



Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0,6 - 1,5 um pour l'enregistrement holographique dynamique

David Verstraeten

► To cite this version:

David Verstraeten. Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0,6 - 1,5 um pour l'enregistrement holographique dynamique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. $\langle$ NNT: 2002BOR12686 $\rangle$. $\langle$ tel-00007635 $\rangle$

HAL Id: tel-00007635

<https://theses.hal.science/tel-00007635v1>

Submitted on 3 Dec 2004

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.



HAL Authorization



UNIVERSITES DE LIEGE ET DE BORDEAUX
- Thèse en cotutelle -
FACULTES DES SCIENCES



Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0,6 – 1,5 μm pour l'enregistrement holographique dynamique.

Thèse soutenue le 19 décembre 2002, devant la commission d'examen formée de :

MM.	Jean ETOURNEAU	Professeur - ICMCB-CNRS
	Claude JAMAR	Professeur - CSL
	Jean-Claude LAUNAY	IRHC - ICMCB-CNRS
	Philippe LEMAIRE	Docteur - CSL
	Yves LION	Professeur – ULg - Président du jury
	Pierre ROCHUS	Docteur - CSL



Année académique 2002-2003

Thèse présentée par
DAVID VERSTRAETEN
en vue de l'obtention du
grade de Docteur en
Sciences Physiques.

Cette thèse s'est déroulée en cotutelle entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et le Centre Spatial de Liège (CSL). Son accomplissement n'aurait été possible sans l'aide de nombreuses personnes.

En premier lieu j'aimerais exprimer ma plus grande reconnaissance à Claude Jamar et Jean Etourneau qui m'ont permis d'acquérir ces trois ans d'expérience dans les cadres épanouissants de leurs instituts respectifs. Cette aventure n'aurait pu débuter ni se poursuivre dans de bonnes conditions sans eux.

Je remercie aussi les membres du Jury pour l'attention critique qu'ils voudront bien porter au manuscrit ainsi que les deux rapporteurs pour le label européen, Gilles Le Flem et Ernesto Diégez, d'avoir accepté de juger ce travail.

Toute ma gratitude va aux deux groupes de recherche qui m'ont accueilli à Bordeaux et à Liège, plus particulièrement à Jean-Claude Launay qui m'a guidé tout au long de la thèse et Philippe Lemaire pour son dynamisme communicatif. Merci aussi à Viraphong et Bob pour leur aide précieuse et leur bonne humeur de tous les jours ainsi qu'à Marie-Laure pour son soutien constant et à Marc, Véronique et Cédric pour l'ambiance de travail extrêmement agréable qu'ils ont su créer au CSL.

Dans le cadre de ces trois années de thèse, j'ai eu la chance de participer à de multiples collaborations. Tout particulièrement, je dois à Jürgen von Bardeleben et Christophe Longeaud de riches discussions scientifiques ainsi que de nombreuses heures d'expérience sur la résonance paramagnétique électronique et le photocourant modulé. Une grande partie de la thèse n'aurait pu voir le jour sans leur patience. En outre, d'autres personnes ont accepté de me faire profiter du don précieux de leur connaissance. Antoine Godard m'a ainsi permis de réaliser mes premières expériences de gain tandis que Duy N'Guyen, Marianne Germain, Roger Evrard et Edouard Kartheuser m'ont transmis leur savoir sur la photoluminescence. Je tiens aussi à remercier les personnes de l'ICMCB qui ont permis à ce travail d'être mené à bien, Thierry Cardinal, Patrice Dordor, François Guillien et surtout Rodolphe Decourt dont la disponibilité n'a d'égal que la jovialité.

Enfin, il y a tout ceux qui travaillent dans l'ombre, qui veillent au bon déroulement des choses, tout ceux sur lesquels j'ai pu m'appuyer, tout ceux qui m'ont toujours accueilli lors de mes migrations transfrontalières et qui continuent à le faire, parents, sœur, frères et amis. Je leur en témoigne ma plus forte reconnaissance.

Résumé

Au vu de leur sensibilité importante, les monocristaux de CdTe et de ZnTe photoréfractifs possèdent un avenir certain en tant que supports d'enregistrement holographique en temps réel. Si le premier matériau travaille dans le proche infrarouge (1,06-1,55 μm), le second est mieux adapté aux caméras CCD et aux diodes lasers (850 nm).

Dans ce travail, les grandes étapes du développement d'un cristal de CdTe sont abordées : croissance, caractérisations, mise en forme.

Le matériau est réalisé par la méthode de Bridgman-Stockbarger verticale et est optimisé en vue d'applications clairement définies. Plusieurs paramètres de croissance sont modifiés. Plus particulièrement, durant celle-ci, l'effet d'un champ magnétique axial à l'ampoule est testé.

L'étude des propriétés électriques est effectuée en corrélant des expériences de résonance paramagnétique électronique et de photocourant modulé. La densité d'états est sondée par la première méthode tandis que la seconde attribue une signature structurale aux niveaux énergétiques. L'antisite de tellure ainsi qu'un deuxième centre profond sont mis en évidence.

Les procédés de découpe et de polissage ainsi que le problème de claquage électrique à haut champ sont étudiés par polarimétrie. Le développement de la technique expérimentale permet de sonder la biréfringence induite aussi bien par les contraintes que par le champ électrique local.

Les travaux concernant le ZnTe se sont concentrés sur sa croissance et son dopage. La cristallogénèse en phase liquide dite THM est optimisée. Deux codopages permettant de rendre le matériau résistif et photoréfractif ont été définis et validés par des caractérisations appropriées.

Abstract

Due to their high sensitivity, cadmium telluride and zinc telluride crystals are promising photorefractive materials in the field of real-time holographic recording media. The first semiconductor works in the near infrared region (1,06-1,55 μm) whereas the other one is more adapted to the CCD cameras and to laser diodes (850 nm).

In this work, the main stages of cadmium telluride crystals development are considered: growth, characterisations and post-growth processes.

The material is grown by the vertical Bridgman-Stockbarger method and is optimised for well-defined applications. Some growth parameters are adjusted. Especially, the effect of an axial magnetic field on the growth is experimented.

The electric properties are studied by correlating electron paramagnetic resonance and modulated photocurrent experiments. The density of states is probed by the first method whereas the second one identifies the energy levels. The tellurium antisite as well as a second deep centre are detected.

The cutting and polishing processes as well as the electrical breakdown behaviour are studied by use of a polarimetric experiment. The optical technique allows to probe the birefringence induced by stresses or by the local electric field.

The research on the ZnTe subject focuses on its growth and doping. The “travelling heater method” growth is optimised. Two codopings that brings resistivity and photorefractivity in the material are defined and validated by appropriate characterisations.

Table des matières.

I	INTRODUCTION GENERALE.	1
II	POSITION DU PROBLEME.	4
II - 1	INTRODUCTION.	4
II - 1.1	Historique de l'effet photoréfractif.	4
II - 1.1.1	Définition	4
II - 1.1.2	Mécanismes.	4
II - 1.2	Choix des matériaux.	8
II - 1.2.1	Critères de choix.	8
II - 1.2.1.1	Les temps caractéristiques de fonctionnement.	8
II - 1.2.1.2	La sensibilité.	8
II - 1.2.1.3	La sensibilité spectrale.	10
II - 1.2.1.4	Propriétés thermiques et mécaniques.	10
II - 1.2.1.5	Autres.	10
II - 1.2.2	Comparaison des différentes familles et choix d'un cristal.	10
II - 1.3	Les applications.	12
II - 1.3.1	Senseur d'ultrasons.	13
II - 1.3.2	Holographie dynamique intracavité.	14
II - 2	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU TELLURE DE CADMIUM.	15
II - 2.1	Structure cristalline.	15
II - 2.2	Diagramme de phase et propriétés thermiques.	18
II - 2.3	Propriétés électriques.	21
II - 2.4	Propriétés optiques.	22
II - 2.5	Propriétés mécaniques et alliages avec le zinc.	22
II - 3	PARAMETRES FONDAMENTAUX DE L'EFFET PR.	24
II - 3.1	Eléments structuraux.	24
II - 3.2	Conductivité dans le noir.	25
II - 3.3	Densité effective de pièges.	26
II - 3.4	Compétition électrons-trous.	26
II - 3.5	Absorption optique.	27
II - 3.6	Comportement sous champ et stabilité mécanique.	27
II - 3.7	Discussion.	28
II - 4	LES DEFAUTS ELECTRIQUEMENT ACTIFS DANS LE CdTe.	29
II - 4.1	Les niveaux natifs.	29
II - 4.1.1	Les lacunes.	29
II - 4.1.2	Les antisites.	31
II - 4.1.3	Les interstitiels.	31
II - 4.2	Les impuretés.	32
II - 4.2.1	Niveaux peu profonds.	32
II - 4.2.2	Les éléments de la colonne IV.	32
II - 4.2.3	Les métaux de transition.	33
II - 4.3	Discussion.	33
II - 5	CONCLUSIONS.	34
III	CROISSANCE DU CdZnTe.	37
III - 1	INTRODUCTION / POSITION DU PROBLEME.	37
III - 1.1	Introduction.	37
III - 1.2	Etat de l'art à l'ICMCB.	38
III - 1.3	Objectifs.	39
III - 1.4	La problématique de la croissance.	39

III - 2	RESULTATS DES CROISSANCES.	41
III - 2.1	Résultats.	42
III - 2.1.1	Objectifs structuraux.	42
III - 2.1.2	Conductivité électrique.	45
III - 2.1.3	Spectroscopie d'absorption optique.	46
III - 2.1.4	Mesures de gain photoréfractif.	47
III - 2.1.5	Caractérisation par photocourant modulé et RPE.	52
III - 2.2	Discussion générale.	52
III - 3	CONCLUSIONS.	53
IV	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU CdZnTe.	55
IV - 1	INTRODUCTION.	55
IV - 2	LES TECHNIQUES DE MESURE.	55
IV - 3	L'ANTISITE Te_{Cd} .	56
IV - 3.1	Introduction.	56
IV - 3.2	Etat des connaissances.	56
IV - 3.3	Résultats.	57
IV - 3.3.1	Photo-RPE sur des échantillons bruts de croissance.	57
IV - 3.3.2	Photo-RPE après traitements thermiques.	61
IV - 3.3.3	Durée de vie du positon.	65
IV - 3.3.4	Une structure plus complexe.	67
IV - 3.4	Discussion.	68
IV - 4	ETUDE PAR PHOTOCOURANT MODULE.	70
IV - 4.1	Introduction.	70
IV - 4.2	Résultats.	70
IV - 4.2.1	Résultats expérimentaux.	70
IV - 4.2.2	Résultats des simulations.	73
IV - 4.3	Discussion.	76
IV - 5	ETUDE DE L'INTERACTION VANADIUM-ZINC.	80
IV - 5.1	Introduction.	80
IV - 5.2	Etat des connaissances.	81
IV - 5.3	Etude du V^{3+} .	82
IV - 5.3.1	Introduction.	82
IV - 5.3.2	Résultats.	82
IV - 5.4	Etude du V^{2+} .	85
IV - 5.5	Discussion.	85
IV - 6	CONCLUSIONS.	86
V	ASPECTS TECHNOLOGIQUES.	89
V - 1	INTRODUCTION.	89
V - 2	MONTAGE EXPERIMENTAL.	89
V - 2.1	Introduction.	89
V - 2.2	Principe de fonctionnement.	90
V - 2.3	Validation de l'expérience.	93
V - 3	ETUDE DES CONTRAINTES.	94
V - 3.1	Introduction.	94
V - 3.2	Position du problème et conséquences sur les caractérisations.	94
V - 3.3	Validation de l'étape de mise en forme.	96
V - 4	TENUE SOUS CHAMP ELECTRIQUE.	99
V - 4.1	Introduction.	99
V - 4.2	Etude expérimentale.	100

V - 4.3	Discussion.	103
V - 5	CONCLUSIONS.	104
VI	ZnTe PHOTOREFRACTIF.	106
VI - 1	INTRODUCTION.	106
VI - 2	POSITION DU PROBLEME.	106
VI - 2.1	Propriétés physico-chimiques.	107
VI - 2.2	Etude bibliographique de la croissance.	108
VI - 2.3	Etude bibliographique du dopage.	110
VI - 3	ETUDE EXPERIMENTALE DU ZnTe.	112
VI - 3.1	Comparaison des croissances.	112
VI - 3.2	Caractérisations du ZnTe : V : Al.	114
VI - 3.2.1	Spectroscopie d'absorption optique.	114
VI - 3.2.2	Résonance paramagnétique électronique.	115
VI - 3.2.3	Mesures de gain photoréfractif.	116
VI - 3.3	Caractérisation du ZnTe : V : Sc.	117
VI - 3.3.1	Spectroscopie d'absorption optique.	117
VI - 3.3.2	Résonance paramagnétique électronique.	117
VI - 3.3.3	Photoluminescence.	118
VI - 3.4	Traitements thermiques.	122
VI - 4	DISCUSSION.	123
VI - 5	CONCLUSIONS.	126
VII	CONCLUSIONS GENERALES.	128

ANNEXES

A	ANNEXE A : La caméra holographique.	132
A - 1	Définition de l'holographie	132
A - 2	La caméra holographique.	134
A - 2.1	Description.	134
A - 2.2	Applications concrètes.	136
A - 2.3	Les cristaux.	136
A - 2.4	Performances.	136
B	ANNEXE B : l'effet photoréfractif.	138
B - 1.1	Interférences.	138
B - 1.2	Effet Opto-électronique.	139
B - 1.3	Effet électro-optique.	145
C	ANNEXE C : La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	148
D	ANNEXE D : Le photocourant modulé.	152

I INTRODUCTION GENERALE.

Grâce entre autre à la disponibilité de plus en plus aisée de sources laser performantes, les applications fondées sur le principe de l'interférométrie holographique se multiplient. Cette méthode permet des mesures précises et ne nécessite, sous certaines conditions, aucun contact avec la surface à étudier. Elle constitue un moyen de contrôle non destructif, très prisé par l'entreprise.

En particulier, l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) de Montréal a développé en collaboration avec le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay (LCF-IO) un capteur d'ultrasons qui permet de mesurer des épaisseurs, imager des défauts ou caractériser la microstructure de matériaux [1]. De même, le Centre Spatial de Liège (CSL) a conçu une caméra holographique pour l'observation de déformations évoluant dans le temps ou la visualisation des modes de vibrations. Ces deux technologies sont maintenant bien établies. Actuellement, d'autres applications basées sur le même principe sont en développement. L'une d'entre elles concerne la stabilisation intracavité de diodes laser et est étudiée au LCF-IO.

Les supports d'enregistrement holographique intégrés dans ces applications doivent, en plus d'être réutilisables, posséder des caractéristiques bien précises : qualité optique, sensibilité, rapidité. Celles-ci se retrouvent dans les cristaux photoréfractifs, matériaux dont l'indice de réfraction est modifié de façon réversible par une variation spatiale de l'éclairement. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs de la famille II-VI, tellure de cadmium et tellure de zinc, possèdent la meilleure sensibilité. La différence principale entre les deux réside au niveau de la largeur de la bande interdite, plus importante pour ZnTe. En conséquence, tandis que CdTe dopé au vanadium est photoréfractif dans le domaine 1,06-1,55 μm et est bien approprié aux télécommunications, ZnTe est mieux adapté aux caméras CCD et aux diodes laser (850 nm). Si le LCF-IO met actuellement au point la stabilisation de diodes laser intracavité avec des monocristaux de CdTe, la caméra holographique ainsi que le capteur d'ultrasons fonctionnent respectivement avec du $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et de l'InP : Fe. L'utilisation de CdTe permettrait d'élargir le champ d'utilisation de la première application et d'améliorer grandement l'efficacité de la seconde.

Si CdTe est un matériau largement étudié pour son utilisation en tant que modulateur électro-optique, cellule solaire, détecteur infrarouge, de rayons X ou gamma ou pour les applications faisant appel à l'effet photoréfractif, ZnTe l'est beaucoup moins. Dès lors, dans le cadre de l'étude du CdTe, étant en cotutelle entre un laboratoire où s'effectue la cristallogénèse du matériau (ICMCB) et un autre où se développent les applications (CSL), nous avons pu axer la thèse sur des problématiques se situant à tous les niveaux de l'évolution du cristal entre ces deux extrêmes : croissance, caractérisations, mise en forme. En ce qui concerne le ZnTe photoréfractif, partant de bases moins étoffées, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation de sa croissance et la définition de dopages/codopages pour le rendre résistif et photoréfractif.

Outre ce premier chapitre, le présent manuscrit en comprend six autres.

Aidé des annexes, le deuxième chapitre définira les notions essentielles à la compréhension des chapitres ultérieurs. Nous nous attacherons tout particulièrement, sur la base des équations différentielles régissant le comportement électronique du solide, à définir les propriétés physico-chimiques à fournir au semi-conducteur afin qu'il présente l'effet photoréfractif.

Le troisième chapitre abordera la problématique de la croissance cristalline par la technique Bridgman-Stockbarger verticale et étudiera l'effet d'un champ magnétique axial sur celle-ci. L'optimisation spécifique de cristaux pour l'application « stabilisation de diodes laser intracavité » sera effectuée et mettra en évidence, par l'observation d'un problème concret, la nécessité de maîtriser la physique des niveaux d'énergie internes à la bande interdite.

Seule une meilleure compréhension de ce dernier point permet d'ouvrir la porte à l'ingénierie de la bande interdite. Le chapitre IV sera donc dédié à l'étude et la caractérisation des défauts natifs et des impuretés dans le CdTe. Plus particulièrement, nous identifierons l'antisite de tellure par résonance paramagnétique électronique et sonderons la densité d'états dans la bande interdite de CdTe par photocourant modulé. Nous corrélerons ensuite les résultats de ces deux expériences.

L'intégration d'un cristal photoréfractif dans un montage optique passe inévitablement par un processus de mise en forme. Une telle étape ne peut être négligée. En conséquence, nous nous proposons de présenter au chapitre V une technique expérimentale qui nous permet aussi bien de sonder la biréfringence résiduelle induite par les contraintes que

le champ électrique local. Les procédés de découpe et de polissage ainsi que le problème de claquage électrique à haut champ seront envisagés.

Le sixième chapitre sera consacré à l'étude du tellure de zinc photoréfractif. Après avoir posé les problèmes inhérents au matériau, plusieurs méthodes de croissances et dopages seront évalués. La cristallogénèse en phase liquide dites THM sera optimisée. Le potentiel des dopages choisis pour l'obtention de propriétés photoréfractives sera mis en évidence par des caractérisations.

Enfin, dans le septième chapitre, nous présenterons nos conclusions et proposerons une prospective.

[1] http://www.imi.nrc.ca/francais/PDF/Factsheets/Laser_ultrasons.pdf, consulté le 25-09-02

II POSITION DU PROBLEME.

II - 1 INTRODUCTION.

II - 1.1 Historique de l'effet photoréfractif.

L'effet photoréfractif a été observé pour la première fois en 1966 par Ashkin dans les laboratoires de la Bell Telephone lors d'une expérience sur le doublage de fréquence dans les cristaux de niobate de lithium (LiNbO_3) [1]. Ce n'était alors encore qu'un effet indésirable associé aux dommages optiques induits par les lasers.

Il fut compris quelques années plus tard par Chen [2] qui ouvrit la voie aux enregistrements holographiques utilisant ces matériaux. Les premières tentatives d'exploitation se sont orientées vers le stockage de l'information puis son traitement en temps réel grâce à la réversibilité de cet effet.

II-1.2 Présentation de l'effet photoréfractif.

II - 1.1.1 *Définition*

L'effet photoréfractif est une modification de l'indice de réfraction d'un matériau induite par une variation spatiale de l'éclairement. Celle-ci inscrit un réseau de charges d'espace dans le matériau par migration de photoporteurs des zones claires vers les zones sombres, lequel engendre une modulation de l'indice de réfraction du matériau par effet Pockels (modification linéaire de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique local). Un cristal n'est donc photoréfractif que sous la double condition d'être photoconducteur et de posséder un effet électro-optique. Il doit de surcroît contenir des centres photo-excitable et des centres pièges.

II - 1.1.2 *Mécanismes.*

Pour des raisons de simplification évidentes, le mécanisme de l'effet photoréfractif sera explicité dans le cadre de l'interférence de deux fronts d'onde plans. Dans cette première approche l'explication se fera à l'aide d'un seul type de porteur de charge. Le schéma suivant

(Figure II-1) rend compte des étapes principales qui ont lieu lors de la formation d'un réseau d'indice de réfraction induit par l'interférence de deux ondes planes.

Comme mentionné plus haut, l'effet photoréfractif se compose des effets opto-électroniques (photoconductivité) et électro-optiques (effet Pockels). Le profil d'éclairement engendré par l'interférence des deux ondes cohérentes induit une photo-excitation des porteurs (dans cet exemple, les électrons) au niveau des zones claires. Ceux-ci sont émis dans la bande de conduction et migrent vers les zones sombres par diffusion thermique ou par entraînement sous champ électrique.

Après avoir passé un temps aléatoire de moyenne égale au temps de recombinaison dans la bande de conduction, les électrons sont capturés par les pièges et éventuellement réémis pour être finalement piégés définitivement dans les zones sombres. La migration s'arrête lorsque le champ électrique créé par l'accumulation d'électrons dans les zones sombres et leur déplétion dans les zones claires s'oppose exactement à la diffusion thermique (et éventuellement à l'entraînement sous champ électrique appliqué au matériau). Un réseau de charges d'espace stationnaire est alors atteint. Ceci clôture la partie de l'effet photoréfractif gérée par l'effet opto-électronique.

Il en résulte, par l'intermédiaire de la loi de Poisson, un champ de charges d'espace qui engendre par effet électro-optique du premier ordre (Pockels), une modulation de l'indice de réfraction du matériau. La variation d'indice induite par le champ de charges d'espace s'écrit :

$$\Delta n \div n^3 r_{eff} E_{sc} \quad \text{Eq. II-1}$$

La généralisation à deux types de porteurs fait intervenir un facteur de compétition entre les réseaux inscrits par les électrons et par les trous. Nous traiterons plus en détail cette notion importante dans le paragraphe II - 3.4.

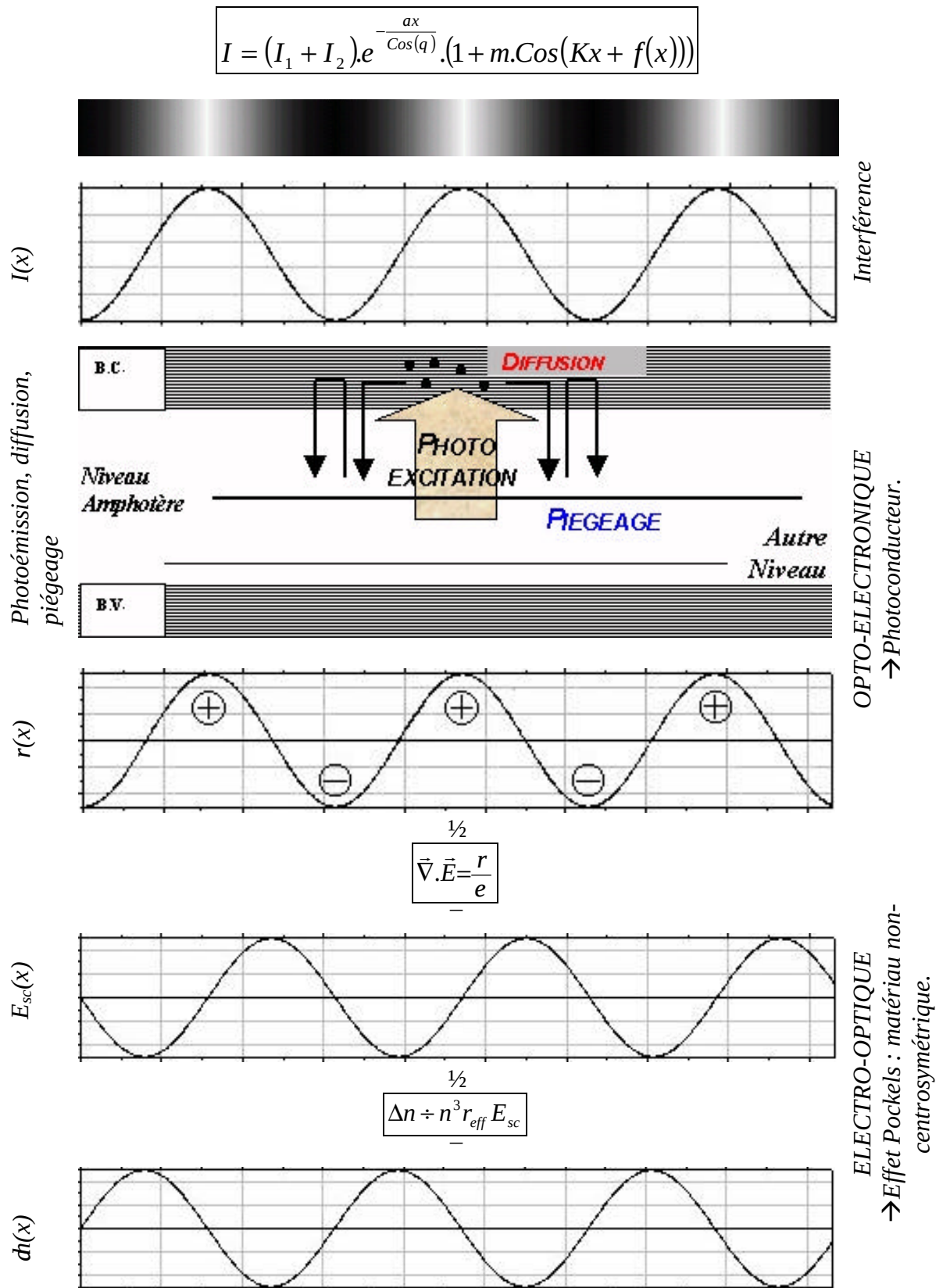


Figure II-1 : mécanisme de l'effet photoréfractif.

Notons que ce mécanisme implique l'existence de centres photo-excitables et de centres pièges. Ils peuvent être assurés par deux niveaux différents ou par un seul présent sous deux états de charge.

En conclusion à cette description succincte, nous voyons que l'effet photoréfractif permet d'enregistrer dans un matériau et sous forme d'une variation d'indice de réfraction, l'information de phase contenue dans une onde A et codée sous la forme d'une modulation d'intensité par l'intermédiaire de l'interférence avec une onde plane connue B. La lecture de cette information est alors possible grâce au faisceau codeur B et consiste à faire de l'holographie.

De cette description rapide, nous pouvons déduire les propriétés suivantes :

- ✓ L'effet photoréfractif est sensible à l'énergie reçue et pas à la puissance, ce qui le met en marge des autres effets optiques non-linéaires. Il est donc possible de travailler avec des lasers continus de faible puissance. Néanmoins, plus la puissance incidente est importante (laser pulsé par exemple), plus le matériau répondra rapidement. Dans le cas d'illuminations faibles, on peut définir une densité d'énergie nécessaire à l'écriture du réseau, plus précisément pour atteindre 63% ($1/e$) de la valeur du champ électrique stationnaire.
- ✓ Le matériau est sensible sur un domaine de longueur d'onde. En effet, la nécessité d'avoir une photo-excitation à partir d'un niveau interne à la bande interdite sans toutefois générer un transfert bande à bande implique que l'énergie du photon incident se situe entre celle correspondant à la largeur de la bande interdite et celle nécessaire à la photo-excitation du centre concerné.
- ✓ Il est totalement réversible. Un éclairage uniforme redistribue les charges aléatoirement et détruit donc le champ de charges d'espace. L'énergie thermique a la même conséquence et accélère donc le processus.
- ✓ Non éclairé, il permet une mémorisation des données codées dans l'interférence des deux ondes. Cet effet mémoire dépend du matériau et de la conductivité de noire. Il varie entre moins d'une seconde et plusieurs années.

II - 1.2 Choix des matériaux.

II - 1.2.1 Critères de choix.

Le choix d'un matériau photoréfractif dépend bien évidemment des applications auxquelles il est destiné. Nous allons donc récapituler quelles sont les qualités principales à considérer dans le choix d'un matériau photoréfractif et insister sur celles qui nous intéressent plus particulièrement.

II - 1.2.1.1 Les temps caractéristiques de fonctionnement.

Il s'agit ici du temps de réponse du matériau et de son temps d'effacement (ou temps de stockage). Comme mentionné précédemment, le temps de réponse du matériau dépend de l'éclairement incident ce qui nous permet de définir une densité d'énergie d'inscription du réseau. Cette énergie est fonction de l'efficacité de la photo-excitation et du processus de transfert de charges.

Comme le montrent les équations B-17 et B-18 de l'annexe B, en régime de diffusion, le développement du champ de charges d'espace est décrit par une évolution exponentielle du type [3] :

$$E = A \left(1 - e^{-\frac{t}{t_e}} \right) \quad \text{Eq. II-2}$$

Dès la coupure de l'excitation lumineuse incidente, il subit une décroissance exponentielle de temps caractéristique τ'_e , différent du premier du seul fait que l'éclairement incident est maintenant nul. Tous deux dépendent de divers temps caractéristiques fonctions inverses de la mobilité, facteur fondamentale régissant la dynamique de l'effet photoréfractif.

II - 1.2.1.2 La sensibilité.

Il y a plusieurs façons de définir la sensibilité photoréfractive d'un matériau. Celle que nous utiliserons ici caractérise la variation d'indice de réfraction par unité d'énergie incidente au cristal et par unité de surface dans les premiers instants du processus. En annexe B, nous pouvons voir que Δn suit une dynamique en $1 - e^{-t/\tau}$ où τ est le temps de réponse du matériau. Par conséquent, la sensibilité peut s'écrire comme suit :

$$S = \left. \frac{\partial n}{\partial W} \right|_{t=0} = \frac{\Delta n_{sat}}{tI_0} \quad \text{Eq. II-3}$$

L'équation II-1 ne donne pas d'information sur l'efficacité de la création du champ de charges d'espace et n'est pas normalisée par la densité de puissance optique incidente. En remplaçant ce champ par sa valeur calculée et en divisant le tout par l'éclairement incident, Günter [4] montre que cette sensibilité s'exprime comme suit :

$$S = \left(\frac{n^3 r}{2e\epsilon_0} \right) \left(\frac{a f}{hu} \right) (eL_{eff}) m \quad \text{Eq. II-4}$$

où n est l'indice de réfraction, ϵ et ϵ_0 sont les constantes diélectriques relatives et du vide, α est le coefficient d'absorption, ϕ l'efficacité quantique, $h\nu$ l'énergie du photon incident et L_{eff} une longueur caractéristique dépendant des propriétés de transport du matériau et des conditions expérimentales.

Cette formule se compose de trois facteurs dont seul le premier est dépendant uniquement du cristal de base, pas du dopage. C'est donc celui-là que nous choisirons comme fonction de mérite. Il permet de comparer les différents matériaux en se posant la question suivante : « à réseau de charges d'espace inscrit identique, quelle sera la plus forte variation d'indice de réfraction ? »

Remarquons que la notion de sensibilité touche à celles d'efficacité de diffraction et de temps de réponse. L'efficacité de diffraction se définit comme le rapport de l'éclairement diffracté sur celui de lecture. Dans le cas d'un hologramme de phase simple avec une variation d'indice sinusoïdale constante sur l'épaisseur du cristal, l'efficacité de diffraction s'exprime comme suit :

$$h = e^{-\frac{ad}{\cos(q_0)}} \sin^2 \left(\frac{p \cdot \Delta n \cdot d}{l \cdot \cos q_0} \right) \quad \text{Eq. II-5}$$

Lorsque l'efficacité est faible comme c'est le cas pour beaucoup de situations courantes, le sinus se réduit à son argument et η croît d'une façon monotone avec Δn . Par conséquent, la densité d'énergie d'inscription étant proportionnelle au temps de réponse, une bonne sensibilité caractérise les matériaux les plus efficaces et/ou les plus rapides.

II - 1.2.1.3 La sensibilité spectrale.

L'effet photoréfractif n'est pas un effet résonnant. Il est sensible sur un domaine de longueur d'onde qui dépend de la position des niveaux photoexcitables par rapport aux bandes de valence et de conduction. Il est borné d'un côté du spectre par la largeur du gap qui définit dans les grandes lignes la plage spectrale utilisable. Ce facteur est important car soit il détermine si un cristal est à priori utilisable pour une application précise, soit, au contraire, il conditionne le choix de la source lumineuse.

II - 1.2.1.4 Propriétés thermiques et mécaniques.

Bien évidemment, il faut que le cristal soit adaptable à son environnement de travail. Cela implique une stabilité mécanique et thermique suffisante comme par exemple l'absence de transitions de phase dans les limites de température d'utilisation.

II - 1.2.1.5 Autres.

D'autres critères liés de plus loin au matériau influencent son applicabilité mais pas forcément son choix. Ainsi, le réseau de charges d'espace doit être enregistré avec une résolution suffisante pour restituer le plus fidèlement possible les fréquences principales contenues dans le signal. Cela implique que les centres pièges soient assez proches les uns des autres. La résolution est donc liée au dopage et plus spécialement à la solubilité des impuretés dans la matrice hôte. Le rapport signal sur bruit est aussi important et concerne toutes les diffusions possibles sur les défauts du matériau (macles, phases secondaires...). C'est donc une question de croissance.

II - 1.2.2 Comparaison des différentes familles et choix d'un cristal.

Rappelons tout d'abord que nous nous plaçons dans le cadre de la recherche d'un matériau à réponse rapide. Nous verrons dans le paragraphe II - 1.3 que ce type de matériau rencontre des besoins précis pour quelques applications en temps réel clairement identifiées.

Un rapide coup d'œil sur le Tableau II-1 nous permet de constater que les semi-conducteurs seront les matériaux les plus rapides, puisqu'ils possèdent des mobilités de 100 à 1000 fois plus élevées que les ferroélectriques ou les sillénites (et à fortiori des polymères qui ne sont pas représentés ici). Les densités d'énergie d'inscription sont de l'ordre de 50 mJ/cm²

pour KNbO_3 , 1 J/cm^2 pour BaTiO_3 et $100 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ pour CdTe [3], ce qui veut dire qu'à même éclairement incident, comparativement aux deux autres matériaux, CdTe atteindra respectivement 500 et 10000 fois plus rapidement 63% de son Δn de saturation. Toutefois n'oublions pas que c'est sans aucun regard quant à cette valeur, beaucoup plus élevée pour les ferroélectriques.

Dans ces semi-conducteurs, la figure de mérite (Eq II.3) la plus intéressante revient aux II-VI comme CdTe et ZnTe . Ils devraient donc allier au mieux un temps de réponse court et une variation d'indice de réfraction par unité de photon incident élevée.

Les ferroélectriques et les sillénites sont sensibles essentiellement dans le visible et parfois dans le proche infrarouge, tandis que CdTe dopé au vanadium est photoréfractif dans le domaine $1,06\text{-}1,55 \text{ } \mu\text{m}$. Cette dernière longueur d'onde est bien appropriée aux télécommunications (fibres optiques). Le ZnTe possède, comme nous l'avons vu, des caractéristiques similaires mais a l'avantage d'avoir une bande interdite plus large ce qui lui confère un domaine de transparence plus décalé vers le visible ($\lambda_{\text{coupure}} = 550 \text{ nm}$) et donc plus adapté aux caméras CCD usuelles ainsi qu'aux diodes laser.

	n_0 (l en mm)	Mobilité e^- ($\text{cm}^2/\text{V.cm}$)	e_r	r_{eff} (pm/V) + (l en mm)	E_q (eV)	$\frac{n^3 r_{\text{eff}}}{e_r}$ (pm/V)
<u>Ferroélectrique</u>						
BaTiO_3	2,4 (0,63)	0,5	135-3600	28-1640	3,3	2,9-4,9
LiNbO_3	2,27 (0,7)	0,8	32	32,2 (0,63)	3,2	11
KnbO_3	2,23	0,5	55	64	3,2	14
<u>Sillénites</u>						
BGO	2,55	1	47	3,5 (0,63)		1,2
BSO	2,54	1	47	5 (0,63)	3,25	1,8
<u>III-V</u>						
GaP	3,45 (0,54)	110	12	1,07 (0,56)	2,26	3,7
GaAs	3,50 (1,02)	8500	13,2	1,2 (1,08)	1,42	3,9
InP	3,29 (1,06)	4600	12,6	1,45 (1,06)	1,35	4,1
<u>II-VI</u>						
CdS	2,48 (0,63)	350	9,5	2,4 (0,63)	2,47	3,8
ZnTe	2,99 (0,63)	340	10,1	4,3 (0,63)	2,27	11,4
CdTe	2,82 (1,06)	1050	10,2	5,3 (1,06)	1,51	11,8

Tableau II-1 : comparaison des différents matériaux photoréfractifs. Propriétés à 300K [4].

Nous nous sommes attachés au cours de nos travaux à fiabiliser la cristalllogénèse de CdTe et à développer et optimiser une nouvelle méthode de croissance de ZnTe photoréfractif. A ce jour seule la technique de croissance en phase vapeur a été utilisée pour ZnTe dopé V et codopé V-Mn [5,6] ce qui donnait de petits cristaux avec une forte absorption résiduelle. En vue de simplification, lorsque l'on parlera de cristaux de CdTe photoréfractifs, cela comprendra aussi bien du CdTe, que l'alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ou du CdTe dopé Zn. ZnTe photoréfractif, fera l'objet d'un chapitre particulier.

Terminons en rappelant qu'il ne suffit pas d'avoir une figure de mérite intéressante, des temps de réponse courts et un potentiel photoréfractif prometteur, encore faut-il conférer au cristal les caractéristiques bien précises qui mettront en valeur ce potentiel.

II - 1.3 Les applications.

Si le présent travail s'intéresse essentiellement aux propriétés photoréfractives du CdTe, il n'est pas sans intérêt de rappeler que l'effet en question ne constitue pas l'unique possibilité d'application pour ce matériau. Citons donc entre autre les fenêtres infrarouges, les cellules solaires et surtout les détecteurs nucléaires [7]. La première application profite de la forte transparence du CdTe sur un domaine bien approprié pour les applications IR courantes ($0,9\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 30\text{ }\mu\text{m}$) et est déjà commercialisée depuis longtemps. La seconde tire parti de la bonne adaptation de la bande interdite du CdTe au spectre solaire. Des efficacités de conversion de l'ordre de 12-14% sont régulièrement atteintes à l'heure actuelle avec les cellules CdS-CdTe qui concurrencent les autres matériaux prometteurs comme le CuInSe_2 (15%) ou le silicium amorphe (10-12%) [8]. Enfin, le potentiel du CdTe pour la détection de rayons gamma vient de la combinaison d'un nombre atomique moyen élevé et d'un bon produit mobilité - temps de vie ainsi que d'une bande interdite adaptée [7]. Mentionnons, pour illustrer cette dernière application, le satellite INTEGRAL qui est parti de Baïkonour le 17 octobre 2002 avec 4 instruments scientifiques principaux à son bord, dont un imageur capable de détecter des photons dont l'énergie se situe entre 15 keV et 10 MeV et dont l'un des deux plans de détection est réalisé en tellurure de cadmium. Le « veto shield » actif est quant à lui fait de BGO [9].

En annexe A, nous présentons l'holographie et une description succincte de la caméra holographique développée par le Centre Spatial de Liège. Les deux paragraphes

suivants sont dédiés aux applications qui ont engendré des collaborations avec l'ICMCB. Elles sont étudiées actuellement dans le but d'utiliser le CdTe pour sa rapidité et sa sensibilité.

II - 1.3.1 Senseur d'ultrasons.

Dans le milieu industriel, les applications en contrôle de qualité font souvent appel à des techniques capables de donner des informations sur des pièces mécaniques. Dans cette catégorie, les techniques ultrasoniques sont fort prisées. La propagation d'une onde ultrasonore est influencée par la composition, les défauts internes et les limites physiques du matériau. La génération de cette onde suivie de sa détection après diffusion est porteuse des informations concernant la structure interne de la pièce.

La génération tout comme la détection des ultrasons peut s'envisager à l'aide d'une méthode piézoélectrique ou d'une méthode toute optique. Cette dernière possède le double avantage d'être sans contact et non destructive. Néanmoins la sensibilité est moindre. Le cristal photoréfractif est utilisé dans la partie détection. C'est donc la seule que nous traiterons ici.

Dans les grandes lignes, cette détection consiste à envoyer un faisceau laser sur la surface vibrante (à cause de l'onde ultrasonique) et à mesurer la modulation de phase du rayon réfléchi qui en résulte. Les détecteurs optiques étant quadratiques, cette information de phase devra être transformée en une modulation d'intensité par une méthode interférométrique. Les solutions passives du type « interféromètre de Michelson » ne sont pas adaptées aux surfaces rugueuses qui engendrent un front d'onde très déformé et donc un signal tavelé. L'intégration de l'ensemble de celles-ci au niveau du détecteur réduira fortement la sensibilité. Outre l'interférométrie à retard, technique passive trop délicate au niveau des réglages et de la sensibilité, la solution est de passer à une méthode active. Dans celles-ci, l'un des deux faisceaux adapte son front d'onde à l'autre.

Le couplage d'onde permet d'arriver à de tels résultats. L'interférence sur un matériau photoréfractif du signal tavelé et modulé rapidement en phase avec une référence plane donne lieu à un hologramme de phase moyen. Celui-ci diffracte l'onde plane dans la même direction que le faisceau signal transmis en conservant les modulations temporelles de leurs phases respectives mais en adaptant leurs structures spatiales (toutes deux tavelées à la sortie).

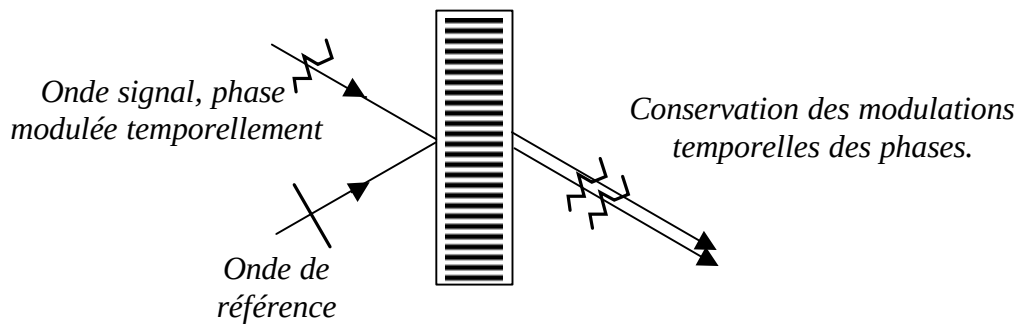


Figure II-2 : schéma de l'adaptateur de fronts d'onde.

Le tout est alors envoyé sur un détecteur. Cette solution possède l'avantage d'utiliser le cristal photoréfractif comme adaptateur de front d'onde et comme combineur de faisceaux dans l'interféromètre.

II - 1.3.2 Holographie dynamique intracavité.

Il s'agit ici d'une technique capable d'agir sur les modes longitudinaux émis par un laser en insérant un cristal photoréfractif à l'intérieur de la cavité résonnante. Il peut être question aussi bien de réduction du nombre de modes que de la stabilisation de l'un d'entre eux.

Des filtres (Lyot, Fabry-Perot ...) sont généralement utilisés dans un but de sélection modale mais ont le gros désavantage d'être passifs. Ils nécessitent d'être accordés à la longueur d'émission du laser ce qui demande un réglage précis et pose des contraintes d'alignement et de contrôle en température.

Le matériau photoréfractif va jouer le rôle de filtre de Fabry-Perot auto-adapté (Figure II-3). Le principe est celui du couplage d'onde en configuration contre-propagante. Les ondes aller et retour oscillant dans la cavité laser vont induire des réseaux d'indice dans le cristal. Dans un premier temps, tous les modes inscriront le leur. Chaque hologramme rétro-diffracte alors le faisceau incident au cristal sur celui réfléchi par le miroir M2 et diminue les pertes du mode qui l'a inscrit. L'efficacité de diffraction de chaque réseau est imposée par la modulation du mode auquel il se rapporte. Les plus intenses seront donc favorisés. Par conséquent, le mode actif est stabilisé [10].

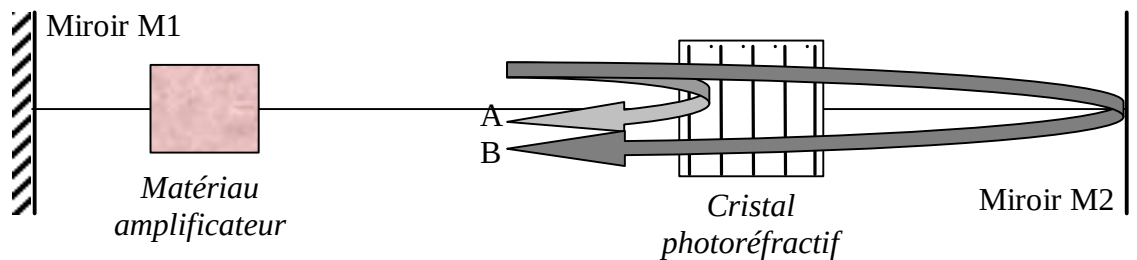


Figure II-3 : insertion d'un filtre Fabry-Perot photoréfractif dans la cavité résonnante d'un laser.

Le même schéma de principe permet de stabiliser des diodes laser accordables en fréquence. Le mode oscillant est choisi grâce à l'ajustement minutieux d'un réseau de diffraction et d'un miroir mobile. Le laser est donc monomode et peut émettre sur une plage aussi large que 100nm à 1,55 μm . Des défauts d'alignement des optiques internes à la cavité peuvent mener à des sauts de modes très gênants. L'utilisation d'un cristal photoréfractif permet de stabiliser le mode actif et ainsi de relâcher les contraintes d'ajustement de la cavité [11].

II - 2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU TELLURE DE CADMIUM.

II - 2.1 Structure cristalline.

Le tellure de cadmium est un semi-conducteur de la famille des II-VI, laquelle se compose d'éléments de la colonne IIb et de la colonne VIb. Comme la plupart des composés de cette famille, il cristallise dans la structure cubique face centrée (c.f.c.) de la blende de zinc aussi appelée sphalérite, analogue binaire du diamant, ou dans la structure hexagonale de la würtzite. A pression atmosphérique, le réseau c.f.c. est le plus stable. Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ et comprend donc les symétries suivantes : E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, $6\sigma_2$. Remarquons l'absence de centre de symétrie, condition *sine qua non* à la photoréfractivité.

La structure de la sphalérite se compose de deux réseaux c.f.c. constitués pour l'un d'atomes de Cd et pour l'autre d'atomes de Te et décalés d'un vecteur $(0.25a, 0.25a, 0.25a)$ où a est le paramètre de maille. Les liaisons Cd-Te sont construites sur des orbitales atomiques hybridées de type sp^3 . Chaque atome d'une espèce est entouré d'un tétraèdre composé des atomes de l'autre espèce (Figure II-4). Les plans de la famille 011 sont des plans de clivage. Notons l'alternance de deux types de plans 111, l'un entièrement peuplé de tellure et l'autre de cadmium, ce qui leur confère des propriétés chimiques différentes [12].

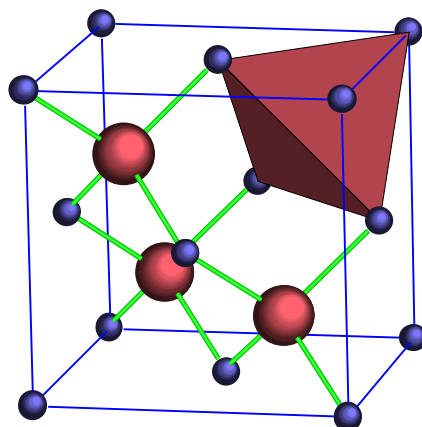


Figure II-4 : *structure cristalline du CdTe. Le tellure est en rouge. Les tailles d'atomes ne sont pas respectées, même si dans cette structure le tellure est en effet le plus gros. Le tétraèdre masque un atome de Te en son centre.*

La présence de deux espèces atomiques confère aux liaisons du CdTe un caractère ionique fondamental dans l'explication des propriétés physiques intrinsèques à ce matériau. C'est une caractéristique des semi-conducteurs II-VI par rapport à leurs homologues III-V et IV. En effet, à nombre quantique principal moyen identique, la différence d'électronégativité augmente lorsqu'on passe de la colonne de l'étain aux colonnes du CdTe ainsi que l'ionicté au sens de Phillips [13] (Tableau II-2), ces deux notions étant étroitement liées.

<i>Semi-conducteurs.</i>			<i>Ionicté de Phillips</i>
IV	III-V	II-VI	
Ge			0
	GaAs		0,310
		ZnSe	0,630
Sn			0
	InSb		0,321
		CdTe	0,717

Tableau II-2 : *ionicté au sens de Phillips de divers semi-conducteurs [14].*

Or, l'ionicté des liaisons est un des facteurs principaux définissant la coordinence et donc la structure d'un matériau (la liaison ionique est non directionnelle contrairement à la liaison covalente). Des liaisons dont l'ionicté de Phillips est supérieure à 0,785 donnent lieu à une coordinence 6 et donc à une structure type NaCl (Rocksalt) [13]. L'ionicté de CdTe le place donc à juste titre dans les composés à coordinence tétraédriques. Un graphe de Mooser-Pearson montre que la blende de zinc sera préférée à la würtzite. Le tellurure de cadmium reste néanmoins très proche de la frontière entre les deux.

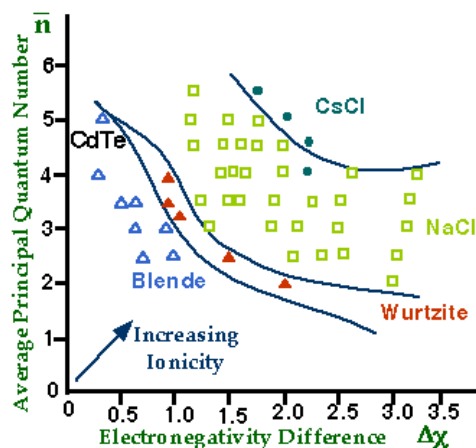


Figure II-5 : graphe de Mooser-Pearson [15].

Cette observation permet d'expliquer la relative fragilité du CdTe face aux fautes d'empilements et donc au maillage [16,17] (Figure II-6). En fait, Gottschalk [18] a montré qu'il existait une relation inverse entre l'ionicté et l'énergie de faute d'empilement.

	<i>ZnS</i>	<i>ZnSe</i>	<i>CdS</i>	<i>CdSe</i>	<i>CdTe</i>
$E_{sf} (Js/cm \times 10^{-7})$	56,2	10,3	36,7	12	1,1

Figure II-6 : énergie de faute d'empilement.

C'est aussi cette polarité des liaisons accompagnée de l'absence de centre d'inversion qui rend le CdTe piézo-électrique et est responsable de son effet photoréfractif prononcé, ces deux notions étant reliées par la théorie des contraintes et des déformations [19].

Paramètre de maille	6,841 Å
Distance Cd-Te	2,806 Å
Distance Cd-Cd	4,580 Å
Masse molaire	240 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5,885 g.cm ⁻³
Concentration en site Cd	1,469.10 ²² cm ⁻³

Tableau II-3 : quelques paramètres structuraux de CdTe [12].

II - 2.2 Diagramme de phase et propriétés thermiques.

Une connaissance fine des changements de phase d'un matériau s'avère être un passage obligé vers la maîtrise d'un processus de croissance. Plus spécialement, le diagramme température-composition (T-x) permet d'accéder d'une façon pratique aux équilibres solide-liquide et liquide-vapeur, c'est-à-dire entre autre aux points de fusion et d'évaporation congruents, et au solidus. Il existe encore des incertitudes quant à la forme de ce diagramme. Si Rudolph, en 1994 [26], a déterminé un diagramme de phase en collectant les données provenant des études précédentes (Figure II-8), la version la plus récente et probablement la plus précise semble être fournie par Greenberg en 1996 (Figure II-7) sur base d'étude en VPS (Vapour Pressure Scanning) [20]. Ces résultats montrent une solubilité côté tellure de 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à ceux mesurés lors des études par effet Hall.

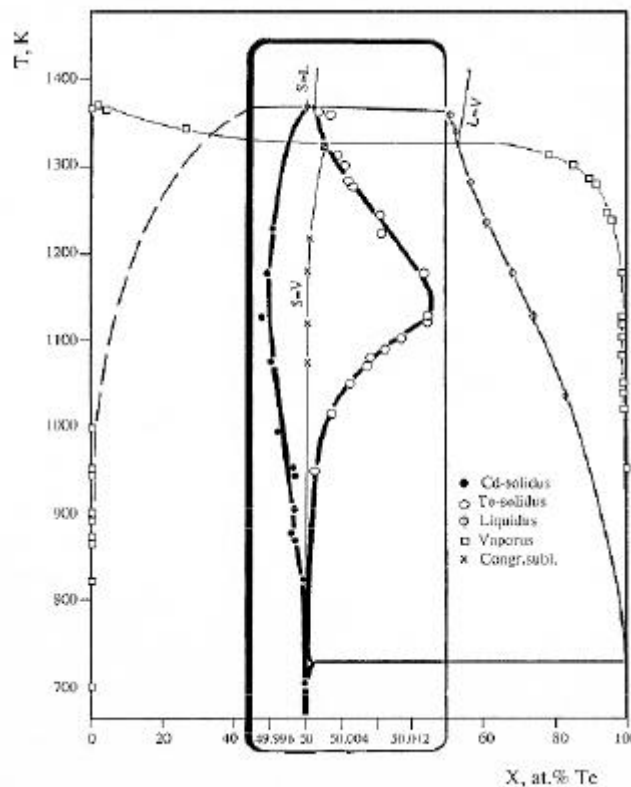


Figure II-7 : diagramme de phase selon Greenberg [20].

De nouveau, l'ionicté semble jouer un rôle prépondérant dans le comportement de ce matériau. Dans CdTe et ZnTe, la structure du liquide diffère radicalement des semi-conducteurs III-V et IV et est régie en partie par le type liaison. Elle influence aussi bien les

phénomènes de surfusion [24,25,26] que la viscosité [21] ou les conductivités électriques et thermiques de CdTe liquide.

L'étude en diffraction neutronique par Gaspard et al. [22] a montré que, contrairement aux III-V qui ont une coordinence 6 en phase liquide, les composants atomiques dans CdTe gardent un environnement tétraédrique local distordu au delà du point de fusion pour autant que l'on ne s'écarte pas de plus de quelques degrés de celui-ci. L'ionicté en est le principal responsable [22,23] et est aussi la cause de la forme piquée du liquidus de CdTe au point de fusion congruente [23] (Figure II-7). Par comparaison, en ce même point les III-V ont un liquidus de forme parabolique avec un grand rayon de courbure. En conséquence, alors que les III-V ont un comportement métallique en phase liquide, CdTe garde quant à lui son caractère semi-conducteur jusqu'à quelques degrés au-delà du point de fusion. Des mesures [24,25,26] permettent d'affirmer que cette structure disparaît à $\sim 9\text{K}$ après cette température. Refroidir CdTe à partir de $T < T_f + 9\text{K}$ limite très fortement la surfusion, parce que la présence de ces structures tétraédriques diminue l'énergie de nucléation en servant de germe à la solidification. Par contre, au delà de $T_f + 9\text{K}$, les clusters sont plus petits que la taille critique de nucléation et on peut observer une surfusion. Scherbak et Rudolph ont mis en évidence respectivement une influence de la vitesse de refroidissement [24] et de l'écart à la stœchiométrie [27] sur ce phénomène. Cette structure du liquide a un impact considérable sur la croissance du CdTe.

L'étude menée par Greenberg (Figure II-7) montre plusieurs points intéressants. Un agrandissement de l'encart central du diagramme de phase nous permet de constater que le liquidus possède un point de fusion congruente ($T_f = 1092\text{ }^\circ\text{C}$) étroit et légèrement déplacé côté tellure (50,0003 % atomiques en Te ou $\pm 10^{17}$ atomes/cm³). L'équilibre liquide – vapeur est quant à lui très plat de part et d'autre de ce point. L'azéotrope (point où les compositions du liquide et de sa vapeur sont identiques) se situe entre 53,5 et 55,1% atomiques de tellure. Notons que de part et d'autre de ce plateau les variations de composition de la vapeur saturante sont rapides. A plus de 60% atomique de tellure dans le liquide, la proportion de cet élément en vapeur dépasse 90% tandis que déjà au point de fusion congruente elle est inférieure à 0,8%. La pression partielle de cadmium est alors de $\sim 2\text{atm}$. Quant au solidus il est très asymétrique avec un maximum du côté tellure à 50,012 %, soit un excès de $\sim 7 \cdot 10^{18}$ atomes de Te cm⁻³ tandis que du côté cadmium il se situe à 49,996 %, soit au tiers. Selon Rudolph (le diagramme de Greenberg n'est pas assez clair en ce domaine), le solidus coupe la

ligne stœchiométrique entre 1070 et 1080 °C. Seul un liquide contenant un excès de cadmium de l'ordre de $5 \cdot 10^{18}$ atomes cm^{-3} donnera naissance à un cristal stœchiométrique. Notons que les solidus présentés par Rudolph et par Greenberg sont différents.

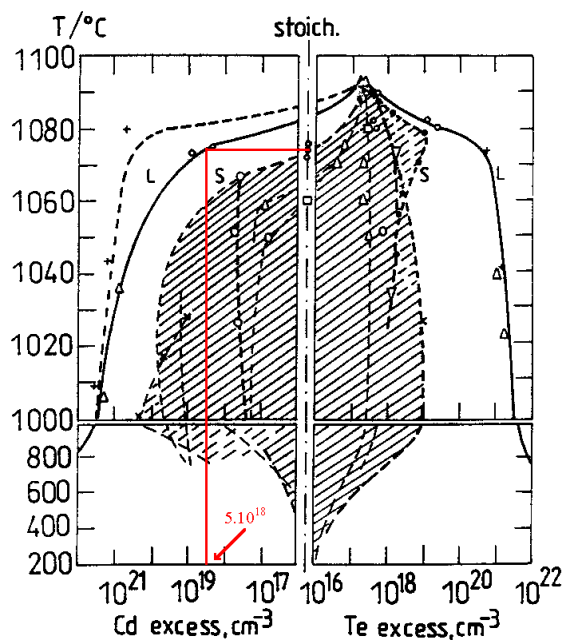


Figure II-8 : *diagramme de phase selon Rudolph [26]. Les différents solidus sont des résultats provenant d'auteurs différents.*

D'autres auteurs se sont intéressés plus particulièrement sur la forme du liquidus et donnent par la même occasion les températures des eutectiques côté Cd (324 ± 2 °C) et côté tellure (à 449 ± 2 °C) [28].

<i>Conductivité thermique du solide</i>	0,01 Wcm ⁻¹ K ⁻¹ 0,01-0,02 Wcm ⁻¹ K ⁻¹	[23] [29]
<i>Conductivité thermique du liquide</i>	0,02-0,04 Wcm ⁻¹ K ⁻¹ 0,024-0,048 Wcm ⁻¹ K ⁻¹	[23] [29]
<i>Chaleur latente de fusion</i>	58 kJ.mol ⁻¹	[30]
<i>Capacité calorifique du solide</i>	0,29 J.g ⁻¹ .K ⁻¹	[26]
<i>Capacité calorifique du liquide</i>	0,36 J.g ⁻¹ .K ⁻¹	[26]
<i>Coefficient d'expansion thermique du solide</i>	6,3.10 ⁻⁶ K ⁻¹	[26]
<i>Coefficient d'expansion thermique du liquide</i>	5.10 ⁻⁴ K ⁻¹	[23]

Tableau II-4 : quelques données thermodynamiques sur le CdTe

II - 2.3 Propriétés électriques.

Le tellure de cadmium possède une bande interdite directe dont la variation en fonction de la température, revue en 2000 par G. Fonthal [31], est illustrée sur la figure suivante.

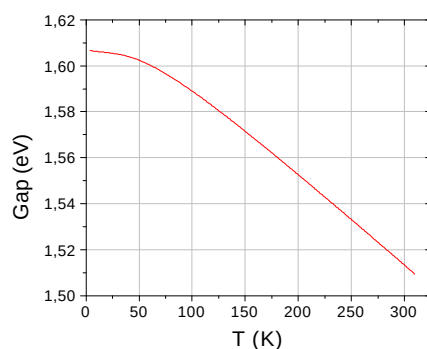


Figure II-9 : variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température.

La largeur énergétique du gap passe donc de 1,606 eV à 4,2K à 1,513 eV à 300K. Les masses effectives relatives des électrons et des trous sont respectivement égales à 0,1 et 0,8. Ces données permettent de calculer la densité de porteurs que peut atteindre un CdTe pur à

température ambiante : $6,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. A celle-ci, la mobilité des électrons dans un cristal pur est supérieure à celle des trous d'un facteur 10. Elles valent respectivement $\mu_n \sim 1050 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $\mu_p \sim 80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [4]. A moins de diminuer cette mobilité, ce qui n'est pas souhaitable au niveau du temps de réponse de la photoréfractivité, la conductivité théorique minimum pour CdTe vaudra donc $1,2 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Aucun dopage ne permettra de diminuer plus la densité de porteurs [12].

m_n^*/m_0 (masse effective relative des électrons)	0.1	[12]
m_p^*/m_0 (masse effective relative des trous)	0.8	[12]
Mobilité électronique	$1050 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	[4,12]
Mobilité des trous	$80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	[4]

Tableau II-5 : quelques données électriques relatives à CdTe.

II - 2.4 Propriétés optiques.

Comme mentionné plus haut, le CdTe, ainsi que les autres II-VI, a une structure de bande directe autorisant les transitions optiques. L'indice de réfraction donné par [32] est modélisable par une équation de type Sellmeier :

$$n^2 = 4,744 + \frac{2,424 l^2}{l^2 - 282181,61} \quad \text{Eq. II-6}$$

L'indice de réfraction varie de 2,84 à $1,06 \mu\text{m}$ à 2,73 et $1,55 \mu\text{m}$ respectivement.

L'origine du coefficient électro-optique a déjà été discutée précédemment (II - 2.1). En choisissant les axes cristallographiques comme repère, le tenseur électro-optique comporte trois termes identiques non nuls (sur 27), valant chacun $5,3 \text{ pm/V}$ à $1,06 \mu\text{m}$.

II - 2.5 Propriétés mécaniques et alliages avec le zinc.

Au vu du caractère fortement ionique de ses liaisons, le tellurure de cadmium possède un comportement mécanique défavorable pour sa croissance. Une liaison ionique parfaite privilégie la localisation de la fonction d'onde électronique et un comportement

fragile [33]. Il se situe donc entre les composés III-V, plus covalents, et les halogènes alcalins plus ioniques.

Sous contrainte, les déformations s'effectuent par glissement dans les plans de la famille {111} et dans les directions de la famille $\langle 011 \rangle$ [34]. Dans la théorie des déformations plastiques, le CRSS (Critical Resolved Shear Stress) est considéré comme la contrainte nécessaire pour amorcer un mouvement de dislocations. Il semble toutefois que pour CdTe et d'autres semi-conducteurs (Si, GaAs), ces mouvements commencent entre 0,3 et 0,6 CRSS. A 300K, il vaut 5 MPa et décroît jusqu'à 0,2 MPa près de la température de fusion [35], valeur très faible en comparaison avec le GaAs ou le Silicium (respectivement 0,7 MPa et 3,6 MPa) [26]. Selon Balasubramanian [35] la limite d'élasticité à 300K est de $4,8 \pm 0,5$ MPa mais chute avec la température. Au delà, la courbe contrainte-déformation devient très légèrement sous-linéaire et se termine par une rupture vers 14 MPa. Gergouri [36] place quant à lui la limite d'élasticité directement à 14 MPa.

L'adjonction de zinc dans CdTe s'avère apporter des propriétés nouvelles : dans le cas d'une utilisation comme substrat, la variation de la concentration en zinc permet d'adapter le paramètre de maille de CdTe. Dans un usage plus général, il peut faire varier la largeur de la bande interdite et améliorer le comportement mécanique de CdTe (CRSS, limite d'élasticité...).

Selon Schenk [37], l'alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ a un comportement de solution solide, le zinc venant s'insérer en substitution du cadmium dans la matrice hôte. La liaison Zn-Te, plus courte que celle de CdTe, permet de faire varier le paramètre de maille moyen du cristal selon la loi de Vegard, de 6,482 Å à 6,103Å.

$$a(x) = 6.4822 - 0.3792x \quad \text{Eq. II-7}$$

Le zinc, considéré comme un élément durcissant dans CdTe, se distribue de façon homogène dans la matrice du semi-conducteur [37] et forme, du fait de sa liaison plus courte, des complexes ZnTe_4 en tension dans la matrice hôte. Ces entités bloquent en partie la propagation des dislocations pendant la croissance et contribuent par exemple à la diminution du nombre de sous-grains. Une étude en microdureté et en compression [36] a montré que l'adjonction de 4 % de zinc augmentait la limite d'élasticité et le CRSS d'un facteur 4.

Enfin, d'un point de vue énergétique, la largeur de la bande interdite de l'alliage évolue de la façon suivante entre celle de CdTe et celle de ZnTe [38]. A 300 K :

$$E_g(eV) = 0.48x^2 + 0.28x + 1.54 \quad \text{Eq. II-8}$$

A 2K :

$$E_g(eV) = 0.37x^2 + 0.4x + 1.61 \quad \text{Eq. II-9}$$

Notons que le zinc modifie d'autres propriétés comme la conductivité thermique, la qualité cristalline [39] ou encore, ce qui nous intéresse de plus près, le comportement photoréfractif du matériau [40].

II - 3 PARAMETRES FONDAMENTAUX DE L'EFFET PR.

Ce paragraphe a pour but de définir les paramètres importants régissant l'effet photoréfractif, de leur donner un sens physique et d'en discuter les causes et les conséquences. Dans le souci de faire ressortir la discussion sans noyer le lecteur dans un développement mathématique parfois considéré pesant, les équations de base ainsi que la description physique seront présentés en annexe B.

II - 3.1 Eléments structuraux.

Le processus de croissance des matériaux binaires peut engendrer des défauts structuraux de natures différentes. Ainsi, un lingot peut comporter des joints de grains, des macles, des phases secondaires et des dislocations. Pour les limiter, il faudra agir au niveau des paramètres de croissances et de la composition chimique du matériau source.

Les phases secondaires sont de deux natures : précipités et inclusions. Tandis que les premières sont dues à la solubilité rétrograde du tellure dans CdTe avec la température (voir II – 2.2), les secondes sont des gouttelettes riches en l'un des deux éléments constitutifs piégées à l'interface de croissance à cause d'instabilités structurales de celle-ci. Elles diffusent la lumière et engendrent non seulement une perte d'énergie, cause possible d'une diminution de l'efficacité des divers mécanismes, mais aussi une chute du rapport signal sur bruit due aux sous-réseaux qu'elles créent.

Les macles sont des endroits privilégiés pour la condensation de précipités. Ceux-ci s'y concentrent pendant la phase de refroidissement du cristal et diffusent la lumière. De surcroît, les macles ne possèdent pas la même orientation que le réseau et constituent donc un défaut dans la monocristallinité du matériau.

Enfin, le caractère monocristallin du matériau est requis par la nature tensorielle du coefficient électro-optique. Des faces de l'ordre du cm^2 ainsi que des longueurs d'interaction centimétriques sont suffisantes pour les applications actuelles.

II - 3.2 Conductivité dans le noir.

La conductivité dans le noir apparaît dans la modélisation de l'effet photoréfractif. Premièrement, elle est la conséquence du taux d'émission thermique, facteur que nous avons négligé dans l'annexe B. Ensuite, elle intervient au dénominateur du temps de relaxation diélectrique duquel dépend fortement la dynamique de l'effet photoréfractif. Enfin, elle est implicite dans l'application d'un champ électrique.

Si nous avons négligé le taux d'émission thermique dans la description de l'effet photoréfractif (voir annexe B) c'est parce qu'il génère des porteurs libres indépendamment de la figure d'interférence. Il diminue le contraste du réseau de charge photoinduit. Le but est donc de se mettre dans des conditions pour lesquelles la conductivité de noir est beaucoup plus petite que la photoconductivité. Dans CdTe : V, une résistivité de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ nous permet de travailler avec des faisceaux incidents de l'ordre du mW/cm^2 . Lorsque ces conditions ne sont pas remplies et que l'émission thermique doit être prise en compte, on peut montrer [3] qu'elle diminue l'importance de la partie modulée du champ électrique interne.

Le temps de relaxation diélectrique gère en grande partie l'évolution du champ de charge d'espace et sa décroissance. Il diminue avec l'augmentation de la conductivité dans le noir. Celle-ci doit être faible de façon à éviter que le réseau de charge d'espace soit évanescant avant d'être lu.

Enfin, si la conductivité est trop importante, la dissipation thermique consécutive à l'application d'un champ externe pourrait détériorer le matériau.

Maximaliser la résistivité dans le noir passe par le choix d'un dopant capable de fixer la position du niveau de Fermi à mi-gap et par la maîtrise de son introduction et de son activité dans la matrice cristalline.

II - 3.3 Densité effective de pièges.

De la nécessaire présence de deux centres de nature différente (photoexcitable et piège) dans le processus de l'effet photoréactif découle naturellement la notion de densité effective de piège. En effet, il est inutile de photoexciter plus de porteurs qu'il n'est possible d'en piéger et inversement. Ces considérations sont prises en compte dans la densité effective de pièges dont la formule tend vers le centre le moins abondant.

$$N_{eff} = \frac{N^+ (N - N^+)}{N} \quad \text{Eq. II-10}$$

C'est donc une moyenne géométrique des différents centres.

Elle se retrouve naturellement dans le champ caractéristique maximum E_q (voir annexe B). Celui-ci influence toute une série de résultats, essentiellement dans le cas de petits pas où il prend tout son sens. En conséquence, pour les grands vecteurs réseau, la densité effective de pièges limite la partie modulée du champ électrique. A plus faible vecteur réseau, son influence diminue. On la retrouve dans la position du maximum de champ inscrit par rapport au pas du réseau.

Dans un modèle à un centre photoréfractif, le rapport entre les centres photoexcitables et les centres pièges est lié à la position du niveau de Fermi. Celui-ci est régi par la concentration de dopant ou l'utilisation de codopages. Elle est par contre très sensible à la présence d'un deuxième centre photoréfractif.

II - 3.4 Compétition électrons-trous.

Dans un formalisme à plusieurs types de porteurs apparaît une compétition entre les électrons et les trous. En effet, en l'absence de champ extérieur, le réseau de charges négatives se superpose à celui des charges positives et engendre un champ électrique inverse. L'un tend à diminuer l'effet de l'autre.

La compétition électrons-trous (voir annexe B) intervient en tant que facteur dans l'expression du champ de charge d'espace stationnaire qu'elle peut donc réduire, voire même annuler. En effet, le numérateur de cette expression mathématique contient la différence entre le nombre de porteurs négatifs ionisés par unité de temps, de volume et d'éclairement et son homologue positif. Le dénominateur en contient la somme. La compétition électron-trou varie donc entre -1 et 1 , respectivement pour un mécanisme entièrement régi par les électrons ou par les trous.

Elle dépend de la concentration et de la nature des centres et des sections efficaces de photoionisation. Il faudra donc jouer sur la proportion relative de centres, soit en maîtrisant deux niveaux photoréfractifs, soit en bloquant le niveau de Fermi sur un centre. Remarquons que cette compétition dépend fortement de la longueur d'onde utilisée.

II - 3.5 Absorption optique.

L'absorption intervient dans le système d'équations par l'intermédiaire des sections efficaces d'ionisation et du nombre de centres photoexcitables. Elle influence donc tout le processus, plus particulièrement les densités de charges dans les bandes et donc la modulation d'indice. Si elle est tout à fait nécessaire à l'inscription d'un réseau de porteurs dans le cristal, son importance doit être limitée pour éviter une trop grosse perte de signal lors de la lecture. Il est néanmoins possible soit d'adapter la longueur d'onde de lecture soit d'optimiser l'épaisseur du matériau.

Observer de la photoabsorption dans les mesures de transmission est un bon indice du caractère photoconducteur du matériau et un élément de plus attestant de son potentiel photoréfractif. Il faut distinguer l'absorption spécifique, due aux centres photoréfractifs, de l'absorption résiduelle. Cette dernière est étroitement liée à la diffusion par les phases secondaires présentes dans le matériau. Quoi qu'il en soit, il s'agit toujours d'un phénomène d'inefficacité de l'énergie incidente pour l'effet recherché et il doit être minimisé.

II - 3.6 Comportement sous champ et stabilité mécanique.

L'action d'un champ électrique externe est pris en compte dans le terme k_E (l'inverse d'une longueur caractéristique liée au champ électrique. Voir annexe B). Il est responsable de

la partie imaginaire du temps de réponse et du déphasage différent de $\pi/2$ du champ de charge d'espace stationnaire.

Il joue sur le temps de réponse du matériau, l'amplitude du réseau de charges inscrit et par conséquent sur l'efficacité de diffraction. Néanmoins, le déphasage qu'il génère entre le réseau de porteurs et la figure d'interférence n'est pas toujours profitable aux applications puisqu'il peut diminuer le transfert d'énergie entre faisceaux dans les expériences de couplage d'onde. Néanmoins, on peut retrouver la valeur de $\pi/2$ en faisant bouger le réseau à une vitesse adéquate en fonction du temps de réponse (technique du réseau mobile). Au vu de la large influence d'une tension électrique sur le matériau, il est primordial que le matériau soit stable sous champ.

Quant à la stabilité mécanique, sa limite est intrinsèque au matériau mais peut être améliorée par adjonction de zinc.

II - 3.7 Discussion.

Dans les paragraphes précédents, nous avons déduit de la modélisation mathématique de l'effet photoréfractif les caractéristiques importantes à fournir au matériau. Précisons tout d'abord que, dans une expérience de couplage d'onde, le transfert d'énergie entre les deux faisceaux s'écrit sous la forme d'un gain photoréfractif proportionnel au champ de charges d'espace stationnaire. Tout paramètre influençant l'un influence donc l'autre.

En résumé, rappelons que pour présenter un bon effet photoréfractif, le Cd(Zn)Te doit :

- être photoconducteur et donc photoabsorbant dans les plages de longueurs d'onde utiles.
- être semi-isolant (résistivité $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$).
- posséder une compétition électron-trou tendant vers un mécanisme unipolaire.
- contenir une densité effective de piège importante.

Pour pouvoir être utilisé dans le cadre d'applications, il doit de surcroît disposer

- d'une bonne qualité cristalline au sens large et être monograin sur des volumes de l'ordre du cm^3 .
- d'une bonne stabilité mécanique sous champ électrique.

Il est important de noter que les critères touchant à la résistivité, la compétition électron-trou et la densité effective de pièges entrent parfois en contradiction et demandent donc une optimisation plus qu'une maximalisation. Aux longueurs d'onde susceptibles d'exciter aussi bien des électrons que des trous, un mécanisme unipolaire signifie un centre photoexcitable sous un seul état de charge. La densité effective de piège serait donc nulle. Le niveau de Fermi ne se trouverait plus sur le niveau du dopant et pourrait, dans certains cas, engendrer une faible résistivité.

Le développement d'un matériau photoréfractif nécessite une étape de tests visant à déterminer son potentiel dans ce domaine. Elle suit logiquement l'étape de croissance et doit faire l'objet d'une systématique. Une partie de cette thèse consistait à développer une expérience de mélange à deux ondes afin de compléter cette batterie de mesures. Le chapitre III y sera consacré.

II - 4 LES DEFAUTS ELECTRIQUEMENT ACTIFS DANS LE CdTe.

II - 4.1 Les niveaux natifs.

Le cristal parfait est trop ordonné pour être stable [41]. Thermodynamiquement, toute structure cristalline se doit de posséder des défauts qui engendrent de l'entropie. Ils mettent en jeu les éléments constitutifs de la matrice. Nous nous intéresserons plus particulièrement ici aux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et antisites). Ils sont tous susceptibles d'introduire des niveaux énergétiques dans la bande interdite et sont donc à même d'influencer considérablement les propriétés électriques et optiques du matériau.

II - 4.1.1 Les lacunes.

La lacune est un atome manquant dans la structure du matériau. Il en existe de deux types : la lacune de cadmium (cationique) et la lacune de tellure (anionique), notées

respectivement V_{Cd} (malheureusement, le vanadium en site cadmium possède la même notation. Nous spécifierons chaque fois quand le contexte ne sera pas clair) et V_{Te} .

Un résonnement à partir des électrons de valence permet de conclure au caractère double accepteur de la lacune cationique et double donneur pour son correspondant anionique. En effet, le cadmium possède une structure $5s^2$ tandis que le tellure est en $5s^2p^4$. Ce dernier étant plus électronégatif, chaque tétraèdre de tellure demande globalement 2 électrons au cadmium central. Si celui-ci est absent, la lacune réclame donc deux porteurs négatifs au réseau. Le même résonnement peut être tenu pour le tellure et conduit à donner deux électrons au cristal. Par conséquent, les lacunes peuvent introduire deux niveaux dans la bande interdite, un pour chaque état de charge [42]. Malheureusement, si nous disposons de beaucoup de publications qui traitent de la lacune de cadmium, peu d'entre elles sont en accord quant à ses positions énergétiques dans la bande interdite.

<i>Type</i>		<i>Position énergétique</i>	
		0/-1	-1/-2
V_{Cd}	Double accepteur	Sous la bande de valence	$E < E_V + 0,47 \text{ eV}$ [43]
		Sous la bande de valence	$E_V + 0,23 \text{ eV}$ [44]
		$E_V + 0,05 \text{ eV}$	$E_V + 0,6 \text{ eV}$ [45]
		$E_V + 0,20 \text{ eV}$	$E_V + 0,8 \text{ eV}$ [46]

Tableau II-6 : position des niveaux énergétiques de V_{Cd} dans la bande interdite de CdTe.

Les résultats les plus cohérents entre eux semblent être les deux premiers. Ils ont été obtenus par photo-RPE et par spectroscopie d'admittance. Le dernier est un résultat théorique pour les calculs ab initio.

La lacune de cadmium joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de compensation électrique. Non seulement il semble que ce soit le défaut majeur [46] mais en plus elle peut se lier avec un donneur en site tellure et créer un complexe qu'on appelle dans ce cas le centre A. Si le donneur est simple, le centre A devient un accepteur simple. Il a été identifié à maintes reprises dans CdTe et sa position se trouverait entre 100 et 200 meV de la bande de valence selon le donneur associé [47]. Récemment, Bardeleben et al. Ont mis en évidence un centre A à 0,6 eV de la bande de valence dans CdTe : Ge après une étude en photo-RPE [48].

La lacune de tellure isolée (aussi appelée centre F) est beaucoup moins bien traitée dans la littérature. Meyer l'a associée à un spectre RPE sur un cristal recuit et la place à 0,2

eV de la bande de valence. Notons que ses résultats sont fortement controversés [49] et seront analysés au chapitre IV de ce manuscrit.

<i>Type</i>		<i>Position énergétique</i>	
		0/+1	+1/+2
V_{Te}	Double donneur	$E_v+0,2$ eV	bande de valence [50]
		$E_c-0,4$ eV	$E_c-0,5$ eV [46]
		$E_c-0,01$ eV	$E_c-0,05$ eV [45]
		$E_c-1,1$ eV	[51]

Tableau II-7 : position des niveaux énergétiques de V_{Te} dans la bande interdite de CdTe.

Notons que les valeurs sont fortement dispersées. De plus, les prédictions théoriques de Berding [46] sont en désaccord avec les mesures de Meyer.

II - 4.1.2 Les antisites.

Lorsque l'un des atomes constitutifs du cristal est placé sur le site de l'autre, on parle d'antisite. Nous disposons peu d'informations sur ce type de défaut réputé peu fréquent dans les II-VI. Néanmoins, il semble de plus en plus clair que l'antisite de Te (noté Te_{Cd}) doit jouer un rôle important dans CdTe. Les calculs ab initio de Berding prédisent que ce niveau donneur serait responsable de la forte compensation observée sur les échantillons réalisés sous excès de tellure [46]. D'autres modélisations confirment la probable importance de Te_{Cd} [52,53]. De surcroît, il apparaît que ce niveau permet d'expliquer le solidus de CdTe [54]. Des mesures électriques ont tenté de mettre en évidence ce centre mais n'ont connu qu'un succès mitigé [55]. Plus de détails seront donnés au chapitre IV.

II - 4.1.3 Les interstitiels.

Les interstitiels sont des atomes placés entre les éléments constitutifs du cristal. Il existe deux géométries de sites disponibles pour un réseau cubique face centré, le site octaédrique et le site tétraédrique, si bien que nous avons 4 types d'interstitiels différents. Ils sont très peu étudiés dans la littérature. Berding les donne tous doubles donneurs [46] tandis que Watkins trouve l'interstitiel de tellure accepteur [56].

II - 4.2 Les impuretés.

Il s'agit ici d'éléments différents des atomes constitutifs de la matrice de CdTe et du dopant.

II - 4.2.1 Niveaux peu profonds.

En première approximation, les impuretés les plus évidentes à analyser sont celles qui appartiennent à une colonne adjacente à un élément constitutif de la matrice hôte. Ces dopants sont à priori considérés comme s'insérant dans la matrice en substitution de l'atome IIb ou VIb le plus proche sur le tableau périodique. Le type de l'impureté est déterminé selon qu'il possède des électrons de valence en plus ou en moins que l'élément qu'il remplace. Dès lors, les atomes de la colonne Ib (Cu, Ag, Au) sont des accepteurs simples en substitution du cadmium tandis que ceux de la colonne IIIb sont des donneurs. Ceux des colonnes Vb et VIIb sont respectivement accepteurs et donneurs en substitution du tellure. Ils sont tous considérés peu profonds (100-200 meV) bien que leurs positions soient supérieures à l'énergie thermique à 300K ($kT = 25$ meV) [47]. Cette analyse, certes simplifiée, a l'avantage de mettre en évidence la physique du phénomène [12].

Pour les éléments des colonnes Ia et IIa les conclusions sont moins aisées. Le Li et le Na sont considérés comme accepteurs [12].

II - 4.2.2 Les éléments de la colonne IV.

Contrairement aux atomes du groupe III, les éléments du groupe IV donnent lieu à des niveaux profonds dans la bande interdite lorsqu'ils se substituent au cadmium. Leurs niveaux ont été étudiés par divers auteurs (Tableau II-8).

	<i>Dopants</i>		
	Ge	Sn	Pb
<i>Position</i>	$E_c - 0.95$ eV	$E_c - 0.92$ eV	$E_c - 1.3$ eV
<i>Type</i>	Donneur : D^0-D^+	Donneur : D^0-D^+	Donneur : D^0-D^+
<i>Références</i>	[48]	[57]	[57]

Tableau II-8 : niveaux des éléments de la colonne IV dans CdTe.

II - 4.2.3 Les métaux de transition.

Les ions de transition sont caractérisés par une couche d incomplète. Ils s'insèrent généralement en substitution du cation et engendrent souvent des niveaux profonds dans la bande interdite des II-VI (Tableau II-9).

	<i>Dopants</i>				
	Sc	Ti	V	Cr	Mn
<i>Position</i>	$E_c - 0.1 \text{ eV}$	$E_c - 1 \text{ eV}$	$E_c - 0.75$	$E_v + 1.34 \text{ eV}$	/
<i>Type</i>	D	D	D	A	A
<i>Références</i>	[58]	[59]	[60]	[61]	[61,59]
	<i>Dopants</i>				
	Fe	Co	Ni	Cu	
<i>Position</i>	$E_v + 0.2 \text{ eV}$	$E_v + 1.25 \text{ eV}$	$E_v + 0.92 \text{ eV}$	$E_v - 0.1 \text{ eV}$	
<i>Type</i>	D	A	A	A	
<i>Références</i>	[61]	[62]	[61]	[61]	

Tableau II-9 : niveaux des ions de transition dans CdTe.

La sous couche interne libre leur donne la possibilité de présenter un caractère amphotère [59]. De plus, ils ont la particularité d'obéir à une loi empirique appelée « loi de la référence commune » qui place les niveaux énergétiques des ions de transition par rapport au niveau du vide. En connaissant les positions relatives des bords de bande pour les divers semi-conducteurs, nous pouvons positionner un élément dans un matériau sur base de mesures réalisées dans un autre.

Parmi tous ces éléments, notre travail a consisté à étudier plus particulièrement le dopant actif vanadium. Il sera traité plus en détail au chapitre IV.

II - 4.3 Discussion.

Pour être photoréfractif, un matériau doit être résistif et posséder aussi bien des centres photoexcitables que des centres pièges. Dans l'optique où un seul dopant introduit servirait à fournir au cristal les caractéristiques précitées, il faut qu'il fixe le niveau de Fermi sur lui (pour être présent sous deux états de charge) et qu'il se trouve le plus possible au milieu de la bande interdite pour minimiser le nombre de porteurs thermiques. Comme le type

naturel de CdTe est p, l'impureté photoréfractive se devra d'être un donneur sous peine de n'avoir aucun effet sur la position du niveau de Fermi. Il ressort de cette brève analyse que, dans les limites de nos connaissances, seuls les éléments Ge et Sn de la colonne IV et les métaux de transitions Ti et V sont susceptibles de convenir pour rendre un matériau photoréfractif.

Ces éléments ont attribué des propriétés photoréfractives au tellure de cadmium. Très récemment, l'étain a permis d'accéder à des gains faibles ($0,4 \text{ cm}^{-1}$) mais avec une bonne reproductibilité des résultats [63]. Le germanium confère de bons gains au CdTe mais avec une dynamique compliquée. De multiples niveaux semblent y participer [64]. De plus, l'introduction du dopant Ge dans la matrice est complexe [65]. Quant au Titane, il possède des qualités photoréfractives inférieures à celles induites par le Vanadium. C'est donc ce dernier que nous utilisons comme dopant.

II - 5 CONCLUSIONS.

Nous avons montré que CdTe pourrait être le matériau le mieux adapté pour des applications en interférométrie holographique en temps réel dans le domaine $1,06 - 1,55 \mu\text{m}$. Nous avons donc étudié les propriétés physico-chimiques de ce cristal afin de mieux le comprendre et de cerner les difficultés intrinsèques à sa croissance. La modélisation mathématique de l'effet photoréfractif nous a permis de définir les propriétés essentielles à procurer au matériau dans l'aboutissement de nos objectifs. Une systématique de mesure a été mise en place. Enfin, conscient de l'importance du dopage dans l'effet photoréfractif, nous avons passé en revue les différents niveaux énergétiques internes à la bande interdite et justifié l'emploi du vanadium. Des insuffisances nous sont apparues au niveau des défauts natifs et nous poussent à les étudier de plus près.

[1] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, K. Nassau, Appl. Phys. Lett., 9 (1966) n°1, 72-74

[2] F.S. Chen, J. Appl. Phys., 40 (1969) p 3389

[3] G. Pauliat and G. Roosen, « l'effet photoréfractif », dans « L'optique non-linéaire et ses matériaux », Collection de la Société Française d'Optique, EDP sciences, 2001

[4] P. Günter and J.-P. Huignard, « Topics in applied Physics : photorefractive Materials and their applications I », Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988

[5] K. Graszka, S.B. Trivedi, Z. Yu, S.W. Kutcher, W. Palosz G.A. Brost, J. Cryst. Growth 174 (1997) pp. 719-725

[6] M. Ziari, W. Steier, P.M. Ranon, S. Trivedi, M.B. Klein, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2, pp. 1052-1054

[7] F.V. Wald, Rev. Appl. Phys. 12, 2 (1997) 277-290

-
- [8] <http://www.udel.edu/iec/status.html>, consulté le 15-05-02
- [9] <http://astro.estec.esa.nl/SA-general/Projects/Integral/>, consulté le 16-05-02
- [10] L. Meilhac, « cavités laser auto-organisables : réduction du nombre de modes longitudinaux par un filtre photoréfractif dynamique », thèse présentée en 2001 à l'université de Paris-Sud, n° d'ordre : 6644
- [11] A. Godard, G. Pauliat, G. Roosen, P. Graindorge et P. Martin, OSA TOPS Vol 62 Photorefractive Effects, Materials, and Devices, pp. 48-56, 2001
- [12] A.J. Strauss, Revue de physique appliquée 12, 2 (1977) 167-184
- [13] J.C. Phillips, « Bonds and Bands in Semiconductors », (Academic Press, New York) 1973.
- [14] J.I. Gerster, « the physics and chemistry of materials », (John Wiley and sons).
- [15] http://euch3i.chem.emory.edu/proposal/www.ncl.ox.ac.uk/icl/heyes/structure_of_solids/Lecture3/Lec3.html, consulté le 16-05-02
- [16] R. Triboulet, Material forum 15 (1991) 30
- [17] K. Durose, A. Turnbull et P. Brown, Mat. Sc. and Engineer. B, 16 (1993) 96-102
- [18] H. Gottshalk, Phys. Stat. Sol. (a) 45, 207 (1978)
- [19] J.F. Nye, « Physical properties of crystals » (oxford university Press, Clarendon) 195
- [20] J.H. Greenberg, J. Cryst. Growth 161 (1996) 1-11
- [21] L. Shcherbak, O. Kopach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Ch. Dong and P. Siffert, J. Cryst. Growth 212 (2000) 385-390
- [22] J.P. Gaspard, J.Y. Raty, R. Céolin et R. Bellissent, journal of non-crystalline solids 205-207 (1996) 75-78
- [23] P. Rudolph, « Melt growth of II-VI compound single crystals », in « Recent developpement in Bulk Crustal growth », 1998
- [24] L. Shcherbak, P. Feichouk and O. Panchouk., J. Cryst. Growth 161 (1996) 16-19
- [25] L. Scherbak, J. Cryst. Growth 197 (1999) 397-405
- [26] P. Rudolph, « fundamentals studies on Bridgman growth of CdTe », Prog. Cryst. Growth and Charact. Vol 29 (1994), 275-381
- [27] P. Rudolph, Mat. Sc. and Engineer. B, 15 (1993) 85
- [28] J. Steiniger, J. Electrochem. Society 117, 10 (1970) 1305-1309
- [29] Masatoshi Saitou et Akira Hirata, J. Cryst. Growth 118 (1992) 365-370
- [30] P. Rudolph and M. Mülberg, Mat. Sc. and Engineer. B 16 (1993), pp. 8-16
- [31] G. Fonthal, L. Tirado-Mejia, J.I. Mrin-Hurtado, H. Ariza-Calderon, J.G. Mendoza-Alvarez, J. Phys. Chem. Sol. 61 (2000), pp. 579-583
- [32] Edward E. Palik « Handbook of optical constants of solids », edward D. Palik, academic press (1985)
- [33] Francis Lévy, « Traité des matériaux : 18. Physique et technologie des semiconducteurs », Presse Polytechniques et Universitaires Romandes (1995)
- [34] T. Lee, material processing in high gravity, Eds L.L. Regel and W.R. Wilcox, Plenum press, New York (1994) 111-121
- [35] R. Balasubramanian et W.R. Wilcox, Mat. Sc. and Engineer. B 16 (1993) 1-7
- [36] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing, J. Cryst. Growth 86 (1988), pp. 61-65
- [37] M. Schenk, I. Hähnert, L.T.H. Duong, H.-H. Niebsch, Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 5 665-672
- [38] D. Olhmann, M. Mazilu, R. Levy and B. Hönerlage, J. Appl. Phys. 83 (1997) 3, pp. 1355-1358
- [39] M.E. Rodriguez, J.J. Alvaro-Gil, I. Delgadillo, O. Zelaya, H. Vargas, F. Sanchez-Sinencio, M. Tufino-Velasquez, L. Banos, Phys. Stat. Sol. (a) 158 (1996) 67
- [40] G. Martel, J.Y. Moisan, B. Lambert, M. Gauneau, S. Stephan, N. Wolffer, P. Gravey, A. Aoudia, E. Rzepka, Y. Marfaing, R. Triboulet, M.C. Busch, M. Hadj-Ali, J.M. Koebel, L. Siffert, G. Bremond, G. Marrakchi, A. Zerrai, J. Cryst. Growth 161 (1996) pp. 250-258.
- [41] J.P. Gaspard, cours d'introduction à la cristallographie donné aux 2^{ème} techniques ingénieurs physicien, université de Liège, 1997-1998
- [42] M.A. Berding, Appli. Phys. Lett. 74 (1999) 4
- [43] P. Emanuelsson, P. Omling, B.K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk, Phys. Rev. B 47 (1993) 23
- [44] U. Reislöhner, J. Grillenberger and W. Witthuhn, J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 1160-1164
- [45] D. Hennig, M. Hanke and A. Kaschte, J. Cryst. Growth 101 (1990) 355
- [46] M.A. Berding, Phys. Rev. B 60 (1999) 12
- [47] W. Stadler, D. M. Hofmann, H. C. Alt, T. Muschik, B. K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, and K. W. Benz, Phys. Rev. B 51 (1995) 16, pp. 10619-10630
- [48] H. J. von Bardeleben, T. Arnoux and J. C. Launay, J. Cryst. Growth 197 (1999) 718-723
- [49] M. Illgner and H. Overhof, Phys. Rev. B 54 (1996) 4, pp. 2505-2511
- [50] B.K. Meyer, P. Omling, E. Weigel, G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B 46 (1992) 23
- [51] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras, J. Appl. Phys. 83 (1998) 4

-
- [52] V. Babenstov, V. Corregidor, K. benz, M. Fiederle, T. Feltgen, E. Diégez, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A 458 (2001), pp. 85-89
- [53] L. Turjanska, P. Höschl, E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A 458 (2001) 90-95
- [54] R.F. Brebick and Rei Fang, J. Phys . Chem. Solids 57 (1996) 4, pp. 451-460
- [55] N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem, Th Gessmann, Cs Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint and H.L. Glass, Phys. Rev. B 62 (2000) 24, pp. 16279-16282
- [56] G.D. Watkins, J. Cryst. Growth 159 (1996) 338-344
- [57] W. Jantsch, G. Brunthaler, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 7, pp. 666-668
- [58] Yu. P. Gnatenko, P.N. Bukivski, R.V. Gamernik, I.O. Farina, Sol. State Commun. 93 (19..) 5
- [59] J. Kreissl, H.J. Shulz, J. Cryst. Growth 161 (1996) pp. 239-249
- [60] A. Zerrai, G. Marrakchi, G. Brémond, Journal of Applied Physics, 87 (2000) 9, pp. 4293-4303
- [61] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, Phys. Rev. B, 39 (1989) 3, pp. 1669-1681
- [62] G. Hendorfer, G. Brunthaler, W. Jantsch, J. Reisinger and H. Sitter, J. Cryst. Growth 86 (1988) 497-501
- [63] K. Scherbin, V. Volkov, V. Rudenko, S. Odoulov, A. Borshch, Z. Zakharuk and I. Rarenko, Phys. Stat. Sol. A 183 (2001) n°2 337-343
- [64] G. Martel, A. Hideur, C. Lefebvre, C. Özkul, M. Hage-Ali, J.M. Koebbel, Appl. Phys. B 70 (2000) pp. 77-84
- [65] P. Fochouk, L. Scherbak, L. Yatsunyk, O. Panchouk, S. Odoulov, « CdTe : Ge as photorefractive material », Proceedings – Waseda Symposium, 1997

III CROISSANCE DU CdZnTe.

III - 1 INTRODUCTION / POSITION DU PROBLEME.

III - 1.1 Introduction.

Les monocristaux de CdTe photoréfractif doivent satisfaire à des critères de taille, de pureté, de qualité optique et du point de vue économique, de coût. Le choix d'une méthode de croissance passe par la prise en compte des propriétés physiques du matériau, défavorables dans notre cas. L'évaporation incongruente des éléments constitutifs, la forte tendance au maclage, le faible CRSS (Critical Resolved Shear Stress) ou la mauvaise conductivité thermique en sont quelques exemples [1]. Ils ont été décrits au chapitre II. Dans le cas qui nous préoccupe, même si on distingue deux grandes classes de méthodes de croissance, phase liquide et phase vapeur, c'est celle de Bridgman-Stockbarger appartenant à la première catégorie qui a été utilisée. Par rapport à la technique de transport en phases gazeuse, elle offre l'avantage de produire des monocristaux de volume supérieur et ceci dans un laps de temps relativement court [2]. Quant aux autres techniques, la vitesse de croissance par THM (Travelling Heater Method) est très lente et la technique Czochralsky n'est pas adaptée à la croissance en milieu clos requise pour éviter la contamination par l'atmosphère et la forte évaporation différentielle Cd/Te.

La technique de Bridgman-Stockbarger consiste à faire passer une charge de CdTe d'une température supérieure à celle du point de fusion à une température inférieure par une translation du matériau de la zone haute, chaude d'un four vers sa zone basse et froide. Le CdTe polycristallin pré-synthétisé est contenu dans une ampoule de silice scellée sous vide. Entre les deux zones idéalement isothermes existe un gradient thermique qui permet, dans une certaine mesure du moins, de contrôler la stabilité de l'interface de solidification. De multiples paramètres influencent la croissance. Tous ne sont pas clairement identifiés. Ils seront discutés brièvement dans le paragraphe III - 1.4.

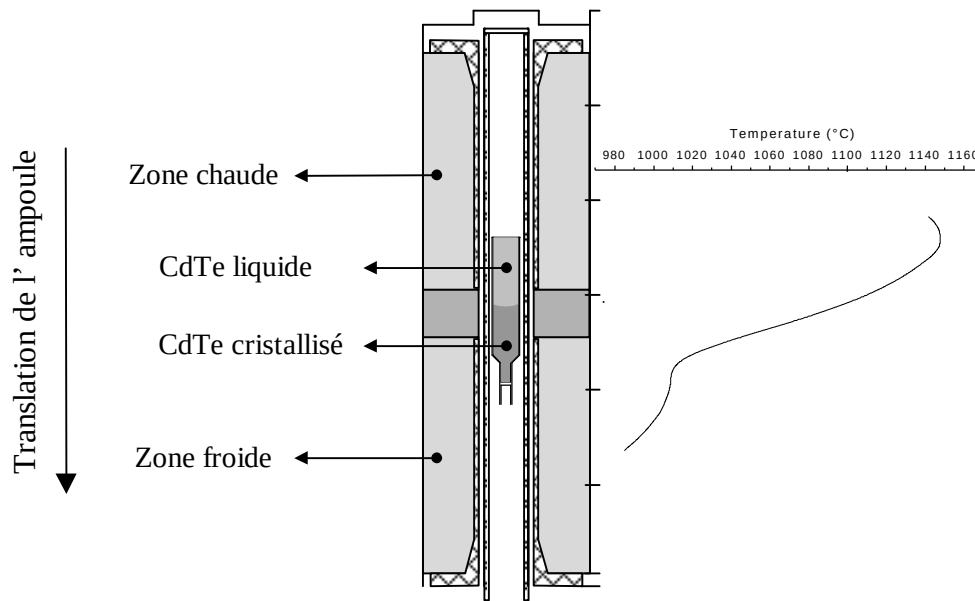


Figure III-1 : schéma explicatif de la technique de croissance Bridgman-Stockbarger.

Appliquer un champ magnétique axial à l'ampoule contenant le CdTe durant la croissance permet de stabiliser l'hydrodynamique de la phase fluide par la loi de modération : un champ magnétique exerce une force, dites de Lorentz, sur les charges électriques en mouvement et inhibe la convection par l'introduction de ce qu'on appelle une « viscosité magnétique ». L'effet est proportionnel à la vitesse de rotation des cellules de convection et au carré du champ. Même si la force de Lorentz ne s'applique pas sur les vitesses parallèles au champ, l'incompressibilité du fluide assure une atténuation du mouvement d'ensemble en s'opposant à la composant vitesse orthogonale au champ magnétique.

III - 1.2 Etat de l'art à l'ICMCB.

A l'ICMCB, nous possédons deux unités de croissance de type Bridgman dont une, notée B par la suite, a la possibilité d'être assistée par un champ magnétique axial de 0,5 T maximum. Nos travaux font suite à ceux de T. Arnoux qui a soutenu son mémoire de thèse en mars 1999 à l'institut [3]. Les conditions expérimentales utilisées et données dans l'ouvrage précité sont entre autre une vitesse de translation de 1 mm.h^{-1} ainsi qu'un gradient thermique de 20 °C.cm^{-1} . Ce dernier est considéré comme important par la littérature [1]. Les contraintes thermiques engendrées peuvent multiplier les dislocations, favoriser la création de joints de grains et diminuer la qualité cristalline et optique. Les diamètres étaient de 20 mm. Les caractéristiques photoréfractives pouvaient être considérées comme bonnes bien qu'aucune valeur de densité d'énergie d'inscription ait été donnée. Si des grains de l'ordre du centimètre

cube étaient régulièrement obtenus, il était courant d'observer de nombreuses macles (Voir paragraphe II – 2.1).

III - 1.3 Objectifs.

L'objectif de l'étude de la cristallogénèse est varié. Dans les paragraphes II – 1.3 et II - 3, nous avons présenté nos objectifs tant du point de vue besoins que signature physico-chimique de nos matériaux pour les applications proposées. Afin de compléter les techniques de caractérisation définies en II – 3, nous avons monté une expérience de mélange à deux ondes en collaboration avec A. Godard du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCF-IO). L'application « stabilisation de modes lasers intracavité » sur laquelle il porte son attention nous a permis de définir une direction bien précise pour l'optimisation de nos cristaux. Les caractéristiques principales à atteindre sont un gain fort et une faible absorption résiduelle à 1,55 μm . Ensuite, nous avons concentré nos efforts sur l'augmentation du volume des monocristaux et la diminution du nombre de macles. C'est dans ce but qu'a été créée l'unité de croissance sous champ magnétique RACAM (**R**éalisation **A**vancée de **C**ristaux sous **A**ssistance **M**agnétique). La stabilisation attendue de l'hydrodynamique de la phase fluide devrait nous permettre d'utiliser un gradient thermique à l'interface de cristallisation plus faible, ce qui doit avoir un effet positif sur les caractéristiques structurales du lingot (nombre et taille de grains, macles, dislocations...) et sur la reproductibilité des expériences.

III - 1.4 La problématique de la croissance.

Dans ce paragraphe nous nous proposons de justifier le choix des paramètres de croissance utilisés et de donner une idée de la complexité des interconnexions entre les phénomènes mis en causes. Une revue plus complète est donnée dans [4].

Les principaux paramètres de croissance régissant la stabilité morphologique de l'interface solide/liquide sont le gradient thermique au niveau de cette dernière et la vitesse de translation de l'ampoule [4]. Jusqu'à un certain point, un fort gradient thermique stabilise la croissance. Néanmoins, de telles conditions sont inadaptées aux grandeurs physiques du matériau. La faible conductivité thermique ($\pm 10^{-2} \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) associée au petit CRSS de CdTe peut engendrer les dislocations par thermocontraintes. Celles-ci sont surtout dépendantes de la dérivée seconde du profil de température. Un gradient constant et stable au niveau de l'interface est donc recommandé.

La vitesse de tirage est fortement liée au profil thermique par l'intermédiaire des phénomènes de chaleur latente de solidification et de sursaturation. A des vitesses de translation élevées, la surfusion génère un début de solidification brutale. De plus, en prenant en compte la faible valeur de la diffusivité thermique tant du liquide que du solide, la chaleur latente dégagée lors de la cristallisation n'aura pas le temps de se dissiper [4]. Forts de ces considérations, nous avons opté pour des vitesses de l'ordre de 20 mm/jour et des gradients thermiques proches de 10°C/cm dans le four B et jusqu'à 20 °C/cm dans le four A.

Des instabilité au niveau de l'interface de croissance favorisent l'inhomogénéité du matériau [5] et plus particulièrement le piégeage de gouttelettes riches en l'un des deux éléments constitutifs, appelées inclusions. Elles se solidifient au cours du refroidissement et prennent des formes caractéristiques suivant les directions cristallographiques [6,7,8]. Ces inclusions diffusent la lumière et contribuent à la perte d'efficacité optique dans le matériau ainsi qu'à créer des réseaux de diffractions parasites. Leurs tailles caractéristiques est généralement comprise entre 0,1 et 10 μm .

Les précipités de tellure sont dus à la solubilité rétrograde de cet élément dans CdTe avec la température (voir II – 2.2). L'excès de tellure introduit à température de croissance précipite durant le refroidissement et migre dans la matrice cristalline. Les phases secondaires qui en résultent sont de plus petite taille. Elles contribuent à l'accroissement de l'absorption résiduelle du matériau. Le contrôle de la stœchiométrie du liquide au cours du processus de croissance permet de s'en affranchir. Dans notre cas nous maîtrisons d'une façon passive le rapport Cd/Te par l'ajout d'un excès de cadmium à la charge de CdTe avant croissance afin de compenser l'évaporation préférentielle de cadmium dans le volume libre de l'ampoule.

Des arrangements atomiques tétraédriques subsistent dans CdTe sur une plage de 10 °C juste au dessus du point de fusion du matériau (voir paragraphe II – 2.2) et ont pour effet d'abaisser l'énergie de nucléation. Dans ce domaine de température la surfusion est minimisée dans l'étape initiale de la croissance tandis que les nucléations parasites sont favorisées. Les travaux de Rudolph et al. [9] ont mis en évidence l'influence de la température de la zone liquide sur le nombre de grains présents dans le lingot et sur le phénomène de surfusion. Après avoir pris en compte ces considérations, nous imposons un minimum de 30 degrés au-dessus du point de fusion pour la température de la zone liquide dans l'étape initiale de la croissance.

Même si l'ampoule de croissance est dans une configuration thermique stabilisante (plus chaud dans la partie supérieure), des gradients radiaux de température subsistent. Couplés à la libération de chaleur latente de solidification, ils génèrent une courbure de l'interface de solidification [10,11] ainsi que des cellules de convection qui la perturbent. Les vitesses de recirculation augmentent avec le cube du rayon de l'ampoule [12]. Des phases secondaires, des gradients de composition ainsi que des dislocations peuvent résulter de ces effets.

L'effet d'un champ magnétique axial sur la convection lors de la croissance par Bridgman vertical de CdTe a été peu étudiée. En 1990, Mokatef [12] a montré que la convection dans les liquides peu conducteurs comme CdTe ne pouvait être amortie sensiblement par l'utilisation d'un champ magnétique, même avec 10T. Il est important de signaler que les conditions aux limites utilisées étaient différentes des nôtres. L'ampoule était par exemple en nitrure de Bore. En 1999, T. Arnoux [3] a néanmoins évalué qu'un champ de 0,5T devait permettre de réduire les vitesses de recirculation d'un facteur ± 5 .

Au vu de ce qui précède le lecteur comprendra probablement mieux les conditions de croissance présentées, pour certaines, dans le Tableau III-1. Les vitesses de translation de la charge sont de 20 mm/jour, excepté en ce qui concerne la cristallogénèse de BR06 (15 mm/jour) pour laquelle la valeur élevée du diamètre du lingot risquait de perturber l'interface de croissance par génération de rouleaux de convection. La température de la zone chaude ne descend jamais en dessous de $T_f + 30^\circ\text{C}$ et l'excès de tellure introduit initialement dans l'ampoule est proche de $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

III - 2 RESULTATS DES CROISSANCES.

Les croissances ont été effectuées par la méthode Bridgman-Stockbarger à l'ICMCB par Jean-Claude Launay. Les deux fours utilisés sont notés A et B, ce dernier étant dédié à la croissance assistée par champ magnétique. Les caractérisations ont été réalisées à l'ICMCB excepté les mesures de gain à $1,55 \mu\text{m}$ au LCF-IO à Paris (Orsay). Dans les paragraphes qui suivent, nous allons passer en revue les caractéristiques physiques définis au chapitre II comme étant nécessaires à l'effet photoréfractif.

III - 2.1 Résultats.

III - 2.1.1 Objectifs structuraux.

Face au nombre important de paramètres ajustables, le choix a été fait de jouer essentiellement sur le gradient thermique, le champ magnétique et le diamètre des ampoules pour obtenir une croissance stable. La vitesse de translation a été maintenue à 20 mm/jour aussi souvent que possible. Les cristaux sont codopés vanadium et zinc sauf le BL01 qui ne contient pas ce dernier élément. Le Tableau III-1 reprend les principaux paramètres de croissance.

<i>Nom</i>	<i>Four</i>	$\vec{B}$	<i>Gradient thermique</i>	<i>f(mm)</i>
<i>BR04</i>	B	0,5T	10 °/cm	22
<i>BR06</i>	B	0,35T	6 °/cm	30
<i>BR08</i>	B	0,3 / 0T	12 °/cm	25
<i>BR09</i>	B	0,5T	12 °/cm	25
<i>BR11</i>	B	0,5T	>12 °/cm	25
<i>B40→B50</i>	A	0T	20 °/cm	20
<i>BDV03</i>	A	0T	12 °/cm	22
<i>BL01</i>	A	0T	12 °/cm	22
<i>BL02</i>	A	0T	>16 °/cm	15
<i>BL03</i>	A	0T	16 °/cm	22
<i>BL04</i>	A	0T	>16 °/cm	15

Tableau III-1 : paramètres de croissance principaux. Le bas de BR08 a été réalisé sous 0,3T et le haut sans champ magnétique.

Si l'on excepte le début et la fin de la croissance où les effets de bord se font sentir (Figure III-4), la partie centrale des lingots réalisés sur l'unité de cristallogénèse B comporte essentiellement deux gros grains desquels des cristaux supérieur au cm³ peuvent être extraits. Ceux provenant du four A ont une structure plus complexe et comportent beaucoup plus de macles (Figure III-2).

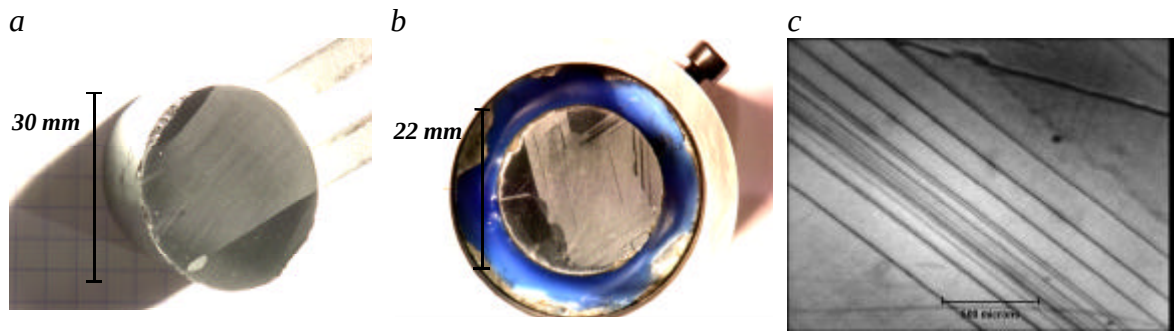


Figure III-2 : comparaison entre les grains et macles des croissances BR06 (a) et BL03 (b). Observations de lamelles maclées sur BL01 (c).

La modification du diamètre des lingots influence les cellules de convection mais aussi le profil thermique général du four. Sur l'unité de cristallogénèse A, la diminution du gradient thermique qui fait suite à l'augmentation de la section de l'ampoule ne nous a pas permis d'atteindre des gradients thermiques supérieurs à 16 °/cm. En conséquence, les croissances BDV03, BL01 et BL03 comportent des inclusions. Le passage à un diamètre plus petit nous a permis d'obtenir de très bons résultats du point de vue phases secondaires (Figure III-3).

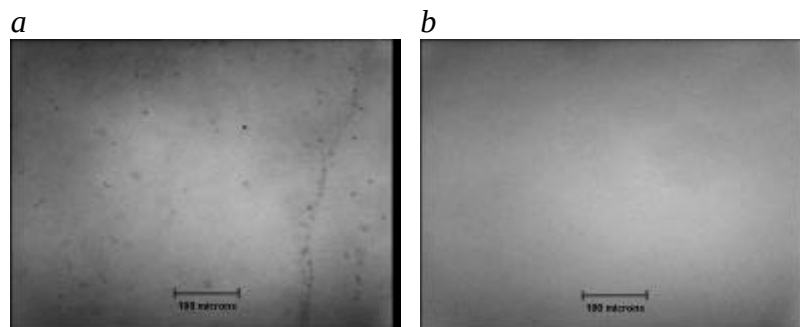


Figure III-3 : comparaison des croissances BL03 (a) et BL04 (b).

Sur le four B, les objectifs structuraux concernant le lingot de 22 mm de diamètre ont été juste atteints. Sa qualité optique présente une bonne homogénéité au niveau des phases secondaires avec cependant une légère augmentation vers la périphérie du lingot.

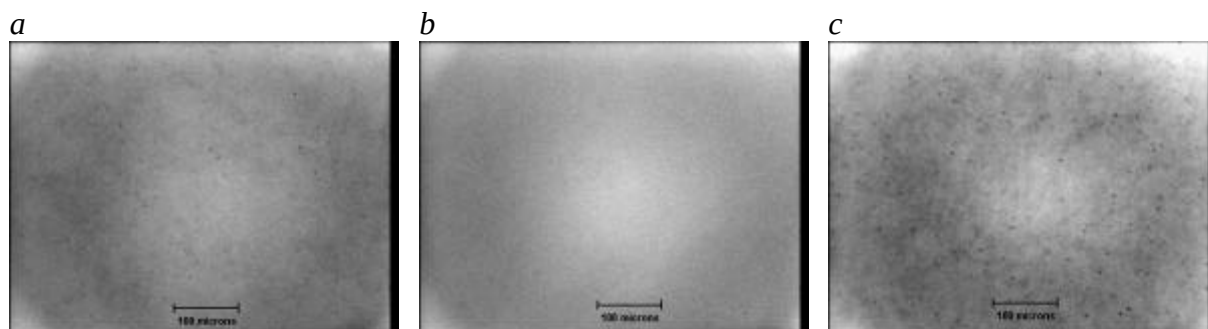


Figure III-4 : *microscopie infrarouge à transmission des parties basse (a), moyenne (b) et haute (c) du lingot BR04. L'échelle est de 100 μ m.*

Sur les diamètres supérieurs (25 et 30 mm), de nombreuses phases secondaires sont présentes (BR06/08/09), excepté sur la croissance BR11 (Figure III-5). C'est une conséquence de l'augmentation du gradient thermique axial au niveau de l'interface.

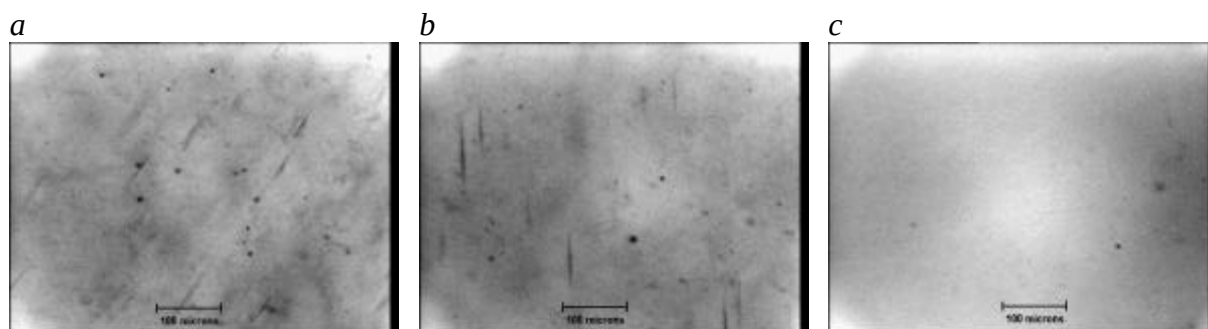


Figure III-5 : *microscopie infrarouge à transmission du bas de BR08 (a), du haut de BR08 (b) et de BR11 (c). L'échelle est de 100 μ m.*

L'application d'un champ magnétique de 0 ou de 0,3 T, respectivement pour le haut et le bas de BR08, n'a eu aucune influence sur les phases secondaires. Les 0,5 T appliqués à la croissance BR09 n'ont pas non plus réussi à la stabiliser suffisamment (Figure III-5)

Mentionnons que l'excès de Cd à ajouter dans l'ampoule est toujours délicat à déterminer. Il dépend de plusieurs facteurs dont la connaissance est limitée. Le premier est le solidus du diagramme de phase sur lequel subsiste encore quelques doutes. Les deux autres sont intrinsèques à la technique de croissance. La quantité de cadmium est fixée au départ sur base, d'une part, de la prévision du volume libre dans l'ampoule, qui n'est jamais connu avec précision, et sur un écart évalué de la stœchiométrie du lingot source d'autre part. Une synthèse in situ permettrait de solutionner ce dernier point. Un réservoir de cadmium situé dans une zone isotherme réglable est un moyen de contrôler activement la pression de cet élément mais requiert un four à plus de 2 zones.

III - 2.1.2 Conductivité électrique.

Les mesures de conductivité en fonction de la température sont réalisées à l'ICMCB par R. Decourt. La méthode utilisée est celle de Van Der Pauw (4 pointes), entre 0 et 200 °C et sous atmosphère d'azote pour éviter toutes oxydations en surface. La laque d'argent assure un bon contact entre les pointes de platine et le CdTe. Le comportement est celui attendu pour un semi-conducteur. Les mesures montrent une bonne reproductibilité d'un lingot à l'autre. La Figure III-6 est caractéristique des résultats obtenus.

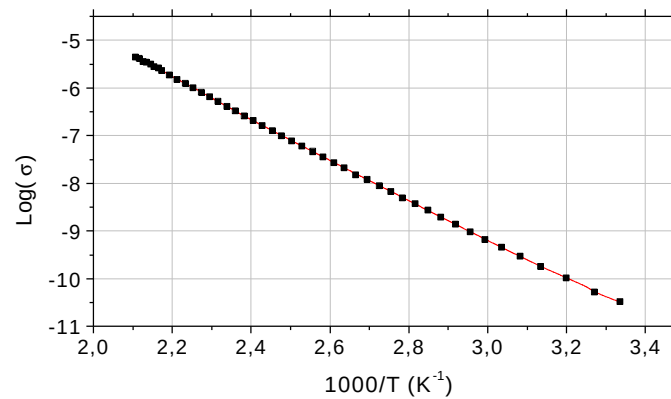


Figure III-6 : *courbe représentative des conductivités sur CdTe (ici, BR09-B2).*

La conductivité varie selon une loi exponentielle de type Arrhenius :

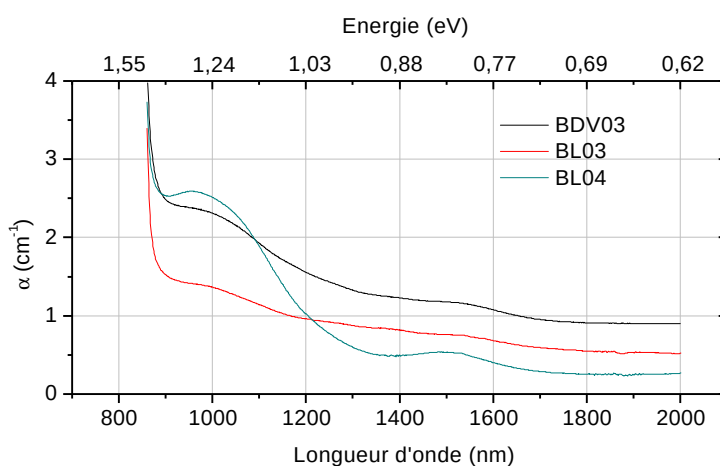
$$s = s_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{Eq. III-1}$$

Les énergies d'activation mesurées sur des échantillons du début de la croissance varient entre 0,8 – 0,83 eV et augmentent sensiblement jusqu'à 0,86 – 0,88 eV pour les échantillons de fin de croissance. Ces valeurs sont cohérentes avec la position du niveau vanadium vers $E_c - 0,75 \pm 0,05$ eV [13]. En effet, il est communément admis que cet élément bloque le niveau de Fermi sur lui. Cette conclusion est appuyée par des mesures de RPE qui identifient les deux états de charge du vanadium sur les cristaux mesurés (BR04 et BR06). Plusieurs niveaux proches du milieu de la bande interdite pourraient néanmoins être en cause. La ségrégation du vanadium peut expliquer le changement d'énergie d'activation observé.

III - 2.1.3 Spectroscopie d'absorption optique.

Les mesures de transmission ont été réalisées sur un Cary 2415 à l'ICMCB avec l'assistance de F. Guillen. Le polissage est réalisé à l'institut à l'aide de feutres et de suspensions diamantées dont le grain peut descendre jusqu'à 1 μm . De la diffusion de surface peut engendrer une légère imprécision des mesures. La transmission brute est traitée de façon à soustraire les réflexions multiples sur les faces optiques. L'absorption est ensuite obtenue à l'aide de l'indice de réfraction donné entre 800 et 2500 nm au paragraphe II – 2.4. Un certain nombre de résultats sont donnés sur la Figure III-7.

a



b

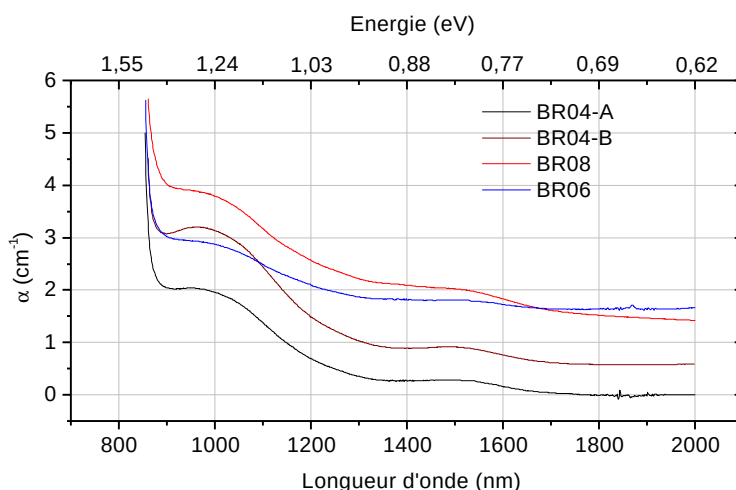


Figure III-7 : mesures de l'absorption optique effectuées sur les échantillons provenant du four A (a) et du four B (b). Les échantillons viennent tous de la partie moyenne des lingots référencés sur le graphe. Le BR04 souffrant d'un léger problème d'homogénéité, nous avons montré deux courbes.

La première bosse détectée à 0,82 eV (1,51 μm) est due à des transitions internes dans l'ion V^{2+} . Plusieurs articles attribuent ce niveau à ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ [14,15,16]. La seconde absorption spécifique se situe à 1,17 eV (1,06 μm). Des mesures de photocourant couplées à du dichroïsme magnétique circulaire ont lié ce signal à une photoionisation du V^{2+} ($\text{V}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{V}^{3+} + e^-$) dont l'effet se fait sentir entre 1 et 1,4 eV [14]. D'autres articles l'attribuent à une transition interne à l'ion V^{2+} dont l'état excité serait en résonance avec la bande de conduction, ce qui, dans les conséquences, est équivalent. CdTe : V exhibe aussi une photoionisation sur la bande 0,7 eV - 1 eV. Cette partie basse énergie est liée au V^{3+} ($\text{V}^{3+} + h\nu \rightarrow h^+ + \text{V}^{2+}$) et donne lieu à une photoabsorption qui se superpose au signal à 1,51 μm sur les mesures de transmission. Notons que nous avons vérifié ces conclusions à l'aide de corrélations entre des mesures de RPE, de mélange à 4 ondes dégénéré [17], de SIMS ou de coefficient Seebeck.

L'absorption résiduelle observée au-delà de 1,8 μm est due à la diffusion par les phases secondaires. Sur les Figure III-7 a et b, nous pouvons la corrélérer avec les observations en microscopie infrarouge des Figure III-4, Figure III-5 et Figure III-3. Indirectement, nous pouvons donc voir l'effet du gradient thermique axial.

III - 2.1.4 Mesures de gain photoréfractif.

La mesure du gain consiste à faire interférer deux faisceaux lasers dans un matériau photoréfractif et à mesurer l'amplification de l'un au détriment de l'autre. Le mécanisme, aussi appelé mélange à deux ondes, est schématisé sur la Figure III-8. Le cristal est représenté dans la configuration dites de couplage et les mesures sont effectuées de façon contre-propageante pour travailler dans des conditions similaires à celles utilisées dans l'application « stabilisation de diodes lasers intracavité ».

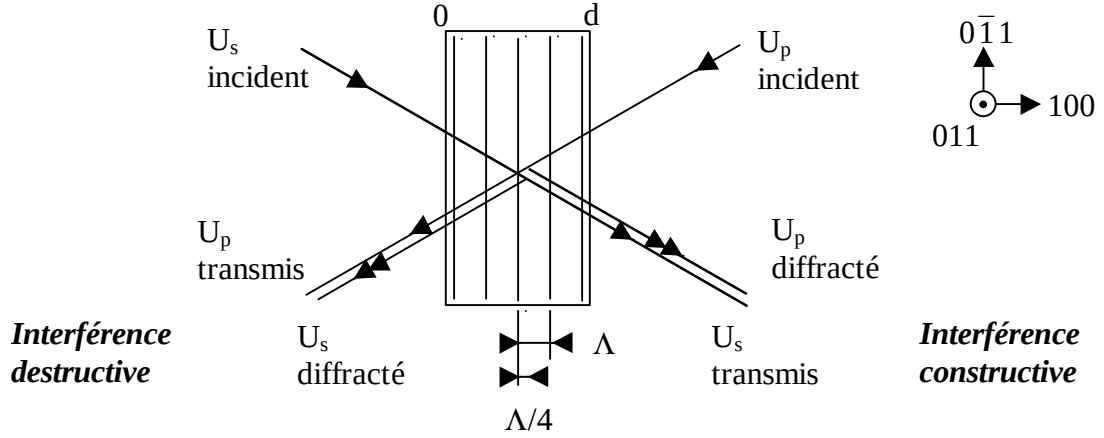


Figure III-8 : mécanisme du mélange à deux ondes. Les traits continus représentent le réseau d'illumination et les traits pointillés, le réseau d'indice.

Les deux faisceaux interfèrent dans le matériau et forment un réseau d'illumination. L'effet photoréfractif crée alors une modulation d'indice de réfraction déphasée de $\pm\pi/2$ par rapport à la figure d'interférence, selon le type de porteur de charge. Les deux faisceaux sont auto-adaptés au réseau qu'ils construisent et diffractent selon la loi de Bragg. Comme on peut le constater sur la Figure III-8, l'un des fronts d'onde diffracté va subir un déphasage positif de $\pi/2$ et l'autre un déphasage négatif. Combiné avec le déphasage intrinsèque à la diffraction par un réseau de phase ($\pi/2$), l'onde transmise U_s va interférer de façon constructive avec l'onde réfléchie U_p . Inversement, l'onde transmise U_p sera en opposition de phase avec l'onde réfléchie U_s . En conséquence, il est possible de définir un gain Γ (cm^{-1}) tel que, dans les cas de faibles taux de modulation, on puisse écrire [18] :

$$I'(d) = I(d)e^{\frac{\Gamma d}{\cos(\theta)}} \quad \text{Eq. III-2}$$

où $I'(d)$ et $I(d)$ sont respectivement les éclaircissements de l'onde U_s en présence et en l'absence de l'onde U_p et $d/\cos(\theta)$ est la distance réelle parcourue dans le matériau. La dynamique d'établissement suit celle du champ électrique interne vue au chapitre II.

L'expérience de mélange à deux ondes a été développée à l'ICMCB en étroite collaboration avec P. Lemaire du CSL, A. Godard du LCF-IO (Orsay) et de T. Cardinal de l'ICMCB. Une vue générale est représentée sur la figure suivante.

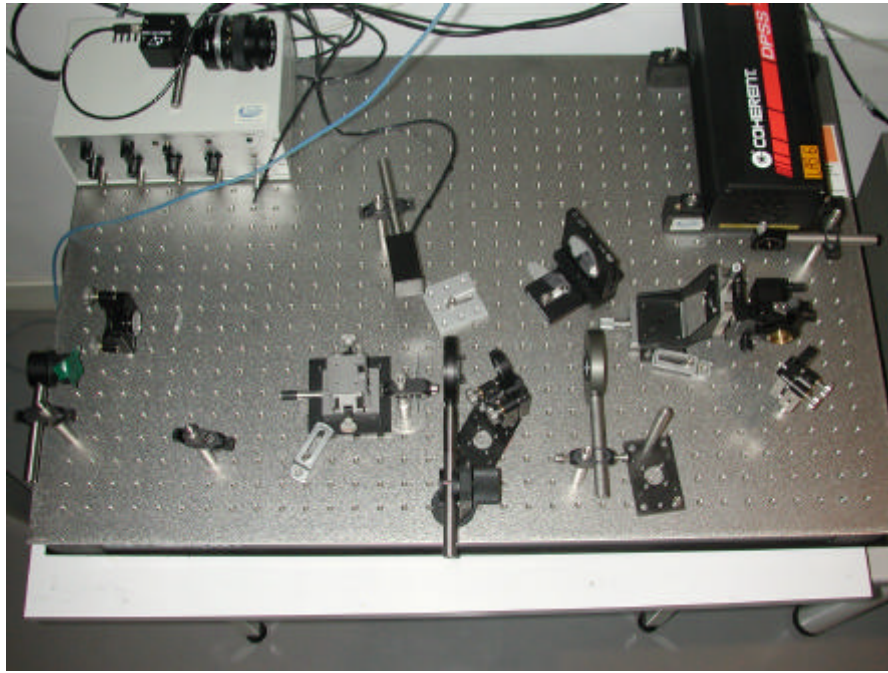


Figure III-9 : *photographie de l'expérience de mélange à deux ondes.*

Le faisceau est émis à $1,06\ \mu\text{m}$ par un laser DPSS Coherent. La polarisation horizontale est redressée par une lame quart d'onde. Cette dernière, aidée d'un polariseur vertical, nous permet de faire varier l'intensité incidente au cristal. Le rayon est scindé en deux par une lame 50/50. L'onde source (U_s) traverse un filtre neutre afin de se mettre dans les conditions de faible taux de modulation, tandis que l'onde pompe (U_p) passe par un obturateur piloté par un générateur de basse fréquence. Les temps de fermeture mesurés sont de 10^{-4}s . Le signal est recueilli sur une diode étalonnée et reliée à un oscilloscope LeCroy Waverunner LT342.

Les mesures présentées ici ont été réalisées sur les deux lingots (BR04, BL04) qui présentent, du point de vue optique, une faible absorption. Les conséquences de l'inhomogénéité liée à une densité de phases secondaires trop importante seront discutées ultérieurement.

Les expériences de mélange à deux ondes sur le BR04 ont été effectuées sur 4 échantillons différents provenant tous de la partie centrale du lingot. La figure III-10 est représentative du type de résultats accessibles à l'aide de notre montage.

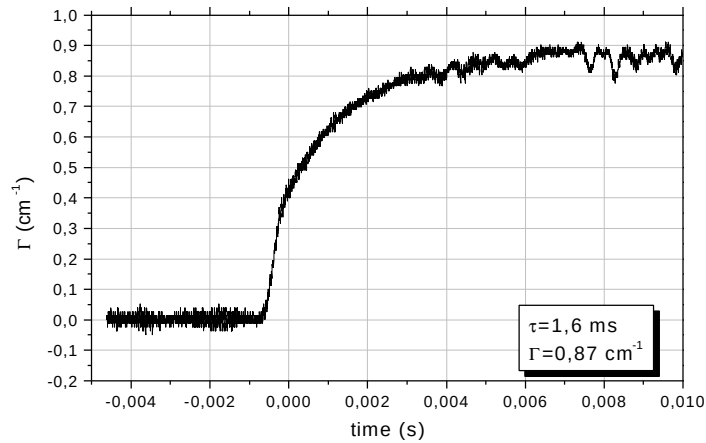


figure III-10 : mesure de gain sur BR04-H6-12-2. La puissance à l'entrée, sans correction, était de 10mW et la taille du spot 0,05 cm².

L'angle entre les deux ondes est de 170° hors du cristal ou de 176.5 ° à l'intérieur. En tenant compte de la taille du spot, l'intensité du faisceau pompe est proche de 154 mW/cm². Après correction due à la réflexion sur les faces et en tenant compte du temps de montée de 1,6 ms calculé par interpolation des mesures nous obtenons une énergie d'inscription de 246 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Il n'y a pas de diffusion de la pompe. Le gain varie un peu selon la face éclairée (100 ou $\bar{1}00$), à cause du phénomène d'absorption induite et des réseaux qu'il peut engendrer : 1,05 cm^{-1} pour l'une et 0,87 cm^{-1} pour l'autre. Le gain photoréfractif réel est donc la moyenne des deux [19].

Afin d'évaluer l'homogénéité de la partie centrale du lingot, plusieurs mesures ont été effectuées. Le cristal BR04-H7-1-3 a été découpé le plus possible dans la direction de l'axe de croissance. Les gains passent de 0,5 cm^{-1} à plus de 0,7 cm^{-1} dénotant de ce fait un certain manque d'homogénéité. Ce n'est pas le cas de tous les cristaux. Les fluences semblent augmenter avec la densité de phases secondaires.

Nom	$G(\text{cm}^{-1})$	Fluence (mJ/cm^2)
BR04-H6-12-2	0,95	231-261
BR04-H7-12-1	1	Pas mesurée
BR04-H7-1-3	0,5-0,7	150-200

Tableau III-2 : quelque gains et fluences mesurés sur le lingot BR04.

Les mêmes mesures réalisées sur le BL04 donnent des gains plus faibles (0,26 cm^{-1}). Par contre, les densités d'énergie d'inscription sont encore plus intéressantes, de l'ordre de

130 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Nous avons observé une très bonne homogénéité sur le cristal, avec une déviation inférieure au %.

Afin d'évaluer les conséquences d'une trop forte densité de phases secondaires, des mesures de gain ont été réalisées sur un cristal provenant de BR08. Les résultats montrent un gain relativement constant sur le cristal, de 1,1 cm^{-1} . Des écarts de moins de 10 % ont été constatés. Cette valeur peut être comparée à celle relevée sur certains échantillons provenant du BR04. Par contre, la densité d'énergie d'inscription est fortement inhomogène et est entre 2 et 4 fois supérieure à celle de BR04. La diffusion due aux phases secondaires peut être responsable de ce phénomène en rendant inefficace l'apport d'énergie au cristal.

Enfin, des mesures de gain en fonction du pas du réseau effectuées au LCF-IO à deux longueurs d'onde sur le cristal BR04-H7-12-1 nous ont permis de déterminer la compétition électron-trou (ξ_0) et la densité effective de piège (Tableau III-3). L'annexe B donne plus de détail sur ces deux paramètres.

$l (\mu\text{m})$	x_0	$N_{\text{eff}} (\text{cm}^{-3})$
1,06	- 0,7 (e^-)	$5,38.10^{15}$
1,55	0,295 (h^+)	$3,92.10^{15}$

Tableau III-3 : *compétition électron-trou et densité effective de piège mesurée sur le cristal BR04-H7-12-1.*

L'ordre de grandeur de la densité effective de piège est en bon accord avec celui obtenu par d'autres auteurs pour CdTe : V [20,21]. La différence observée en fonction de la longueur d'onde laisse penser à un mécanisme photoréfractif régi par deux niveaux profonds [21]. Néanmoins, pour des raisons de simplicité, les gains en contre-propageant (petits pas) ont été réalisés sur un autre cristal. En effet, pour déduire N_{eff} , le gain doit être mesuré plusieurs fois dans les configurations contre et co-propageantes afin d'avoir accès aux petits comme aux grands pas (voir annexe B). Quatre faces doivent donc être polies. Les valeurs des N_{eff} ne peuvent être considérées exactes que dans le cas où les deux cristaux sont strictement identiques. Nous préférons donc ne pas en tenir compte. Par contre, les compétitions électron-trou ne dépendent pas du gain mesuré en configuration contre-propageante. Elles sont représentées sur la Figure III-11 afin d'être comparées avec celles relevées par Zerrai et al. [22]. Ce dernier différencie deux types de cristaux photoréfractifs (I ou II), selon que l'effet photoréfractif à 1,32 μm est régi respectivement par des trous ou des électrons. A l'aide de corrélations entre mesures PICTS / DLTS et expériences de mélange à deux ondes, Zerrai

conclu que le comportement des cristaux de type II ne peut être expliqué que par la présence de deux niveaux photoréfractifs.

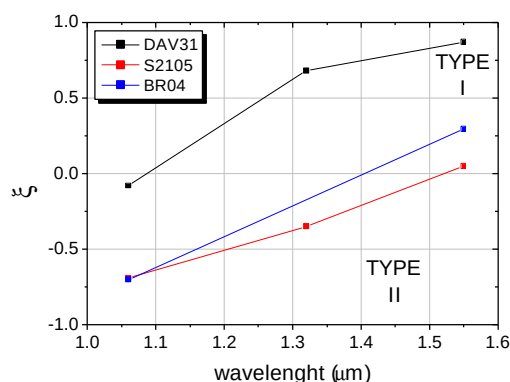


Figure III-11 : comparaison entre les compétitions électron-trou de 3 cristaux différents. DAV 31 (considéré de type I) et S2105 (considéré de type II) viennent des travaux de Zerrai et al. [22] tandis que BR04 a été réalisé à l'ICMCB.

Au vu de la Figure III-11, nous pouvons conclure que l'échantillon BR04-H7-12-1 se rapproche beaucoup plus du S2105 (cristal étudié par Zerrai [22]). Il devrait donc posséder deux centres profonds. Ces conclusions sont appuyées par les mesures de gains à 1,55 μm réalisées dans le cadre de l'application « stabilisation de mode laser intracavité » par A. Godard. Ces gains étaient à chaque fois faibles, de l'ordre de 0,2 cm⁻¹ pour BR04.

III - 2.1.5 Caractérisation par photocourant modulé et RPE.

Des expériences de photocourant modulé et de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées sur les cristaux de la série BR et sur certains provenant de l'unité de cristallogénèse A. Les résultats sont présentés en détail au chapitre IV. Très succinctement, nos travaux révèlent la présence systématique d'un niveau attribuable à l'antisite Te_{Cd} sur les échantillons du four B. Il a été démontré que ce centre n'est pas lié au champ magnétique. Par photocourant modulé un deuxième niveau profond proche de celui lié au vanadium (entre autre sur BR04) a été mis en évidence.

III - 2.2 Discussion générale.

Nous avons clairement observé que l'augmentation du diamètre des ampoules de croissance crée des instabilités au niveau de l'interface de cristallisation. Les résultats obtenus

sur BR08 (0,3 T – 0 T) et BR09 (0,5 T) ont montré que les conditions de croissance utilisées n'engendrent pas un amortissement suffisant des perturbations par la loi de modération à l'aide de champ plus faibles que 0,5 T. Aucun effet n'a pu être relevé du point de vue électronique du solide.

Cependant, l'unité de croissance RACAM est mieux adaptée pour la croissance de lingots comportant des gros grains et peu de macles. L'analyse de la croissance BR11 laisse penser qu'une légère augmentation du gradient thermique à l'interface pourrait être une solution au problème d'inclusions relevé sur les lingots de 25 mm de diamètre.

Deux conditions devaient être satisfaites pour l'application « stabilisation de modes laser intracavité » : une absorption résiduelle minimale et un fort gain à 1,55 μm . Si pour la première condition l'objectif a été atteint de façon reproductible, nous devons encore optimiser la composition chimique du matériau afin d'obtenir une valeur de gain suffisante à 1,55 μm . Plusieurs expériences (photocourant modulé, mesure de la compétition électron-trou et mesure de gain à 1,55 μm) montrent que nos cristaux comportent deux centres photoréfractifs. Ce deuxième niveau avantagerait un mécanisme photoréfractif régi par les électrons et donc un gain fort à 1,06 μm . Des efforts doivent donc être entrepris pour comprendre et supprimer ce deuxième centre profond.

III - 3 CONCLUSIONS.

Que ce soit au niveau structural ou au niveau électronique du solide, nous avons montré que l'application d'un champ magnétique axial durant la croissance ne stabilise pas suffisamment l'interface de croissance pour des lingots de diamètre supérieurs à 22 mm. Des solutions ont été avancées pour résoudre le problème d'inclusions observées dans des lingots de diamètre supérieur.

Une expérience de mélange à deux ondes a été montée à l'ICMCB afin de compléter la batterie de mesures nécessaire à la caractérisation des échantillons.

La présence de deux niveaux profonds dans nos cristaux de CdTe semble être la raison du faible gain à 1,55 μm . La résolution de ce problème passe par l'identification de ce deuxième centre photoréfractif. C'est pourquoi le chapitre IV traitera des niveaux électriques dans le tellure de cadmium.

Enfin, des difficultés au niveau du contrôle de la stœchiométrie du tellurure de cadmium ont été relevées. Elles suggèrent de passer à une méthode active plutôt que passive ainsi que de réaliser la synthèse du CdTe in situ.

-
- [1] P. Rudolph, « Melt growth of II-VI compound single crystals », in Recent Development of Bulk Crystal Growth 1998
 - [2] W. Bardsley, D.T.J Hurle and J.B. Mullin, « crystal growth : a tutorial approach », north-holland series in crystal growth, 1979.
 - [3] T. Arnoux, thèse présentée à l'université de Bordeaux 1, 1999, n° d'ordre 2050
 - [4] P. Rudolph, « fundamental studies on bridgman growth of CdTe », Prog. Cryst. Growth and Caract. vol. 29 (1994) pp. 275-381
 - [5] K. Sangwal and K.W. Benz, Progr. Cryst. Growth and Charact., vol. 32 (1996), pp. 135-169
 - [6] J. Shen, D.K. Aidun, L. Regel and W.R. Wilcox, J. of Cryst. Growth 132 (1993) pp. 250-260
 - [7] R.U. Barz, P. Gille, J. of Cryst. Growth 149 (1995) pp. 196-200
 - [8] G. Brion, C. Mewes, I. Hahn and U. Schäufele, J. of Cryst. Growth 134 (1993) pp. 281-286
 - [9] P. Rudolph and M. Mülberg, Mat. Sc. and Engineer. B 16 (1993) pp. 8-16
 - [10] Chong E. Chang and W. R. Wilcox, J of Cryst. Growth 21 (1974) 135-140
 - [11] M. Pfeiffer and M. Mülberg, J. Cryst. Growth 118 (1992) 269-276
 - [12] S. Mokatef, J. Cryst. Growth 104 (1990) 833-850
 - [13] A. Zerrai, G. Marrakchi and G. Bremond, Journal of Applied Physics, 87 (2000) 9
 - [14] L.A. De Montmorillon, Ph. Delaye and G. Roosen, H. Bou Rjeily, F. Ramaz, B. Briat, J.G. Gies, J.P. Zielinger, M. Tapiero, H.J. von Bardeleben, T. Arnoux, J.C. Launay, J. Opt. Soc. Am. B 13 (1996) 10, 2341-2351
 - [15] Yu. P. Gnatenko, I.A. Farina, R.V. Gamernik, V.S. Blashkiv and A.S. Krochuk, semiconductors 30 (1996) 11, 1027-1030
 - [16] P.A. Slodowy and J.M. Baranowski, phys. Stat. Sol. B 49 (1972), p499
 - [17] M. Sudzius, R. Aleksiejunas, K. Jarasiunas, D. Verstraeten, J.C. Launay, Optical materials, à paraître.
 - [18] G. Pauliat and G. Roosen, « l'effet photoréfractif », dans « L'optique nonlinéaire et ses matériaux », Collection de la Société Française d'Optique, EDP sciences, 2001
 - [19] L.A. De montmorillon, thèse en science...
 - [20] H.J. von Bardeleben, V. Mazoyer, X. Launay and J.C. Launay, semlicond. Sci. Technol. 10 (1995) 163-166
 - [21] Ph. Delaye, L.A. de Montmorillon, I. Biaggio, J.C. Launay, G. Roosen, optics communications 134 (1997) 580-590
 - [22] A. Zerrai, G. Marrakchi, G. Brémond, J.Y. Moisan, G. Martel, M. Gauneau, B. Lambert, P. Gravey, N. Wolffer, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Triboulet, J.M. Koebel, M. Hadj-Ali, P. Siffert, journal of crystal growth 161 (1996) 264-270

IV CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU CdZnTe.

IV - 1 INTRODUCTION.

La caractérisation des défauts et des impuretés dans un matériau photoréfractif est très importante pour la compréhension globale de ce processus. Seule la maîtrise de la physique des niveaux d'énergie internes à la bande interdite permet d'ouvrir la porte à l'ingénierie du bandgap. Elle est donc nécessaire à l'optimisation du matériau CdTe pour les différentes applications auxquelles il se destine. Ces centres sont soit des défauts natifs, soit des impuretés. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'antisite de tellure (l'atome de tellure en position cadmium) et l'interaction vanadium-zinc par RPE et de corréler ces résultats avec ceux obtenus en photocourant modulé sur la densité d'états du CdTe.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'ICMCB et deux laboratoires de Paris : le laboratoire de RPE du Groupe de Physique du Solide de l'Université de Paris 6 (H.J. von Bardeleben) et le Laboratoire du Génie Electrique de Paris (LGEP) pour le photocourant modulé (C. Longeaud).

IV - 2 LES TECHNIQUES DE MESURE.

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique quantitative et non destructive qui permet d'établir le modèle électronique d'un défaut paramagnétique. Couplée à un système d'illumination, elle permet aussi de donner des informations sur la position du niveau dans la bande interdite du semi-conducteur. Elle se base sur la levée de dégénérescence des états électroniques par effet Zeeman et sur l'observation de transitions résonantes aux longueurs d'onde micro-ondes.

Le photocourant modulé est une technique qui permet d'accéder, sous certaines conditions, à la densité d'états dans la bande interdite d'un semi-conducteur ou à une valeur proportionnelle. Elle consiste à éclairer un semi-conducteur avec une excitation variant périodiquement dans le temps et à récolter le courant en fonction de la fréquence de modulation et de la température. L'analyse de la réponse permet de déduire la position des niveaux ainsi que leur section de capture.

Les cristaux sont réalisés par la méthode Bridgman-Stockbarger verticale, avec (four B) ou sans (four A) champ magnétique. Ils sont codopés vanadium-zinc et possèdent une résistivité de l'ordre de 10^9 Ohm.cm. Les croissances ont fait l'objet du chapitre précédent.

Les deux techniques de caractérisation sont présentées plus en détail respectivement en annexe C et D.

IV - 3 L'ANTISITE Te_{Cd}

IV - 3.1 Introduction.

La compréhension de la physique des défauts natifs est d'une importance primordiale aussi bien pour la maîtrise des processus de croissance que pour celle des phénomènes optiques ou électriques. Le solidus du diagramme de phase qui décrit la stœchiométrie du matériau est une image de la balance existant entre les divers défauts natifs. Ainsi, sous certaines conditions de croissance judicieusement choisies, le CdTe peut être résistif sans dopage. Dans le cadre de la photoréfractivité, il est tout à fait imaginable qu'un défaut natif électriquement actif puisse participer à l'effet comme centre photo-excitable ou centre piège. Sans aller si loin, les changements de la compensation électrique qu'ils sont capables d'induire peuvent modifier le ratio V^{2+}/V^{3+} et donc éventuellement la densité effective de piège.

Plus particulièrement, K. Shcherbin et al. [1] ont montré par photochromisme et résonance paramagnétique électronique l'existence d'un transfert de charge entre le germanium et un défaut X dont le signal RPE avait été attribué précédemment au centre F par Meyer [2]. Ce nom désigne la lacune anionique (Te ici) isolée. C'est ce centre que nous allons étudier en détail.

IV - 3.2 Etat des connaissances.

L'attribution d'un signal RPE au centre F a fait l'objet d'une publication de Meyer en 1992 [2]. Le signal isotrope était observé autour de 3400 Gauss sur des échantillons recuits sous vide ou sous argon mais jamais bruts de croissance. Le changement de compensation électrique dû à certains recuits à haute température avait permis d'observer le centre dans le noir sinon un éclaircissement était requis. L'argument principal permettant d'affecter cette signature chimique au défaut était la modélisation du spectre par une interaction

superhyperfine à 4 voisins de Cd. Cela plaçait le site d'insertion soit en position tellure, soit en interstitiel octaédrique ou tétraédrique, ces derniers étant rejetés par la non-détection d'une structure hyperfine centrale ainsi que par des considérations sur la largeur de raie. Le seuil de photoionisation avait été mis en évidence par photo-RPE et était de 1,4 eV. L'auteur avait donc placé ce centre à 0,2 eV de la bande de valence.

Depuis, nombreux sont ceux qui s'y réfèrent même si certains contestent cette hypothèse. Ainsi les calculs *ab initio* de Illgner [3] rendent très bien compte des résultats expérimentaux concernant la lacune de cadmium et les impuretés profondes de la colonne IV. Ils sont par contre en total désaccord avec les résultats de Meyer.

Notons que dans la suite du paragraphe IV - 3 V_{Te} et V_{Cd} signifieront respectivement lacunes de tellure et de cadmium et pas vanadium en position Te ou Cd, sauf lorsque ce sera clairement mentionné.

IV - 3.3 Résultats.

IV - 3.3.1 Photo-RPE sur des échantillons bruts de croissance.

Nom	Four	$\bar{B}$	Traitement thermique	Gradient thermique	« Centre F »	n°
BR03-B4-11	B	0,5T	/	$\Delta T=10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	V	1
BR03-B2-1c	B	0,5T	vide dynamique	"	V (+)	2
BR03-B2-1b	B	0,5T	Te - 700 °C	"	V	3
BR03-B2-1a	B	0,5T	Cd - 700 °C	"	X	4
BR04-B2	B	0,5T	/	"	V	5
BR06-B3-22	B	0,35T	/	$\Delta T=6^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ excès de Te	V (+)	6
BR06-B6-EPR	B	0,35T	relaxation	"	V (+)	7
BR06-B7-22	B	0,35T	relaxation	"	V	8
BR08-B4-1	B	0,3T	/	$\Delta T=12^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	V	9
BR08-H5-24-1	B	0T	/	"	V	10
B40→B50	A	0T	/	$\Delta T=20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	X	11
BDV02-B5-3	A	0T	/	$\Delta T<20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	X	12
BL02	A	0T	/	$\Delta T>16^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ Excès de Cd.	X	13

Tableau IV-1 : récapitulatif des cristaux étudiés en photo-RPE ainsi que quelques conditions de croissance. « V » signifie que le signal précédemment attribué au centre F a été détecté en photo-RPE et « X » implique qu'il n'a pas été observé. (+) dénote un signal prononcé.

Une étude systématique a été entreprise sur nos échantillons afin d'attribuer une véritable identité au signal détecté par Meyer et d'expliquer sa formation. Les cristaux utilisés sont répertoriés dans le Tableau IV-1. Ils ont été réalisés par la méthode de Bridgman-Stockbarger sous des conditions de croissance diverses (voir chapitre III).

Le signal RPE est identique à celui présenté par Meyer (Figure IV-1). Il est centré autour de 3400 Gauss, est isotrope et possède une structure identique. Les largeurs de raies se situent entre 2 et 4 Gauss. Son facteur de Landé est de 1,999 et son spin électronique de $\frac{1}{2}$. Néanmoins il est déjà détectable *as grown* et sous éclaircissement lorsque l'énergie des photons incidents supérieure à 1,4 eV. Invariablement, il est observable sur des lingots provenant du four B (RACAM) et pas sur ceux venant du four A. Ce point sera discuté ultérieurement.

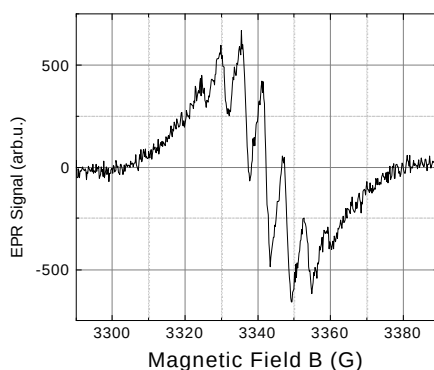


Figure IV-1 : *signal précédemment attribué au centre F par Meyer. Photo-RPE sous 1,4eV, spectre mesuré à 30 K.*

La modélisation du signal par une interaction superhyperfine (shypf) à 4 voisins de Cd avait conduit Meyer à placer le défaut en substitution du cation. Il est assez clair dans son article que les intensités calculées des raies shypf les plus externes ne corrèlent pas bien avec ses mesures expérimentales. Une nouvelle modélisation à l'aide du programme "simfonia" a permis de superposer le spectre réel avec les interactions calculées sur la base de modèles à 4 ou à 12 cadmium équivalents (Figure IV-2). Seuls les isotopes ^{111}Cd et ^{113}Cd de cet élément, d'abondances isotopiques respectivement égales à 12,75 et 12,26%, possèdent un spin nucléaire de $\frac{1}{2}$. Les facteurs de Landé nucléaires valent 1,184 et 1,239 et sont trop proches pour être résolus par le spectromètre. Le programme calcule la répartition statistique des différents cadmium sur les 4 puis sur les 12 sites. L'importance du couplage hyperfin est introduit sur la base des largeurs de raies expérimentales. Le résultat (Figure IV-2) est clair et

change évidemment les conclusions controversées de l'article de Meyer. Nous proposons une interaction shypf à 12 cadmium équivalents et non à 4.

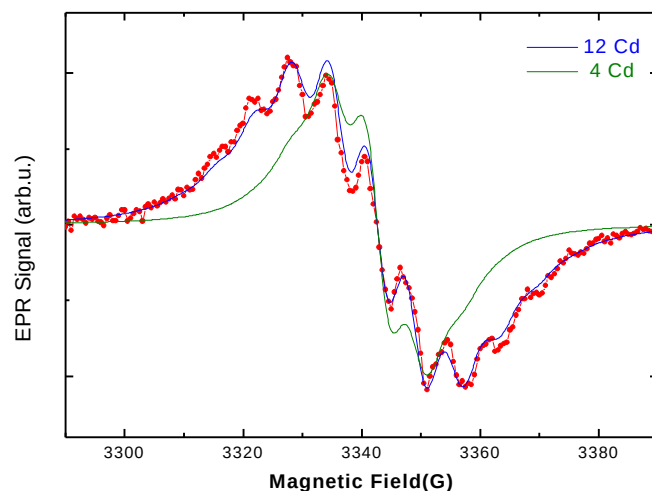


Figure IV-2 : modélisation de l'interaction superhyperfine du « centre F ».

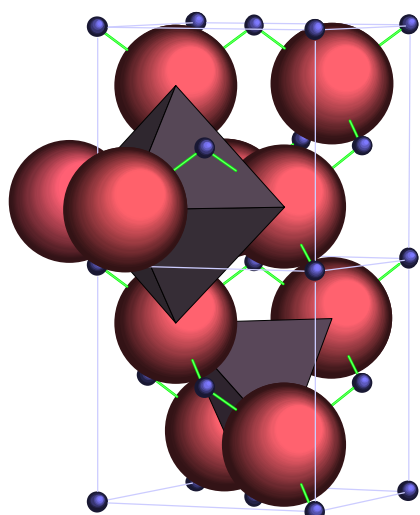
Plusieurs sites d'insertion sont possibles. Le défaut peut premièrement se placer en substitution du cation. Il possède alors 4 premiers voisins de tellure à 2,8065 Å et 12 seconds voisins de cadmium à 4,5829 Å. En substitution du tellure, il y aurait 12 troisièmes voisins de Cd (Tableau IV-2).

<i>Site cationique</i>			<i>Site anionique</i>
<i>Voisins</i>	<i>Nbr.</i>	<i>Dist.</i>	<i>voisins</i>
Te	4	2,8065	Cd
Cd	12	4,5828	Te
Te	12	5,3738	Cd

Tableau IV-2 : distances et voisins des sites de substitution.

Les sites interstitiels – tétraédriques et octaédriques - sont aussi candidats d'accueil du défaut. Comme indiqué dans le Tableau IV-3, seul le site octaédrique est un choix cohérent. Néanmoins, Meyer avance l'argument que les largeurs de raies attendues sont beaucoup plus importantes que celles mesurées (supérieure à ~ 500G). Cette affirmation est appuyée par des calculs théoriques sur l'interstitiel de Cd en site octaédrique [4] et aboutissent à une interaction hyperfine centrale détectable. Notons que s'il est concevable d'observer l'effet des seconds voisins et pas des premiers, il est très peu probable de n'observer que celui des

troisièmes. Dans ce cas, la densité de probabilité de spin serait presque inexistante sur les noyaux des deux premières couches et pas sur la troisième. Dès à présent, notons que l'antisite de Te_{Cd} est pressenti puisqu'il s'agit du seul défaut non identifié en position cadmium. L'identification par Emanuelson [5] de la lacune de cadmium ne souffre d'aucune contestation, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental.



Tétraédrique			Octaédrique		
Nbr.	atome	Dist.	Nbr.	atome	Dist.
4	Te	2,8065	4	Cd	2,8065
6	Cd	3,2406	6	Te	3,2406
12	Te	5,3739	12	Cd	5,3739
8	Cd	5,6129	8	Te	5,6129
12	Te	7,0627	12	Cd	7,0627
24	Cd	7,2462	24	Te	7,2462

Tableau IV-3 : sites interstitiels dans CdTe et positions des voisins. Les grosses sphères rouges représentent les atomes de tellure tandis que les petites bleues sont à la place des cadmiums.

Les multiples mesures réalisées nous ont permis d'avancer quelques arguments sur la formation de ce centre. Bien qu'il soit systématiquement observable sur les échantillons provenant du four B et jamais sur le A, le signal RPE ne dépend pas de l'application ou de l'intensité du champ magnétique (n° 1 et 5 ; 6 à 8 ; 9 ; 10) ni d'une différence dans la qualité chimique des lingots sources (pureté). Ce niveau serait bien un défaut natif, lié aux paramètres de croissance et à la configuration géométrique du four B. Notons par exemple que le BR06 réalisé sans suppression de cadmium semble être particulièrement riche en "centre-F". Au final, seuls les profils thermiques des fours A et B diffèrent notablement et plus spécialement les gradients thermiques à l'interface. Ceux utilisés dans le four B sont plus faibles que dans le A (Figure IV-3).

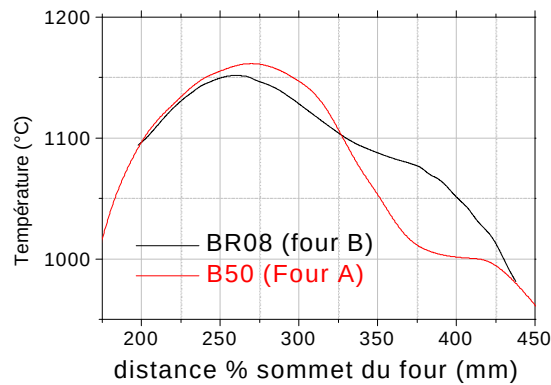


Figure IV-3 : *profils de température typiques pour les fours A et B.*

En résumé, le niveau précédemment attribué par Meyer à la lacune anionique dans CdTe est mis en doute. Il s'agit vraisemblablement d'un niveau natif entouré de 12 cadmiums équivalents. Le site substitutionnel cationique est donc très probable même si les sites anioniques et interstitiels octaédriques ne sont pas à rejeter. Sa formation semble dépendre du profil de température.

IV - 3.3.2 Photo-RPE après traitements thermiques.

Afin d'obtenir des précisions quant à la nature du signal, nous avons effectué trois traitements thermiques différents, chacun sur des cristaux adjacents. Avec l'échantillon brut de croissance pour comparaison, ils sont référencés de 1 à 4 dans le Tableau IV-1.

Le premier (BR03-B2-1a) a subi un recuit à 700°C sous atmosphère saturante de cadmium pendant 10h suivi d'un refroidissement rapide pour figer l'équilibre à haute température. Intuitivement, il est sensé diminuer la concentration de lacunes cationiques et augmenter la densité d'interstitiels de cadmium et d'antisites en position anionique. Le second (BR03-B2-1b) a été recuit sous tellure également à 700 °C et le troisième (BR03-B2-1c) sous vide dynamique (pompage continu pendant le traitement thermique) à 500°C pendant 10h. Les trois échantillons sont adjacents dans le lingot. Ces comportements attendus sont appuyés par les calculs *ab initio* de Berding [6]. Ils sont représentés par le diagramme suivant (Figure IV-4).

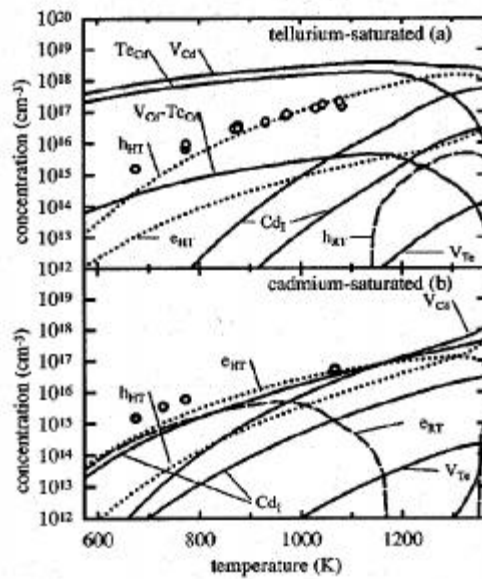


Figure IV-4 : *diagramme calculé de l'équilibre des défauts natifs figé à haute température [6]. Les lignes en pointillé représentent la densité de porteurs de charge et les cercles les résultats expérimentaux.*

Les résultats de Berding sont en très bon accord qualitatif avec certains travaux expérimentaux publiés (mesure de la densité de porteurs de charge et du diagramme de phase). La Figure IV-4 montre qu'en saturation de tellure, les défauts natifs prévus sont la lacune de cadmium et l'antisite de Te. Le complexe $\text{Te}_{\text{Cd}}\text{-V}_{\text{Cd}}$ peut être considéré, mais n'est pas électriquement actif, donc indétectable en RPE. En excès de Cd, le matériau comportera essentiellement des interstitiels de cet élément. Remarquons que la lacune de tellure est très peu présente. Conscient des avis partagés que suscitent les calculs ab initio nous ne nous baserons que sur les tendances générales de ce diagramme.

Les trois échantillons sont observés au microscope infrarouge avant et après traitement thermique. Ils sont polis à la fin de celui-ci pour éviter les effets de surface et mesurés en conductivité. Au niveau des phases secondaires, le matériau a favorablement évolué dans le cas du recuit sous cadmium, et ceci sur tout son volume. Entre autre, les bandes de phases secondaires de Te se sont nettement estompées et l'homogénéité s'est accrue. C'est un résultat tout à fait prévisible [7].

A l'inverse, le recuit sous tellure a augmenté la densité de précipités (voir Figure IV-5) qui se sont rassemblés dans des structures complexes. L'effet sur leur taille est moins évident. Les traitements thermiques sous atmosphère ont donc été suffisamment longs pour permettre une diffusion sur tout l'échantillon. Quant au recuit sous vide dynamique, le

changement n'est pas visible. Néanmoins, le dépôt de cadmium présent sur la paroi interne de l'ampoule à la sortie du four ne laisse pas de doute quant à l'excès de Te induit dans le matériau.

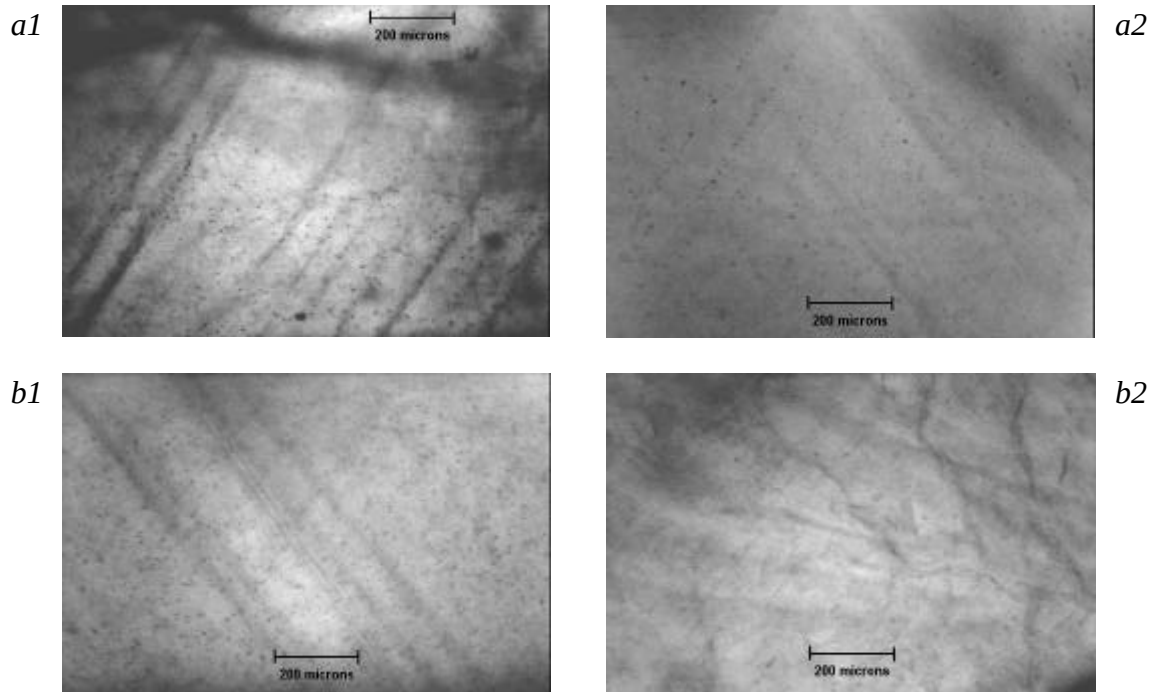


Figure IV-5 : *microscopie infrarouge avant (a1 et b1) et après recuit sous cadmium (a2) et sous tellure (b2). La bande noire horizontale supérieure dans a1 est une marche de clivage et n'a donc rien à voir avec les conclusions tirées ici. Les photos sont représentatives de la qualité sur l'ensemble de l'échantillon.*

Les conductivités dans le noir montrent peu de changement dans le cas du traitement sous Cd (résistivité élevée et une énergie d'activation toujours proche de 0,8 eV). Le recuit sous vide dynamique, comme prévu, a créé des centres accepteurs (V_{Cd}) qui ont abaissé le niveau de Fermi dans la bande interdite. On s'attend donc à ne voir que du V^{3+} . Quant au recuit sous Te, il est assez inattendu dans le sens où la conductivité est difficilement mesurable (instable) et, contrairement aux prédictions de Berding, a augmenté fortement ($10^{-3} - 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

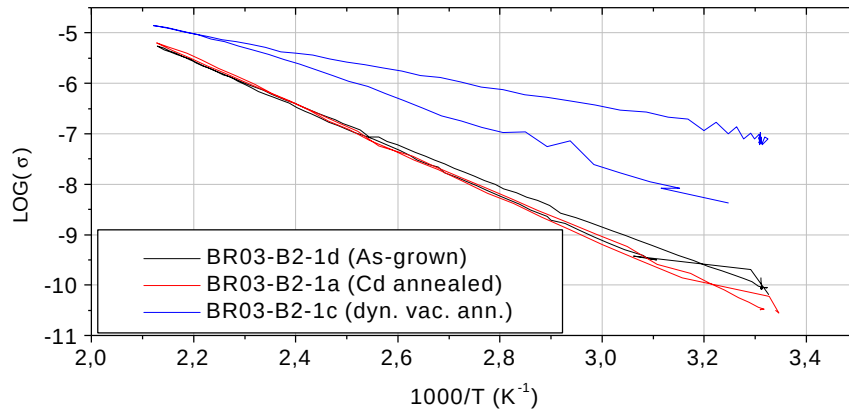


Figure IV-6 : *conductivité dans le noir des échantillons après recuit.*

Les expériences RPE consistent essentiellement à prendre un spectre général entre 0 et 5000 G dans le noir afin d'enregistrer le maximum de renseignements sur V^{2+} et sur V^{3+} puis de zoomer sur la région du « centre F » (3290-3390 G) sans et sous éclaircissement.

L'échantillon brut de croissance possède les deux signaux liés au V^{3+} et au V^{2+} [35]. Le niveau de Fermi est donc bloqué par cet élément ainsi que le laissent entendre les mesures de conductivité. Le centre F apparaît sous éclaircissement à 1,4 eV comme sur toute la série BR (four B). Le recuit sous vide dynamique ne possède quant à lui que du V^{3+} , ce qui est cohérent avec la diminution de sa résistivité. Le « centre F » est toujours présent sous illumination. Rappelons qu'un recuit sous vide dynamique est sensé augmenter l'excès de tellure par évaporation préférentielle du Cd.

Les traitements thermiques sous atmosphères de Te ou de Cd sont plus riches en information. Seul le V^{3+} est visible sur le BR03-B2-1b (recuit sous Te). De surcroît, le spectre du Fe^{3+} est apparent, ce qui place le niveau de Fermi plus bas que $E_V + 0,35$ eV. Le « centre-F » est toujours visible sous illumination. Par contre, le BR03-B2-1a (Cd) ne le possède plus. V^{2+} et V^{3+} sont visibles dans cet échantillon. Sur ce dernier, notons l'apparition d'un signal lié au vanadium [8].

Le tableau suivant propose une comparaison entre les effets attendus des recuits et les résultats expérimentaux (Tableau IV-4). Rappelons que la présence ou non d'un défaut natif as-grown s'explique par la stœchiométrie des croissances. Celle-ci, pour autant que l'on tente de rester très proche de 1 Cd pour 1 Te est difficilement maîtrisable. C'est pourquoi les

colonnes deux et trois comparent les deux recuits entre eux. Les deux suivantes proposent un raisonnement semi-quantitatif basé sur les calculs de Berding afin d'aller plus loin dans nos réflexions.

<i>Recuit</i>	<i>Qualitatif</i>		<i>Semi-quantitatif</i>	
	<i>Te</i>	<i>Cd</i>	<i>Te</i>	<i>Cd</i>
V_{Cd}	↗	↘	✓	0
V_{Te}	↘	↗	0	0
Te_I	↗	↘	0	0
Cd_I	↘	↗	0	✓
Te_{Cd}	↗	↘	✓	0
Cd_{Te}	↘	↗	X	X
« <i>F-center</i> »	↗	↘	✓	0

Tableau IV-4 : effets qualitatifs et semi-quantitatifs (sur base de la Figure IV-4) des recuits et comparaison avec l'expérience. Les croix désignent un défaut trop peu probable pour être pris en compte dans l'étude, les 0 signifient très peu probables mais pris en compte (concentration $< 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) tandis que les X dénotent des défauts en densité supérieure à 10^{14} cm^{-3} .

La comparaison directe des deux recuits sous atmosphère différente nous montre que seuls trois défauts natifs sont cohérents avec les mesures. Le signal précédemment attribué au centre-F suit les variations attendues de l'interstitiel de tellure, de l'antisite Te_{Cd} et de la lacune de cadmium. Néanmoins, cette dernière a déjà été discutée précédemment et est attribuée de façon claire à un autre spectre. Nous constatons de nouveau l'invalidité du modèle de la lacune isolée de tellure. L'analyse semi-quantitative, qui prend juste en compte les centres hautement improbables (concentrations $< 10^{12} \text{ atomes/cm}^3$ ou pas pris en comptes), exclu l'interstitiel de tellure. Ce fait peut être expliqué par la taille plus importante de cet élément en comparaison avec le cadmium. Au vu des résultats, l'antisite de tellure en position cadmium semble donc être la seule solution.

IV - 3.3.3 Durée de vie du positon.

Le positon est l'antiparticule de l'électron, ce qui veut dire qu'il possède des caractéristiques identiques à ce dernier au signe près en ce qui concerne la charge et le spin. Il est créé lors de l'émission β^+ de sources radioactives lorsqu'un proton se désintègre en un neutron, un positon et un neutrino. Confronté à un environnement électronique, le positon peut s'annihiler en créant deux photons γ . Il a donc une durée de vie spécifique au matériau.

Son implantation dans la matière est suivie d'une thermalisation d'une durée de quelques picosecondes (quelques centaines de microns) puis d'une phase de diffusion. Dans celle-ci le positon peut éventuellement se lier à un électron et former du positronium (néanmoins, « l'anti-hydrogène » n'est pas observé dans les semi-conducteurs) ou se faire piéger dans un défaut avant de s'annihiler. Localisé dans une lacune, le positon voit un environnement électronique différent et possède alors un temps de vie plus long que celui qu'il aurait dans un semi-conducteur parfait. La mesure de cette durée de vie par la détection des photons γ peut donc conduire à la densité de défauts lacunaires dans le matériau. Remarquons que ces centres possèdent divers états de charge dans un semi-conducteur selon la position du niveau de Fermi et qu'il ne sera pas possible d'observer les défauts du même signe que le positon à cause de la répulsion coulombienne.

Les mesures ont été réalisées à 300K au Forschungszentrum Rossendorf par G. Brauer. Le montage permet de détecter des concentrations supérieures à 10^{15} lacunes cm^{-3} . Un double échantillon de BR06 a été mesuré sachant que le « centre F » avait été observé sur un cristal adjacent. Sa concentration était estimée à quelque 10^{15} cm^{-3} ou plus puisque seuls les centres remplis avec les électrons pompés optiquement sont visibles. Ce matériau a été choisi pour sa croissance réalisée sous excès de tellure. Les courbes d'annihilation en positon rapide (pénétration importante dans la matière, au delà de la couche surfacique perturbée) en fonction du temps peuvent être interpolées par une somme pondérée d'exponentielles décroissantes du type $e^{-t/\tau}$ où τ est la durée de vie. Chaque terme représente la contribution d'un défaut différent. Seule l'annihilation libre de la matrice CdTe a été mesurée (287,4 ps) alors qu'il fallait s'attendre à 321 ps pour la lacune de cadmium (quel que soit l'état de charge) ou 339 ps pour celle de tellure. Un fit à deux exponentielles n'a presque pas changé cette valeur alors que la deuxième durée de vie calculée n'avait pas de sens physique.

En conclusion, les mesures montrent que la concentration des lacunes de cadmium dans le matériau est inférieure à 10^{15} cm^{-3} . Quant à la lacune de tellure, nous pouvons seulement dire que l'état neutre, seul sondable par cette technique, se situe sous la limite de détection de l'expérience et donc aussi de la RPE. Par conséquent, l'attribution du spectre RPE au niveau $V_{\text{Te}}^{0/+}$ de la lacune de tellure est erronée. Soit elle est correctement placée par Meyer à $E_V + 0,2\text{eV}$ et il n'y en a pas suffisamment pour être détectable en RPE, soit elle est placée dans la partie supérieure du gap [9,10] et elle devrait être visible sans excitation optique.

IV - 3.3.4 Une structure plus complexe.

Le modèle de l'antisite Te_{Cd} serait conforté si l'interaction hyperfine centrale du défaut était observable.

Elle correspondrait à la signature du noyau de tellure. Néanmoins, seuls 7% des atomes possèdent un spin nucléaire ($I=\frac{1}{2}$). Le spectre consisterait en deux répliques satellites de l'interaction shypf de part et d'autre de celle-ci. Chacune aurait 3,5% de la hauteur du signal principal et serait donc difficilement détectable. De plus, l'importance du couplage hyperfin nous est inconnue. A moins de réaliser un modèle théorique du défaut, la connaissance de l'écart entre ces différentes raies est très difficile à envisager pour le moment.

Par ailleurs, sur certains cristaux une autre structure est légèrement apparente sur le spectre étudié. C'est le cas d'un $\text{CdTe} : \text{Ge}$ synthétisé en Ukraine. Plus particulièrement, l'orientation [111] montre l'information la plus forte et donc la plus facile à détecter. Il y a donc d'autres renseignements à tirer de ce signal.

Dans le but de résoudre ces deux derniers points nous avons réalisé une mesure RPE sur un échantillon expressément préparé pour maximaliser le signal et obtenir la résolution la plus fine. Pour cela, l'échantillon doit posséder les caractéristiques suivantes.

- Il doit être monograin et le plus gros possible (il est donc limité par le diamètre interne du cryostat, 5 mm dans notre cas).
- Il doit être orienté suivant la grande longueur selon [110]. La rotation de l'échantillon autour de cet axe permet alors d'aligner le champ magnétique sur la direction [111].
- Il doit être poli sur les 4 faces afin d'éviter les pertes optiques par diffusion sur les surfaces rugueuses.
- Il doit être très relaxé. Cette problématique est abordée au chapitre V. Des traitements thermiques ont été optimisés afin de diminuer voire supprimer le taux de contraintes. Celles-ci ont un effet d'élargissement sur les raies RPE et peuvent masquer l'information recherchée surtout quand elle est faible comme c'est le cas ici.

Nous avons donc étudié un échantillon ($3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$) de BR06 relaxé et orienté suivant les bonnes directions. Une observation en polarimétrie a montré une diminution très nette de la biréfringence résiduelle et donc du taux de contraintes.

Le spectre V^{2+} -X mesuré en RPE exhibait des raies bien définies et appuyait les conclusions issues de la polarimétrie. Cependant, les raies du V^{3+} restaient fortement élargies, comme sur tous les BR06. Les résultats n'ont pas permis de montrer une quelconque sur-structure ni de déceler l'interaction hyperfine centrale. Cette non-observation peut être expliquée par une trop forte concentration de zinc dans le CdTe. En effet, le CdTe présentant ladite sur-structure en était dépourvu. Ce problème est traité en détail au paragraphe IV - 5.3. et au chapitre V. Cette hypothèse peut justifier l'absence de sur-structure par élargissement des raies. Quant à l'interaction hyperfine centrale, un modèle du défaut serait nécessaire afin de connaître la position des répliques attendues. Il se pourrait en effet qu'elles soient cachées dans les ailes du signal ou hors de portée du spectromètre.

IV - 3.4 Discussion.

A pureté égale, les conditions d'apparition du « centre F » dans nos cristaux semblent liées à la configuration thermique du four de cristallogénèse utilisé. En conséquence, le spectre RPE précédemment affecté à la lacune isolée de tellure est bien dû à un défaut natif.

La modélisation des raies shypf par une interaction à 12 Cd place le site cationique comme étant celui le plus probable du défaut. Si les sites anioniques et interstitiels octaédriques ne peuvent être formellement rejetés, ils sont très peu probables. Le site interstitiel tétraédrique peut quant à lui être exclu. De plus, l'hypothèse de la lacune de tellure avancée par Meyer ne tient pas face aux mesures de durée de vie du positon d'une part et aux résultats issus des traitements thermiques d'autre part. Ceux-ci permettent également d'écarter l'antisite Cd_{Te} ainsi que les interstitiels Cd_{I} et Te_{I} déjà fortement controversés suite à des arguments théoriques concernant l'interaction hyperfine centrale. La lacune de cadmium, pas observée par la spectroscopie du positon, a été de surcroît très bien modélisée. L'attribution du spectre RPE au centre-F doit donc être revue au profit de l'antisite Te_{Cd} .

L'antisite est réputé être un double donneur [6]. Le niveau devient paramagnétique sous éclairage à 885 nm avec un spin de $\frac{1}{2}$. Les transitions induites ne sont pas forcément directes et il n'est donc pas possible de situer l'état énergétique dans la bande interdite.

Néanmoins, dans le paragraphe IV - 4, nous verrons qu'une étude par photocourant modulé a permis de mettre en évidence un niveau proche de la bande de conduction ($E_V + 1,3-1,4$ eV). Ce signal est présent sur tous les échantillons provenant du four B et est toujours absent de ceux réalisés dans le four A. Le seuil d'éclairement de 1,4 eV nécessaire à l'observation du spectre en RPE ne laisse donc aucun doute. Il s'agit du niveau donneur $Te_{Cd}^{+/++}$ placé à $\sim E_C - 0,2$ eV.

En qui concerne la photoréfractivité, on peut penser que l'antisite de tellure, placé trop près des bandes, n'a aucune utilité. Néanmoins, la maîtrise de la concentration de cet état par des traitements thermiques appropriés doit permettre de faire varier la position du niveau de Fermi et par conséquent d'influer sur la densité effective de piège et la compétition électrons-trous.

Jusqu'à la fin de la dernière décennie, la littérature était peu abondante concernant l'antisite dans CdTe. On note juste quelques brèves annotations dans des articles théoriques [11] ainsi que lors d'une tentative d'explication des mesures de paramètres de maille [12]. Le nombre de communications a commencé à croître très sensiblement après les publications successives de Rei Fang et al. [13] et Greenberg [14] concernant le diagramme de phase de CdTe. La déviation du solidus côté tellure y était beaucoup plus important que celle mesurées jusque là. Les défauts électriquement mesurés sont insuffisants pour expliquer ces résultats. Il faut donc en prendre en compte d'autres, comme par exemple l'antisite Te_{Cd} ou l'interstitiel Te_I . Ce dernier semble toutefois être soumis à de fortes contraintes du réseau [11] et est donc sujet à une précipitation rapide lors de la phase de refroidissement durant la croissance. En 1996, Brebick [15] dérive les équations d'équilibre d'un système comprenant deux défauts (V_{Cd} et Te_{Cd}) en utilisant la thermodynamique statistique. Ce modèle interpole raisonnablement bien le solidus côté tellure de Rei Fang et al. Les calculs ab initio de Berding [6] publiés en 1999 donnent une très bonne idée qualitative de la physique des défauts natifs. Tout particulièrement, sous excès de tellure, l'antisite Te_{Cd} est vu comme un défaut hautement probable dans CdTe. Ces résultats peuvent expliquer le diagramme de phase proposé par Greenberg et identifient le Te_{Cd} comme l'un des responsables (avec V_{Cd}) de la compensation observée sur certains cristaux non dopés. Ce dernier point est confirmé par les calculs de Babenstov [10] et les publications semi-théoriques de Fiederle [16] et de Chu [17] qu'ils corrélaient tout deux à des mesures électriques. Chu traite aussi du second niveau de l'antisite qu'il place, en accord avec les résultats expérimentaux de Krsmanovic [18] vers le milieu de

la bande interdite. En résumé, depuis environ 5 ans, de nombreux travaux essentiellement théoriques ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte l'antisite de tellure pour comprendre la physique des défauts natifs dans le CdTe. Jusqu'à présent, aucune identification expérimentale microscopique de ce défaut n'avait été présentée.

IV - 4 ETUDE PAR PHOTOCOURANT MODULE.

IV - 4.1 Introduction.

Dans le cadre de cette thèse, les études entreprises ont mis en évidence la nécessité de maîtriser les niveaux d'énergie introduits dans la bande interdite par des impuretés ou des défauts. Ce paragraphe a pour but de montrer qu'il est possible de sonder la densité d'états dans le gap de CdTe, d'y relever une signature propre à nos matériaux et de l'identifier à des défauts cristallins, dopants ou complexes révélés par d'autres techniques. Particulièrement, nous déterminerons la position énergétique du niveau $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+/++}$ étudié au paragraphe IV - 3 et nous aborderons la description du niveau vanadium par un état amphotère avec la statistique d'occupation correspondante.

IV - 4.2 Résultats.

IV - 4.2.1 Résultats expérimentaux.

L'expérience de photocourant modulé a été réalisée avec un éclairage de 10^{13} - 10^{14} photons par cm^2 et par seconde. L'utilisation d'une longueur d'onde de 850 nm à la place de 660 nm a permis d'augmenter la profondeur de pénétration et de s'affranchir des effets de surface. La température varie de 40 à 390 K par pas de 10 K, et les 21 fréquences de modulation s'étendent de 12 Hz à 40 kHz selon la relation $f_{i+1}=1.5f_i$. Les électrodes sont peintes à la laque d'argent et la qualité des contacts est assurée par une légère pression d'une lame de cuivre.

Plusieurs échantillons provenant de croissances différentes ont été analysés (voir Tableau IV-5). Les résultats bruts mettent en évidence 5 pics au niveau du graphe de $N(E).C_n/m_n$ (voir annexe D, équation D – 3. $N(E)$ est la densité d'état, C_n la section efficace de capture électronique et μ_n la mobilité des électrons) et de la localisation énergétique des déphasages (respectivement Figure IV-7 et Figure IV-8). Expérimentalement on peut déterminer la section efficace et la position énergétique de la majorité d'entre eux. Pour

chaque état, ces deux propriétés sont égales ou très similaires pour tous les échantillons. Les pics les plus profonds semblent toutefois bouger quelque peu, probablement parce leurs positions dans la bande interdite, très voisines du niveau de Fermi, leur imposent un comportement qui n'est ni complètement piège ni complètement recombinant. Ce point soulève l'intérêt d'une simulation.

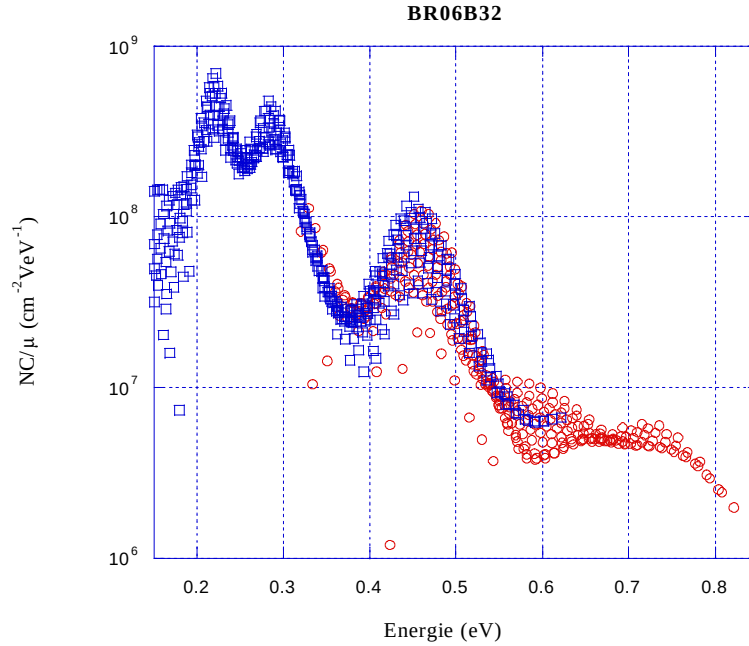


Figure IV-7 : variation représentative du quotient NC_n/m_n en fonction de l'énergie du niveau sondé par la technique du photocourant modulé.

Si les états mesurés possèdent des taux de capture ainsi que des positions identiques, ils apparaissent en différentes concentrations selon le cristal étudié. Le pic situé près de 0,23 eV est systématiquement présent sur les échantillons provenant du four B (RACAM, Figure IV-8b) tandis qu'il n'existe jamais sur ceux synthétisés dans le four A (Figure IV-8a).

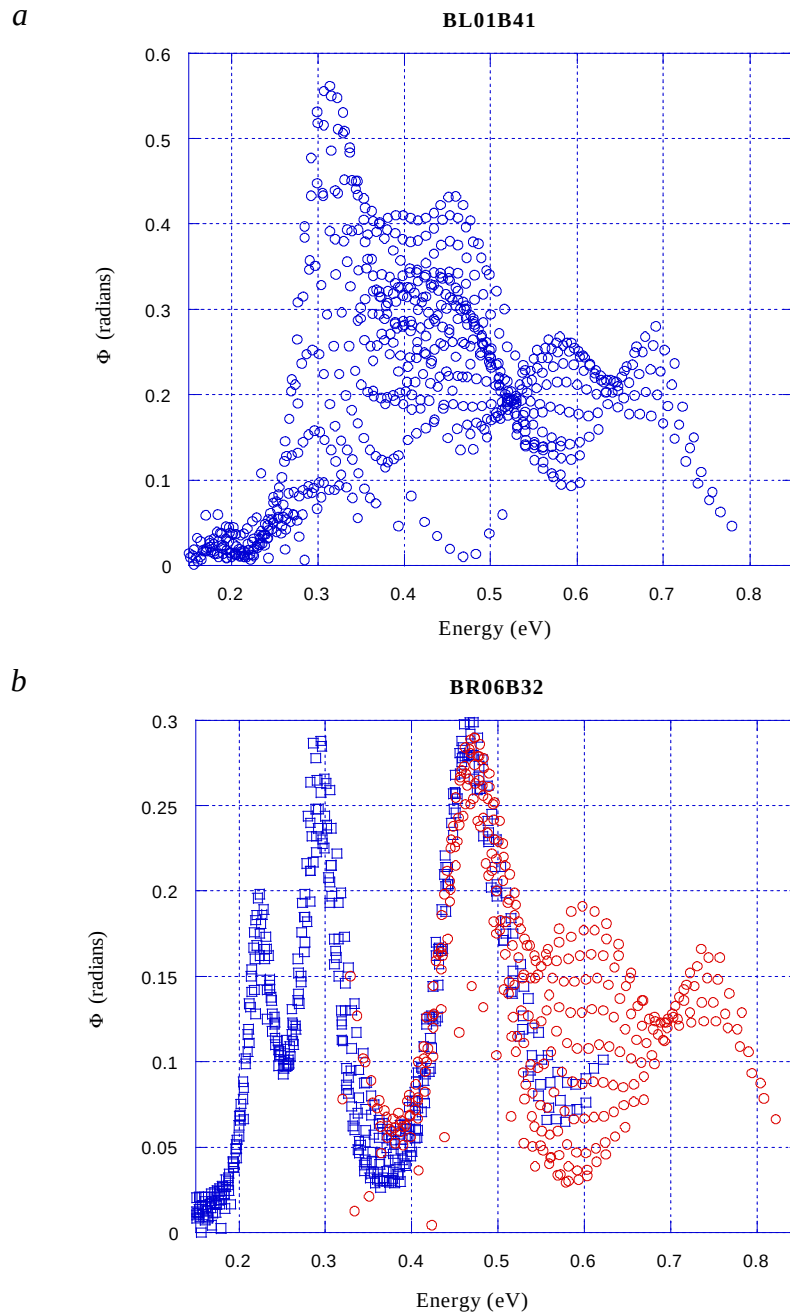


Figure IV-8 : variation caractéristique de la phase en fonction de l'énergie du niveau sondé pour des échantillons provenant du four A (a) et B (b).

Enfin, le traitement thermique sous pression de vapeur saturante de cadmium (700 °C pendant 10 h) effectué sur un CdTe provenant du four B fait disparaître l'état à 0,23 eV et accentue considérablement celui situé près de 0,6 eV. Les Figure IV-9 et Figure IV-10 montrent la modification de la phase mesurée respectivement après et avant le recuit.

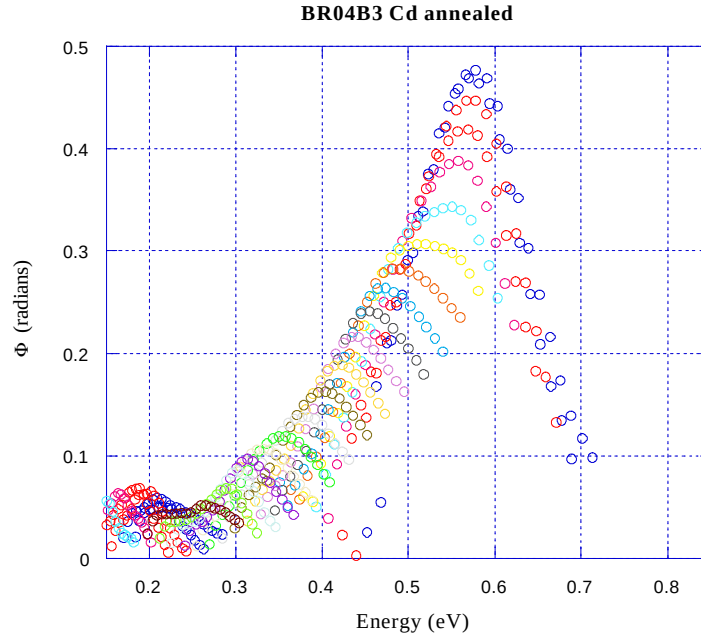


Figure IV-9 : variation de la phase en fonction du niveau énergétique sondé pour le cristal BR04-B3 recuit sous cadmium.

IV - 4.2.2 Résultats des simulations.

La simulation permet de mettre en évidence la structure de la densité d'état dans la bande interdite d'un matériau en définissant la plupart des paramètres électroniques qui s'y rapportent. Pour minimiser le nombre de grandeurs ajustables on en introduit un maximum connues soit par la littérature (mobilités, densités d'états de bord de bande) soit grâce aux résultats de l'expérience de photocourant modulé (position en énergie et section efficace de capture, voir annexe D). Un nombre important de contraintes d'accord fixent les paramètres restant : il faut que la simulation reproduise à la fois le comportement en régime d'éclairement continu (ce qui fixe l'occupation des états et le trafic de recombinaison) et les variations de la phase et du module en régime alternatif sur une large plage de température (39 températures et 21 fréquences pour chacune d'entre elles). De plus, la densité d'états introduite doit satisfaire aux mesures de spectroscopie d'absorption optique et de résistivité (niveau de Fermi).

Dans l'état actuel de notre étude, la simulation numérique est encore effectuée sans tenir compte de la variation de certains paramètres. Ainsi, la bande interdite et les mobilités des porteurs sont considérées constantes. Ces dernières n'étant pas mesurées sur nos échantillons en particulier, elles sont supposées égales à celles d'un cristal non dopé : $\mu_n = 1000$

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $\mu_p = 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Au vu de leurs dépendances respectives en température, l'effet de l'invariabilité de μ_n et de E_g peut se traduire par des erreurs de l'ordre de 50 meV sur la position des niveaux énergétiques. Dans notre cas, une valeur moyenne de 1,54 eV a été choisie pour le gap. Quant à la surestimation de la mobilité, étant présente en tant que facteur dans le calcul de la densité d'états, elle peut conduire à une faute d'échelle sur celle-ci.

En plus des 5 niveaux correspondant aux 5 bosses de la Figure IV-10, pour rendre compte des résultats de photocourant modulé, le traitement numérique doit tenir compte de deux autres états profonds (pics 6 et 7 dans le Tableau IV-5) appartenant à la zone de recombinaison et donc indétectables par la méthode expérimentale, mais qui conditionnent le comportement général du déphasage. De surcroît, ce sont eux qui fixent le niveau de Fermi et permettent une représentation correcte de la transmission optique. On peut voir sur la Figure IV-10 un bon accord entre l'expérience de photocourant modulé et sa simulation par la densité d'états représentée sur la Figure IV-11. La signification physique de cette densité d'état sera discutée dans la suite.

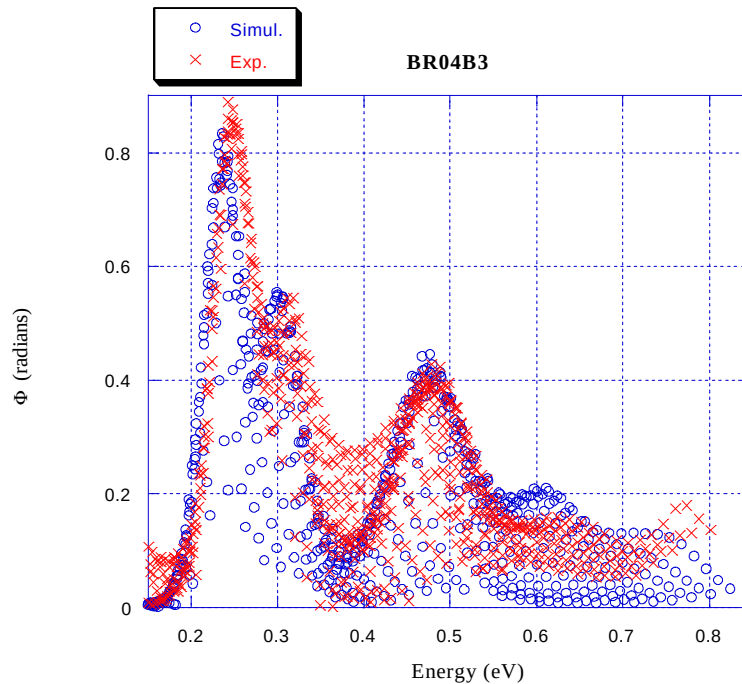


Figure IV-10 : accord entre l'expérience et la simulation pour le cristal de BR04-B3 avant traitement thermique sous cadmium.

Les valeurs numériques des paramètres de chacun des pics utilisés dans la simulation sont représentées dans le Tableau IV-5. Il faut préciser que les positions énergétiques et les coefficients de capture électroniques C_n ont été déterminées expérimentalement par une

méthode décrite dans la référence [19] ou succinctement dans l'annexe D. Les valeurs des maxima de densités d'états N et des coefficients de capture des trous C_p ont été ajustés par la simulation. Notons également que les valeurs des C_p données pour les 5 premiers pics n'ont pratiquement pas ou peu d'influence sur le résultat de la simulation. Ces pics sont essentiellement des pièges à électrons et les coefficients de capture des trous n'influent pas sur le principe du photocourant modulé. En revanche, les valeurs des C_n et C_p pour les deux pics les plus proches du niveau de Fermi d'obscurité E_{F0} jouent un rôle essentiel puisqu'elles déterminent le trafic de recombinaison via ces pics qui à son tour influe fortement sur la phase obtenue pour toutes les fréquences et toutes les températures.

			<i>Pic n°1</i>	<i>Pic n°2</i>	<i>Pic n°3</i>	<i>Pic n°4</i>	<i>Pic n°5</i>	<i>Pic n°6</i>	<i>Pic n°7</i>	
BR06-B3-2	Four B	<i>Exp</i>	E _c -E (eV)	0,22	0,29	0,47	0,6	0,72	/	/
		E-E _v (eV)	1,33	1,27	1,12	0,96	0,85	0,68	0,5	
	<i>Simu</i>	N(cm ⁻³ .eV ⁻¹)	4,5.10 ¹⁶	10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	10 ¹⁶	6.10 ¹⁵	2,1.10 ¹⁷	6.10 ¹⁸	
		C _n (cm ³ .s ⁻¹)	1,2.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻⁷	
		C _p (cm ³ .s ⁻¹)	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹	1,4.10 ⁻⁷	
BR04-B3	Four B	<i>Exp</i>	E _c -E (eV)	0,22	0,31	0,47	0,62	0,76	/	/
		E-E _v (eV)	1,33	1,27	1,12	0,96	0,85	0,68	0,5	
	<i>Simu</i>	N(cm ⁻³ .eV ⁻¹)	1,4.10 ¹⁷	4.10 ¹⁶	7.10 ¹⁵	10 ¹⁵	6.10 ¹⁴	2,1.10 ¹⁶	5.10 ¹⁷	
		C _n (cm ³ .s ⁻¹)	1,2.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻⁷	
		C _p (cm ³ .s ⁻¹)	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹	1,4.10 ⁻⁷	
BDV02-B5-43	Four A	<i>Exp</i>	E _c -E (eV)	/	0,28	0,43	0,52	0,71	/	/
		E-E _v (eV)		1,3	1,17	1,05	0,85	0,7	0,5	
	<i>Simu</i>	N(cm ⁻³ .eV ⁻¹)		1.10 ¹⁶	1.10 ¹⁶	5.10 ¹⁴	2,4.10 ¹⁵	2.10 ¹⁶	4.10 ¹⁷	
		C _n (cm ³ .s ⁻¹)		8.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁸	
		C _p (cm ³ .s ⁻¹)		1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹	2,8.10 ⁻⁷	
BL01-B4-1	Four A	<i>Exp</i>	E _c -E (eV)	/	0,3	0,46	0,57	0,7	/	/
		E-E _v (eV)		1,27	1,13	1	0,85	0,7	0,5	
	<i>Simu</i>	N(cm ⁻³ .eV ⁻¹)		7.10 ¹⁵	4.10 ¹⁵	6.10 ¹⁴	1,8.10 ¹⁵	2.10 ¹⁶	1,2.10 ¹⁸	
		C _n (cm ³ .s ⁻¹)		8.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁸	
		C _p (cm ³ .s ⁻¹)		1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹	2,8.10 ⁻⁷	

Tableau IV-5 : caractéristiques des états utilisés dans la simulation et comparaison avec l'expérience.

IV - 4.3 Discussion.

La structure de bande inférée de l'expérience de photocourant modulé montre une très bonne reproductibilité, aussi bien dans la position énergétique des états qu'en ce qui concerne leurs sections de capture. Les mesures révèlent cinq pics. Si les plus profonds sont difficilement sondables et probablement engendrés par plusieurs niveaux indétectables, les plus superficiels peuvent être liés à des défauts cristallographiques ou des impuretés.

La technique du photocourant modulé possède l'inconvénient d'être incapable de discerner le type de porteur responsable du courant alternatif détecté. En conséquence, on ne peut déterminer la référence de positionnement des niveaux sondés (par rapport à E_c ou E_v). La Figure IV-11 montre la densité d'états utilisée pour reproduire les résultats du BR04-B3 présentés sur la Figure IV-10.

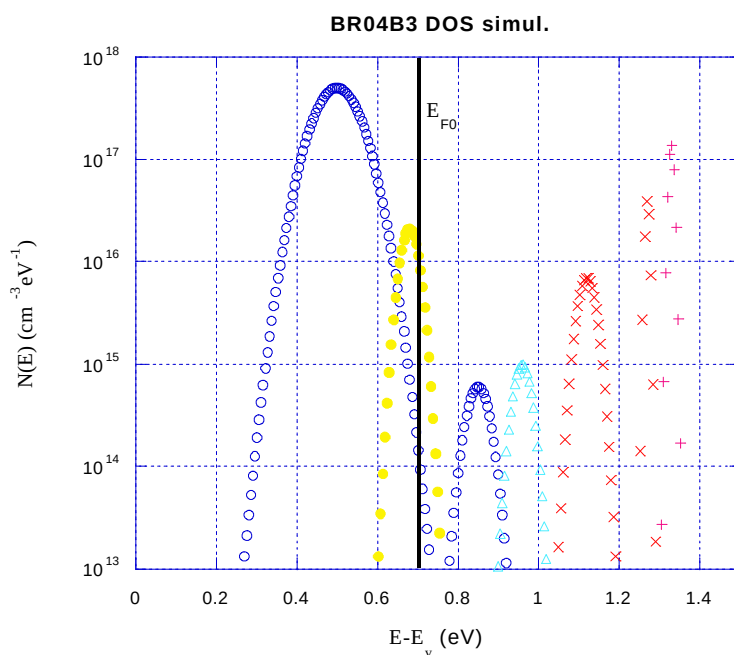


Figure IV-11 : densité d'états utilisée pour reproduire les résultats de la Figure IV-10.

Cette densité d'états permet, à l'aide des deux niveaux profonds non détectés du Tableau IV-5, d'une part de fixer l'énergie de Fermi d'obscurité E_{F0} au voisinage du milieu de la bande interdite et d'autre part de rendre compte du pic d'absorption optique observé aux alentours de 1,1 eV [20] qui serait dû à des transitions depuis les défauts situés à $\sim 0,5$ eV de E_v vers la bande de conduction. De plus, elle définit les cinq pics parfaitement visibles sur la réponse expérimentale. A priori on peut penser qu'une symétrie de cette densité d'états par rapport au

milieu de la bande interdite donnerait des résultats identiques. Il persisterait néanmoins des dissymétries au niveau des mobilités des porteurs ($\mu_n \approx 10 \mu_p$) et des densités d'états équivalentes des bandes de conduction et de valence ($N_v \approx 30.N_c$). Si on considère la position du niveau de Fermi sur la Figure IV-11, plus proche de E_v que de E_c , il est évident, compte tenu que $N_v > N_c$, que le matériau à l'obscurité est plutôt de type p [21]. Toutefois, sous éclairage, on s'attend à ce que les densités de trous et d'électrons engendrées par la lumière soient très voisines. Dans ce cas, compte tenu des mobilités ($\mu_n \approx 10 \mu_p$), le photocourant est essentiellement dû aux électrons. Ce comportement est confirmé par la simulation sur une large plage de température. Par contre, si nous inversons les positions des bandes de valence et de conduction sur la Figure IV-11, le matériau à l'obscurité devient de type n en désaccord avec les résultats de la littérature [2]. Nous avons donc de fortes présomptions que le positionnement des niveaux dans la bande interdite du matériau correspond bien à la représentation de la Figure IV-11. Nous présentons ci-dessous une confirmation de cette hypothèse.

La corrélation entre les mesures de photocourant modulé et celles de photo-RPE en ce qui concerne l'observation exclusive du pic numéro 1 sur les échantillons provenant du four B ne laisse aucun doute quant à son attribution au niveau $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+/++}$ étudié au paragraphe IV - 3. De surcroît, un recuit thermique sous atmosphère de cadmium fait disparaître totalement cet état dans les deux expériences. L'accord entre ces deux résultats permet d'attribuer le seuil de photoionisation de ce niveau (1,4 eV) observé en RPE à une transition directe entre la bande de valence et le défaut natif. Sa localisation proche de la bande de conduction est cohérente avec la littérature [17] et avec sa détection en RPE sous pompage optique uniquement, ce qui le plaçait obligatoirement au-dessus de E_{F0} . Elle confirme donc le choix opéré plus haut de placer tous les niveaux par rapport à la bande de conduction.

Dans la simulation, la répartition des niveaux énergétiques semble satisfaisante pour reproduire les pics les plus proches de la bande de conduction (les quatre premiers). Cependant, comme nous l'avons déjà fait remarquer, la technique du photocourant modulé ne peut sonder ni les états voisins du niveau de Fermi, ni, dans notre cas, ceux proches de la bande de valence. La densité d'état de la Figure IV-11 possède quelques carences à ce niveau. Sa description est, pour les états du milieu de la bande interdite, plus phénoménologique que physique. Elle ne prend pas en compte de niveaux accepteurs proches de la bande de valence, en particulier celui de la lacune de cadmium dont l'existence et l'utilité ont été mises en

évidence par de nombreux auteurs [5,6]. De plus, le piégeage du niveau de Fermi en milieu de bande interdite ainsi que les bosses observées en spectroscopie d'absorption optique étant assurés principalement par l'introduction du vanadium, on pourrait soit attribuer le pic numéro 7 à ce dopant, soit assimiler les deux états monovalents situés de part et d'autre de E_{F0} à V^{2+} en dessous de E_{F0} et à V^{3+} au-dessus. Dans les deux cas, la concentration de V^{2+} serait toujours très élevée ($6,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la densité d'états de la Figure IV-11) et nettement supérieure à la concentration de V^{3+} pour des cristaux semi-isolants (au minimum un facteur 60 dans le cas de la Figure IV-11), en contradiction avec des mesures RPE réalisées sur les mêmes échantillons. C'est pourquoi nous avons tâché d'introduire des niveaux amphotères en milieu de bande interdite. En effet, dans les II-VI, le vanadium peut prendre trois états de charge différents liés à V^+ , V^{2+} et V^{3+} [22], seuls ces deux derniers étant mis en évidence dans CdTe, en particulier par la technique RPE. La statistique d'occupation d'un état amphotère (3 états de charge) n'est pas rigoureusement équivalente à considérer deux états monovalents (2 états de charge) dont la statistique d'occupation est celle de Fermi-Dirac [23]. L'apport d'une telle modification peut donc s'avérer intéressante. Ce type d'états implique la définition d'une énergie de corrélation pour décrire leur occupation. Deux transitions électroniques sont à prendre en compte : une transition $V^{+/2+}$ et une transition $V^{2+/3+}$. Nous avons choisi de placer la transition électronique V^{2+}/V^{3+} au même niveau énergétique que celle du défaut au voisinage du milieu de la bande interdite et la transition électronique V^+/V^{2+} à 1 eV plus haut ce qui la place juste dans la bande de conduction, en accord avec certains auteurs [24]. Notons cependant qu'il existe des divergences d'opinion au sein de la communauté scientifique à ce sujet [25].

La Figure IV-12 présente la densité d'états définie selon les critères ci-dessus. Il s'agit d'un zoom sur la partie centrale de la bande interdite, les états situés dans la partie supérieure de cette dernière n'étant pas modifiés par rapport à la Figure IV-11.

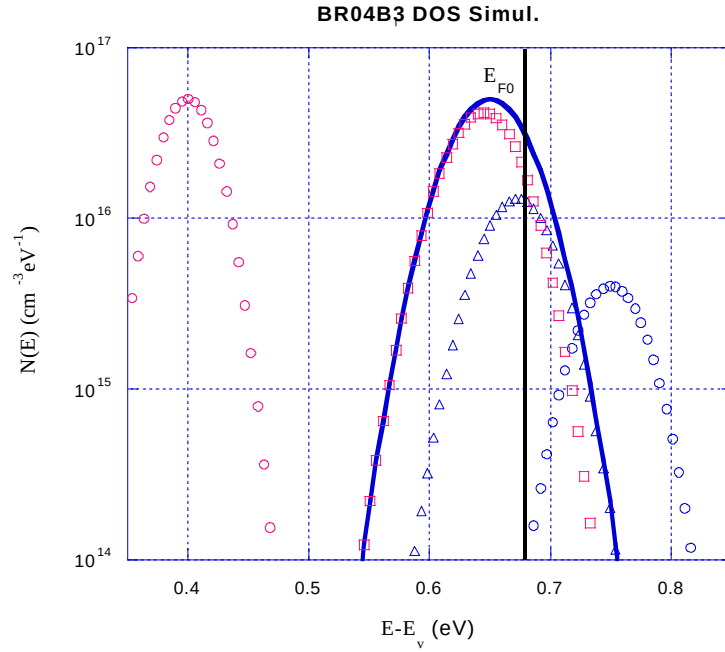


Figure IV-12 : zoom sur la partie centrale de la bande interdite définie selon les nouveaux critères.

La densité d'états liée au vanadium est représentée à 0,62 eV de E_v en traits pleins et leurs états de charge par des symboles ouverts (V^{2+} carrés ouverts, V^{3+} triangles ouverts). La concentration de V^{2+} est de $2,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et le rapport V^{2+}/V^{3+} est de 3,3, deux valeurs beaucoup plus raisonnables que celles obtenues avec la densité d'états précédente. L'introduction d'un niveau accepteur à 0,4 eV représentant la lacune de Cd [5] assure le maintien de la position du niveau de Fermi, laquelle est aussi influencée par le centre donneur Te_{Cd} que nous avons défini ci-dessus à $E_c - 0,23 \text{ eV}$. En conséquence, la position de E_{F0} est liée de façon moins définitive et exclusive aux défauts attribués au vanadium. Ces derniers ne sont alors plus qu'une aide à la compensation qui, rappelons-le, peut se réaliser sans dopage [6,26]. Cette densité d'états est donc plus satisfaisante d'un point de vue physique parce que plus conforme aux résultats de la littérature (RPE). De plus, elle permet également de bien reproduire les résultats expérimentaux de photocourant modulé comme cela se voit sur la Figure IV-13. La bosse située entre 0,7 et 0,8 eV et due aux niveaux profonds est même mieux représentée que dans sur la Figure IV-10.

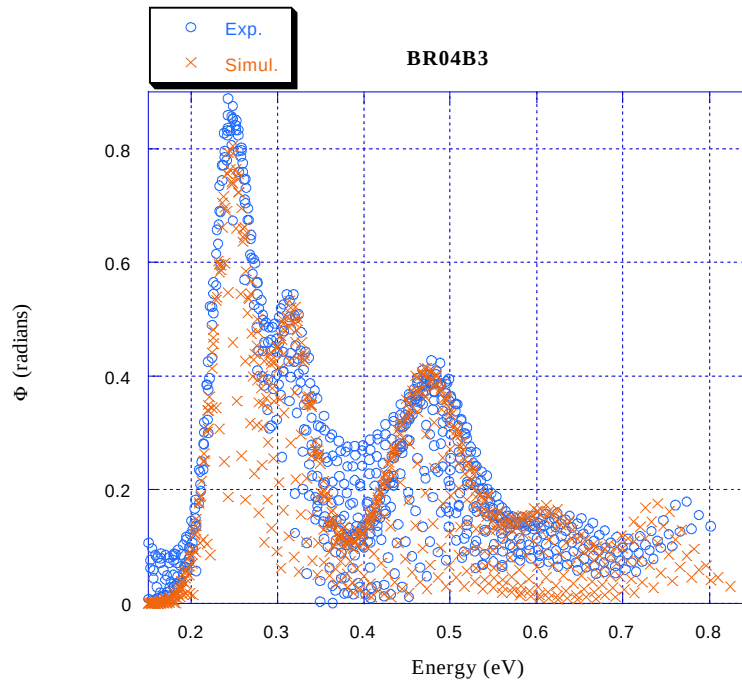


Figure IV-13 : Accord entre la simulation et l'expérience avec la nouvelle densité d'états.

Si actuellement seuls le niveau amphotère et le pic numéro 1 peuvent être respectivement attribués au vanadium et à l'antisite de tellure, deux autres états sont en mesure d'être discutés. Premièrement, nous avons fait remarquer que celui situé à $E_c-0,6$ eV était fortement accentué par le recuit sous cadmium. Seuls les défauts liés à l'antisite Cd_{Te} , la lacune V_{Te} et l'interstitiel Cd_i sont cohérents avec cette observation. Selon Berding [6], entre les trois, Cd_i est de loin le plus probable. L'état profond à $E_c-0,75$ eV est moins facile à identifier. Néanmoins, il était attendu d'après les mesures réalisées au chapitre III. Selon Zerrai et al., qui détectent aussi un deuxième niveau photoréfractif à $E_c-0,78$ eV, ce pic ne serait pas directement lié au dopant mais plutôt à des défauts natifs [34].

IV - 5 ETUDE DE L'INTERACTION VANADIUM-ZINC.

IV - 5.1 Introduction.

Comme mentionné au chapitre II, l'introduction de zinc dans CdTe crée des entités durcissantes $ZnTe_4$ qui améliorent ses propriétés mécaniques [27]. De plus, Zerrai et al [28] ont montré qu'il avait une influence sur les niveaux détectés par PICTS et DLTS tandis que Martel et al. [29] ont mis en évidence un fort impact du zinc sur la compétition électron-trou à $1,32 \mu m$. La présence de cet élément serait donc un paramètre majeur à prendre en compte dans l'ingénierie de la bande interdite de CdTe. Plus récemment, Bardeleben et al. [30] ont

obtenu un nouveau spectre lié au V^{2+} et à la présence de zinc. Ce dernier entraîne aussi une disparition du signal V^{3+} . Ces sont ces deux interactions entre le vanadium et le zinc que nous nous proposons d'étudier.

IV - 5.2 Etat des connaissances.

Dès 1993, Bardeleben et al. [31] mettaient en évidence un signal RPE attribuable au V^{3+} . Le spectre, centré sur 3400 G, possède une structure en octet caractéristique d'une interaction hyperfine centrale due à un spin nucléaire 7/2. Son facteur de Landé est isotrope et correspond à la configuration tétraédrique attendue. L'interaction superhyperfine, mise en évidence par l'utilisation d'une puissance micro-onde plus importante, se simule à l'aide de 12 cadmiums équivalents, ce qui place comme prévu le vanadium en substitution du cation. Dans ces conditions, la largeur de raie n'est alors plus de 20G mais seulement de 2G. En effet, les transitions à 2 photons ne sont observables que sur les sites non distordus c'est-à-dire non sujets à contraintes. L'observation de la largeur de raie du signal V^{3+} est donc une mesure qualitative des contraintes dans le cristal.

Le V^{2+} possède quant à lui une structure $3d^3$. Il est donc paramagnétique et devrait être observable en RPE. Néanmoins, à l'instar de la majorité des autres II-VI, il est invisible par cette technique. Plusieurs raisons ont été avancées : sensibilité aux contraintes, effet Jahn-Teller, existence de complexes ou position trop basse du niveau de Fermi. Cette dernière hypothèse s'est avérée fausse après codopage par un donneur et un accepteur peu profond [32]. De surcroît, il est observable par la technique de dichroïsme magnétique circulaire (MCD) [33]. A l'heure actuelle, l'effet Jahn-Teller a été mesuré dans CdTe : V [34]. Il était attendu suite à l'état fondamental en triplet orbital du V^{2+} .

L'ajout de zinc dans la structure fait apparaître trois lignes d'octet (plus une à haut champ) liées au V^{2+} [30]. Ce défaut, de concentration estimée à 10^{17} cm^{-3} , est de symétrie orthorhombique. Pour une teneur en zinc égale à 4 ou 10%, la forme du spectre lié au V^{2+} varie peu, tandis que l'on note l'absence du signal de V^{3+} . Dans le cadre d'un codopage V et Zn, nous voyons clairement sur le même spectre les signaux de V^{2+} et de V^{3+} . Bardeleben et al. [30] et Launay et al. [35] évoquent l'hypothèse d'un complexe avec le zinc comme second voisin. Néanmoins, dans le cas des codopages, la proportion de zinc en second voisin du vanadium calculée à l'aide d'un modèle statistique est beaucoup plus faible que le signal observé. Si l'hypothèse du complexe se confirme, il y aurait donc une répartition

préférentielle du zinc près du vanadium. Il est important de noter que les largeurs de raie du signal lié au V^{2+} sont plus importantes pour les fortes teneurs en zinc.

Une collaboration récente avec la faculté des sciences de Monastir (M. Dammak [36]) a permis de mettre en évidence une interaction entre le vanadium et le zinc par photoluminescence. Les conclusions sont déduites de l'accroissement avec le zinc d'un pic initialement inconnu et, dans le même temps, de la décroissance de celui attribué au V^{2+} . De façon surprenante, l'association du vanadium avec l'élément isoélectronique au Cd, Zn, donnerait un niveau accepteur à 0,8 eV de la bande de conduction.

Ce chapitre propose d'éclaircir les phénomènes régissant l'observation ou non des signaux liés au vanadium dans CdTe en RPE.

IV - 5.3 Etude du V^{3+} .

IV - 5.3.1 Introduction.

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées quant à la non détection du V^{3+} en RPE sur les cristaux dopés de $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ et $Cd_{0.90}Zn_{0.10}Te$. Pour rester tout à fait général, soit il est dû à une diminution de la concentration de V^{3+} isolé, soit à une dégradation de son signal. La première supposition serait liée soit à la formation d'un complexe avec un autre défaut ou à un léger déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Ce dernier point est démenti par des mesures de dichroïsme circulaire magnétique qui détectent le V^{3+} [30]. Nous nous proposons donc de valider la seconde hypothèse et d'en trouver les causes directes.

IV - 5.3.2 Résultats.

Plusieurs croissances ont été réalisées avec différentes concentrations de zinc afin de suivre l'évolution du signal V^{3+} . Des dosages ont été effectués sur certains échantillons et comparés avec la quantité initiale de zinc dans l'ampoule. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau IV-6, le coefficient de ségrégation est de l'ordre de 1. On observe toutefois une différence d'un facteur 2 tout au plus entre le bas et le haut des lingots (début et fin de la croissance respectivement).

échantillon	$[Zn]_{initiale}$ cm^{-3}	$[Zn]_{mesurée}$ cm^{-3}
BR03	10^{19}	/
BR06-B7-d1	10^{20}	$10^{20} (2)$
BR08	5.10^{20}	/
B43	10^{21}	$0,7-1,2.10^{21} (1)$

Tableau IV-6 : dosages des échantillons de $CdxZn1-xTe$: V. ⁽¹⁾ mesure par SIMS, ⁽²⁾ mesure par absorption atomique, / non mesuré

Nous avons vu au chapitre II que la présence de zinc induisait un accroissement de la bande interdite du CdTe. Des mesures de coefficient d'absorption optique donnent des indications comparatives sur les concentrations de zinc présentes dans les divers échantillons. Les transitions bande à bande impliquées sont caractérisées par la relation suivante :

$$\alpha \propto \frac{1}{E} \sqrt{E - E_g} \quad \text{Eq. IV-1}$$

où E_g est la largeur de la bande interdite, E l'énergie du photon incident et α le coefficient d'absorption. Dans ce cas, $(\alpha E)^2$ est donc linéaire en $E - E_g$. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-14. Ils confirment le classement proposé dans le Tableau IV-6 en fonction de la teneur initiale en zinc. Le B43 en contient le plus et possède la bande interdite la plus large. Il est suivi dans l'ordre par le BR08, le BR06 et enfin le BR03. Notons que les bandes interdites relevées sont en bon accord avec l'étude de Ohlmann et al. [37] mais semblent faire l'objet d'une erreur systématique par rapport à celles de Fonthal et al. [38] en photoluminescence.

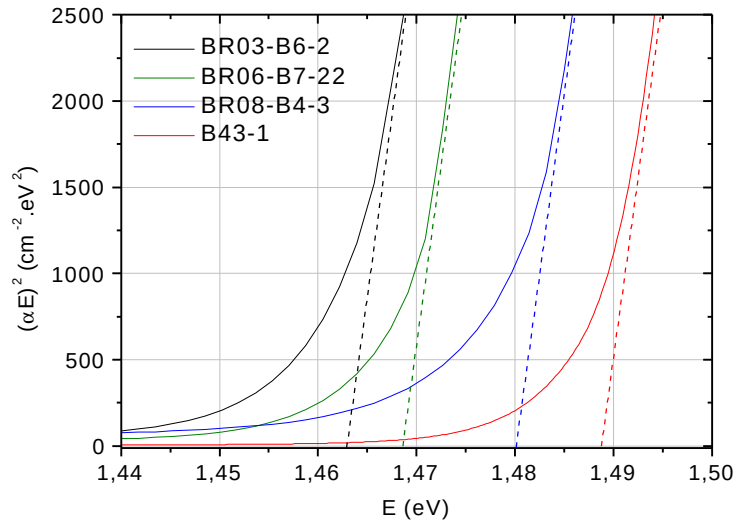


Figure IV-14 : spectroscopie d'absorption optique sur des cristaux proches de ceux étudiés en RPE. L'agrandissement de la bande interdite avec la concentration de zinc est visible.

Les échantillons mesurés en RPE sont repris dans le Tableau IV-1. Alors que ceux provenant du lingot BR03 (CdTe codopé Zn et V) présentent un spectre V^{3+} classique (Figure IV-15), ceux tirés des croissances B43 ($Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$) [30] et BR08 n'en montrent aucun. Sur les cristaux de concentration intermédiaire (BR06), nous détectons un spectre V^{3+} fortement élargi. Cette observation corrobore notre seconde hypothèse ainsi que celle de Bardeleben et al. [30] : la disparition du V^{3+} est due à la présence d'une forte levée de dégénérescence à champ nul (voire annexe C).

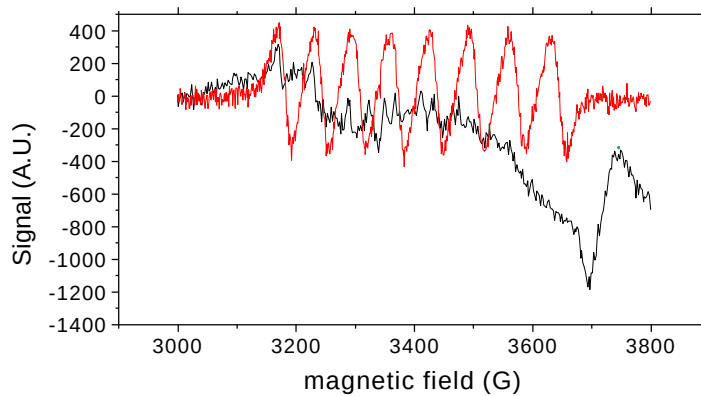


Figure IV-15 : Evolution du signal V^{3+} en RPE sous l'effet du zinc. Sur le graphique sont représentés en rouge le V^{3+} (BR03-B2), en noir le V^{3+} très élargi (BR06-B7) et en vert une courbe modèle soulignant les caractéristiques du V^{3+} élargi. Le champ magnétique est parallèle à 001.

IV - 5.4 Etude du V^{2+} .

Nous tenons à présenter une expérience réalisée dans le but de vérifier l'existence du complexe V^{2+} -Zn, annoncé par Bardeleben et al. [30], Launay et al. [35] et Dammak et al. [36], même si aucune conclusion ne peut être tirée à l'heure actuelle.

Dans le cas d'une association entre le dopant et le zinc, ce dernier se trouverait en second voisin du vanadium. Malheureusement, seul l'isotope 67 du zinc, d'abondance isotopique 4,1 %, possède un spin nucléaire ($I=5/2$) susceptible d'induire des modifications sur le spectre RPE lié au V^{2+} et d'appuyer l'hypothèse du complexe. Dans ce cas, le spin nucléaire du zinc devrait générer un spectre superhyperfine superposé à chaque raie hyperfine du signal RPE attribué à V^{2+} -Zn. L'amplitude de cette interaction superhyperfine nous étant à priori inconnue, seule l'observation d'une sur-structure peut nous permettre de conclure.

Une croissance de CdTe : Zn : V a donc été réalisée avec du zinc enrichi à 80% en ^{67}Zn . Des mesures en RPE ont été effectuées sur 2 échantillons : un brut de croissance et un relaxé thermiquement. Aucun d'eux n'exhibe une quelconque sur-structure, ni même de signal V^{3+} . La concentration de zinc étant de surcroît inférieure au seuil au delà duquel le spectre V^{3+} disparaît, nous en concluons que le niveau de Fermi est au dessus du niveau $V^{2+/3+}$. L'explication peut venir du fait que la croissance a été réalisée sous fort excès de cations, l'introduction de zinc dans l'ampoule s'étant effectuée par ajout de l'élément seul et pas sous forme de ZnTe. La densité de lacunes de Cd, accepteurs, devrait donc être plus faible que d'habitude. Un cristal recuit sous vide dynamique et destiné faire surgir du V^{3+} afin de voir un éventuel effet dessus n'a pas encore été mesuré.

IV - 5.5 Discussion.

La disparition du spectre V^{3+} en RPE est due à un fort élargissement de ses raies d'absorption. Ce phénomène est engendré par des perturbations aléatoires de l'environnement de l'impureté paramagnétique qui introduisent des composantes non cubiques au champ cristallin et est totalement corrélé avec la concentration de zinc dans les échantillons. Or, dans CdTe, cet élément forme des entités ZnTe_4 en tension dans la matrice hôte et engendre des déformations locales ainsi que des champs de contrainte à longue distance [27]. Afin de s'assurer que l'élargissement n'est pas dû à des contraintes de mise en forme, nous avons effectué deux recuits de relaxation successifs sur l'échantillon BR06-B7-22 (voir chapitre V).

Des mesures par polarimétrie attestent de leur efficacité. Bien que le spectre lié au V^{2+} se soit affiné, la structure très élargie du V^{3+} n'a pas évolué et est donc bien la conséquence du zinc seul. La concentration de 10^{20} atomes par cm^3 semble être une valeur charnière entre la détection ou non du V^{3+} par RPE.

Le V^{3+} , excessivement sensible à ces tensions, est le premier touché et peut même disparaître des spectres RPE. D'autres signaux peuvent être affectés par cet effet. Ainsi, c'est la raison la plus probable de la non-observation de la sur-structure liée à l'antisite de tellure Te_{Cd} discutée au paragraphe IV - 3.3.4. Pour rappel, elle avait été détectée sur un échantillon sans zinc uniquement.

L'étude de l'effet du zinc sur le V^{2+} n'a pu mener à aucune conclusion. Pour progresser, elle devrait s'appuyer sur un calcul théorique de l'ampleur du signal attendu. Néanmoins, sans postuler une quelconque répartition préférentielle du zinc dans la matrice CdTe, il a été montré au paragraphe IV - 5.3 que cet élément générerait des perturbations suffisantes dans l'environnement du vanadium pour influencer le spectre V^{3+} . Il n'est donc pas impossible que le zinc stabilise à distance l'effet Jahn-Teller attribué au V^{2+} et fixe celui-ci dans la configuration orthorhombique détectée en RPE.

IV - 6 CONCLUSIONS.

Une étude expérimentale en photo-RPE sur des échantillons bruts de croissance et traités thermiquement ainsi que des résultats de durée de vie du positon ont mis en évidence la nécessité de revoir le modèle RPE de la lacune anionique ($V_{\text{Te}}^{0/+}$) au profit de l'antisite de tellure ($\text{Te}_{\text{Cd}}^{+/++}$), fortement attendu par la littérature théorique actuelle. Des mesures complémentaires en photocourant modulé ont permis de placer ce niveau à $\sim E_c - 0,23$ eV. S'il n'est pas directement impliqué dans les mécanismes photoréfractifs, cet état peut tout de même influencer sur la position du niveau de Fermi et donc sur la densité effective de pièges et la compétition électron-trou.

Un modèle de la densité d'états dans la bande interdite du CdTe a aussi été construit sur base des résultats expérimentaux en photocourant modulé, puis validé par des simulations numériques. Le vanadium a du être introduit en tant qu'état corrélé avec la statistique correspondante afin d'obtenir un modèle en accord satisfaisant avec les mesures et la

littérature. Un second niveau profond a été relevé ainsi qu'un pic pouvant être lié à l'interstitiel de cadmium vers $E_c-0,6$ eV.

Des perturbations dans l'environnement direct du vanadium ayant pour effet d'élargir le spectre V^{3+} ont été mesurées en RPE et corrélées avec la présence de zinc dans la matrice de CdTe. Ces résultats ont un impact important sur les caractérisations.

-
- [1] K. Shcherbin, S. Odoulov, F. Ramaz, B. Farid, B. Briat, H.J. von Bardeleben, P. Delaye, G. Roosen, optical materials 18 (2001), pp. 151-154
 - [2] B.K. Meyer, P. Omling, E. Weigel, G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B 1992, vol. 46, n°23, pp. 15135-15138
 - [3] M. Illgner and H. Overhof, Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, n°4, pp. 2505-2511
 - [4] H.J. von Bardeleben, communication personnelle.
 - [5] P. Emanuelsson, P. Omling, B.K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk, physical review B 47 (1993) 23
 - [6] M.A. Berding, physical review B 60 (1999) 12, pp. 8943-8950
 - [7] J. Shen, D.K. Aidu, L. Regel, W.R. Wilcox, Mat. Sci. Engineering B 16 (1993), pp. 182-185
 - [8] P. Christmann, B.K. Meyer, J. Kreissl, R. Schwarz, K.W. Benz, phys. Rev. B, 53 (1996) 7, pp. 3634-3637
 - [9] Yu. Y. Rud and K.V. Sanin, Sov. Phys. Semicond. 5 (1971) 244
 - [10] V. Babenstov, V. Corregidor, K. benz, M. Fiederle, T. Feltgen, E. Diégez, nucl. instr. meth. in phys. Res. A 458 (2001), pp. 85-89
 - [11] J.T. Schick and C.G. Morgan-Pond, J. Vac. Sci. Technol. A, 8 (1990) 2, pp. 1108
 - [12] P. Rudolph, Prog. Crust. Growth and Charact. Vol. 29 (1994), pp. 275-381
 - [13] Rei Fang and R.F. Brebick, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 4, pp. 443-450
 - [14] J.H. Greenberg, J. Cryst. Growth 161 (1996), pp. 1-11
 - [15] R.F. Brebick and Rei Fang, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 4, pp. 451-460
 - [16] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwartz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann and B.K. Meyer, J. of Appl. Phys. 84 (1998) 12, pp. 6689-6692
 - [17] Muren Chu, Sevag Terterian, David Ting, C.C. Wang, H.K. Gurgenian and Shoghig Mesropian, Appl. Phys. Letters 79 (2001) 17, pp. 2728-2730
 - [18] N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem, Th Gessmann, Cs Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint and H.L. Glass, Phys. Rev. B 62 (2000) 24, pp. 16279-16282
 - [19] C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kaminski, R. Kozlowski, M. Pawlowski, R. Cwirko, Semicond. Sci. Technol. 14 (1999), pp. 747-756
 - [20] L.A. De Montmorillon, Ph. Delaye and G. Roosen, H. Bou Rjeily, F. Ramaz, B. Briat, J.G. Gies, J.P. Zielinger, M. Tapiero, H.J. von Bardeleben, T. Arnoux, J.C. Launay, J. Opt. Soc. Am. B 13 (1996) 10, pp. 2341-2351
 - [21] B. Sapoval, C. Hermann, « Physique des semi-conducteurs », école polytechnique, ellipse.
 - [22] P. Peka, M.U. Lehr, H.-J. Shultz, U.W. Pohl, J. Keissl and K. Irmscher, Phys. Rev. B, 53 (1996), 4
 - [23] C. Longeaud, J.P. Kleider, Phys. Rev. B 48 (1993), pp. 8715-8741
 - [24] Yu. P. Gnatenko, I.A. Farina, R.V. Gamernik, V.S. Blashkiv and A.S. Krochuk, semiconductors 30 (1996) 11, 1027-1030
 - [25] P. Peka, H.R. Selber, H.J. Schulz, R. Schwarz, K.W. Benz, Solid States Commun. 98 (1996) 8, pp. 677-682
 - [26] M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, J. Cryst. Growth 234 (2002), pp. 184-189
 - [27] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing, Journal of Crystal Growth 86 (1988), pp. 61-65
 - [28] A. Zerrai, G. Marrakchi, G. Bremond, J.Y. Moisan, G. Martel, M. Gauneau, B. Lambert, P. Gravey, N. Wolffer, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Triboulet, J.M. Koebel, M. Hadj-Ali, L. Siffert, J. of Cryst. Growth 161 (1996) pp. 264-270
 - [29] G. Martel, J.Y. Moisan, B. Lambert, M. Gauneau, S. Stephan, N. Wolffer, P. Gravey, A. Aoudia, E. Rzepka, Y. Marfaing, R. Triboulet, M.C. Busch, M. Hadj-Ali, J.M. Koebel, L. Siffert, G. Bremond, G. Marrakchi, A. Zerrai, J. Cryst. Growth 161 (1996) pp. 250-258.
 - [30] H.J. von Bardeleben, C. Miesner, J. Monge, B. Briat, J.C. Launay and X. Launay, Semicond Sci. Technol. 11 (1996), pp. 58-62
 - [31] H.J. von Bardeleben, J.C. Launay, V. Mazoyer, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 8, pp. 1140-1142
 - [32] H.J. von Bardeleben, V. Mazoyer, X. Launay, J.C. Launay, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995), pp. 163-166
 - [33] B. Briat, F. Ramaz, A. Hamri, H.J. von Bardeleben, J.C. Launay, V. Mazoyer, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995), pp. 1929-1933

-
- [34] A. Zerrai, G. Marrakchi, G. Brémond, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 9, pp. 4293-4303
- [35] J.C. Launay, T. Arnoux, H.J. von Bardeleben, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997), pp. 47-50
- [36] M. Dammak, D. Verstraeten, S. Alaya, A. Selmi, H. Maaref, J.C. Launay, *optical materials* 15 (2001), pp. 261-267
- [37] D. Olhmann, M. Mazilu, R. Levy and B. Hönerlage, *J. Appl. Phys.* 83 (1997) 3, pp. 1355-1358
- [38] G. Fonthal, L. Tirado-Mejia, J.I. Mrin-Hurtado, H. Ariza-Calderon, J.G. Mendoza-Alvarez, *J. Phys. Chem. Sol.* 61 (2000), pp. 579-583

V ASPECTS TECHNOLOGIQUES.

V - 1 INTRODUCTION.

Le cheminement menant de la cristalllogénèse du CdTe à sa caractérisation ou à son intégration sur un montage optique en vue d'une application passe automatiquement par la mise en forme de ce matériau. Entendons par là aussi bien l'orientation par rayons X que la découpe, le polissage, la pose des contacts ou les traitements thermiques si nécessaire. Dans ce chapitre nous nous proposons de présenter une technique expérimentale nous permettant d'étudier certains de ces traitements post-croissance et d'évaluer leurs conséquences. Plus particulièrement, nous nous concentrerons sur l'introduction de contraintes dans le matériau ainsi que sur sa tenue sous champ électrique.

Le montage optique développé au CSL était initialement destiné à l'étude du claquage électrique par visualisation d'éventuelles inhomogénéités de champ. La méthode polarimétrique permet, en théorie du moins, de sonder le champ électrique interne au cristal aussi bien que l'introduction de contraintes, par leurs effets sur la biréfringence du matériau. En pratique, si ces deux phénomènes peuvent être découplés en travaillant à champ nul, le résultat de l'expérience est dans tous les autres cas la modification de la polarisation lumineuse résultant de la somme des deux effets. Le montage a été agrémenté de petites modifications afin de nous permettre de mesurer des gains photoréfractifs (chapitre III).

V - 2 MONTAGE EXPERIMENTAL.

V - 2.1 Introduction.

Le champ électrique interne ainsi que les contraintes mécaniques peuvent se mesurer par l'intermédiaire de leurs effets sur la matrice d'imperméabilité diélectrique (voir annexe B). La modification de celle-ci est induite indirectement par les effets Pockels et piézo-électriques : elle change les vecteurs et valeurs propres du tenseur. De la biréfringence en résulte. La détection de cette dernière permet de remonter aux grandeurs physiques précitées lorsque les effets sont séparés. Nous allons présenter dans la suite de ce paragraphe le principe de la mesure d'un champ électrique par polarimétrie ainsi que le montage destiné à mettre de

cristal sous tension et de relever ses caractéristiques I-V (courant-tension). A tension nulle, la simple visualisation du cristal sous polariseurs croisés nous donnera une idée qualitative de la présence de contraintes ou non dans nos échantillons.

V - 2.2 Principe de fonctionnement.

L'échantillon monocristallin est placé entre un polariseur et un analyseur. Le faisceau de longueur d'onde $1,06 \mu\text{m}$, émis d'un laser YAG DPSS, passe par un filtre spatial qui l'élargit jusqu'à $1\text{-}2 \text{ cm}^2$ de façon à couvrir toute la face d'entrée du cristal. A la sortie de l'analyseur, le signal est détecté par une caméra CCD dotée d'un zoom et reliée à un PC. Les résultats sont analysés sous Labview. Schématiquement, le montage est représenté sur la Figure V-1.

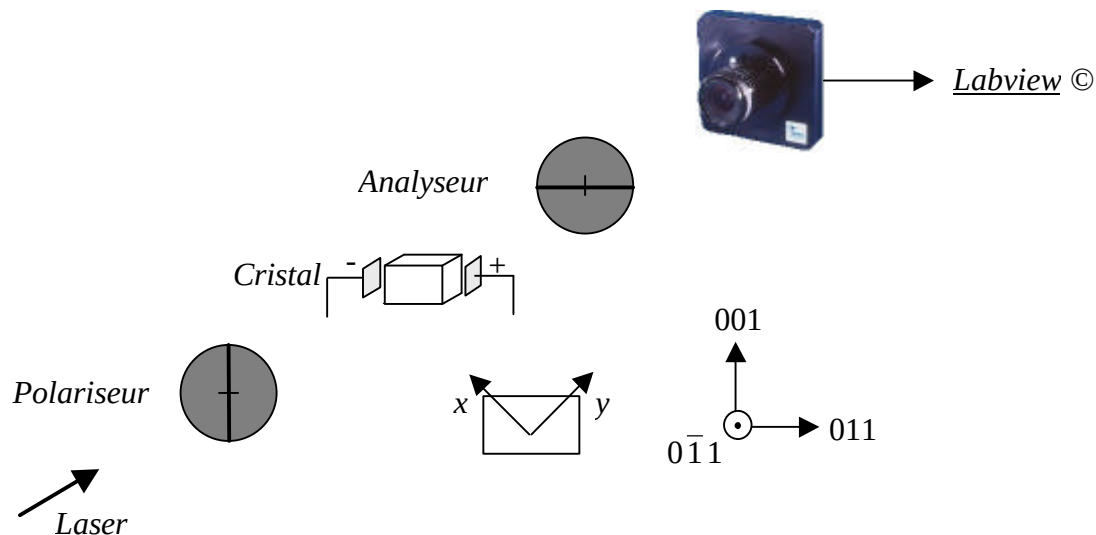


Figure V-1 : schéma de l'expérience de polarimétrie.

La mesure du champ électrique local par cette technique n'est possible qu'avec des échantillons possédant un effet électro-optique. La variation d'indice de réfraction engendrée par le champ sera différente selon la direction de polarisation de la lumière incidente : l'échantillon devient artificiellement biréfringent. En faisant l'hypothèse que le coefficient de Pockels est constant sur tout le matériau, la détection de cette biréfringence nous permet d'inférer le champ électrique local.

Pour des contacts électriques posés sur les faces 011 et une incidence du faisceau laser sur $0\bar{1}1$, les axes principaux de biréfringence sont orientés à 45° par rapport à la

verticale (voir Figure V-1) [1]. L'équation suivante représente l'éclairement après l'analyseur. La base choisie est construite sur les axes principaux de biréfringence.

$$I = \left| \underbrace{\frac{e^{-a_a d}}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}}_1 \underbrace{e^{-a_c d} \begin{pmatrix} e^{i d_T} & 0 \\ 0 & e^{-i d_T} \end{pmatrix}}_2 \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} A_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}}_3 \right|^2 \quad \text{Eq. V-1}$$

Le terme vectoriel le plus à droite (3) correspond à l'éclairement obtenu après le polariseur vertical. A_0 est l'amplitude de l'onde. Le terme le plus à gauche (1) correspond au passage par l'analyseur. Au centre (2), la matrice de Jones du cristal a été agrémentée d'une exponentielle décroissante afin de tenir compte des pertes optiques dues au matériau. δ_T est le déphasage induit sur chaque axe principal. Dans cette configuration, il vaut [1]:

$$d_T = \frac{2p}{l} \Delta n l = \frac{p}{l} n_0^3 r_{41} E l \quad \text{Eq. V-2}$$

où l est la longueur d'interaction optique, E le champ électrique, r_{41} le coefficient électro-optique, n_0 l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde utilisée. Au total, nous obtenons :

$$I = A_0^2 \cdot e^{-(a_c + a_a)d} \sin^2 \left(\frac{p}{l} n_0^3 r_{41} E l \right) \quad \text{Eq. V-3}$$

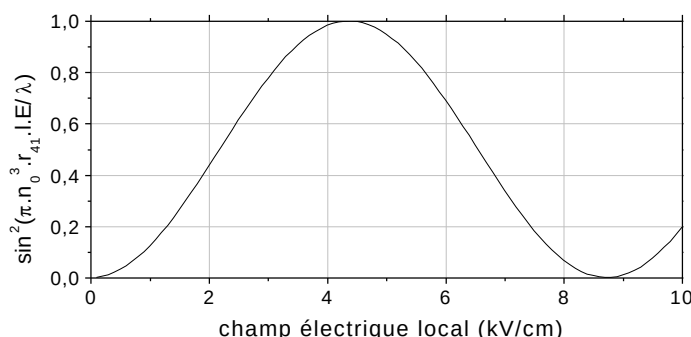
Les facteurs à gauche du sinus sont gênants et peuvent être éliminés suite à une normalisation des mesures. En effet, en plaçant les deux polariseurs directions passantes parallèles devant le cristal, la biréfringence induite par ce dernier est invisible. Seules les atténuations engendrées par les différents composants du montage se retrouvent dans l'éclairement final. Dans cette configuration, nous avons :

$$I_0 = A_0^2 \cdot e^{-(a_c + a_a)d} \quad \text{Eq. V-4}$$

Le résultat de la normalisation de I par I_0 donne accès au champ électrique local en considérant r_{41} constant sur tout le cristal.

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{p}{l} n_0^3 r_{41} E l \right) \quad \text{Eq. V-5}$$

La représentation graphique de cette fonction est donnée ci-dessous dans le cas de CdTe et de $l=1\text{cm}$. Elle permet d'analyser les résultats du paragraphe V - 4.2.



fonction	Champ (kV/cm)
1	4,37
0,9	5,26
0,8	5,65
0,7	5,97
0,6	6,27
0,5	6,55
0,4	6,83
0,3	7,12

Figure V-2 : représentation graphique de l'équation V – 5 ainsi que quelques valeurs.

Notons que le caractère piézo-électrique du CdTe le rend sensible aux tensions mécaniques. Ce matériau contraint deviendra biréfringent sous potentiel électrique nul. La détermination du champ électrique local sera donc entachée d'une erreur. Laasch et al. [2] donnent un moyen d'évaluer la différence de contraintes principales par polarimétrie. La méthode demande plusieurs mesures du type de celle expliquée plus haut car la direction des contraintes principales est à priori inconnue. Dans notre cas, la biréfringence artificielle du matériau sera observée qualitativement afin d'être minimisée.

L'application du champ électrique s'effectue à l'aide d'une alimentation haute tension *Wallis*. Le courant traversant l'échantillon est mesuré par un électromètre *Keithley 610 CR* placé en série avec le cristal, du côté masse. En parallèle, la tension électrique appliquée est relevée à l'aide d'un système composé d'une résistance de $250\text{ M}\Omega$ et d'un multimètre *HP 3466A* en série (Figure V-3), étalonné au préalable. Les caractéristiques courant-tension peuvent donc être obtenues.

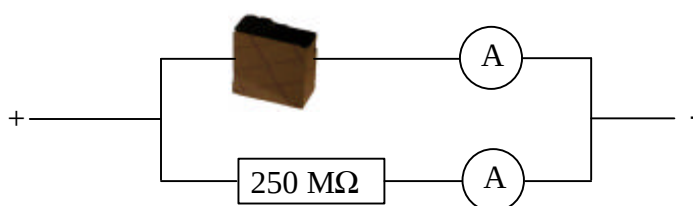


Figure V-3 : mise sous tension du CdTe.

Les conditions utilisées pour aboutir à l'équation V – 5 ne sont pas toujours exactement remplies. En dévier est susceptible d'engendrer des erreurs de mesure. Une modélisation plus complète du système a donc été effectuée afin de les évaluer. Les polariseurs considérés comme imparfaitement bloquants perpendiculairement à leur direction passante donnent lieu à un signal de fond. Une désorientation du cristal autour de son axe optique joue sur l'amplitude du sinus. A titre d'exemple, une désorientation de 10° introduit un facteur de 0,9 devant la fonction trigonométrique. Ces deux effets influencent donc les maxima et minima de l'éclairement.

Enfin, mentionnons que le bruit de noir du CCD est systématiquement enlevé de chaque mesure pour que la fonction trigonométrique passe par 0.

V - 2.3 Validation de l'expérience.

Le montage optique a été validé à l'aide d'une cellule de Pockels. Le système d'application du champ électrique a été testé en utilisant du téflon soigneusement nettoyé en lieu et place du cristal. Une mesure réalisée sous vide dynamique de l'ordre de $4,6 \cdot 10^{-6}$ mbar nous a permis de vérifier la tenue électrique du câblage. Celui-ci n'éprouve aucun problème jusque 10 kV (20 kV/cm sur l'échantillon). Sous atmosphère ambiante, des instabilités apparaissent au delà de 7,5 kV (15 kV/cm sur l'échantillon). Cette valeur est supérieure aux tensions maximales que nous utilisons.

L'effet des contraintes peut s'observer lors de pressions du support sur le cristal. Il est alors uniformément réparti sur tout l'échantillon. Seule une telle homogénéité permet de réaliser des mesures quantitatives [2], la biréfringence totale étant due à l'effet des tensions mécaniques moyennées sur tout le trajet du faisceau. Dans notre cas, nous ne pouvons en général pas compter sur une répartition homogène des contraintes dans l'échantillon. Les mesures seront donc qualitatives.

Le montage donne aussi accès à la détection de structures internes au cristal comme les macles. Laasch et al. [2] avaient montré l'existence de champs de contraintes à longue distance autour des phases secondaires. La figure suivante corrèle une observation effectuée en microscopie infrarouge à celle obtenue par polarimétrie (Figure V-4).

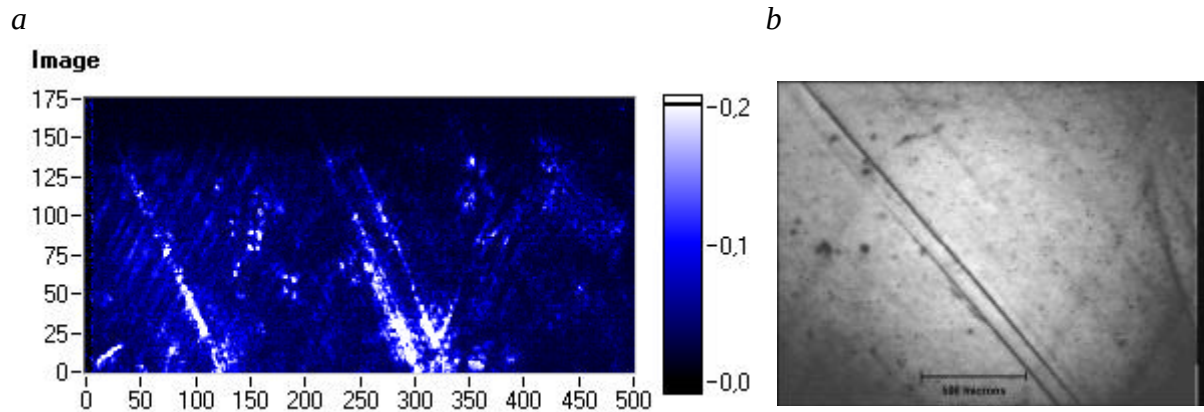


Figure V-4 : *corrélation entre polarimétrie sur un cristal maclé (a) et microscopie infrarouge (b).*

Terminons par remarquer qu'une procédure de polissage du cristal mal adaptée crée des zones diffusantes et peut engendrer une valeur du signal de normalisation trop petite. Comme celle-ci intervient au dénominateur, les imprécisions peuvent être telles que l'on aboutisse à un signal normalisé supérieur à 1, dépourvu de sens. Les bords de l'échantillon devront donc être étudiés avec prudence.

V - 3 ETUDE DES CONTRAINTES.

V - 3.1 Introduction.

Les cristaux de CdTe (structure de la blende de zinc) sont normalement non biréfringents. L'isotropie optique dont ils jouissent peut cependant être affectée par des contraintes mécaniques d'origines diverses. Le processus de croissance ainsi que l'étape de mise en forme en sont des sources potentielles [3]. La biréfringence non-homogène qui en résulte est gênante dans les applications optiques et peut conduire à des erreurs d'interprétation sur les résultats obtenus par des caractérisations. Le but de ce paragraphe est de montrer l'utilité du montage optique développé pour la validation des traitements de mise en forme et la minimisation de la biréfringence artificielle.

V - 3.2 Position du problème et conséquences sur les caractérisations.

L'observation à champ nul d'une structure composée de 4 lobes (Figure V-5) [4] ainsi que d'un certain nombre d'inhomogénéités supplémentaires a rendu les mesures de

champ électrique imprécises voire impossibles. Avant de poursuivre nous avons dû nous affranchir de ce problème.

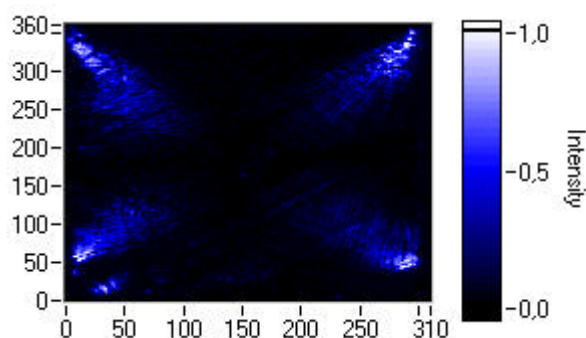


Figure V-5 : *structure typique observée en polarimétrie à champ électrique nul. Les graduations sont en pixels. La face d'entrée de l'échantillon (BR06-B7) est de $6 \times 7 \text{ mm}^2$.*

En RPE, la présence de contraintes conduit à un élargissement des spectres (chapitre IV), voire même à la disparition de certaines de leurs caractéristiques si l'effet est trop intense. Comme nous l'avons signalé au chapitre IV, la RPE est une technique qui nous permet de vérifier, grâce à la forme du signal V^{3+} , l'état plus ou moins contraint de l'échantillon. La sensibilité du V^{3+} en fait une très bonne sonde des tensions mécaniques [5]. Des erreurs d'interprétation peuvent être la conséquence de la présence de contraintes dans le matériau. Par exemple, l'absence du signal V^{3+} peut laisser penser que l'échantillon n'est pas photoréfractif et de type n. Une structure hyper ou superhyperfine indétectable peut altérer les conclusions d'une expérience.

C'est au niveau des applications dont au moins une partie du principe s'appuie sur des considérations concernant la polarisation du/des faisceau(x) en présence que l'introduction de biréfringence est la plus néfaste. Ainsi, la caméra holographique [6] et les modulateurs électro-optiques sont cités pour l'absence de biréfringence inhomogène qu'ils requièrent [2,3].

Dans le cadre plus précis du mécanisme de l'effet photoréfractif, des tests ont été réalisés afin d'évaluer un éventuel impact de la biréfringence sur les mesures de gain. En configuration de couplage (vecteur réseau k parallèle à la direction 001. Voir annexe B) contre-propagante, une force appliquée verticalement sur l'échantillon (direction 011) ne modifie en rien les résultats de gain et de fluence. Toutefois, en configuration de rendement anisotrope (vecteur réseau k parallèle à la direction 011. Voir annexe B) contre-propagante, nous avons observé une diminution du signal sous la même tension mécanique verticale. La

faiblesse finale de celui-ci ne nous a pas permis de mesurer les effets sur le temps de construction de l'hologramme. Ces différences pourraient s'expliquer par la position relative des axes de biréfringences dus aux contraintes et ceux induits par le vecteur réseau dans les deux configurations.

Ces quelques exemples sont non-exhaustifs. D'autres expériences, comme par exemple le mélange à quatre ondes dégénéré, ont besoin d'une biréfringence nulle [7].

V - 3.3 Validation de l'étape de mise en forme.

L'étape de mise en forme étudiée ici comporte la découpe, le polissage et les traitements thermiques. Le but de ce paragraphe est d'évaluer l'effet de chacune de ces sous-étapes sur la biréfringence.

La découpe et le polissage sont deux étapes indispensables, préalables aux mesures de polarimétrie. Nous avons étudié leurs effets séparément grâce au développement d'un montage de clivage contrôlé. En effet, sur les 2 configurations photoréfractives les plus utilisées à l'heure actuelle, 4 faces sur 6 sont orientées selon la famille des plans de glissement du CdTe : 011 (voir annexe B). Dans la direction de ceux-ci, une lame de cutter crée un clivage net et précis du cristal et induit peu de déchets en comparaison avec une découpe classique à la scie à fil, le tout en un temps moindre. En outre, l'état de surface obtenu est suffisant pour des mesures comme la microscopie infrarouge ou la polarimétrie. La Figure V-6 représente l'influence d'une désorientation relative de la lame du cutter par rapport au plan 011, sur la formation de contraintes. Si le cristal est mal orienté, l'impact (A) engendre de la biréfringence, parfois même sans cliver le matériau (Figure V-6a). Dans le cas contraire (impact B), le CdTe ne subit aucune modification optique détectable par notre montage (Figure V-6b).

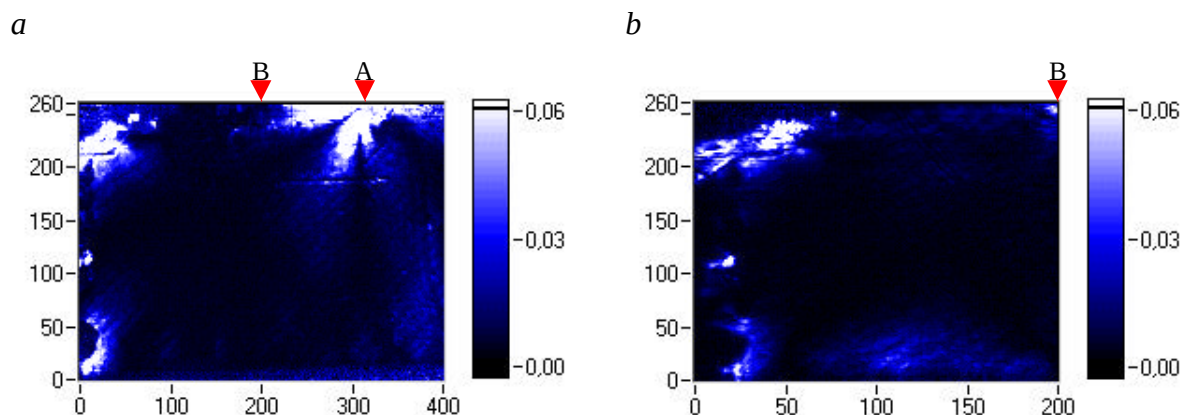


Figure V-6 : *a) tentative ratée de clivage sur un échantillon de BR04 désorienté de $\pm 3^\circ$ (point A), b) ce même échantillon orienté à $\pm 0,5^\circ$ et clivé à gauche du premier impact (point B), dans la partie sans biréfringence.*

Remarquons sur la Figure V-6a, la structure sous forme de 4 lobes partant de l'endroit du clivage et s'étendant de façon plus faible loin dans le cristal.

Un bon clivage au niveau des deux faces optiques (110) nous a permis de mettre en évidence les contraintes engendrées lors de la découpe (Figure V-7) selon nos conditions opératoires. L'apparition de lobes de biréfringence dans les coins est classique sur tous nos échantillons et est due uniquement à la scie à fil.

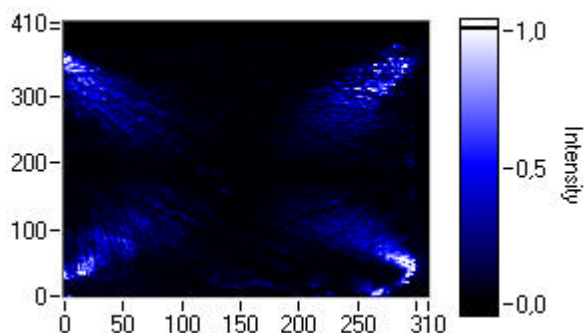


Figure V-7 : *effet de la découpe à la scie à fil sur la biréfringence.*

Pour le polissage, nous utilisons une résine portée à environ 70°C pour fixer le cristal sur le porte échantillon. Si le polissage doux (au feutre, à la pâte diamantée de 1 à $6\ \mu\text{m}$ et selon nos conditions opératoires) n'induit pas de contraintes, nous avons observé que l'application même très brève d'une pointe chaude sur le cristal engendre des zones de biréfringence permanente (Figure V-8).

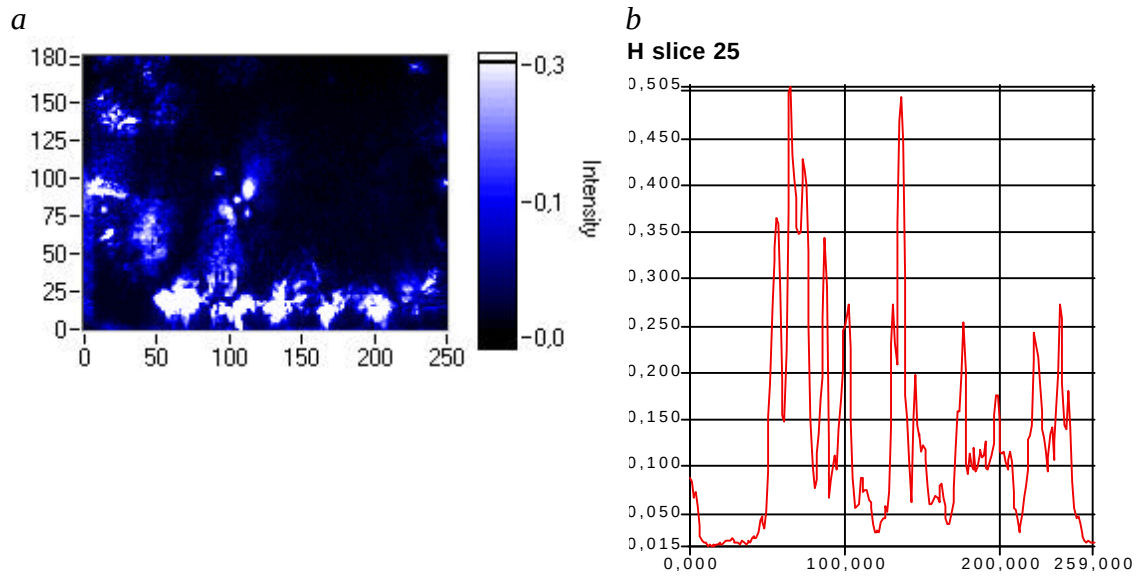


Figure V-8 : *a) biréfringence artificielle due à des points chauds. b) coupe horizontale au 25^{ème} pixel.*

Comme nous venons de le voir, la biréfringence est introduite lors d'étapes pratiquement incontournables. Un moyen de la minimiser a été étudié : le traitement thermique. Ce dernier facilite la mobilité des dislocations. Celles-ci migrent sous l'influence de l'interaction entre leurs champs de contraintes et minimisent leur énergie en se stabilisant dans les zones du cristal où elles diminuent les déformations du réseau cristallin et donc le champ général de contraintes. Il est primordial de considérer que le recuit (température, sous vide ou atmosphère contrôlée) a dû être optimisé afin de préserver les caractéristiques du cristal, tant au niveau de ses propriétés physiques qu'au niveau de sa mise en forme. L'échantillon doit être à une température suffisamment élevée pour relaxer les contraintes mais pas trop pour ne pas réarranger l'équilibre des défauts natifs ou dégrader les surfaces. Après avoir pris en considération le diagramme de phase Cd-Te et réalisé un certain nombre de tests, nous avons opté pour une température de 230 °C, ce qui est inférieur au point de fusion du cadmium et du tellure et également à l'eutectique coté Cd (324 ± 2 °C). Pour des échantillons de l'ordre de $10 \times 5,7 \times 6,3$ mm³, la durée est de 10 heures sous un vide statique. Nous observons de la biréfringence sur les bords (Figure V-9), c'est à dire proche des électrodes dans le cas d'une mesure de champ électrique, mais plus dans le volume du cristal. C'est un point très positif en ce qui concerne l'effet photoréfractif.

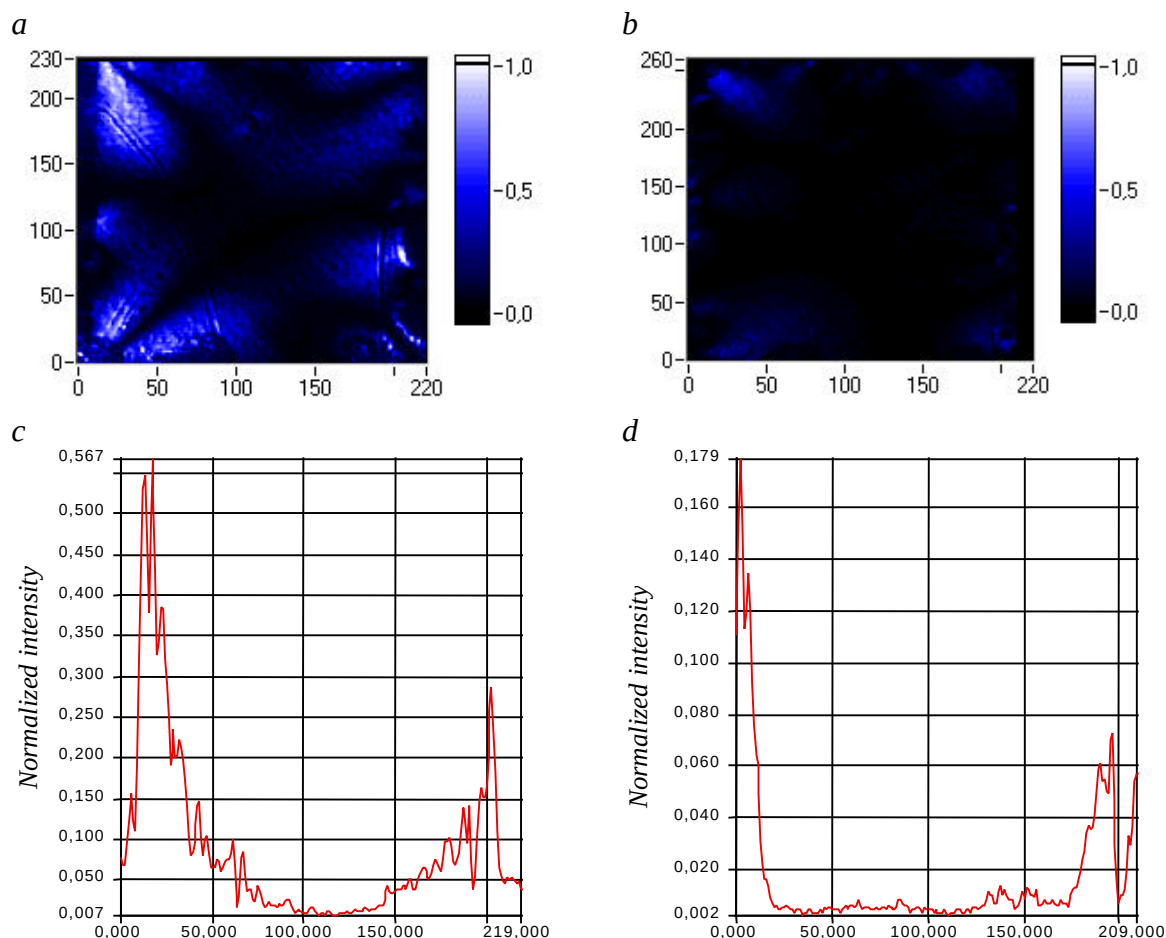


Figure V-9 : polarimétrie sur un échantillon de BR04 avant (a) et après (b) traitement thermique (10h sous 220 °C). Les encarts c) et d) montrent une coupe horizontale au 100^{ème} pixel respectivement avant (c) et après (d) le recuit.

Aux erreurs de mesure près, la conductivité électrique n'est pas modifiée par le traitement thermique.

V - 4 TENUE SOUS CHAMP ELECTRIQUE.

V - 4.1 Introduction.

Ainsi qu'il a été montré en annexe B l'utilisation d'un champ électrique externe diminue le temps de réponse de l'effet photoréfractif et augmente l'amplitude du réseau de charges inscrit. Appliquer des champs de l'ordre de quelque kV/cm au CdTe peut étendre le domaine d'utilisation de ce matériau. Malheureusement, des phénomènes de claquage électrique sont observés dans des expériences de mélange à deux ondes sous des champs de l'ordre de 10 kV/cm [8]. Le cristal résistif devient conducteur et par microscopie infrarouge

nous voyons clairement une structure arborescente conductrice entre les deux électrodes (Figure V-10).

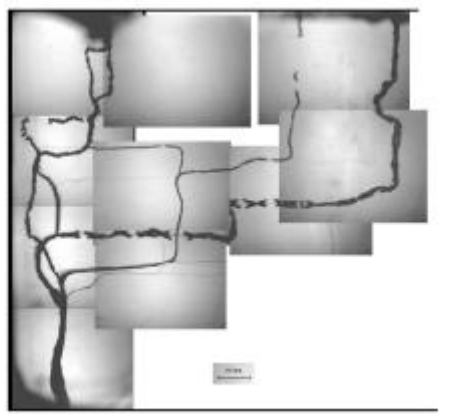


Figure V-10 : *structure arborescente entre les deux électrodes du CdTe (en haut et en bas).*

Pour les semi-conducteurs intrinsèques, la rupture diélectrique théorique se situe entre 200 kV/cm (GaAs) et quelque MV/cm (SiC) [9]. Le claquage est alors de type Zener. Pour des échantillons dopés, les porteurs de charge libres peuvent gagner assez d'énergie sous l'effet du champ électrique pour ioniser des impuretés par impact, arrachant un électron qui peut recommencer le processus. Il s'en suit une conductivité non linéaire. Au delà d'un champ critique, le phénomène est auto-entretenu et il y a claquage [10,11,12,13].

Dans les paragraphes suivants, nous nous proposons d'étudier la tenue sous champ électrique du CdTe, entre autre par la méthode polarimétrique discutée ci dessus, et d'en trouver les causes. Sont-elles intrinsèques au matériau ou provoquées par sa mise en forme (découpe, contacts...)?

V - 4.2 Etude expérimentale.

Les contacts ont été réalisés à la laque d'argent pour reproduire les conditions utilisées lors des claquages précédents. Des mesures courant-tension ont été effectuées ainsi que des sondages du champ électrique local par polarimétrie. La première constatation est un manque de reproductibilité évident des contacts (Figure V-11). Sur un même échantillon, le claquage apparaît pour des champs électriques appliqués situés entre 5 et 12 kV/cm selon les contacts ce qui laisse sous-entendre qu'il est lié à la barrière de potentiel à l'interface métal-semi-conducteur. Un changement de l'état de surface du CdTe sous les contacts (polissage)

semble avoir une forte influence sur le comportement I-V du matériau. Sur certaines courbes, le domaine linéaire s'étend jusqu'à 5 kV/cm.

Deux types de claquage sont observés. Les plus soudains exhibent un comportement I-V exponentiel dès 2 kV et sont accompagnés de brusques oscillations du courant dans l'échantillon avant rupture électrique (Figure V-11, contacts 1 et 5). Les plus progressifs se caractérisent, à tension fixe, par une dérive continue en courant de plus en plus rapide dès 7-8 kV (Figure V-11, contacts 2). L'alimentation s'arrêtant dès l'apparition d'une demande trop importante de puissance, les claquages sont non-destructifs. Immédiatement après, le matériau possède un champ de rupture plus faible mais récupère ses caractéristiques au bout de 24h à champ nul (Figure V-11, contacts 1).

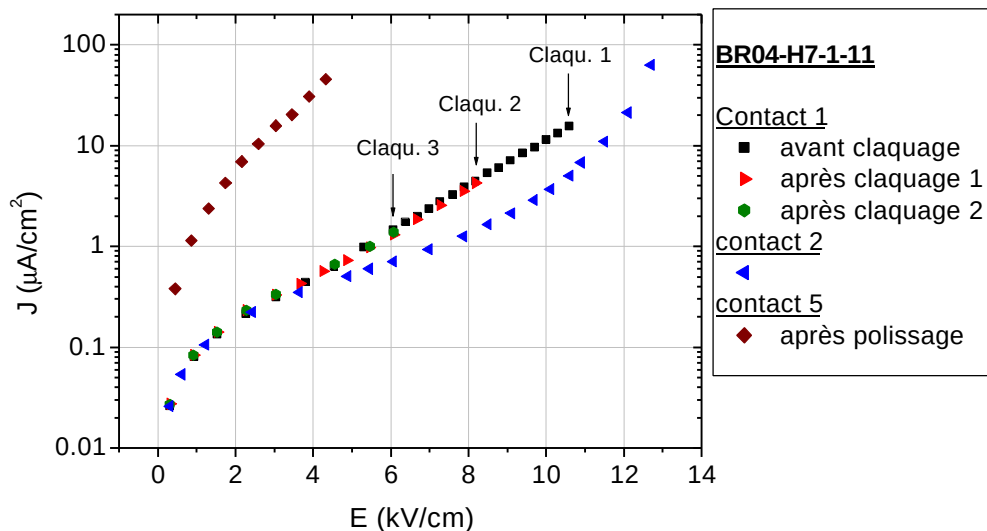


Figure V-11 : problème de reproductibilité des contacts à la laque d'argent (contacts 1-2-5). Les deux types de claquage : progressifs (contact 2) et soudains (contact 1). Illustration de l'effet non destructif (contact 1).

Notons qu'après les résultats représentés sur la Figure V-11 (contact 2), la surface de l'échantillon sous les contacts était devenue conductrice et exhibait des reflets argentés. Nous supposons une électromigration de l'argent dans le matériau.

L'effet d'une illumination se traduit par une augmentation de la conductivité et par une dérive en courant plus tardive relevée sur les courbes I-V. La polarimétrie met en évidence cette différence de comportement. A champ appliqué identique, au delà de 4 kV/cm, ces courbes montrent un champ électrique local plus faible dans le cas de l'éclairement le plus

intense (Figure V-12). La Figure V-2 permet de comparer les courbes expérimentales et théoriques. A 6 kV/cm appliqué, on relève, localement, de l'ordre de 6 kV/cm dans le cristal sous éclairage faible ($0,3 \text{ mW.cm}^{-2}$) et seulement de l'ordre de 4,5 kV/cm sous éclairage fort (30 mW.cm^{-2}). Cet effet est interprété comme étant dû à une redistribution des porteurs de charge qui minimisent le champ électrique local.

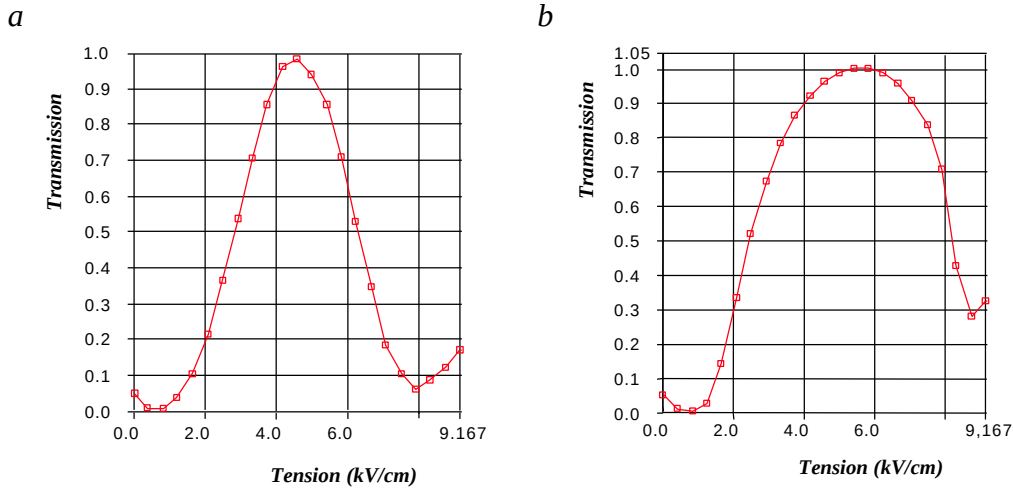


Figure V-12 : comparaison des mesures de polarimétries sous éclairagements différents. a) éclairage faible ($0,3 \text{ mW.cm}^{-2}$), b) éclairage fort (30 mW.cm^{-2}). Ces mesures sont prises au milieu de l'échantillon. Les 5% initiaux sont dus à la biréfringence artificielle.

Mis à part la biréfringence résiduelle observée à champ nul, les mesures diffèrent de la fonction attendue (un sinus carré : équation V – 5) près des tensions de claquage : elles ne passent pas par zéro comme l'équation théorique le prévoit. Ce résultat est obtenu de façon reproductible, sur certaines parties de l'échantillon, et n'est pas dû à une dépolarisation des polariseurs à cause d'éventuelles lignes de champs présentes en dehors du cristal.

Afin de résoudre les problèmes cités plus hauts concernant la laque d'argent, des couches d'or (100 nm) ont été pulvérisées sur un échantillon adjacent. La reproductibilité est nettement améliorée ainsi que la résistance mécanique. Les courbes courant-tension sont d'un type identique à celles présentées en Figure V-11 (contacts 2, claquage lent) et sont linéaires jusqu'à 5 kV. Les champs de claquage sont légèrement inférieurs à 10 kV/cm.

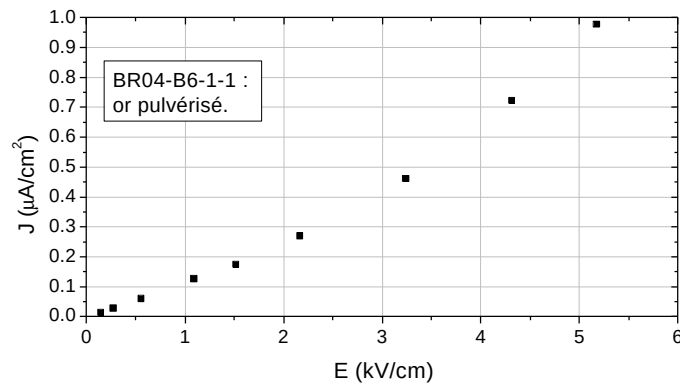


Figure V-13 : courbe I-V de l'échantillon BR04-B6-1-1 avec des électrodes réalisées à l'or pulvérisé.

V - 4.3 Discussion.

La variation des tensions électriques critiques appliquées avec le comportement courant-tension sur un même échantillon (Figure V-11) ainsi que l'observation d'une structure d'ancrage au niveau des électrodes (Figure V-10) montrent que le claquage est lié à l'interface métal-semi-conducteur. En outre, la diminution du champ électrique local consécutive à une augmentation de l'éclairement pourrait appuyer ces conclusions. Cette dernière mettrait en évidence la présence de barrières de potentiel au niveau des contacts qui bloquent les photoporteurs et fixent leur redistribution.

Outre le manque de reproductibilité, la laque d'argent souffre d'une mauvaise résistance mécanique et peut migrer dans l'échantillon. Si il résout ces problèmes, le passage à l'or pulvérisé demande une installation plus coûteuse et ne donne pas lieu à une caractéristique courant-tension plus linéaire comme nous pouvions nous y attendre. En effet, bien que le travail d'extraction de ce dernier matériau (4,8 eV) soit plus petit que celui d'un CdTe compensé (5,1 eV) [14], il a déjà été relevé [14,15] que ce sont les défauts surfaciques qui déterminent en grande partie la hauteur de la barrière de potentiel dans CdTe.

Les mesures de polarimétrie montrent un comportement inattendu à des champs électriques proches du claquage. A moins qu'une autre source de biréfringence apparaisse à haute tension et rende la formule $V - 5$ inapplicable, il implique une conductivité différentielle négative ($\partial J / \partial E < 0$) locale. Celle-ci est typique des claquages par ionisation d'impuretés [12,16]. Ce phénomène a déjà été observé dans le CdTe lors d'une étude sur l'effet Gunn [17]. Ce dernier avait observé en 1963 que des oscillations de courant se

produisaient dans un barreau de GaAs lorsqu'on le soumettait à des impulsions de tension. Dans CdTe, il a été observé au delà de 13 kV/cm [18,19]. La présence d'une impureté (dans ce cas, l'indium) inhibe l'effet et peut engendrer un claquage par ionisation par impact dès 10 kV/cm [17]. Ce phénomène est tout à fait cohérent avec la variation exponentielle du courant en fonction de la tension appliquée observée dans nos échantillons (Figure V-11, contacts 1 et 2).

Cette conclusion pourrait être confirmée par la détection d'un rayonnement infrarouge vers 0,9 μm dû à la recombinaison des paires électrons-trous [17,20]. Dans ce cas, le CdTe comporterait des défauts ionisables pouvant servir de source d'électrons au mécanisme d'avalanche. La teneur moyenne en impuretés, le dopage au vanadium ou éventuellement certains défauts structuraux pourraient donc être responsables de la mauvaise tenue électrique du CdTe vers 10 kV/cm.

V - 5 CONCLUSIONS.

Le développement d'une expérience de polarimétrie a permis de soulever la problématique de l'introduction de contraintes lors de l'étape de mise en forme du matériau. Les origines ont été cernées et les conséquences sur les caractérisations et applications ont été mises en évidence. Un montage de clivage contrôlé a été réalisé afin de permettre une découpe propre et douce. Un traitement thermique a été optimisé dans le but de réduire la biréfringence résiduelle sans altérer les propriétés électriques du matériau.

Le comportement courant-tension de CdTe codopé vanadium-zinc est influencé par un certain nombre de paramètres. La qualité des contacts, aussi bien au niveau du traitement des surfaces que du matériau utilisé, joue un rôle déterminant. Sur ce point, la laque d'argent souffre d'un manque de reproductibilité. Des contacts à l'or pulvérisé ont pallié ce problème et ont l'avantage de posséder un meilleur comportement mécanique. Ils permettent d'obtenir des courbes I-V linéaires jusqu'à 5 kV/cm. L'éclairement incident ainsi que l'histoire électrique du matériau sont deux autres facteurs influents. Les mesures par polarimétrie ont montré un comportement inattendu aux tensions proches du claquage. Il est interprété comme étant associé à une ionisation par impact des impuretés menant à un claquage du type avalanche. Si cette hypothèse se vérifie par l'observation d'une électroluminescence, CdTe contiendrait des défauts ionisables desquels il faudrait s'affranchir afin d'améliorer sa tenue sous champ électrique.

-
- [1] « Etude et développement d'une méthodologie expérimentale globale pour la caractérisation optique des cristaux photoréfractifs de type sillénite », thèse présentée par P. Lemaire à l'université de Liège, année académique 1993-1994
 - [2] M. Laasch, G. Kloess, Th. Kunz, R. Schwarz, K. Graszka, C. Eiche, K.W. Benz, J. Cryst. Growth 161 (1996), pp. 34-39
 - [3] A. Milani, S.M. Pietralunga, A. Sangiovanni, A. Zappettini, M. Martinelli, Mat. Science Engineer. A 288 (2000) 205-208
 - [4] G.L. Herit and H.E. Reedy, J. Appl. Phys. 65 (1989) 1, pp. 393-395
 - [5] H.J. von Bardeleben, J.C. Launay, V. Mazoyer, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 8, pp. 1140-1142
 - [6] M.P. Georges and Ph. C. Lemaire, Applied optics 34 (1995) 32, pp. 7497-7506
 - [7] M. Sudzius, R. Aleksiejunas, K. Jarasiunas, D. Verstraeten and J.C. Launay, semicond. Sc. and Technol., à paraître.
 - [8] T. Arnoux, thèse présentée à l'université de Bordeaux 1, 1999, n° d'ordre 2050
 - [9] Fred J. Zutavern, Guillermo M Loubriel, M. W. O'Malley, L.P. Shanwald, W.D. Helgeson, D.L. McLaughlin and B.B. McKenzie, IEEE transactions on Electron devices, 37 (1990), n° 12, 2472
 - [10] J. Hirschinger, F.-J. Niedernostheide, W. Prettl, V. Novak, physical review B 61 (2000) 3
 - [11] R.N. Zitter and Xuesong Zhang, physical review B 46 (1992) 7
 - [12] M. Gaa, R. Kunz, E. Scholl, physical review B 53 (1996) 23
 - [13] L.A. Dissado and P.J.J. Sweeney, Physical review B 48 (1993) 22
 - [14] A. Burger, H. Chen, K. Chattopadhyay, D. Shi, S.H. Morgan, W.E. Collins, R.B. James, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. A 428 (1999) pp. 8-13
 - [15] I. Hähnert and M. Wienecke, Mat. Science and Engineering, B16 (1993) pp. 168-171
 - [16] E. Shöll, « non equilibrium Phase Transitions in Semiconductors », Springer, Berlin (1987)
 - [17] G.S. Picus, D.F. Dubois and L.B. Van Atta, Appl. Phys. Lett. 12 (1986) 3, pp. 81-83
 - [18] A.G. Foyt and A.L. McWhorter, IEEE Trans. Electron. Devices 13 (1966) 1, pp. 79-87
 - [19] G.W. Ludwig, IEEE Trans. Electron. Devices, 14 (1967) 9, pp. 547-551
 - [20] E. Zanon, G. Meneghesso, R. Menozzi, J. of Cryst. Growth 210 (2000) pp. 331-340

VI ZnTe PHOTOREFRACTIF.

VI - 1 INTRODUCTION.

ZnTe, semi-conducteur de la famille II-VI, cristallise dans la structure de la blende de zinc à pression atmosphérique. Ce matériau possède une susceptibilité non-linéaire du premier ordre (effet Pockels) et est donc potentiellement photoréfractif.

Comme nous l'avons montré au chapitre II, notre intérêt de développer ZnTe photoréfractif est lié à ses qualités similaires au CdTe du point de vue figure de mérite et temps de réponse. La largeur de sa bande interdite de l'ordre de 2,26 eV à 300 K [1] lui confère la possibilité d'être utilisé entre 800 et 900 nm, domaine mieux adapté aux caméras CCD usuelles ainsi qu'aux diodes lasers.

Le ZnTe est donc un matériau prometteur pour l'optique holographique en temps réel. Les caractéristiques à lui fournir sont identiques à celles discutées au paragraphe II – 3 dans le cadre de CdTe. Dans ce chapitre, après avoir étudié les problèmes inhérents au matériau (VI - 2), nous nous proposons de déterminer la méthode de croissance la mieux adaptée pour répondre aux critères de reproductibilité, de rapidité et de coût tout en permettant d'atteindre les caractéristiques physiques définies en II – 3. Pour cela, une étude expérimentale comparative sera réalisée (VI - 3.1). En parallèle, la sélection d'un ou de plusieurs dopants capables de rendre le ZnTe photoréfractif s'impose. La caractérisation des matériaux obtenus sera effectuée aux paragraphes VI - 3.2 et VI - 3.3.

VI - 2 POSITION DU PROBLEME.

Sommairement, l'étude bibliographique concernant le tellure de zinc a mis en évidence des problèmes au niveau du dopage et de la croissance. Ces deux sujets seront développés aux paragraphes VI - 2.2 et VI - 2.3. Au préalable, nous passerons brièvement en revue les propriétés physico-chimiques du ZnTe afin de soulever d'éventuelles faiblesses à prendre en compte dans la suite.

VI - 2.1 Propriétés physico-chimiques.

Tout comme CdTe, la structure du ZnTe lui est imposée par la différence d'électronégativité (0,45) entre ses composants, le nombre quantique principal moyen (4,5) ou l'ionicté au sens de Philips (0,61). Ces trois valeurs le placent dans un agencement de coordinence 4, la sphalérite, plus précisément dans le groupe d'espace $f-43m$. La liaison Zn-Te est plus courte que celle de CdTe et vaut 6,103 Å dans les conditions standards de pression et de température [2]. ZnTe possède une densité en phase solide de 5,64 g/cm³ [3] pratiquement équivalente à celle de CdTe et un point de fusion de 1295 °C [4,5,6]. La projection température-composition de son diagramme de phase, bien modélisée par C. Sharma et al. en 1988 du côté tellure [7], est représentée ci-dessous (Figure VI-1).

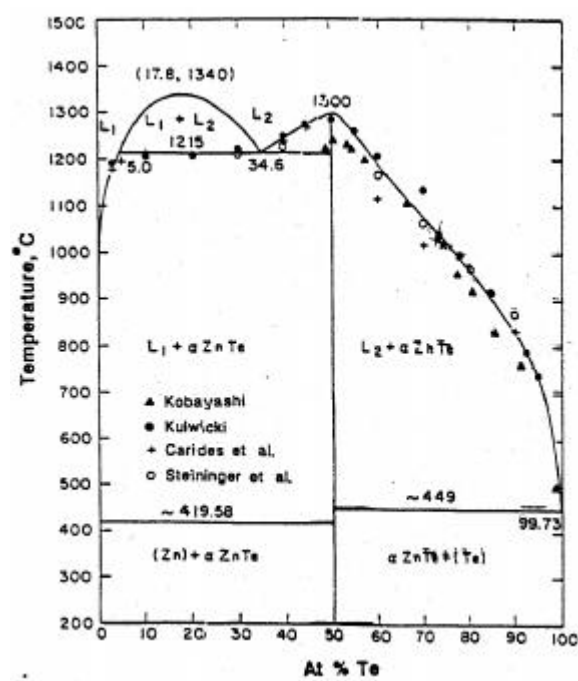


Figure VI-1 : projection température-composition du diagramme de phase de ZnTe.

Le solidus possède quant à lui une forte extension du côté tellure qui sous-entend une propension notable à créer des lacunes de zinc. Si les calculs de Jordan et al. [8], dont les résultats sont représentés sur la Figure VI-2, se basaient sur des mesures électriques considérant d'emblée la lacune de zinc comme défaut principal, l'étude expérimentale de Guskov et al. [9] par une méthode ayant fait ses preuves sur CdTe (« vapor pressure scanning method ») aboutit aux mêmes conclusions : le domaine d'existence de ZnTe se trouve entièrement du côté tellure.

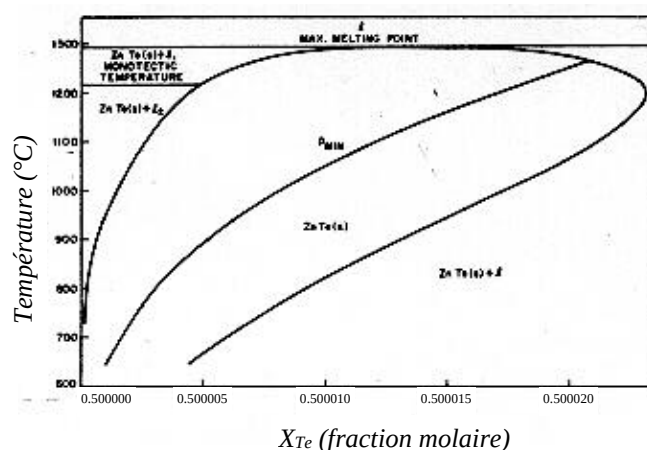


Figure VI-2 : *solidus du diagramme de phase de ZnTe.*

L'ionicté moins importante de ZnTe par rapport à CdTe lui confère des propriétés mécaniques plus favorables. Au vu de sa dureté plus élevée [10,11], les dislocations se propageront moins aisément. De surcroît, on peut s'attendre à une énergie de faute d'empilement (voir chapitre II) supérieure à celle de CdTe et donc à une tendance au maillage plus faible.

Les mesures expérimentales de l'indice de réfraction [12] sont représentées pour les longueurs d'onde intéressantes dans le Tableau VI-1. A 4 K, sa bande interdite vaut 2,3941 eV [3].

λ (nm)	n
800	3,39
1000	2,91
1500	2,44

Tableau VI-1 : *indice de réfraction de ZnTe à certaines longueurs d'onde clefs.*

VI - 2.2 Etude bibliographique de la croissance.

Le principal problème de croissance du ZnTe résulte de son point de fusion élevé (1295 °C), proche de la température de ramollissement de la silice. A cette température, cette dernière devient plus ou moins poreuse. De surcroît, le coating de carbone utilisé pour limiter le mouillage du liquide sur la paroi interne est fortement attaqué [4].

Pour ces raisons, la technique utilisée doit nous permettre d'effectuer la croissance à une température inférieure au point de fusion du matériau ou dans d'autres ampoules. Dans le

premier cas, nous avons le choix des croissances en phase vapeur, réputées lentes, ou de celles réalisées à partir de mélanges non-stœchiométriques.

Sato et al. [13] ont réalisé une croissance à partir d'un mélange stœchiométrique de Zn et de Te dans un creuset de graphite dans lequel était placé un tube en p-BN (pyrolytic Boron Nitride). Du B_2O_3 avait été utilisé comme encapsulant pour éviter la sublimation du matériau source. La pureté du matériau obtenu par cette méthode s'est révélée satisfaisante (impuretés sous le ppm) sans toutefois atteindre celle obtenue dans les mêmes ampoules (p-BN) lors d'une croissance hors stœchiométrie. Si elle a l'avantage d'être relativement rapide (de l'ordre du mm/h), sa préparation est plus complexe.

Les croissances en phase liquide sous excès de tellure apparaissent plus fréquemment dans la littérature. Elles sont de deux types : Travelling Heater Method (THM) [4,14,15] ou Bridgman Modifié (BM), terme générique définissant dans notre cas la méthode Bridgman-Stockbarger hors stœchiométrie [13,16,17,18,19]. La THM consiste à faire migrer une zone liquide riche en tellure dans un cylindre de ZnTe solide (voir Figure VI-3). Les interfaces D et C sont respectivement les interfaces de dissolution et de cristallisation.

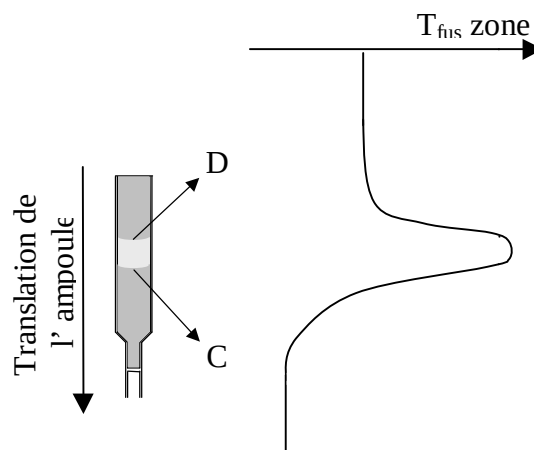


Figure VI-3 : schéma de la méthode THM.

En régime stationnaire, le rapport Te/Zn de la zone liquide est constant tout au long du lingot, contrairement à la méthode BM où il augmente lors de la croissance. Les vitesses de tirage de l'ampoule sont de l'ordre de 3 à 6 mm/jour [13,14,15]. Néanmoins, l'excès de tellure a l'avantage de drainer en partie les impuretés vers la fin de la croissance.

Quant aux méthodes de croissance en phase vapeur, elles sont lentes (quelques millimètres par jour) et donnent souvent des grains de petite taille. Néanmoins elles permettent de travailler en stœchiométrie à basse température [14]. Taguchi et al. ont proposé en 1978 [14] une méthode analogue à la THM dans laquelle la zone liquide était remplacée par un transport en phase vapeur. Cette configuration a été reprise par Ziari et al. en 1992 [20] pour réaliser le premier cristal de ZnTe photoréfractif publié à notre connaissance. Dopé uniquement avec du vanadium, sa résistivité était de l'ordre de $2.10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ tandis que son coefficient d'absorption à 800 nm approchait les 2 cm^{-1} . Le gain, mesuré sur un échantillon non maclé de $2 \times 2 \times 4,5 \text{ mm}^3$ à l'aide d'un éclairage de 150 mW/cm^2 et d'une distance interfrange de $2 \mu\text{m}$, avait atteint la valeur de $0,45 \text{ cm}^{-1}$. La fluence se situait sous les $100 \mu\text{J/cm}^2$. Depuis, une seule autre publication sur le ZnTe photoréfractif a vu le jour [21] par une méthode de transport en phase vapeur verticale. Les grains obtenus possédaient une taille proche du cm^3 . Le codopage vanadium-manganèse avait permis d'accéder à des gains de $0,45 \text{ cm}^{-1}$ à une longueur d'onde de 750 nm et une distance interfrange de $2 \mu\text{m}$. Notons que ces deux dernières croissances ont été réalisées de façon stœchiométrique et que le dopage vanadium a suffi à compenser le matériau, le manganèse étant réputé accepteur.

Dans le but de rendre ZnTe photoréfractif d'une façon reproductible, nous avons envisagé un certain nombre de dopages et de codopages ainsi que trois techniques de cristallogenèse : la phase vapeur (horizontale et verticale), Bridgman modifié (BM) et la THM.

VI - 2.3 Etude bibliographique du dopage.

De nombreux auteurs constatent une mauvaise efficacité des dopants dans les semi-conducteurs II-VI, tout particulièrement en ce qui concerne les donneurs dans ZnTe [22,23,24,25,26,27]. Ce matériau est naturellement de type p et il est très difficile de lui donner le caractère n.

Plusieurs mécanismes sont invoqués afin d'expliquer ce phénomène : mauvaise solubilité du dopant dans la matrice ou neutralisation de l'impureté compensatrice par augmentation de la concentration de défauts natifs, formation de complexes ou encore création de centres DX. En ce qui concerne ce dernier, fréquemment traité dans la littérature [22,28,29], il s'agit d'un défaut possédant une configuration géométrique métastable qui, au delà d'une certaine concentration, subit un déplacement atomique ayant pour effet de briser

ses liaisons et de modifier sa position énergétique ou son type (donneur ou accepteur). Par exemple, S.G. Lee et al. [22] montrent que la bifurcation entre les deux structures fait passer le chlore en substitution du tellure dans ZnTe d'une configuration tétraédrique où il est donneur superficiel à une configuration triclinique où il est accepteur profond, par l'intermédiaire d'une relaxation du réseau donnant lieu à 3 liaisons pendantes. La formation de complexes, spécialement avec la lacune cationique doublement ionisée, n'est cependant pas une hypothèse à écarter pour comprendre la neutralisation des donneurs dans ZnTe [27].

Les causes fondamentales de la propension d'un semi-conducteur à neutraliser toute tentative de dopage de type n semblent être intrinsèques au matériau. Cette tendance est d'autant plus marquée que la largeur de la bande interdite augmente. Néanmoins, cette explication n'est pas suffisante. La position relative au niveau du vide du minimum et du maximum des bandes de conduction et de valence respectivement joue un rôle important sur la limite de dopage [24,25,27] : plus le bas de la bande de conduction est proche de celui du vide plus il est difficile de doper n.

Le type des impuretés dans ZnTe se présente de la même façon que dans CdTe (voir chapitre II) : les colonnes Ib et Vb sont des accepteurs peu profonds tandis que les colonnes IIIb et VIIb sont des donneurs superficiels. L'aluminium [16,19,30] et l'indium [19,31] semblent être capables, sous certaines conditions de croissance du moins, de rendre le ZnTe résistif. Néanmoins, à chaque fois, la formation d'un complexe avec la lacune de zinc a été observée. Les états profonds, spécialement ceux des ions de transition, possèdent quant à eux la propriété de garder une position énergétique constante par rapport à l'énergie du vide, quel que soit le matériau. Comme les maxima des bandes de valences de CdTe et de ZnTe sont placés au même niveau, les positions des ions de transition dans ZnTe peuvent s'inférer de celles mesurées dans CdTe [27,32,33]. Ainsi, les éléments Fe [34] et Co [35] sont accepteurs, tandis que Ti, V [32] et Sc [36] sont donneurs, ces deux derniers étant placés respectivement vers $E_c - 1,5/1,6$ eV et, selon le site d'insertion, vers $E_v + 1,5$ eV (en substitution du zinc) et vers $E_c - 0,065$ eV en interstitiel.

Notre choix de dopant s'est porté sur le vanadium seul ou en codopage avec l'aluminium ou le scandium pour les raisons suivantes : dans la littérature, nous avons vu que le vanadium pouvait rendre ZnTe photoréfractif, que l'aluminium semblait être l'élément le plus efficace pour rendre le ZnTe légèrement de type n et que le scandium introduisait aussi bien un état profond qu'un état superficiel.

VI - 3 ETUDE EXPERIMENTALE DU ZnTe.

VI - 3.1 Comparaison des croissances.

Dans le cadre de cette étude, nous optimiserons essentiellement la méthode THM et nous évaluerons expérimentalement le potentiel de trois autres types de croissance : Bridgman modifié [13], transport en phase vapeur vertical [14,20] et horizontal. Cette dernière méthode a aussi été utilisée pour tester les dopages V et V-Sc définis plus haut.

Le résultat des mesures de conductivité en fonction de la température effectuées entre 20 et 200 °C sous atmosphère d'argon sur des cristaux issus de la croissance par THM ont tout de suite confirmé la littérature. Dopé avec du vanadium seul, la résistivité du tellure de zinc excède rarement $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ tandis que son type est p. Les problèmes initiaux concernant la taille des grains (quelques mm^3) et la forte présence d'inclusions macroscopiques ont été résolus par l'utilisation d'un gradient thermique à l'interface de croissance plus adapté et d'une optimisation de la composition de la zone liquide en fonction du profil thermique (Figure VI-4).

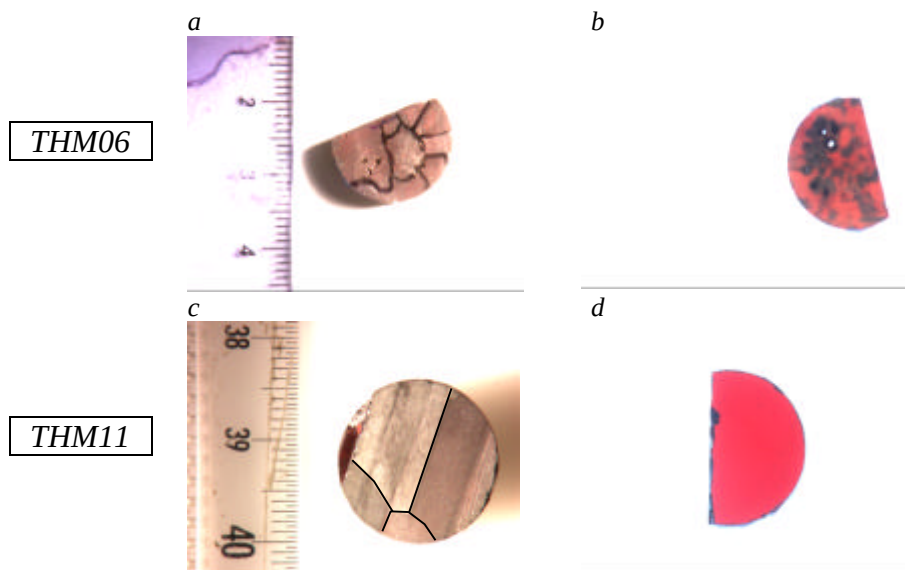


Figure VI-4 : évolution de la taille des grains et de la qualité cristalline de ZnTe au cours de l'optimisation des croissances THM. (a,c) photographies représentatives de la taille des grains, (b,d) photographies en transmission.

Un cristal d'une taille proche du centimètre cube a pu être extrait du lingot THM11. Des inclusions de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ restent cependant visibles (Figure VI-5). Une méthode pour s'en affranchir après croissance sera étudiée au paragraphe VI - 3.4.

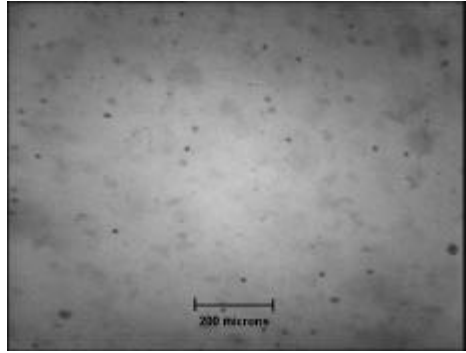


Figure VI-5 : *microscopie à transmission de l'échantillon THM11. L'échelle est de 200 μm .*

Face à la faible résistivité de ZnTe dopé vanadium, nous avons envisagé les codopages définis au paragraphe VI - 2.3. Au préalable, les croissances en phase vapeur horizontales avaient permis de déterminer la quantité minimale de scandium à introduire dans le matériau (voir Tableau VI-2). Quel que soit le codopage, les résistivités s'échelonnent entre $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ et $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$. L'aluminium semble légèrement plus efficace pour élever la position du niveau de Fermi, probablement parce son coefficient de ségrégation proche de l'unité lui permet d'être facilement introduit dans le solide.

Une seule croissance par Bridgman modifié a été effectuée avec un pourcentage initial de tellure proche de 70 % et une concentration moyenne de scandium de $3 \cdot 10^{19} \text{ atm}\cdot\text{cm}^{-3}$. Des monocristaux orientés et non maclés de quelques dizaines de millimètres cubes ($2 \times 3 \times 4$ pour le plus gros) ont pu être découpés dans un lingot de 15 mm de diamètre. Les 2 premiers millimètres du lingot, pauvres en scandium (voir Tableau VI-2), possèdent une résistivité de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ tandis que tout le reste se situe entre 10^9 et $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ avec une concentration maximum de $5 \cdot 10^{17}$ atomes de scandium par cm^3 . Pour nos conditions de croissances, le coefficient de ségrégation effectif de cet élément semble être supérieur à celui du vanadium sans toutefois excéder l'unité. La densité d'inclusions est identique à celle relevée sur les échantillons provenant de la méthode THM.

Comme prévu, les monocristaux obtenus par les techniques en phase vapeur étaient de petites tailles. Suivant les paramètres de croissance utilisés, le vanadium a pu rendre le ZnTe semi-isolant (voir Tableau VI-2). Quant au scandium, sa présence en concentration de l'ordre de 10^{18} atomes par cm^3 en supplément du vanadium induit une compensation systématique du matériau.

Pour toutes les croissances, des résistivités de l'ordre de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ sont associées à des énergies d'activation E_A plus proches de la position attendue du vanadium que de la demi largeur de la bande interdite. Celles-ci résultent des mesures de conductivité en fonction de l'inverse de la température.

<i>Croissance</i>	<i>dopage</i>	<i>R (300K)</i> W.cm	<i>[V]</i> 10^{17} cm^{-3}	<i>[Sc]</i> 10^{17} cm^{-3}	<i>[Al]</i> 10^{17} cm^{-3}	<i>E_A</i> eV
<i>THM</i>						
THM05	V	10 ² -10 ³	15			
THM09-Bas	V	10-10 ²	9			
THM09-Haut			9,7			
THM11-Bas	V : Al	10 ⁹	1,8		360	0,7-0,9
THM11-Haut		10 ¹⁰	5,8		100	0,7-0,9
THM12-Bas	V : Sc	10 ⁹				0,65
<i>Bridgman modifié</i>						
BM1-Bas	V : Sc	10 ⁶	0,075	0,25		0,15
BM1-Haut		10 ¹⁰	5	3		0,72
<i>Transport en phase vapeur vertical</i>						
THMP4	V	10 ² -10 ⁴	21,7			
PVL1	V : Sc	10 ⁸	33,7	pas mes.		0,72
<i>Transport en phase vapeur horizontal</i>						
PVT1	V	10 ⁹	17,9			0,595
PVT2	V	10 ⁴	15-21,7			
PVT3	V	10 ⁴				
PVT4	V	10 ⁴ -10 ⁵				
PVT5	V : Sc	10 ⁹	3,7-11,9	11-17		0,655
PVT6	V : Sc	10 ⁹	14,2	101		0,69
PVT7	V : Sc	10 ³	10,4	1,7		
PVT9	V : Sc	10 ³	12,7	1,7		

Tableau VI-2 : tableau récapitulatif des croissances et corrélation entre résistivité et dosage (par absorption atomique). E_A est l'énergie d'activation.

VI - 3.2 Caractérisations du ZnTe : V : Al (THM11).

VI - 3.2.1 Spectroscopie d'absorption optique.

La spectroscopie d'absorption optique n'a révélé aucune structure de bande particulière (Figure VI-6). L'absorption est faible sur tout le spectre, entre autre à $2 \mu\text{m}$ où elle atteste d'une faible diffusion due aux phases secondaires.

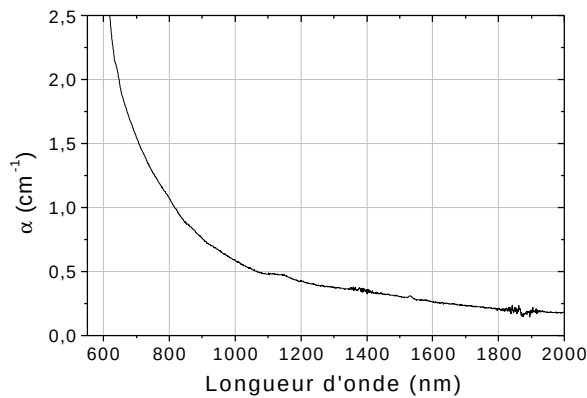


Figure VI-6 : mesure de l'absorption optique sur un échantillon issu de la croissance THM11.

VI - 3.2.2 Résonance paramagnétique électronique.

Des mesures de RPE sur un cristal brut de croissance n'ont révélé de façon certaine ni de V^{2+} , ni de V^{3+} . Le spectre du manganèse (impureté résiduelle) représenté par 6 pics a été mis en évidence de façon claire et rend la détection d'un faible signal V^{3+} difficile (Figure VI-7). Si ce dernier a été identifié clairement dans la référence [37], la non-détection de V^{2+} est plus difficile à interpréter puisque, dans CdTe par exemple, elle n'implique pas l'absence de dopant actif dans l'état de charge $2+$. Le problème pourrait donc être lié à la position du niveau de Fermi. Dans le but d'abaisser cette dernière, un traitement thermique sous vide dynamique (10h à 550 °C) a été réalisé afin de créer des accepteurs (lacunes de zinc). Les résultats de RPE n'ont pas montré un changement significatif des spectres. L'effet d'un éclaircissement à 800 nm fait apparaître le spectre du Fe^{1+} .

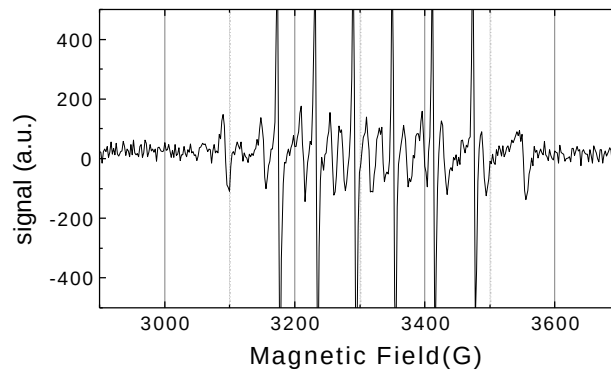


Figure VI-7 : *spectre RPE d'un échantillon provenant de la croissance THM11 à 20 K et avec le champ magnétique parallèle à l'orientation 100.*

VI - 3.2.3 Mesures de gain photoréfractif.

Des mesures de gain à $1,06 \mu\text{m}$ ont été entreprises avant et après recuit sous vide dynamique sans donner un résultat significatif. Des mesures de gain à 850 nm en configuration de couplage contre-propageante effectuées au laboratoire Charles-Fabry de l'institut d'optique d'Orsay ont mis en évidence un effet photoréfractif, certes faible ($0,03 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$ selon la puissance utilisée), mais néanmoins clairement marqué.

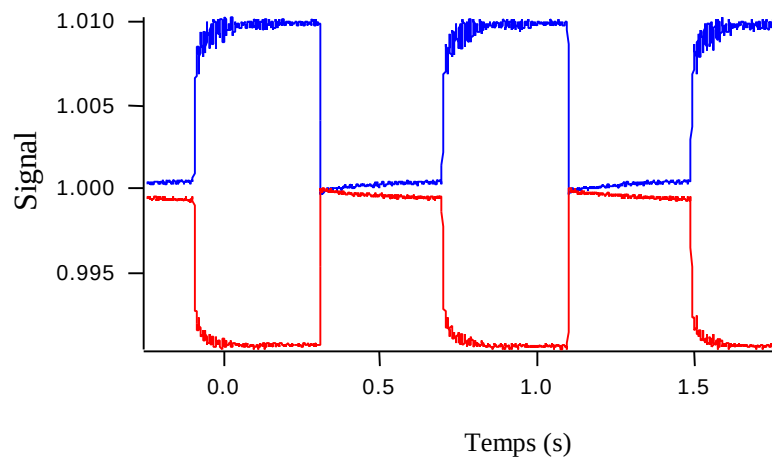


Figure VI-8 : *mesure de gain photoréfractif en configuration de couplage contre-propageante à 850 nm sur un cristal provenant de la croissance THM11. Le gain est de $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Les deux mesures sont réalisées pour des polarisations verticales et horizontales.*

VI - 3.3 Caractérisation du ZnTe : V : Sc (BM1).

Les cristaux codopés vanadium et scandium étudiés dans ce paragraphe proviennent de la croissance par Bridgman modifié (BM1).

VI - 3.3.1 Spectroscopie d'absorption optique.

La spectroscopie d'absorption optique ne montre aucune structure sur le cristal provenant du début de la croissance (le bas) tandis que celui issu du haut du lingot possède un palier s'étendant de 1,7 μm jusqu'à la bande interdite. Un recuit sous atmosphère saturée de zinc élimine l'absorption entre 1,7 et 1,3 μm (Figure VI-9). Deux bosses autour de 0,9 μm et 1,2 μm sont alors visibles.

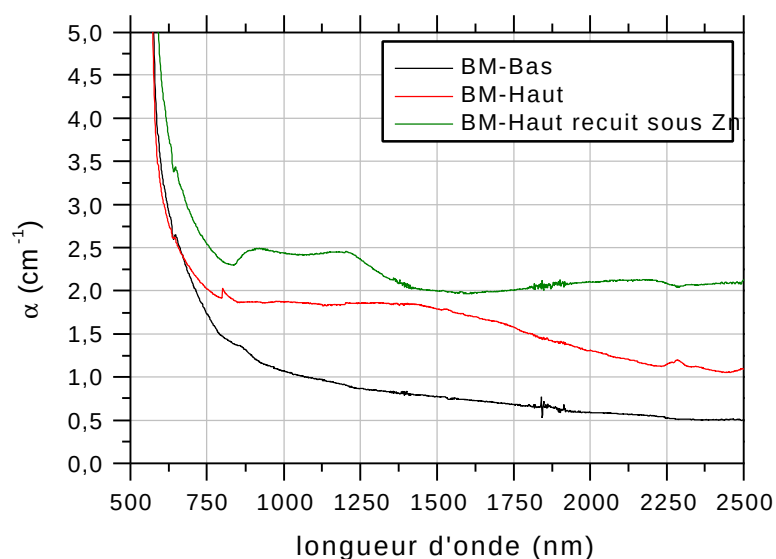


Figure VI-9 : mesure du coefficient d'absorption optique sur des échantillons provenant de la croissance BM1 (Bridgman modifié – ZnTe : V : Sc). Certaines courbes sont décalées le long de l'axe des ordonnées.

VI - 3.3.2 Résonance paramagnétique électronique.

Contrairement aux mesures effectuées sur les cristaux dopés vanadium – aluminium, la RPE a clairement mis en évidence du V^{3+} dans les cristaux codopés vanadium – scandium (Figure VI-10). En effet, on détecte 8 pics caractéristiques d'une interaction hyperfine

centrale due à un spin nucléaire 7/2 et le signal est isotrope [37]. Le Mn^{2+} est encore visible et le V^{2+} est toujours indétectable.

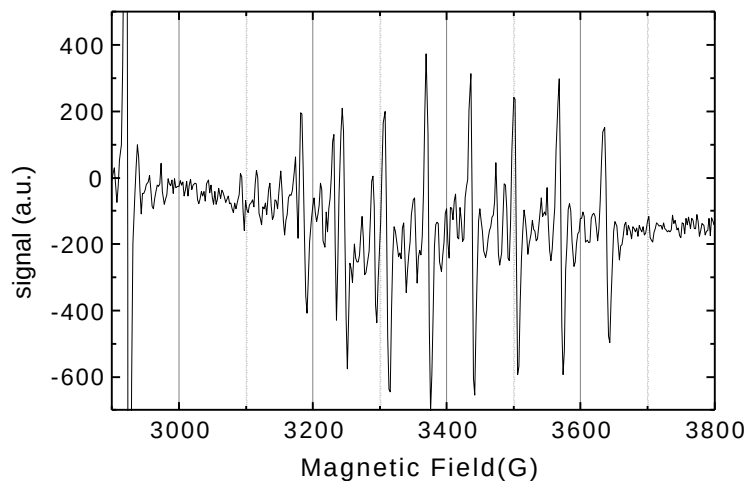


Figure VI-10 : *spectre V^{3+} détecté en RPE sur un échantillon du haut de la croissance BM1 (Bridgman modifié).*

VI - 3.3.3 Photoluminescence.

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à l'institut de physique de l'université de Liège avec l'aide de D. Nguyen, M. Germain, R. Evrard et E. Kartheuser. L'excitation laser est à 442 ou 325 nm et la température peut varier de 10 à 300K. On détecte 14 pics différents selon la position de l'échantillon dans le lingot, le dopage et le traitement thermique. Le cristal provenant du haut de la croissance BM1 et recuit sous atmosphère de zinc (700 °C, 44h) les exhibe tous et est représenté sur la Figure VI-11.

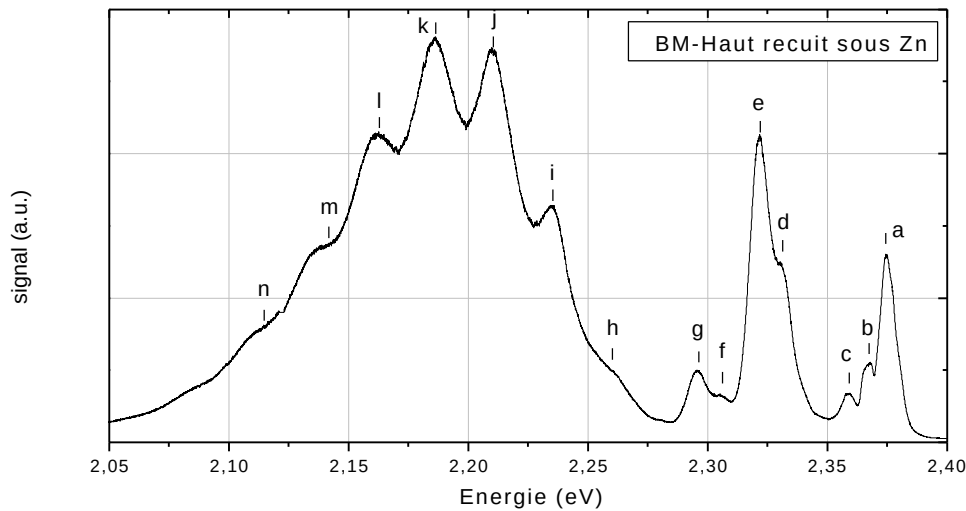


Figure VI-11 : spectre de photoluminescence à 10 K d'un échantillon du haut de la croissance BM1 recuit sous atmosphère saturée de zinc à 700 °C.

Les pics sont notés de a à n. La position énergétique du maximum de chacun d'entre eux est représentée dans le Tableau VI-3. On distingue un certain nombre de répliques espacées de 26 meV dues à l'émission de phonons optiques longitudinaux.

N	M	L	K	J	I	H	G	F	E	D	C	B	A
2,085	2,110	2,136	2,161	2,185	2,210	2,234	2,269	2,295	2,322	2,34	2,359	2,367	2,375
6LO _H	5LO _H	4LO _H	3LO _H	2LO _H	1LO _H		1LO _E	1LO _D					

Tableau VI-3 : position énergétique du maximum de chaque pic détecté en photoluminescence et attribution à une réplique à phonon ou pas.

L'apparition ou non de ces pics dépend de la température et la composition. La structure à bosses centrée sur 2,2 eV (pics de « h » → « n ») ne subit aucune translation énergétique avec la température tandis que la position du pic « a » varie avec la largeur de la bande interdite. L'inversion de l'intensité relative des pics « d » et « e » lors d'une augmentation de la température doit être affinée par d'autres mesures (Figure VI-12).

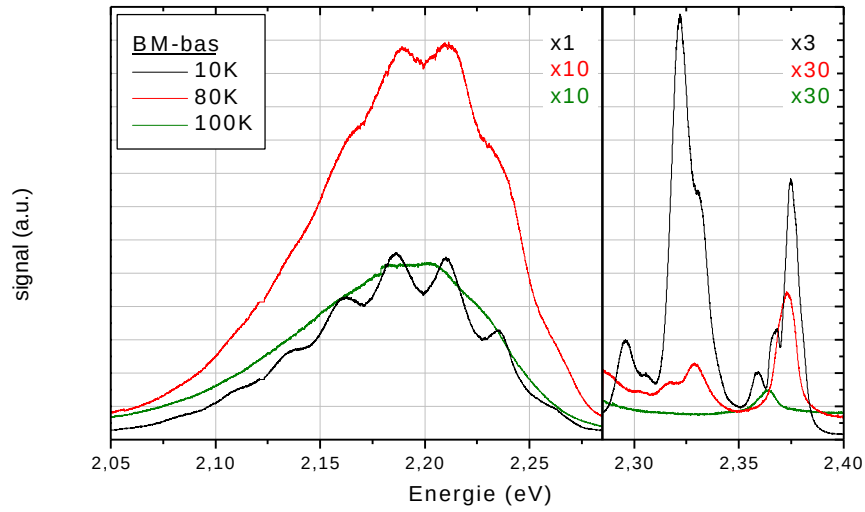


Figure VI-12 : *variation du spectre de photoluminescence avec la température.*

Les spectres varient fortement selon la composition (Figure VI-13). La structure centrée sur 2,2 eV n'apparaît que sur les échantillons codopés avec du scandium. Les intensités relatives des pics « a » et du « b » s'inversent entre le début et la fin de la croissance tandis que le « c » n'est détectable qu'après traitement thermique sous atmosphère saturée de zinc. Le « d » n'apparaît que dans la partie haute du lingot BM et dans le THM09-Bas. Notons que l'amplitude générale du signal est très faible dans le cas du BM-bas, en concordance avec la faible concentration de dopant, et que l'intensité du pic « a » augmente fortement après le recuit, relativement au reste du signal, ce qui indique une nette amélioration de la qualité cristalline [38].

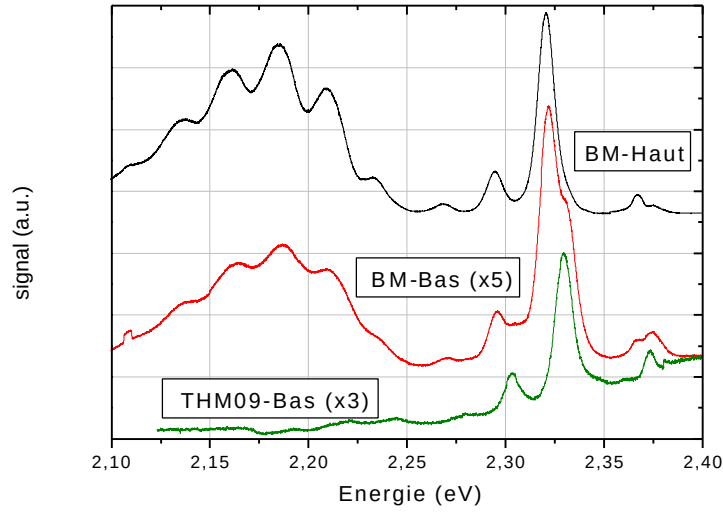


Figure VI-13 : spectres de photoluminescence réalisés à 10 K sur deux échantillons de la croissance BM1 (un du bas et un du haut) et un provenant du bas de THM09 (ZnTe : V). Ces trois courbes ont été décallées artificiellement le long de l'axe des ordonnées.

Dans le but de tirer des conclusions sur la présence de scandium dans nos échantillons, nous avons modélisé la structure à 2,2 eV liée au scandium, par une somme de gaussiennes pondérées par une distribution de Poisson faisant intervenir le facteur de couplage de Huang-Rhys, S [39].

$$A.E^2 \sum_{p=0} \frac{S^p}{p!} e^{-S} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E_0 - pE_{LO} - E}{\Gamma} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. VI-1}$$

E est l'énergie du photon détecté, Γ est la largeur des pics ($p=0,1,2,3,\dots$), E_0 est la position de celui à zéro phonon ($p=0$) et E_{LO} est l'énergie du phonon optique longitudinal (26 meV) [14]. L'interpolation est représentée sur la Figure VI-14. Les largeurs de raie sont de 10 meV et le facteur de Huang-Rhys est de 2,6. Ces résultats seront discutés au paragraphe VI - 4.

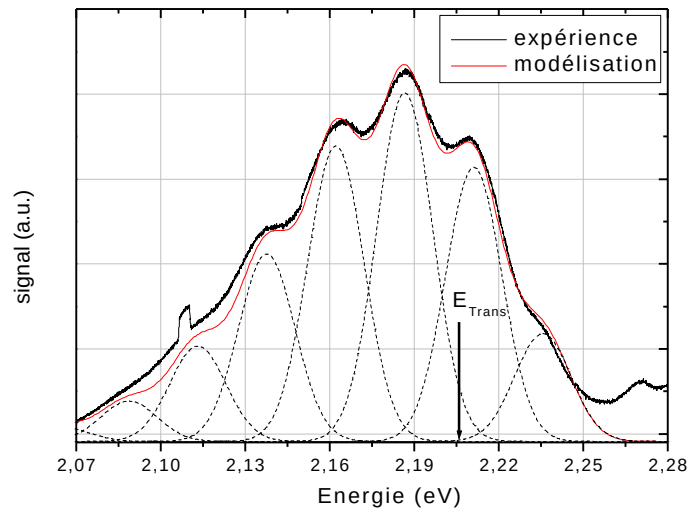


Figure VI-14 : interpolation des mesures de photoluminescence effectuées à 10 K sur l'échantillon BM-Bas.

VI - 3.4 Traitements thermiques.

Les techniques de croissance en phase liquide à partir d'un excès de tellure possèdent un bon potentiel pour la cristallogénèse du ZnTe photoréfractif mais ont le désavantage d'introduire, selon les conditions de croissances, un certain nombre d'inclusions. Les recuits sous atmosphère de zinc ont le double avantage de réduire la densité de phases secondaires tout en diminuant celle des lacunes de zinc avec pour conséquence de diminuer le type p du matériau.

Les traitements thermiques sous vapeur saturante de zinc (800 °C pendant 6 jours) [40] ont toujours augmenté la résistivité des échantillons trop conducteurs de ZnTe d'un facteur 10 à 100 et fait diminuer la densité d'inclusions (Figure VI-15 et Figure VI-16).

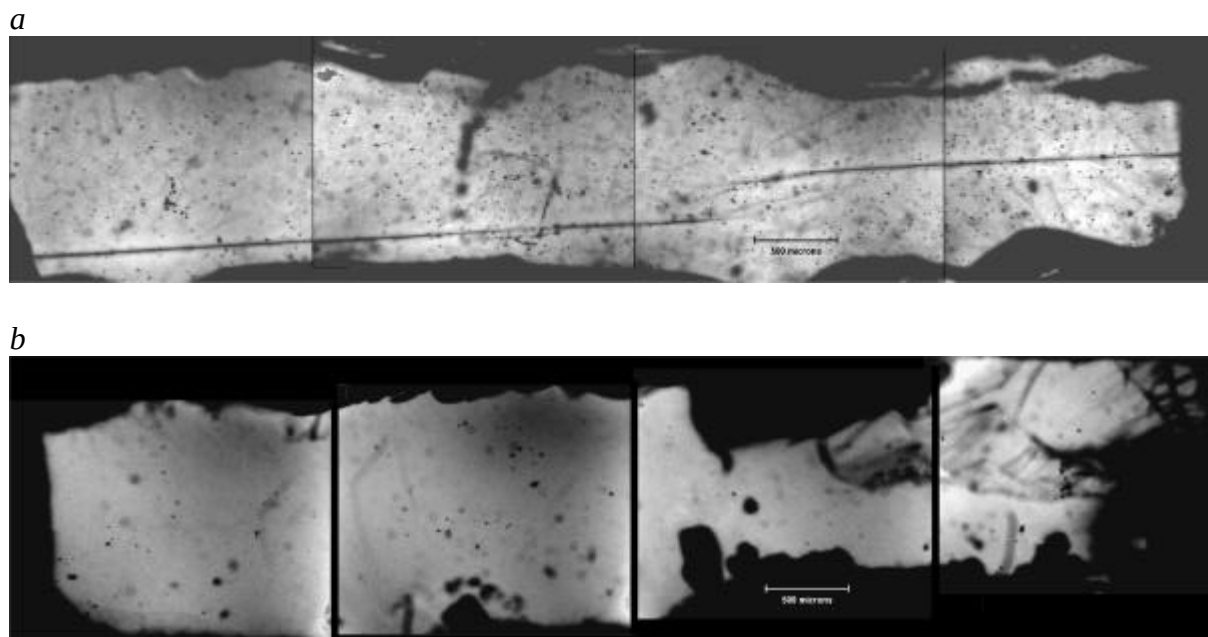


Figure VI-15 : clichés de microscopie infrarouge d'un échantillon de ZnTe avant (a) et après (b) recuit à 700 °C sous atmosphère saturante de zinc. L'échelle est de 500 μm . Les parties opaques présentes en (b) et pas en (a) sont dues à une dégradation de l'état de surface non liée au traitement thermique.

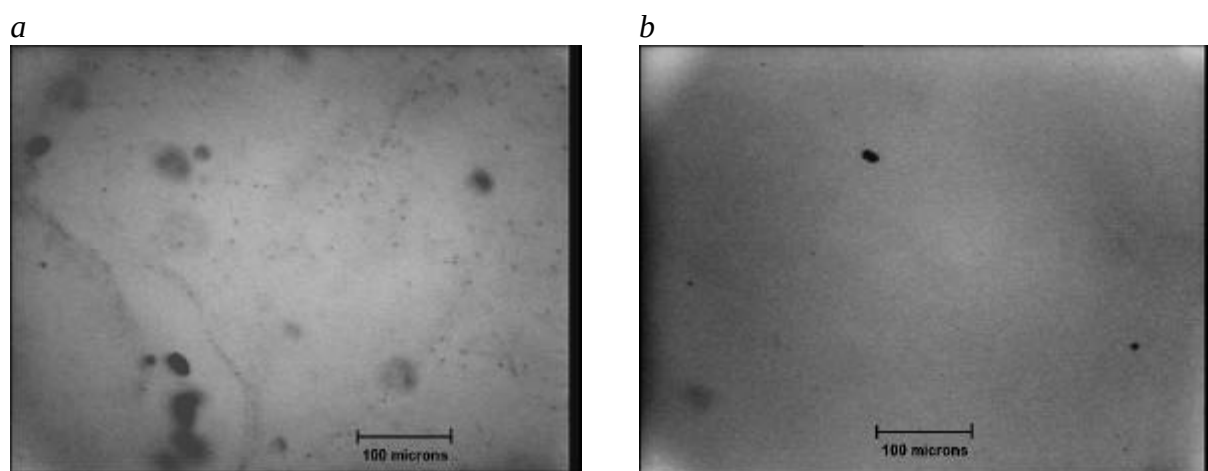


Figure VI-16 : microscopie infrarouge d'une partie représentative de l'échantillon avant (a) et après (b) recuit sous zinc.

VI - 4 DISCUSSION

Nos investigations sur la croissance de ZnTe montrent que la technique THM est très bien adaptée pour l'obtention de monocristaux massifs et de bonne qualité optique. Une meilleure connaissance des isothermes au sein du liquide, du solidus du diagramme de phase et de certaines données physiques (densité du liquide en fonction du rapport Te/Zn) sur le

matériau nous permettraient d'affiner le volume et la composition de la zone liquide en relation avec le gradient thermique à l'interface. Les phases secondaires présentes dans les échantillons bruts de croissance peuvent être éliminées grâce à un recuit sous zinc.

Les concentrations en vanadium des croissances en phase liquide (THM05 et THM09) et de celles en phase vapeur (PVT01-04, THMP4 et PV10) étant sensiblement voisines, elles n'expliquent pas les variations de résistivité observées sur ces échantillons. On constate en général une meilleure activation des dopants dans les cristaux obtenus en phase vapeur, la PVT1 ayant même réussi à compenser le matériau. Ces dernières peuvent fonctionner en stœchiométrie selon les conditions de croissance tandis que les cristaux préparés par la technique THM sont lacunaires en zinc. Ceci est dû au solidus fortement dissymétrique du côté tellure de ce matériau (Figure VI-2). L'augmentation de la résistivité qui fait suite aux recuits sous atmosphère saturée de zinc appuie cette hypothèse.

Deux codopages, V-Sc et V-Al, ont montré leur efficacité à rendre systématiquement le ZnTe semi-isolant. De plus, comme le montrent les dosages (PVT5-6 / PVT7-9) il y a une forte corrélation entre la concentration de scandium et la résistivité des échantillons. Un minimum compris entre 10^{17} et 10^{18} atomes de cet élément par cm^3 doit être incorporé dans ZnTe : V pour le compenser. A cette fin, le coefficient de ségrégation du scandium nous amène à introduire approximativement deux décades en plus dans l'ampoule de croissance. Au vu des énergies d'activation mesurées, le vanadium semble bloquer le niveau de fermi vers $E_V + 0,7$ eV, soit 400-500 meV sous la moitié de la bande interdite.

Le codopage vanadium-aluminium a permis de rendre ZnTe photoréfractif à 850 nm. Le faible gain mesuré ($0,03 \text{ cm}^{-1}$ en configuration contre-propageante) sur un échantillon du bas du lingot THM11 peut avoir deux origines (voir annexe B) : soit une forte compétition électron-trou, soit une densité effective de pièges peu élevée. Celle-ci peut être due à la présence exclusive de centres photo-émetteurs par rapport aux centres pièges (ou inversement) ou à une densité de dopants globalement insuffisante. Cette dernière hypothèse est confirmée par l'absence de structure sur le spectre d'absorption optique ainsi que par la non détection de V^{3+} par la technique RPE. Les mesures de dosage du vanadium, bien qu'inférieures d'un facteur 5-10 à la majeure partie de celles réalisées sur les autres échantillons, sont toutefois de l'ordre de $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et dénotent une forte inactivité du dopant.

Dans ZnTe : V : Sc par contre, une activité suffisante du dopant est attestée par l'observation de V^{3+} en RPE (Figure VI-10). Néanmoins, aucun signal lié au V^{2+} n'a été mis en évidence. Face à la complexité des spectres présentés dans la référence [37] et à leur attribution principale à des complexes, nous préférons ne pas tirer de conclusions hâtives sur la présence ou non de V^{2+} dans nos échantillons. De surcroît, cet état de charge n'est pas détectable par RPE dans CdTe. En ce qui concerne la spectroscopie d'absorption optique, si la courbe correspondant à l'échantillon BM-bas extrait du début de la croissance par Bridgman modifié ne montre aucune structure de bande, certainement à cause de la faible concentration de dopant présent dans la matrice (ce qui est cohérent avec les mesures de résistivité et celles d'énergie d'activation), celle mesurée sur le cristal BM-Haut possède un plateau situé entre 1,7 μm et 0,8 μm . Dans cette région, l'article de Gnatenko [41] montre trois pics liés au vanadium et centrés autour de 0,8, 1 et 1,3 μm tandis que celui de Peka en met deux en évidence, liés à V^{2+} , vers 1,38 et 1,1 μm . Malheureusement, même si un recuit sous zinc nous permet de discerner deux bosses autour de 0,9 et 1,2 μm , la structure du palier mesuré sur l'échantillon BM-Haut n'est pas résolue. Puisque le scandium en substitution du cation se trouve approximativement en position symétrique à celle du vanadium par rapport au milieu de la bande interdite et pourrait être en partie responsable de la structure observée sur la Figure VI-9, il n'est pas possible de savoir si du V^{2+} existe dans nos échantillons.

En accord avec les références [14,38,39] et la variation des spectres en fonction de la température (Figure VI-12), le spectre de photoluminescence peut être divisé en trois parties : la région excitonique entre 2,4 et 2,35 eV, celle des transitions donneurs-accepteurs peu profonds entre 2,35 et 2,25 eV et enfin les transitions donneurs-accepteurs profonds (DAP). La deuxième partie ne sera pas traitée dans le cadre de cette thèse, son évolution en fonction de la température doit être affinée par d'autres mesures. On remarque d'emblée l'absence de l'exciton libre vers 2,382 eV et la présence de l'exciton lié à un accepteur (pic « a » à 2,375 eV) [38]. Cette observation permet d'envisager la présence d'une forte quantité d'accepteurs dans nos échantillons. Celui mis en cause dans l'attribution du pic « a » est soit un défaut complexe comprenant la lacune de zinc V_{Zn}^{2-} [14], soit le cuivre [38], tous deux possédant une position énergétique proche de 150 meV (155 meV pour le centre A, nom commun donné au complexe entre un donneur et la lacune cationique [42] et 142,8 pour le cuivre [3]), cohérente avec les mesures. Néanmoins, l'intensité relative de ce pic augmente notablement après recuit sous zinc, ce qui confirme l'hypothèse du cuivre et témoigne de l'amélioration de la qualité cristalline après traitement thermique. La structure centrée sur 2,2 eV dans la région

DAP n'apparaît que sur les échantillons résistifs dopés au scandium. La modélisation du signal (Figure VI-14) permet de situer sa transition $E_{\text{Trans}} = E_g - (E_A + E_D)$ vers 2,205 eV. En conséquence, si E_A , la position énergétique de l'accepteur, vaut 142,8 eV, le donneur doit être situé vers 52 meV. On peut alors identifier le donneur avec l'interstitiel de scandium, en accord avec la littérature [36].

Sur les deux croissances semi-isolantes étudiées (THM11 et BM1), aucun gain photoréfractif n'a pu être mesuré à 1,06 μm . En nous référant à CdTe, celui-ci possède une forte compétition électron-trou autour de 1,32 μm qui annule le gain tandis qu'à 1,06 μm l'effet est régi par les électrons et que les trous sont majoritaires à 1,55 μm . Au vu de la position énergétique du vanadium dans ZnTe, identique à celle dans le CdTe par rapport à la bande de valence, on peut raisonnablement penser que la compétition électrons-trous est importante vers 1,06 μm dans ZnTe.

VI - 5 CONCLUSIONS.

Trois techniques de cristallogénèse ont été évaluées pour la croissance du ZnTe photoréfractif. L'une d'entre elles, la THM, a été optimisée et a permis d'obtenir des cristaux massifs et de bonne qualité cristalline, éventuellement après un traitement thermique sous atmosphère de zinc. Le problème de conductivité dans ZnTe a été étudié et surmonté à l'aide de l'utilisation de codopages : vanadium-aluminium ou vanadium-scandium. Le résultat des mesures de gain réalisées à 850 nm dans le cas du premier codopage est encourageant et incite à poursuivre le développement de ce matériau par l'optimisation de la densité effective de pièges. Le ZnTe : V : Sc est aussi très prometteur au vu des mesures de RPE et de la spectroscopie d'absorption. La présence de scandium en interstitiel à 50 meV de la bande de conduction a été mise en évidence par photoluminescence.

-
- [1] D. Ohlmann, M. Mazilu, R. Levy, B. Hönerlage, J. Appl. Phys. 82 (1997) 3, pp. 1355-1358
 - [2] M. Schenk, I. Hähnert, L.T.H. Duong, H.-H. Niebsch, Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 5 665-672
 - [3] J.O. Ndap, « cristallogénèse des composés II-VI : cas extrêmes de HgZnTe et ZnSe », thèse en physique présentée à l'université de Paris 11 (1996)
 - [4] R. Triboulet, G. Didier, J. Cryst. Growth 28 (1975) 29-35
 - [5] J. Carides, A.G. Fischer, Solid State Commun. 2 (1964), pp 217-218
 - [6] F.A. Kröger, J. Phys. Chem. 69 (1965) 10
 - [7] Romesh C. Sharma, Y. Austin Chang, J. Cryst. Growth 88 (1988) pp. 193-204
 - [8] A.S. Jordan, R.R. Zupp, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1264
 - [9] V.N. Guskov, J.H. Greenberg, A.S. Alikhanyan, A.M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, K.W. Benz, Phys. Stat. Sol b 229 (2002) 1, pp. 137-140
 - [10] A. Sher, An-Ban Chen, W.E. Spicer, C.K. Shih, J. Vacuum Sci. Technol., A3 (1985) pp.105-111

-
- [11] K. Gergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing, J. Cryst. Growth 86 (1988) 61-65
 - [12] Edward E. Palik « Handbook of optical constants of solids », Edward E. Palik, academic press (1985)
 - [13] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, J. Cryst. Growth 197 (1999) pp. 413-422
 - [14] T. Taguchi, S. Fujita, Y. Inuishi, J. Cryst. Growth 45 (1978) pp. 204-213
 - [15] R. Triboulet, K. P. Van, G. Didier, J. Cryst. Growth 101 (1990) pp. 216-220
 - [16] T. Larsen, C.F. Varotto, D.A. Stevenson, J. Appl. Phys. 43 (1972) pp. 172-182
 - [17] D.N. Bose, R.K. Ahrenkiel, S. Bhunia, J. Appl. Phys. 86 (1999) 11, pp.6599-6601
 - [18] S. Bhunia, D.N. Bose, J. Cryst. Growth 186 (1998) pp. 535-542
 - [19] R.S. Title, G. Mandel, F.F. Morehead, Phys. Rev. B 136 (1964) 1A, pp. A300-A302
 - [20] M. Ziari, W. Steier, P.M. Ranon, S. Trivedi, M.B. Klein, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2, pp. 1052-1054
 - [21] K. Grasz, S.B. Trivedi, Z. Yu, S.W. Kutcher, W. Palosz, G.A. Brost, J. Cryst. Growth 174 (1997) pp. 719-725
 - [22] Sun-Ghil Lee and K.J. Chang, Phys. Rev. B 57 (1998), 11
 - [23] D.J. Chadi, Phys. Rev. B 59 (1999) 23
 - [24] Yves Marfaing, Journal of crystal growth 161 (1996) 205-213
 - [25] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 4
 - [26] J.D. Dow, R.-D. Hong, S. Klemm, S.-Y. Ren, M.-H. Tsai, O.F. Sankey, R.V. Kasowsky, Phys. Rev. B 43 (1991) 5, pp. 4396-4407
 - [27] W. Faschinger, J. Cryst. Growth 197 (1999) 557-564
 - [28] C.H. Park, D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 6, pp. 1134-1137
 - [29] <http://pauline.berkeley.edu/textbook/DXcenter.pdf>, consulté le 17-09-2002
 - [30] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda, J. Cryst. Growth 214/215 (2000) pp. 1080-1084
 - [31] V. Ostheimer, T. Filtz, J. Hamann, St. Lauer, D. Weber, H. Wolf, Th. Wichert, Mat. Sci. Forum 258-263 (1997) pp. 1341-1346
 - [32] J. Kreissl, H.J. Schulz, J. Cryst. Growth 161 (1996) pp. 239-249
 - [33] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, Phys. Rev. B, 39 (1989) 3, pp. 1669-1681
 - [34] B. K. Meyer, Appl. Phys. Letters 61 (1992) 24
 - [35] A. Zareba, A.J. Szadkowski, A. Mycielski and B. Witkowska, Acta Physica Polonica A, 87 (1995) 453
 - [36] Y.P. Gnatenko, P.N. Bukivski, R.V. Gamernik, I.O. Farina, Solid State Communications, 93, 5
 - [37] J. Kreissl, K. Irmischer, P. Peka, M.U. Lehr, H.J. Schulz, U.W. Pohl, Phys rev B, 53 (1996) 4, pp. 1917-1926
 - [38] J.A. Garcia, A. Remon, V. Munoz, R. Triboulet, J. Cryst. Growth 191 (1998) pp. 685-691
 - [39] M. Soltani, M. Certier, R. Evrard, E. Kartheuser, J. Appl. Phys. 79 (1995) 9, pp. 5626-5632
 - [40] M. Uchida, Y. Matsuda, T. Asahi, K. Sato, O. Oda, J. Cryst. Growth 216 (2000) pp. 134-140
 - [41] Y.P. Gnatenko, I.A. Farina, R.V. Gamernik, V.S. Blashkiv, A.S. Krochuk, semiconductors 30 (1996) 11, pp. 1027-1030
 - [42] Staderl, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz, Phys. Rev. B 51 (1995) 16, pp. 10619-10630.

VII CONCLUSIONS GENERALES.

Les monocristaux de CdTe et de ZnTe photoréfractifs possèdent un avenir certain en tant que supports d'enregistrement holographique en temps réel. Convaincus que l'état d'avancement de la recherche sur le tellure de cadmium devait orienter notre étude dans une optique très appliquée, nous avons axé la thèse sur des problématiques se situant à tous les niveaux de l'évolution du cristal entre sa cristallogénèse et son utilisation. En parallèle, les besoins en matériaux photo-sensibles autour de 800 nm nous ont amené à développer le ZnTe photoréfractif.

Si la cristallogénèse du tellure de cadmium par la méthode Bridgman verticale a permis d'obtenir des monocristaux de l'ordre du cm^3 ainsi qu'une absorption résiduelle faible de façon reproductible, l'utilisation d'un champ magnétique axial de 0,5 tesla n'a pas supprimé totalement les instabilités hydrodynamiques de la phase fluide pour les lingots de diamètre supérieur à 22 mm. En outre, les propriétés photoréfractives, fonctions sensibles de la physique des niveaux d'énergie dans la bande interdite, ne sont pas entièrement sous contrôle. L'optimisation des matériaux pour des applications spécifiques doit passer, entre autre, par l'identification du deuxième centre photoréfractif mis en évidence dans nos échantillons et responsable d'un gain modéré à $1,55 \mu\text{m}$.

Dans ce but, le couplage des méthodes de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et de Photocourant Modulé (PCM) a montré son efficacité à sonder la densité d'états dans la bande interdite (PCM) et à identifier la nature des défauts détectés (RPE). Particulièrement, les corrélations entre ces deux expériences ont permis de mettre en évidence pour la première fois le niveau $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+/++}$ de l'antisite de tellure, très attendu par la littérature théorique actuelle, et de le placer dans la bande interdite ($\sim E_c - 0,23 \text{ eV}$). Si cet état n'est pas assez profond pour être directement impliqué dans les mécanismes photoréfractifs, il pourrait toutefois être utile pour contrôler la densité effective de pièges et la compétition électron-trou par l'intermédiaire de la position du niveau de Fermi. Par contre, conformément aux mesures de gain, le modèle de la densité d'états construit sur la base des résultats expérimentaux de photocourant modulé comprend un deuxième niveau proche de la moitié de la bande interdite

qui pourrait agir en tant que centre photoréfractif. Des études ultérieures devraient permettre de l'identifier.

Dans ce cadre, la justesse de l'interprétation des mesures RPE est primordiale. Le manque de résolution observé sur certains spectres a pu être corrélé avec la teneur en zinc. Plus particulièrement, le champ de contraintes engendré par ce dernier perturbe aléatoirement l'environnement direct du vanadium et élargit ainsi les raies d'absorption du V^{3+} jusqu'à faire disparaître le signal au delà d'une concentration limite.

L'aspect considéré plus technique de l'étude s'est révélé d'une importance non-négligeable. La méthode expérimentale développée aussi bien pour sonder la biréfringence résiduelle induite par les contraintes que le champ électrique local a soulevé la problématique de l'introduction de tensions mécaniques dans le cristal lors de l'étape de mise en forme du matériau. Celles-ci peuvent non seulement perturber fondamentalement les caractérisations mais aussi dégrader le gain photoréfractif dans certaines configurations. Un traitement thermique a été optimisé dans le but de réduire la biréfringence résiduelle sans altérer les propriétés du matériau.

L'application d'une tension électrique à un cristal de CdTe permet d'améliorer ses performances photoréfractives. Malheureusement, l'étude a mis en évidence un comportement sous champ caractérisé par un claquage vers 10-12 kV/cm précédé d'un domaine de croissance exponentielle du courant en fonction de la tension à partir de 4-5 kV/cm. Une ionisation par impact de centres chargés est pressentie et met en cause la pureté, les défauts structuraux ou le taux de dopage du CdTe.

L'optimisation de la cristallogenèse de ZnTe par THM ainsi que l'utilisation des codopages vanadium-scandium et vanadium-aluminium a permis d'obtenir des cristaux massifs, résistifs et de bonne qualité cristalline. Un traitement thermique sous atmosphère saturée en zinc élimine les phases secondaires inhérentes à la méthode de croissance. La détection d'un effet photoréfractif à 850 nm sur le ZnTe : V : Al a confirmé le potentiel de ce codopage.

La diversité des sujets abordés laisse de larges possibilités quant aux prolongements scientifiques. Outre les modèles de l'antisite de tellure et du complexe vanadium-zinc qui doivent être étudiés théoriquement, l'identification du second niveau photoréfractif par combinaison des méthodes RPE et PCM ainsi que la résolution du problème de claquage

électrique sont deux priorités majeures préalables à l'optimisation de cristaux photoréfractifs pour des applications spécifiques. Quant au tellure de zinc, dans le cas du codopage V-Al l'amélioration du gain photoréfractif passe par l'augmentation de la densité effective de pièges. Le ZnTe : V : Sc, bien qu'il soit très prometteur, doit encore être testé en mélange à deux ondes.

ANNEXES

A ANNEXE A : La caméra holographique.

A - 1 DEFINITION DE L'HOLOGRAPHIE

L'image couramment employée pour définir l'holographie est la « photo tridimensionnelle ». L'onde électromagnétique provenant d'un objet réel contient aussi bien des informations dans son module que dans sa phase, fonctions du temps et des coordonnées spatiales. Reproduire la perception du relief passe donc par l'enregistrement de ces deux caractéristiques. Ainsi, la photo classique bidimensionnelle est juste une carte d'intensité lumineuse de la scène photographiée, proportionnelle au carré du module de l'onde. L'holographie, quant à elle, est une technique qui permet de reproduire fidèlement non seulement le module de l'onde mais aussi sa phase. Le front d'onde généré par cette technique est donc la réplique de celui qui proviendrait directement de l'objet [1].

Pour pouvoir reproduire la phase d'une onde, il faut être capable d'en enregistrer au préalable les caractéristiques. Les détecteurs au sens large du terme, étant sensibles à l'énergie seulement, l'information de phase doit être enregistrée sous forme d'un éclaircissement.

Dès lors, le principe de l'holographie est de faire interférer le front d'onde objet (à reproduire) avec une onde de référence. La phase est alors codée dans les franges d'interférences résultant de cette superposition d'onde. Ce même faisceau de référence peut extraire l'information enregistrée, à condition qu'elle l'ait été de façon linéaire.

De façon plus détaillée, un faisceau laser (donc cohérent) est divisé en deux, une partie éclairant l'objet à holographier et l'autre servant de faisceau de référence. L'interférence entre ce dernier et l'onde diffusée par l'objet est réalisée au niveau du matériau d'enregistrement dont elle module localement l'indice de réfraction (dans le cas des matériaux PR), l'absorption ou l'épaisseur (Figure A-1). Notons que, contrairement aux supports holographiques classiques, les cristaux photoréfractifs (PR) ne nécessitent pas de développement pour figer ces modifications.

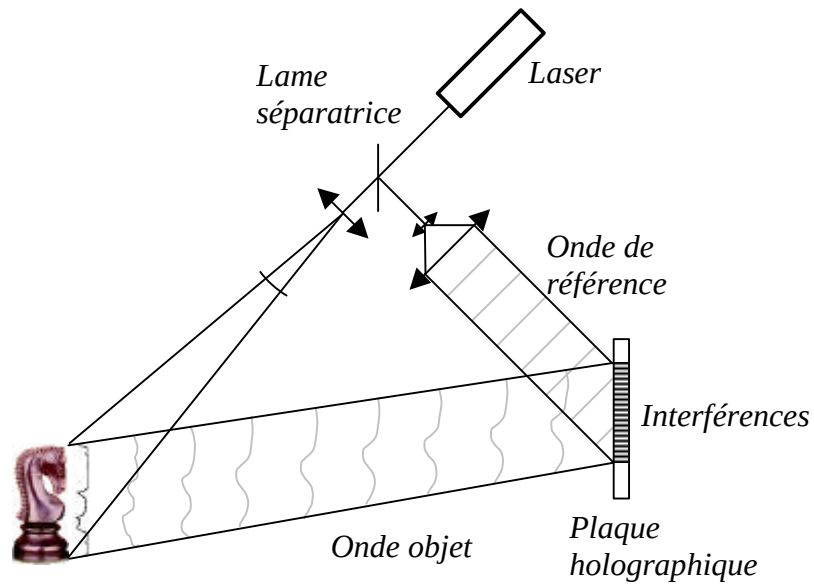


Figure A-1 : enregistrement d'un hologramme.

Lorsqu'on éclaire avec la même onde de référence, le réseau de franges enregistré dans le matériau va diffracter plusieurs ondes dont celle à l'ordre +1 de diffraction est la réplique de l'onde objet incidente (Figure A-2).

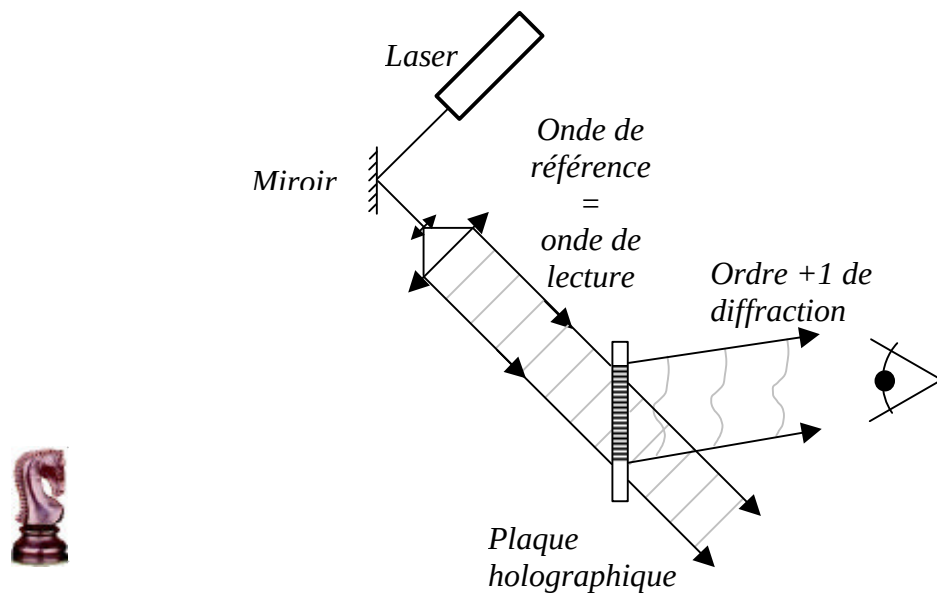


Figure A-2 : lecture d'un hologramme.

A - 2 LA CAMERA HOLOGRAPHIQUE.

A - 2.1 Description.

La caméra holographique est un instrument de mesure permettant l'observation de déplacements micrométriques d'objets diffusants à l'aide de l'interférométrie holographique. Elle fait donc partie des méthodes de contrôle non destructif (CND).

Le principe de base est le suivant. L'holographie, qui permet d'enregistrer et de reproduire le front d'onde provenant d'un objet, est utilisée en tant que moyen pour comparer les divers états de déformation de celui-ci par méthode interférométrique. Il est en effet possible, par exemple, d'enregistrer l'onde représentative de l'objet non-déformé par voie holographique afin de s'en servir en tant qu'étalon et de la faire interférer avec l'onde réelle de l'objet déformé à chaque instant. Le résultat peut être interprété et donner des informations sur les déformations de l'objet.

De façon plus générale, l'interférométrie holographique est une méthode optique basée sur l'interférence entre deux fronts d'onde dont au moins un est reproduit holographiquement (Lorsque les deux sont reproduits holographiquement, on parle d'holographie interférométrique à double exposition). Les franges d'interférence qui en résultent sont une image de la différence de chemin optique entre les deux états de l'objet. L'équation donnant la figure d'interférence peut s'écrire de façon générale comme suit :

$$I(x, y) = I_{moyen} (1 + m(x, y) \cos(f(x, y))) \quad \text{Eq. A-1}$$

où $f(x, y)$ est la différence de phase résultant des déplacements locaux sur l'objet. La relation liant ces deux valeurs est [2] :

$$f = \vec{S} \cdot \vec{L} \quad \text{Eq. A-2}$$

Où $\vec{S}$, le vecteur sensibilité, est défini par :

$$\vec{S} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad \text{Eq. A-3}$$

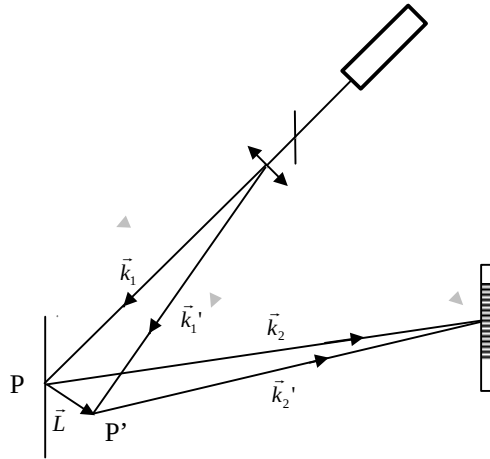


Figure A-3 : *calcul de la relation déplacement – différence de phase.*

Il dépend donc des directions d'illumination et d'observation. La composante de déplacement mesurable est donc la projection du vecteur déplacement sur le vecteur sensibilité. La généralisation de la mesure au déplacement total du point requiert donc une base de vecteurs sensibilité, c'est-à-dire trois directions d'illumination et/ou trois directions d'observation.

Pour cartographier de manière quantitative le mouvement, il reste donc à extraire l'information de phase hors de l'interférogramme, c'est-à-dire à calculer ϕ hors de la mesure de $I(x,y)$ (équation A-1). Deux des méthodes les plus utilisées sont le décalage de phase temporel et de la méthode de la fréquence porteuse. La première consiste à prendre plusieurs interférogrammes (au moins 3) pour différentes valeurs de phase de l'onde incidente de façon à éliminer les deux autres inconnues de l'équation (A-1). Bien que plus précise que la seconde méthode, celle-ci ne s'applique qu'aux phénomènes suffisamment stables puisqu'elle demande de réaliser plusieurs acquisitions. La seconde méthode consiste à introduire une fréquence spatiale dite porteuse au côté de la différence de phase $\phi(x,y)$. Essentiellement, une transformée de Fourier suivie d'un filtrage et d'une transformée inverse sont alors nécessaires à l'extraction de la phase hors de l'équation (équation A-1).

Terminons cette description en remarquant qu'il y a toujours une ambiguïté de 2π dans le calcul de la phase qu'il convient de lever en corrigeant les sauts de 2π qui apparaîtront naturellement. Cette opération s'appelle la démodulation de phase.

A - 2.2 Applications concrètes.

En général, la caméra holographique permet de donner des informations sur toutes les caractéristiques physiques susceptibles d'avoir une influence sur la phase d'une onde. Selon les configurations d'application, elle est donc capable de réaliser des mesures de variation d'indice de réfraction ou d'épaisseur dans les objets transparents ou des variations de déplacements sur des objets opaques. Parmi les applications type envisagées, nous pouvons citer la détection de défauts et de dommages dans les structures aéronautiques, la métrologie de grandeurs thermo-mécaniques (module de Young, coefficient de Poisson, coefficient d'expansion thermique) ou la visualisation de modes de vibration par une technique stroboscopique.

A - 2.3 Les cristaux.

L'utilisation de cristaux photoréfractifs dans de tels dispositifs holographiques permet de satisfaire aux critères d'auto-développement et de réutilisation à priori infinie, même à haute cadence, nécessaires à une utilisation dynamique et conviviale de la caméra.

Dès lors, nous pouvons remarquer que, une fois cette classe de matériaux choisie, les figures de mérite importantes du support holographique sont le temps de réponse et l'efficacité de diffraction. En effet, une des limites d'utilisation concerne la stabilité de l'objet à holographier. Les variations de phase induites par des perturbations du milieu doivent par conséquent se produire sur des temps beaucoup plus longs que le temps d'enregistrement de l'hologramme.

A - 2.4 Performances.

Source :		
Laser Nd-YAG DPSS (532nm)		
<i>Surface analysée</i>	P = 400mW	Surface = 50x50 cm ²
	P = 1.6W	Surface = 1 m ²
BGO : Cu (3x3 cm²)		
<i>Temps de réponse</i>	8-9 sec	I=2mW/cm ²
<i>Résolution en déplacement</i>	10 nm RMS	(15 franges / 768 pixels)
	20 nm RMS	(75 franges / 768 pixels)

Tableau A-1: performances de la caméra holographique développée au CSL.

Le BSO utilisé à l'heure actuelle dans la caméra holographique développée à CSL possède des temps de montée de l'ordre de 10 secondes pour des densités de puissance de l'ordre du mW/cm^2 . Utiliser la caméra dans un environnement industriel requiert des enregistrements plus rapides. Si une des solutions consiste à utiliser un laser impulsif et de s'adjoindre de la technique de la double exposition, une autre solution consiste à utiliser des matériaux plus sensibles comme le CdTe ou le ZnTe. Ceux-ci permettraient de travailler à des longueurs d'onde plus longues par rapport à BSO, ce qui a le triple avantage de se situer dans un meilleur domaine de sensibilité optique pour les caméras CCD, de pouvoir utiliser des diodes laser à 800 nm et de diminuer un peu la résolution en déplacement de la caméra, souvent trop sensible à ce niveau.

Notons que la qualité majeure de la caméra holographique, outre le fait qu'elle soit une méthode sans contact et souple d'emploi, est qu'elle permet d'augmenter la gamme de déplacements accessibles que le bruit des méthodes de speckle, principales rivales, ne permet pas d'atteindre.

B ANNEXE B : l'effet photoréfractif.

Le modèle présenté ici utilise un formalisme à deux porteurs de charge [3] et à un niveau dont le développement fait suite à celui donné par Kukharev en 1979 [4,5]. Ce modèle est suffisant pour décrire l'effet photoréfractif en vue d'en tirer les paramètres essentiels auxquels aboutir après croissance. Néanmoins, plusieurs études montrent que seul un modèle à deux centres profonds est capable d'expliquer certaines caractéristiques comme la variation de la densité effective de porteurs avec la longueur d'onde [6]. Son étude n'est pas développée dans ce mémoire mais elle peut être trouvée dans la référence [7].

Nous scinderons le modèle en trois parties distinctes, correspondant pour chacune d'entre elles à un phénomène physique différent : interférence, effet opto-électronique et effet électro-optique de type Pockels.

B - 1.1 Interférence.

Raisonnons comme précédemment dans le cas d'un profil d'éclairement correspondant à l'interférence de deux ondes planes cohérentes de vecteurs d'onde respectifs $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$, d'éclairements incidents I_1 et I_2 et de polarisations initiales $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ faisant chacun un angle θ par rapport à la normale à la surface (après réfraction au travers de la celle-ci) d'un matériau dont le coefficient d'absorption est noté α . L'éclairement prend alors la forme suivante [8] :

$$I = (I_1 + I_2) \cdot e^{-\frac{\alpha x}{\cos(q)}} \cdot (1 + m \cdot \cos(k_r x + \Delta f(x))) \quad \text{Eq. B-1}$$

Où $\Delta f(x)$ est la différence de phase entre les deux ondes, k_r le module du vecteur d'onde de l'interférence défini par $\|\vec{k}_r\| = \|\vec{k}_2 - \vec{k}_1\|$ et m son taux de modulation définissant le contraste des franges et tel que

$$m = \frac{2 \cdot \sqrt{I_1 I_2} \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2}{I_1 + I_2} \quad \text{Eq. B-2}$$

Remarquons que le vecteur d'onde est orienté selon la bissectrice de l'angle fait par les vecteurs $-\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$, ceux-ci ayant le même module. Le pas du réseau est noté Λ et vaut :

$$\Lambda = \frac{l}{2 \cdot \sin(q)} \quad \text{Eq. B-3}$$

B - 1.2 Effet Opto-électronique.

Cet effet décrit la construction du réseau de charge d'espace par photoexcitation et redistribution des porteurs. Les émissions auront lieu à partir d'un niveau profond de densité $N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ présent sous deux états de charge, notés N^+ et $N-N^+$, de façon à agir aussi bien en tant que centre photo-excitable qu'en tant que piège. La nécessité de la position profonde de cette impureté dans la bande interdite a été justifiée au chapitre II

La figure suivante (Figure B-1) résume graphiquement les différents processus d'émission, de transport et de capture qui ont lieu dans le matériau.

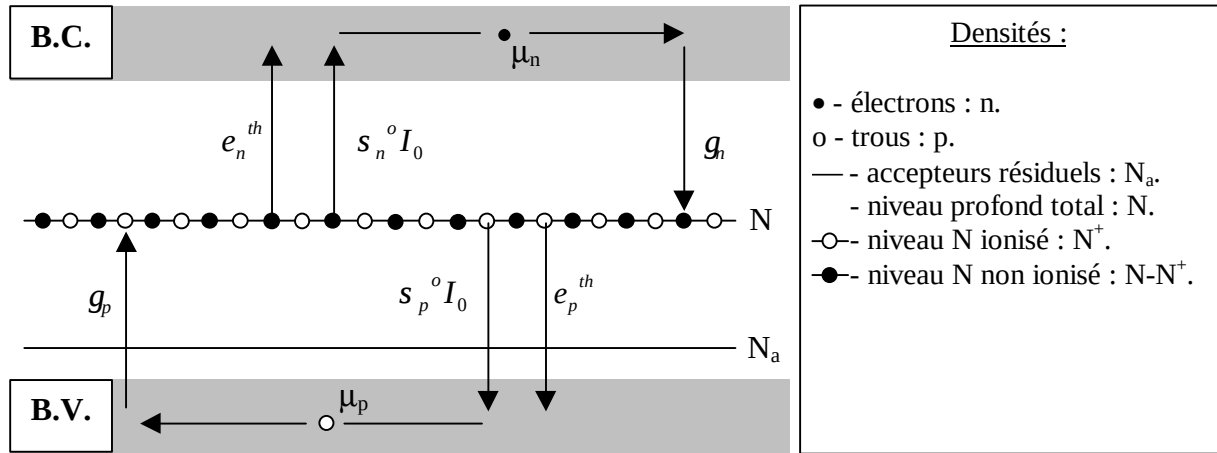


Figure B-1: schéma de bande d'un semiconducteur.

Dans ce formalisme, les $\gamma_{n,p}$ représentent les taux de recombinaison ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) des électrons et des trous dans le piège, tels que les temps de recombinaison associés s'écrivent respectivement comme suit :

$$t_e = \frac{1}{g_n \cdot N^+} \text{ et } t_p = \frac{1}{g_p \cdot (N - N^+)} \quad \text{Eq. B-4}$$

Les $s_{n,p}$ sont les sections efficaces de photoionisation (m^2/J) des électrons et des trous vers la bande de conduction ou la bande de valence respectivement et sont définies de façon à ce que, multipliées à l'éclairement et au nombre de sites photo-ionisables elles représentent un nombre de charges excitées par unité de temps et de volume. Enfin, les $e_{n,p}^{th}$ sont les taux d'émission thermique exprimés en s^{-1} .

Cette excitation thermique est indépendante de la figure d'illumination et va donc diminuer le contraste du réseau de porteurs excités. Elle devra donc être plus faible que la photo-excitation générée aux niveaux d'éclairement utilisés. C'est pourquoi dorénavant nous n'en tiendrons pas compte.

Dès lors, les processus de génération et de recombinaison de charge s'expriment par le système d'équations suivant, régissant la variation temporelle de la densité de trous, d'électrons, et de centres ionisés :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = s_n I(N - N^+) - g_n n N^+ + \frac{1}{e} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \quad \text{Eq. B-5}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = s_p I N^+ - g_p p(N - N^+) - \frac{1}{e} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p \quad \text{Eq. B-6}$$

$$\frac{\partial N^+}{\partial t} = s_n I(N - N^+) - g_n n N^+ - s_p I N^+ + g_p p(N - N^+) \quad \text{Eq. B-7}$$

Après la photo-génération s'ensuit une migration des charges excitées dans les bandes. Cette migration peut avoir trois origines différentes. La première et principale est la diffusion thermique des porteurs, présente dans tous les cristaux. Cette diffusion est liée à la mobilité des porteurs par la relation d'Einstein. La seconde est l'entraînement par un champ électrique appliqué. Alors que la première est isotrope, la deuxième est directionnelle. Enfin, la faible symétrie de certains matériaux peut être la cause d'un effet photovoltaïque et donne lieu à un courant de diffusion anisotrope. Cet effet, bien que très important dans le niobate de lithium, n'a pas lieu d'être pris en compte dans le cas du CdTe et sera omis dans la suite. Les équations de transport sont les suivantes :

$$\vec{j}_n = enm_n \vec{E} + m_n k_b T \vec{\nabla} n \quad \text{Eq. B-8}$$

$$\vec{j}_p = epm_p \vec{E} - m_p k_b T \vec{\nabla} p \quad \text{Eq. B-9}$$

Le premier terme est dû à l'entraînement par un champ électrique, qu'il soit appliqué ou induit et le second à la diffusion thermique. $m_{n,p}$ sont les mobilités des électrons et des trous, $\vec{E}$ le champ électrique et e le module de la charge de l'électron.

Après photo-excitation des charges, migration puis recombinaison sur le centre profond, un réseau de porteurs s'est formé dans le matériau. Il donne lieu à une modulation de champ électrique par la loi de Poisson :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{-e}{e} (N_a + n - p - N^+) \quad \text{Eq. B-10}$$

A ce stade, nous sommes face à un système de 6 équations aux dérivées partielles couplées comportant 6 inconnues (n , p , E , j_n , j_p , N^+). Le système est donc fermé. Pour le résoudre, nous pouvons y injecter le terme source (Eq. B-1) et un développement de Fourier des inconnues. La solution générale est beaucoup plus riche en modes spatiaux que l'excitation lumineuse. Cependant, dans le cas d'un taux de modulation faible, elle reproduit l'éclairement incident [8]. Ce cas de figure implique deux faisceaux incidents d'intensité très différentes et est courant dans les applications (configuration de couplage, enregistrements holographiques...). Dans ces conditions, nous pouvons nous limiter aux deux premiers termes de la série de Fourier et linéariser le système d'équations en y introduisant les inconnues sous la forme suivante :

$$A(x, t) = A_0(t) + \Re \{ A_1(t) e^{ik_x x} \} \quad \text{Eq. B-11}$$

Par souci de simplicité, nous nous sommes restreints à une analyse unidimensionnelle selon l'axe des x . Enfin, dans le but d'aboutir à une solution analytique et d'en déduire les paramètres physiques importants de l'effet, nous nous plaçons dans l'approximation du régime d'excitation quasi-continue qui fait suite aux approximations adiabatiques et de faible illumination. La première et la dernière nous permettent de négliger le réseau de porteurs libres face à celui dû aux centres profonds. Nous pouvons donc enlever n et p des équations B-8 et B-9 et poser $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ et $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ dans les équations B-5 et B-6. L'approximation adiabatique suppose que les variations temporelles des termes modulés spatialement sont lentes par rapport à celles des termes non modulés spatialement. Pour la résolution à l'ordre 1,

nous pouvons donc considérer les termes d'ordre 0 constants. Ces hypothèses ne sont pas fantasques et s'appliquent à des cas réels. Elles correspondent à des éclaircissements courants de l'ordre de quelques dizaines de mW/cm² et à un rapport de faisceau supérieur à ~10. Au final, l'équation donnant la partie modulée du champ électrique est la suivante :

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{1}{t} E_1 = -iM \frac{k_B T}{e} \left(\frac{1}{t_{di,e}} \frac{k_e^2 (k_r - ik_E)}{k_e^2 + k_r (k_r - ik_E)} - \frac{1}{t_{di,p}} \frac{k_p^2 (k_r - ik_E)}{k_p^2 + k_r (k_r - ik_E)} \right) \quad \text{Eq. B-12}$$

avec

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_{di,e}} \frac{k_e^2}{k_d^2} \frac{k_d^2 + k_r (k_r - ik_E)}{k_e^2 + k_r (k_r - ik_E)} + \frac{1}{t_{di,p}} \frac{k_p^2}{k_d^2} \frac{k_d^2 + k_r (k_r - ik_E)}{k_p^2 + k_r (k_r - ik_E)} \quad \text{Eq. B-13}$$

Les divers temps et champs caractéristiques sont donnés ci-dessous (Tableau B-1).

<i>Temps caractéristique</i>		<i>Champ caractéristique</i>	
<i>de relaxation diélectrique</i>	<i>de recombinaison</i>	<i>de diffusion</i>	<i>maximum</i>
$t_{di} = \frac{e_0 e_r}{em n_0}$	$t_R = \frac{1}{\mathcal{N}_A}$	$E_d = \frac{k_r k_B T}{e}$	$E_q = \frac{e N_{eff}}{e_0 e_r k_r}$
<i>Longueur caractéristique</i>			
<i>de diffusion</i>	<i>de Debye</i>	<i>liée au champ électrique</i>	
$L = \frac{1}{k} = \sqrt{m t_R \frac{E_d}{k_r}}$	$l_D = \frac{1}{k_D} = \frac{1}{k_r} \sqrt{\frac{E_d}{E_q}}$	$l_E = \frac{1}{k_E} = \frac{1}{k_r} \frac{E_d}{E_0}$	

Tableau B-1 : les constantes caractéristiques de l'effet photoréfractif.

Ces valeurs caractéristiques sont bien sûr différentes selon qu'elles se réfèrent aux électrons ou aux trous. Notons au passage la présence d'un terme de conductivité électrique au dénominateur du temps de relaxation diélectrique. Le temps de recombinaison a déjà été défini plus haut. Quant au champ caractéristique de diffusion, c'est le champ maximum que l'on peut induire thermiquement. Il diffère du champ caractéristique maximum du fait que ce dernier serait atteint en redistribuant au mieux les porteurs de charge sur les pièges. On retrouve d'ailleurs dans ce terme la densité effective de piège ($N_{eff} = N^+(N-N^+)/N$). Enfin, la

longueur de diffusion est la distance moyenne entre le lieu d'excitation et le lieu de recombinaison d'un porteur de charge.

L'équation B-12 s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{1}{t} (E_1 + iME_{sc} e^{ij}) = 0 \quad \text{Eq. B-14}$$

La solution stationnaire est donc décalée par rapport à la figure d'illumination

$$E_{1,stat} = iME_{sc} e^{ij} \quad \text{Eq. B-15}$$

et la dynamique est régie par un temps de réponse complexe de la forme générale suivante.

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_e} + iw_e \quad \text{Eq. B-16}$$

L'argument φ de l'équation B-15 n'est dû qu'à k_E qui, tout comme ω_e , s'annule avec le champ électrique appliqué. C'est uniquement en l'absence de ce dernier que le réseau de champ électrique est déphasé de $\pi/2$ par rapport à l'éclairement incident. En effet, en régime de diffusion, le mécanisme de transport est isotrope et induit un réseau de charges en phase avec l'excitation lumineuse. Un champ externe brise la symétrie et introduit une migration préférentielle des porteurs dont la modulation spatiale se décale donc par rapport à la figure d'interférence.

Afin de comprendre la dynamique de l'effet, nous résolvons l'équation B-14 dans le cas d'une marche d'illumination. L'écriture et l'effacement du réseau s'écrivent respectivement comme suit.

$$E = E_0 + mE_{sc} \left(\cos(k_r x + j) - e^{-\frac{t}{t_e}} \cos(k_r x + j - w_e t) \right) \quad \text{Eq. B-17}$$

$$E = E_0 + mE_{sc} \left(e^{-\frac{t}{t_e}} \cos(k_r x + j - w_e t) \right) \quad \text{Eq. B-18}$$

τ_e représente donc la constante de temps d'écriture ou d'effacement et ω_e représente la vitesse de déplacement d'un réseau transitoire. Il est important de noter la forte dépendance de τ_e en fonction des τ_{di} . Retenons que la conductivité de noir de l'échantillon, présente au dénominateur de ce temps caractéristique, joue un rôle important à ce niveau.

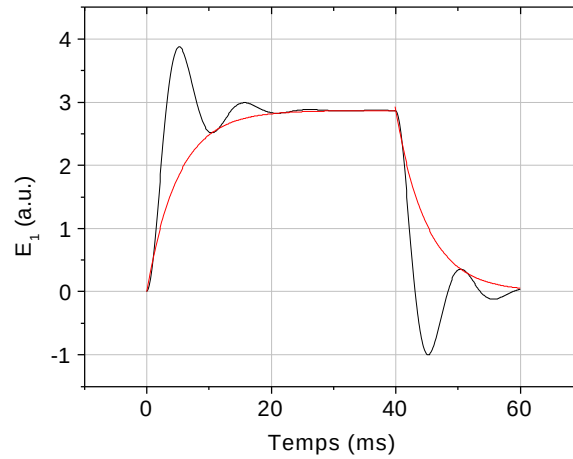


Figure B-2 : représentation des équations B-17 et B-18 dans le cas d'un régime d'entraînement ($E_{appliquée} = 10$, en noir) et de diffusion ($E_{appliquée} = 0$, en rouge).

Dans le cas où il n'y a pas de champ électrique appliqué et que $k_r \gg k_e, k_p$, hypothèse peu restrictive pour les semi-conducteurs qui ont des mobilités élevées, le champ de charges d'espace se simplifie de la manière suivante.

$$E_{1,sat} = -iM \frac{E_q E_d}{E_q + E_d} x(k_r) \quad \text{Eq. B-19}$$

avec,

$$x(k_r) = \frac{s_p (N - N^+) - s_n N^+}{s_p (N - N^+) + s_n N^+} \quad \text{Eq. B-20}$$

aussi appelé compétition électron-trou. Ce terme reflète les effets opposés du réseau électronique et du réseau de trous. Dans le cas où l'hypothèse précédente ne peut être appliquée, il dépend du pas du réseau.

Par contre, le champ de charges d'espace stationnaire varie avec le vecteur réseau au travers des champs caractéristiques. A petit pas, il est limité par le champ maximum

accessible (E_q) et à grand pas les petits gradients de charges engendrent une diffusion faible qui ne permet pas d'obtenir des champs électriques forts (Figure B-3). Le champ passe alors par un maximum qui dépendra entre autre de la densité effective de pièges. Si la limite E_q est immuable, la diffusion des porteurs peut être forcée par un champ extérieur qui a pour effet de reculer la limite E_d . Il est donc pleinement efficace à grand pas et augmente E_1 .

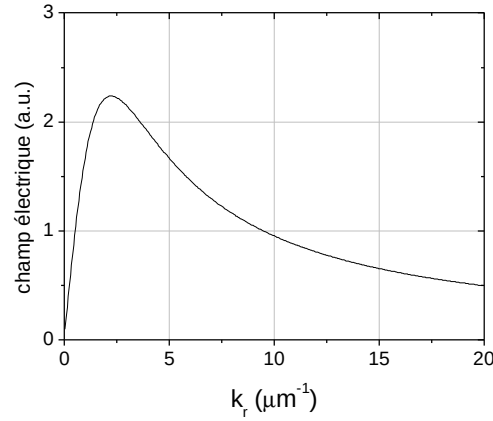


Figure B-3 : *variation du champ électrique avec le vecteur d'onde du réseau.*

Le graphe précédent résulte de l'équation B-19 qui peut s'écrire, compte tenu de l'expression de E_q et de E_d (voir Tableau B-1) :

$$E_{1,sat} \div \frac{k_r}{\frac{k_r^2}{C^{te} N_{eff}} + 1} x(k_r) \quad \text{Eq. B-21}$$

De cette équation, on peut voir que la mesure du k_r correspondant au maximum de la courbe permet de déterminer la densité effective de pièges tandis que celle de la pente de la fonction aux petits k_r (et donc au grands pas) mène à la compétition électron-trou. Les expériences dites de couplage d'onde, développées et expliquées au chapitres III donnent accès à ces deux caractéristiques par la mesure d'un gain photoréfractif proportionnel au champ électrique local.

B - 1.3 Effet électro-optique.

Après la description de l'effet opto-électronique, première partie de l'effet photoréfractif, vient naturellement la description de l'effet électro-optique qui consiste à

transformer la modulation du champ de charges d'espace inscrite dans le matériau en un réseau d'indice de réfraction.

La résolution des équations de Maxwell régissant la propagation d'une onde électromagnétique lie l'indice de réfraction au carré de la permittivité diélectrique relative du matériau pour autant que sa perméabilité magnétique soit égale à celle du vide. Dans le cas d'un cristal, toutes ces notions deviennent tensorielles et nous avons donc, à condition de définir la matrice d'imperméabilité $[\eta]$ comme étant l'inverse de celle de permittivité :

$$e_0 \vec{E} = [\eta] \vec{D} \quad \text{Eq. B-22}$$

Dans sa base propre, η_{ii} représente alors l'inverse du carré de l'indice de réfraction vu par une onde polarisée suivant l'axe i .

Toute perturbation, qu'elle soit d'origine électrique ou mécanique (par l'intermédiaire de l'effet piézoélectrique), est susceptible de modifier le tenseur d'imperméabilité. Dans un développement au premier ordre, sa variation est liée au champ électrique par l'effet Pockels.

$$\Delta h_{ij} = r_{ijk} E_k \quad \text{Eq. B-23}$$

L'application d'un champ électrique va modifier la base et les valeurs propres du tenseur. Par conséquent, il va induire une biréfringence dont les axes principaux seront dépendants de la direction d'application du champ et, dans un cas général, de son intensité. Les indices de réfraction associés aux axes principaux varieront comme :

$$\Delta n \div n_0^3 r_{41} E \quad \text{Eq. B-24}$$

Plus particulièrement, en ce qui concerne l'effet photoréfractif, cette biréfringence sera différente selon la direction relative du vecteur réseau (parallèle au champ électrique de charge d'espace) par rapport aux directions cristallographiques et engendrera des comportements différents. Deux configurations intéressantes sont utilisées à l'heure actuelle. La première est appelée configuration de rendement et optimise l'efficacité de diffraction. La face d'entrée est un plan $\{011\}$ et le vecteur réseau suit la direction $\langle 0\bar{1}1 \rangle$. La seconde est appelée configuration de couplage et maximise le transfert d'énergie entre les deux faisceaux. La face d'entrée est identique mais le $\vec{k}_r$ pointe dans la direction $\langle 001 \rangle$ (Figure B-4).

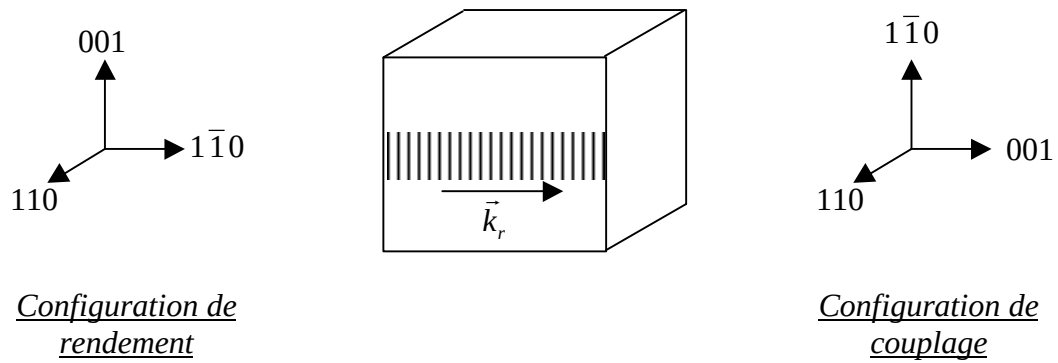


Figure B-4 : configurations photoréfractives.

Rappelons que dans la base des axes cristallographiques principaux, le tenseur électro-optique comporte trois termes identiques non nuls, valant 5,3 pm/V à 1,06 μm .

C ANNEXE C : La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Cette courte introduction s'appuie sur les ouvrages suivants : [9,10,11]

La RPE se base sur l'effet Zeeman, c'est-à-dire sur l'interaction entre un système de spins et un champ magnétique. Ce dernier éclate les niveaux électroniques dégénérés et permet d'observer des transitions résonantes aux longueurs d'onde micro-ondes. La structure de l'absorption qui en résulte est porteuse d'informations sur le défaut. Dans le cas très simplifié d'un électron libre plongé dans un champ magnétique, le Hamiltonien de spin s'écrit :

$$H_S = -\vec{m}_S \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Eq. C-1}$$

avec μ_s le moment magnétique de l'électron :

$$\vec{m}_S = -g_e \cdot \beta_e \cdot \vec{S} \quad \text{Eq. C-2}$$

g_e est le facteur de Landé et vaut dans ce cas = 2,0023 ; β_e est le magnéton de Bohr et $\vec{S}$ l'opérateur de spin. Les deux valeurs propres de ce Hamiltonien sont les configurations parallèles ($m_s=1/2$) et anti-parallèles ($m_s=-1/2$) du spin par rapport à $\vec{B}_0$: $\pm \frac{1}{2} g_e \cdot \beta_e \cdot B_0$. La transition micro-onde se fait donc pour les fréquences suivantes :

$$h\nu = g_e \beta_e B_0 \quad \text{Eq. C-3}$$

L'appareillage est constitué d'un électro-aimant qui enserré un cryostat et une cavité résonante. Pour des raisons techniques, le balayage s'effectue avec le champ magnétique. Celui-ci possède une composante continue et une modulée en fréquence pour permettre la détection synchrone. Le champ électromagnétique sonde est généré par un krystron qui opère dans notre cas en bande X (~9Ghz) et avec une puissance maximale de l'ordre de 50 mW. L'excitation est amenée à l'aide d'un guide d'onde dans la cavité résonante au centre de laquelle seul le mode transverse magnétique existe (les transitions sont dipolaires magnétiques). Après démodulation, le signal obtenu est la dérivée première des pics d'absorption.

Dans un cas plus réel que celui d'un électron libre, la structure des spectres est influencée par les interactions fines, hyperfines et superhyperfines. Le Hamiltonien de spin s'écrit en fait :

$$H_S = H_{SB} + H_{LS} + H_{IS} = b \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_N A_N \vec{S} \cdot \vec{I}_N \quad \text{Eq. C-4}$$

Les interactions Zeeman nucléaires et spin-spin ont été négligées. λ est la constante de couplage spin-orbite, A_N sont des grandeurs tensorielles représentant l'efficacité des interactions hyperfines et les I_N sont les spins nucléaires de l'atome étudié et de ses voisins. Le premier terme traduit l'effet Zeeman électronique. L'opérateur moment orbital $\vec{L}$ a été ajouté par rapport à l'équation d'un électron libre. Le second résulte du couplage spin-orbite et donne lieu à la structure fine. Le troisième rend compte des interactions entre moments dipolaires électroniques et nucléaires. Lorsqu'il s'agit du noyau du défaut étudié on parle d'interaction hyperfine centrale tandis que lorsqu'il s'agit de celui de ses voisins on parle d'interaction superhyperfine.

Le terme H_{LS} de l'équation précédente crée une levée de dégénérescence à champ nul des niveaux d'énergie. On définit un facteur de Landé effectif qui décrit les conditions de résonance dues à $H_{SB} + H_{LS}$. L'influence des composantes non-cubiques du champ cristallin au travers de l'interaction spin-orbite impose une nature matricielle à g_{eff} . L'identification de ce dernier par la mesure de la variation angulaire du spectre mène à la symétrie du site d'insertion.

L'interaction hyperfine centrale est de 10 à 100 fois plus faible que l'effet Zeeman. Chaque niveau électronique se splitte en $2I+1$ sous niveaux : un pour chaque configuration de spin nucléaire (I est le spin nucléaire de l'impureté étudiée). Dans une étude au premier ordre, les transitions permises sont celles qui vérifient $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_I = 0$. Il y a donc $2I+1$ transitions possibles, comme le montre la figure dans le cas d'un spin nucléaire 1 et d'un spin électronique 1/2.

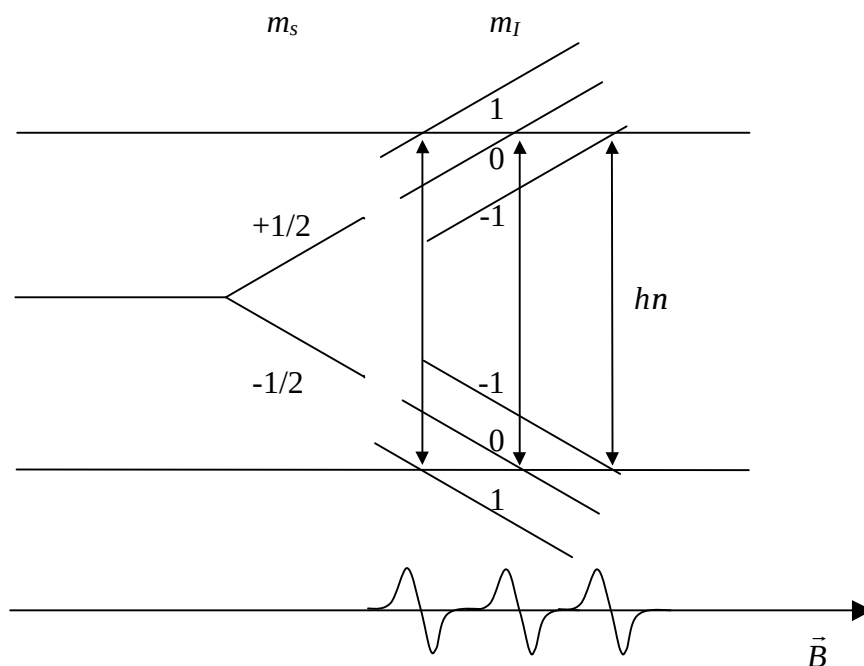


Figure C-1 : *exemple d'interaction hyperfine.*

L'interaction hyperfine centrale est la signature du défaut. Elle permet son identification. L'intensité relative des raies dépend de l'abondance isotopique des divers noyaux centraux nantis d'un spin nucléaire.

Le même raisonnement peut se tenir avec l'interaction superhyperfine. On doit considérer le nombre de noyaux équivalents dans la structure et les probabilités de les trouver dans un état de spin donné. Lorsqu'elle peut être considérée comme une perturbation de l'interaction hyperfine, elle provoque l'éclatement de chaque niveau hyperfin en $\sum_N 2I_N + 1$ raies superhyperfines où N est le nombre de noyaux. Parfois certaines sont confondues. Les intensités de ces raies ne sont d'habitudes pas égales. L'analyse de la structure superhyperfine donne une idée de l'environnement du défaut étudié et de son site d'insertion.

La largeur des pics est influencée par plusieurs facteurs : l'interaction superhyperfine lointaine qui n'est pas résolue, le désordre cristallin et les contraintes internes. En général, tout paramètre susceptible de générer un splitting aléatoire à champ nul.

Si le paramagnétisme est le plus intense à 4K, il n'est pas toujours possible de travailler à cette température. En effet les micro-ondes créent aussi bien une excitation qu'une désexcitation des porteurs. Travailler à trop forte puissance et/ou à trop basse température

(temps de vie plus long sur le niveau) égalise les populations et donne lieu à un effet de saturation appelé phénomène de relaxation.

D ANNEXE D : Le photocourant modulé.

Cette brève explication se base essentiellement sur les références [12,13,14].

Un matériau photoconducteur est soumis à une excitation lumineuse modulée en temps avec une pulsation ω . Une tension électrique lui est appliquée par l'intermédiaire de deux contacts coplanaires. Le photocourant qui en résulte possède donc, outre une partie constante, une composante alternative composée d'un module et d'une phase dont la détection mène à la densité d'états dans la bande interdite et aux sections de capture. L'expérience est représentée schématiquement sur la Figure D-1.

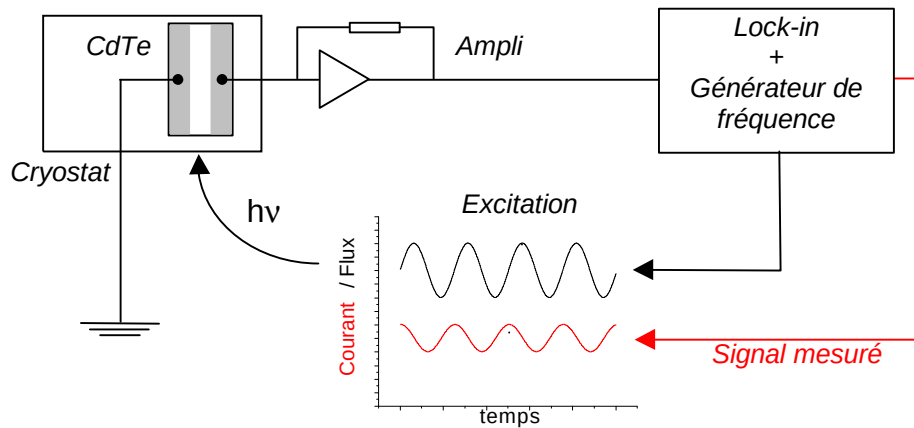


Figure D-1 : schéma de l'expérience de photocourant modulé.

L'excitation lumineuse, qui possède une énergie supérieure au gap, engendre un transfert de charges bande à bande. Ce processus hors équilibre est caractérisé par l'émergence de deux quasi-niveaux de Fermi (un par type de porteur), limites définissant la position énergétique où le taux de capture de chacun des porteurs de charge équivaut à celui d'émission, et qui séparent la zone de recombinaison de celle du piégeage (Figure D-2). Les mesures sont réalisées à différentes températures et pulsations. Si nous nous mettons dans le cas d'un photocourant régi par un type de porteur unique (les électrons par exemple), pour chaque couple de valeurs (ω, T) seuls les niveaux énergétiques proches de celui en résonance avec l'excitation seront sondés. Les pièges qui en sont trop écartés réagissent soit trop vite soit trop lentement par rapport à la modulation et n'induiront aucun déphasage. La position du

niveau en résonance est définie par un taux d'émission égal à la pulsation de l'excitation et varie donc avec ω et T selon l'équation suivante :

$$E_{wn} = E_c - kT \cdot \ln\left(\frac{n_n}{w}\right) \quad \text{Eq. D-1}$$

où ν_n est la fréquence caractéristique d'émission du piège sondé tel que

$$n_n = C_n N_c \quad \text{Eq. D-2}$$

avec C_n le taux de capture et N_c la densité équivalente d'états de la bande de conduction. Selon qu'elle se situe dans la zone de recombinaison (1) ou celle de piégeage (2), le photocourant sera contrôlé par différents processus. Dans la première, les centres consomment les électrons, régissent le comportement du module du courant et annulent le déphasage. Ils ne sont donc pas détectables par cette technique. C'est seulement dans la seconde, où les mécanismes de piégeage et de ré-émission induisent un retard entre l'excitation et la réponse, que des informations peuvent être récoltées. De surcroît, dans cette zone, la densité d'états influencera le module de la partie alternative du courant par l'intermédiaire du nombre de charges piégées.

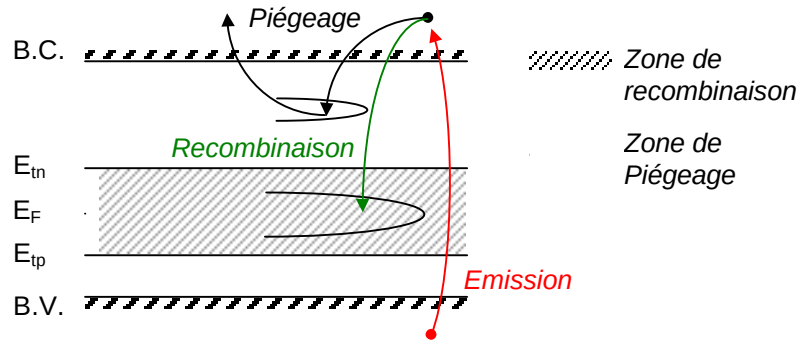


Figure D-2 : *mécanismes de génération, de piégeage et de recombinaison intervenant dans l'expérience de photocourant modulé. E_{tn} et E_{tp} sont les quasi niveaux de Fermi respectivement des électrons et des trous.*

L'exploitation des données se fait de la manière suivante. Pour chaque point de mesure, nous détectons le module et la phase du photocourant et nous relevons le couple de valeur ω, T qui y sont associé. De ces deux dernières caractéristiques, sur base d'un ν_n moyen, nous pouvons déduire une approximation de l'énergie sondée (équation D – 1). En effet, ν_n

varie d'un centre à l'autre et sera déterminé plus tard pour chacun d'entre eux. Pour chaque température, plusieurs fréquences sont utilisées et nous aboutissons donc à autant de courbes qu'il y a de températures différentes. Leur ensemble donne une image de la variation de la phase en fonction de l'énergie sondée ou, par l'intermédiaire de l'équation D - 3, d'une quantité proportionnelle à la densité d'états :

$$\frac{N(E).C_n}{m_n} = k_B T S q G_{ac} x \frac{\sin(f)}{|I_{ac}|} \quad \text{Eq. D-3}$$

où S est la surface éclairée, G_{ac} la partie alternative du taux de génération de charges, ξ le champ électrique appliqué et I_{ac} et ϕ le module et la phase de la réponse. D'habitude, toutes ces courbes ne se superposent pas puisque le v_n utilisé dans le calcul de l'énergie sondée n'est pas correct mais néanmoins leur tracé fait apparaître un certain nombre de pics (groupes de courbes) correspondants à des états. Pour chacun d'entre eux, le travail d'optimisation consiste à adapter la fréquence caractéristique d'émission de façon à superposer les courbes de température. Notons que la détermination de v_n n'est pas très sensible puisque cette grandeur se situe à l'intérieur d'un logarithme. On obtient alors en même temps le taux de capture et la position énergétique du maximum local de la densité d'états. Cette dernière peut alors être reconstruite avec un minimum de paramètres inconnus afin de reproduire au mieux, par l'intermédiaire d'une simulation numérique, les résultats de l'expérience, ceux obtenus en spectroscopie d'absorption optique ou encore en EPR et en conductivité. L'accord requis définit la largeur énergétique des niveaux détectés ainsi que leur concentration et fait une proposition des centres de recombinaisons, invisibles par la technique de photocourant modulé.

[1] E. Hecht, « Optics », seconde édition, Addison-Wesley Publishing Company.

[2] M. Georges, thèse présentée à l'université de Liège.

[3] F.P. Strookendle, optical letters 11 (1986), 312

[4] N.V. Kukhtarev, Ferroelectrics, 22 (1979) 949-960

[5] N.V. Kukhtarev, Ferroelectrics, 22 (1979) 961-964

[6] Ph. Delaye, L.A. de Montmorillon, I. Biaggio, J.C. Launay, G. Roosen, Optics Communications 134 (1997) 580-590

[7] M.C. Bashaw, J. Opt. Soc. Am. B 11 (1994) 1743

[8] G. Pauliat and G. Roosen, « l'effet photoréfractif », dans « L'optique non linéaire et ses matériaux », Collection de la Société Française d'Optique, EDP sciences, 2001

[9] « Spectroscopie de résonances paramagnétiques électroniques : du cristal à l'amorphe, de l'isolant au semiconducteur », GALERNE 94, mont Saint Odile – 9 au 14 octobre 1994. Ed. Didier Gourier. [s.l.] : [s.n.] 1994. [Ca. 350 p.]

-
- [10] A. Abragam et B. Bleaney, « Résonance paramagnétique des ions de transition », bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, P.U.F.
- [11] J.L. Cantin, thèse présentée à l'université de Paris 6
- [12] C. Longeaud, J.P. Kleider, Phys. Rev. B 45 (1992) 20, pp. 11672-11684
- [13] C. Longeaud, J.P. Kleider, M. Cuniot, Opt. Mat. 4 (1995) pp. 271-275
- [14] C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kaminski, R. Kozłowski, M. Pawłowski, J. Cwirko, Semicond. Sci. Technol. 14 (1999) pp. 747-756

Abstract

Due to their high sensitivity, cadmium telluride and zinc telluride crystals are promising photorefractive materials in the field of real-time holographic recording media. The first semiconductor works in the near infrared region (1,06-1,55 μm) whereas the other one is more adapted to the CCD cameras and to laser diodes (850 nm).

In this work, the main stages of cadmium telluride crystals development are considered: growth, characterisations and post-growth processes.

The material is grown by the vertical Bridgman-Stockbarger method and is optimised for well-defined applications. Some growth parameters are adjusted. Especially, the effect of an axial magnetic field on the growth is experimented.

The electric properties are studied by correlating electron paramagnetic resonance and modulated photocurrent experiments. The density of states is probed by the first method whereas the second one identifies the energy levels. The tellurium antisite as well as a second deep centre are detected.

The cutting and polishing processes as well as the electrical breakdown behaviour are studied by use of a polarimetric experiment. The optical technique allows to probe the birefringence induced by stresses or by the local electric field.

The research on the ZnTe subject focuses on its growth and doping. The “travelling heater method” growth is optimised. Two codopings that brings resistivity and photorefractivity in the material are defined and validated by appropriate characterisations.

Résumé

Au vu de leur sensibilité importante, les monocristaux de CdTe et de ZnTe photoréfractifs possèdent un avenir certain en tant que supports d'enregistrement holographique en temps réel. Si le premier matériau travaille dans le proche infrarouge (1,06-1,55 μm), le second est mieux adapté aux caméras CCD et aux diodes lasers (850 nm).

Dans ce travail, les grandes étapes du développement d'un cristal de CdTe sont abordées : croissance, caractérisations, mise en forme.

Le matériau est réalisé par la méthode de Bridgman-Stockbarger verticale et est optimisé en vue d'applications clairement définies. Plusieurs paramètres de croissance sont modifiés. Plus particulièrement, durant celle-ci, l'effet d'un champ magnétique axial à l'ampoule est testé.

L'étude des propriétés électriques est effectuée en corrélant des expériences de résonance paramagnétique électronique et de photocourant modulé. La densité d'états est sondée par la première méthode tandis que la seconde attribue une signature structurale aux niveaux énergétiques. L'antisite de tellure ainsi qu'un deuxième centre profond sont mis en évidence.

Les procédés de découpe et de polissage ainsi que le problème de claquage électrique à haut champ sont étudiés par polarimétrie. Le développement de la technique expérimentale permet de sonder la biréfringence induite aussi bien par les contraintes que par le champ électrique local.

Les travaux concernant le ZnTe se sont concentrés sur sa croissance et son dopage. La cristalllogénèse en phase liquide dite THM est optimisée. Deux codopages permettant de rendre le matériau résistif et photoréfractif ont été définis et validés par des caractérisations appropriées.