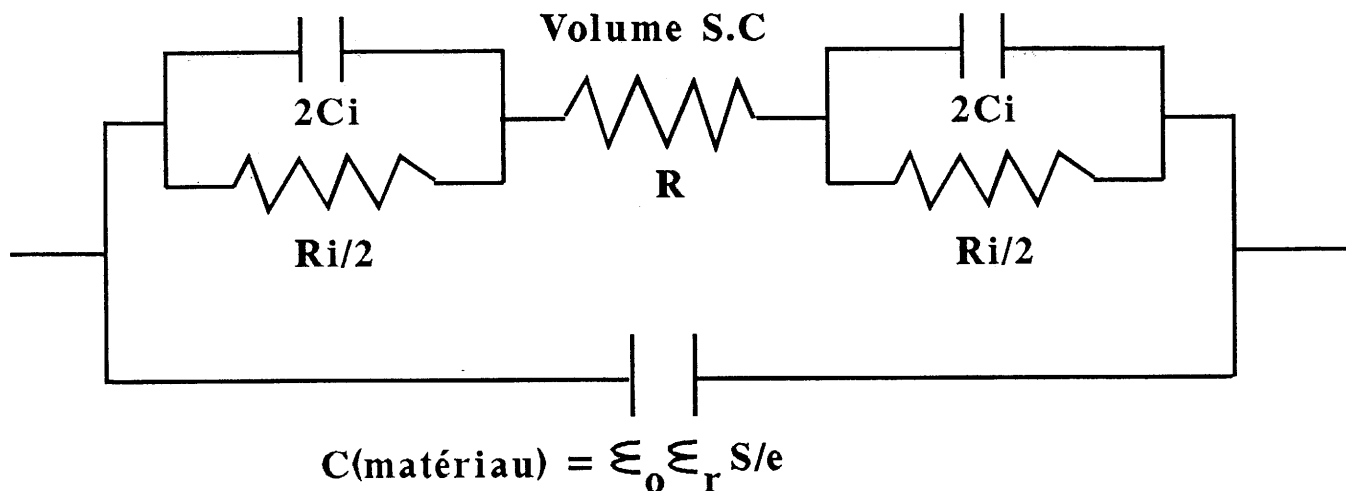


fig.83 : Courbes d'admittance de la structure In/CdIn₂Te₄/In

Interface In/S.C

Interface In/S.C



Interfaces In/S.C

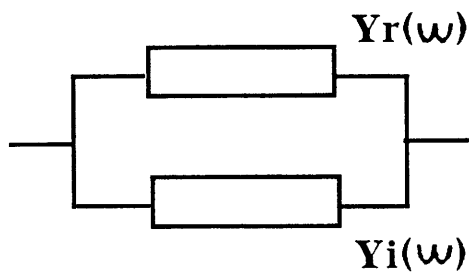
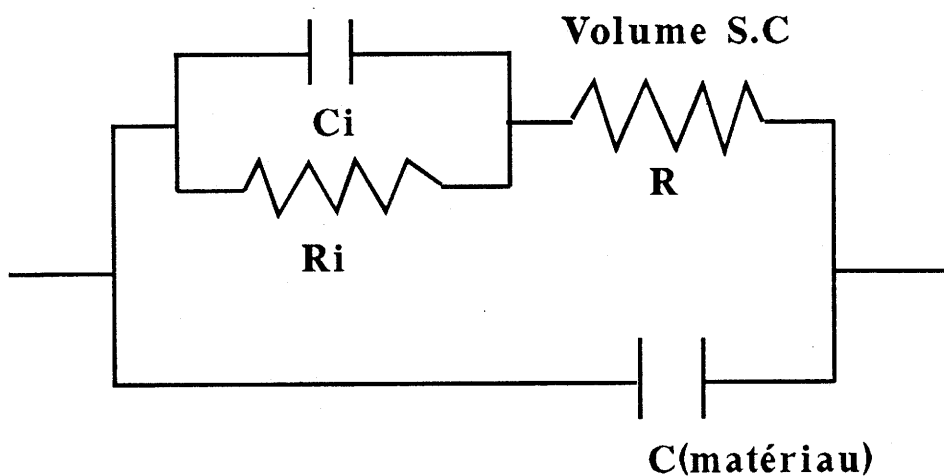


fig.84 : Mesure de l'admittance de la structure In/CdIn₂Te₄/In

La permittivité de CdIn_2Te_4 ne peut être mesurée que dans la région des très hautes fréquences où Y_i/ω est équivalent à C, et ceci à condition de disposer d'un Q-mètre sensible au delà de 70 MHz. Par conséquent, nous ne disposons pas suffisamment de points de mesure pour déterminer C avec précision.

Cependant, la figure 83 montre qu'un calcul avec $\epsilon_r = 11$ est en parfait accord avec les valeurs expérimentales et, à partir d'une part des mesures de capacité-tension réalisées sur une diode Schottky $\text{Au/CdIn}_2\text{Te}_4/\text{In}$ et, d'autre part, des mesures d'effet Hall, nous déduisons une permittivité ϵ_r voisine de 11 (Chap.IV. III.4) à 300°K.

III-3.2 RELATION DE LYDDANE - SACHS - TELLER (LST)

Cette relation (4) établie dans le cas général par A.S.CHAVES (55) relie, pour des cristaux possédant des modes de vibration actifs en IR, la permittivité électrique ϵ_r à la permittivité électrique obtenue pour des fréquences du visible ϵ_∞ et aux fréquences des modes TO et LO :

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty \sum_{i=1}^m \pi \left(\frac{\omega_V^L}{\omega_V^T} \right)^2 \quad (4) \quad \begin{array}{l} m \text{ nombre de modes} \\ \omega_V^L \text{ fréquence LO} \\ \omega_V^T \text{ fréquence TO} \end{array}$$

Pour CdIn_2Te_4 , à partir des valeurs de ϵ_∞ , ω_V^L et ω_V^T déterminées au Chap.IV I.3, on obtient une valeur de ϵ_r voisine de 16.

III-3.3 CONCLUSION

Pour la permittivité électrique de CdIn_2Te_4 , une valeur voisine de 11, déterminée par les caractéristiques capacité-tension, satisfait les mesures d'admittance au Q-mètre et est compatible avec le résultat obtenu à partir de la relation de Lyddane - Sachs - Teller.

III-4 REALISATION DE DIODES SCHOTTKY. CARACTERISTIQUES I(V), C(V)

La DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) est une méthode spectroscopique qui permet une caractérisation des niveaux profonds dans la bande interdite des semiconducteurs, en étudiant les variations de la capacité d'une jonction de type Schottky soumise à des pulses de tension.

La DLTS ne s'applique bien qu'aux semiconducteurs qui se prêtent à la fabrication de diodes Schottky proches du modèle théorique (annexe IV.2).

Les études antérieures des caractéristiques électroniques de CdIn_2Te_4 ont été effectuées avec des diodes réalisées avec des contacts ohmiques à l'indium, et bloquants à l'aluminium, pour CdIn_2Te_4 de type n, et avec des contacts ohmiques à l'aluminium pour CdIn_2Te_4 de type p (6, 56).

Pour le cristal C9 de type n, on a utilisé l'or pour le contact Schottky et l'indium pour le contact ohmique, dont le travail de sortie (4,2 eV) est voisin de celui de l'aluminium (4,3 eV).

Deux essais ont été réalisés :

a). Sur la surface du cristal poli mécaniquement, trois plots d'or sont déposés sous vide secondaire de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Les diodes réalisées D_{11} , D_{12} , D_{13} (fig.85) ne présentent pas de très bonnes caractéristiques, puisque le courant dans le sens inverse de polarisation est élevé.

b). Sur la surface repolie mécaniquement, une attaque avec une solution brome-méthanol (0.3%) est effectuée avant le dépôt des électrodes d'or sous vide. Les deux diodes réalisées D_{21} et D_{22} présentent un courant faible dans le sens inverse de polarisation (fig. 86).

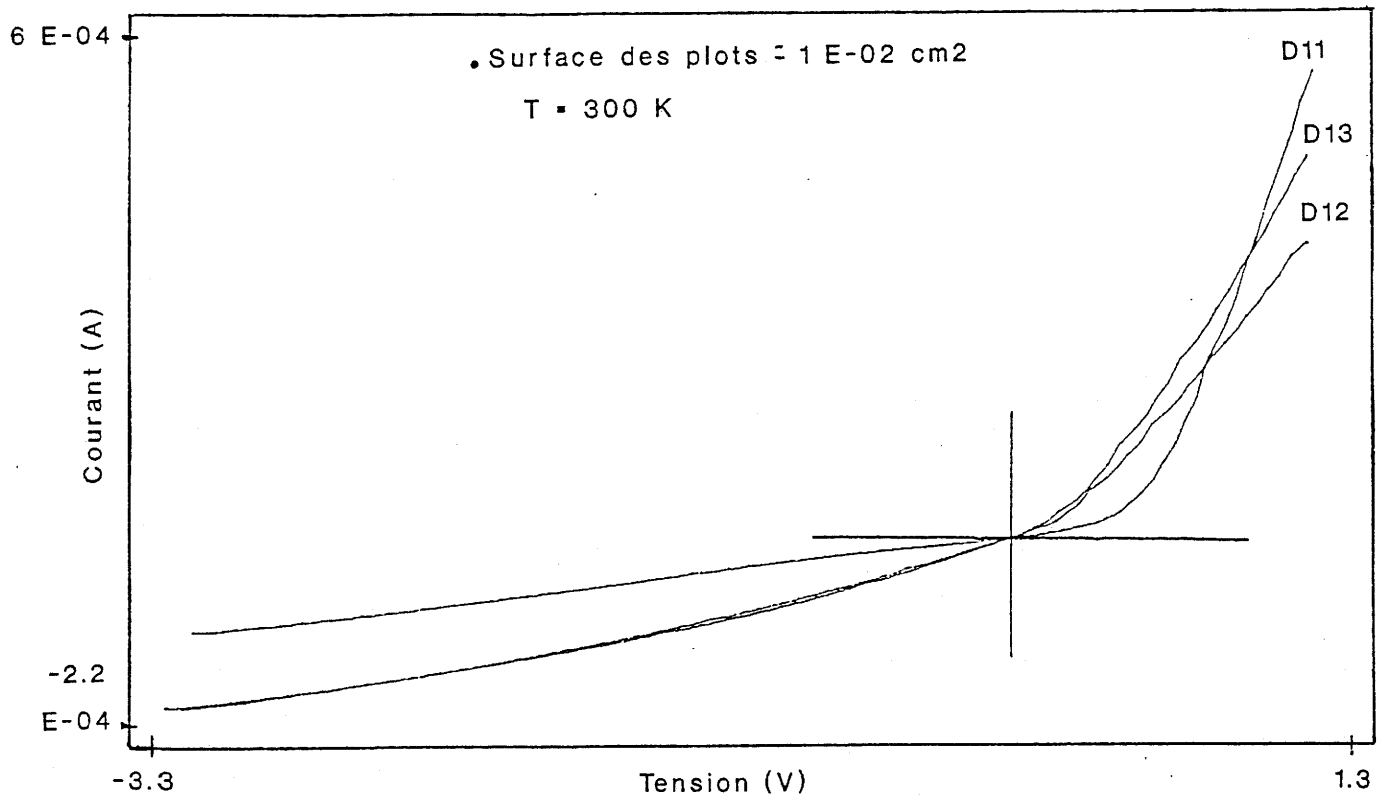


fig.85 : Caractéristiques I(V) des diodes D11, D12 et D13.
Diodes réalisées sans attaque chimique Br/CH₃OH

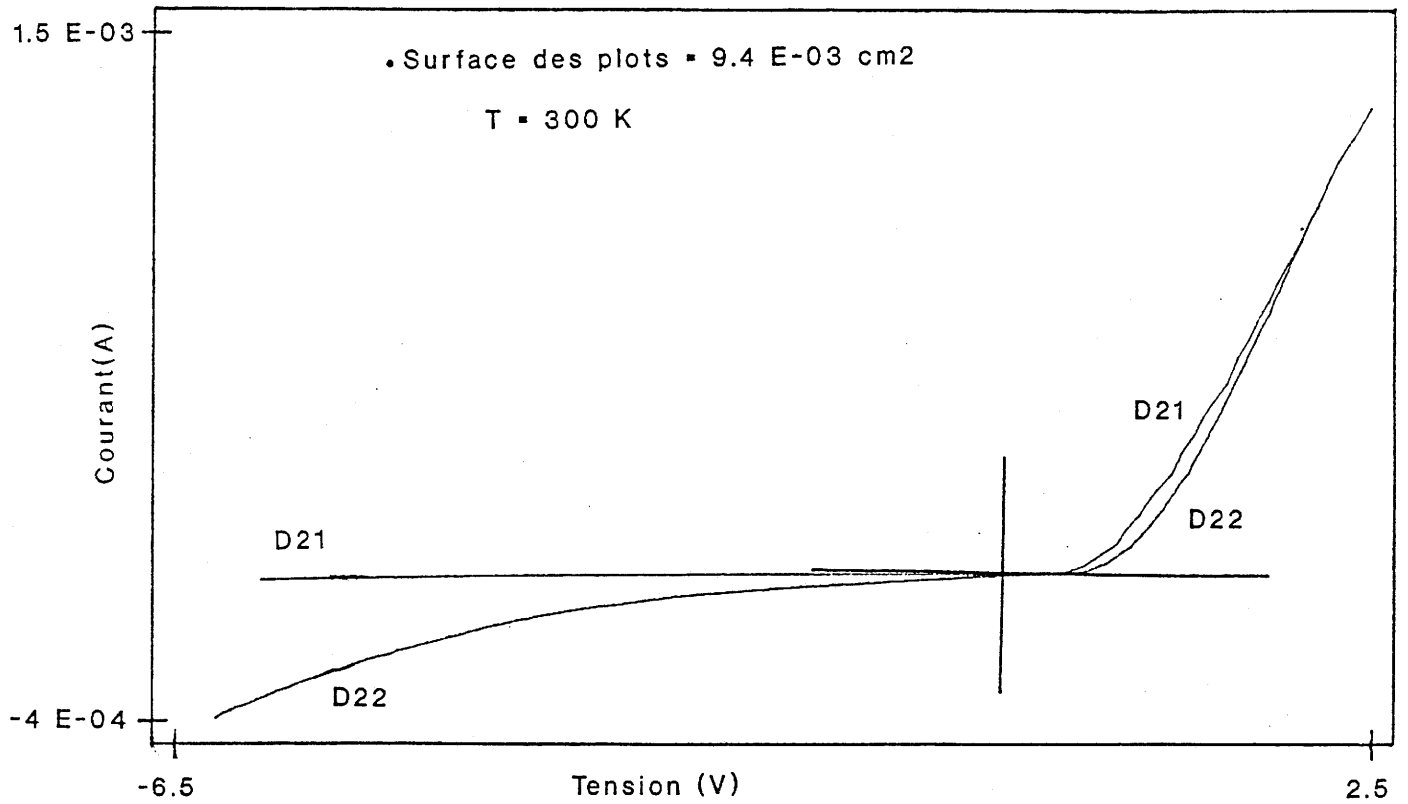


fig.86 : Caractéristiques I(V) des diodes D21 et D22.
Diodes réalisées après une attaque chimique Br/CH₃OH

A température ambiante, un affinement mathématique, (algorithme de Marquardt) de la caractéristique $I(V)$ de la diode D_{21} , (courant inverse le plus faible), avec la relation (5) de l'annexe IV.2 conduit à :

$$I_0' = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

$$\eta = 4,3$$

$$R_s = 1172 \Omega$$

Sur la figure 87 sont reportées les courbes $I(V)$ expérimentales dans le sens direct de la diode D_{21} , ceci pour plusieurs valeurs de la température comprise entre 144 et 360° K. La figure 88 montre un parfait accord entre les courbes $I(V)$ calculées et expérimentales pour deux températures 303° K et 360° K.

La figure 89 donne les variations de I_0' , η et R_s en fonction de la température. Ces résultats mettent en évidence :

a). Une forte valeur du paramètre η : une couche interfaciale est présente à l'interface malgré le traitement brome-méthanol, puisque dans le cas d'une interface idéale $\eta = 1$.

b). Une dépendance linéaire de $\ln I_0'$ en fonction de $1000/T$ dans le domaine des hautes températures, ce qui laisse supposer une loi de type $I_0' \propto \exp(-q\Phi_{B0}/kT)$ avec $\Phi_{B0} = 0,41 \text{ eV}$ (fig. 90) ((6) annexe IV.2). Cette quantité est en toute rigueur différente de la hauteur de barrière Schottky Φ_B (fig. 91). Aux basses températures, le courant I_0' devient pratiquement constant. Ce comportement est probablement induit par des transferts de type tunnel à travers la couche interfaciale d'épaisseur δ . A haute température, les processus activés thermiquement l'emportent (courant en $\exp(-q\Phi_{B0}/kT)$), alors qu'aux températures plus basses les processus de type tunnel dominant (fig. 90).

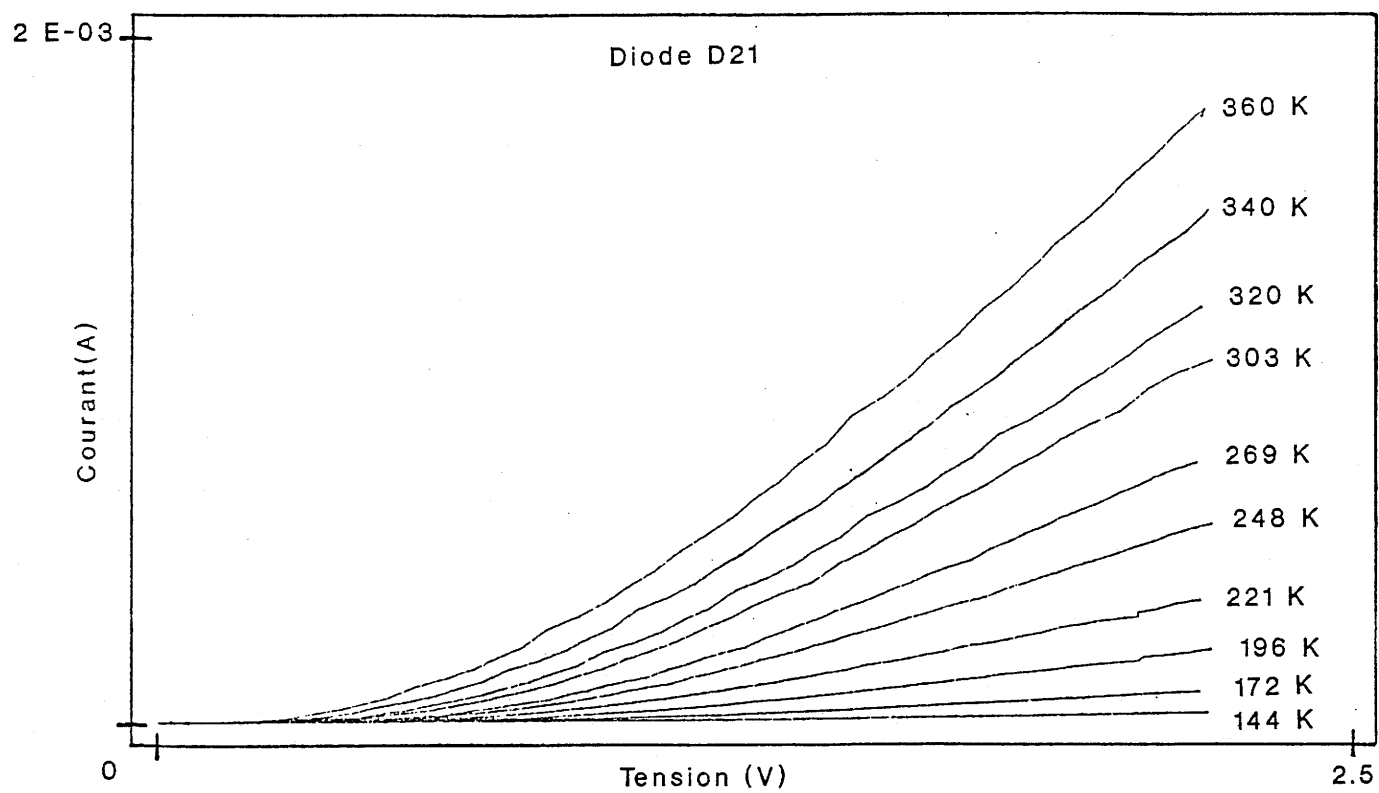


fig.87 : Caractéristique I(V) de la diode D21 dans le sens direct

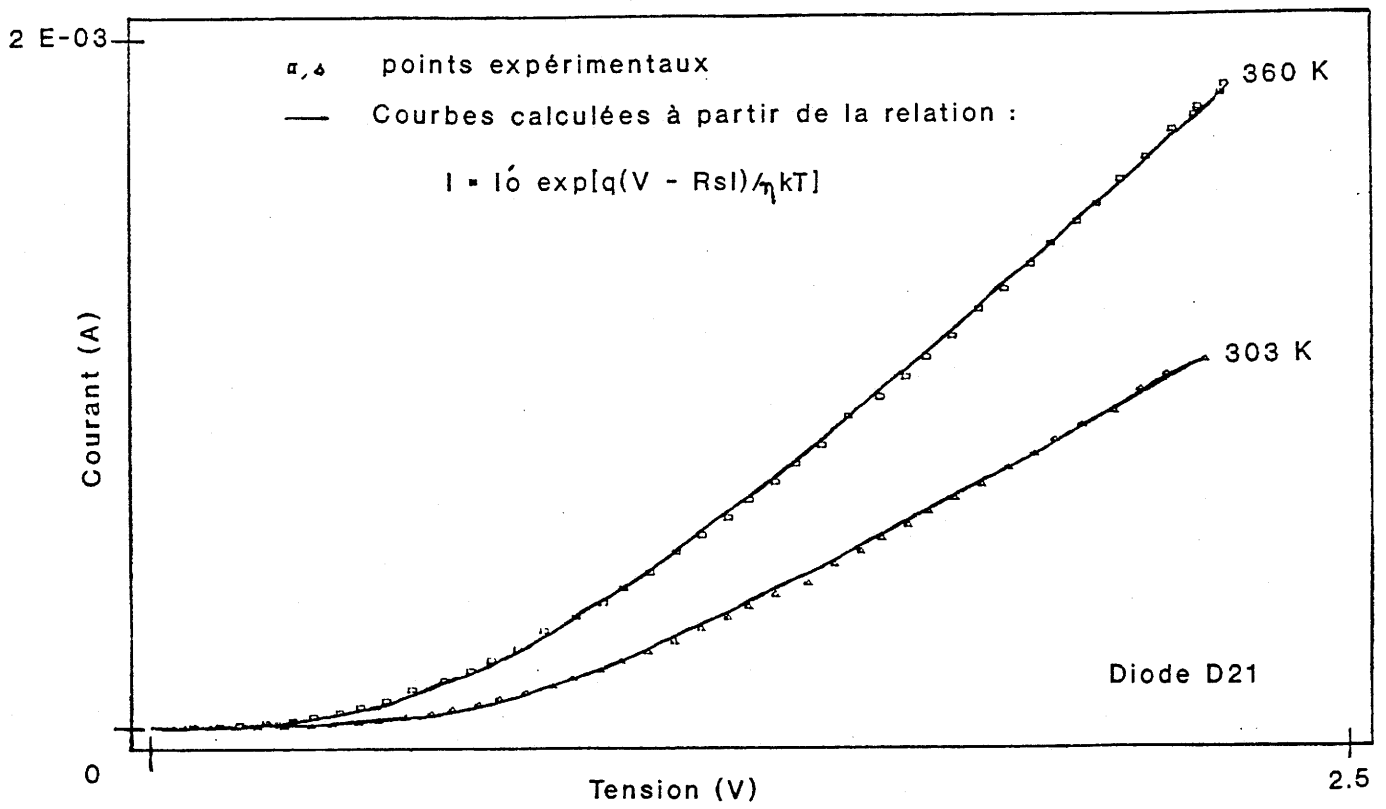


fig.88 : Caractéristique I(V) de la diode D21 dans le sens direct

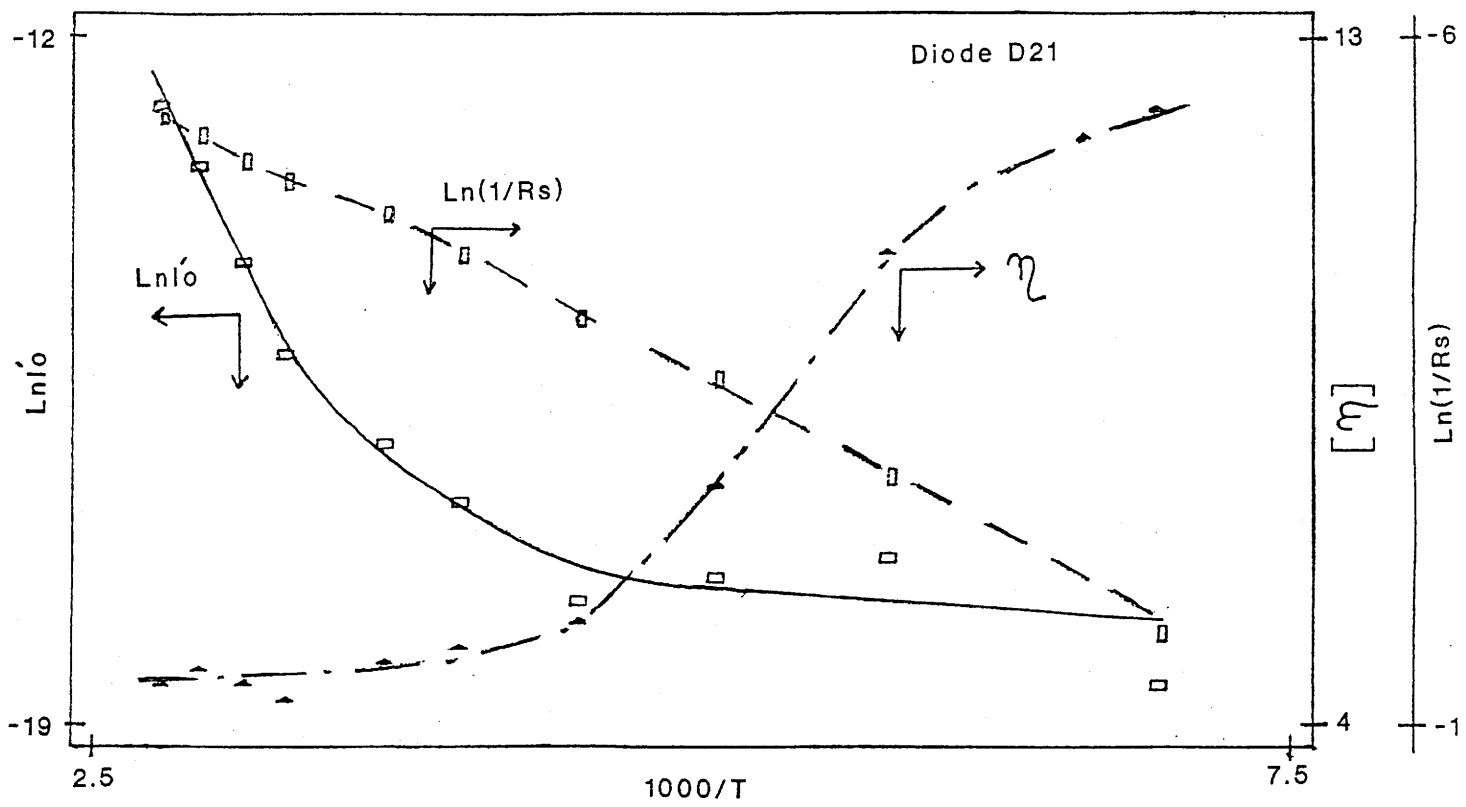
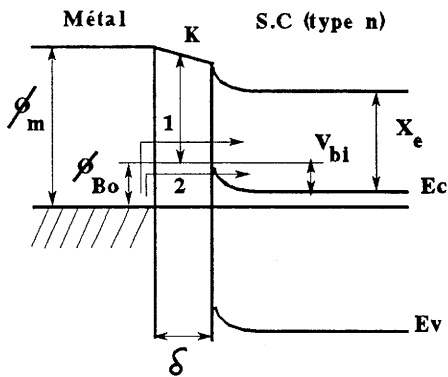


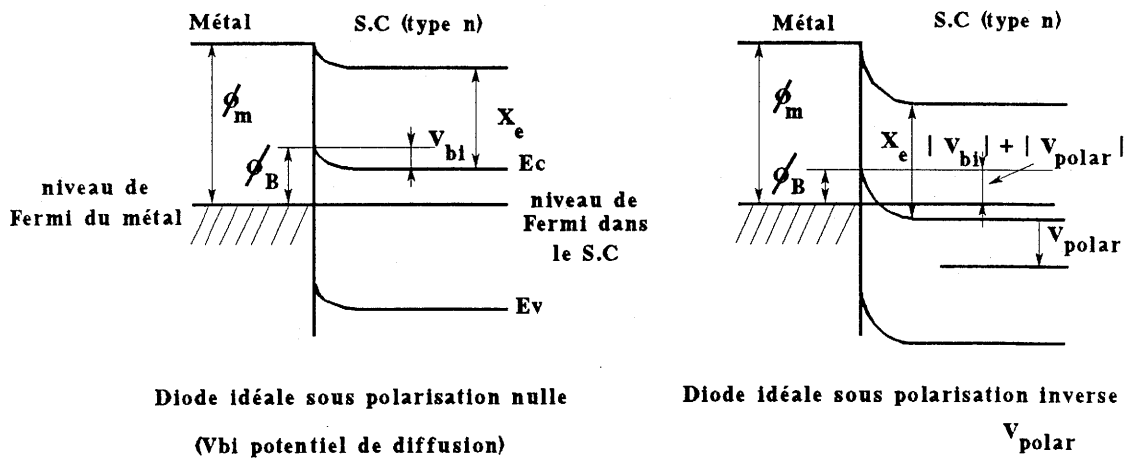
fig.89: Variation des paramètres I_0 , R_s et η en fonction de la température



1. Courant inverse activé thermiquement, ne dépendant pas de la polarisation, ou très peu.

2. Courant inverse de type tunnel, assisté par phonons.

fig.90 : Interface Métal/Semiconducteur avec une zone interfaciale



Diode idéale sous polarisation nulle
(V_{bi} potentiel de diffusion)

Diode idéale sous polarisation inverse
 V_{polar}

fig.91 : Interface Métal/Semiconducteur idéale

c). La présence d'une résistance série R_s non négligeable, dont la valeur correspond approximativement à la résistance du matériau et est en bon accord avec les résultats obtenus par effet Hall (Chap.IV III.1.2).

Des mesures $I(V)$ en inverse montrent que le courant est dépendant, à température constante, de la tension (fig.92).

Ceci est incompatible avec le modèle théorique simple où le courant inverse serait essentiellement dû au transfert d'électrons du métal vers le semiconducteur, à travers la barrière Φ_B . L'observation faite ici est fréquente dans le cas de telles diodes (57). Les variations de $\ln I$ en fonction de $1000/T$, dans le domaine compris entre 303 et 360°K, et sous polarisation inverse, se présentent sous forme de droites, dont l'énergie d'activation Φ_{B0} est voisine de 0,45 eV (fig. 93), cette valeur est en bon accord avec celle calculée précédemment.

Des mesures en admittance, c'est à dire des mesures de la partie réelle ($Y_r(\omega)$) et de la partie imaginaire ($Y_i(\omega)$) de l'admittance $Y(\omega)$, ont également été réalisées sous polarisation inverse. Dans le cas idéal, une diode polarisée en inverse se comporte principalement comme une capacité de déplétion, dont l'expression par unité de surface est donnée par (58) :

$$C = (q\epsilon_0\epsilon_r N_D)^{1/2} / (2(V_{bi} - V))^{1/2} \text{ en Fm}^{-2} \quad (5)$$

- N_D est la concentration en atomes donneurs.
- V_{bi} est le potentiel de diffusion (fig. 91).
- V ($V < 0$, la référence étant le semiconducteur) est le potentiel appliqué aux bornes de la diode.
- ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement les permittivités du vide et du matériau semiconducteur.

L'admittance d'une telle diode s'écrit donc $Y(\omega) = Y_i(\omega) = jC\omega$.

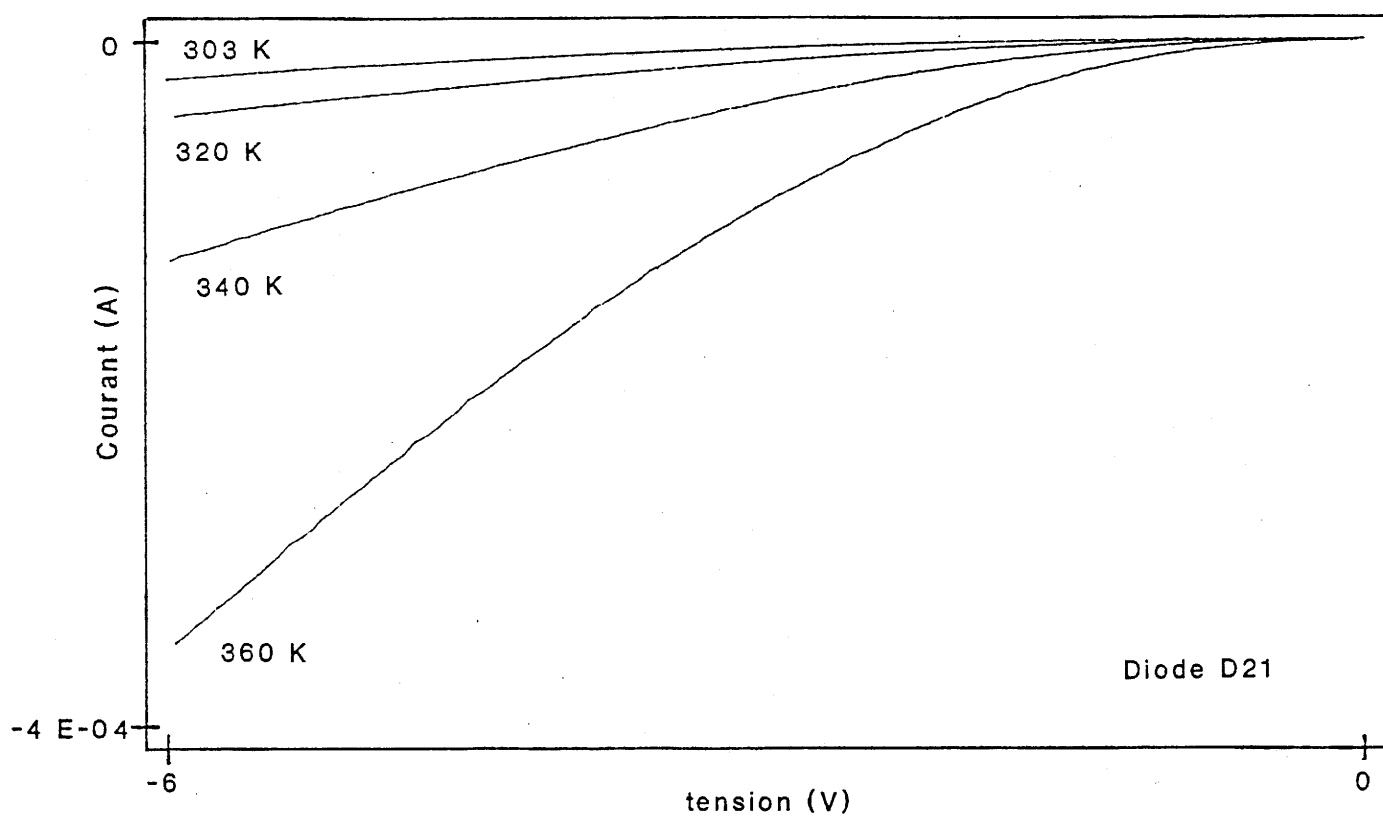


fig.92 : Variation du courant inverse pour différentes températures

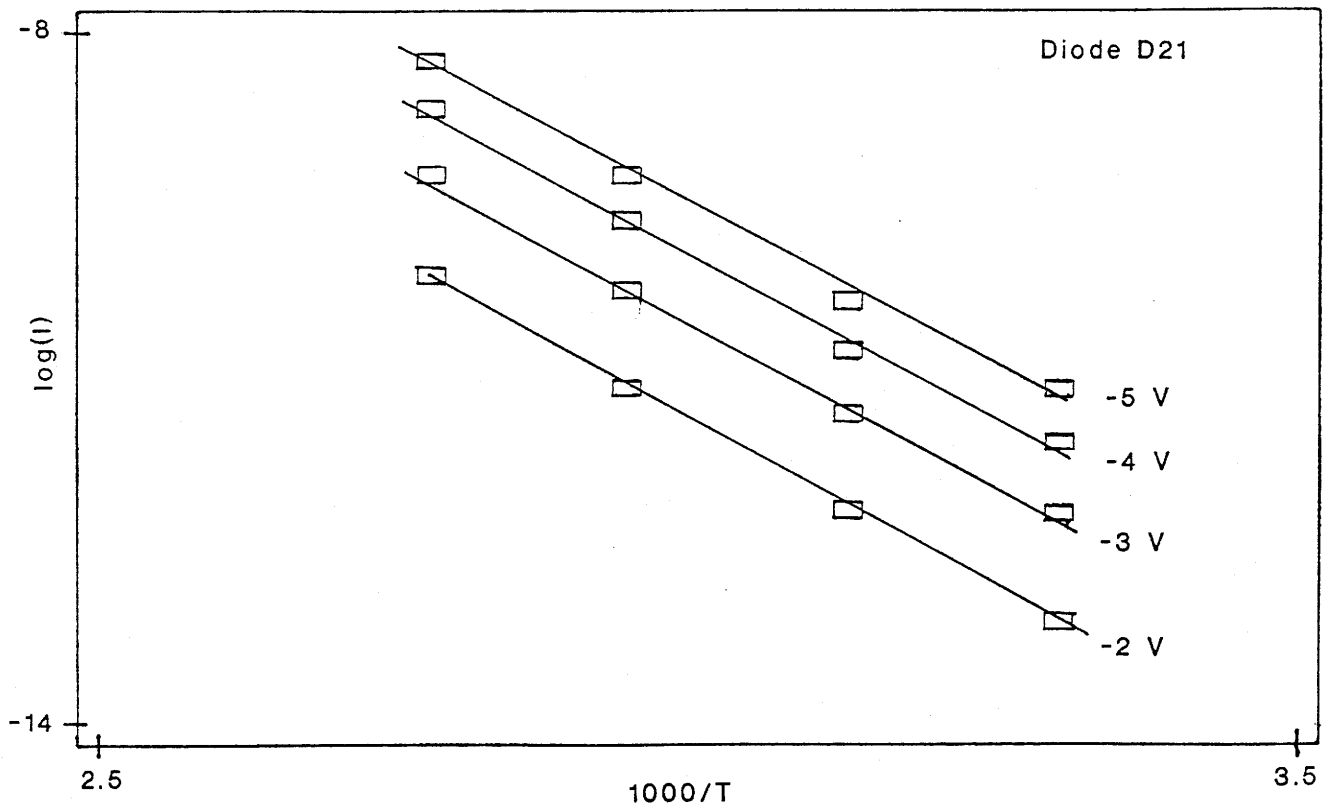


fig.93 : Variation du courant inverse en fonction de la température, pour différentes valeurs de la polarisation

Dans la pratique, la partie réelle $Y_r(\omega)$ n'est pas nulle, et $Y(\omega) = Y_r(\omega) + jY_i(\omega)$. Sur la figure 94 sont reportées les courbes $\log(Y_r(\omega))$ et $\log(Y_i(\omega))$ en fonction de $\log(\omega)$, pour la diode D_{21} . Le tracé $\log(Y_i(\omega))$ se présente, dans le domaine des basses fréquences, approximativement sous la forme d'une droite de pente égale à l'unité. On peut donc en déduire que la partie imaginaire est de la forme $|Y_i(\omega)| = C\omega$.

Dans le domaine des hautes fréquences, la courbe expérimentale s'éloigne de la droite de pente +1, ce qui est dû à la présence de la résistance série R_s du semiconducteur.

La présence de la résistance R_s fait que la capacité équivalente de la diode, c'est à dire $|Y_i(\omega)|/\omega$, ne peut être mesurée que dans le domaine des basses fréquences, là où l'influence de R_s est négligeable. Une mesure conventionnelle à 1 MHz n'est pas correcte. Ici nous avons effectué l'étude capacité-tension à une fréquence de 10 kHz.

A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure 95 les courbes $\log(Y_r(\omega))$ et $\log(Y_i(\omega))$ vs $\log(\omega)$ de la diode D_{11} . Les résultats expérimentaux s'interprètent par la mise en série de cellules du type R//C, et le "fit" montré en figure 95 en comprend deux mais c'est à priori insuffisant. La nécessité d'introduire de telles cellules montre clairement que l'interface est loin d'être abrupte.

En ce qui concerne la caractéristique capacité-tension, en principe d'après (5), le tracé de $1/C^2$ vs V est une droite dont la pente permet de déterminer N_D , à condition que la permittivité ϵ_r soit connue.

D'après (5) $1/C^2 = 2(V_{bi} - V)/(q\epsilon_0\epsilon_r N_D)$, et

$$d(1/C^2)/dV = 2/q\epsilon_0\epsilon_r N_D \quad (6)$$

En appliquant cette dernière relation, et en prenant $N_D = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ donné par effet Hall, on obtient une permittivité ϵ_r voisine de 11.

Diode D21

Vpolar = 0 V

T = 300 K

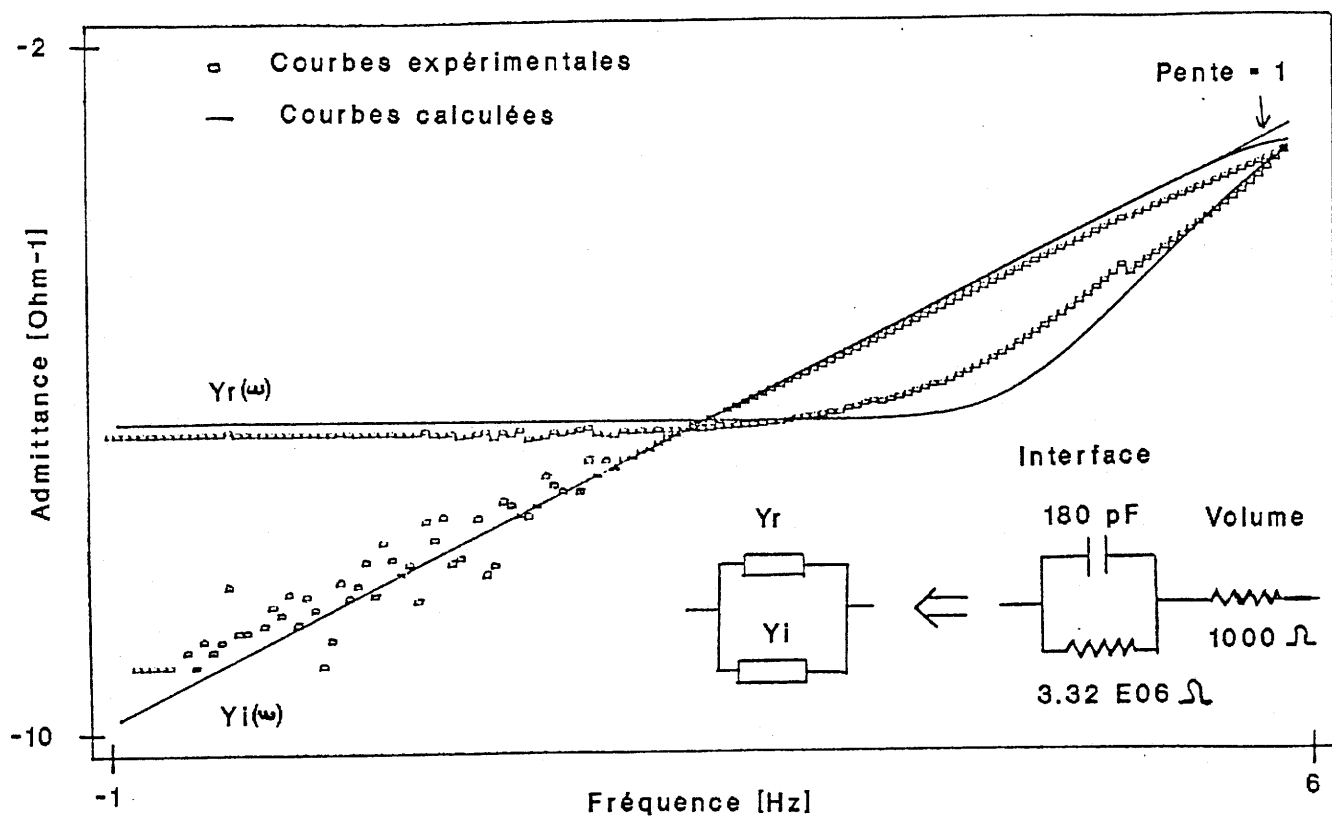


fig.94 : Courbes d'admittances expérimentales et calculées
(diode traitée Br/CH₃OH)

Diode D11

Vpolar = -3 V

T = 300 K

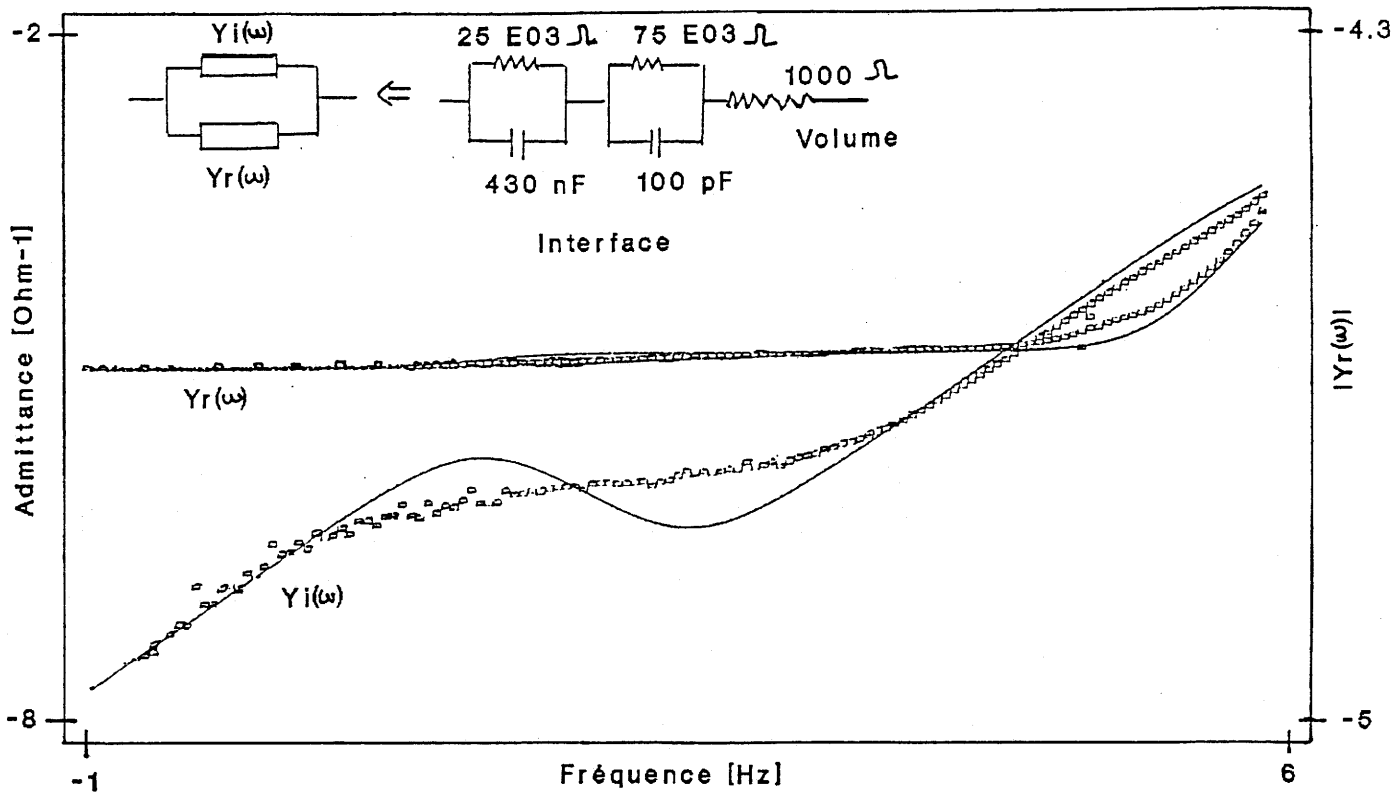


fig.95 : Courbes d'admittances expérimentales et calculées
(diode D11 non traitée Br/CH₃OH)

La figure 96 représente la caractéristique $C(V)$ mesurée à 10 kHz et le tracé $1/C^2$ vs V ($V < 0$ diode polarisée en inverse).

Celui-ci se présente bien sous la forme d'une droite sur une large plage de tension (de 0 à -4 V). Pour les tensions fortement négatives, le tracé expérimental s'éloigne d'une droite.

Il peut simplement s'agir d'une imprécision de mesure puisque, pour les fortes tensions négatives, la capacité de la diode devient de plus en plus faible, et devient comparable à celle des câbles de mesure. Une correction des câbles a pourtant été effectuée mais une erreur de 3 pF, soit une erreur inférieure à 10%, suffit pour expliquer l'écart observé.

Sur la figure 96 est également reportée la caractéristique $C(V)$ mesurée à 1 MHz, ainsi que la courbe $C(V)$ calculée à 1 MHz, donnée par la relation suivante :

$$C(1\text{MHz}) = C(10\text{kHz}) / (1 + (2\pi \cdot 10^6 R_s C(10\text{kHz}))^2) \quad (7)$$

On voit nettement que les valeurs de la capacité, tant expérimentales que calculées, sont inférieures à celles mesurées à 10kHz, et ceci est dû à la résistance série R_s .

Par ailleurs, le potentiel de diffusion V_{bi} déduit de l'intersection de la droite $1/C^2$ vs V avec l'axe des tensions est voisin de 0,5 V. Cette valeur est élevée et est difficilement compatible, à priori, avec la hauteur de barrière de 0,45 eV déterminée précédemment à partir de l'énergie d'activation du courant inverse. D'après le schéma de la figure 91, on devrait obtenir $V_{bi} < \Phi_{B0}$.

Il est important de noter que les relations (5) et (6) ne sont exactes que dans le cas de diodes parfaites et que, par conséquent, la détermination de N_D ou de ϵ_r est approchée. Dans le cas de diodes imparfaites, ces relations deviennent, conformément au modèle de Card et Rhoderick (56), et sous condition que les états électroniques situés à l'interface couche isolante/semiconducteur soient en équilibre avec le matériau semiconducteur :

Diode D21

T = 300 K

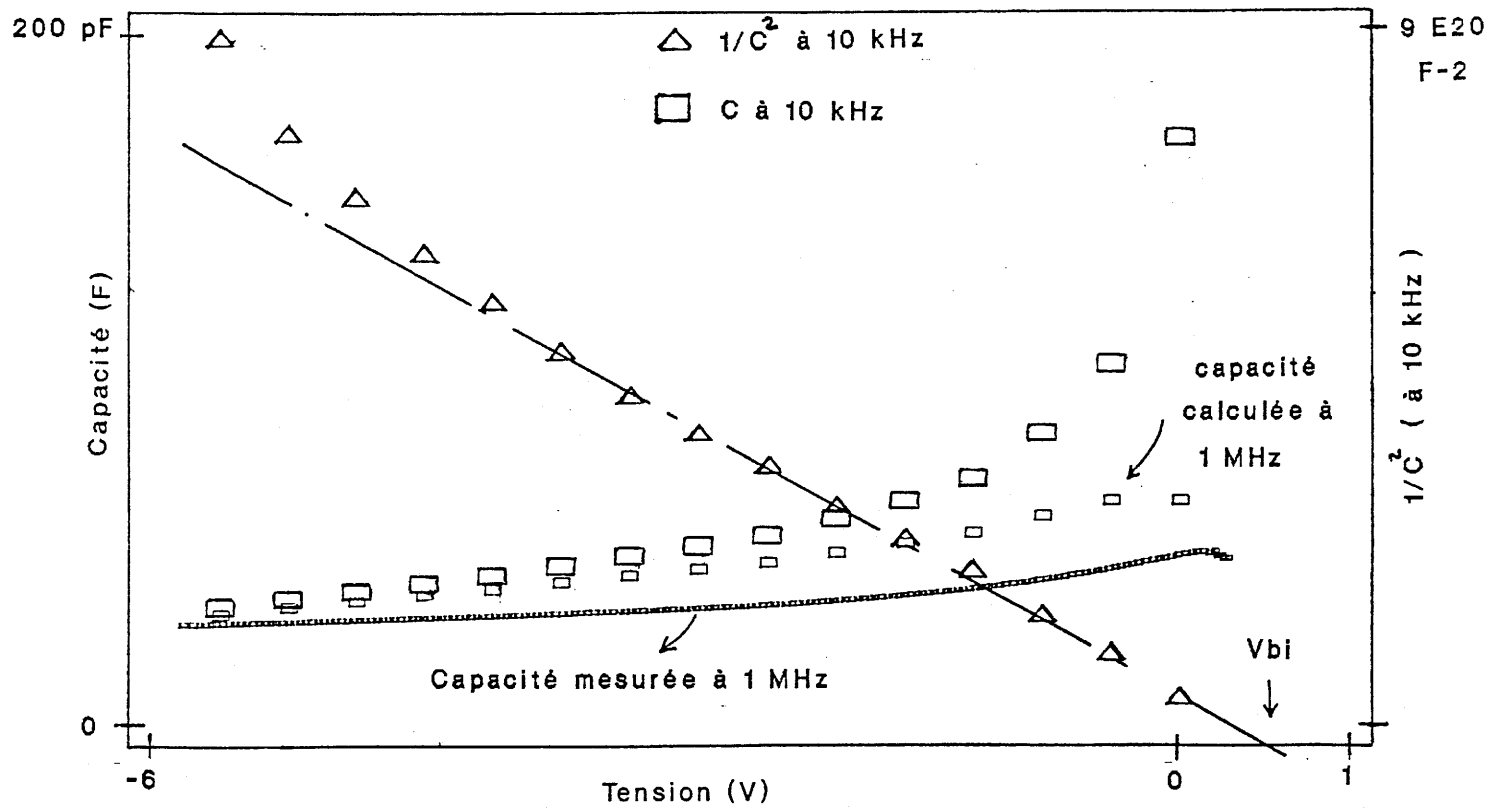


fig.96 : Caractéristique capacité - tension

$$d(1/C^2)/dV = 2(1 + \alpha)/q \epsilon_0 \epsilon_r N_D$$

et

$$V_{bi}' = (1 + \alpha)V_{bi} + V_1^{1/2}V_{bi}^{1/2} + V_1/4(1 + \alpha) \quad (8)$$

Avec $\alpha = qD_s\delta/\epsilon_i$ et $V_1 = 2q\epsilon_0\epsilon_rN_D\delta^2/\epsilon_i^2$ où D_s est la densité des états électroniques et ϵ_i la permittivité de la couche isolante d'interface.

Pour une diode idéale les quantités α et V_1 sont nulles, et V_{bi} et V_{bi}' sont respectivement les potentiels de diffusion vrai et mesuré expérimentalement. Dans ce cas, le potentiel de diffusion mesuré est supérieur au potentiel de diffusion vrai.

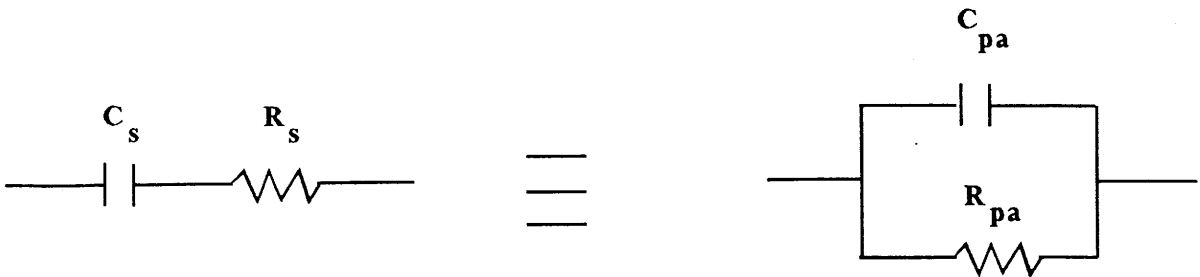
III-5 ESSAIS DE MESURE "DEEP LEVEL TRANSIENT SPECTROSCOPY" (DLTS)

Le principe de la mesure est développé dans l'annexe IV.3.

Sur la figure 97 est reporté le signal DLTS pour une diode Au/CdIn₂Te₄/In avec une tension de polarisation est de -4 V, une amplitude du pulse de remplissage de -1 V, et une durée du pulse de 1 ms.

Le signal fait apparaître un piège à électrons. Cependant le dépouillement du spectre nécessite une correction due à la présence de la résistance série R_s du matériau semiconducteur.

En effet, le signal transitoire fourni par le capacimètre correspond à la variation de la capacité parallèle C_{pa} équivalente de la diode, comme le montre le schéma suivant :



Or le signal nécessaire au dépouillement est :

$$\delta C = \delta C_s = C_{pa} ((1+(R_s C_s \omega)^2)/(1-(R_s C_s \omega)^2))^2$$

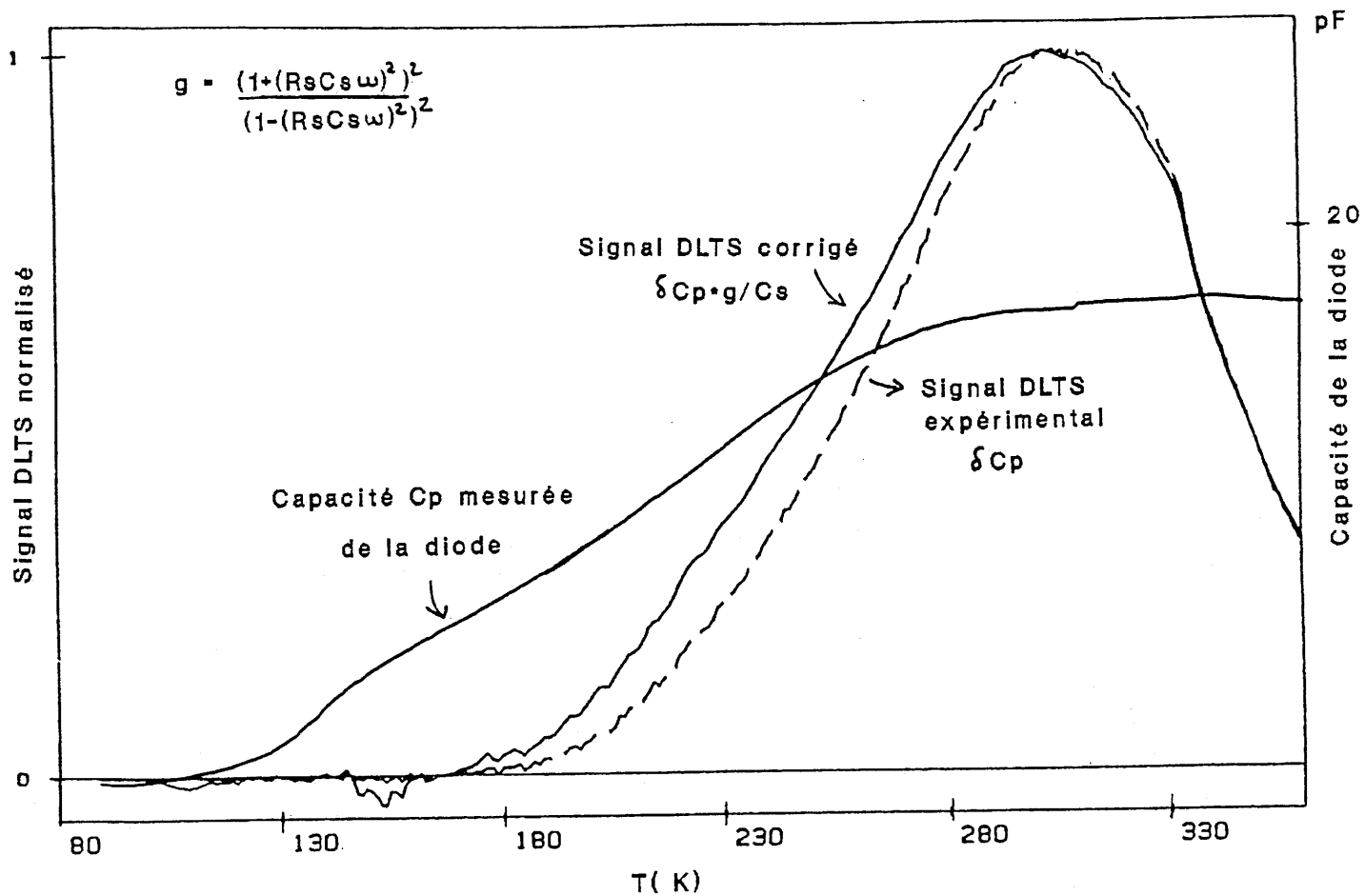
Diode D21

Vpolar = -4 V

pulse 1 V

largeur du pulse 1 ms

période 30 ms

fig.97 : Signal DLTS de CdIn₂Te₄ (C9)

où C_{pa} est le signal effectivement mesuré.

L'obtention de $\delta C = \delta C_s$ nécessite donc la mesure de R_s et C_s .

Le signal corrigé de la figure 97 a été traité en supposant deux pièges différents. Sur la figure 98 sont reportées les réponses théoriques et calculées, et un bon accord est obtenu.

Les résultats font apparaître un piège dont l'énergie d'activation ($E_c - E_t + \delta E_n$) est voisine de 0,18 eV. Il correspond probablement au **niveau donneur** observé par les mesures de conductivité. Sa position en énergie déterminée par DLTS devrait être légèrement différente de celle observée par conductivité, du fait de l'activation δE_n de la section de capture. Pour être discuté d'une manière plus approfondie, ce point nécessiterait la mesure séparée de δE_n .

Le deuxième pic observé avec une énergie d'activation voisine de 0,19 eV, mais avec une section de capture plus élevée que le précédent, peut être attribué au **niveau accepteur** en accord avec les résultats de la conductivité.

L'énergie d'activation de 0,19 eV mesurée, correspond alors à la section de capture de l'accepteur. En effet, pendant la phase de relaxation, ce niveau accepteur piège un trou de la bande de valence, et c'est donc la probabilité de capture C_{pp} qui est mesurée (fig. 99) (cf. annexe IV.3).

III-6 CONCLUSION

L'étude des propriétés électriques de $CdIn_2Te_4$ montre que les cristaux bruts de croissance très résistifs, peuvent être de type p ou n, avec un faible taux de porteurs et une faible mobilité.

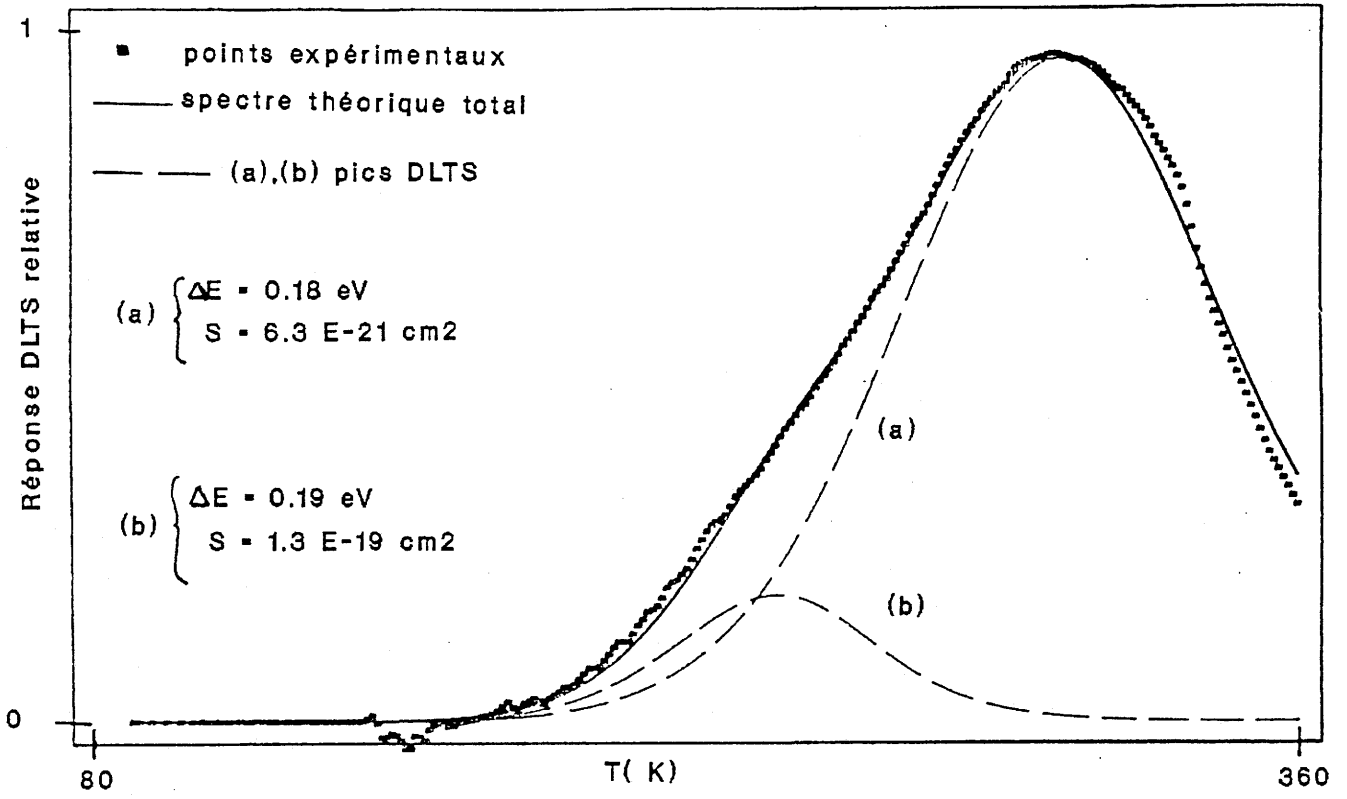


fig.98 : Déconvolution du signal DLTS

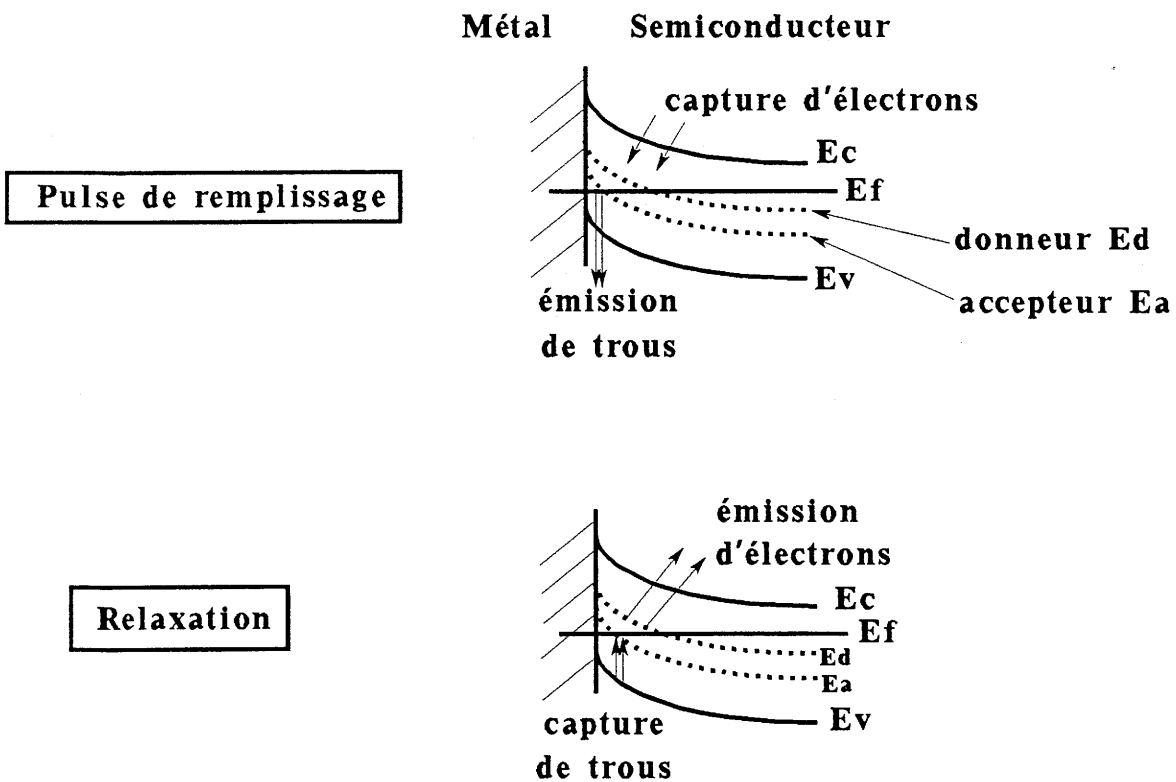
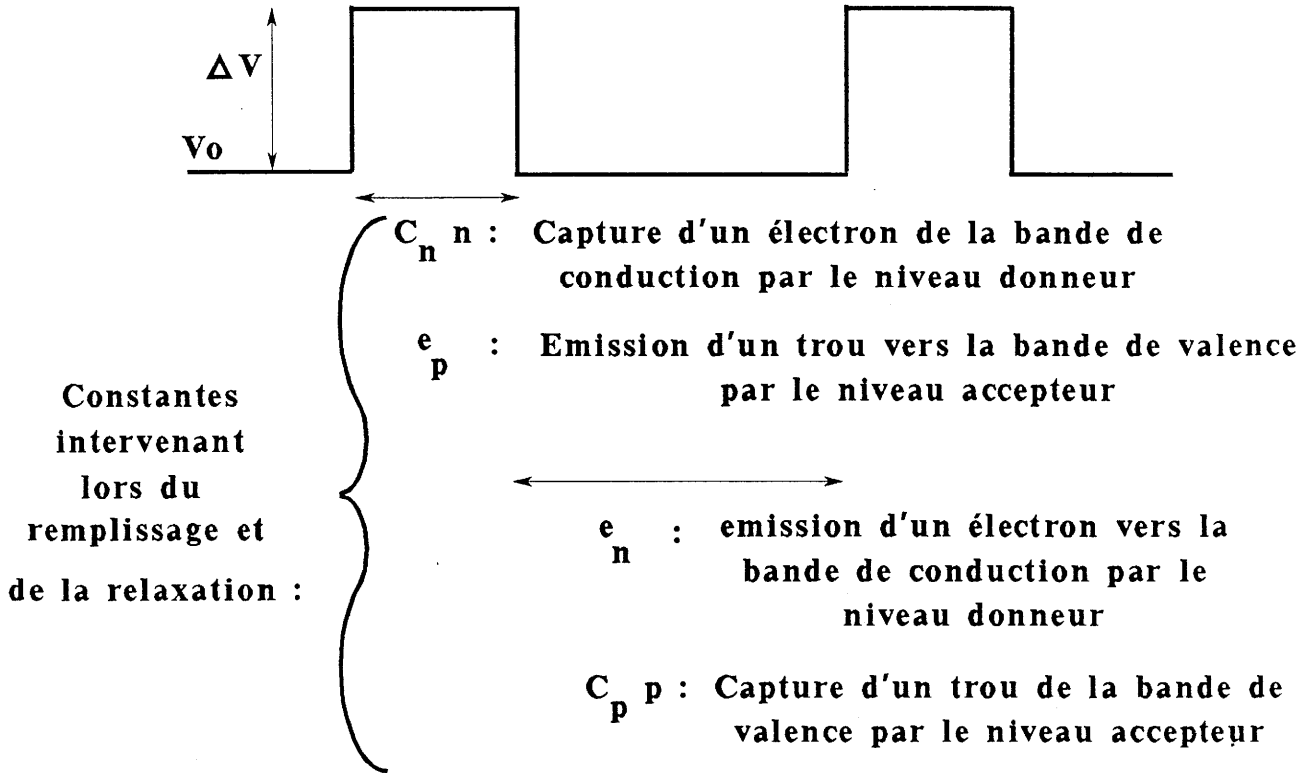


fig.99 : Remplissage et relaxation des niveaux pièges par la DLTS

Cette faible mobilité est probablement liée à la présence pour le moment d'un certain nombre de défauts dans les cristaux, comme par exemple les deux niveaux donneur et accepteur mis en évidence dans la bande interdite.

Si l'on ne connaît pas la position en énergie du niveau de l'accepteur, son origine réside probablement dans l'existence de lacunes de cadmium, comme pour CdTe. Une étude après recuit sous cadmium devrait permettre de confirmer cette hypothèse.

L'origine du niveau donneur situé à 0,2 eV sous la bande de conduction, reste imprécise, bien que son existence ait déjà été observée (6).

La technique DLTS permet de confirmer l'existence de deux niveaux profonds, dont l'un est attribué au niveau donneur et l'autre probablement à l'accepteur.

Il est important de noter que le signal DLTS est ici difficile à dépouiller, compte tenu de la présence de la résistance série. Il serait préférable de travailler sur des échantillons présentant un taux de dopage plus élevé. Un traitement sous cadmium, suivi d'un recuit, devrait permettre d'atteindre ce but.

Par ailleurs, une étude complète de DLTS en faisant varier, par exemple, la tension de polarisation inverse, devrait permettre de conclure sur la position en énergie de l'accepteur. En effet, comme le montre la figure 99, pour un certain niveau de polarisation E_f ne coupe plus E_a , et par conséquent le signal DLTS dû à l'accepteur devrait s'éteindre.

CONCLUSIONS GENERALES

Notre travail a porté sur l'étude du semiconducteur CdIn_2Te_4 . Ce matériau, peu étudié jusqu'à ce jour, possède de nombreuses applications potentielles dans le domaine de dispositifs électrooptiques et acousto-optiques.

Les propriétés de ce matériau permettent d'envisager le développement de nouveaux modulateurs dans le domaine $\lambda = 2-14 \mu\text{m}$, avec des conditions raisonnables au niveau des tension et puissance de commande.

Le principal objectif de notre travail a consisté en la mise au point de la cristallogénèse du matériau, en corrélation avec l'étude de la réelle composition chimique de la phase, et les propriétés physiques du matériau.

La première partie de notre travail a consisté en la réalisation et l'intégration du four de croissance. Sa principale caractéristique est qu'il possède trois zones chauffantes indépendantes, modulables, d'un point de vue géométrique et thermique, en fonction des cristallogénèses effectuées.

Des études thermiques expérimentales nous ont permis d'optimiser l'intégration de chaque élément, afin d'obtenir le meilleur profil de température au niveau des interfaces liquide-solide, et de la zone liquide.

Les cristallogénèses effectuées par "Travelling Heater Method" et "Chemical Vapor Transport" nous ont permis d'obtenir des monocristaux de compositions chimiques différentes en fonction des paramètres de croissance utilisés.

Les résultats obtenus par les techniques de caractérisations physico-chimiques (microsonde de Castaing et sonde PIXE) et les analyses de densité massique montrent que les cristaux présentent un déficit en tellure et en cadmium. Ce dernier est en partie comblé par de l'indium, avec un large domaine d'existence pour la phase quadratique.

Une étude par diffraction X, menée en collaboration avec le Laboratoire de Cristallogénèse et de Physique Cristalline de l'Université de Bordeaux I, a permis de mettre en évidence l'existence de tâches de diffraction incompatibles avec le groupe d'espace présumé I4 (4). Nous avons montré que les paramètres de maille a et c sont supérieurs à ceux donnés par la fiche ASTM (4), et qu'il n'existe pas de transition de phase vers 660° C.

La spectroscopie Infrarouge et Raman, réalisée en collaboration avec le Groupe de Physique Cristalline de Rennes et le Laboratoire de spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux, complète une étude sur la détermination des modes de vibration de CdIn_2Te_4 effectuée précédemment par Nikolic (28).

Le coefficient de réflectivité et des mesures électriques nous ont permis de déterminer la valeur de la permittivité électrique.

L'étude des propriétés électriques, réalisée en collaboration avec le Laboratoire d'Etude des Matériaux pour la Microélectronique de Bordeaux, a montré que les cristaux bruts de croissance pouvaient être de type p ou n, avec une faible mobilité des porteurs liée à l'existence d'un niveau donneur, déjà observé (6), et d'un niveau accepteur dans la bande interdite, dont les origines doivent être précisées.

Ce travail constitue la première partie d'une étude qui se poursuit actuellement au Laboratoire, sur la base des résultats présentés ici, afin d'éliminer certains défauts dans les cristaux et permettre la mesure du coefficient électrooptique par exemple, et approfondir l'étude des propriétés physiques et chimiques de CdIn_2Te_4 .

ANNEXES

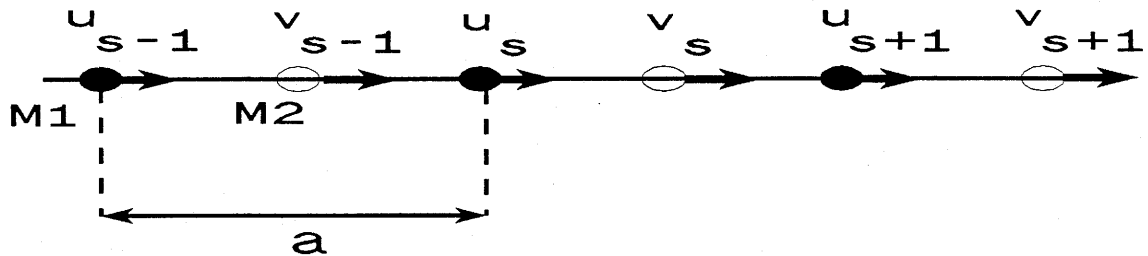
ANNEXE IV.1

REFLECTIVITE INFRAROUGE

I - PRINCIPE DE LA REFLECTIVITE

L'étude des vibrations des noyaux dans un réseau cristallin présente des particularités dues à la structure périodique.

Considérons un modèle linéaire formé par une rangée de $2N$ particules ponctuelles de deux espèces, les unes de masse M_1 , les autres de masse M_2 , disposées de la façon suivante:



On veut déterminer la fréquence de l'onde de vibration élastique en fonction du vecteur d'onde \vec{k} qui décrit cette onde.

Pour simplifier les calculs, on suppose que chaque particule ne possède qu'un degré de liberté, suivant la direction de la rangée, et qu'elle est soumise à des forces provenant seulement de ses deux voisines.

Les équations du mouvement sont :

$$M_1 \frac{d^2 U_s}{dt^2} = C (V_s + V_{s-1} - 2U_s) \quad (1)$$

$$M_2 \frac{d^2 V_s}{dt^2} = C (U_{s+1} + U_s - 2V_s) \quad (2)$$

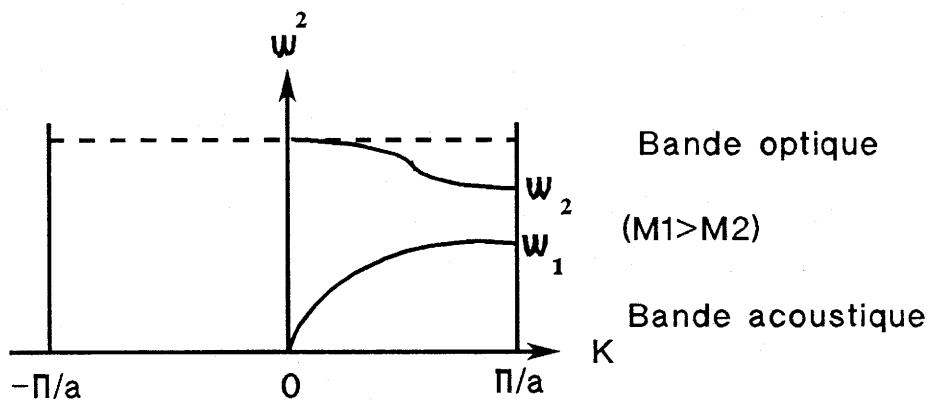
On cherche les solutions ayant la forme d'ondes de propagation, mais d'amplitudes

différentes u et v :

$$u_s = u e^{-isKa} e^{-i\omega t}; v_s = v e^{-isKa} e^{-i\omega t} \quad (3)$$

Par substitution dans les équations (1) et (2), on obtient deux solutions ω_1 et ω_2 , fonctions de K , que l'on peut représenter graphiquement en portant en abscisse les N valeurs permises de K , avec un espacement régulier multiple de $2\pi/Na$, et en ordonnée les valeurs des deux pulsations ω_1 et ω_2 .

Le segment compris entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ constitue la première zone de Brillouin, les courbes de dispersion sont alors:



Lorsque $K=0$, le mode acoustique de fréquence nulle correspond à une translation d'ensemble de la file, et le mode optique correspond à une oscillation, l'un contre l'autre, des deux sous-réseaux rigides formés par les particules M_1 et M_2 , telle que le centre de gravité de chaque motif reste fixe.

Les fréquences ont des valeurs finies pour les branches optiques que l'on appelle **fréquences principales** du cristal.

Les vibrations principales forment des ondes élastiques stationnaires, où tous les atomes congruents effectuent en phase les mêmes déplacements. Il suffit donc de connaître **les mouvements des atomes de la maille primitive** pour connaître les vibrations principales.

Seuls les modes de vibration de vecteur d'onde nul, nommés modes de vibrations principaux, peuvent être observés sur les spectres de diffusion Raman et de réflectivité IR.

En réflectivité IR, c'est la branche optique qui nous intéresse, où l'absorption d'une radiation

par le système correspond à l'absorption d'un photon par un ou plusieurs phonons.

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$ permet de décrire le comportement d'un cristal soumis à un champ électromagnétique. Cette fonction n'est pas accessible directement par l'expérience mais on peut mesurer la puissance réfléchie $R(\omega)$.

Il s'agit alors d'établir des relations entre les quantités observables expérimentalement et les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Les relations de Kramers-Kronig permettent d'obtenir la partie réelle de la réponse d'un système linéaire passif, si l'on connaît les parties imaginaires de cette réponse en fonction de la fréquence et réciproquement. La réponse d'un système linéaire passif peut être représentée par la superposition des réponses d'un ensemble d'oscillateurs amortis, soit :

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$$

La fonction réponse d'un ensemble d'oscillateurs est définie par la relation:

$$X_{\omega} = \alpha(\omega) F_{\omega} \quad (4)$$

où la force appliquée F est la partie réelle de l'expression $F_{\omega} \exp(-i\omega t)$, et l'élongation maximale X est la partie réelle de l'expression $X_{\omega} \exp(-i\omega t)$.

A l'aide de l'équation du mouvement:

$$\sum_j M_j \left(\frac{d^2}{dt^2} + \gamma_j \frac{d}{dt} + \omega_j^2 \right) X = F \quad (5)$$

on obtient la réponse d'un ensemble d'oscillateurs que l'on peut représenter par la fonction complexe:

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} = \sum_j \frac{f_j(\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \quad (6)$$

dans laquelle les constantes f_j et les fréquences de relaxation γ_j sont positives dans le cas d'un système passif.

L'analyse à partir des oscillateurs de Lorentz permet donc d'obtenir la relation :

$$\epsilon(\nu) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \nu_j^2}{-\nu^2 + \nu_j^2 + i\nu_j \gamma_j} \quad (7)$$

ϵ_∞ est la constante diélectrique pour une fréquence infinie.

S_j la force de l'oscillateur j .

ν_j la fréquence de l'oscillateur j .

γ_j l'amortissement de l'oscillateur j .

La sommation sur j s'étendant au nombre N d'oscillateurs présents, c'est à dire au nombre de modes transverses existant pour la polarisation étudiée.

On peut séparer partie réelle et partie imaginaire et obtenir ϵ' et ϵ'' .

A partir de ces relations, il va être possible de calculer le pouvoir réflecteur théorique:

$$R_f = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

Ce pouvoir réflecteur est fonction des paramètres ϵ_∞ , S_j , ν_j et γ_j . Il s'agit ensuite d'ajuster ces paramètres de façon à ce que la courbe théorique $R_f(\nu)$ coïncide le mieux possible avec la courbe expérimentale $R_e(\nu)$.

Pour cela, on utilise la forme quadratique $(R_f - R_e)^2$. On prend M fréquences sur la courbe expérimentale et on forme la forme quadratique Q telle que :

$$Q = \left(\sum_{i=1}^M (R_i (V_i \epsilon_{\omega} V_i S_i \mathcal{J}_i) - R_e (V_i)) \right)^2 \quad (9)$$

Cette forme quadratique sera d'autant plus petite que les valeurs des paramètres seront proches des valeurs vraies.

II - DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES ET DIELECTRIQUES.

Dans le cas de l'étude en réflexion, la courbe du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence ne permet pas de connaître directement les propriétés du cristal, car le maximum de réflexion ne correspond pas à la fréquence du couplage photon-phonon.

Par contre, il est intéressant de connaître les variations du coefficient d'absorption k , de la constante diélectrique ϵ , et de la partie imaginaire de $1/\epsilon$ en fonction de la fréquence.

Le coefficient de réflexion $r(\omega)$ est défini à la surface d'un cristal comme le rapport du champ électrique réfléchi $E(\text{refl})$ au champ électrique incident $E(\text{inc})$:

$$\frac{E(\text{refl})}{E(\text{inc})} = r(\omega) = \rho(\omega) e^{i\theta(\omega)} \quad (10)$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ d'un cristal sont liés à la réflexion sous incidence normale par la relation:

$$r(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (11)$$

Par définition $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont liés à la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ par la relation:

$$\epsilon(\omega)^{1/2} = n(\omega) - ik(\omega) = \bar{n}(\omega) \quad (12), \text{ où } \bar{n}(\omega) \text{ est l'indice de réfraction complexe.}$$

L'une des grandeurs mesurables expérimentalement est le facteur de réflexion, défini comme le rapport des intensités des ondes réfléchie et incidente:

$$R = \frac{E^*(\text{refl}) E(\text{refl})}{E^*(\text{inc}) E(\text{inc})} = r r^* = \rho^2 \quad (13)$$

Les constantes optiques sont alors données, à partir de:

$$\bar{n} = n - ik \quad (14) \quad \text{et} \quad |r| e^{i\theta} = \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \quad (15)$$

$$\text{par: } n = \frac{1 - R}{1 - 2R^{1/2} \cos \theta + R} \quad (16)$$

$$k = \frac{2R^{1/2} \sin \theta}{1 - 2R^{1/2} \cos \theta + R} \quad (17)$$

- le maximum de k donne la valeur de la fréquence en mode transversal.

$$- \epsilon' \text{ a pour expression } \epsilon'(\nu) = \epsilon'(\infty) + \frac{e^2}{\pi \mu V_C (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (18)$$

(V_C volume d'une cellule élémentaire).

En théorie ϵ' est infinie pour $\nu = \nu_0$ en pratique il y a un facteur d'amortissement et le maximum de ϵ' correspond à la fréquence en mode transversal.

Les maximums de la partie imaginaire de $1/\epsilon$ correspondent aux fréquences du mode longitudinal.

III - INTERFEROMETRE DE MICHELSON

Pour mesurer la puissance réfléchie $R(\omega)$, nous avons utilisé un interféromètre de Michelson (RIIC type 720) (fig.AIV.1₁).

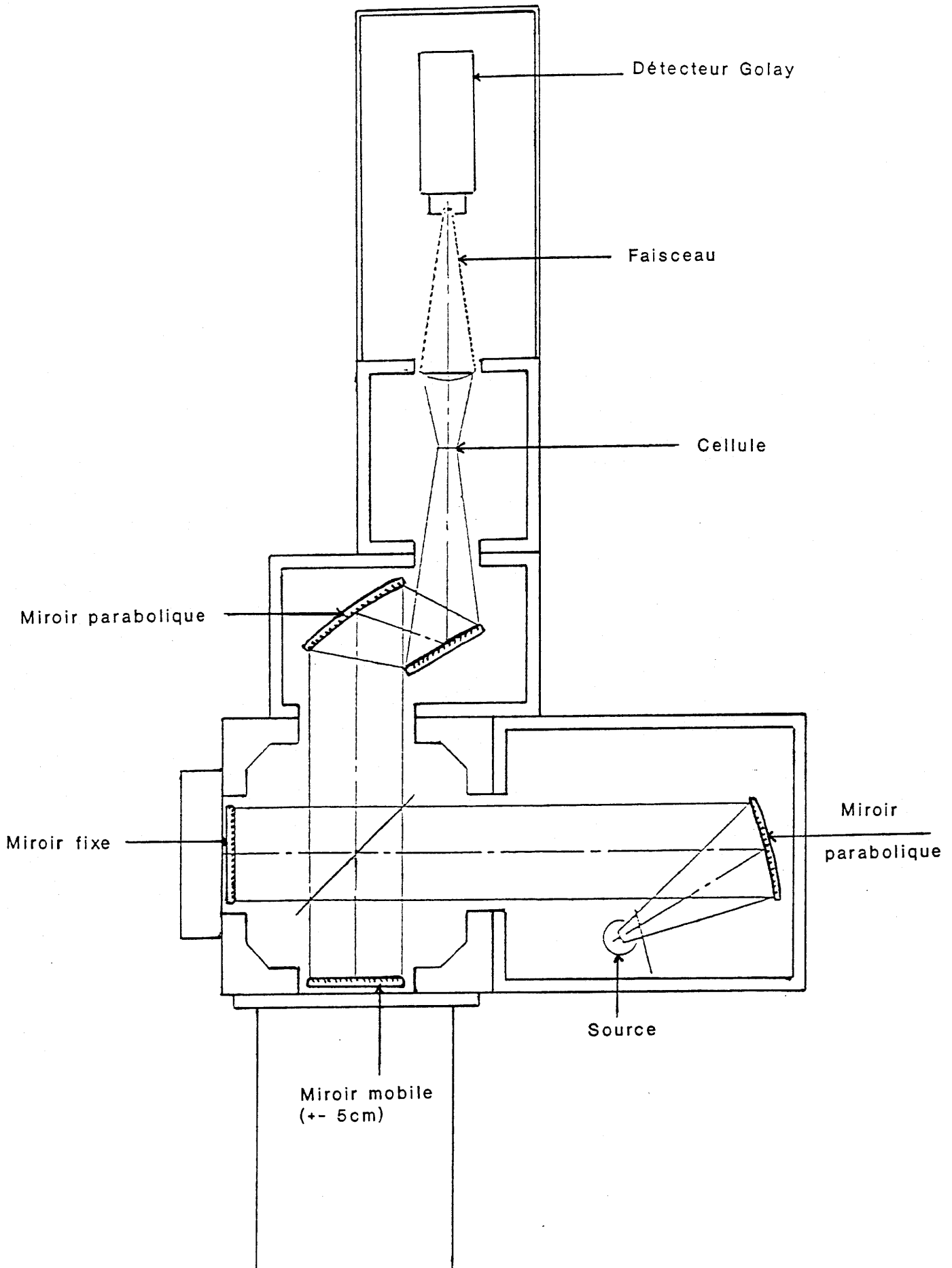


fig.AIV.1₁ : Interféromètre de Michelson
(montage en transmission)

La source est un arc à vapeur de mercure dont l'enveloppe en silice possède un spectre d'émission dans l'infrarouge lointain.

Le faisceau est découpé à une fréquence de 11,5 Hz, afin d'utiliser un détecteur synchrone (PAR modèle 126), et séparé en deux par une lame semi-réfléchissante de mylar.

Le signal est détecté par un détecteur pneumatique de Golay, qui a pour rôle de transformer le signal infra-rouge en signal électrique qui sera amplifié par un détecteur synchrone.

A la sortie, le signal est proportionnel à l'énergie transmise (ou traversée) par l'échantillon.

Le déplacement du miroir mobile, qui donne la différence de marche entre les deux faisceaux, est repéré par un système de franges de Moire. On fait défiler, devant une photorésistance, des franges d'interférence dont chaque minimum correspond à un déplacement de 4 μm du miroir. On obtient ainsi une variation de signal électrique qui, amplifié et écrété, donne une impulsion à chaque fois que la différence de marche entre les deux faisceaux varie de 8 μm .

C'est ce qui donnera le pas d'intégration lors de la transformée de Fourier.

Les informations recueillies à la sortie du détecteur synchrone sont échantillonnées et classées dans un fichier. Le spectre est obtenu en calculant la transformée de Fourier discrète de l'interférogramme.

L'interféromètre seul n'a pas un spectre plat, ce qui impose de relever l'acquisition de cette référence sur toute la plage de fréquence où l'on voudra étudier la réponse de l'échantillon.

Le spectre final obtenu est le coefficient de réflexion (signal/référence) en fonction de la fréquence.

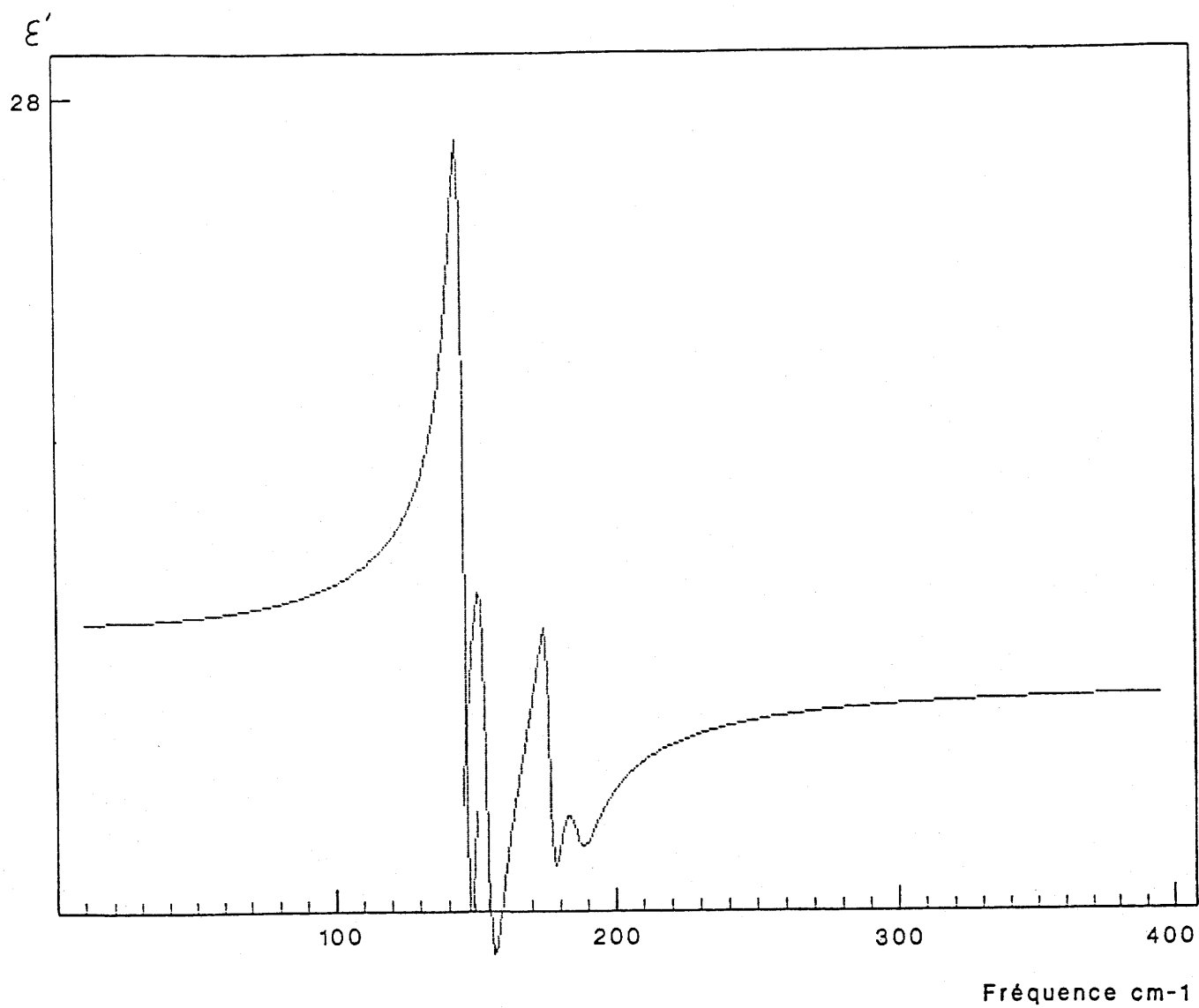


fig.AIV.12 : Variation de ϵ' en fonction de la fréquence
pour In_2Te_3 ($T=300^\circ\text{K}$)

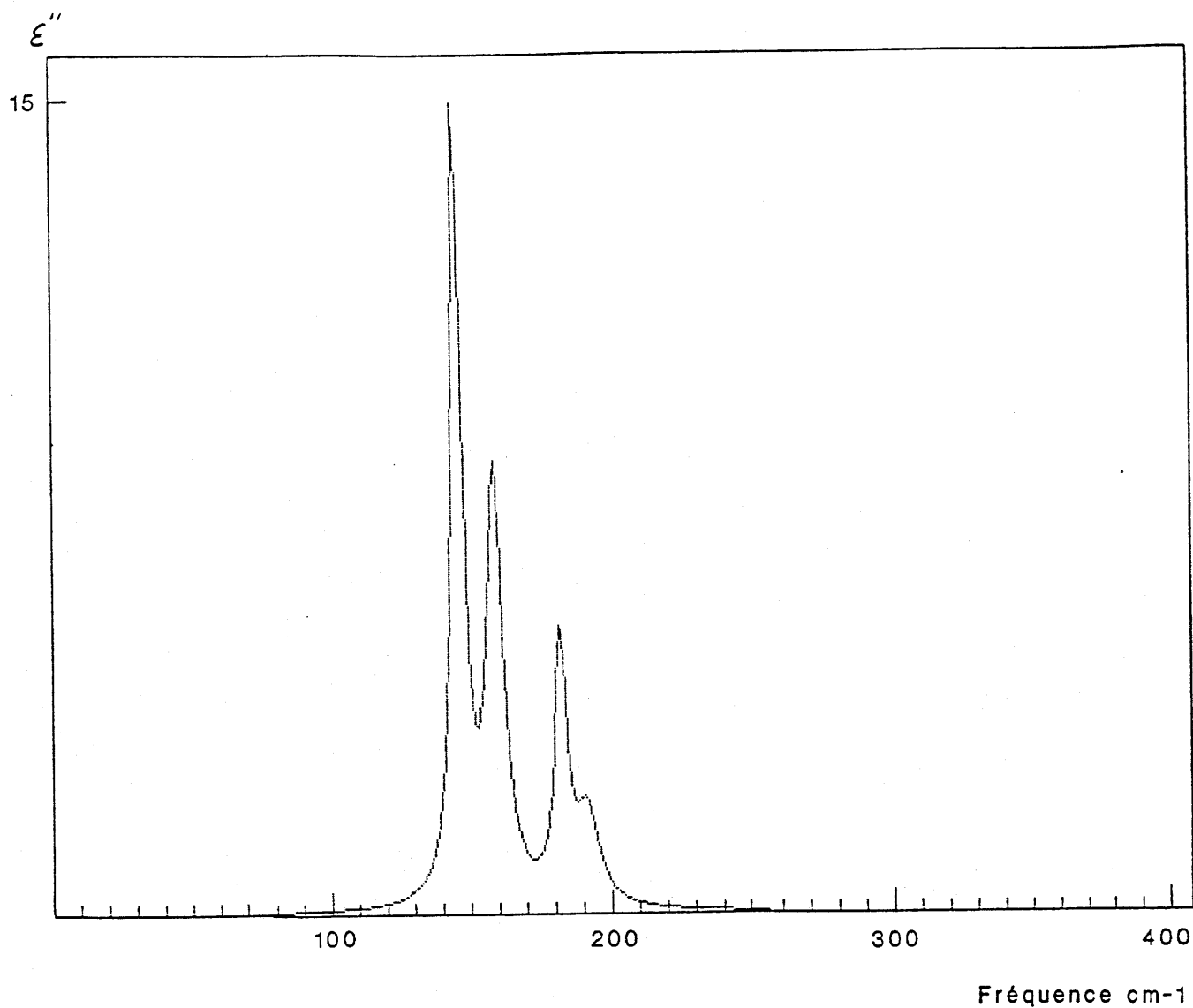


fig.AIV.13 : Variation de ϵ'' en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 ($T=300^\circ\text{K}$)

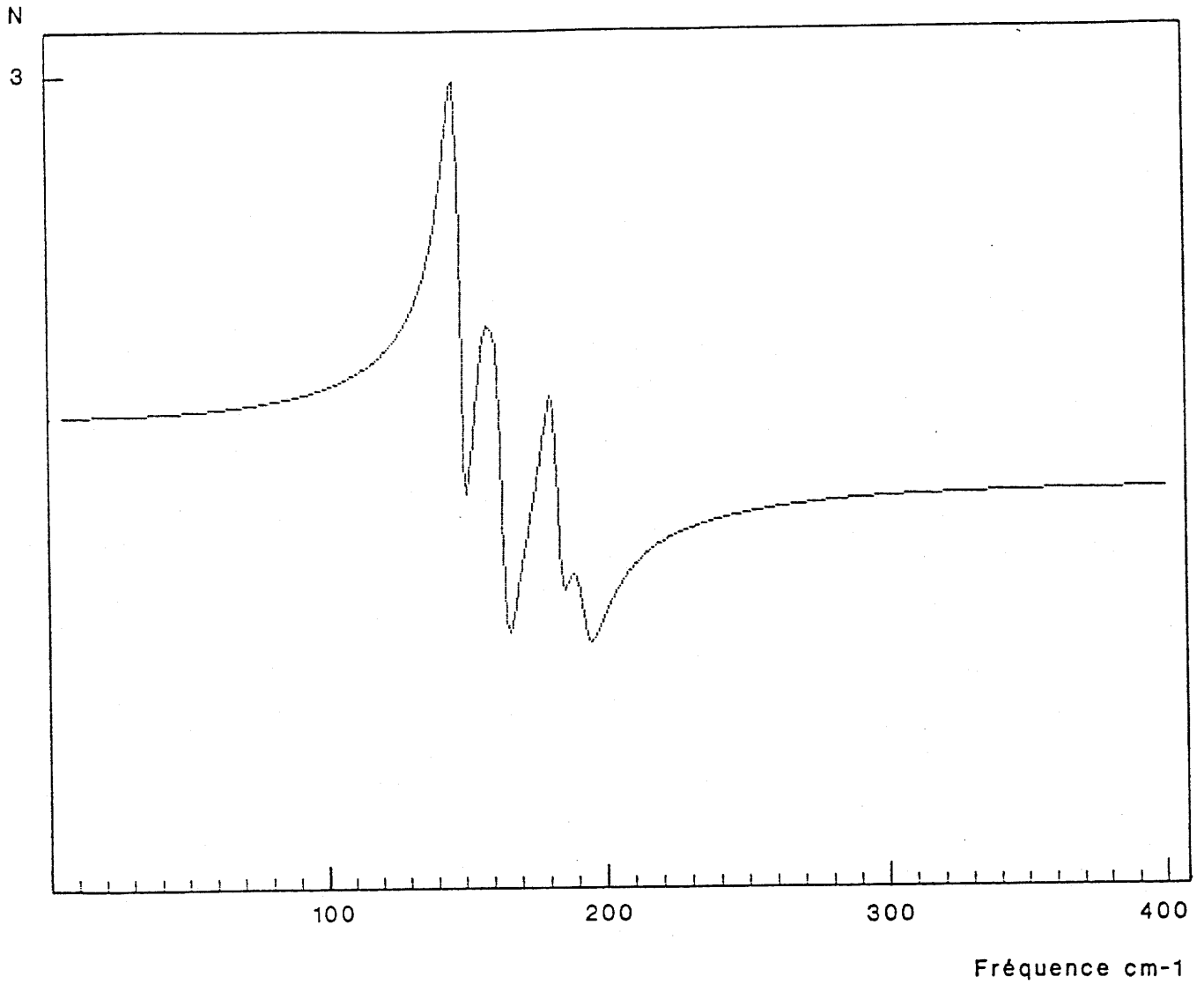


fig.AIV.1₄ : Variation de l'indice N en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 ($T=300^\circ\text{K}$)

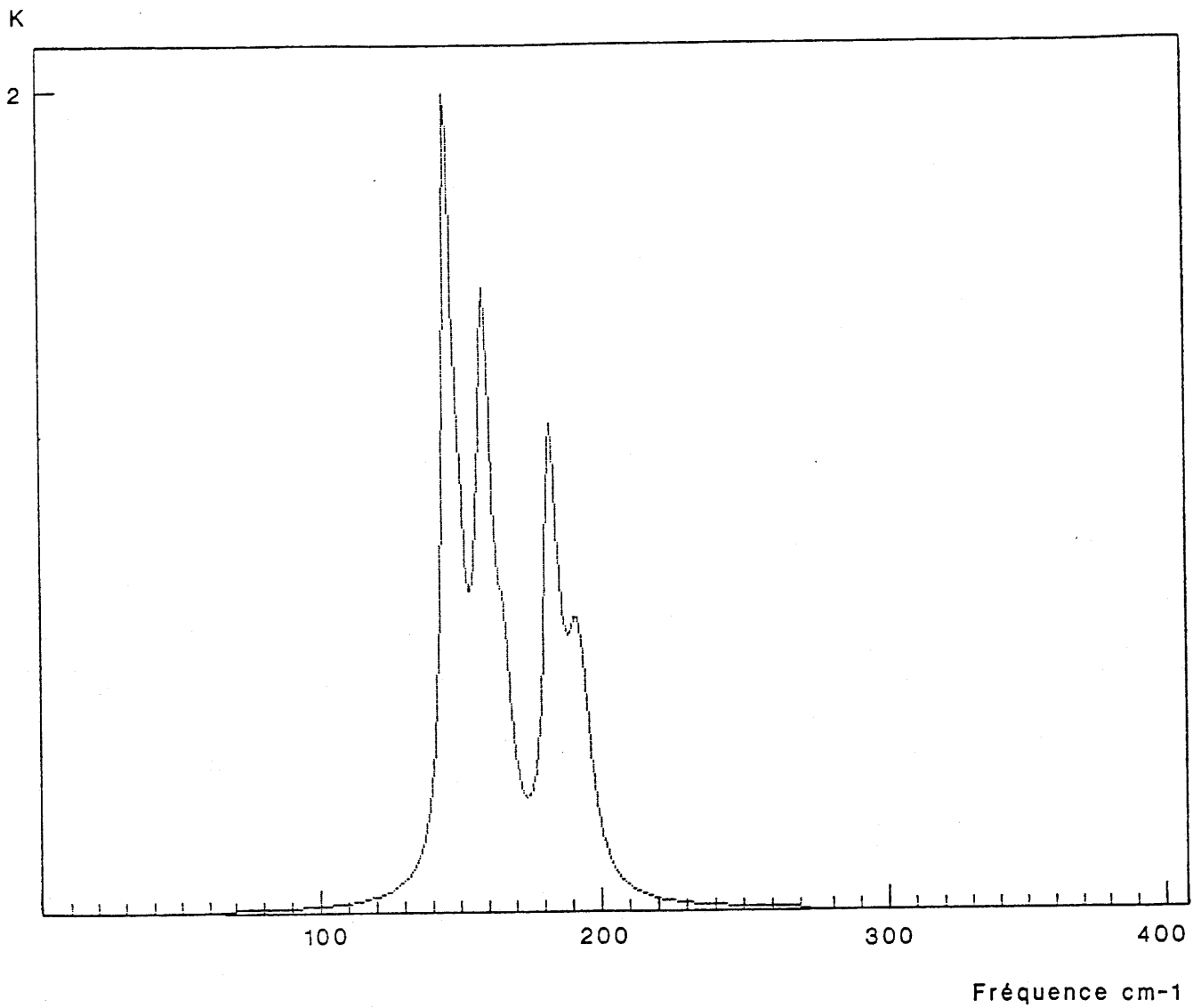


fig.AIV.15 : Variation du coefficient K en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 ($T=300^\circ\text{K}$)

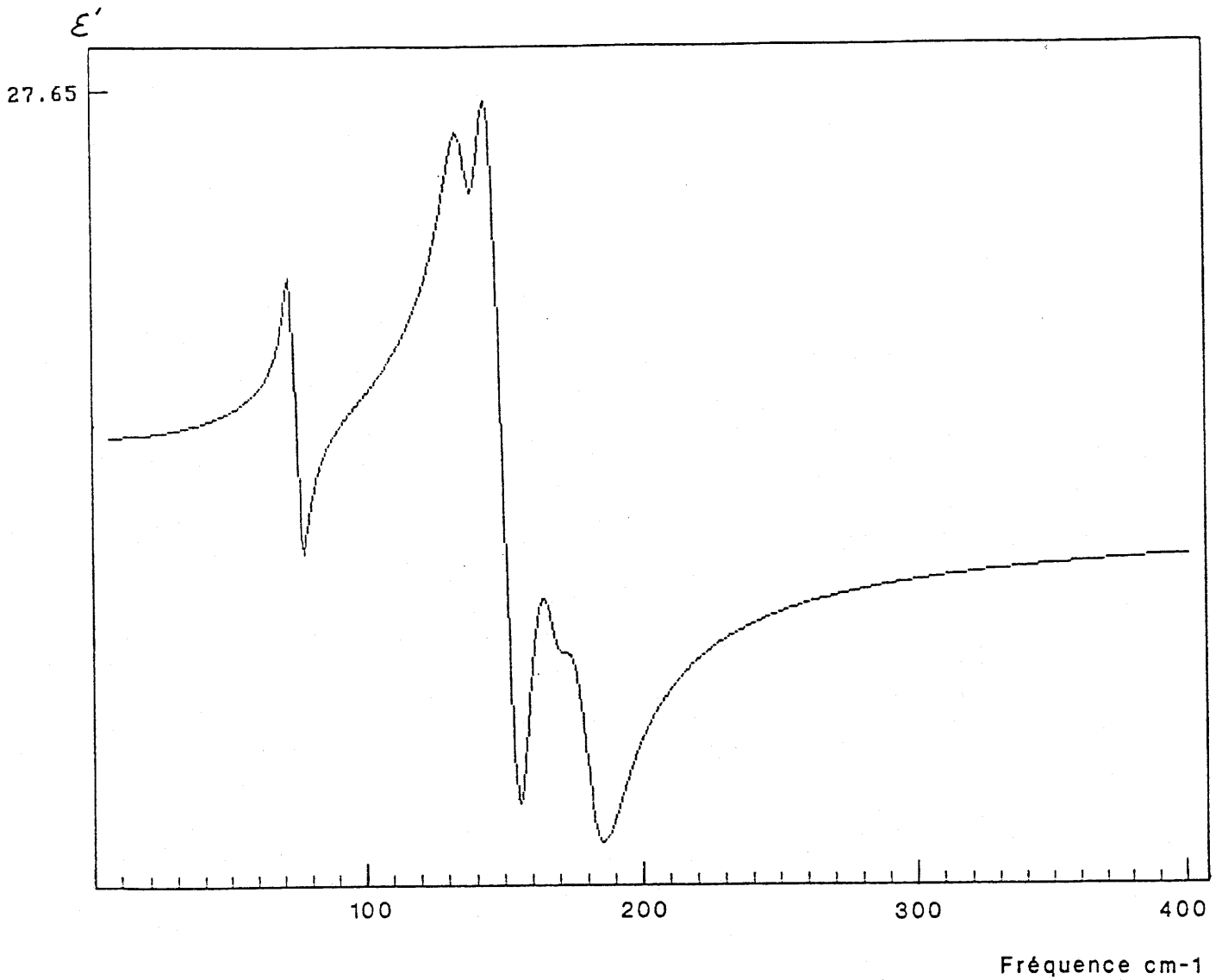


fig.AIV.1₆ : Variation de ϵ' en fonction de la fréquence
pour CdIn_2Te_4 (C8) ($T=300^\circ\text{K}$)

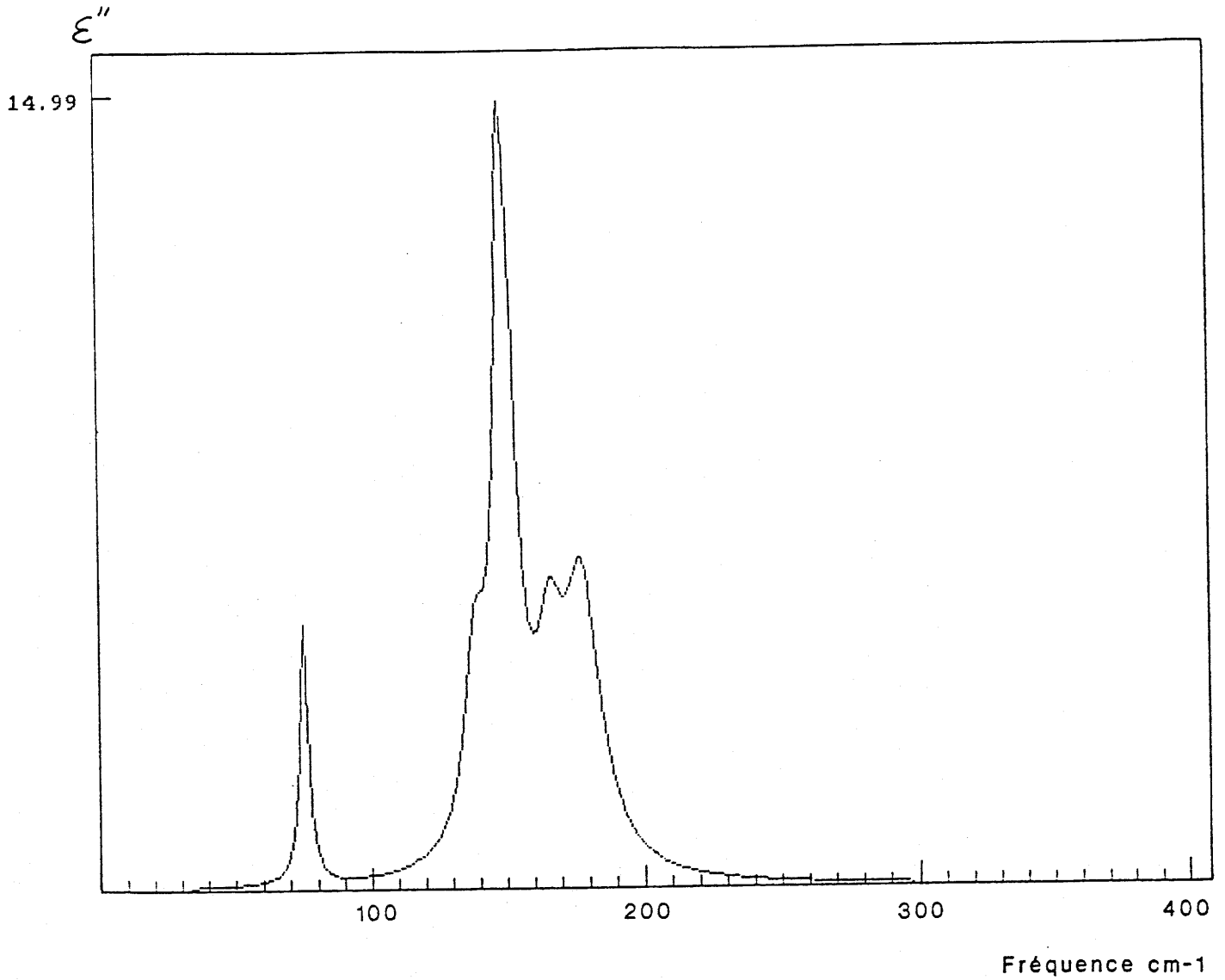


fig.AIV.17 : Variation de ϵ'' en fonction de la fréquence
pour CdIn_2Te_4 (C8) ($T=300^\circ\text{K}$)

ANNEXE IV.2

PROPRIETES DES DIODES SCHOTTKY

Dans le cas de diodes parfaites, c'est à dire en présence d'une interface métal/semiconducteur idéale où les propriétés du semiconducteur au voisinage de l'interface sont les mêmes que celles du volume, on obtient comme caractéristique densité de courant-tension notée $I(V)$:

$$I = I_0(\exp(qV/kT) - 1) \text{ en } A/m^2 \quad (1)$$

où I_0 est la densité de courant inverse de saturation, c'est à dire la densité de courant mesurée dans le sens inverse. I_0 ne dépend pas de la tension V appliquée mais dépend fortement de la température:

$$I_0 = A^* T_2 \exp(-q\Phi_B/kT) \quad (2)$$

où Φ_B est la hauteur de barrière Schottky, A^* la constante de Richardson telle que $A^* = (4\pi m^* q/h^3)k^2$ en $A \text{ m}^{-2}K^{-2}$ (4), et m^* la masse effective des électrons dans le semiconducteur.

Dans le cas de la diode idéale, on a:

$$\Phi_B = \Phi_m - X_e \quad (3)$$

avec Φ_m le travail de sortie du métal et X_e l'affinité électronique du semiconducteur .

Dans la pratique, les caractéristiques $I(V)$ mesurées s'éloignent de la loi $I(V)$ donnée par (1).

La raison principale réside dans la difficulté de préparer une bonne interface

métal/semiconducteur. D'un point de vue électrique, tout se passe comme s'il existait une couche de composition mal définie à l'interface métal/semiconducteur, telle que si on applique une tension V à la diode, seule une fraction de V se retrouve réellement dans le semiconducteur.

C'est de cette manière que peut être introduit le facteur d'idéalité η de la diode (57).

L'introduction du facteur η , défini par $\eta = dV/d\psi$ ($\eta \geq 1$), où ψ est le potentiel de surface dans le semiconducteur, conduit à une expression modifiée pour la relation densité de courant-tension dans le sens direct ($V > 3kT/q$):

$$I = I_0' (\exp(qV/\eta kT) - 1) \quad (4)$$

Par ailleurs, et c'est le cas pour CdIn_2Te_4 , la résistance du matériau, plus occasionnellement celle du contact ohmique de mauvaise qualité, sont le siège d'une chute de tension $R_s I$, où R_s représente la résistance série associée à la diode.

L'introduction de R_s conduit à une relation $I(V)$ de la forme:

$$I = I_0' (\exp(q(V - R_s I)/\eta kT)) \quad (5)$$

Dans les expressions (4) et (5), le courant I_0' a une expression différente de celle donnée par la relation (2):

$$I_0' = A^* T^2 \exp(-K^{1/2} \delta) \exp(-q\Phi_{B0}/kT) \quad (6)$$

où K est la hauteur moyenne de la barrière présentée par la couche d'interface d'épaisseur δ .

ANNEXE IV.3

PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DLTS

Dans la technique DLTS, la diode Schottky est polarisée en inverse et est soumise périodiquement à des pulses de tension:

Ces pulses ont pour rôle de faire varier l'état de charge des pièges, caractérisés par quatre constantes notées généralement $C_{n,n}$, e_n , $C_{p,p}$ et e_p (en s^{-1}) (fig.AIV.3₁). Ce sont les probabilités par unité de temps:

- de capturer un électron de la bande de conduction par le niveau donneur.
- d'émettre un électron vers la bande de conduction par le niveau donneur.
- de capturer un trou de la bande de valence par le niveau accepteur.
- d'émettre un trou vers la bande de valence par le niveau accepteur.

En introduisant les vitesses thermiques des porteurs dans les bandes, $V_{n,p} = (3kT/m_{e,h}^*)^{1/2}$ avec $m_{e,h}^*$ la masse effective des électrons ou des trous, et les sections de capture S_n , S_p des électrons et des trous par le piège, il est possible d'écrire les coefficients sous la forme suivante (59):

$$C_{n,n} = (3kT/m_e^*)^{1/2} S_n n \quad (1)$$

$$e_n = (3kT/m_e^*)^{1/2} S_n N_C \exp(-(E_c - E_t)/kT) \quad (2)$$

$$C_{p,p} = (3kT/m_h^*)^{1/2} S_p p \quad (3)$$

$$e_p = (3kT/m_h^*)^{1/2} S_p N_V \exp(-(E_t - E_v)/kT) \quad (4)$$

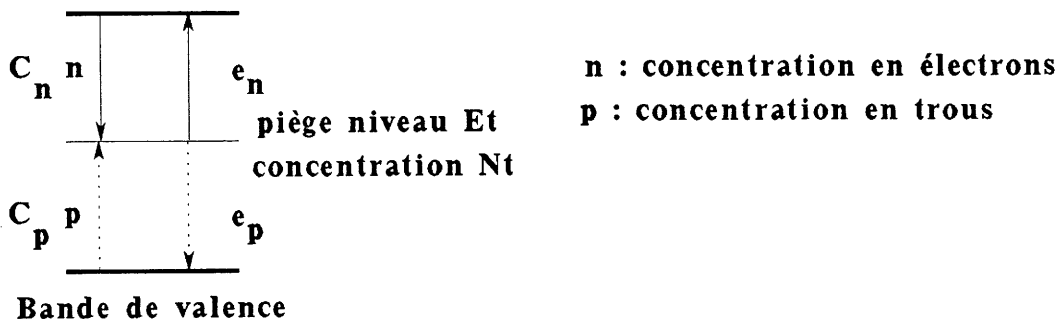


fig.AIV.3₁ : Coefficients $C_n n$, e_p , $C_p p$ et e_n décrivant les échanges du piège avec les bandes de valence et de conduction

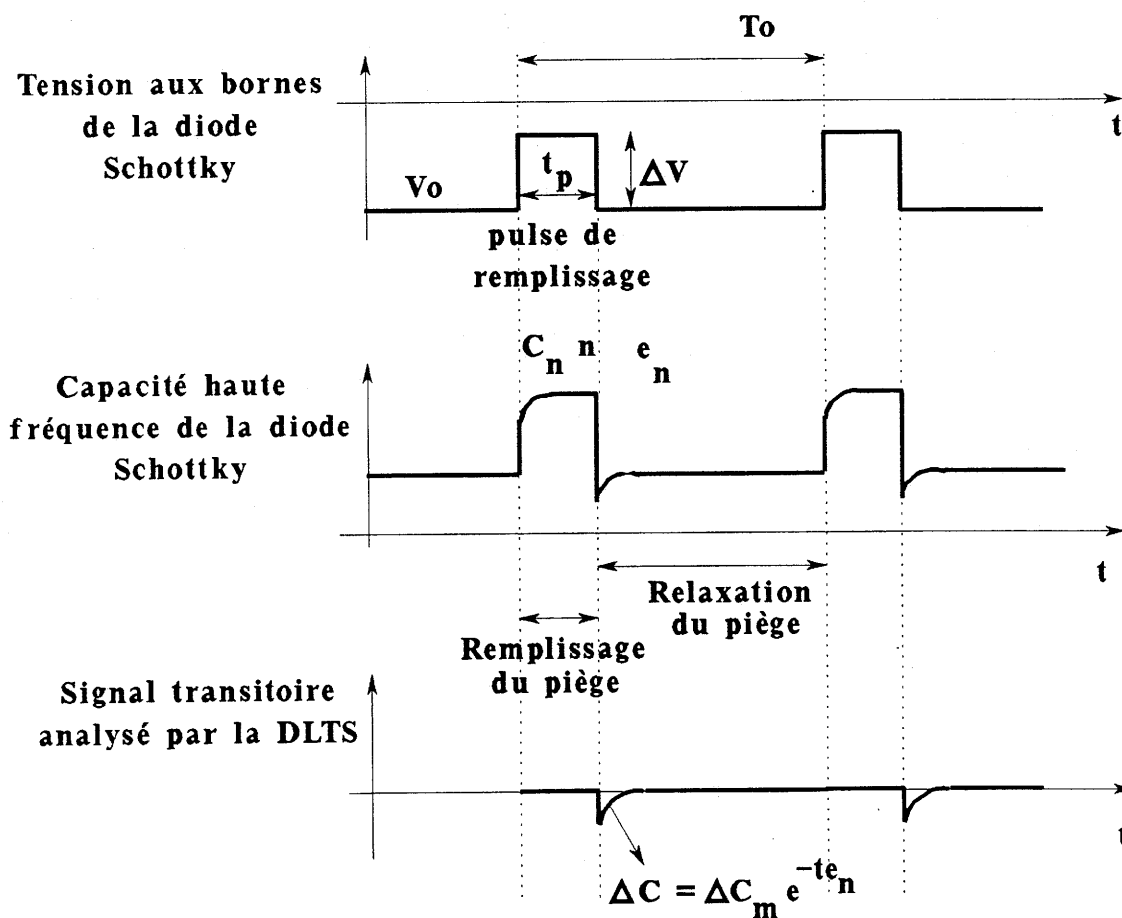


fig.AIV.3₂ : Diagramme des signaux

où n et p sont les concentrations en électrons et trous dans la bande de conduction et de valence.

N_C et N_V sont respectivement les densités effectives d'états dans les bandes de conduction et de valence ($N_{C,V} = 2(2\pi m_{e,h}^* kT/h^2)^{3/2}$).

Les pièges sont classés en :

- pièges à électrons où $e_n \gg C_p p$ et $C_n n \gg e_p$. Dans ce cas, le piège est en interaction seulement avec la bande de conduction.
- pièges à trous où $e_p \gg C_n n$ et $C_p p \gg e_n$. Dans ce cas, le piège est en interaction seulement avec la bande de valence.
- centre de génération où $e_n \gg C_p p$ et $e_p \gg C_n n$.
- centre de recombinaison où $C_n n \gg e_p$ et $C_p p \gg e_n$.

Par ailleurs, on appelle piège à porteur majoritaire un piège à électron (resp. trou) dans un matériau de type n (resp. p). Par opposition, on appelle piège à porteur minoritaire un piège à électron (resp. trou) dans un matériau de type p (resp. n).

Dans le cas d'une diode Schottky, on ne peut observer que les pièges à porteurs majoritaires, car il ne peut y avoir injection au niveau du piège à porteurs minoritaires. Pour observer un piège à porteur minoritaire, il faut disposer d'une diode de type P^+/N ou encore N^+/P .

Prenons le cas d'un piège à électron dans un semiconducteur de type n . Lors de l'application du pulse de remplissage d'amplitude ΔV et de durée t_p (fig. AIV.3₂), le piège à électron situé au niveau E_t capture des électrons de la bande de conduction, et ce processus s'effectue avec la constante de temps $1/C_n n$.

La capacité de la diode Schottky augmente fortement, car la polarisation inverse est moindre. A l'instant t_p , le pulse est supprimé, les électrons piégés au niveau E_t constituent une charge négative dans la zone de charge d'espace. La présence de cette charge conduit à une profondeur de déplétion supérieure à celle obtenue avant l'application du pulse de remplissage, d'où une valeur de capacité inférieure.

Lors de la relaxation des électrons piégés vers la bande de conduction, la profondeur de la zone de déplétion diminue et la capacité évolue vers sa valeur d'équilibre. Le signal analysé par la technique DLTS est le transitoire de capacité lors de la relaxation des pièges (fig.AIV.3₂), et il est de la forme :

$$\Delta C(t) = \Delta C_m(V_0, \Delta V, t_p, N_t) e^{-t/\tau_n}$$

D'après ce qui précède, la mesure de τ_n , en fonction de la température, permet de déterminer la position en énergie ($E_c - E_t$) du piège, ainsi que la section de capture S_n .

Dans le cas général, la section de capture S_n est activée thermiquement et s'écrit $S_n = S_{n\infty} \exp(-\Delta E_n/kT)$.

ΔE_n peut être positif ou négatif suivant le processus de capture, positif dans le cas d'une capture par émission multiphonons, et négatif dans le cas d'une capture de phonons par cascade.

D'un point de vue pratique, la détermination de la constante d'émission e_n est rendue difficile par le fait que ΔC_m est très faible, fonction, en particulier, de la concentration N_t du piège.

La mesure de e_n nécessite donc un dispositif expérimental permettant d'extraire du bruit le signal du transitoire de capacité.

La technique utilisée dans l'expérience présente est une détection synchrone, le signal DLTS est alors approximativement constitué comme suit:

$$S_{DLTS} = 1/T \left(\int_{t_p}^{T_0/2} \Delta C_m e^{-(t-t_p)e_n} dt - \int_{T_0/2}^{T_0} \Delta C_m e^{-(t-t_p)e_n} dt \right)$$

La constante d'émission $e_n(T)$ est alors déduite par programme, on pourra se référer à (60) pour de plus amples détails.

BIBLIOGRAPHIE

1. V.H.HAHN W.KLINGLER
Z.Anorg.Allg.Chem. 263, p 177 (1950)
2. I.BERGER D.PROCHUKHAN
Ternary diamond-like semiconductors, édité par Soviet Physics-Semiconductors
Consultants bureau- New York-London p 80 (1969)
3. G.A.BUSCH
Suppl. al vol. VII, serie X, del nuovo cimento n°2, p 696 (1958)
4. H.HAHN G.FRANK W.KLINGLER A.D.STORGER
Z.Anorg.All.Gem.Chem. 279, p 241 (1955)
5. H.KOELMANS H.G.GRIMMEISS
Physica 25, p 1287 (1959)
6. S.A.ESHRAGHI O.M.STAFSUDD A.L.GENTILE
J.Appl.Phys. 57(2), p 355 (1985)
7. D.R.MASON D.F.O'KANE
Proceeding of the Intern.Conf. on SC physics, Prague 1960, p 1025 (1961)
8. S.I.RADAUTSAN A.N.GEORGOBIANI I.M.TIGINYANUT
Prog.Cryst.Growth Charact. 10, p 403 (1985)
9. L.THOMASSEN D.R.MASON
J.Electrochem.Soc. abstr.n°102 (1959)

10. S.A.LOPEZ RIVERA L.MARTINEZ J.M.BRICENO
Prog. Cryst. Growth Charact. 10, p 297 (1985)
11. Y.A.VALOV A.PAIONCHKOVSKA
Inorganic materials 6(2), p 211 (1970)
12. D.R.MASON J.S.COOK
J.Appl.Phys. 32, p 475 (1961)
13. A.L.GENTILE N.R.KYLE F.W.HILL
Hughes A.C. US Pat. (1985)
14. H.HAHN G.FRANK W.KLINGLER
Z.Anorg.All.Gem.Chem. 271 , p 153 (1953)
15. E.MOOSER W.B.PEARSON
J.Electronics vol.1, p 629 (1956)
16. R.S.BECKER G.D.ZHOU
J.Phys.Chem. 90, p 5966 (1986)
17. A.L.GENTILE
Prog. Cryst. Growth Charac t. vol. 10, p 241 (1985)
18. N.R.KYLE R.R.STEPHENS
Hughes Res.Lab. report n°RADC-TR-86-243 (1983)

19. P.JOFFRE

Laboratoire central de recherches Thomson CSF. Orsay.

Communication privée.

20. O.N.BILIAEV A.V.LIOUBTCHENKO

Ukrains'Kii Fizichnii Zhurnal vol.11, p 219 (1966)

21. J.C.WOOLEY B.RAY

J.Phys.Chem.Solids vol.15, p 27 (1960)

22. N.A.GORYUNOVA

The chemistry of Diamond-like SC. Edited by J.C.ANDERSON (1965)

23. D.F.O'KANE D.R.MASON

J.Electrochem.Soc. vol.110, n°11, p 1132 (1963)

24. A.J.ROSENBERG A.J.STRAUSS

Bull.Am.Phys.Soc. Series II, 5, p 83 (1960)

25. L.S.KOVAL S.I.RADAUTSAN

Inorganic materials 8, p 1776 (1972)

26. B.SIEBER

Thèse d'état de l'Université de Paris sud (1985)

27. N.V.POTYKEVITCH A.V.LIOUBTCHENKO

Inorganic materials 10, p 1807 (1970)

28. P.M.NIKOLIC D.TODOROVIC S.S.VJATOVIC
Fizika 12, p 192 (1980)
29. F.MELONI F.AYMERICH G.MULA
Helv.Phys.Acta 49, p 687 (1976)
30. W.G.PFANN
Zone Melting. J.WILEY & Sons. New-york (1958)
31. C.H.L.GOODMAN
Research vol.7, p 168 (1954)
32. V.H.SCHAFFER H.JACOB K.ETZEL
Z.Anorg.All.Gem.Chem. 286 , p 27 (1957)
33. V.H.SCHAFFER B.MORCHER
Z.Anorg.All.Gem.Chem. 290 , p 279 (1957)
34. R.N.BEKIMBETOV A.A.VAIPOLIN N.N.KONSTANTINOVA
Cryst.Res.Technol. 22, p k238 (1987)
35. J.STEININGER A.J.STRAUSS R.F.BREBRICK
J.Electrochem.Soc. vol.117, n°10, p 1305 (1970)
36. R.NITSCHKE H.U.BOLSTERLI M.LICHTENSTEIGER
J.Phys.Chem.Solids vol.21, p 199 (1961)
37. E.AGOSTINELLI L.GASTALDI
Mat.Chem.Phys. 12, p 303 (1985)

38. R.SRINIVASA H.B.THOMPSON J.G.EDWARDS

J.Electrochem.Soc. vol.134, n°7, p 1818 (1987)

39. A.NORLUND CHRISTENSEN

J.Cryst.Growth 62, p 320 (1983)

40. R.D.SHANNON

Acta Crystallogr. A.32, p 751 (1976)

41. Tables internationales de cristallographie. Vol.I,

groupe n°82, p 172

42. P.M.NIKOLIC S.M.STOJILKOVIC

Fizika vol.10, Suppl.2, p 362 (1978)

43. W.K.UNGER B.FARNWORTH J.L.IRWIN

Solid State Comm. vol.25, p 913 (1978)

44. H.HAEUSELER

J.Solid State Chem. 26, p 367 (1978)

45. A.MILLER A.MACKINNON D.WEAIRE

Solid State Phys. 36, p 509 (1981)

46. A.MILLER D.J.LOCKWOOD A.MACKINNON

J.Phys.C:Solid State Phys. vol.9, p 2997 (1976)

47. S.I.RADAUTSAN N.N.SYRBU I.I.NEBOLA

Sov.Phys.Semicond. vol.11, p 69 (1977)

48. A.S.BARKERS A.S.SIEVERS

Rev.Mod.Phys. vol.47, Suppl.2 (1975)

49. W.H.KOSCHEL M.BETTINI

Phys.Stat.Sol.(b) 72, p 729 (1975)

50. H.A.LAUWERS M.A.HERMAN

J.Phys.C:Solid State Phys. vol.38, p 983 (1977)

51. G.D.HOLAH J.S.WEBB

J.Phys.C:Solid State Phys. vol.7, p 3875 (1974)

52. J.LAPLUME

L'onde électrique 335, p 113 (1955)

53. P.KIREEV

Physique des semiconducteurs. Edition MIR. (1975)

54. P.DORDOR E.MARQUESTAUT G.VILLENEUVE

Rev.Phys.Appl. 15, p 1607 (1980)

55. A.S.SHAVES S.P.PORTO

Solid State Comm. vol.13, p 865 (1973)

56. S.KIANIAN S.A.ESHRAGHI O.M.STAFSUDD

J.Appl.Phys. 62(4), p 1500 (1987)

57. H.C.CARD E.H.RHODERICK

J.Phys.D:Appl.Phys. vol.4, p1589 (1971)

58. S.M.SZE

Physics of semiconductor devices. Wiley intersciences (1981)

59. W. SCHOTTKY - W.T. READ

Phys.Rev. 87, p 835 (1952)

60. G.COUTURIER A.THABTI A.S.BARRIERE

Rev.Phys.Appl. 24, p 243 (1989)

FIGURES

fig.1 : Modulateur électrooptique. Structure monocouche

fig.2 : Sphalérite $F\bar{4}3m$ (maille double). ex : ZnS

fig.3 : Structure chalcopyrite $I\bar{4}2d$ (ex : $CuFeS_2$)

fig.4 : Diagramme de phase du pseudo-binaire CdTe-In₂Te₃ proposé par L. THOMASSEN en 1959 (9)

fig.5 : Diagramme de phase du pseudo-binaire CdTe-In₂Te₃ proposé par D.R. MASON en 1961 (7)

fig.6 : Compositions et distribution des températures dans un four de croissance THM

fig.7 : Structure thiogallate $I\bar{4}$ (ex : $CdIn_2Te_4$)

fig.8 : Structure $I\bar{4}2m$ (ex : Cu_2HgI_4)

fig.9 : Spectre d'absorption indiquant une transition directe dans $CdIn_2Te_4$ (10)

fig.10 : $E_g = f(\text{composition dans } CdIn_2Se_{4x}Te_{4(1-x)})$ à 293°K (25).

1) E_g direct

2) E_g indirect

3) à partir de mesures électriques

fig.11 : Variation de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, pour le quasi-binaire CdTe(1-x)- In₂Te₃(x) (27)

fig.12 : Spectre transmission infrarouge (les pointillés indiquent un changement d'appareil de mesure) (16)

fig.13 : Cellule cubique unitaire de CdIn_2Se_4 (groupe d'espace V_1^1) (29)

fig.14 : Structure de bande électronique de CdIn_2Te_4 (29)

fig.15 : Densité de charge totale des électrons de valence de CdIn_2Se_4 et CdIn_2Te_4 le long des directions (011) et (110) en électrons par cellule unitaire

fig.16 : Modulateur électrooptique. Structure multicouches

fig.17 : Mouvement relatif de l'ampoule et du four pour la méthode THM

fig.18 : Ensemble complet four de tirage

fig.19 : Ensemble chauffant trois zones

fig.20 : Profil thermique idéal pour le four THM

fig.21 : Profil thermique du four n°1. (atmosphère : air)

fig.22 : Profil thermique du four n°1. (atmosphère : vide)

fig.23 : Profil thermique du four n°2. (atmosphère : vide)

fig.24 : régulation de température de l'ensemble chauffant trois zones

fig.25 : régulation de température de l'ensemble chauffant trois zones

fig.26 : Ampoule de croissance THM n°4 (C4)

fig.27 : Ampoule de croissance THM n°6 (C6)

fig.28 : Ampoule de croissance THM n°7 (C7)

fig.29 : Ampoule de croissance THM n°8 (C8)

fig.30 : Ampoule de croissance THM n°9 et 10 (C9, C10)

fig.31 : Ampoule de croissance THM n°11 (C11)

fig.32 : Influence de l'excès de Cd dans le solvant sur la composition des cristaux (THM)

fig.33 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C7

fig.34 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C8

fig.35 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C9

fig.36 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C10

fig.37 : Variation des % at. de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C11

fig.38 : Influence de la pression en Ar dans l'ampoule sur la composition des cristaux (THM)

fig.39 : Profil thermique du four CVT (atmosphère : air) ($T_1=630^{\circ}\text{C}$, $T_2=623^{\circ}\text{C}$, $T_3=625^{\circ}\text{C}$)

fig.40 : Variation des % at. de Cd, In, Te des cristaux obtenus par CVT

fig.41 : Variation de X du quasi-binaire $\text{CdTe}(1-X)\text{-In}_2\text{Te}_3(X)$ pour les cristaux obtenus par THM

fig.42 : Variation de X du quasi-binaire $\text{CdTe}(1-X)\text{-In}_2\text{Te}_3(X)$ pour les cristaux obtenus par CVT

fig.43 : Spectre de transmission IR de CdIn_2Te_4 (C8)

fig.44 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction des croissances THM et CVT

fig.45 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction des croissances THM et CVT

fig.46 : Variation du paramètre c/a en fonction des croissances THM et CVT

fig.47 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction du % atomique de cadmium dans
les cristaux THM

fig.48 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction du % atomique de cadmium dans
les cristaux THM

fig.49 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la température (cristal C11)

fig.50 : Variation du paramètre de maille (c) en fonction de la température (cristal C11)

fig.51 : Variation de la densité massique en fonction de la température (cristal C11)

fig.52 : Chambre de Laue

fig.53 : Cliché de Laue en retour du cristal C6

fig.54 : Simulation d'un cliché de Laue pour une face (100) perpendiculaire au faisceau de rayons X

fig.55 : Maille cristalline de CdIn_2Te_4

fig.56 : Spectre de réflectivité de In_2Te_3

fig.57 : Spectre de réflectivité de $\text{cdTe}(0.83)\text{-In}_2\text{Te}_3(0.17)$

fig.58 : Spectre de réflectivité de CdIn_2Te_4

fig.59 : Spectre de réflectivité de CdIn_2Te_4 . Etude de Nikolic (28)

fig.60 : Spectre de réflectivité du cristal C2

fig.61 : Effet de la variation de la polarisation sur le spectre de réflectivité de CdIn_2Te_4 (C2)

fig.62 : Effet de la variation de la polarisation sur le spectre de réflectivité de CdIn_2Te_4 (C8)

fig.63 : Variation de $\text{Im}(1/\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour In_2Te_3

fig.64 : Variation de $\text{Im}(1/\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)

fig.65 : Variation de l'indice N en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)

fig.66 : Variation du coefficient K en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8)

fig.67 : Formes des oscillations normales pour la structure I4 (Haeuseler)

fig.68 : Spectre de diffusion Raman du cristal C6

fig.69 : Spectre de diffusion Raman du cristal C8

fig.70: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour les cristaux C2, C3 et C4 bruts

fig.71: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C6 brut

fig.72: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C8 brut

fig.73: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C9 brut

fig.74: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C10 brut

fig.75: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C11 brut

fig.76: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal CVT9 brut

fig.77: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le quasi-binaire $\text{CdTe}(1-x)\text{-In}_2\text{Te}_3(x)$ (27)

fig.78: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C2 brut et recuit sous cadmium

fig.79: Variation de la conductivité σ en fonction de $1000/T$ pour le cristal C3 brut et recuit sous cadmium

fig.80 : Configuration effet Hall (a) et (b). Configuration I(V) (c)

fig.81 : Variation de la conductivité σ en fonction de la température

fig.82 : Caractéristique I(V) de la structure In/CdIn₂Te₄/In pour différentes températures

fig.83 : Courbes d'admittance de la structure In/CdIn₂Te₄/In

fig.84 : Mesure de l'admittance de la structure In/CdIn₂Te₄/In

fig.85 : Caractéristiques I(V) des diodes D11, D12 et D13. Diodes réalisées sans attaque chimique BR/CH₃OH

fig.86 : Caractéristiques I(V) des diodes D21 et D22. Diodes réalisées sans attaque chimique BR/CH₃OH

fig.87 : Caractéristique I(V) de la diode D21 dans le sens direct

fig.88 : Caractéristique I(V) de la diode D21 dans le sens direct

fig.89 : Variation des paramètres I_0 , R_s et η en fonction de la température

fig.90 : Interface Métal/Semiconducteur avec une zone interfaciale

fig.91 : Interface métal/Semiconducteur idéale

fig.92 : Variation du courant inverse pour différentes températures

fig.93 : Variation du courant inverse en fonction de la température, pour différentes valeurs de la polarisation

fig.94 : Courbes d'admittances expérimentales et calculées (diode traitée Br/CH₃OH)

fig.95 : Courbes d'admittances expérimentales et calculées (diode D11 non traitée Br/CH₃OH)

fig.96 : Caractéristique capacité-tension

fig.97 : Signal DLTS de CdIn₂Te₄ (C9)

fig.98 : Déconvolution du signal DLTS

fig.99 : Remplissage et relaxation des niveaux pièges par la DLTS

ANNEXES

fig.AIV.1₁ : Interféromètre de Michelson (montage en transmission)

fig.AIV.1₂ : Variation de ϵ' en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 (T=300°K)

fig.AIV.1₃ : Variation de ϵ'' en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 (T=300°K)

fig.AIV.1₄ : Variation de l'indice N en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 (T=300°K)

fig.AIV.1₅ : Variation du coefficient K en fonction de la fréquence pour In_2Te_3 (T=300°K)

fig.AIV.1₆ : Variation de ϵ' en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8) (T=300°K)

fig.AIV.1₇ : Variation de ϵ'' en fonction de la fréquence pour CdIn_2Te_4 (C8) (T=300°K)

fig.AIV.3₁ : Coefficients C_n , e_p , C_p , e_n décrivant les échanges du piège
avec les bandes de valence et de conduction

fig.AIV.3₂ : Diagramme des signaux

TABLEAUX

tabl.1 : Propriétés physiques de CdIn_2Te_4 (bibliographie)

tabl.2 : Propriétés physiques de CdIn_2Te_4 (bibliographie)

tabl.3 : Applications de quelques composés ternaires

tabl.4 : Comparaison des propriétés de CdIn_2Te_4 , AgGaS_2 (16)

tabl.5 : Comparaison des propriétés de CdIn_2Te_4 , CdTe , GaAs (18)

tabl.6 : Comparaison des propriétés et tenseurs électrooptiques de CdIn_2Te_4 , CdTe , GaAs ,
 LiNbO_3 (18)

tabl.7 : Variation des pourcentages molaires des éléments Cd, In, Te dans les cristaux
obtenus par THM

tabl.8 : Compositions chimiques des cristaux obtenus par THM

tabl.9 : Paramètres des modes de vibration de CdIn_2Te_4

tabl.10: Eclatements TO/LO pour CdTe , In_2Te_3 , CdIn_2Te_4

tabl.11 : Affectation des modes et formes d'oscillation aux fréquences IR expérimentales

tabl.12 : Affectation des modes et formes d'oscillation aux fréquences IR et Raman

expérimentales

tabl.13 : Energies d'activation des domaines intrinsèque et extrinsèque de la conductivité électrique

tabl.14 : Coefficients de Seebeck des cristaux