



HAL
open science

Cristallogénèse et caractérisation physico-chimiques et optiques des matériaux semiconducteurs AIn_2Te_4 ($A = Cd, Zn$ et Mn). Leurs potentialités comme modulateurs dans la bande spectrale 1,06-10,6 micromètres

Jean-François Lambert

► **To cite this version:**

Jean-François Lambert. Cristallogénèse et caractérisation physico-chimiques et optiques des matériaux semiconducteurs AIn_2Te_4 ($A = Cd, Zn$ et Mn). Leurs potentialités comme modulateurs dans la bande spectrale 1,06-10,6 micromètres. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10519 . tel-00136625

HAL Id: tel-00136625

<https://theses.hal.science/tel-00136625>

Submitted on 14 Mar 2007

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

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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Jean-François LAMBERT

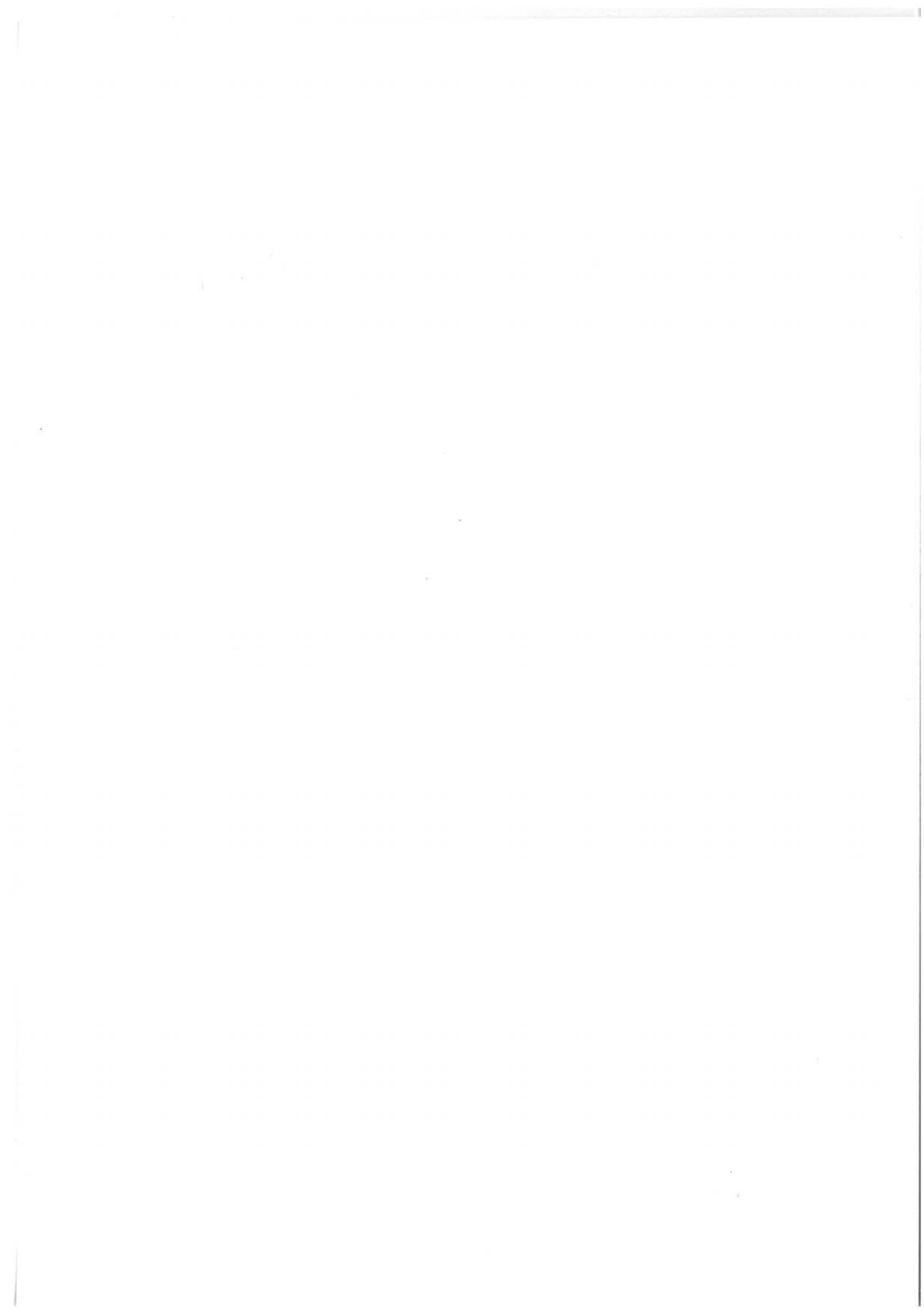
Ingénieur E.N.S.C.P.B

**CRISTALLOGENESE ET CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES ET OPTIQUES DES MATERIAUX
SEMICONDUCTEURS AIn_2Te_4 (A = Cd, Zn et Mn)**

**Leurs potentialités comme modulateur dans la bande spectrale
1,06-10,6 micromètres**

Soutenue le 12 janvier 1993, devant la commission d'examen :

MM.	P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
	M. CHANZY	
	B. DARRIET	
	J. ETOURNEAU	
M ^{me}	M. GUITTARD	<i>Examineurs</i>
	A. HORDONNEAU	
	J.-C. JUMAS	
	J.-C. LAUNAY	
	G. ROOSEN	



A mes parents

A MARIE PIERRE

A tous ceux qui me sont chers

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

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

- J'adresse ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour avoir accepté de venir juger ce travail.

- Madame M. GUITTARD, Directeur de Recherche au CNRS, a bien voulu être rapporteur de ce travail. Qu'elle trouve ici, l'expression de mes sincères remerciements pour sa participation à mon jury de thèse.

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

- Monsieur G. ROOSEN, Directeur de Recherche au CNRS, a accepté de participer à mon jury de thèse, je lui exprime toute ma gratitude.

- Je tiens à remercier Monsieur A. HORDONNEAU, Chef du Département Chargé de la Recherche et de la Politique Industrielle d'Aérospatiale Aquitaine, pour sa participation à mon jury de thèse.

- Monsieur M. CHANZY, Chef du Département Optoélectronique à la DRET, a bien voulu juger ce travail, qu'il en soit vivement remercié.

- Monsieur le Professeur B. DARRIET m'a initié, toujours avec gentillesse, patience et à propos, à la Microscopie Electronique par Transmission. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

- Monsieur J.C. LAUNAY, Ingénieur de Recherche au CNRS, Directeur du PRAME, a dirigé mes recherches avec compétence. Il m'a aidé par ses conseils et ses encouragements à mener à bien ce travail. Je tiens à lui exprimer mes plus chaleureux remerciements.

- Je tiens également à exprimer toute ma gratitude et mes plus sincères remerciements à :

- Monsieur le Professeur G. COUTURIER pour ses nombreux conseils et son implication dans l'étude des propriétés de transport.

- Monsieur le Professeur P. GRAVEREAU pour sa disponibilité lors de l'étude cristallographique.

- Monsieur le Professeur P.V. HUONG qui m'a dirigé dans mon étude de Spectroscopie Raman.

- Monsieur MARQUETON, Maitre de Conférence , qui m'a initié avec compétence et gentillesse à la réflectivité.

- Monsieur J.P. ZIELINGER, Directeur de Recherche au CNRS, qui a su me faire découvrir avec passion les bases de la PICTS.

Que J.P. CHAMINADE, J. DARRIET, A. GARCIA, C. HAUW, M. LAHAYE, E. MARQUESTAUT et L. TRUT trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur aide, leurs conseils et leur amitié.

Je ne saurais oublier Monsieur O. VIRAPHONG qui a toujours su résoudre les problèmes techniques qui se sont présentés.

Enfin je voudrais également remercier Stéphanie BOUCHET, Valérie MAZOYER, Olivier BRISSON et Bruno JEAN, ainsi que tous les membres du Laboratoire de Chimie du Solide et de l'AEROSPATIALE que j'ai côtoyés durant ce travail, pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Nous remercions l'Aérospatiale Etablissement d'Aquitaine de nous avoir donné les moyens humains et scientifiques qui ont permis d'effectuer ce travail dans d'excellentes conditions.

Nous adressons nos remerciements à la DRET et tout particulièrement à Monsieur M. LIZOT pour le financement de la bourse de doctorat et l'intérêt porté à nos travaux.

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I LA FAMILLE AIn_2Te_4	5
I-1) $CdIn_2Te_4$ et $ZnIn_2Te_4$	6
I-1-a) <u>Diagramme de phase</u>	6
I-1-b) <u>Structure</u>	8
I-1-c) <u>Propriétés physico-chimiques</u>	10
I-1-d) <u>Propriétés optiques</u>	15
I-2) $MnIn_2Te_4$	17
CHAPITRE II LA CRISTALLOGENESE	22
II-1) <u>Préparation des matériaux de départ</u>	23
II-2) <u>Méthodes de croissance</u>	24
II-2-1) <u>La méthode CVT (Chemical Vapor Transport)</u>	24
II-2-2) <u>La méthode THM (Travelling Heater Method)</u>	25
II-2-2a) Principe général	25
II-2-2b) Le four de croissance	25
II-2-2c) Croissance de $CdIn_2Te_4$ par THM	29
II-2-2d) Croissance de $ZnIn_2Te_4$ par THM	31
II-2-3) <u>La méthode "Bridgman modifié"</u>	33
II-2-3a) Croissance de $CdIn_2Te_4$ et $ZnIn_2Te_4$	33
II-2-3b) Les fours Bridgman	35
II-2-3c) Résultats	37
II-2-3d) Croissance de $MnIn_2Te_4$	37

CHAPITRE III	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	41
III-1)	<u>La diffraction X</u>	42
III-2)	<u>Analyse chimique par microsonde de Castaing (EPMA)</u>	44
III-2-1)	<u>Principe</u>	44
III-2-2)	<u>Préparation des échantillons</u>	47
III-2-3)	<u>Résultats</u>	47
III-3)	<u>Mesure de masse volumique</u>	53
III-4)	<u>Microdureté Vickers</u>	53
III-4-1)	<u>Principe</u>	53
III-4-2)	<u>Résultats</u>	55
III-5)	<u>Microscopie infrarouge par réflexion et transmission</u>	59
III-6)	<u>Microscopie Electronique par Transmission (MET)</u>	62
III-6-1)	<u>Préparation des échantillons pour l'observation par MET</u>	64
III-6-2)	<u>Dispositif expérimental</u>	65
III-6-3)	<u>Résultats</u>	66
III-6-3-1)	Etude d'un monocristal de CdIn_2Te_4 obtenu par "Bridgman modifié" et orienté suivant le plan (110)	66
III-6-3-2)	Etude de microcristallites de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié"	66
III-6-3-3)	Etude de microcristallites de CdIn_2Te_4 obtenus par THM	70
III-6-4)	<u>Conclusion</u>	75
III-7)	<u>Etude cristallographique de la structure de CdIn_2Te_4</u>	78
III-7-1)	<u>Méthode de Laue</u>	78
III-7-2)	<u>Détermination structurale de CdIn_2Te_4</u>	80
III-8)	<u>Synthèse des résultats</u>	86

CHAPITRE IV	ETUDE DES MODES DE VIBRATION PRINCIPAUX PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN	87
IV-1)	<u>Réfectivité</u>	88
IV-1-1)	<u>Théorie des groupes</u>	88
IV-1-2)	<u>Mesures expérimentales</u>	89
IV-1-3)	<u>Traitement des spectres de réfectivité</u>	91
IV-1-4)	<u>Résultats</u>	92
IV-1-5)	<u>Relation de Lyddane-Sachs-Teller</u>	98
IV-2)	<u>Spectroscopie Raman</u>	99
IV-2-1)	<u>Principe</u>	99
IV-2-2)	<u>Technique expérimentale</u>	102
IV-2-3)	<u>Résultats</u>	102
IV-3)	<u>Synthèse des résultats</u>	111
CHAPITRE V	MESURES ELECTRIQUES	112
V-1)	<u>Propriétés de transport sous champ faible</u>	114
V-1-1)	<u>Méthode de Van der Pauw</u>	114
V-1-2)	<u>Mesures expérimentales</u>	116
V-1-3)	<u>Résultats</u>	117
V-2)	<u>Propriétés de transport de CdIn₂Te₄ sous champ élevé</u>	128
V-2-1)	<u>Configuration expérimentale</u>	128
V-2-2)	<u>Résultats-interprétation</u>	128
V-3)	<u>Synthèse des résultats</u>	136

CHAPITRE VI	MESURES OPTIQUES	137
VI-1)	<u>Transmission infrarouge</u>	138
VI-2)	<u>Détermination de la largeur et de la nature de la bande interdite</u>	140
VI-3)	<u>Photoconductivité de CdIn₂Te₄</u>	147
VI-3-1)	<u>Dispositif expérimental</u>	147
VI-3-2)	<u>Résultats</u>	147
VI-4)	<u>Etude des transitoires de photocourant dans CdIn₂Te₄ (PICTS)</u>	150
VI-4-1)	<u>Principe</u>	150
VI-4-2)	<u>Conditions opératoires</u>	155
VI-4-3)	<u>Analyses des échantillons</u>	155
VI-4-3-a)	Analyse du déclin par les méthodes de traitement PICTS	158
VI-4-3-b)	Analyse de la forme du déclin	160
VI-4-3-c)	Interprétation phénoménologique de la forme du déclin	160
VI-4-4)	<u>Détermination du profil de la densité d'états dans l'hypothèse du piègeage multiple</u>	165
VI-5)	<u>Synthèse des résultats</u>	166
CONCLUSION GENERALE		169
BIBLIOGRAPHIE		173
ANNEXES		179

INTRODUCTION

Le développement et l'utilisation des matériaux semiconducteurs ont connu un formidable essor au cours des trente dernières années. Initialement, les matériaux les plus étudiés ont été les semiconducteurs élémentaires (Si, Ge). Actuellement leur fabrication industrielle permet d'obtenir des monocristaux de grande dimension et d'excellente qualité.

Cependant les exigences s'étant accrues on porte aujourd'hui le plus grand intérêt aux semiconducteurs binaires comme CdTe, GaAs et InP. En effet, ces composés possèdent des propriétés extrêmement intéressantes: ainsi, leur structure ne contient pas de centre de symétrie, comme c'est le cas dans la plupart des semiconducteurs élémentaires, ce qui permet par exemple une multitude d'applications basées sur des effets optiques non linéaires. De plus, le gap direct de ces composés permet leur utilisation en tant que lasers à semiconducteurs.

Les connaissances sur les propriétés de ces matériaux et leurs conditions d'élaboration ont progressé à un niveau tel, qu'elles permettent la fabrication industrielle de monocristaux de ces binaires.

La logique a voulu que l'étape suivante dans la recherche de nouveaux semiconducteurs soit l'étude des composés ternaires.

Ces matériaux sont très prometteurs, ainsi des lasers accordables ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), des doubleurs de fréquence ($\text{AgGaS}_2, \text{LiNbO}_3$), des détecteurs infrarouge ($\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$) et des éléments photovoltaïques (CuInSe_2) ont déjà été réalisés.

Actuellement, l'optoélectronique est en plein essor. De ce fait les matériaux électrooptiques connaissent un intérêt croissant puisqu'ils interviennent comme éléments actifs dans les modulateurs, les commutateurs optiques, les doubleurs de fréquence ...

Jusqu'à présent, seuls quelques matériaux pouvaient être utilisés par des systèmes travaillant dans l'infrarouge lointain (fenêtre $10,6 \mu\text{m}$). Parmi ces matériaux, les plus connus sont CdTe et GaAs, mais ils présentent des performances électrooptiques peu élevées (cf Chap. I, tableau 3). Des études récentes (1) ont montré que le semiconducteur ternaire CdIn_2Te_4 de la famille des $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ présentait de ce point de vue, un progrès certain et ce, grâce à une valeur exceptionnellement élevée du coefficient électrooptique r_{41} (50pm/V).

Ce travail fait suite à l'étude de F. Lestournelle sur la cristallogénèse de CdIn_2Te_4 par THM (2). Nous nous sommes attachés à améliorer la qualité cristalline des cristaux de CdIn_2Te_4 en développant une nouvelle méthode de croissance dérivée de la méthode Bridgman.

Puis nous avons étendu notre travail à d'autres composés de la même famille comme ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 ainsi qu'aux solutions solides $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{In}_2\text{Te}_4$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$), afin d'étudier l'influence du cation A sur les propriétés physiques de ces matériaux.

Dans ce mémoire, après une présentation des composés de la famille AIn_2Te_4 (chapitre I), nous nous proposons d'exposer la méthode de croissance "Bridgman modifié" que nous avons développée (chapitre II).

Le troisième chapitre est consacré aux caractérisations cristallographiques et chimiques des cristaux obtenus. Le quatrième chapitre traite des études en réflectivité infrarouge et en micro-Raman que nous avons menées sur ces composés.

Enfin, les propriétés électriques et optiques de nos matériaux sont présentées respectivement dans les chapitres cinq et six.

CHAPITRE I

LA FAMILLE Aln_2Te_4

I-1) CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄

Ces deux matériaux appartiennent à la famille des composés ternaires du type A^{II}B^{III}₂C^{VI}₄ synthétisés pour la première fois par Hann en 1955 (3).

I-1-a) Diagramme de phase

Les diagrammes de phase des systèmes pseudo-binaires CdTe-In₂Te₃ et ZnTe-In₂Te₃ ont été déterminés respectivement par Thomassen et al (4) (fig.1) et par O'Kane et al (5) (fig.2).

Ces deux diagrammes sont très similaires, et on constate que comme la plupart des composés de cette famille (6), CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄ ont une fusion non congruente respectivement à 785°C et 795°C.

Dans le cas de CdIn₂Te₄, on note un domaine d'existence assez large de la phase β qui s'étend de 45% à 72% molaire d'In₂Te₃. Cette phase précipite le long du liquidus entre 63% et 93% mol. d'In₂Te₃.

Pour ZnIn₂Te₄, les limites du domaine d'existence ne sont pas précisées. La phase β précipite le long du liquidus entre 80% et 96% molaire d'In₂Te₃.

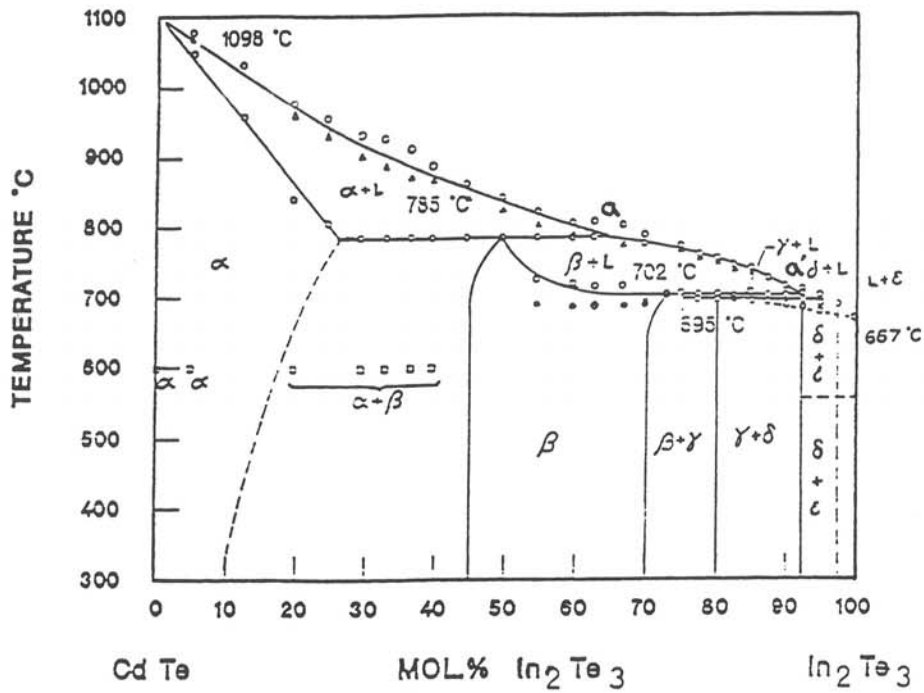


fig.1 : Diagramme de phase du pseudo-binaire CdTe-In₂Te₃

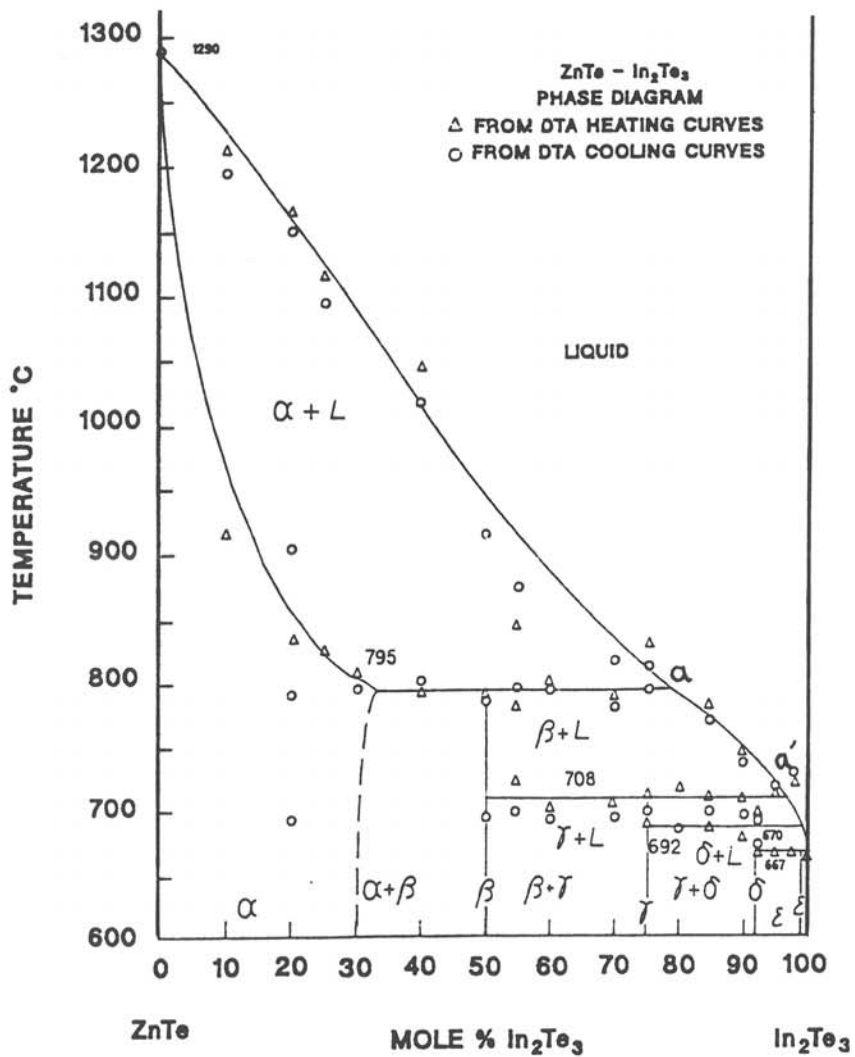


fig.2 : Diagramme de phase du pseudo-binaire ZnTe-In₂Te₃

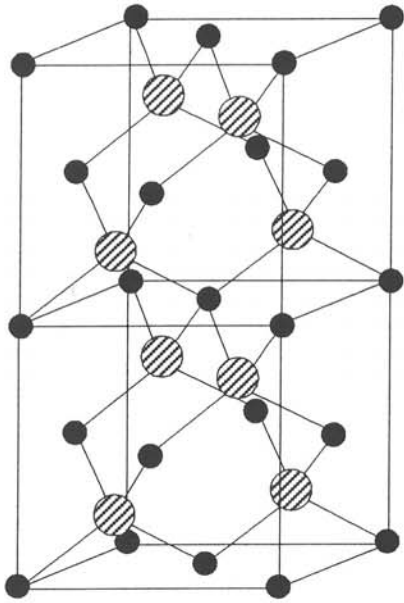
I-1-b) Structure

La bibliographie propose pour ces deux composés une structure quadratique lacunaire appartenant au groupe d'espace $\bar{I}4$ (1, 3, 6, 7). Cette dernière se déduit du type structural blende (fig.3a):

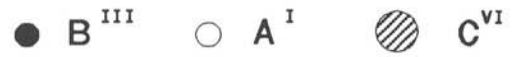
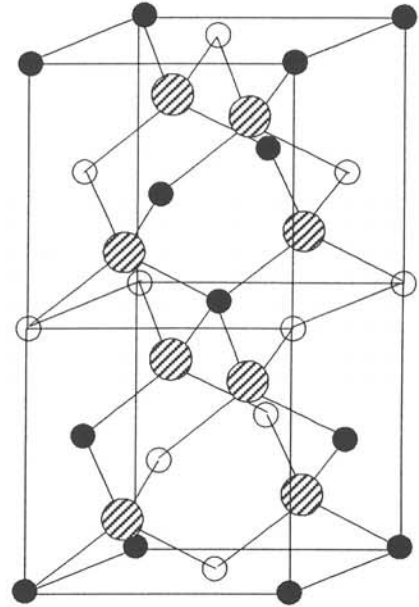
en doublant cette maille et en remplaçant deux atomes AII par un atome AI et un atome BIII, on obtient ainsi la structure chalcopryrite (fig.3b). En remplaçant alors quatre atomes AI par deux atomes AII et deux lacunes, on retrouve la structure quadratique de nos composés qui est appelée "Defect chalcopryrite" ou "thiogallate" et qui appartient au groupe d'espace $\bar{I}4$ (S^4_2) (fig.3c). Chaque cation (A ou B) est alors entouré par quatre anions C, tandis que tous les anions ont un cation A, deux cations B et une lacune pour plus proches voisins.

Cependant récemment, Schwer (8) et Riede et al (9) ont montré, à partir d'une étude Riedvelt sur poudre, que ces deux composés cristallisent dans une structure identique mais avec une répartition statistique des cations dans les sites tétraédriques occupés, le groupe d'espace étant alors $\bar{I}4_2m$ (D^{11}_2d).

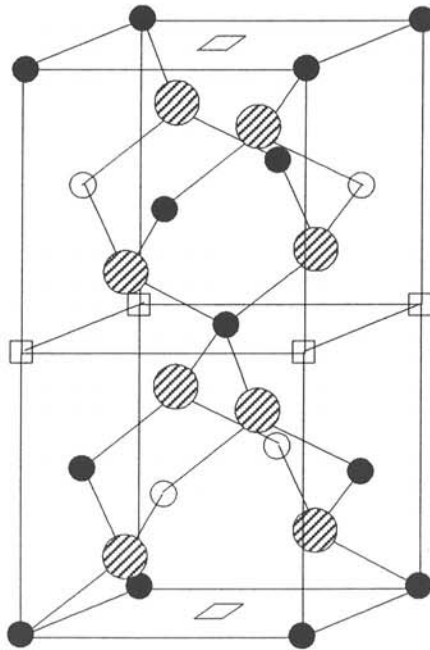
Cette incertitude peut provenir du fait que le cadmium et l'indium ont des facteurs de diffusion proches qui ne permettent pas de trancher en faveur de l'une de ces deux structures à partir des données de diffraction X.



(a) structure blende (ZnTe) $F\bar{4}3m$.



(b) : structure Chalcopyrite $I\bar{4}2d$



(c) : structure "Defect Chalcopyrite" ($Zn In_2 Te_4$) $I\bar{4}$

fig. 3 : filiation de la structure "defect chalcopyrite"

Les paramètres de maille donnés par les fiches ASTM sont:

CdIn_2Te_4	$a=6,205 \text{ \AA}$	$c=12,405 \text{ \AA}$
ZnIn_2Te_4	$a=6,122 \text{ \AA}$	$c=12,244 \text{ \AA}$

L'étude bibliographique révèle une certaine disparité dans les valeurs du paramètre de maille surtout pour CdIn_2Te_4 (Tab.1). Cette dispersion peut être attribuée à un écart à la stoechiométrie des composés étudiés. En effet, Thomassen et al (4) ont montré que le paramètre de maille variait avec la composition de la phase β de $6,24 \text{ \AA}$ à $6,197 \text{ \AA}$ dans le domaine 45%-72% In_2Te_3 .

Il est à noter que dans tous les cas le rapport c/a est égal à deux, aux incertitudes de mesure près.

I-1-c) Propriétés physico-chimiques

Les principales caractéristiques physiques de ces deux matériaux, issues de la bibliographie, sont regroupées dans le tableau 2. Ces résultats nous amènent aux remarques suivantes:

- Les valeurs trouvées pour la largeur de bande interdite sont comprises entre $0,88 \text{ eV}$ et $1,38 \text{ eV}$ pour CdIn_2Te_4 . Ces divergences peuvent s'expliquer, d'une part par les diverses méthodes utilisées - valeurs déterminées soit à partir de mesures électriques (conductivité), soit à partir de mesures optiques (transmission, photoconductivité,

	CdIn₂Te₄	Ref	ZnIn₂Te₄	Ref
paramètres de maille (Å)	a = 6,205 c = 12,405	6, 10	a = 6,122 c = 12,244	6
	a = 6,2232 c = 12,4672	8	a = 6,1286 c = 12,2869	8
	a = 6,222 c = 12,443	2	a = 6,11 c = 12,22	2, 10
	a = 6,192 c = 12,38	3		
	a = 6,24	11		
	a = 6,23	4, 12, 13		
groupe d'espace	$\bar{I}4$	3, 6	$\bar{I}4$	3, 6
	$\bar{I}4 2m$	8, 9	$\bar{I}4 2m$	8
Masse volumique (g/cm ³)	5,92	6	5,82	6
	5,866	8	5,796	8

Tab. 1 : Propriétés structurales de CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄ (bibliographie)

	CdIn₂Te₄	Ref	ZnIn₂Te₄	Ref
Eg à l'ambiante (eV)	1,16 ind. et 1,24 direct (photoelectrochimique) 1,1 ind. et 1,2 direct (calculé) 1,15 ind. et 1,28 direct (opt.) 1,23 (optique) 0,9 (électrique) 1,38 (électrique) 0,88-0,9 (électrique) 0,92-1 1,07 direct 1,10 indirect	14 15 16 13 18 19 20 6 21	1,35 ind. et 1,87 direct (photoconduct.) 1,3 (optique) 1,4 (électrique) 1,3 (photoconductivité) 1,4 - 1,8 0,86 - 1,4	22 13 18 23 20 6
Résistivité (Ω.cm)	60 (type n) 2 10 ⁵ 380 (type n) 1,7 10 ⁶ 10 ² - 10 ⁸ 10 ⁴ - 10 ⁵ 100 - 200 (recuit sous Te, type p) 20 (dopé Te, type n) 500 (dopé Ag, type p)	17 20 24, 28 26 25 27 25 14 14	1 10 ⁸ 3 10 ⁷ 5 10 ⁶ 6 10 ⁸ (type p)	20 17 22 23
Mobilité μ (cm ² /v.s)	n = 1,1 10 ¹⁵ μ = 20	28		
Nombre de porteurs par cm ³	n = 10 ¹⁴ μ = 4000	17		
	n = 10 ¹⁴ μ = 84	24		
Constante diélectrique statique ε _r	200 mesures électriques 265 " " 11 " " 16 mesures optiques 10,9 " "	24 1, 26 28 29 9	11,5	30
dureté	220	20		
Pouvoir thermoélectrique (μV/K)	580	20	380	20
Conductivité thermique (mW/cmK)	11	19		

Tab. 2 : Propriétés physiques de CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄ (bibliographie)

photoélectrochimie) - d'autre part par un écart à la stoechiométrie des matériaux caractérisés. Les deux études les plus récentes, l'une théorique à partir d'un calcul de pseudopotentiel (15), l'autre basée sur des mesures photoélectrochimiques (14) montrent pour CdIn_2Te_4 l'existence d'un gap indirect à 1,1-1,16 eV et d'un gap direct à 1,2-1,24 eV. Ces deux résultats sont en accord avec ceux de Koval et al (16) qui ont déterminé un gap indirect à 1,15 eV et un gap direct à 1,28 eV.

Pour ZnIn_2Te_4 , les valeurs du gap sont cohérentes entre elles. L'étude réalisée par Manca et al (22) à partir de mesures de photoconductivité, d'absorption et de réflexion, met en évidence l'existence d'un gap indirect vers 1,35 eV et d'un gap direct à 1,87 eV.

- Sur le plan des propriétés électriques, les valeurs de la résistivité pour CdIn_2Te_4 présentent elles aussi une grande dispersion; en effet, elles varient pour des échantillons de type n non dopés de 60 $\Omega\cdot\text{cm}$ (17) à $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ (25).

Etant donné que, les différents auteurs utilisent tous des matériaux de départ de très grande pureté (6N), une telle variation de la résistivité peut s'expliquer par des écarts à la stoechiométrie, comme cela est le cas pour CdTe. D'autre part Kyle et al (26) ont montré que la coupe et le polissage modifient d'une façon notable, la résistivité de ce matériau, en créant en surface, par écrouissage, une zone de faible

résistivité qui peut être éliminée par une attaque chimique avec une solution brome(5%)-méthanol. Enfin, une dernière raison qui peut contribuer à cette dispersion, est la grande photosensibilité de ce matériau (11).

- Sur le plan des dopages, nous disposons de peu de résultats: Becker et al (14) ont dopé CdIn_2Te_4 à l'argent et au tellure, les cristaux obtenus sont respectivement de type p et n. A l'inverse Kianian et al (25) ont obtenu des cristaux de type p, après un recuit sous un excès de tellure de cristaux initialement n.

- Aucune donnée n'existe sur le nombre de porteurs et leur mobilité dans ZnIn_2Te_4 . Pour CdIn_2Te_4 , le nombre de porteurs par cm^3 varie de 10^{12} à 10^{15} et la mobilité de 20 à 4000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Cependant, une mobilité de 4000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ nous paraît peu réaliste compte tenu du caractère lacunaire de ce matériau.

- Deux groupes de valeurs apparaissent pour la constante diélectrique statique de CdIn_2Te_4 . Gentile et al (1,24) ont déterminé une valeur de ϵ_r de l'ordre de 200-260 à 10kHz. Cette valeur nous paraît élevée si l'on considère que la structure de CdIn_2Te_4 est proche de celle de CdTe pour lequel ϵ_r est de l'ordre de 11 (31). Une valeur aussi importante de ϵ_r indiquerait une très forte ionicité des liaisons inter-atomiques introduites par l'indium dans le réseau CdIn_2Te_4 , ce qui n'est pas le cas.

Couturier et al (28) ont déterminé, à partir de mesures électriques, une constante diélectrique de l'ordre de 11 et ils ont montré que la valeur de l'ordre de 200 trouvée précédemment est due à des problèmes de contacts.

Cette valeur de ϵ_r a d'ailleurs été confirmée par des mesures de réflectivité réalisées par Marqueton et al (29). Riede et al (9) ainsi que Neumann et al (30) ont déterminé à partir des spectres de réflectivité, une constante diélectrique de 10,9 pour CdIn_2Te_4 et de 11,5 pour ZnIn_2Te_4 .

- La conductivité thermique de CdIn_2Te_4 (11mW/cmK) est très faible; elle est inférieure à celle du quartz (14mW/cmK) et deux fois plus faible que celle de CdTe (20mW/cmK).

I-1-d) Propriétés optiques

En ce qui concerne les propriétés optiques de ces deux matériaux, seul CdIn_2Te_4 a été étudié (1). Les résultats sont regroupés dans le tableau 3, avec pour comparaison les valeurs correspondant à CdTe et GaAs. A la vue de ces données, on comprend tout l'intérêt suscité par ce matériau si les valeurs annoncées sont confirmées.

	CdIn₂Te₄	CdTe	GaAs
Domaine de transmission (μm)	1.2 - >16	1 - 28	1 -20
indice de réfraction à 3μm	2,75	2,6	3,3
Biréfringence à 3μm	0,0135		
Coefficient électrooptique r_{41} (pm/V)	50	6	1,6

Tab. 3 : Comparaison des propriétés optiques de CdIn₂Te₄ (ref 1), CdTe et GaAs

I-2) MnIn₂Te₄

Ce matériau, proche des deux précédents, est un semiconducteur qui offre une combinaison de propriétés semiconductrices, optiques et magnétiques.

La structure de MnIn₂Te₄ est similaire à celle de CdIn₂Te₄, avec une répartition statistique des cations Mn et In dans les sites tétraédriques occupés et un rapport c/a égal à deux (32) (fig.4). Le groupe d'espace est alors $\bar{I}4_2m$.

Garbato et al ont étudié le système (MnTe)_{1-x}-(In₂Te₃)_x afin de déterminer le domaine de solubilité des deux binaires (33). Pour $0,05 \leq x < 0,5$, il se forme un mélange hétérogène de deux phases de structures quadratique et hexagonale avec la présence de précipités macroscopiques de MnTe₂ cubique. La solution de symétrie quadratique est stable à température ambiante dans le domaine $0,5 < x < 0,8$. La région riche en In₂Te₃, quant à elle, possède une structure cubique faces centrées.

Les principales caractéristiques issues de la bibliographie sont regroupées dans le tableau 4.

Contrairement à CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄, MnIn₂Te₄ est un semiconducteur à gap direct, dont la largeur de la bande interdite est de 1,42 eV.

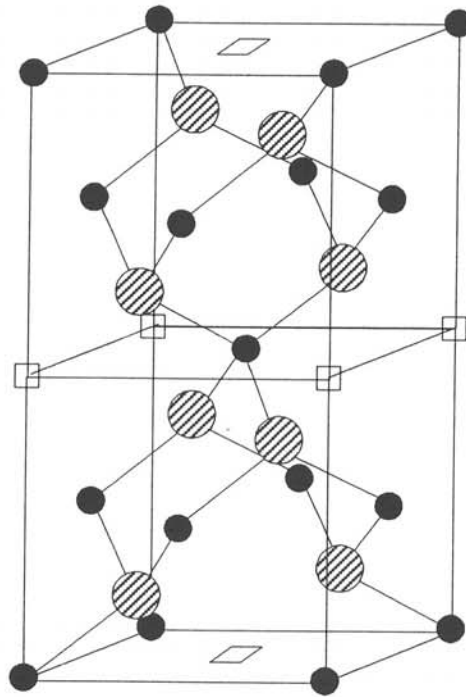


Fig. 4 : Structure de MnIn_2Te_4 ($I\bar{4}2m$)

La conductivité de MnIn_2Te_4 , brut de croissance peut être de type n ou p en fonction des écarts à la stoechiométrie. La résistivité varie de 10^2 à $10^6 \Omega\text{cm}$, pour un nombre de porteurs par cm^3 compris entre 10^{12} et 10^{13} . La mobilité de ces porteurs est par contre beaucoup plus faible que dans CdIn_2Te_4 .

Averkiewa et al (36) ont étudié les propriétés électriques de MnIn_2Te_4 dopé : le plomb et le germanium jouent le rôle d'accepteur (conduction de type p), le vanadium joue le rôle de donneur (conduction de type n).

Ces auteurs ont également étudié les propriétés optiques de MnIn_2Te_4 (36) : le domaine spectral de transparence du matériau est compris entre $1,5\mu\text{m}$ et $17\mu\text{m}$, pour un coefficient d'absorption de l'ordre de 1 cm^{-1} , pour les échantillons les plus transparents. Par ailleurs, la photoconductivité de MnIn_2Te_4 a été mise en évidence, avec un maximum situé à $1,42 \text{ eV}$.

Bekimbetov et al (37, 38) ont montré que ce matériau présente une anisotropie de transmission relativement importante en fonction de la direction de polarisation du faisceau incident (dichroïsme).

Les propriétés magnétiques de MnIn_2Te_4 ont été étudiées par Doll et al (39). Les mesures de susceptibilité (fig.5) montrent que le matériau obéit à la loi de Curie-Weiss jusqu'à 70K environ. Au dessous de cette température, la susceptibilité augmente fortement.

	MnIn ₂ Te ₄	Ref
Température de fusion (°C)	755	34
Paramètres de maille (Å)	a = 6,191 c = 12,382	32
Groupe d'espace	I $\bar{4}2m$	32
Masse volumique (gcm ⁻³)	5,56	32
Eg à l'ambiante (eV)	1,42 gap direct 1,6 "	34 35
Résistivité (Ωcm)	10 ² - 10 ⁶	34
Nombre de porteurs / cm ³	10 ¹² - 10 ¹³	34
Mobilité (cm ² /V.sec)	1 - 5	34
Domaine de transmission (μm)	1,5 - 17	36
Indice de réfraction	2,6 - 2,9	34

Tab. 4 : Propriétés physiques de MnIn₂Te₄ (bibliographie)

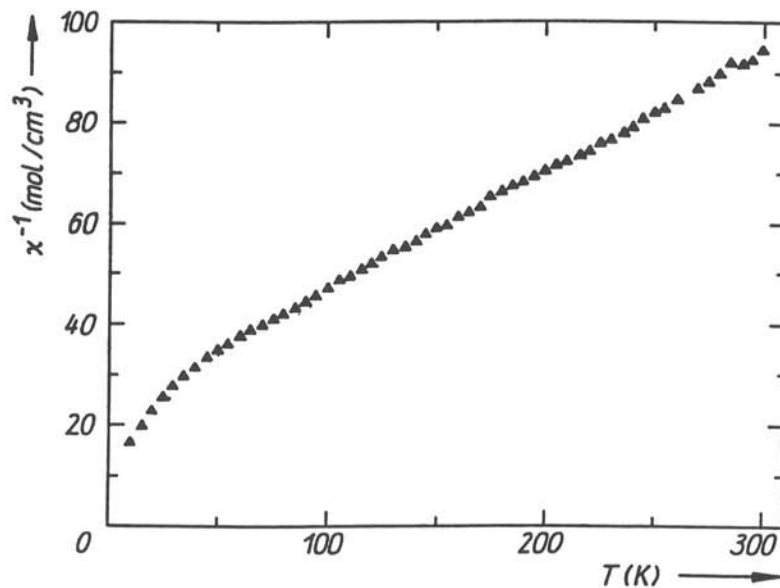


Fig. 5 : Inverse de la susceptibilité de MnIn₂Te₄ en fonction de la température

CHAPITRE II

LA CRISTALLOGENESE

II-1) Préparation des matériaux de départ

Les matériaux utilisés sont de pureté 6N. Le zinc, l'indium et le manganèse proviennent de la société Johnson Matthey, le cadmium et le tellure de la société Eurorad.

Afin de supprimer toutes traces d'oxydes, le cadmium, le zinc et le manganèse sont traités avec une solution $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. Le tellure, quant à lui, est décapé dans un mélange $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$. L'indium ne nécessite aucun décapage particulier car il s'oxyde peu à température ambiante.

Les éléments mélangés, dans les proportions requises, sont mis dans une ampoule en quartz de diamètre 20mm, préalablement nettoyée dans une solution acide $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (5N). De plus, afin d'éviter toute attaque du quartz, l'intérieur de l'ampoule est recouvert d'une couche de carbone obtenue par pyrolyse du méthane.

L'ampoule est mise sous un courant d'hydrogène à 140°C , pendant une douzaine d'heures, puis sous un vide dynamique inférieur à 10^{-6}mbar durant 24 heures. Elle est ensuite scellée, puis portée à 1050°C pendant 15 heures, pour une réaction totale des éléments; elle subit enfin, une trempe à l'air avant d'être positionnée dans le four de croissance.

II-2) Méthodes de croissance

Compte tenu de la fusion non congruente de CdIn_2Te_4 et de ZnIn_2Te_4 , trois méthodes de croissance ont été utilisées.

II-2-1) La méthode CVT (Chemical Vapor Transport)

Cette méthode, en utilisant l'iode comme agent de transport, a permis d'obtenir des monocristaux de CdIn_2Te_4 qui ont fait l'objet d'une étude cristallographique (2). Nous avons ainsi obtenu des cristaux de CdIn_2Te_4 et de ZnIn_2Te_4 de très grande homogénéité. Cependant, cette méthode ne nous a pas permis d'obtenir des monocristaux de taille suffisante en vue des caractérisations optiques. De plus la présence indésirable de l'iode a été mise en évidence dans ces cristaux.

II-2-2) La méthode THM (Travelling Heater Method)

Cette méthode, appliquée à ces matériaux par Mason et al (40), a été récemment développée au laboratoire (41).

II-2-2a) Principe général

Cette méthode consiste à déplacer une zone solvant le long d'un "lingot source" polycristallin, en déplaçant l'ampoule dans un gradient thermique adéquat (fig.6). Lors de ce processus, le lingot source se dissout dans la zone solvant au niveau de l'interface A et la cristallisation a lieu au niveau de l'interface B.

II-2-2b) Le four de croissance

Ce four est conçu de façon à permettre la translation et la rotation de l'ampoule de croissance. De plus, il est intégré dans une cuve à double parois qui permet de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée (fig.7).

Un four trois zones a été développé (fig.8). La partie centrale, la plus chaude, contrôle la hauteur de la zone solvant liquide lors de la croissance. Le corps central du four est en inconel et les éléments chauffants sont intégrés dans l'épaisseur de chaque bloc diffuseur, selon une configuration dite "épingle". Cet ensemble est modulaire et adaptable à différentes configurations thermiques.

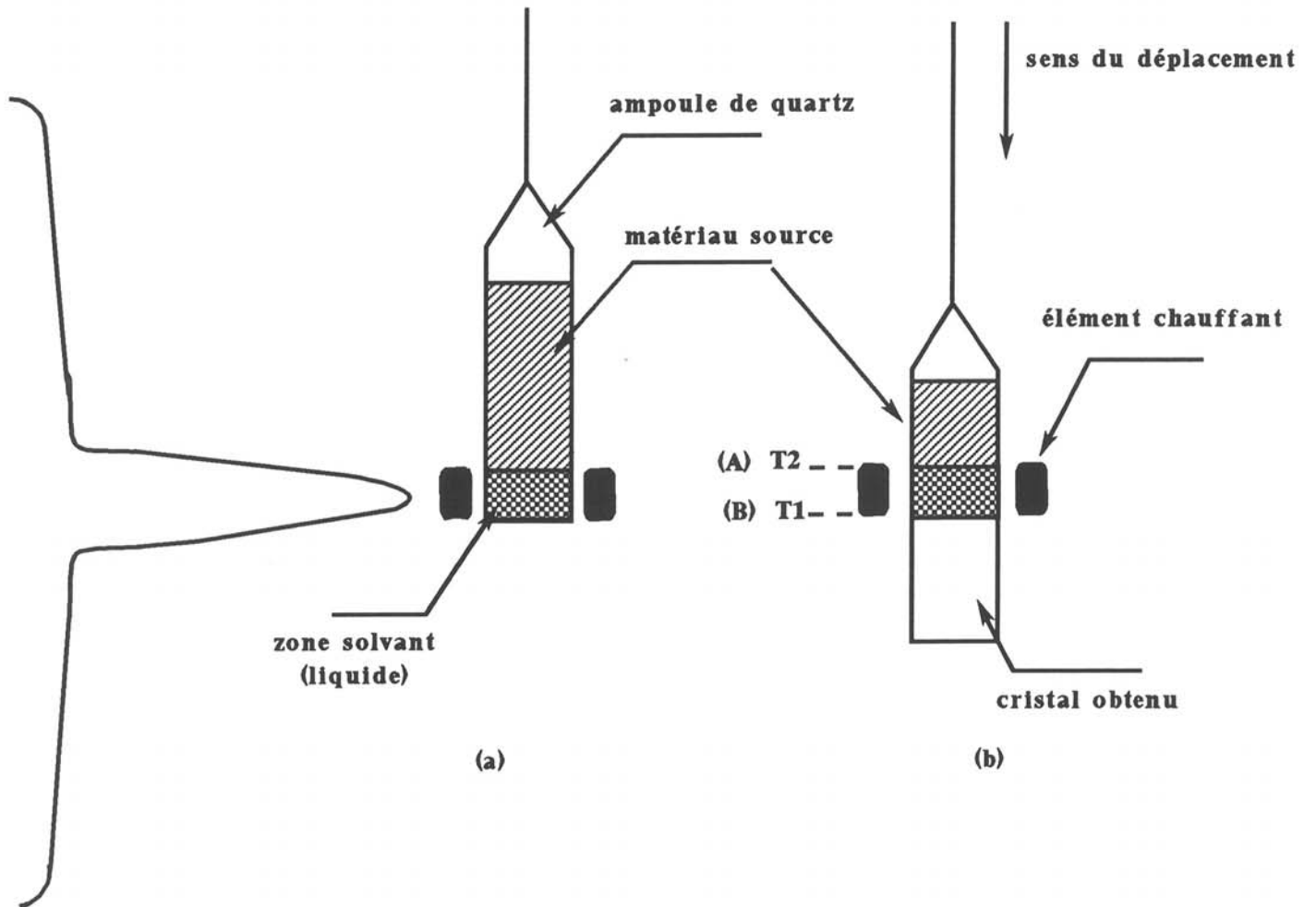


Fig. 6 : Principe de la méthode THM

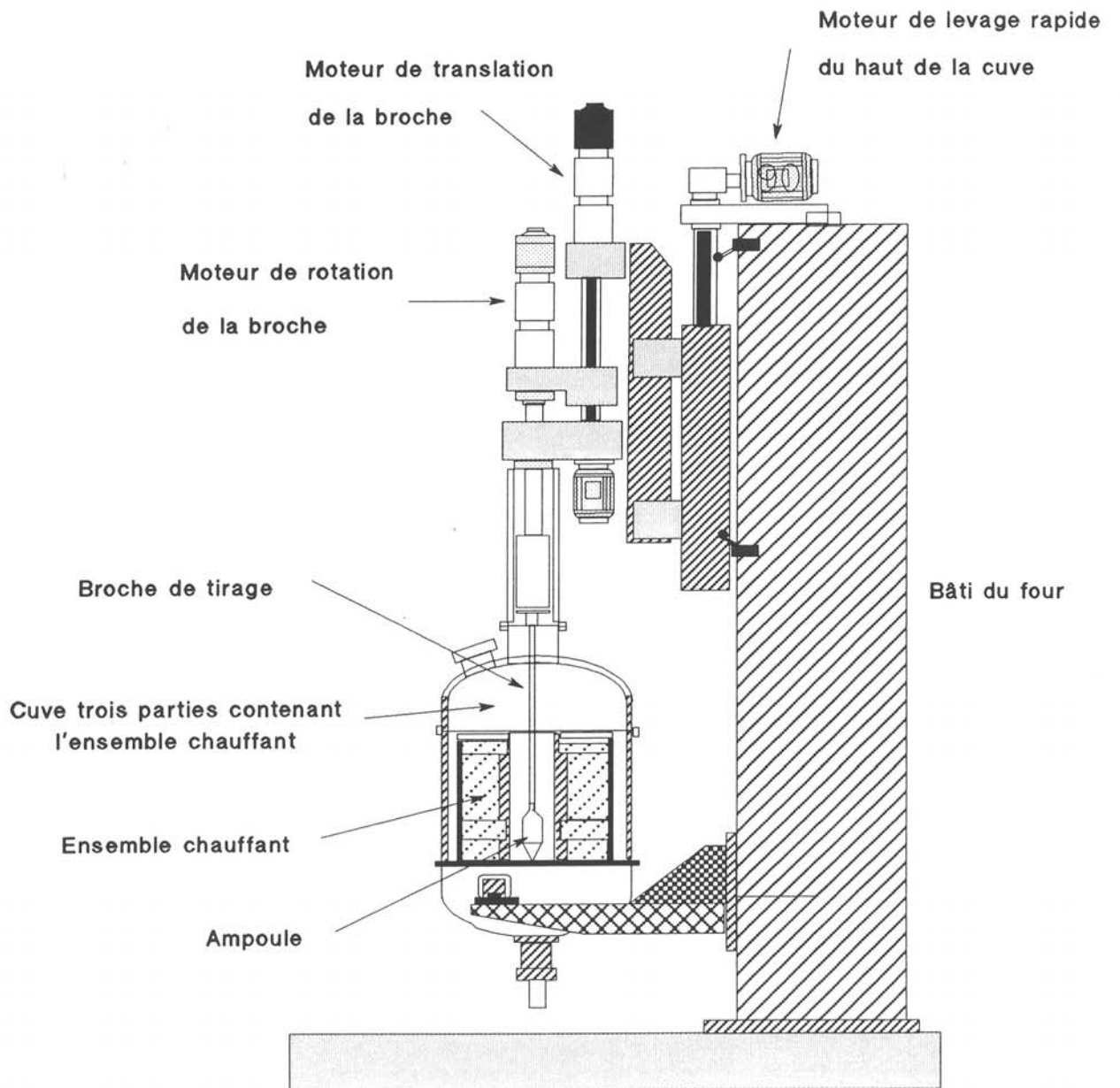


Fig. 7 : Ensemble complet four de tirage

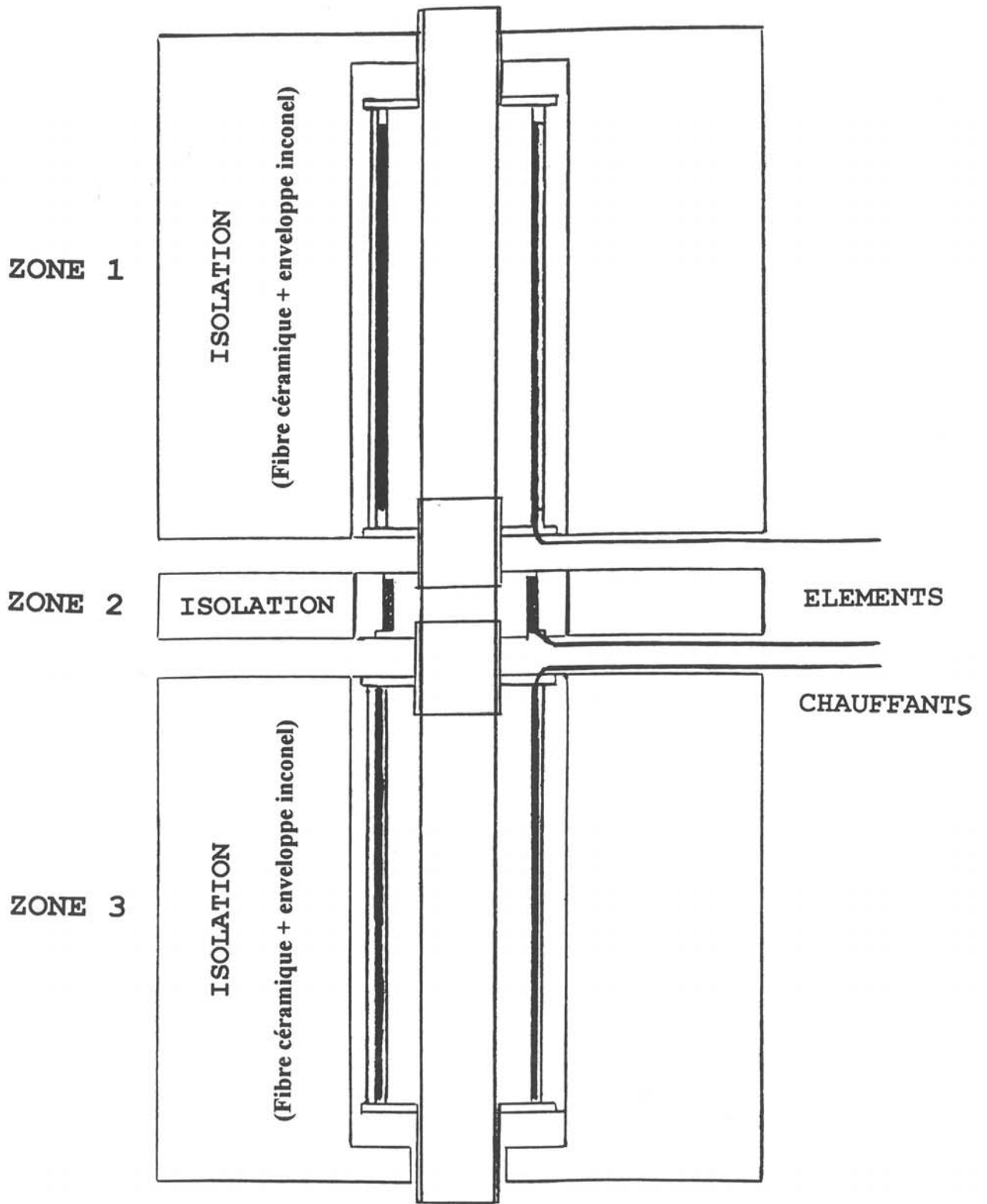


Fig. 8 : Ensemble chauffant trois zones

Les éléments chauffants sont du type THERMOCOAX ZEZ6I à extrémités froides. L'isolation thermique, au niveau de chaque zone, est réalisée à partir de fibres céramiques contenues dans une enveloppe en inconel.

La régulation et la programmation des cycles est assurée par un SODIMAX-TCS. Cette ensemble pilote chaque zone chauffante avec une très bonne précision de régulation ($T < 0,25^{\circ}\text{C}$).

L'ensemble de tirage possède deux moteurs indépendants, l'un pour la translation de l'ampoule (0-4mm/h), l'autre pour la rotation de la broche (0-60t/mn).

La figure 9 représente le profil type obtenu dans ce four en configuration THM.

II-2-2c) Croissance de CdIn_2Te_4 par THM

La cristallisation de la phase CdIn_2Te_4 , en considérant le diagramme de phase (fig.1), ne peut être obtenue qu'à partir d'une zone solvant comprenant entre 63% et 93% molaire d' In_2Te_3 . Afin de limiter le rejet d' In_2Te_3 au cours de la croissance, on utilise un solvant de composition 65% In_2Te_3 -35% CdTe . Le solide source est du CdIn_2Te_4 polycristallin, de manière à ne pas modifier la composition du solvant durant l'expérience.

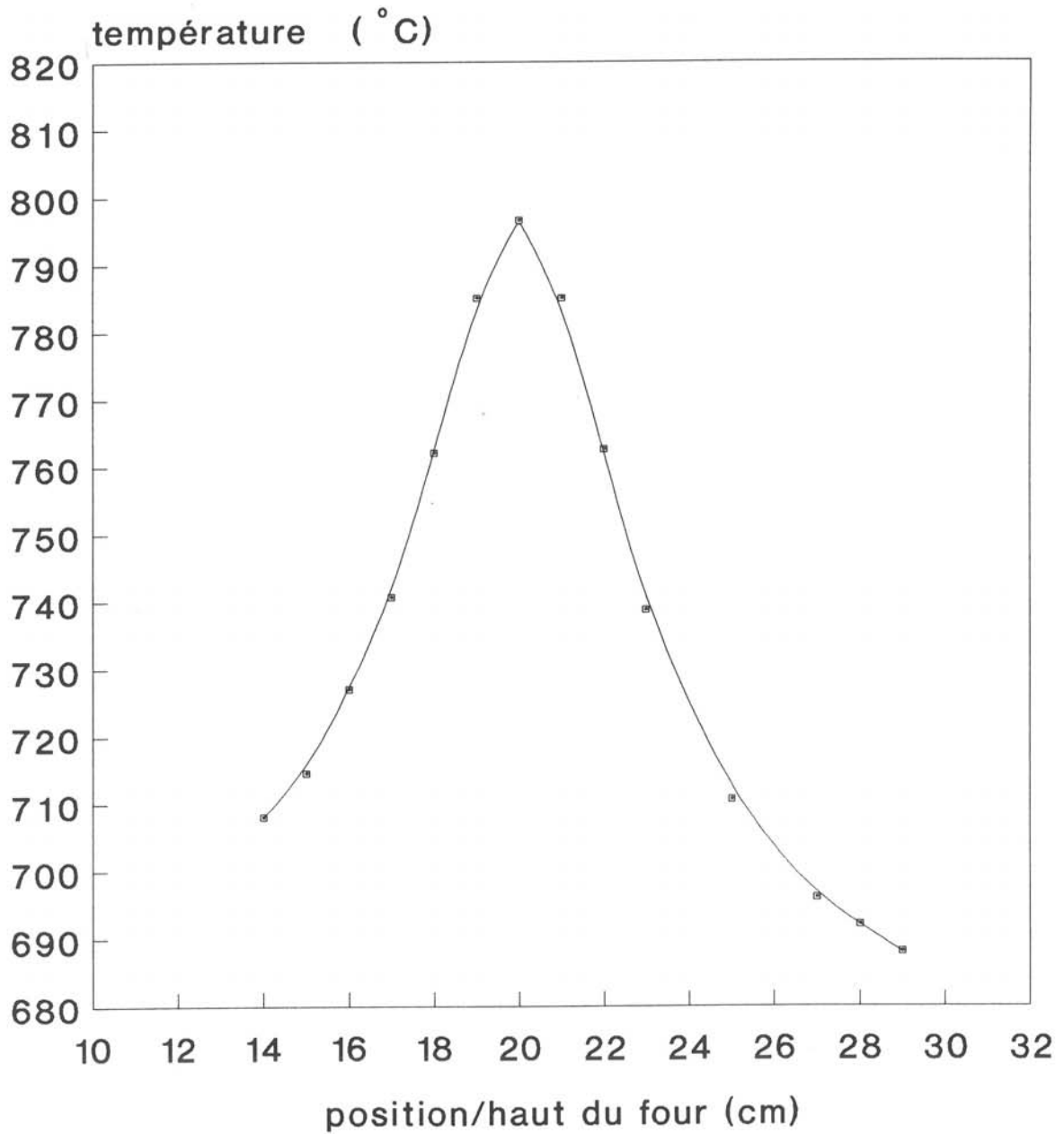


Fig. 9 : Profil thermique four tirage
configuration THM
consigne : 685-830-685°C

Les analyses par microsonde de Castaing (cf chap.III) des cristaux de CdIn_2Te_4 obtenus par cette méthode montrent l'existence d'un déficit en cadmium et des variations importantes de la composition. Afin de minimiser ce déficit, une contre pression de cadmium a été créée par ajout dans le solvant de cet élément (2, 41). Pour un trop grand excès de cadmium, la croissance est initiée par la phase cubique α (83% CdTe -17% In_2Te_3), suivie d'un changement brusque de composition vers la phase quadratique β . L'utilisation de cet excès de cadmium n'a pas permis d'éliminer les variations de la composition et les cristaux restent déficitaires en cadmium.

L'ajout d'une pression d'argon permet de diminuer le déficit en cadmium (2, 41), mais n'améliore pas l'homogénéité des cristaux.

II-2-2d) Croissance de ZnIn_2Te_4 par THM

La cristallisation de ZnIn_2Te_4 , en considérant le diagramme de phase (Fig.2), peut être obtenue en partant d'une zone solvant comprenant entre 80% et 95% molaire d' In_2Te_3 . Afin de limiter les rejets d' In_2Te_3 au niveau de l'interface de croissance, nous avons choisi une zone solvant de composition 83% In_2Te_3 -17% ZnTe . Malgré cela, le rejet d' In_2Te_3 , qui est plus important que dans le cas de CdIn_2Te_4 , provoque des inclusions dans nos cristaux.

De plus, un transport de ZnTe a lieu, au cours de la croissance, vers l'extrémité froide de l'ampoule (haut), ce qui

entraîne une sous-stoechiométrie en zinc et en tellure dans le cristal. Afin de pallier ces défauts, nous avons réalisé plusieurs expériences en diminuant la vitesse de translation et en augmentant le gradient thermique du four. Malgré cela, les cristaux de ZnIn_2Te_4 obtenus par THM présentent toujours un déficit en zinc ainsi que des inclusions de solvant.

II-2-3) La méthode dite "Bridgman modifié"

Comme nous venons de le voir, les croissances par THM de CdIn_2Te_4 et ZnIn_2Te_4 n'ont pas permis d'obtenir des monocristaux stoechiométriques, homogènes et exempts d'inclusions. De ce fait, les propriétés optiques des cristaux se trouvent très altérées : faible valeur de la transmission à $10,6 \mu\text{m}$ (2). La détermination du coefficient électrooptique à partir de ces cristaux s'avérant impossible, nous avons développé une nouvelle méthode de croissance.

Cette cristallogénèse, dérivée de la méthode Bridgman, est applicable aux composés à fusion non congruente (26).

II-2-3a) Croissance de CdIn_2Te_4 et de ZnIn_2Te_4

L'ampoule contenant le mélange (65% In_2Te_3 -35% CdTe pour CdIn_2Te_4 et 80% In_2Te_3 -20% ZnTe pour ZnIn_2Te_4) est placée dans un four, dans une zone isotherme, à une température supérieure au point de fusion du mélange (respectivement 785°C et 795°C) (fig.10). Cette ampoule subit alors une translation à une vitesse d'environ 4mm par jour dans un gradient thermique de l'ordre de 10°C par centimètre. L'extrémité basse conique de l'ampoule permet de sélectionner un axe de croissance préférentiel. A l'interface de solidification, un rejet d' In_2Te_3 enrichit le liquide. En effet, au regard du diagramme de phase, au cours de la croissance on se déplace le long du liquidus entre a et a' (cf fig.1 et 2), avec de ce fait une diminution de la température de cristallisation.

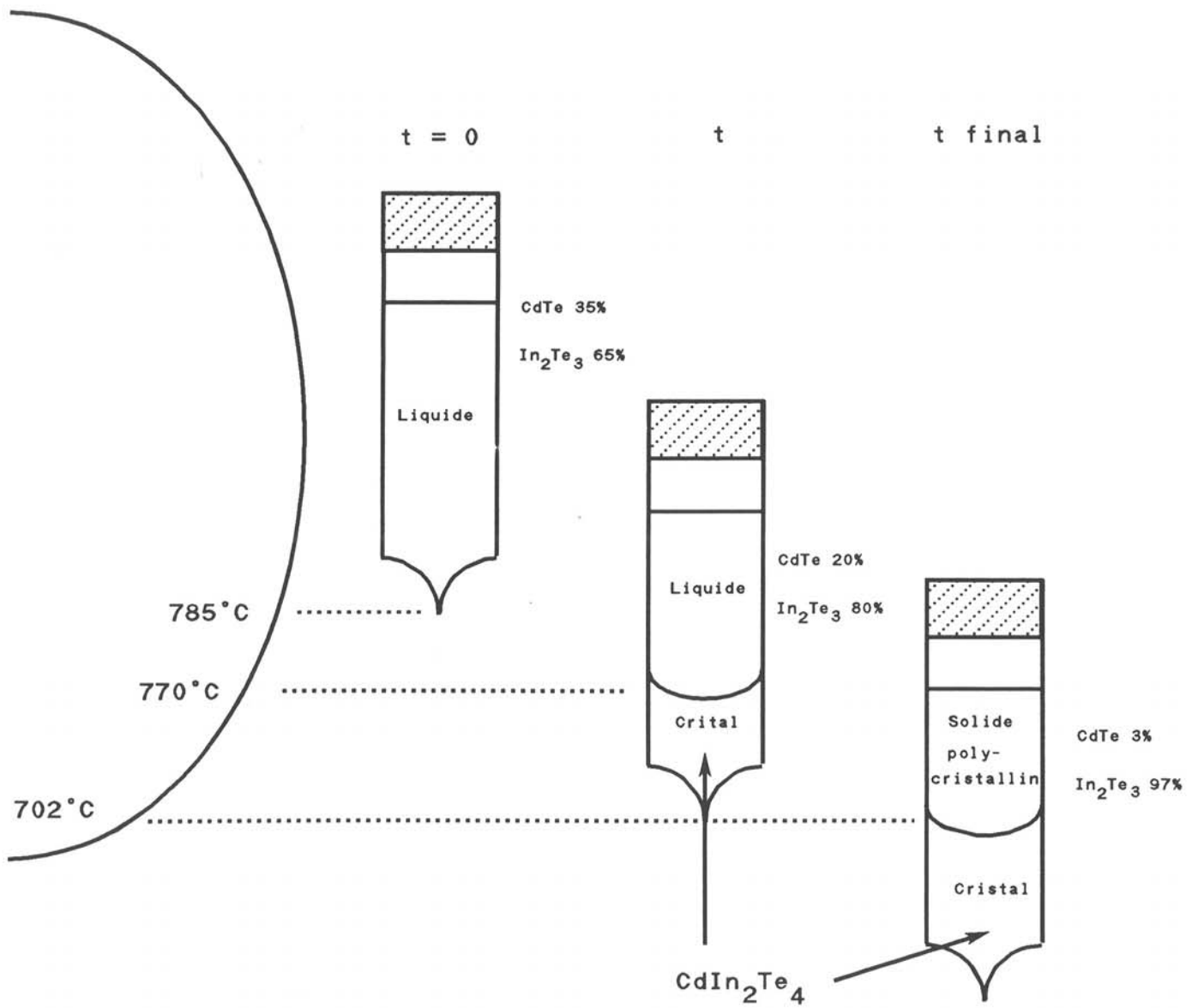


Fig. 10 : Principe de la méthode "Bridgman modifié"

Lorsque l'on atteint une concentration de l'ordre de 95% en In_2Te_3 , un solide polycristallin riche en In_2Te_3 se forme. L'ampoule est alors refroidie de 10°C par heure jusqu'à 450°C puis de 40°C par heure jusqu'à la température ambiante.

Il est à noter que l'on peut aussi partir d'une composition 50% CdTe-50% In_2Te_3 . On obtient alors, en début de croissance, la phase cubique α (73% CdTe-27% In_2Te_3); puis, lorsque la composition du liquide atteint 37% CdTe-63% In_2Te_3 , la phase β est initiée sur la phase α .

Enfin, il est aussi possible par cette méthode d'obtenir des cristaux de composition $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$, en partant d'une composition initiale :

$$(1-x) * (65\% \text{In}_2\text{Te}_3 - 35\% \text{CdTe})$$

$$x * (80\% \text{In}_2\text{Te}_3 - 20\% \text{ZnTe})$$

II-2-3b) Les fours Bridgman

Deux types de four ont été utilisés pour réaliser ces croissances:

- le four 3 zones décrit précédemment dont le profil thermique en configuration Bridgman est représenté figure 11 .

- des fours une zone, réalisés par bobinage d'un fil de Kanthal autour d'un tube d'alumine. L'isolation thermique

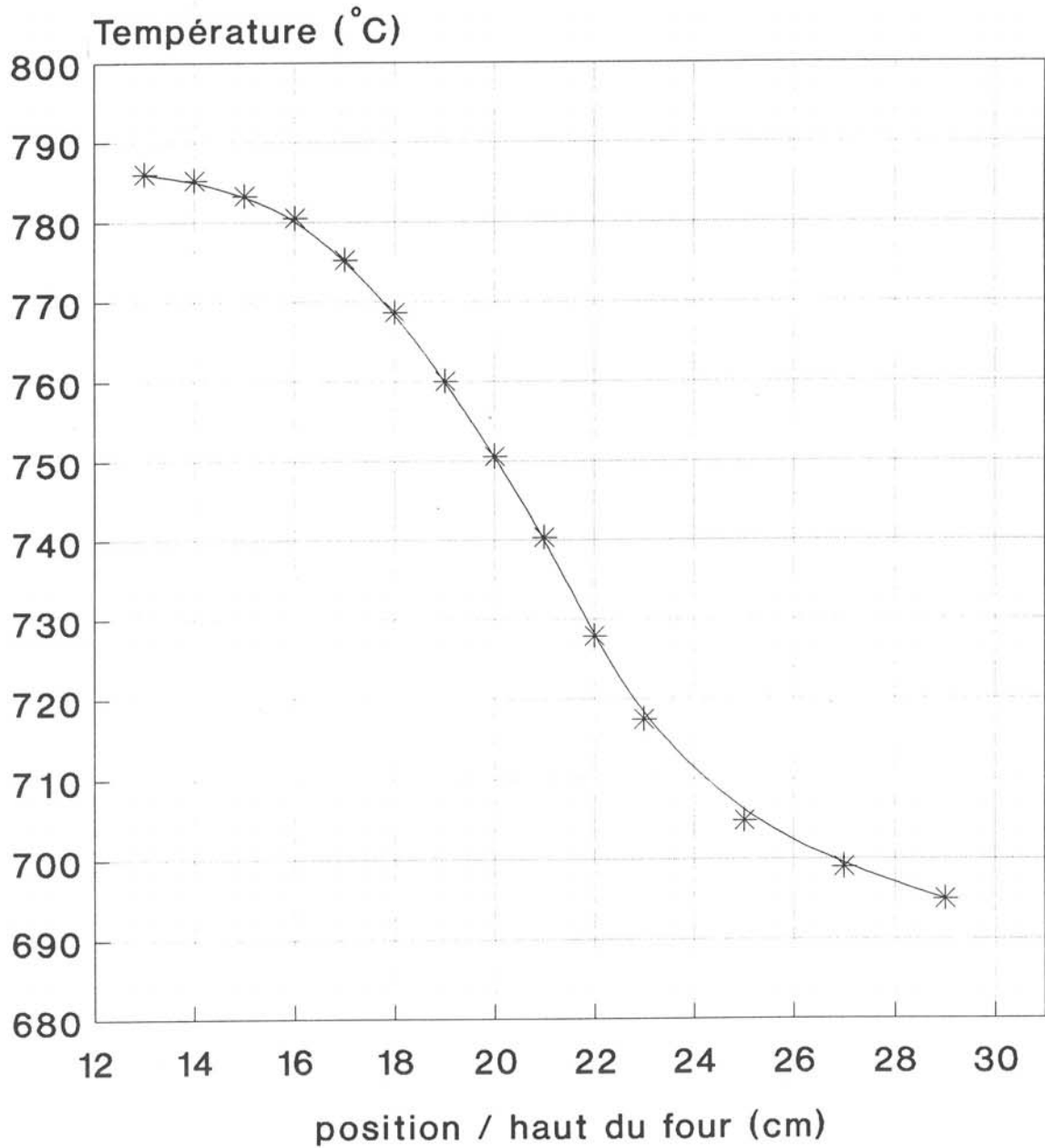


Fig. 11 : Profil thermique four tirage
configuration Bridgman
Temp. de consigne : 800-760-700 °C

est réalisée en laine de roche (type Zyrane). La régulation est assurée par un régulateur Eurotherm de type 818 à 8 segments programmables. Le profil thermique de ces fours est présenté figure 12 . Un moteur synchrone CROUZET assure la translation de l'ampoule suivant l'axe du four.

II-2-3c) résultats

L'allure typique d'une croissance "Bridgman modifié" est présentée figure 13a. Cette méthode nous a permis d'obtenir des cristaux constitués de grains monocristallins de plusieurs cm^3 (Fig.13b et 13c). Cependant, un problème apparaît lors de cette croissance. En effet, du fait de la très faible conductivité thermique de ces matériaux, l'interface de croissance est concave (fig. 13b). Cette concavité importante entraîne l'apparition de plusieurs grains au cours de la croissance.

II-2-3d) Croissance de MnIn_2Te_4 .

Pour MnIn_2Te_4 , le mélange initial est de composition stoechiométrique (50% molaire In_2Te_3 , 50% molaire MnTe)

L'analyse par microsonde de castaing (cf Chap III) montre que les cristaux obtenus sont proches de la stoechiométrie et que leur composition évolue peu le long de l'axe de croissance. On note cependant, comme précédemment, la présence de plusieurs grains.

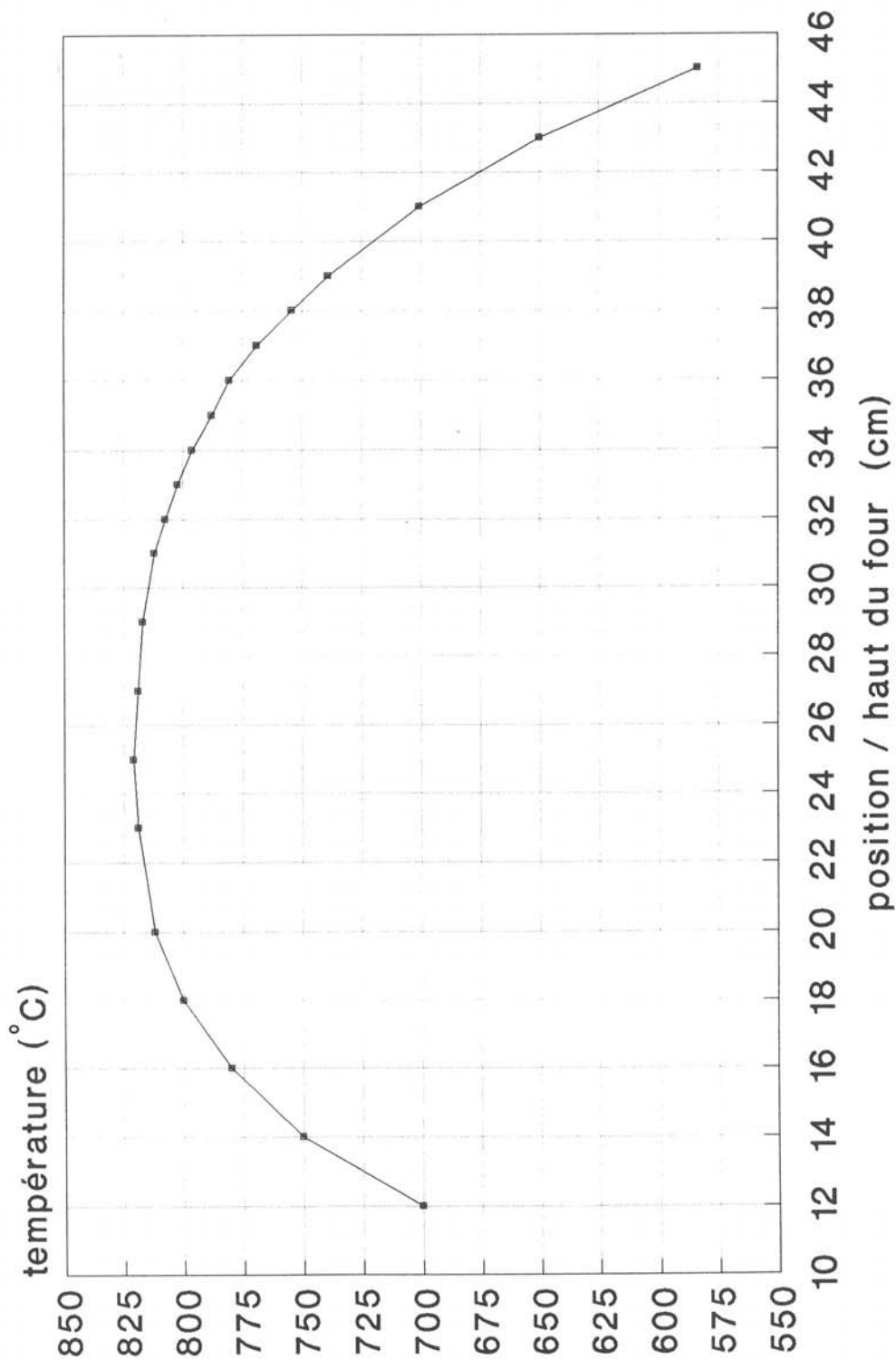


Fig. 12 : Profil thermique four bridgman
Temp. de consigne : 800 °C

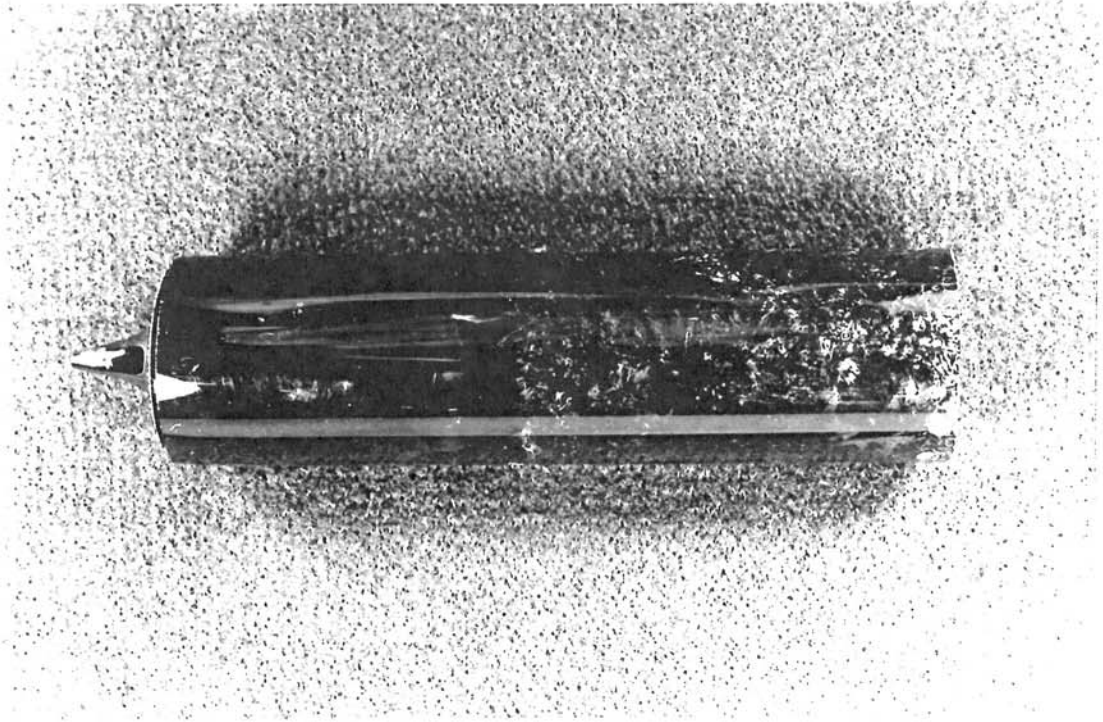


Fig. 13a : Cristal de CdIn_2Te_4 - croissance B17 "Bridgman modifié"

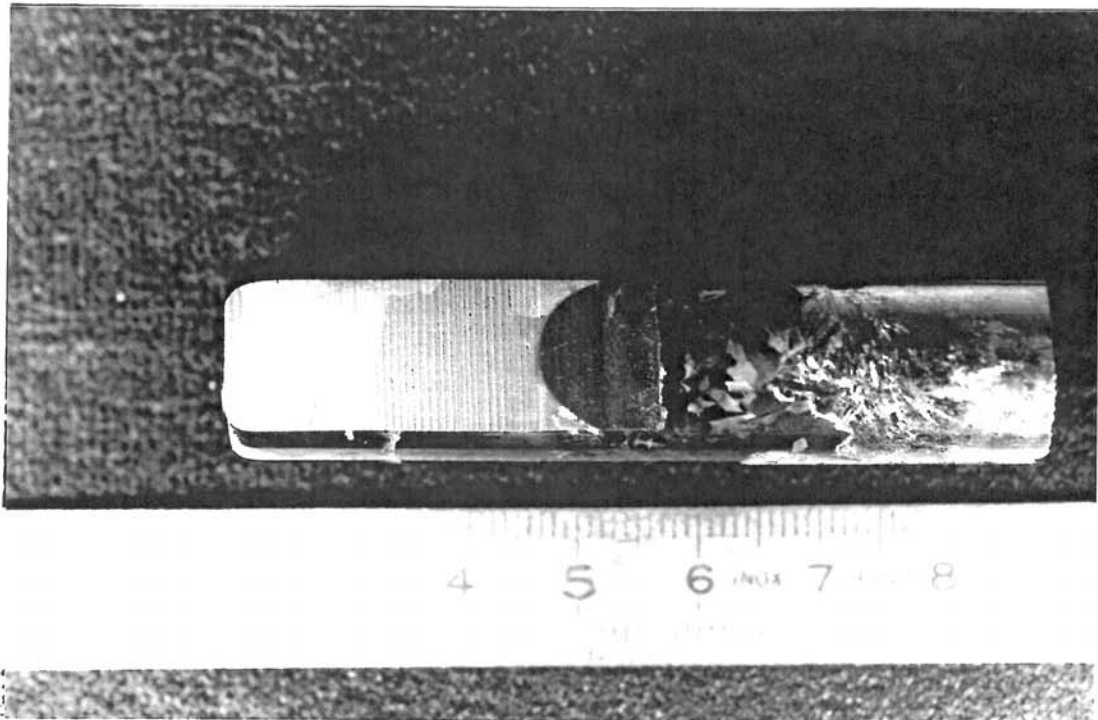


Fig. 13b : Coupe longitudinale de la croissance B17 - grains et interface

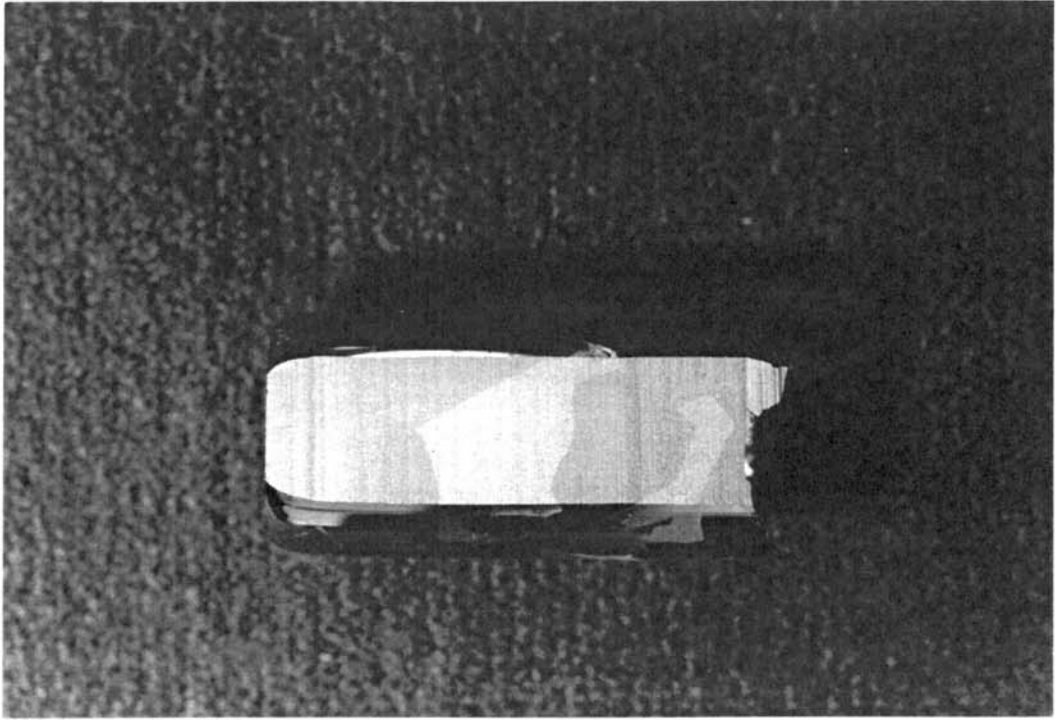


Fig. 13c : Coupe longitudinale du cristal de CdIn_2Te_4 B3 "Bridgman modifié"

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

III-1) La diffraction X

Chaque cristal fait l'objet d'une étude par diffraction X, afin de vérifier le caractère monophasique et de déterminer les paramètres de maille. Nous utilisons une chambre de Guinier; la détermination précise des distances réticulaires à partir des spectres de cristaux finement broyés est obtenue par l'adjonction d'un étalon interne de silicium. Les paramètres de maille sont alors affinés par une méthode des moindres carrés.

Les paramètres de maille des différentes croissances sont regroupés dans le tableau 5. On peut noter que dans tous les cas le rapport c/a reste très voisin de 2.

Pour CdIn_2Te_4 , les valeurs obtenues sont comprises entre 6,231 Å et 6,240 Å pour a , et entre 12,461 Å et 12,488 Å pour c . Ces écarts peuvent être attribués à de faibles variations de la composition chimique.

Ces valeurs sont éloignées de celles de la fiche ASTM ($a=6,205$ Å, $c=12,405$ Å), qui sont issues de l'étude réalisée par Hann en 1955 (3). Elles sont en revanche proches de celles obtenues par Derid et al(12) et par Thomassen et al (4).

Dans le cas de ZnIn_2Te_4 et de MnIn_2Te_4 , nos valeurs sont en bon accord avec les données bibliographiques, bien que légèrement supérieures dans tous les cas.

Cristal	Composé	Paramètres de maille (Å)	rapport c/a
B1	CdIn_2Te_4	a = 6,231(1) c = 12,481(2)	2,003
B2	MnIn_2Te_4	a = 6,198(1) c = 12,395(2)	2,000
B3	CdIn_2Te_4	a = 6,233(1) c = 12,488(2)	2,003
B4	CdIn_2Te_4	a = 6,234(3) c = 12,461(6)	1,999
SD1	MnIn_2Te_4	a = 6,206(3) c = 12,394(6)	1,997
B6	CdIn_2Te_4	a = 6,239(1) c = 12,487(2)	2,001
B7	ZnIn_2Te_4	a = 6,134(2) c = 12,293(4)	2,004
B8	MnIn_2Te_4	a = 6,205(2) c = 12,413(4)	2,000
B9	CdIn_2Te_4	a = 6,236(1) c = 12,465(2)	1,999
B15	ZnIn_2Te_4	a = 6,132(1) c = 12,294(2)	2,004
B17	CdIn_2Te_4	a = 6,240(1) c = 12,479(2)	2,000
B18	CdIn_2Te_4	a = 6,237(1) c = 12,483(2)	2,001
B19	CdIn_2Te_4	a = 6,234(1) c = 12,478(2)	2,001
B26	ZnIn_2Te_4	a = 6,131(2) c = 12,282(4)	2,003

Tab. 5 : Paramètres de maille des croissances
"Bridgman modifié"

Nous avons également déterminé par cette même méthode, l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition x , pour les composés du type $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ (fig.14, 15). On constate que la variation des deux paramètres de maille suit, aux incertitudes de mesures près, une loi de Vegard:

$$a \text{ (\AA)} = 6,235 - 0,1025*x$$

$$c \text{ (\AA)} = 12,481 - 0,210*x$$

III-2) Analyse chimique par microsonde de Castaing (EPMA).

III-2-1) Principe.

La microsonde électronique de Castaing permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques majeurs d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$).

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, focalisé sur la zone d'analyse, avec les atomes du solide. Le spectre de raies X émis par la cible (dû aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents dans le matériau de par les longueurs d'onde et l'intensité des raies qui le composent. L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives peuvent être obtenues par comparaison avec des

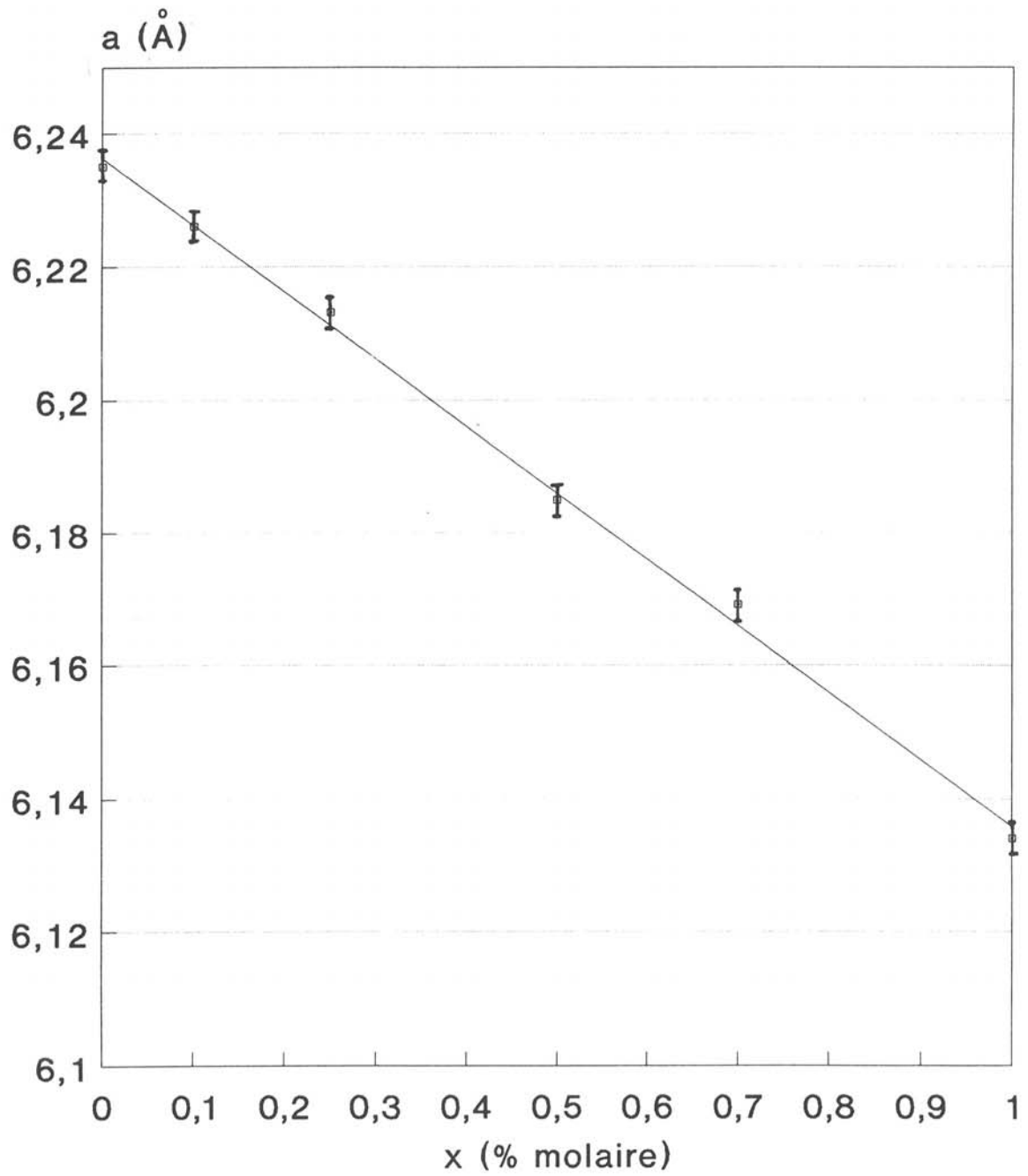


Fig. 14 : Evolution du paramètre a en fonction de x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$

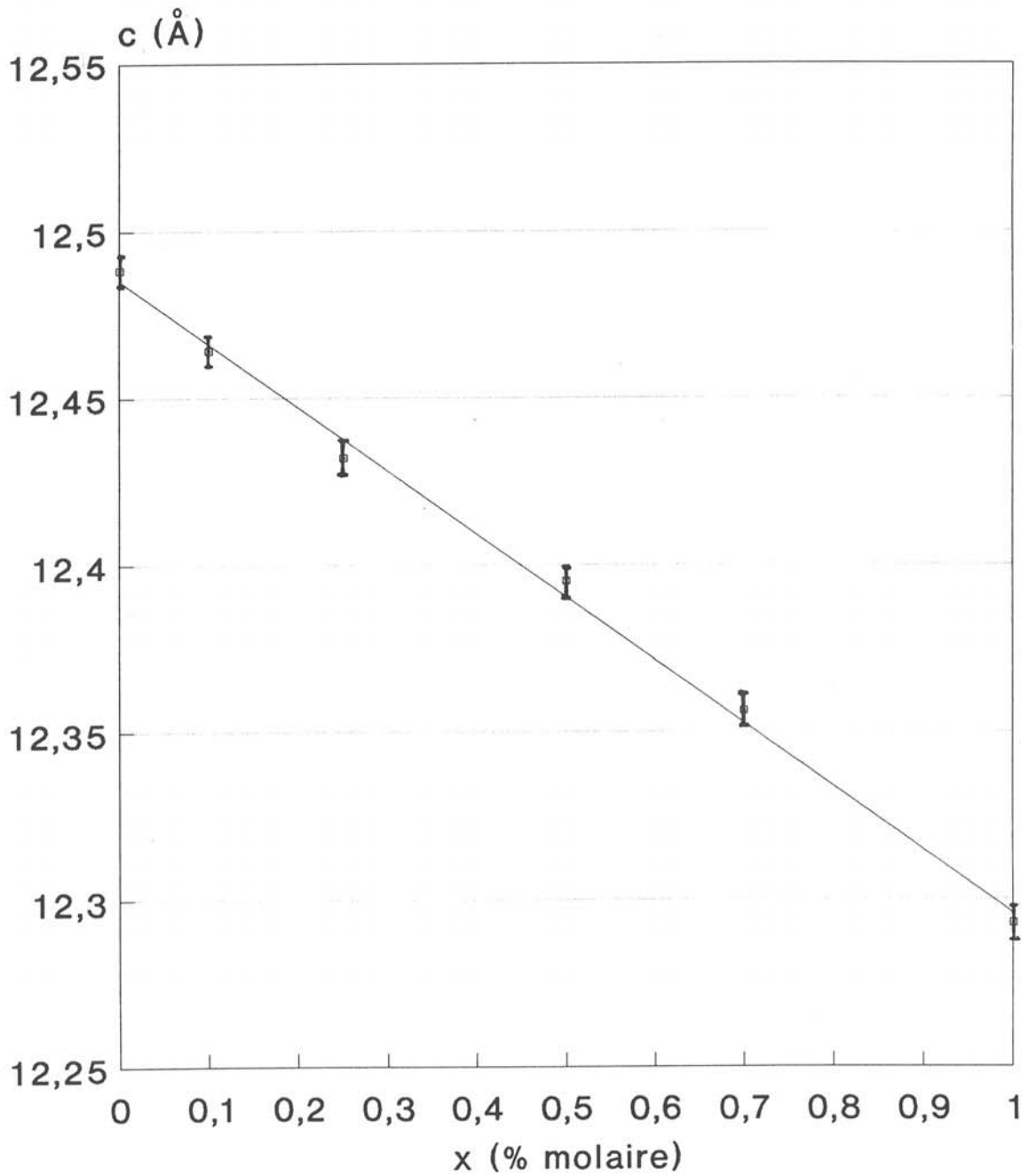


Fig. 15 : Evolution du paramètre c en fonction de x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$

échantillons témoins de compositions connues. Ces étalons peuvent être simples (éléments purs) ou composés. Pour éviter toute aberration, les échantillons doivent présenter un excellent état de surface.

III-2-2) Préparation des échantillons

Les témoins utilisés sont les éléments purs cadmium, zinc, manganèse, indium et tellure. Les cristaux sont noyés dans de la résine, puis polis. Une couche de laque d'argent déposée sur la résine favorise l'évacuation des électrons en excès.

III-2-3) Résultats

Les mesures effectuées suivant l'axe de croissance des cristaux permettent de déterminer l'évolution de la composition au cours de la croissance (les incertitudes de mesure sont de l'ordre de 1 à 1,5% suivant les éléments dosés).

Pour comparaison, les figures 16, 17 et 18 montrent les variations des pourcentages atomiques de Cd, In et Te suivant l'axe de croissance pour un cristal obtenu par THM (cf Thèse F. Lestournelle ref 2) et pour deux cristaux obtenus par "Bridgman modifié". On constate que ces derniers sont plus homogènes. Ils ne présentent pas de variation notable de la composition, ni d'inclusions comme cela est le cas dans le matériau élaboré par THM. De plus, la composition de la

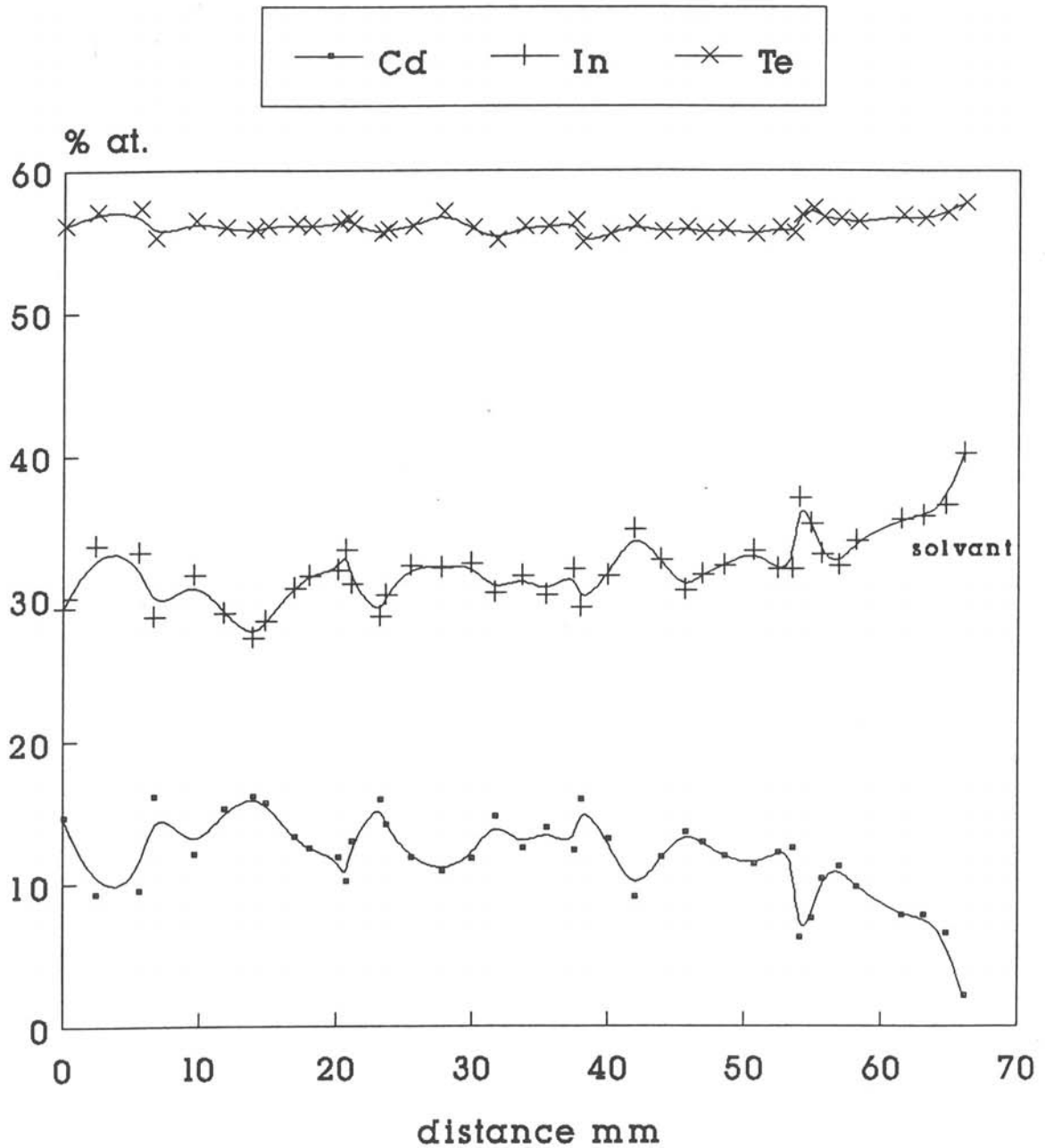


fig. 16 : Variation des % at. de Cd, In, Te
suivant l'axe de croissance du cristal
CII.

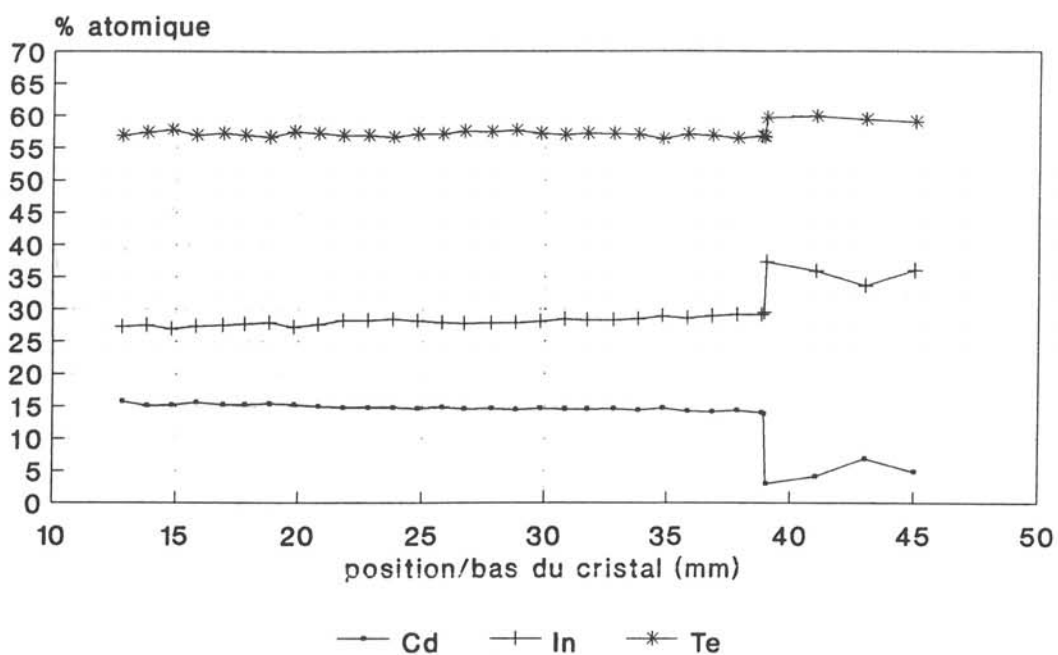


Fig. 17 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B1- CdIn_2Te_4

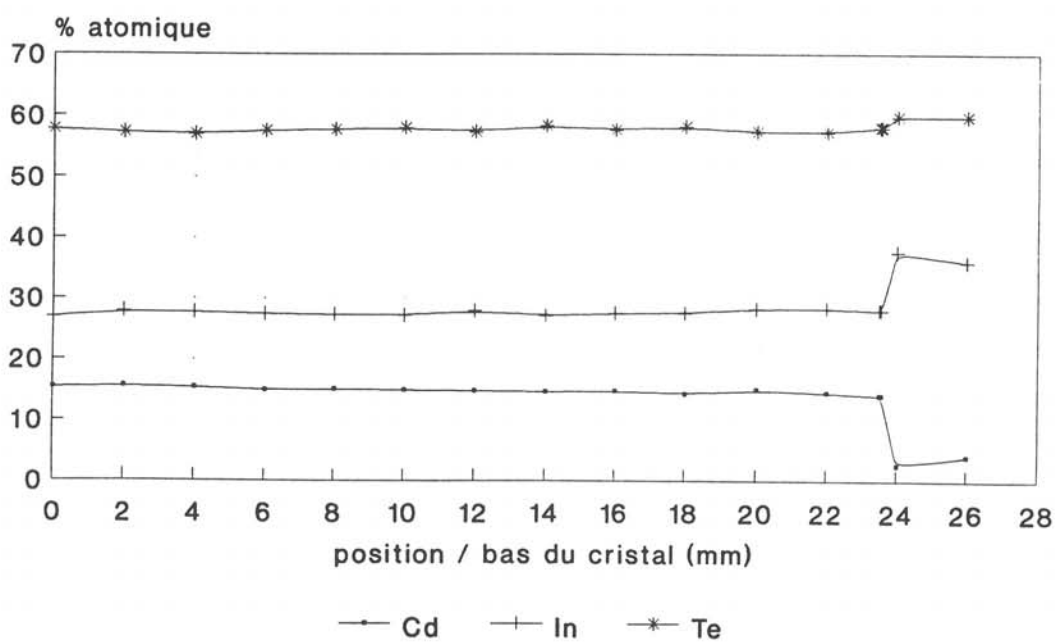


Fig. 18 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B6- CdIn_2Te_4

croissance Bridgman est proche de la stoechiométrie (qui correspond en pourcentage atomique à 14,3% Cd, 28,6% In et 57,1% Te). On constate tout de même, au cours de la croissance, une légère diminution du pourcentage de cadmium qui s'accompagne d'une augmentation du taux d'indium. Ceci est en accord avec le domaine d'existence de la phase quadratique β , indiqué dans le diagramme de phase du pseudo-binaire CdTe- In_2Te_3 . On note, comme prévu en fin de croissance, la brusque variation du pourcentage de Cd et In qui correspond à l'apparition du solide polycristallin riche en In_2Te_3 .

Les figures 19, 20 et 21 représentent la même analyse pour des cristaux de ZnIn_2Te_4 , MnIn_2Te_4 et $\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{In}_2\text{Te}_4$ obtenus par "Bridgman modifié". Dans le cas de ZnIn_2Te_4 on observe le même type de variation que pour CdIn_2Te_4 , ce qui tend à montrer que cette phase possède aussi un domaine d'existence autour de la composition stoechiométrique.

D'autre part, nous avons aussi réalisé une croissance en partant d'un mélange initial 50% CdTe-50% In_2Te_3 . L'analyse de l'évolution de la composition le long de l'axe de croissance (fig. 22), montre conformément au diagramme de phase, que la croissance est initiée par la phase cubique α (74%mol. CdTe - 26%mol. In_2Te_3), suivie d'un passage brusque à la phase quadratique β lorsque le liquide a pour composition 63% In_2Te_3 -37% CdTe. Cette méthode n'a pas été retenue par la suite car le cristal était constitué d'un trop grand nombre de grains.

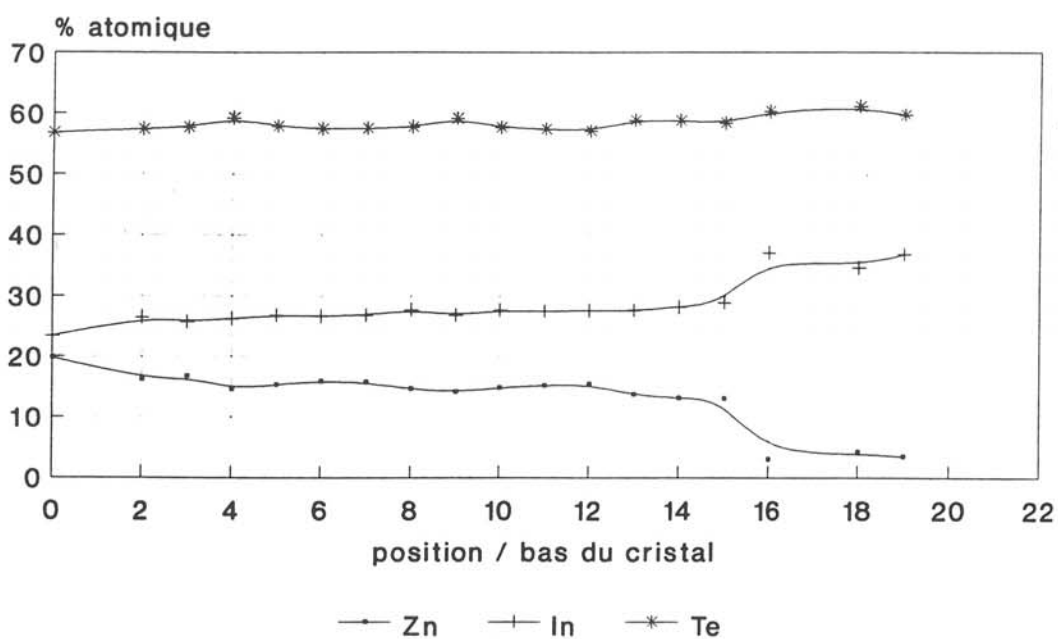


Fig. 19 : Variation des pourcentages atomiques de Zn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B7- ZnIn_2Te_4

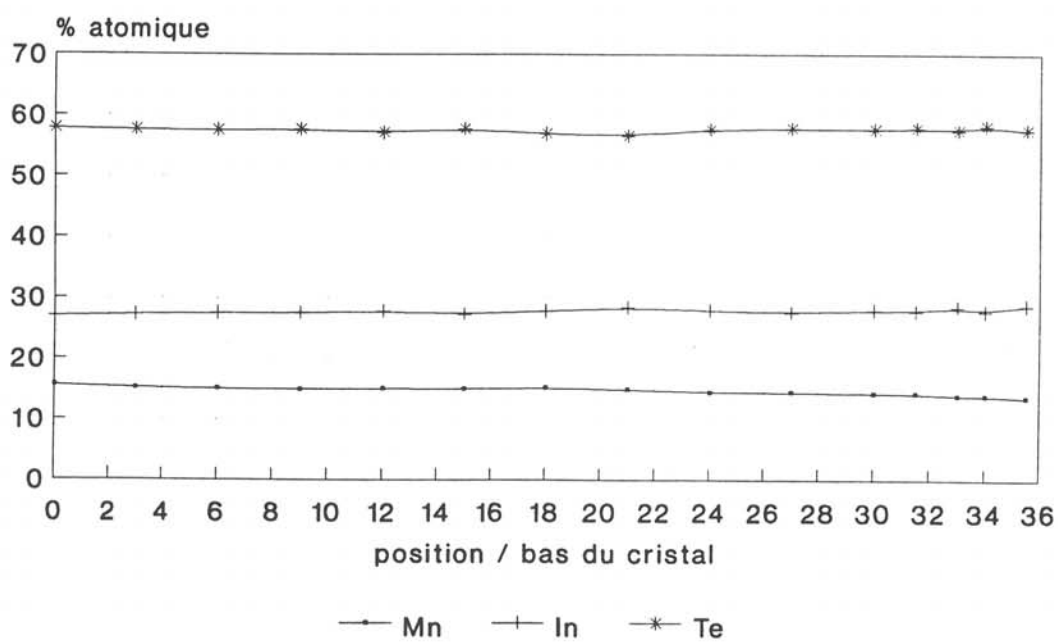


Fig. 20 : Variation des pourcentages atomiques de Mn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B8- MnIn_2Te_4

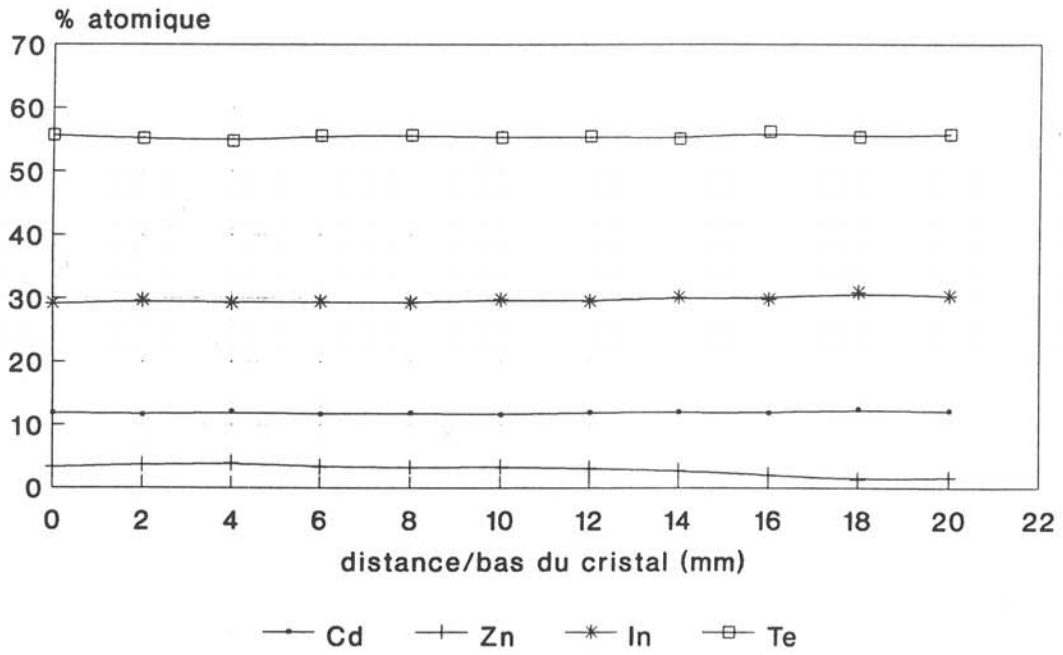


Fig. 21 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, Zn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B29- $\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{In}_2\text{Te}_4$

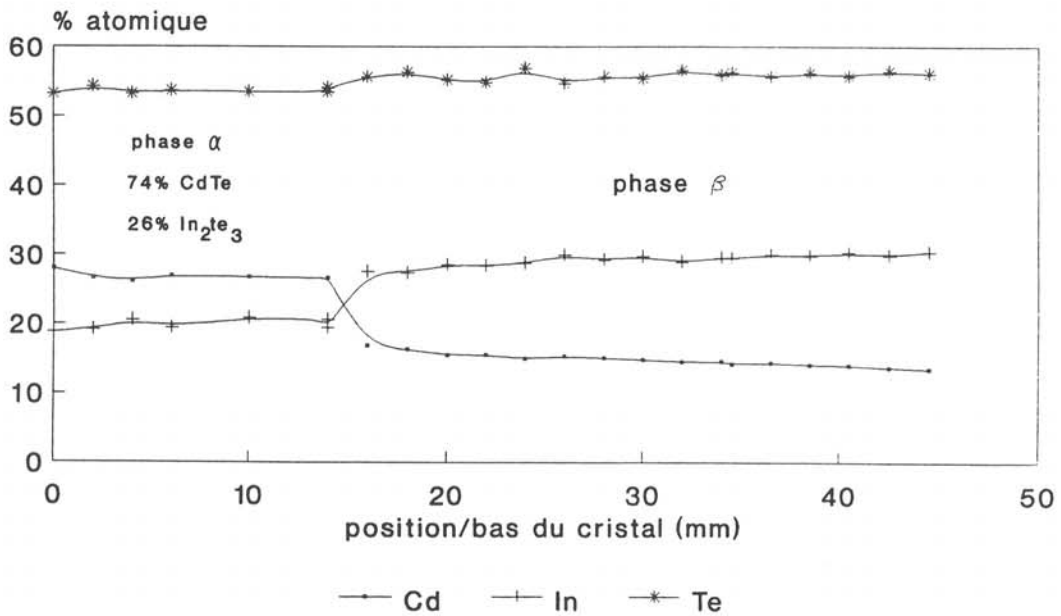


Fig. 22 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B23

III-3) Mesure de masse volumique

L'analyse par microsonde X nous fournit les pourcentages atomiques des éléments Cd (Zn, Mn), In, Te. A partir de la connaissance des paramètres de maille et de la masse volumique, il est alors possible de déterminer la composition moyenne.

Le tableau 6 regroupe les masses volumiques et les compositions moyennes de cristaux obtenus par THM et des premières croissances "Bridgman modifié". On constate, dans le cas des croissances "Bridgman modifié", que les compositions moyennes restent toujours proches de la stoechiométrie.

III-4) Microdureté Vickers

III-4-1) Principe

Ce test permet une mesure de la dureté par empreinte. Il produit une déformation permanente sur la surface du matériau, au moyen d'un pénétrateur. Ce dernier est un diamant en forme de pyramide droite ayant un angle de 136° entre les faces opposées au sommet.

Cristal	Méthode de croissance	Paramètres de maille (Å)	Masse volumique (g/cm ³)	composition moyenne
C11	THM	a = 6,229 c = 12,458	5,653	Cd _{0.86} In _{2.1} Te _{3.78}
C2 Zn	THM	a = 6,132 c = 12,284	5,749	Zn _{0.71} In _{2.3} Te _{3.94}
B1	Bridgman modifié	a = 6,231 c = 12,481	5,805	Cd _{1.03} In _{1.96} Te _{3.97}
B2	Bridgman modifié	a = 6,198 c = 12,395	5,402	Mn _{0.90} In _{1.96} Te _{3.96}
B3	Bridgman modifié	a = 6,233 c = 12,488	5,749	Cd _{1.03} In _{1.95} Te _{3.96}
B4	Bridgman modifié	a = 6,234 c = 12,461	5,860	Cd _{0.99} In _{1.95} Te _{4.07}
SD1	solidification dirigée	a = 6,206 c = 12,394	5,567	Mn _{1.01} In _{1.94} Te _{4.08}
B7	Bridgman modifié	a = 6,134 c = 12,293	5,77	Zn _{1.03} In _{1.95} Te _{4.06}
B9	Bridgman modifié	a = 6,236 c = 12,465	5,83	Cd _{0.99} In _{1.94} Te _{4.06}
B19	Bridgman modifié	a = 6,234 c = 12,478	5,80	Cd _{1.07} In _{2.00} Te _{3.89}

Tab. 6 : Masses volumiques et compositions moyennes de cristaux obtenus par THM et "Bridgman modifié"

La dureté Vickers est calculée à partir de la charge appliquée et de la longueur de la diagonale de l'empreinte (45).

$$HF = F/(d^2/(2*\cos 22^\circ)) = 1.854 F/D^2$$

avec HF = dureté Vickers

F = charge de test (kg)

D = longueur de la diagonale de l'empreinte (mm)

Les mesures ont été effectuées sur un microduremètre Shimadzu HMV-2000. Les échantillons subissent avant la mesure une attaque chimique avec une solution brome(5%)-méthanol afin d'enlever la couche superficielle écrouie lors du polissage mécanique.

III-4-2) Résultats

Nous avons étudié, pour nos trois composés, l'évolution de la microdureté en fonction de la charge appliquée (fig. 23) et en fonction du temps de chargement (fig. 24). Ces mesures montrent que les valeurs de microdureté dépendent de façon importante des conditions expérimentales choisies.

L'évolution de la microdureté en fonction du temps de chargement met en évidence deux régimes, une variation rapide de cette dernière pour de courtes durées d'application de la charge, suivie d'une diminution lente pour des temps de chargement plus long.

La variation de la microdureté en fonction de la charge suit, pour nos trois composés, une loi de la forme $HV=a \cdot p^{n-2}/n$ en accord avec l'étude de Buckle (45) sur les paramètres intervenant sur la valeur de la dureté d'un matériau.

On peut conclure, à la vue de ces résultats, que pour les mêmes conditions expérimentales, les valeurs de microdureté de $CdIn_2Te_4$ et $MnIn_2Te_4$ sont comparables. Par contre, la microdureté de $ZnIn_2Te_4$ est nettement plus élevée que celle de $CdIn_2Te_4$. Ceci est en cohérent avec le fait que:

- L'atome de zinc ($Z=30$) est plus petit que l'atome de cadmium ($Z=48$). Ceci entraîne une liaison Zn-Te (2,774 Å) plus courte que la liaison Cd-Te (2,821 Å) dans nos matériaux (8).

- l'énergie de liaison de Zn-Te est plus grande que celle de Cd-Te. L'ionicité de la liaison Zn-Te est moins importante que celle de Cd-Te (59).

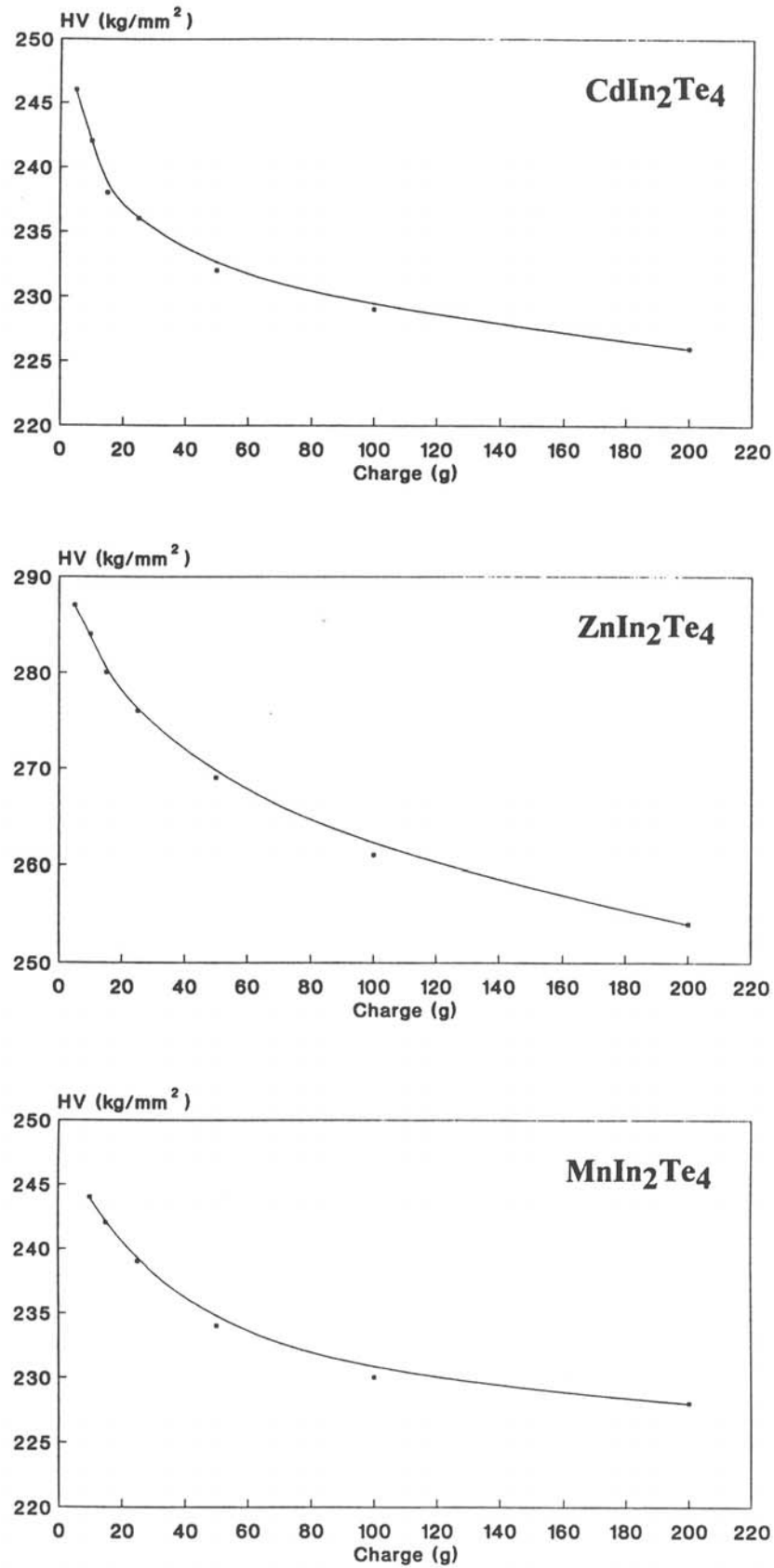


Fig. 23 : Evolution de la microdureté de CdIn₂Te₄, ZnIn₂Te₄ et MnIn₂Te₄ en fonction de la charge appliquée ($t_{\text{charge}}=10\text{s}$)

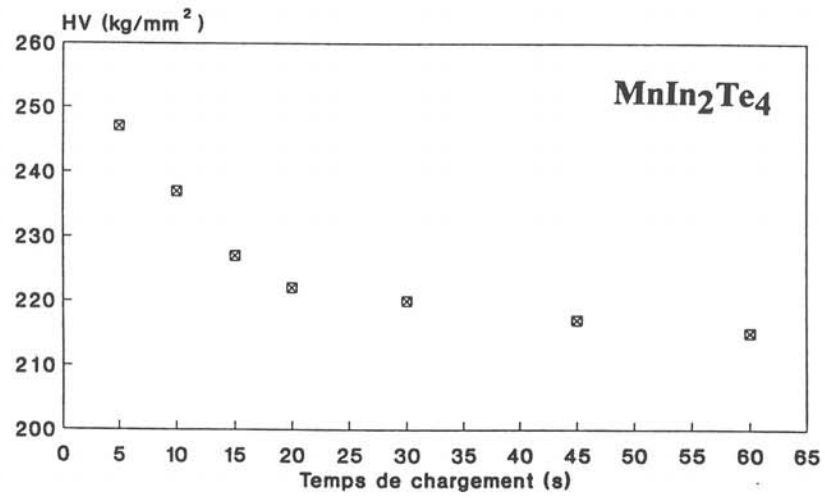
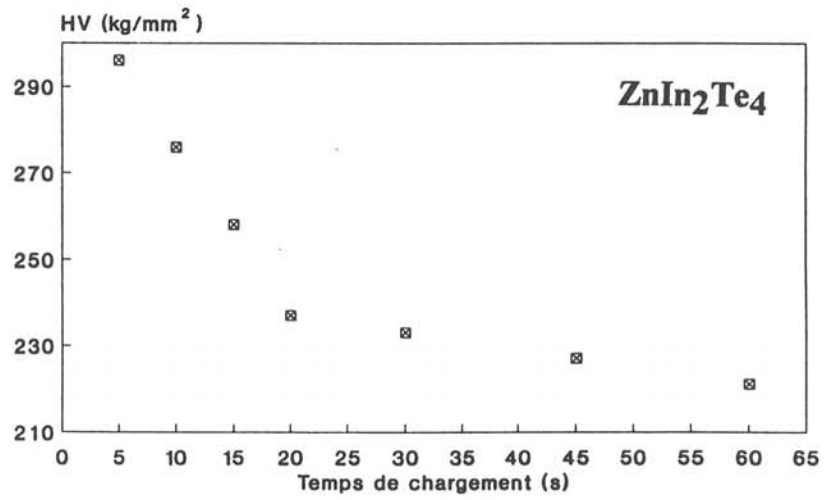
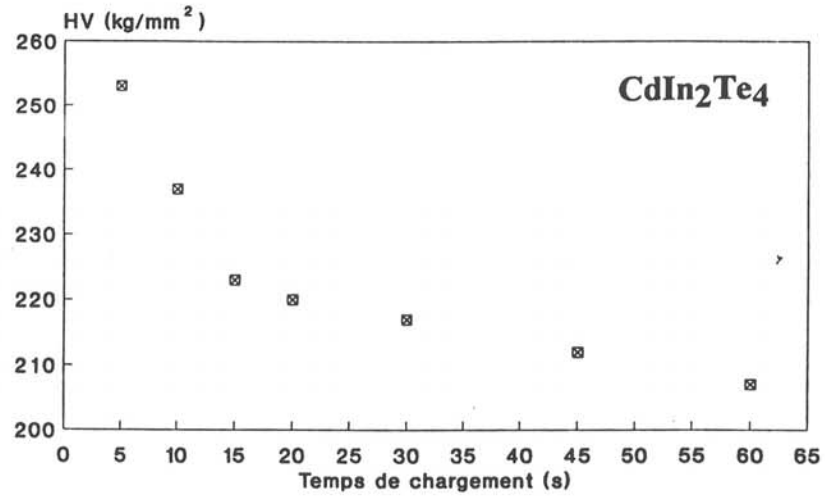


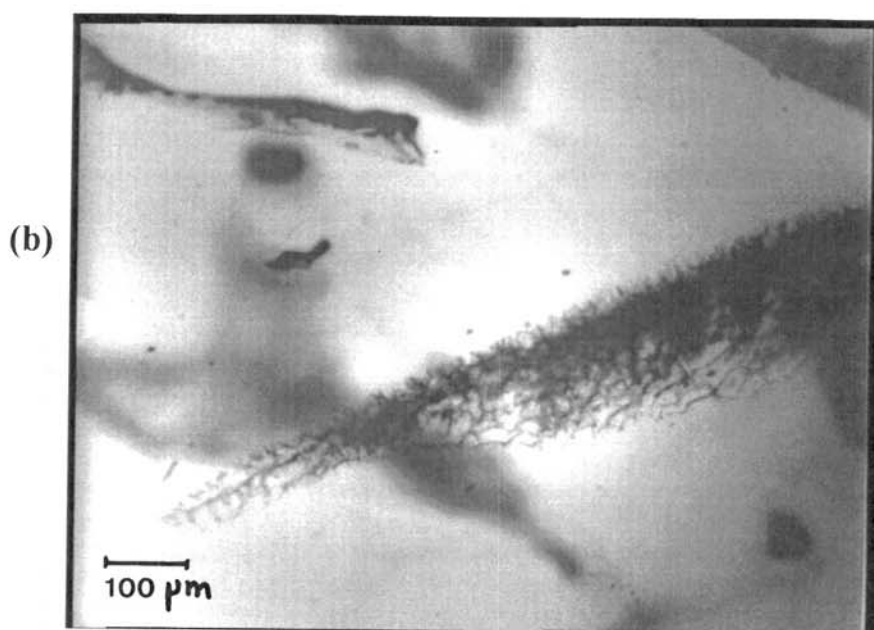
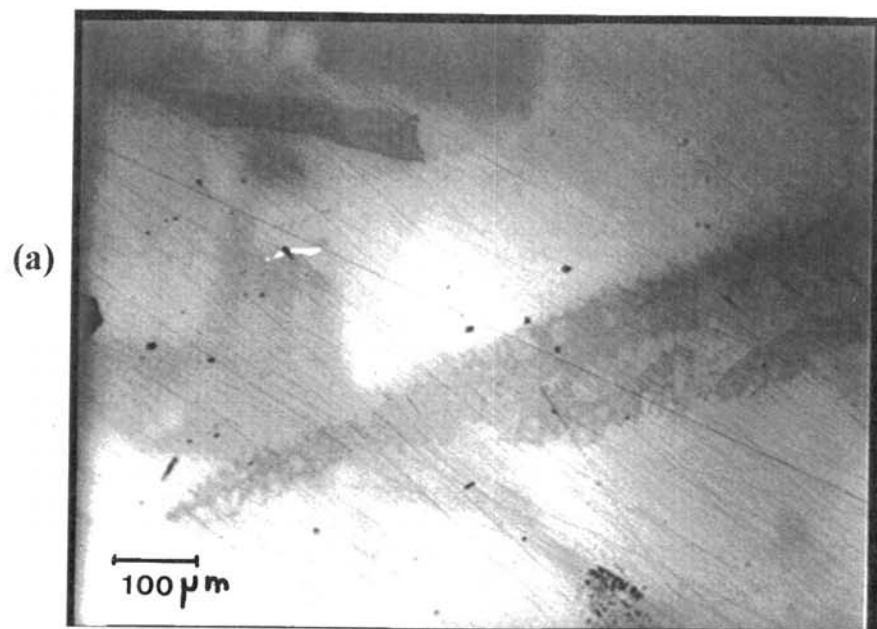
Fig. 24 : Evolution de la microdureté de CdIn₂Te₄, ZnIn₂Te₄ et MnIn₂Te₄ en fonction du temps de chargement (P = 25g)

III-5) Microscopie infrarouge par réflexion et transmission

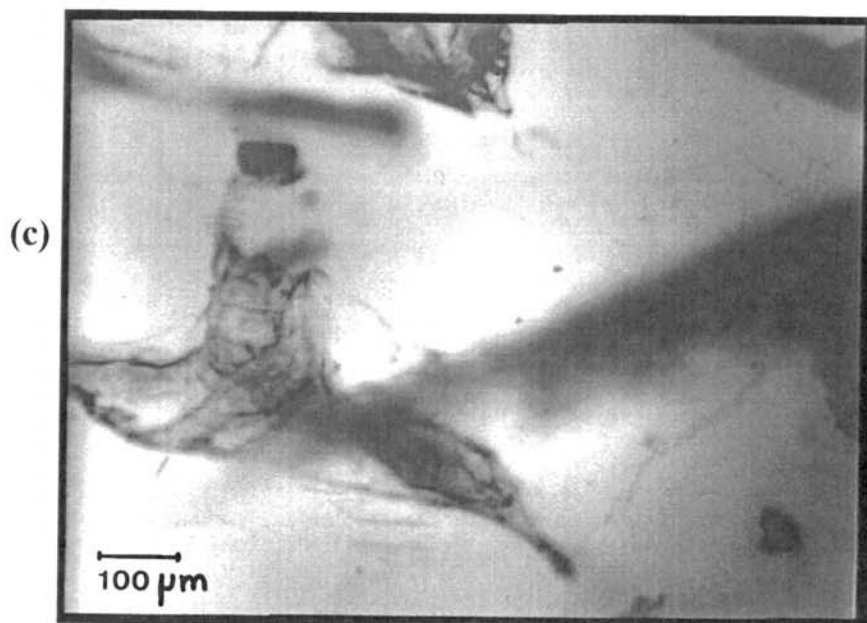
Les observations ont été réalisées avec un microscope infrarouge Olympus BH2IR travaillant en réflexion et en transmission dans le domaine $0,6-1,8\mu\text{m}$. Les échantillons de $0,5\text{mm}$ d'épaisseur, de CdIn_2Te_4 obtenus par THM et par "Bridgman modifié", sont polis mécaniquement à la pâte diamantée (finition avec une suspension de $0,25\ \mu\text{m}$) puis chimiquement dans une solution brome(5%)-méthanol durant 30 secondes.

La figure 25 présente les images obtenues par réflexion (a) et par transmission (b,c) pour l'échantillon C11(THM). L'image par réflexion (a) montre la présence d'inclusions de taille supérieure à $500\mu\text{m}$. Les clichés du même domaine, analysé en transmission, avec une mise au point proche de la surface (b) et au coeur du matériau (c), confirment l'existence de ces inclusions dans le volume du matériau. L'analyse par microsonde montre que ces inclusions ont la même composition chimique que le solvant. Elles sont, sans aucun doute, dues à des instabilités thermique et solutale (44) au cours de la croissance. Ces inclusions absorbent fortement le rayonnement infrarouge et expliquent la valeur peu élevée du coefficient de transmission (4-40%) mesuré sur ces matériaux.

Figure 26, nous avons l'image par transmission pour l'échantillon B3 obtenu par "Bridgman modifié". Nous avons sélectionné la frontière entre deux grains (nettement visible



TRANS IR C11 THM



TRANS IR C11 THM

Fig. 25 : Images en réflexion (a) et en transmission (b, c) infrarouge du cristal CdIn_2Te_4 C11 THM (grossissement : $\times 100$)

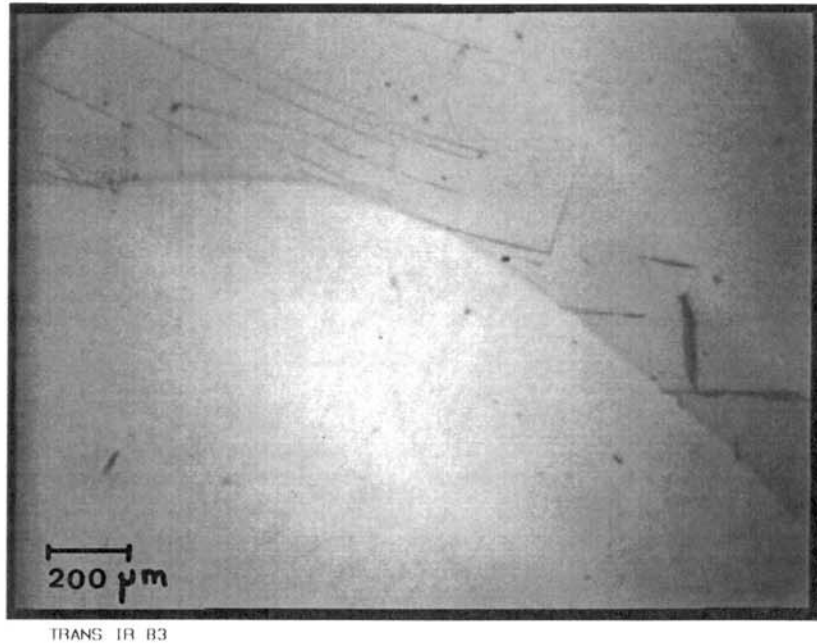


Fig.26 : Image en transmission infrarouge du cristal CdIn₂Te₄ B3
"Bridgman modifié" (grossissement : $\times 50$)

en lumière polarisée). Quelques défauts apparaissent au niveau du joint de grain. Aucune inclusion n'est visible au coeur des grains.

On peut conclure, à la vue de ces résultats, que les cristaux obtenus par "Bridgman modifié" présentent une qualité optique supérieure à ceux obtenus par THM. Comme nous le verrons chapitre VI, cela est confirmé par les valeurs du coefficient de transmission.

III-6) Microscopie Electronique par Transmission (MET)

L'utilisation de la microscopie électronique par transmission (MET) permet la mise en évidence de défauts à l'échelle nanométrique. Schwer (8), dans une étude cristallographique des ternaires AB_2C_4 de type "defect chalcopyrite", mentionne qu'il est fréquent de voir des macles dans cette famille de matériau. Les cristaux, étudiés par cet auteur, ont été obtenus soit par transport en phase vapeur (CVT) soit par la méthode du flux. Ils se présentent sous la forme d'aiguilles, de plaquettes ou de prismes maclés suivant les directions $[110]$ ou $[221]$. Les figures 27a et 27b illustrent la formation de macles entre deux et trois individus respectivement. Pour le premier type de macle (fig.27a), l'angle ϕ entre l'axe c des deux individus peut être calculé par $\tan\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{a\sqrt{2}}{c}$. Le second type de macle (fig. 27b) correspond à l'association de trois individus de sorte que

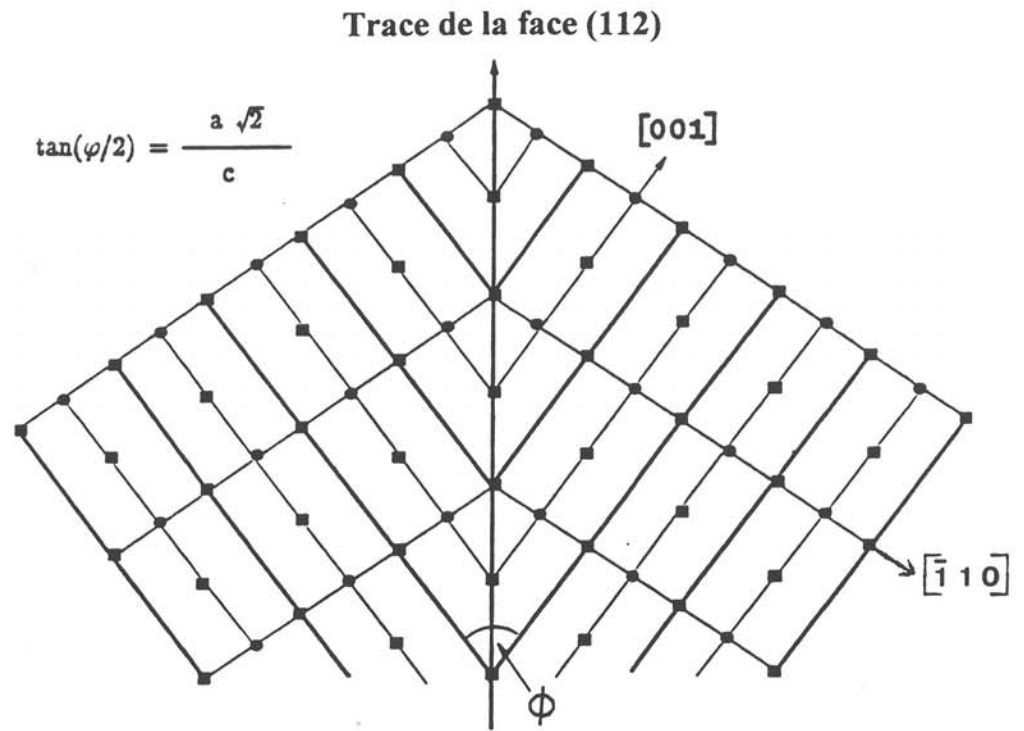


Fig. 27a : Projection sur le plan (110) des deux réseaux qui se rencontrent au niveau de la face (112).

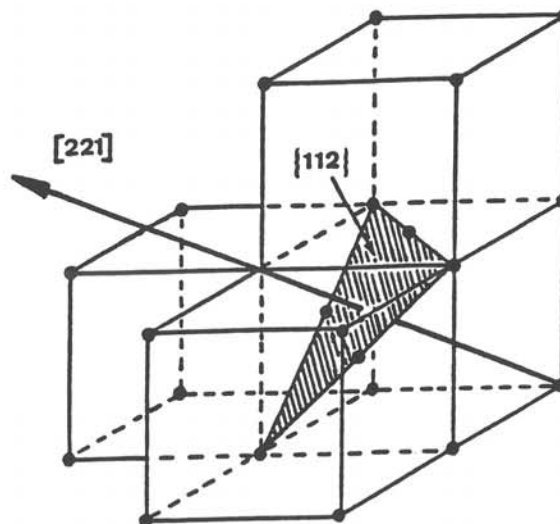


Fig. 27b : Macle de trois individus de sorte que leur axe c soit perpendiculaire, l'axe de rotation est alors la direction [221].

leurs axes c soient perpendiculaires. L'axe de révolution des trois individus est alors la direction $[221]$ et la face commune appartient à la forme $\{112\}$. Krämer et al (60) ont également montré que des cristaux de CdGa_2S_4 , obtenus par CVT, présentent des macles dont les différents individus ont les plans (112) en commun. Par ailleurs, Kyle et al (26) ont retenu cette hypothèse de présence de macles (sans jamais les mettre en évidence) pour pouvoir expliquer certaines aberrations dans les résultats obtenus lors d'expériences de modulation électrooptique sur des cristaux de CdIn_2Te_4 . Dans notre travail, nous avons eu comme objectif principal de rechercher les macles dans CdIn_2Te_4 . Nous avons réalisé cette étude sur des cristaux obtenus par "Bridgman modifié" et par THM.

III-6-1) Préparation des échantillons pour l'observation par MET

Pour cette étude, deux types d'échantillons ont été préparés :

- D'une part, des lamelles monocristallines de CdIn_2Te_4 , issues de croissances "Bridgman modifié" ont été orientées par diffraction X suivant le plan (110) . Pour être observées par MET, elles ont été amincies tout d'abord par polissage mécanique jusqu'à ce que l'épaisseur soit d'environ $100\mu\text{m}$. Elles ont ensuite été collées sur un disque de cuivre troué pour pouvoir effectuer un second polissage mécanique qui a permis de réduire leur épaisseur jusqu'à environ $10-20\mu\text{m}$. Le faisceau oblique d'un amincisseur ionique a alors pu réaliser,

dans ces fines lamelles, un trou dont les bords étaient suffisamment minces pour pouvoir envisager de les étudier par microscopie électronique en transmission.

- D'autre part, des microcristallites de CdIn_2Te_4 , de faible épaisseur, issus soit de la croissance "Bridgman modifié" B3 soit de la croissance THM C6, ont été obtenus par broyage. Quelques particules mises en suspension dans de l'alcool lors du broyage, sont recueillies sur des grilles de cuivre à trous. Les particules se trouvant en bordure des trous peuvent alors être observées et étudiées.

III-6-2) Dispositif expérimental

Cette étude a été réalisée, au Centre Universitaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse par Sondes Electroniques (CUMENSE), avec un microscope électronique en transmission de haute résolution JEOL 2000 FX, dont la résolution dans la configuration utilisée est de 3\AA . Les grilles à étudier sont placées sur un porte-échantillon à double rotation qui permet de faire tourner les échantillons de ± 45 degrés suivant un axe et de $\pm 36^\circ$ selon une direction perpendiculaire à la première. On peut ainsi obtenir un grand nombre de clichés de diffraction correspondant à différents plans du réseau réciproque d'un même microcristallite.

III-6-3) Résultats

III-6-3-1) Etude d'un monocristal de CdIn_2Te_4 obtenu par "Bridgman modifié" et orienté suivant le plan (110).

Le dépouillement du cliché de diffraction électronique (fig.28) correspond au plan réciproque (110)* et confirme ainsi que l'axe de zone est, comme prévu, la direction [110]. Un examen attentif de ce cliché ne permet pas de révéler la présence de macles. Les images haute résolution, relatives à cette orientation, laissent apparaître seulement quelques fautes d'empilement (fig. 28, 29). Il faut savoir que pour obtenir des images en haute résolution, il est inévitable d'imposer à l'échantillon une forte densité de courant électronique. Dans les semiconducteurs qui sont des solides covalents, il n'est pas rare d'observer des fautes d'empilement dues à un réarrangement atomique. Dans les structures lacunaires, sous l'effet énergétique du faisceau, ces fautes d'empilement apparaissent relativement facilement. Aucune image n'a révélé de macles suivant cette direction.

III-6-3-2) Etude de microcristallites de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié".

Cette étude sur microcristallites a permis d'obtenir plusieurs clichés de diffraction électronique obtenus par sélection d'aire pour des orientations correspondant à différents axes de zone (fig. 30). Les indexations et les conditions d'extinction déterminées à partir de ces clichés

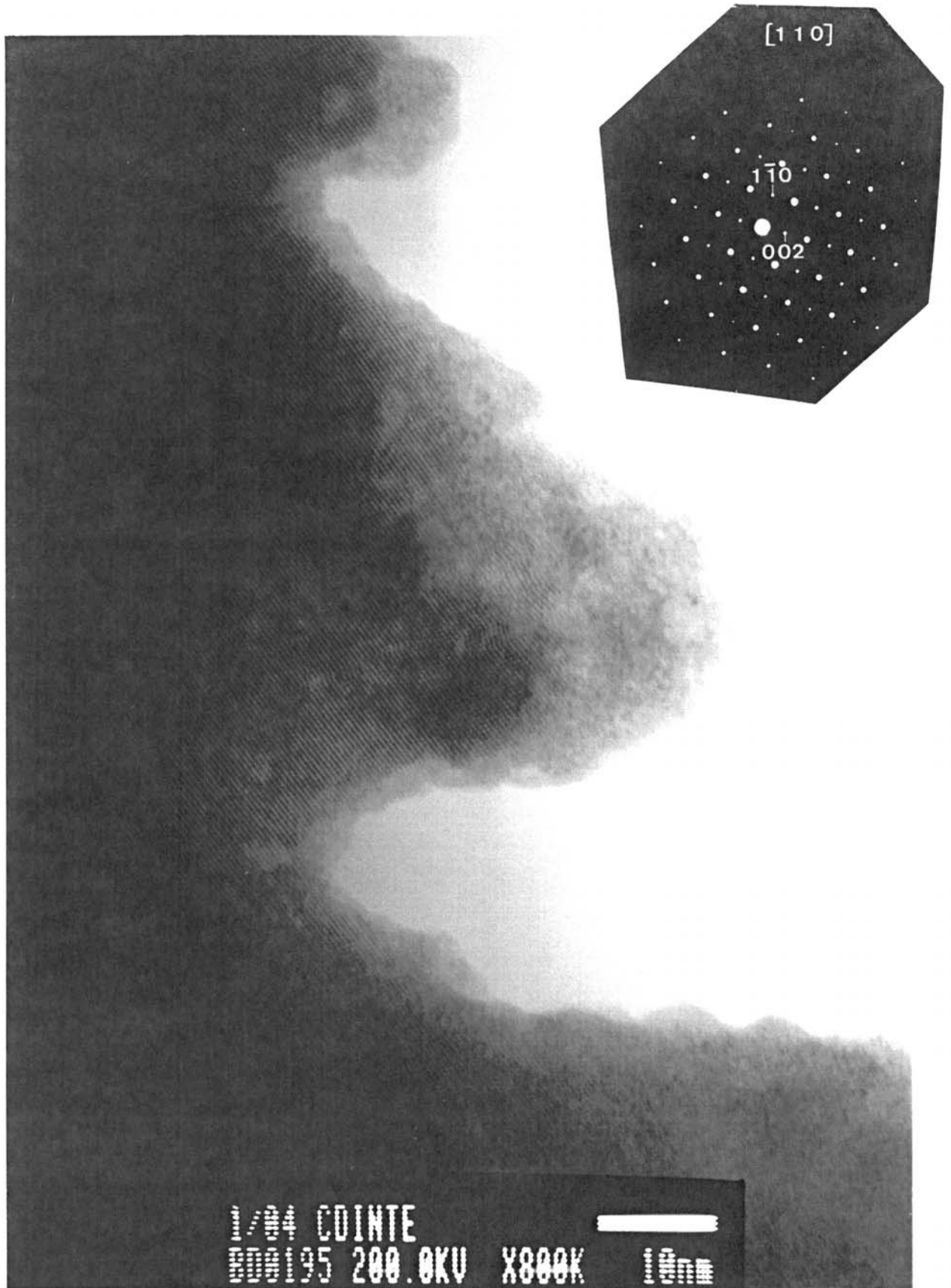


Fig. 28 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone $[110]$ et image haute résolution relative à cette orientation



Fig. 29 : Agrandissement de l'image haute résolution précédente

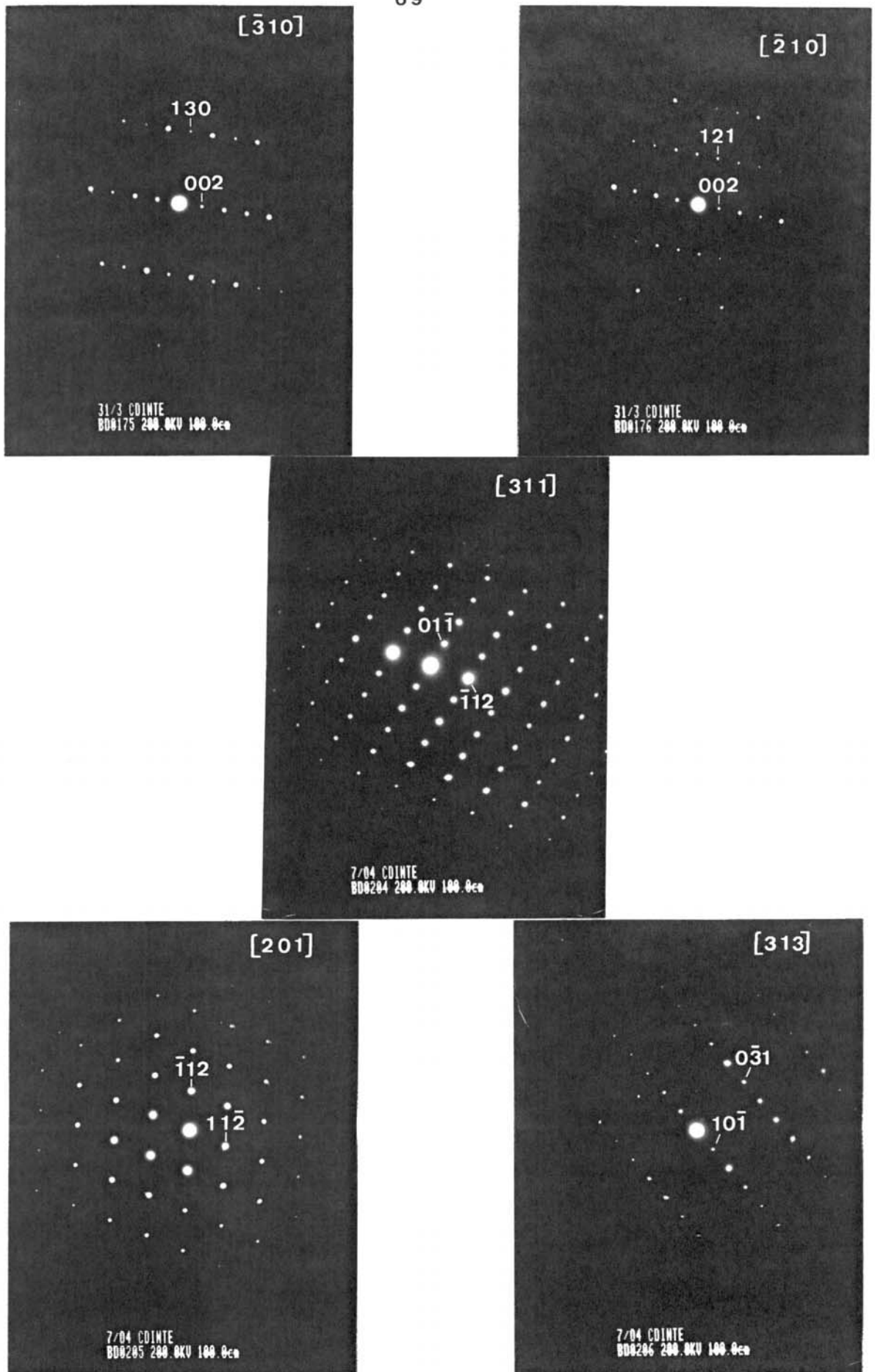


Fig. 30 : Clichés de diffraction électronique obtenus par sélection d'aire, pour des orientations correspondant à différents axes de zone (cristallites B3)

sont en accord avec les résultats de diffraction X. A la précision près de la diffraction électronique, les paramètres cristallins de CdIn_2Te_4 sont retrouvés. L'examen de ces différents clichés ne laissent apparaître aucun phénomène de maclage dans ces microcristallites.

III-6-3-3) Etude de microcristallites de CdIn_2Te_4 obtenus par THM

Ces cristallites ont permis d'obtenir des clichés de diffraction électronique suivant plusieurs axes de zone. Cependant, il s'est avéré impossible d'atteindre l'orientation correspondant à l'axe de zone $[110]$. Cela peut s'expliquer par le mode de préparation. En effet, le broyage favorise une orientation préférentielle des cristallites suivant les plans de clivage (112) . Les directions $[112]$ et $[110]$ faisant un angle de $35^\circ 16'$, il s'est avéré difficile de trouver des microcristallites positionnés sur un trou de la grille et permettant d'obtenir le plan réciproque correspondant à l'axe de zone $[110]$.

Les images haute résolution, réalisées à partir de ces échantillons, ont permis de constater que les cristaux obtenus par THM sont très sensibles au flux énergétique des électrons et à l'échauffement qu'il entraîne. Les cristaux se dégradent rapidement, avec l'apparition progressive de franges de Moiré dues à la superposition de réseaux d'orientations différentes. Ce phénomène est caractéristique de l'étape intermédiaire entre l'état monocristallin et l'état amorphe. Les figures 31, 32, 33 et 34 représentent le cliché de diffraction

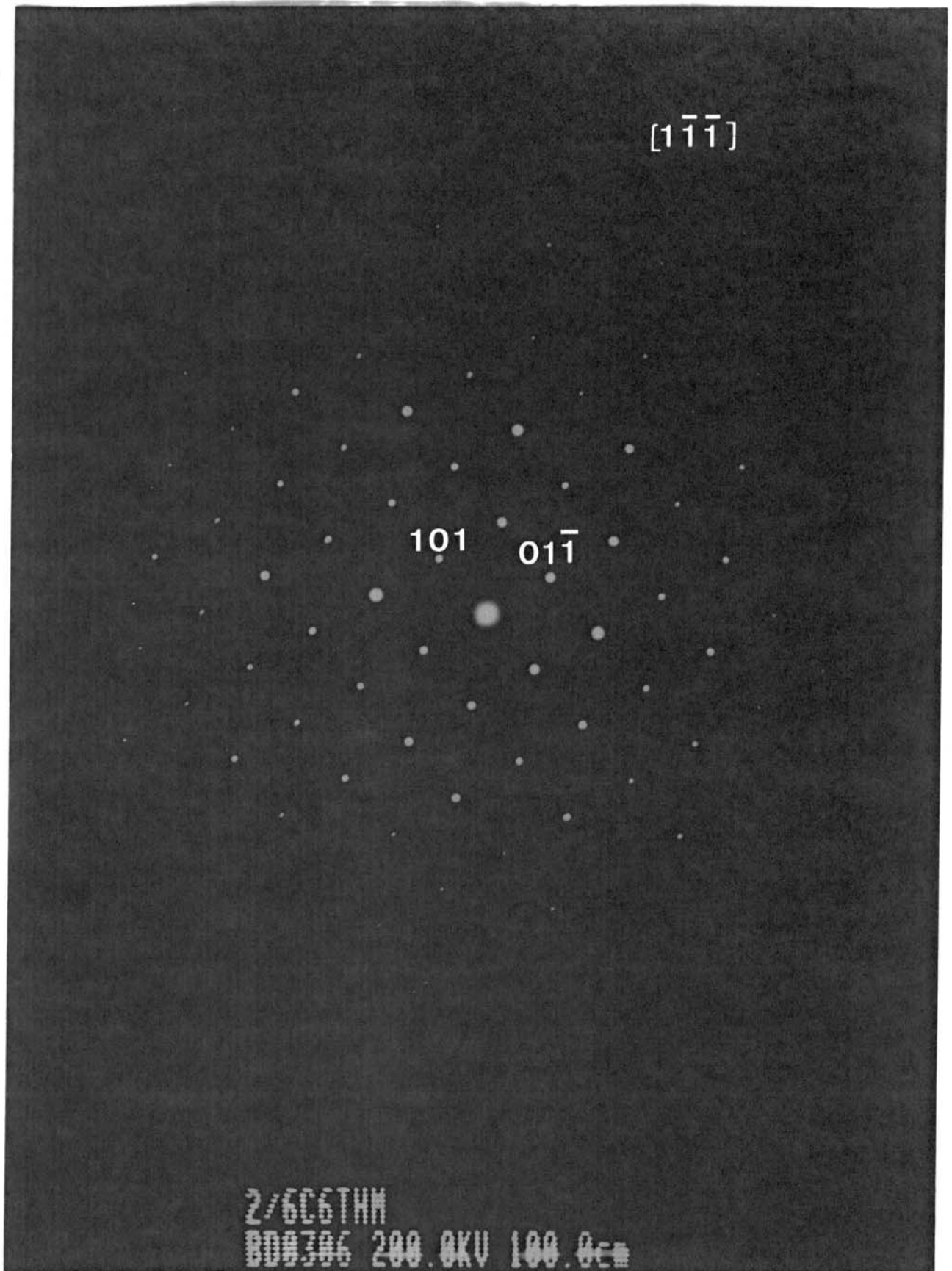


Fig. 31 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$,
réalisé sur un cristallite de $CdIn_2Te_4$ obtenu par THM (C6)



Fig. 32 : Image haute résolution correspondant au cliché précédent ($t=0$)



Fig. 33 : Image haute résolution du même domaine après deux minutes d'exposition

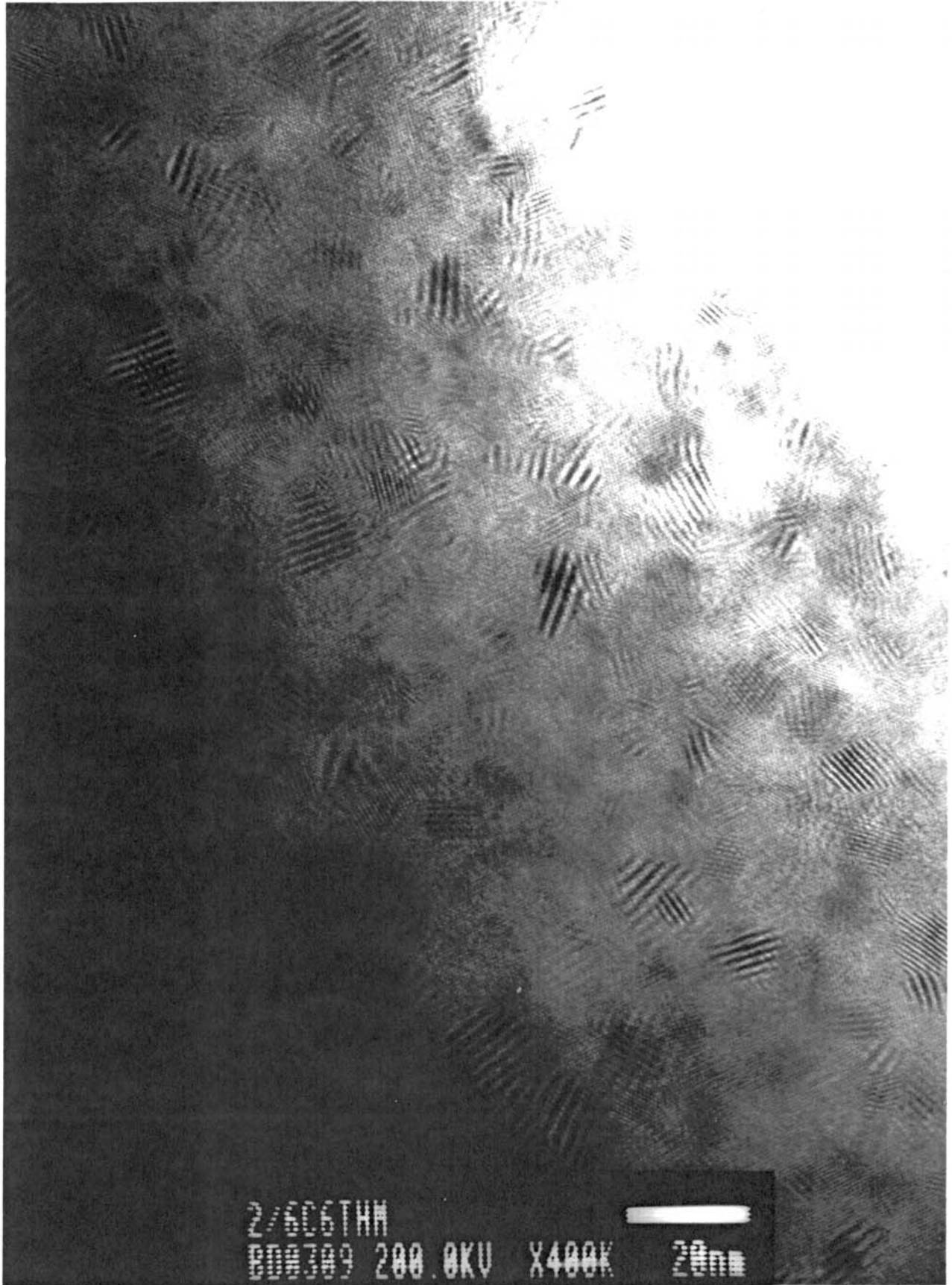


Fig. 34 : Image haute résolution du même domaine après cinq minutes d'exposition

électronique suivant l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et les images haute résolution obtenues, suivant cette orientation, durant la dégradation du matériau. Malgré ce phénomène de dégradation, des images de qualité suffisante ont pu être obtenues (fig.35, 36). Elles ne révèlent pas de macles, mais seulement des zones de dégradation qui s'étendent au cours du temps d'exposition.

III-6-4) Conclusion

Contrairement aux composés de cette famille obtenus par CVT et par la méthode du flux, les cristaux de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié" ne présentent pas de macles. Les images haute résolution montrent un réseau cristallin présentant seulement quelques fautes d'empilement. Les cristaux obtenus par THM, quant à eux, présentent une grande instabilité, vis à vis du faisceau d'électrons, ce qui se traduit par l'apparition de domaines d'orientations différentes.

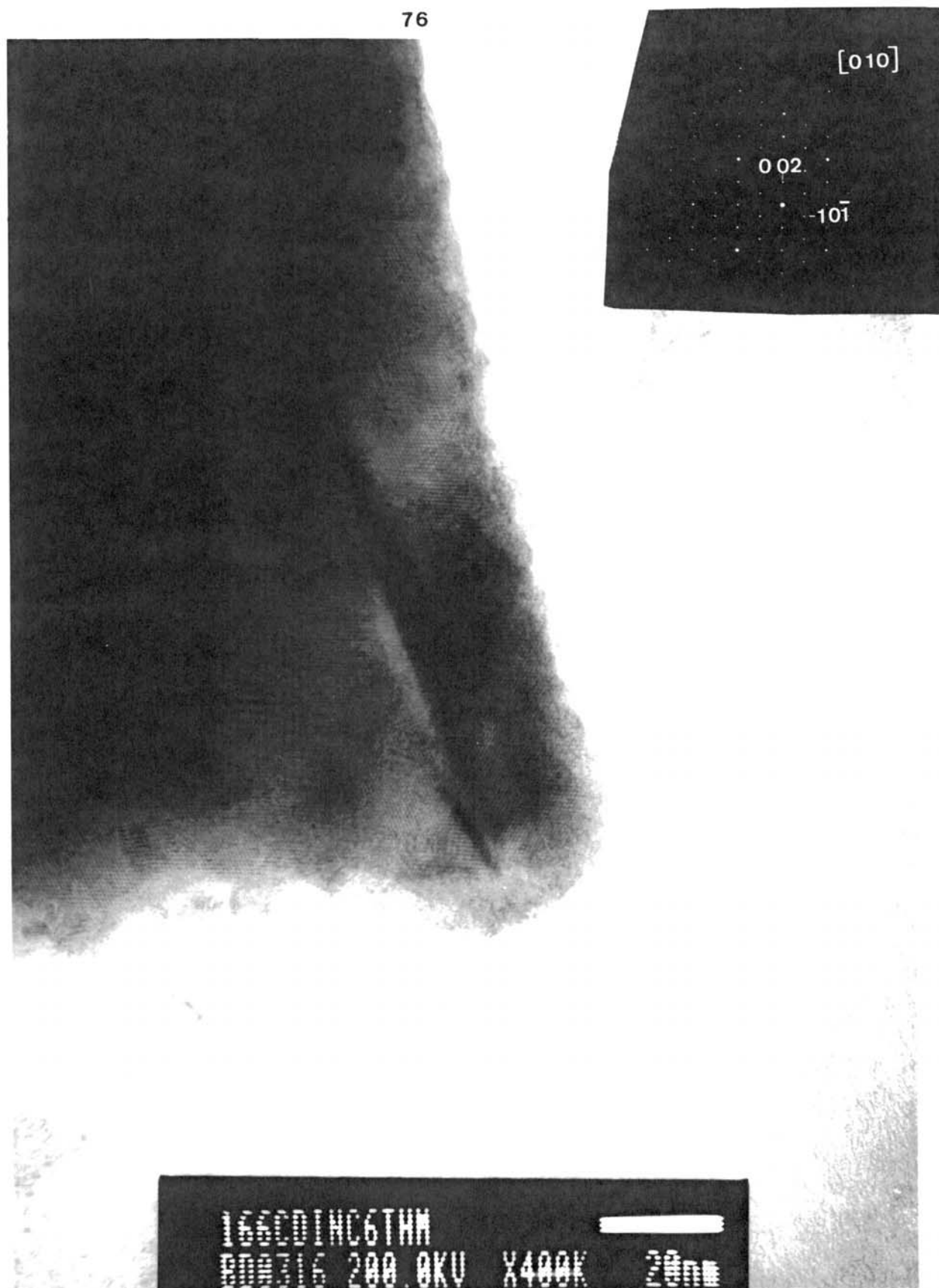


Fig. 35 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [010] et image haute résolution relative à cette orientation (cristallite issu de la croissance C6-THM)

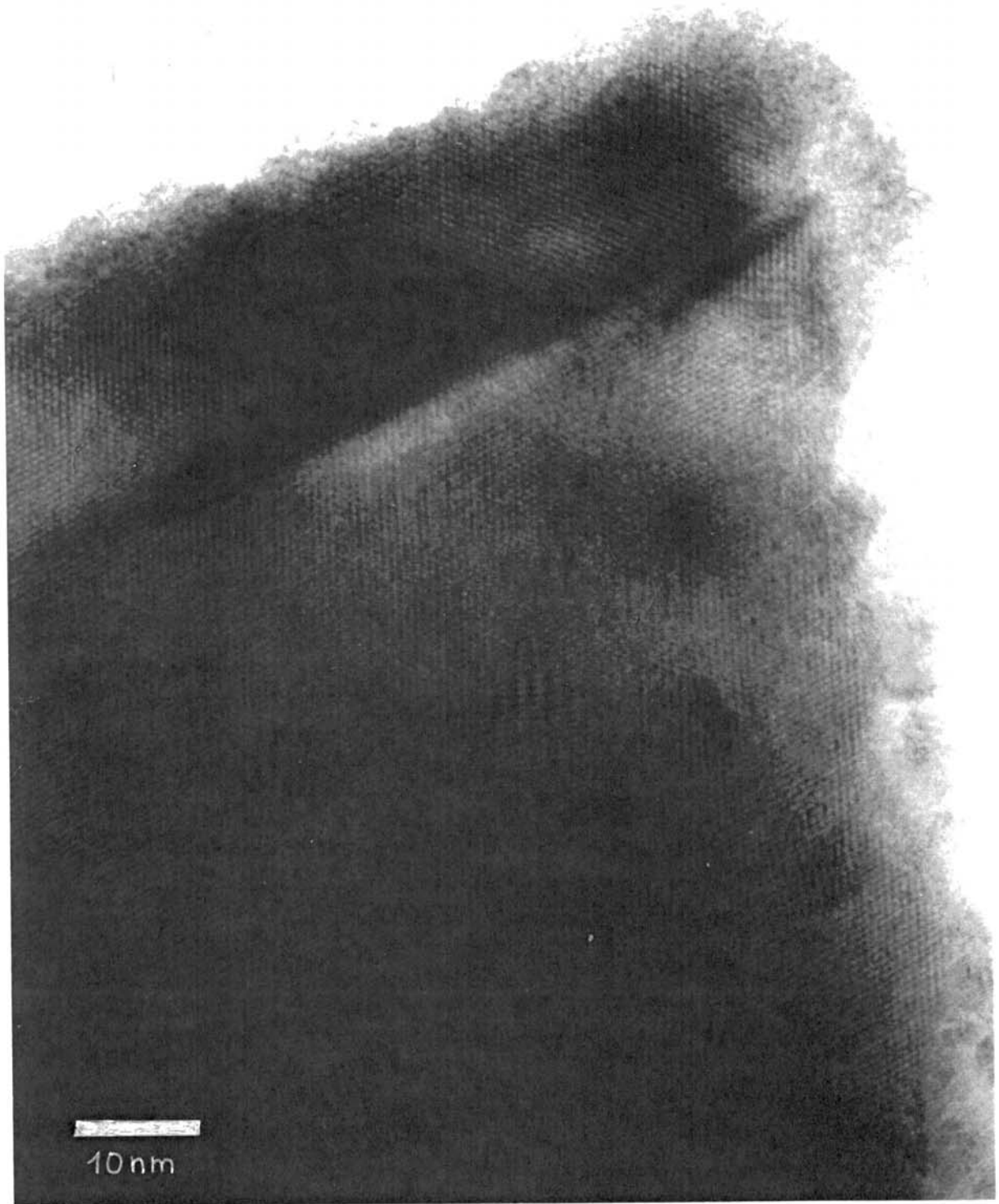


Fig.36 : Agrandissement de l'image haute résolution précédente

III-7) Etude cristallographique de la structure de CdIn₂Te₄

III-7-1) Méthode de Laue

Le principe de cette méthode repose sur la diffraction d'un faisceau polychromatique de rayons X par un monocristal maintenu immobile. Chaque famille de plans (hkl) du cristal sélectionne, dans la gamme du rayonnement incident, les longueurs d'onde discrètes satisfaisant à la condition de Bragg. Ces dernières sont alors diffractées.

Cette méthode doit nous permettre de trancher pour CdIn₂Te₄ entre les groupes d'espace $I\bar{4}$ et $I\bar{4}2m$ proposés par la bibliographie. En effet, si le groupe d'espace est $I\bar{4}$ le groupe de Laue correspondant est 4/m, alors que si le groupe d'espace est $I\bar{4}2m$, le groupe de Laue est 4/mmm.

Dans le premier cas, on doit donc distinguer un plan miroir perpendiculaire à l'axe d'ordre 4, dans le second cas en plus de ce plan miroir, deux familles de plans contenant l'axe d'ordre 4 doivent apparaître à 45° les uns des autres.

Le cliché de Laue (fig. 37a) réalisé sur le cristal B3, avec le faisceau incident suivant l'axe c, met en évidence deux familles de plans miroir contenant l'axe c. Ceci est cohérent avec le groupe de Laue 4/mmm. Un cliché de ce même cristal mais réalisé avec le faisceau incident suivant l'axe a (Fig. 37b), montre deux plans miroir orthogonaux, l'un perpendiculaire à l'axe c, l'autre contenant ce dernier.

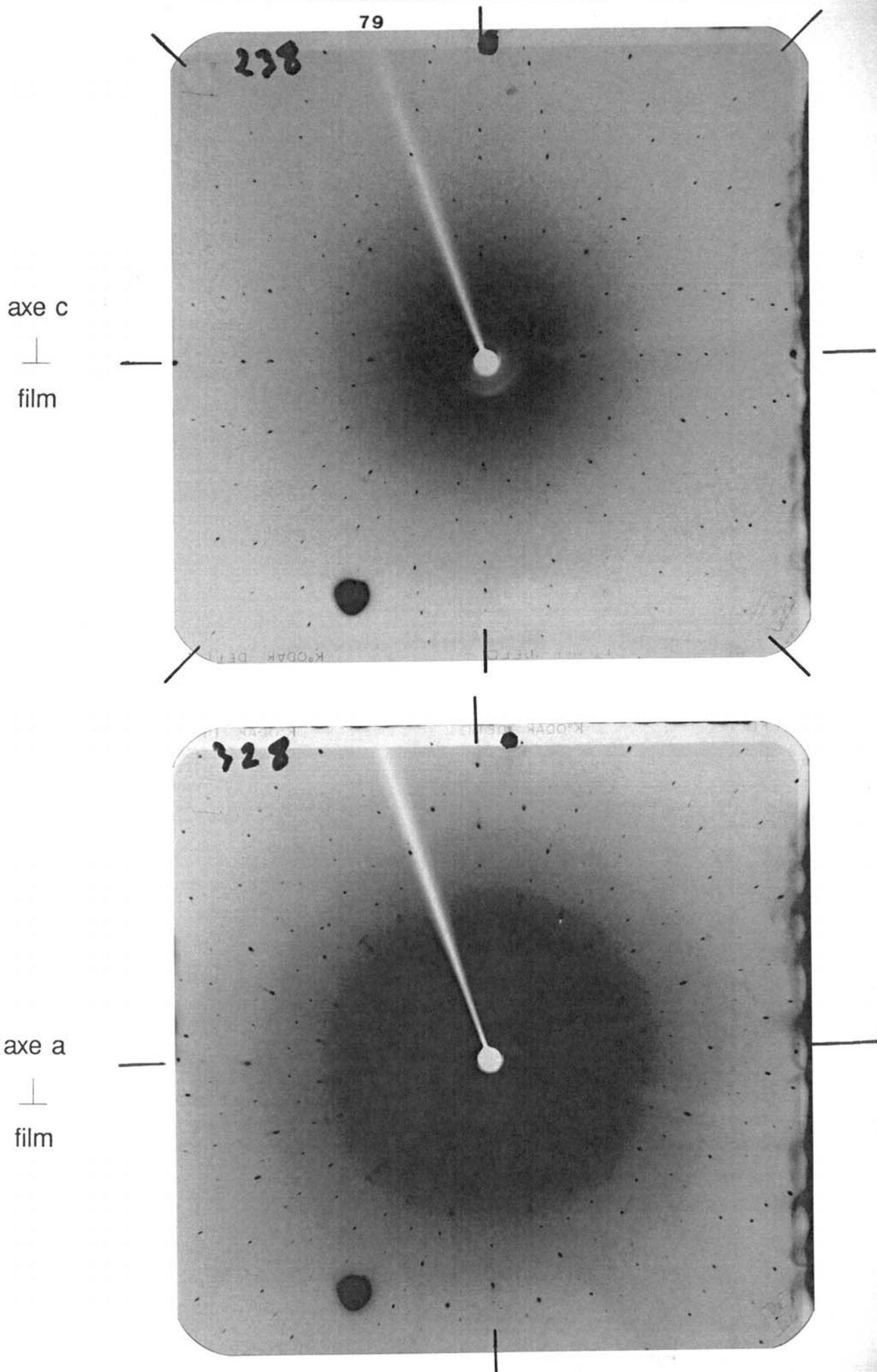


Fig. 37 : Clichés de Laue : (a) avec l'axe c du cristal perpendiculaire au film
(b) avec l'axe a du cristal perpendiculaire au film

De plus, la finesse des taches de diffraction observées sur ces clichés démontre la bonne qualité cristalline de l'échantillon étudié.

III-7-2) Détermination structurale de CdIn₂Te₄

Les clichés de Laue nous permettent de dire que le groupe de Laue est 4/mmm. Un premier relevé partiel à petit Θ (de 0° à 25°) des réflexions telles que $h+k+l \neq 2n$ a été réalisé sur un diffractomètre automatique (C.A.D4 Enraf Nonius). Aucune diffraction significative répondant à cette condition n'a été mise en évidence, ce qui confirme le mode I attendu.

Un affinement à partir d'un diffractogramme sur poudre à déroulement lent avec étalon interne de silicium, réalisé sur 25 réflexions ($5^\circ < \Theta < 90^\circ$), nous a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants :

$$a = 6,231(1) \text{ \AA}$$

$$c = 12,481(2) \text{ \AA}$$

Un second relevé systématique a été effectué, avec la règle du mode de réseau I, il a permis la collecte de 3692 réflexions pour :

$$-12 \leq h \leq 12$$

$$-12 \leq k \leq 12$$

$$0 \leq l \leq 24$$

La détermination du faciès idéalisé du cristal étudié et de ces dimensions, nous a permis de corriger l'absorption. Les moyennes effectuées dans le cadre de la classe de Laue 4/mmm conduisent à 588 réflexions indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$.

Le R_{int} ($\frac{\sum_j \sum_i |F_{O_{ji}} - \langle F_{O_j} \rangle|}{\sum F_o}$) calculé dans ces conditions est de 3,8%.

L'examen des réflexions collectées met clairement en évidence l'absence de règles d'existence autres que la condition générale : $h+k+l = 2n$.

La détermination structurale a été faite par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELX76 (42). L'hypothèse de départ pour le site des atomes de tellure est fournie par la structure de $MnIn_2Te_4$ (32). Les atomes de cadmium et d'indium ont été placés par fonction différence de Fourier successives avec une répartition statistique dans les sites 2a et 4d du groupe d'espace $I\bar{4}2m$.

L'affinement dans cette configuration nous donne les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope (B) suivants :

Atomes	site	symétrie du site	X/A	Y/B	Z/C	taux	
						d'occupation	B (Å ²)
Cd (01)	2a	$\bar{4}2m$	0.0000	0.0000	0.0000	1/3	1.61(2)
In (01)	2a	$\bar{4}2m$	0.0000	0.0000	0.0000	2/3	1.61(2)
Cd (02)	4d	$\bar{4}..$	0.0000	0.5000	0.2500	1/3	1.48(1)
In (02)	4d	$\bar{4}..$	0.0000	0.5000	0.2500	2/3	1.48(1)
Te	8i	$..m$	0.2762(1)	0.2762(1)	0.1126(1)	1	1.27(1)

$$R = 0.0365, R_W = 0.0473$$

Un affinement réalisé dans le même groupe d'espace mais avec un ordre au niveau des cations (cadmium dans les sites 2a et indium dans les sites 4d) conduit aux résultats suivants :

Atomes	sites	symétrie du site	X/A	Y/B	Z/C	taux	
						d'occupation	B (Å ²)
Cd	2a	$\bar{4}2m$	0.0000	0.0000	0.0000	1	1.57(2)
In	4d	$\bar{4}..$	0.0000	0.5000	0.2500	1	1.49(1)
Te	8i	$..m$	0.2762(1)	0.2762(1)	0.1126(1)	1	1.26(1)

$$R = 0.0363, R_W = 0.0470$$

Les résultats, obtenus avec ces deux configurations, ne nous permettent pas de trancher sur l'existence d'un ordre au niveau des cations. La difficulté vient du fait que les atomes

de cadmium et d'indium sont voisins dans le tableau de Mendéleiev et qu'ils possèdent donc, des facteurs de diffusion très peu différents.

Cependant, l'isotypie avec $MnIn_2Te_4$ et le fait que les distances calculées Cd-Te et In-Te soient quasiment égales (Tab.7), alors que les rayons ioniques d'après Shannon (43) pour un environnement tétraédrique sont différents ($Cd^{2+}:0,78\text{\AA}$ et $In^{3+}:0,62\text{\AA}$), sont en faveur d'une répartition statistique des cations au niveau des sites 2a et 4d.

Un affinement final a été fait avec cette hypothèse, dans les conditions suivantes : correction empirique d'extinction secondaire ($F_c = F(1 - 10^{-4} \times \frac{F^2}{\sin \theta})$), schéma de pondération $\omega = 1/\sigma^2(F_0)$, agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. Ce calcul conduit aux résultats suivants :

Atomes	sites	symétrie du site	X/A	Y/B	Z/C	taux	
						d'occupation du site	Beq (\AA^2)
Cd (01)	2a	$\bar{4}2m$	0.0000	0.0000	0.0000	1/3	1.61 (2)
In (01)	2a	$\bar{4}2m$	0.0000	0.0000	0.0000	2/3	1.61 (2)
Cd (02)	4d	$\bar{4}..$	0.0000	0.5000	0.2500	1/3	1.48 (2)
In (02)	4d	$\bar{4}..$	0.0000	0.5000	0.2500	2/3	1.48 (2)
Te	8i	$..m$	0.2762 (1)	0.2762 (1)	0.1126 (1)	1	1.27 (1)

$$R = 0.0312 \text{ et } R_w = 0.0430$$

facteurs d'agitation anisotrope ($10^4 U_{ij}$ (\AA^2))

atomes	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Cd (01)	214 (3)	183 (4)	0	0
In (01)	214 (3)	183 (4)	0	0
Cd(02)	179 (2)	203 (3)	0	0
In (02)	179 (2)	203 (3)	0	0
Te	159 (1)	165 (2)	9 (1)	0

distance (Cd, In)01-Te	$4 \times 2,810 (1) \text{ \AA}$
angle Te-((Cd,In)01-Te	$4 \times 104,5 (1), 2 \times 120,0 (1)$
distance (Cd, In)02-Te	$4 \times 2,801 (1) \text{ \AA}$
angle Te-((Cd, In)02-Te	$4 \times 112,0 (1), 2 \times 104,5 (1)$
angle (Me 01)-Te-(Me 02)	$2 \times 103,6 (1)$
angle (Me 02)-Te-(Me 02)	$1 \times 103,7 (1)$

Tab. 7 : angles et distances dans la structure CdIn₂Te₄

III-8) Synthèse des résultats

Les diverses techniques d'analyse utilisées ont mis en évidence un certain nombre de résultats :

- Les cristaux obtenus par "Bridgman modifié" présentent une bien meilleure homogénéité et sont plus proches de la stoechiométrie que ceux obtenus par THM.

- Les paramètres de maille obtenus pour nos trois composés sont en bon accord avec la bibliographie. Pour un même composé, ces valeurs sont reproductibles d'une croissance à l'autre. Le rapport c/a est toujours voisin de 2.

- Une étude en microscopie électronique par transmission a démontré la bonne qualité cristalline des cristaux de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié". Les seuls défauts révélés durant ce travail sont quelques fautes d'empilement. Aucune macule n'a été mise en évidence dans les cristaux obtenus par cette méthode.

- L'étude structurale de CdIn_2Te_4 permet d'affirmer que ce composé appartient au groupe d'espace $\bar{I}42m$. Plusieurs arguments, tels que l'isotypie avec MnIn_2Te_4 et des distances cadmium-tellure et indium-tellure quasi-égales, sont en faveur d'une répartition statistique des cations dans les sites 2a et 4d de la structure.

CHAPITRE IV

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

IV-1) Réfectivité

Le spectre de réflectivité d'un cristal est la résultante de l'interaction du champ électromagnétique de la lumière incidente avec les vibrations du réseau cristallin.

IV-1-1) Théorie des groupes

Pour un groupe d'espace de CdIn_2Te_4 $-\bar{I}4-$ proposé par la plupart des auteurs (3, 6), la théorie des groupes indique que la représentation irréductible des modes de vibration optique au centre de la zone de Brillouin est donnée par :

$$\Gamma = 3A (R) + 5B (R, IR) + 5E (R, IR)$$

Les modes E étant doublement dégénérés.

Tous ces modes de vibration optique sont actifs en spectroscopie Raman. Les modes B et E sont actifs en infrarouge pour des radiations incidentes respectivement polarisées parallèlement et perpendiculairement à l'axe cristallographique c.

Si le groupe d'espace est $\overline{I4}2m$, comme l'ont proposé Riede et al. (9), la théorie des groupes prévoit la représentation suivante :

$$\Gamma = 2A_1(R) + 1A_2(\text{inactif}) + 2B_1(R) + 3B_2(R, IR) + 5E(R, IR)$$

Tous les modes, excepté le mode A_2 , sont actifs en Raman. Les modes B_2 et E sont actifs en infrarouge pour des radiations incidentes respectivement polarisées parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

Nous voyons donc, qu'à partir des mesures de réflectivité, la distinction entre les deux groupes d'espace interviendra au niveau des modes B puisque dans le premier cas, nous devrions dénombrer cinq modes B , alors que dans le second cas seulement trois modes B_2 devraient apparaître sur nos spectres.

IV-1-2) Mesures expérimentales

Des échantillons monocristallins de $CdIn_2Te_4$, $ZnIn_2Te_4$ et $MnIn_2Te_4$ ($5*5*1mm^3$), orientés de sorte que la face principale soit un plan cristallographique (100), ont été polis mécaniquement à la pâte diamantée puis chimiquement dans une solution brome(5%)-méthanol.

Les mesures de réflectivité ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Beckman SS720 (interféromètre de Michelson), associé à une acquisition informatique des données.

La source lumineuse est un arc à vapeur de mercure possédant un spectre d'émission dans l'infrarouge. Le faisceau est "chopé" à une fréquence de 11,5 Hz afin d'utiliser un détecteur synchrone (PAR modèle 126), il est séparé en deux faisceaux d'égale intensité par une lame semi-réfléchissante de mylar.

La réflectivité de l'échantillon, placé dans un cryostat, est mesurée sous incidence proche de la normale. Le faisceau réfléchi est transformé en un signal électrique par un détecteur pneumatique de Golay. Le signal obtenu est proportionnel à l'énergie réfléchie par l'échantillon.

Le déplacement du miroir mobile, qui donne la différence de marche entre les deux faisceaux, est repéré par un système de franges de moiré.

Les données recueillies à la sortie du détecteur synchrone sont échantillonnées et classées dans un fichier. Le spectre de réflexion est obtenu en calculant la transformée de Fourier discrète de l'interférogramme. Le coefficient de réflexion est obtenu en calculant le rapport I/I_0 , I étant la réflectivité de l'échantillon et I_0 la réflectivité d'un "miroir" (réflexion totale).

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

précision en fréquence est de l'ordre de 1 cm^{-1} .

IV-1-3) Traitement des spectres de réflectivité.

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

Il s'agit donc, d'établir des relations entre les grandeurs mesurables expérimentalement et les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

L'analyse mathématique des courbes de réflectivité a été réalisée en utilisant la relation de Lyddane Sach Teller généralisée (46) qui définit la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r - i \varepsilon_i = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \left(\frac{\omega_{Lj}^2 - i\omega\gamma_{Lj} - \omega^2}{\omega_{Tj}^2 - i\omega\gamma_{Tj} - \omega^2} \right)$$

ω_{Lj} et γ_{Lj} : La fréquence et l'amortissement du j ème mode longitudinal.

ω_{Tj} et γ_{Tj} : la fréquence et l'amortissement du j ème mode transversal.

sachant que $\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + i K(\omega)$

on peut déterminer la réflectivité théorique :

$$R_t(\omega) = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$$

Cette dernière est comparée avec la réflectivité expérimentale $Re(\omega)$. L'ajustement des paramètres est réalisé par minimisation de l'expression :

$$Q = \sum_{i=1}^m \left[R_t(\omega_i, \epsilon_{\infty}, \omega_{Lj}, \gamma_{Lj}, \omega_{Tj}, \gamma_{Tj}) - Re(\omega_i) \right]^2$$

La sommation s'étend sur les m points expérimentaux. On détermine ainsi les modes de vibration TO et LO, leurs constantes d'amortissement ainsi que ϵ_{∞} .

IV-1-4) Résultats

Les figures 38, 39 et 40 représentent les spectres de réflectivité de $CdIn_2Te_4$, $ZnIn_2Te_4$ et $MnIn_2Te_4$ pour une polarisation du faisceau incident suivant l'axe c et suivant l'axe a . L'influence de la polarisation est très nette. Le traitement informatique de ces spectres expérimentaux permet de déterminer les fréquences des modes de vibration TO et LO, leurs constantes d'amortissement ainsi que ϵ_{∞} . Les tableaux 8 et 9 regroupent ces valeurs pour les deux polarisations. Ces résultats montrent l'existence de trois modes de vibration pour la polarisation du faisceau suivant l'axe c (modes B_2) en accord avec le dénombrement théorique prévu pour le groupe d'espace $\bar{I}4_2m$.

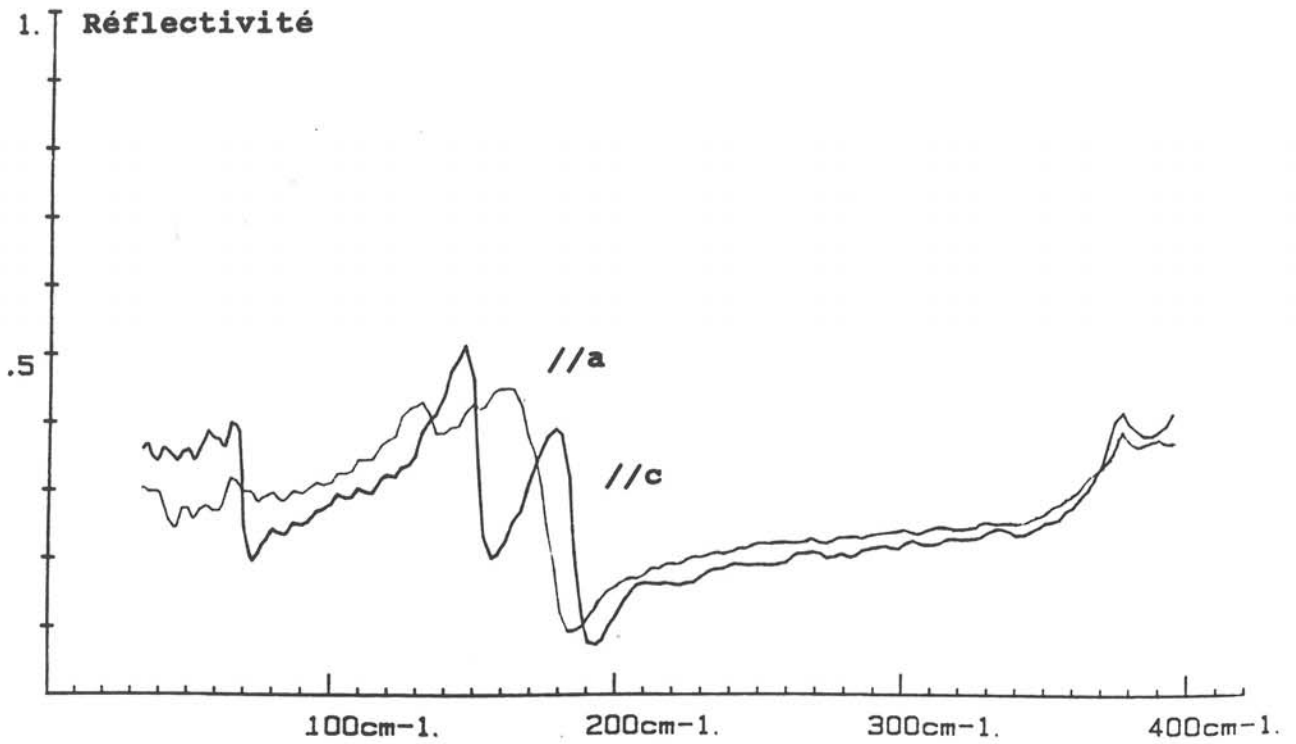


Fig. 38 : Spectres de réflectivité de CdIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.

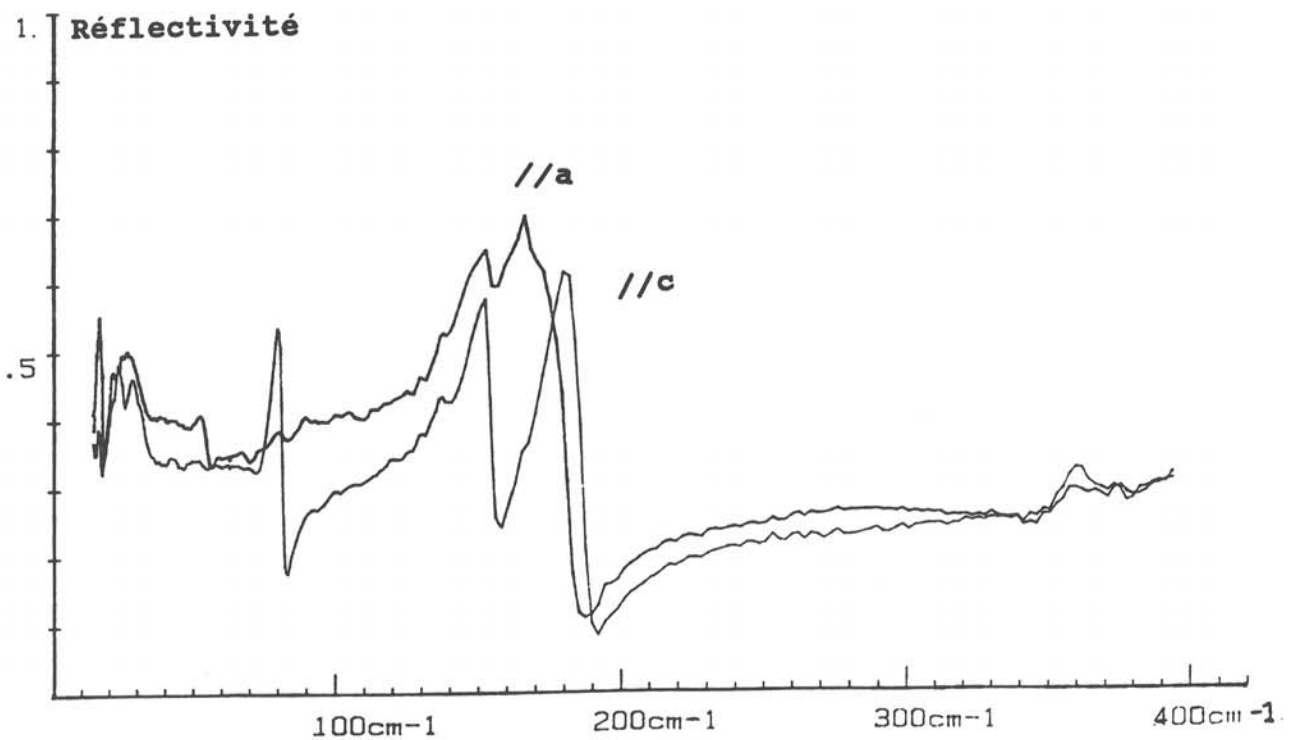


Fig. 39 : Spectres de réflectivité de ZnIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.

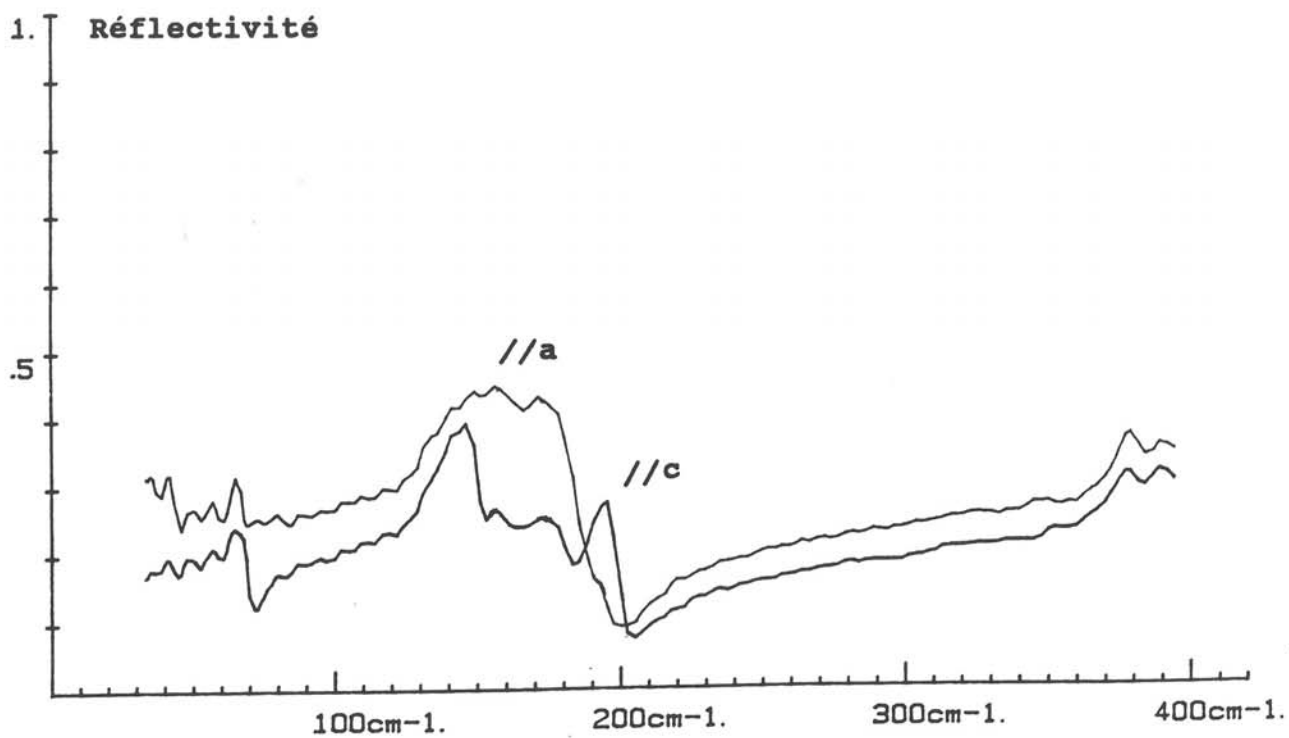


Fig. 40 : Spectres de réflectivité de MnIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.

	CdIn ₂ Te ₄	ZnIn ₂ Te ₄	MnIn ₂ Te ₄
TO	71	79	75.5
LO	76	81	77
TO	149	154.5	149
LO	158	160	151
TO	182	183.5	201
LO	192	196	205.6
ϵ_{∞}	8.8	7.5	6.62

Tab. 8 : Modes de vibration // c (Modes B₂) à 293K (cm⁻¹)

	CdIn ₂ Te ₄	ZnIn ₂ Te ₄	MnIn ₂ Te ₄
TO	45	47	-
LO	46	48.2	-
TO	138.4	148.3	-
LO	140	149.4	-
TO	152	155	161
LO	153	159	162
TO	161	166	180
LO	164	177.3	187
TO	168	184	190
LO	182.5	190.8	192
ϵ_{∞}	9.5	8.9	9.04

Tab. 9 : Modes de vibration // a (Modes E) à 293K (cm⁻¹)

Dans le cas de CdIn_2Te_4 , si l'on compare nos résultats, à ceux de Riede et al (9) (Tab.10) obtenus à partir d'échantillon polycristallin, on constate un accord sur les fréquences et la symétrie des modes à $45\text{cm}^{-1}(\text{E})$, $76\text{cm}^{-1}(\text{B}_2)$, $140\text{cm}^{-1}(\text{E})$, $156\text{cm}^{-1}(\text{B}_2)$ et $183\text{cm}^{-1}(\text{E})$. Par contre, le mode E trouvé à 60cm^{-1} par ces auteurs n'apparaît sur aucun de nos spectres.

De plus, du fait de la polycristallinité de leurs échantillons, Riede et al ont travaillé sur des spectres non polarisés et n'ont pu distinguer les deux modes E, situés à 153cm^{-1} et 164cm^{-1} sur nos spectres.

Dans le cas de ZnIn_2Te_4 , nous retrouvons comme pour CdIn_2Te_4 les trois modes B_2 et les cinq modes E, en accord avec le groupe d'espace $\bar{\text{I}}4_2\text{m}$; contrairement à Neumann et al (30) qui, ayant limité leur étude au domaine spectral $170-4000\text{cm}^{-1}$, ont obtenu un spectre de réflectivité constitué d'une unique bande large située vers $170-190\text{cm}^{-1}$.

Si l'on compare les fréquences des modes de vibration de CdIn_2Te_4 et de ZnIn_2Te_4 , on constate que tous les modes du composé au zinc ont des fréquences supérieures aux modes correspondant du composé au cadmium. Ceci est cohérent avec le fait que l'atome de cadmium est plus lourd que l'atome de zinc.

Dans le cas de MnIn_2Te_4 , l'effet de la polarisation du faisceau incident est moins nette que pour les deux autres composés. Ceci est probablement dû à la présence de plusieurs domaines dans les échantillons analysés.

Mode	$\bar{\nu}_{\text{TO}}$	$\bar{\nu}_{\text{LO}}$	$\bar{\nu}_{\text{R}}$	Proposed symmetry
1	44	45	44	E
2	64	65	63	E
3	75	76	—	B_2
4	—	—	100	A_1
5	—	—	124	A_1
6	138	140	142	E
7	151	156	—	B_2
8	169	183	—	E
9	187	190	187	E, B_2

Tab. 10 : Fréquences des modes de vibration dans CdIn_2Te_4 , déterminées à partir des mesures de réflectivité infrarouge et de diffusion Raman, d'après Riede et Neumann ().

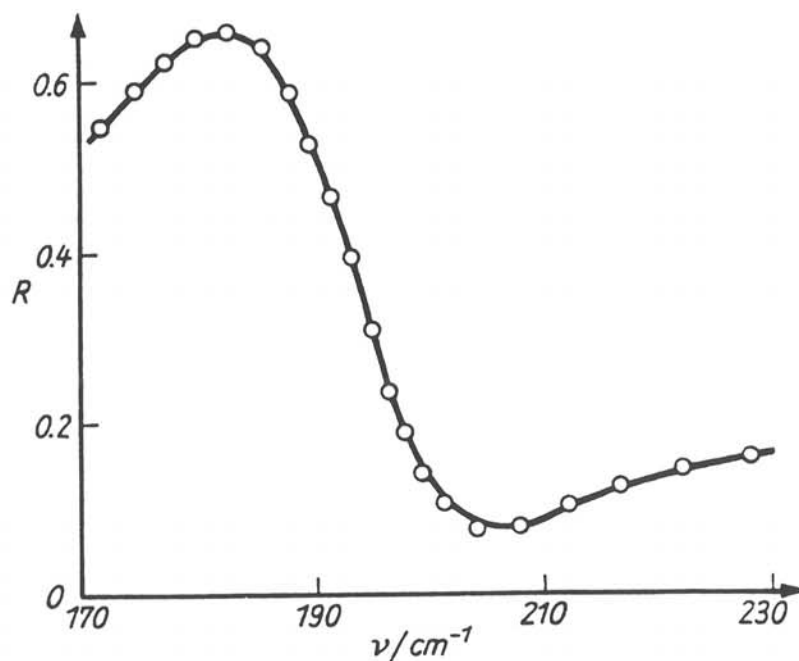


Fig. 41 : Spectre de réflectivité infrarouge de ZnIn_2Te_4 à 300K d'après Neumann et al ().

IV-1-5) Relation de Lyddane-Sachs-Teller

Cette relation relie la constante diélectrique statique ϵ_r à la constante diélectrique à haute fréquence ϵ_∞ et aux fréquences des modes de vibration TO et LO :

$$\frac{\epsilon_r}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=1}^m \frac{(\omega_{Lj})^2}{(\omega_{Tj})^2}$$

A partir des valeurs de ϵ_∞ , ω_{Lj} et ω_{Tj} figurant tableaux 8 et 9, nous avons pu déterminer les constantes ϵ_r suivantes :

	CdIn ₂ Te ₄	ZnIn ₂ Te ₄	MnIn ₂ Te ₄
$\epsilon_r // c$	12,6	9,6	7,4
$\epsilon_r \perp c$	12,6	12,2	10,1

Pour CdIn₂Te₄ et ZnIn₂Te₄, ces valeurs sont cohérentes avec les mesures de Riede et al (9) et Neumann et al (30) (CdIn₂Te₄: $\epsilon_r=10,9 \pm 1,5$; ZnIn₂Te₄: $\epsilon_r=11,5$). Couturier et al (28) ont déterminé, pour leur part, à partir de mesures électriques une constante diélectrique ϵ_r de 11 pour CdIn₂Te₄. Aucune valeur de cette constante ne figure, à notre connaissance, dans la bibliographie, pour MnIn₂Te₄.

IV-2) Spectroscopie Raman

Cette étude a été effectuée en collaboration avec P.V. Huong du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université de Bordeaux I.

Cette méthode, qui est complémentaire des mesures de réflectivité, doit nous permettre, en particulier, de déterminer les modes de vibration A_1 et B_1 qui sont uniquement actifs en Raman.

IV-2-1) Principe

La Spectroscopie Raman est une méthode analytique non destructive applicable à l'étude des molécules quel que soit leur état physique, à toute température et à toute pression.

Si on excite un matériau avec un rayonnement monochromatique de fréquence ν_0 , on récupère, en plus des rayonnements transmis et réfléchi, une faible partie de l'énergie lumineuse sous forme de rayonnements diffusés. L'analyse spectrale de cette lumière diffusée montre que la majeure partie est à la même fréquence que la lumière incidente (diffusion Rayleigh) et qu'une très faible partie de ce rayonnement est diffusée à des fréquences discrètes ν_j (diffusion Raman).

Cet effet Raman est la résultante de la diffusion inélastique d'un photon avec la création ou l'annihilation d'un phonon (fig. 42). Les règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement impliquent :

$$\omega_0 = \omega' \pm \Omega \quad \text{et} \quad k_0 = k' \pm K$$

(ω_0, k) , (ω', k') et (Ω, K) caractérisent respectivement le photon incident, le photon diffusé et le phonon créé ou détruit.

L'effet Raman s'explique par la dépendance de la polarisation vis à vis d'une déformation comme le schématise la figure 43.

Le dénombrement des modes de vibration actifs en Raman, tout comme ceux actifs en infrarouge, conduit à l'établissement de corrélations entre spectre et structure.

Pour des échantillons orientés, le spectre Raman dépend de la direction de propagation et de polarisation des rayonnements incident et diffusé. La configuration de la diffusion Raman sur un monocristal est généralement représentée par la notation de Porto (fig. 44).

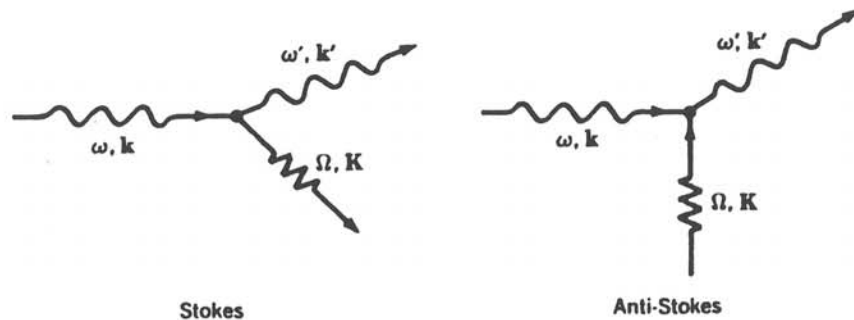


Fig. 42 : Diffusion Raman d'un photon avec émission ou absorption d'un phonon

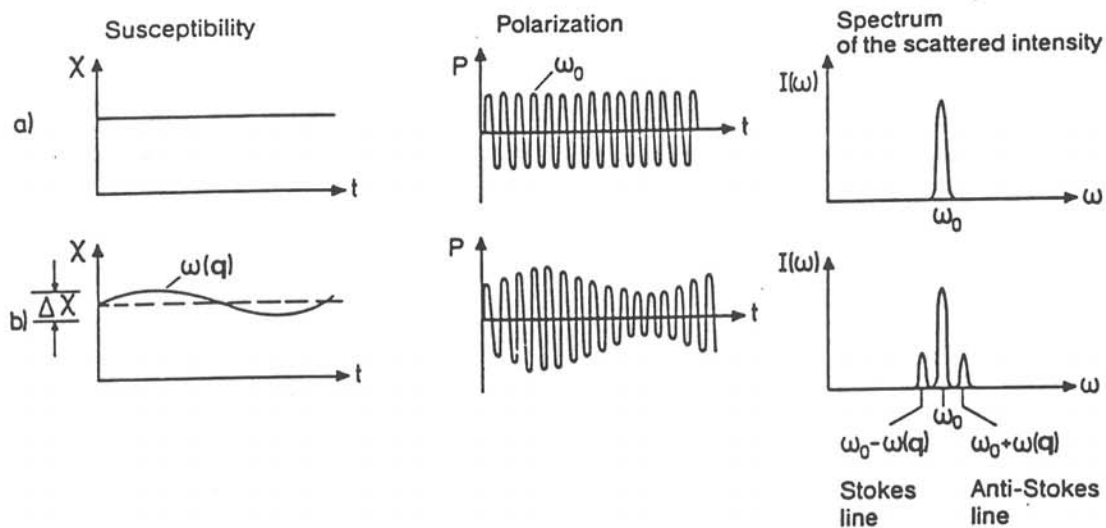


Fig. 43 : Représentation schématique du mécanisme de diffusion élastique (a) et inélastique (b): (a) si la susceptibilité électronique est considérée constante au cours du temps, la polarisation P oscille à la fréquence ω_0 de la lumière incidente, ce qui conduit à une onde diffusée seulement à cette fréquence (diffusion élastique). (b) Si la susceptibilité oscille à la fréquence $\omega(q)$ d'une excitation élémentaire (phonon), l'oscillation de la polarisation induite par le rayonnement incident est modulée avec la fréquence $\omega(q)$. Cette modulation de la polarisation conduit à l'apparition, dans le spectre d'intensité diffusée, des fréquences Raman $\omega_0 + \omega(q)$ et $\omega_0 - \omega(q)$.

IV-2-2) Technique expérimentale

Les spectres ont été enregistrés, dans un domaine de fréquences compris entre 50 cm^{-1} et 700 cm^{-1} , sur un spectromètre Dilor modèle Omar 89, fonctionnant en mode micro-Raman (fig. 45). Dans ce cas, le spectromètre est couplé à un microscope optique ayant une résolution spatiale d'environ $1 \mu\text{m}^2$. La détection multicanale est assurée par une barette de diodes. Tous les spectres ont été enregistrés à 300K et à une longueur d'onde excitatrice de 514,5nm. Le laser utilisé est un modèle Spectra-Physics à argon ionisé.

IV-2-3) Résultats

Les spectres microRaman caractéristiques de CdIn_2Te_4 orienté, de ZnIn_2Te_4 et de MnIn_2Te_4 sont représentés figures 46 et 47. A partir de ces spectres, les remarques suivantes peuvent être formulées : dans le cas de CdIn_2Te_4 , l'orientation de la direction de polarisation du faisceau incident selon l'axe x ou l'axe y du cristal ne modifie pas le spectre Raman, ce qui est cohérent avec la symétrie quadratique des phases étudiées. Les seules différences qui apparaissent sur le spectre Raman, pour une polarisation du laser suivant l'axe x ou l'axe z, sont d'une part l'existence du mode situé à 155 cm^{-1} , d'autre part l'intensité de la bande située vers 185 cm^{-1} .

Les spectres Raman de ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 sont très semblables à celui de CdIn_2Te_4 , seuls certains décalages en fréquence apparaissent.

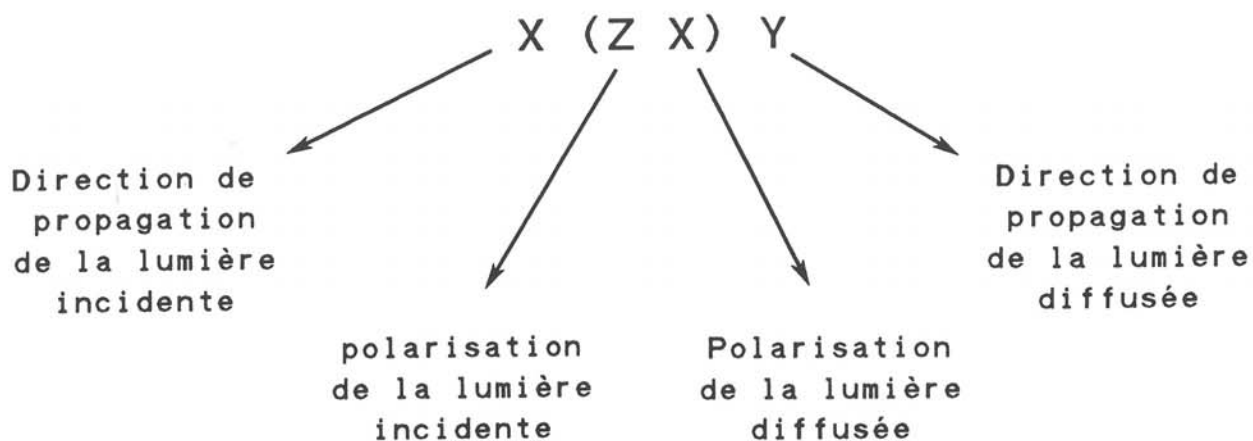


Fig. 44 : Notation de Porto des directions de propagation et de polarisation de la lumière

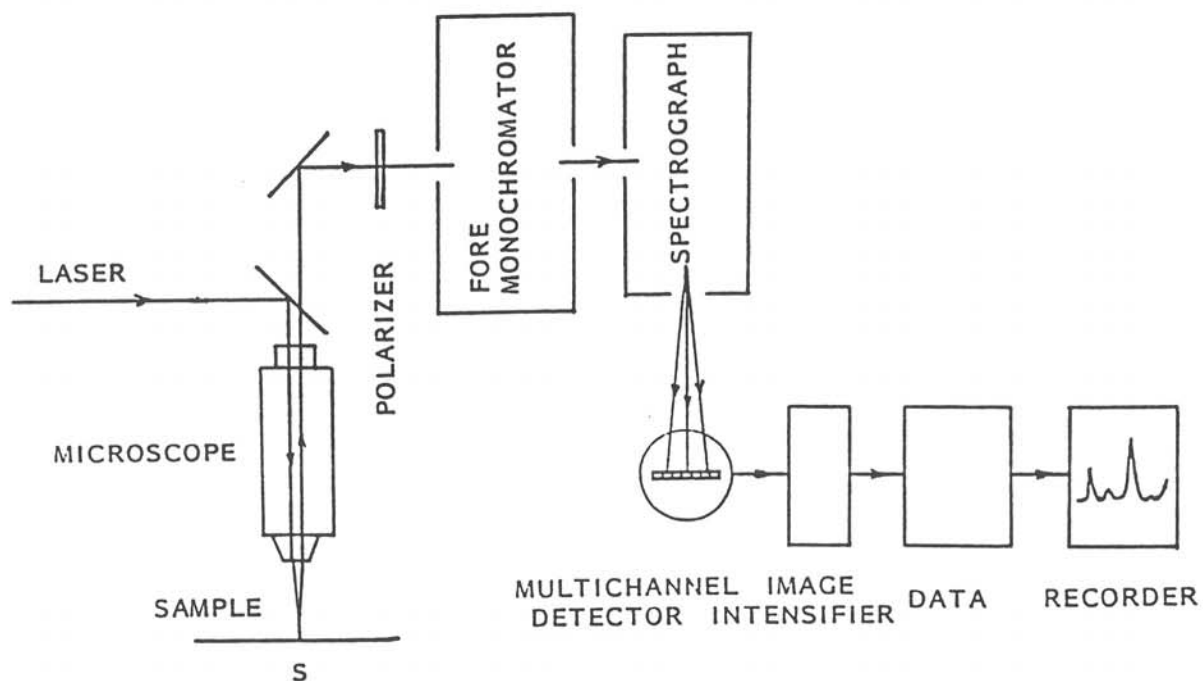


Fig. 45 : Représentation schématique du montage de micro-Raman

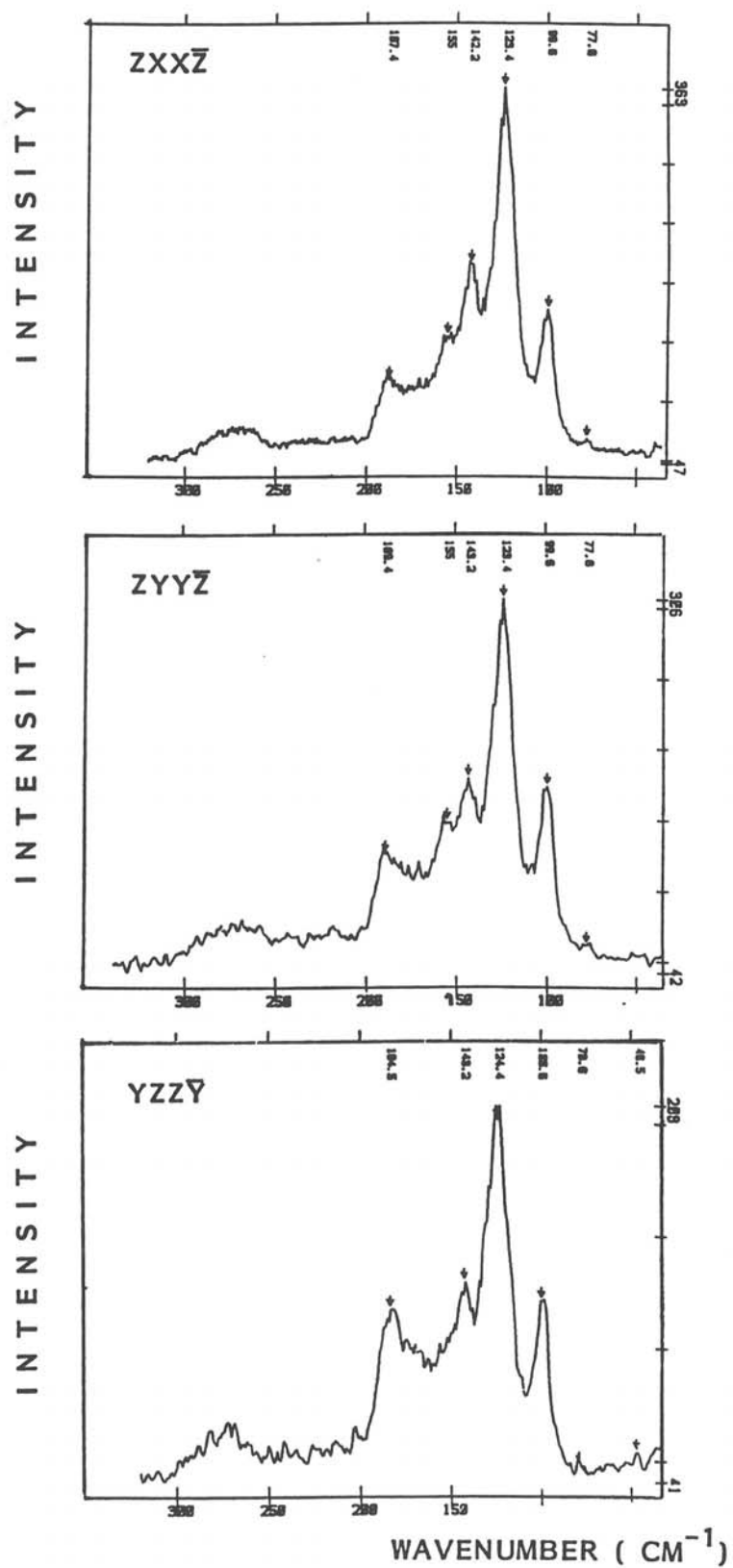


Fig. 46 : Spectres Raman d'un monocristal orienté de CdIn₂Te₄ (B1)

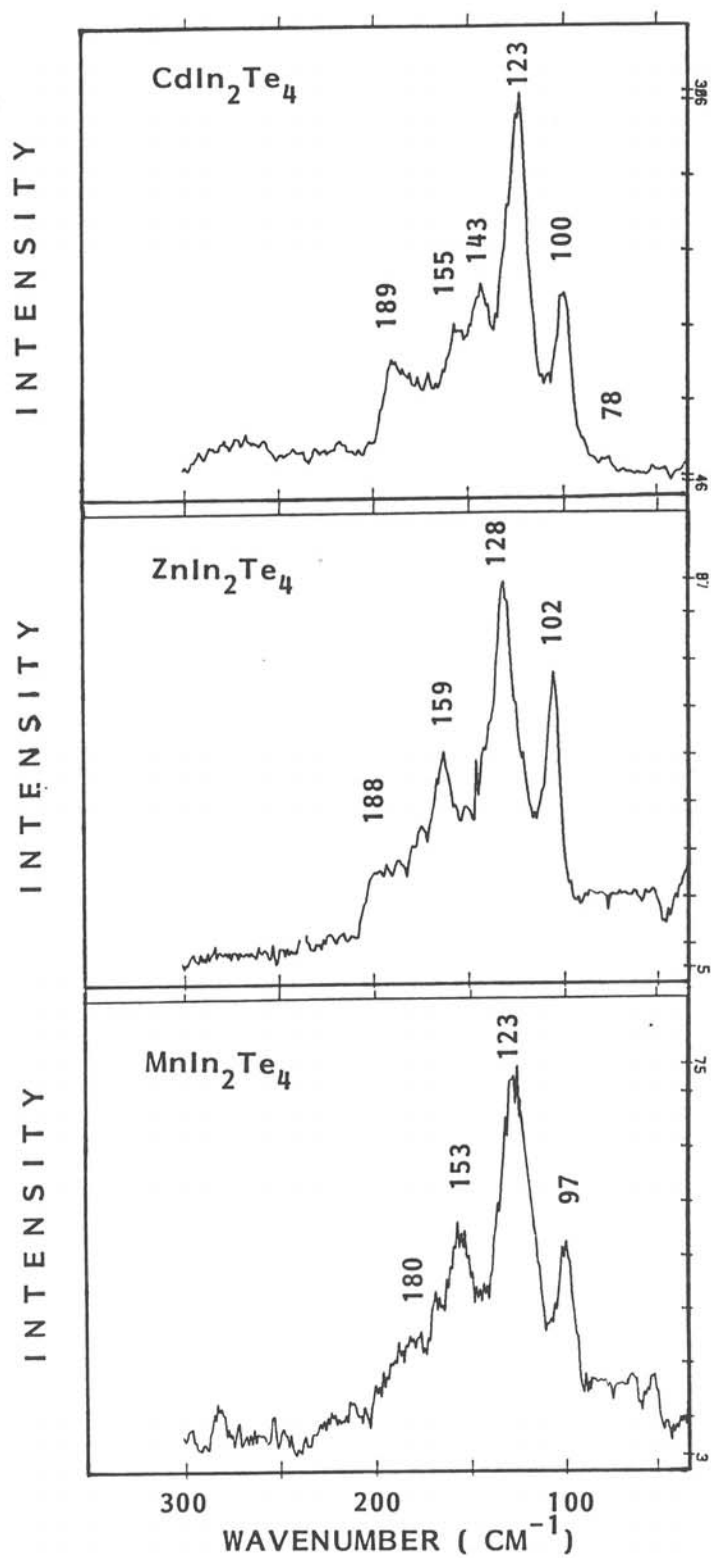


Fig.47 : Spectres Raman de monocristaux de CdIn_2Te_4 (B3), ZnIn_2Te_4 (B15) et MnIn_2Te_4 (B2)

Le tableau 11 récapitule les différents modes Raman mis en évidence au cours de cette étude pour nos trois composés, ainsi que ceux trouvés par Riede et al pour CdIn_2Te_4 (9).

On note, pour chacun des matériaux, la présence de deux modes très intenses situés vers 100 cm^{-1} et 125 cm^{-1} qui sont propres au Raman. Ces deux modes peuvent être des modes A_1 ou B_1 . Cependant, les études théoriques et expérimentales menées par Miller et al sur le composé voisin HgIn_2Te_4 (47), ont montré qu'une forte diffusion Raman est due aux modes A_1 , qui se situent pour ce composé à 100 cm^{-1} et 130 cm^{-1} . Comme d'autre part, les modes B_1 dans ce type de structure ont une efficacité de diffusion très faible (47, 48), nous avons attribué ces deux bandes aux deux modes A_1 prévus par la théorie des groupes.

Les autres modes mis en évidence dans cette étude Raman sont communs à ceux de la réflectivité avec un bon accord au niveau des fréquences (Tab. 12). La présence de modes communs à la réflectivité et au Raman est cohérente avec le fait que nos composés sont non centrosymétriques.

Cependant, certains modes normalement actifs en Raman n'apparaissent pas sur nos spectres. Cela est dû au fait que nous avons été obligé de travailler avec un rayonnement incident de faible puissance ($\approx 10\text{mW}$), compte tenu de l'absorption de nos matériaux à cette longueur d'onde. Le rapport signal sur bruit devient alors critique, et malgré un nombre d'acquisitions très important, certains modes peu

intenses se trouvent noyés dans le bruit de fond.

Comme nous venons de le préciser, les phases étudiées sont très absorbantes à la longueur d'onde de l'excitatrice. A partir d'une puissance critique du laser (40-100mW), les matériaux subissent une dégradation (fig.48) et les raies caractéristiques de l'élément tellure (fig. 49) apparaissent progressivement (fig. 48-b). Pour des puissances laser plus fortes, seules les raies du tellure subsistent (fig. 48-c). Ceci explique l'attribution erronée, des deux modes principaux (118cm^{-1} et 138cm^{-1}), à CdIn_2Te_4 obtenu par THM, dans la référence (29). Il est à remarquer que la puissance laser à partir de laquelle cette dégradation intervient dépend du composé, ZnIn_2Te_4 étant le composé le plus stable puis MnIn_2Te_4 et CdIn_2Te_4 . Ce phénomène a déjà été observé par Miller et al (47) sur HgIn_2Te_4 pour des puissances laser de l'ordre de 100mW.

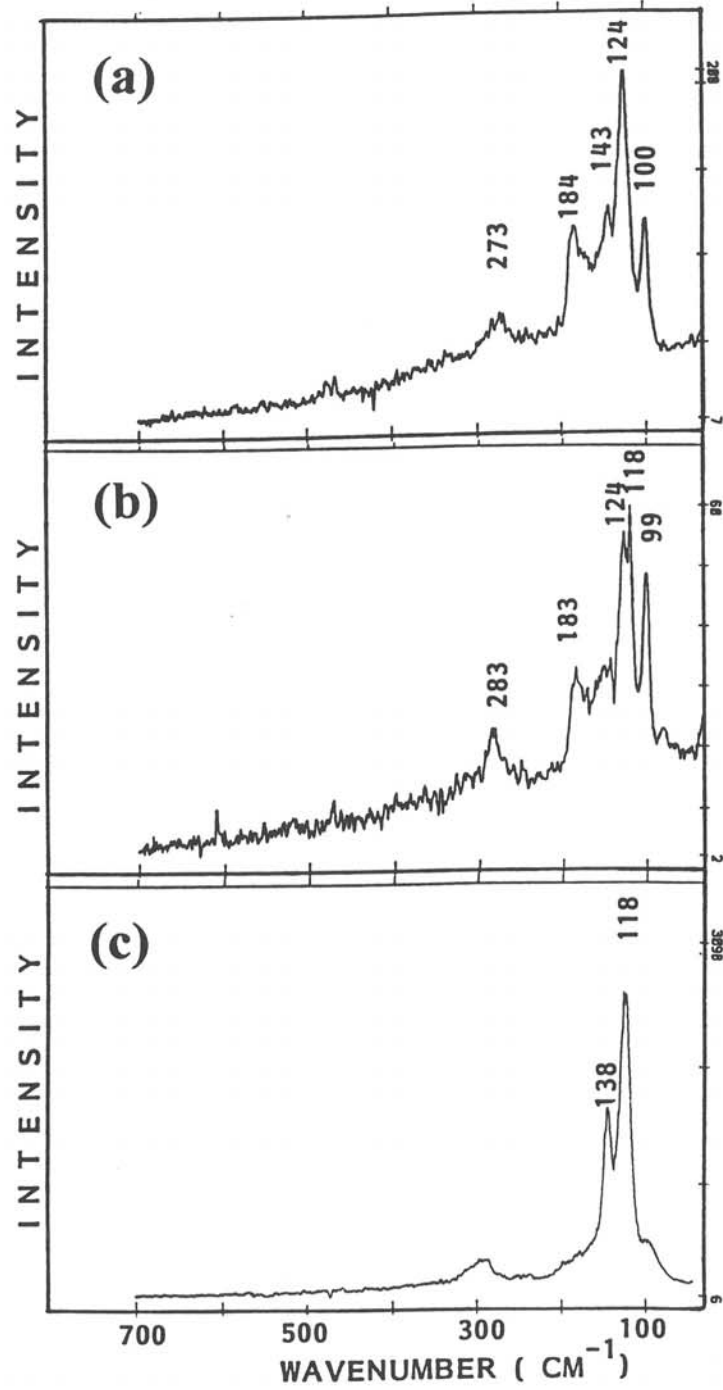


Fig. 48: Evolution du spectre Raman de CdIn₂Te₄ en fonction de la puissance du laser ($P_{\text{laser}}(a) < P_{\text{laser}}(b) < P_{\text{laser}}(c)$)

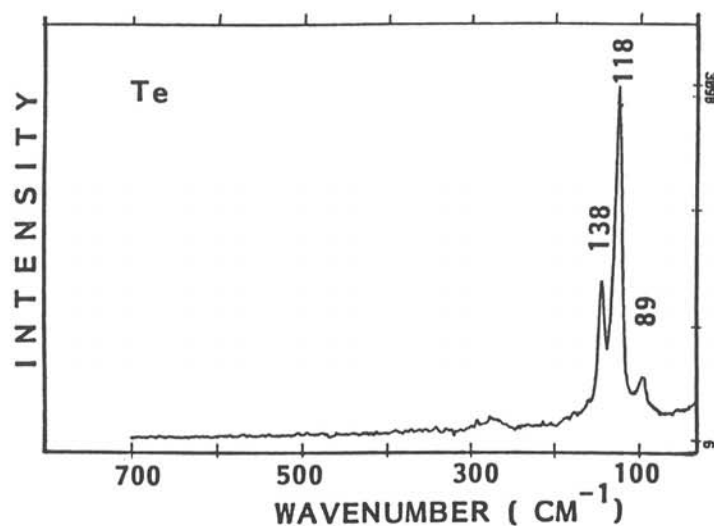


Fig. 49 : Spectre Raman du tellure

Modes	CdIn_2Te_4	CdIn_2Te_4 (Riede)	ZnIn_2Te_4	MnIn_2Te_4
E	46	44	50	-
E	-	63	-	-
B_2	78	-	80	82
A_1	100	100	102	97
A_1	123	124	128	123
E	143	142	146	
B_2	155	-	159	153
E, B_2	186	187	188	180

Tab. 11 : Fréquences des modes de vibrations actifs en Raman (cm^{-1}), pour CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 .

mode	CdIn ₂ Te ₄			ZnIn ₂ Te ₄			MnIn ₂ Te ₄		
	ν_{TO}	ν_{LO}	ν_R	ν_{TO}	ν_{LO}	ν_R	ν_{TO}	ν_{LO}	ν_R
E	45	46	46	47	48	50	-	-	-
B ₂	71	76	78	79	81	80	75	77	82
A ₁			100			102			97
A ₁			123			128			123
E	138	140	143	148	149	146	-	-	-
B ₂	149	158	155	154	160	159	149	151	153
E	152	153		155	159		161	162	
E	161	164		166	177		180	187	180
E	168	182	186	184	191	188	190	192	
B ₂	182	192		183	196		201	205	

Tab. 12 : Récapitulatif des modes de vibration mis en évidence en réflectivité infrarouge (ν_{TO} ; ν_{LO}) et en spectroscopie Raman (ν_R)

IV-3) Synthèse des résultats

Les mesures de réflectivité infrarouge et de spectroscopie Raman ont montré que :

- Le dénombrement des modes de vibration actifs en réflectivité infrarouge, en fonction de la polarisation du faisceau incident est cohérent avec le groupe d'espace $I\bar{4}2m$.

- Le spectre de réflectivité de $ZnIn_2Te_4$ est similaire à celui de $CdIn_2Te_4$. Seul un décalage en fréquence des modes de vibration apparaît, dû à l'écart de masse des atomes de cadmium et de zinc.

De plus, les constantes diélectriques statiques de nos trois composés ont été calculées à partir de la relation de Lyddane-Sachs-Teller.

La spectroscopie Raman, complémentaire des mesures de réflectivité, a mis en évidence les deux modes A_1 annoncés par la théorie des groupes. Cette étude a aussi révélé la grande sensibilité de nos matériaux vis à vis de la puissance laser.

CHAPITRE V

MESURES ELECTRIQUES

Les composés AlIn_2Te_4 étant proposés comme des matériaux électrooptiques potentiels, la connaissance des caractéristiques électriques est un des facteurs déterminant pour la réalisation de systèmes optroniques. Les mesures électriques sous champ faible doivent nous permettre de déterminer la résistivité, le type et le nombre de porteurs ainsi que la largeur de la bande interdite.

Par ailleurs, un des paramètres fondamentaux pour la modulation électrooptique est le paramètre V_π (49), qui correspond à la tension nécessaire pour produire un déphasage de 180° du faisceau incident:

$$V_\pi = \lambda/2n^3r_{41}$$

- n : indice de réfraction ($n=2,75$)
 r_{41} : coefficient électrooptique (50 pm/V)
 λ : longueur d'onde du faisceau incident

Pour des longueurs d'onde dans le domaine 1-10 μm , le paramètre V_π atteint des valeurs de l'ordre de 500-5000 V. Ainsi, l'étude du comportement de ce matériau sous champ élevé est du plus grand intérêt.

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec G. Couturier du LEMME (55).

V-1) Propriétés de transport sous champ faible

Un banc de mesure d'effet Hall a permis de mesurer la conductivité, la concentration et la mobilité des porteurs. La méthode de mesure retenue est celle de Van der Pauw. Des mesures de conductivité par la méthode des quatre pointes en lignes ont également été réalisées.

V-1-1) Méthode de Van der Pauw (50)

L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'un parallélépipède carré de faible épaisseur. Des contacts ohmiques sont réalisés au quatre coins de ce dernier (fig.50a). La résistivité ρ du matériau est déduite de la relation :

$$\rho = \frac{\Pi d}{\ln 2} \frac{R_{ab, cd} + R_{bc, da}}{2} f$$

$$R_{ab, cd} = V_{cd}/I_{ab}$$

$$R_{bc, da} = V_{da}/I_{bc}$$

f est une fonction du rapport $R_{ab, cd}/R_{bc, da}$. Dans le cas d'un échantillon parfaitement carré si la résistivité est isotrope $R_{ab, cd}=R_{bc, da}$ et $f=1$.

La mobilité de Hall μ_h est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\mu_h = \frac{d}{|\vec{B}|} \frac{\Delta R_{db, ac}}{\rho}$$

où $\Delta R_{db, ac}$ est la variation de $R_{db, ac}=V_{ac}/I_{db}$ due à l'application d'un champ magnétique B perpendiculaire aux faces

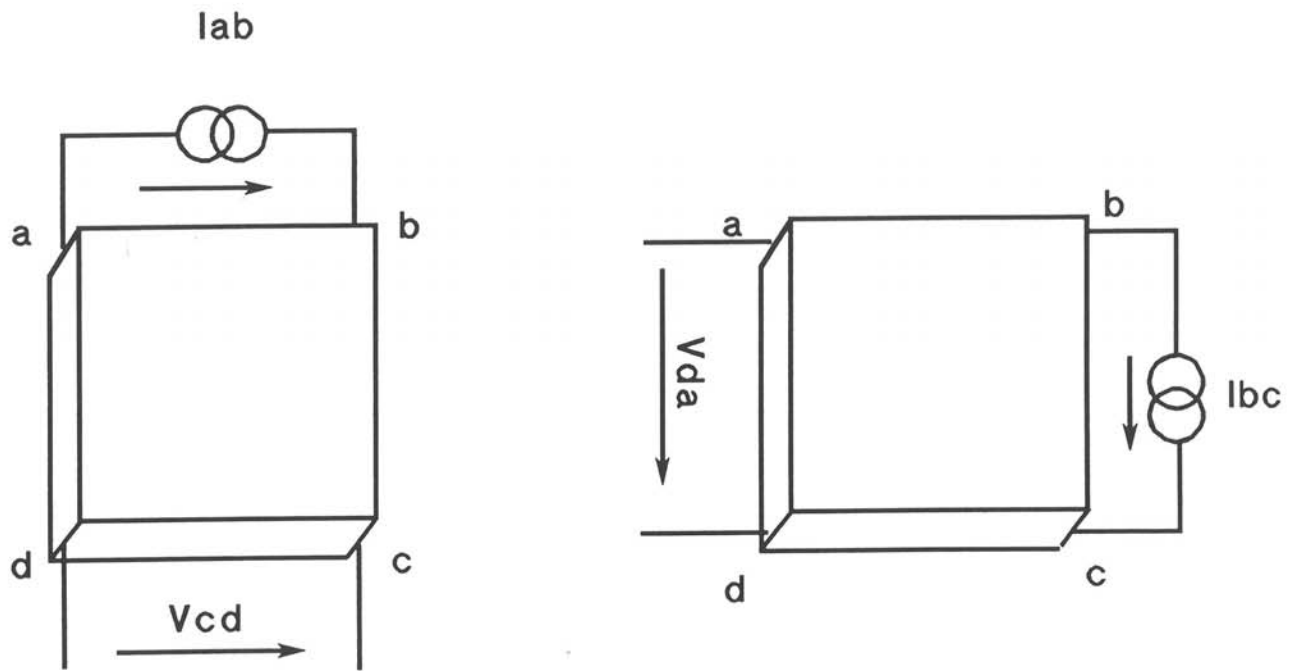


fig. 50 a : configuration effet Hall (Van der Pauw)

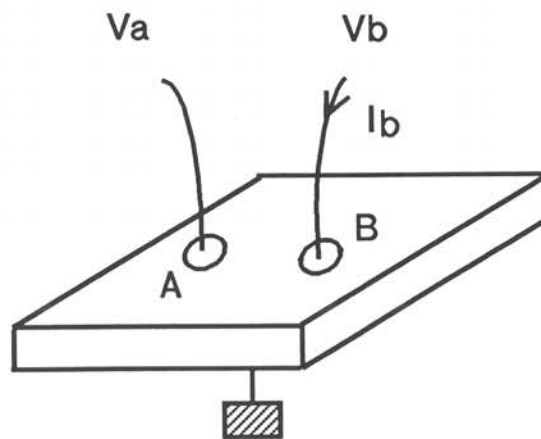


fig. 50 b : Configuration à deux électrodes

de l'échantillon. Le signe de la tension de Hall, nous renseigne sur le type de porteurs n ou p. Enfin dans l'hypothèse où la conductivité est assurée par un seul type de porteur, il est possible de déterminer leur concentration à partir de la relation :

$$n \text{ (ou p)} = 1/\rho q \mu_h$$

V-1-2) Mesures expérimentales

Les trois composés CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 ont été caractérisés par cette méthode. Des échantillons d'environ $4*4*1\text{mm}$ ont été découpés dans des grains monocristallins de différentes croissances. Des contacts ohmiques de bonne qualité ont été obtenus en utilisant l'eutectique indium-gallium pour les échantillons de type n. Du fait de la diffusion possible d'indium et de gallium dans les matériaux, aucune mesure n'a été effectuée par cette méthode au delà de 300K. Des mesures de conductivité à plus haute température ont été réalisées par la méthode des quatre pointes en ligne. Afin d'éviter toute oxydation superficielle des échantillons et pour s'affranchir de la photosensibilité de nos composés, les mesures ont été réalisées sous vide dynamique et dans le noir.

Une détection synchrone (PAR 123) facilite l'extraction du signal. Les mesures d'effet Hall sont réalisées soit de façon classique, en appliquant un échelon d'un champ magnétique de 1,2 tesla, soit pour des mobilités faibles, en

modulant le champ magnétique B sinusoidalement. Dans ce dernier cas l'extraction de la mobilité de Hall à partir de la tension de Hall bruitée est obtenue par analyse spectrale (Transformée de Fourier Rapide).

V-1-3) Résultats

Les courbes $\sigma=f(1000/T)$ sont présentées figures 51, 52 et 53, pour CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 , et MnIn_2Te_4 . Elles mettent en évidence le comportement semiconducteur de nos composés avec une augmentation de la conductivité σ quand la température croît. Dans tous les cas, deux régimes apparaissent, l'un à haute température ($T>350\text{K}$) avec des énergies d'activation de 0,56eV, 0,64eV et 0,63eV respectivement pour CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 , l'autre à plus basse température avec des énergies d'activation de respectivement 0,47eV, 0,5eV et 0,55eV.

Si l'énergie d'activation à haute température est assimilée au régime intrinsèque, il est alors possible de déterminer à partir de la loi d'Arrhenius ($\sigma=\sigma_0\exp(-E_g/2kT)$), le gap de nos matériaux; on trouve:

1,12eV pour CdIn_2Te_4

1,28eV pour ZnIn_2Te_4

1,26eV pour MnIn_2Te_4

Pour les composés au cadmium et au zinc, ces valeurs sont en bon accord avec nos mesures optiques (cf chap. VI) ainsi qu'avec la bibliographie. Dans le cas de MnIn_2Te_4 , la

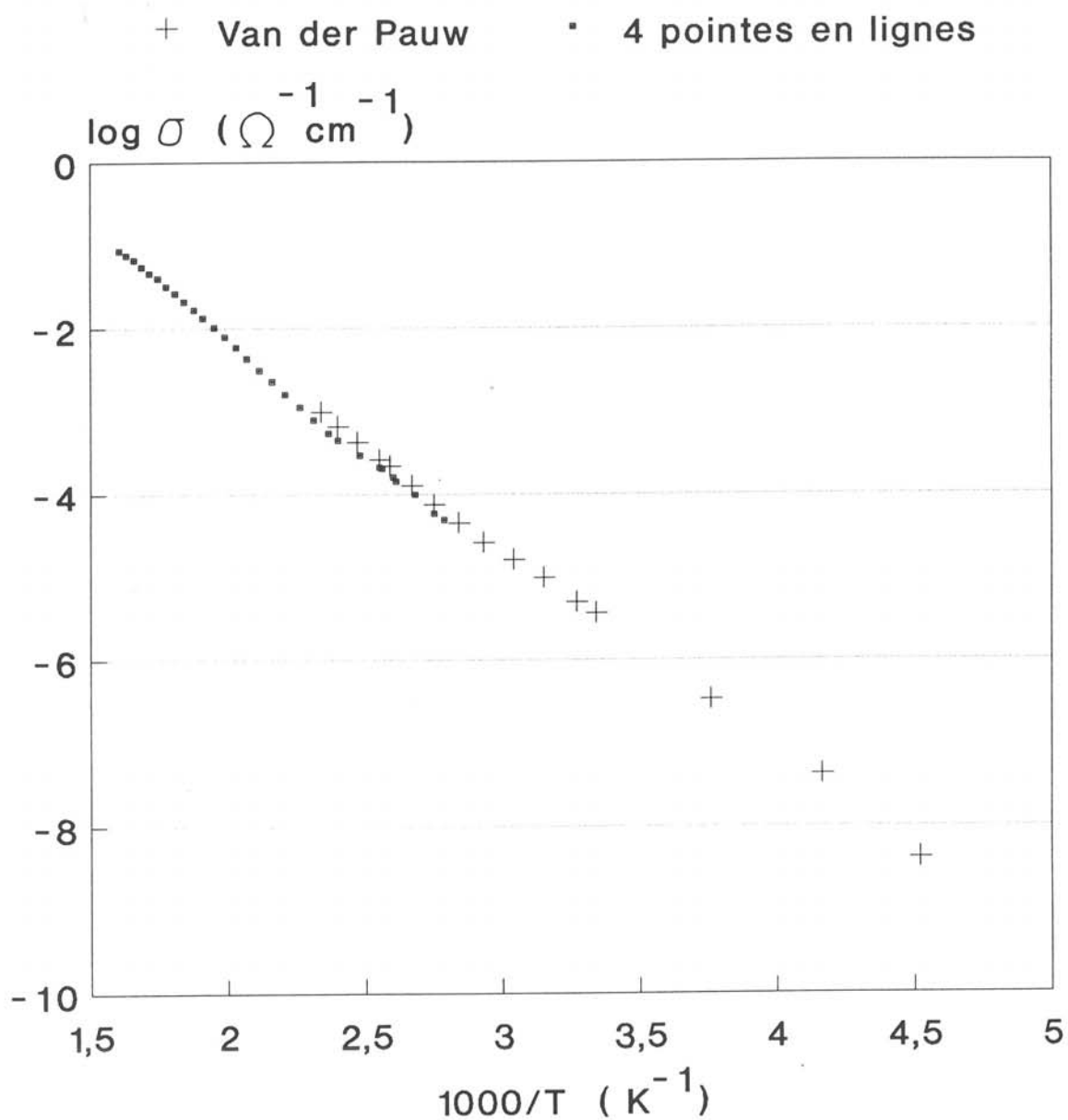


fig. 51 : Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour CdIn_2Te_4 (B3)

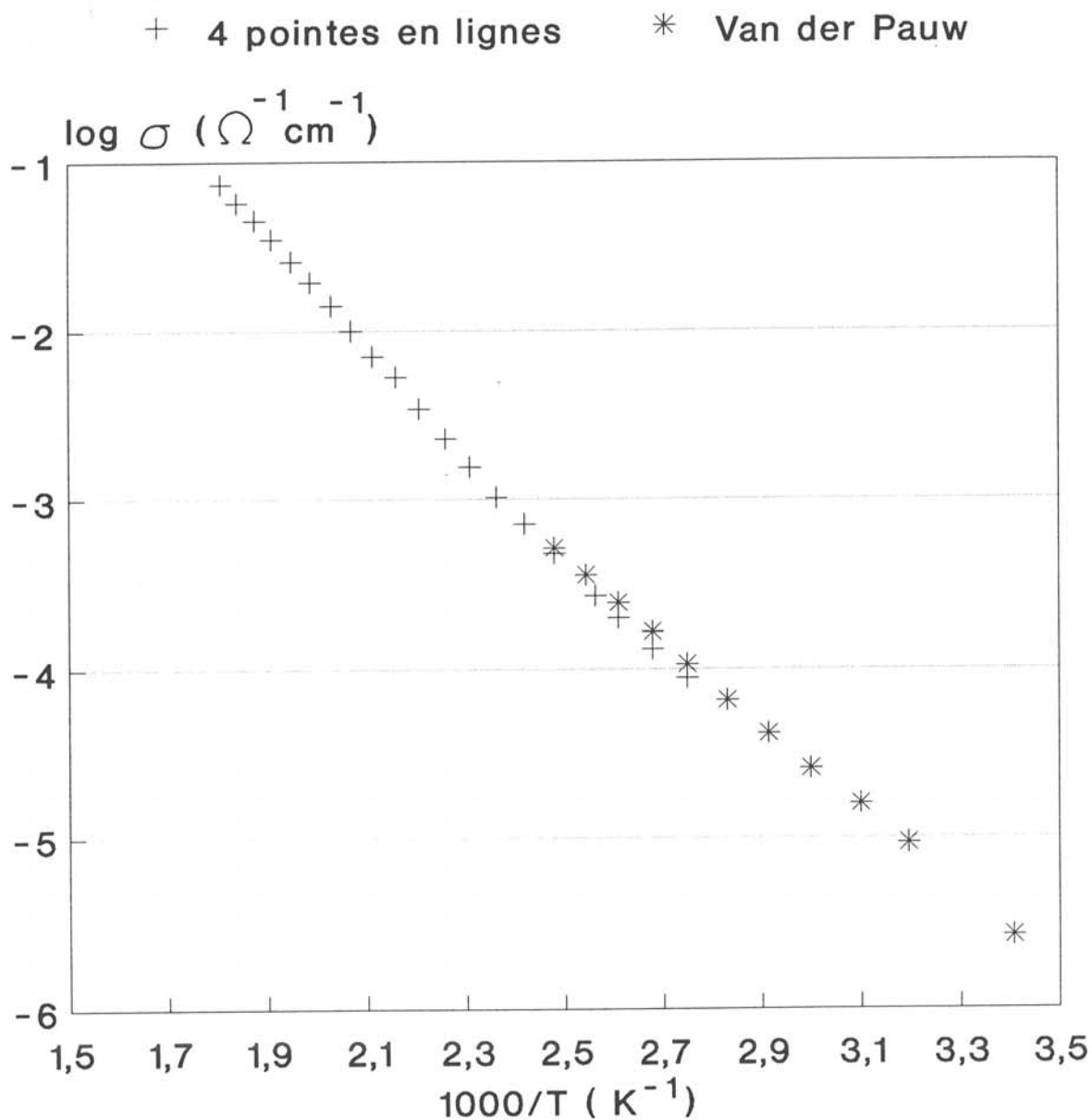


fig. 52 : Variation de la conductivité électrique en fonction de 1000/T pour ZnIn_2Te_4 (B26)

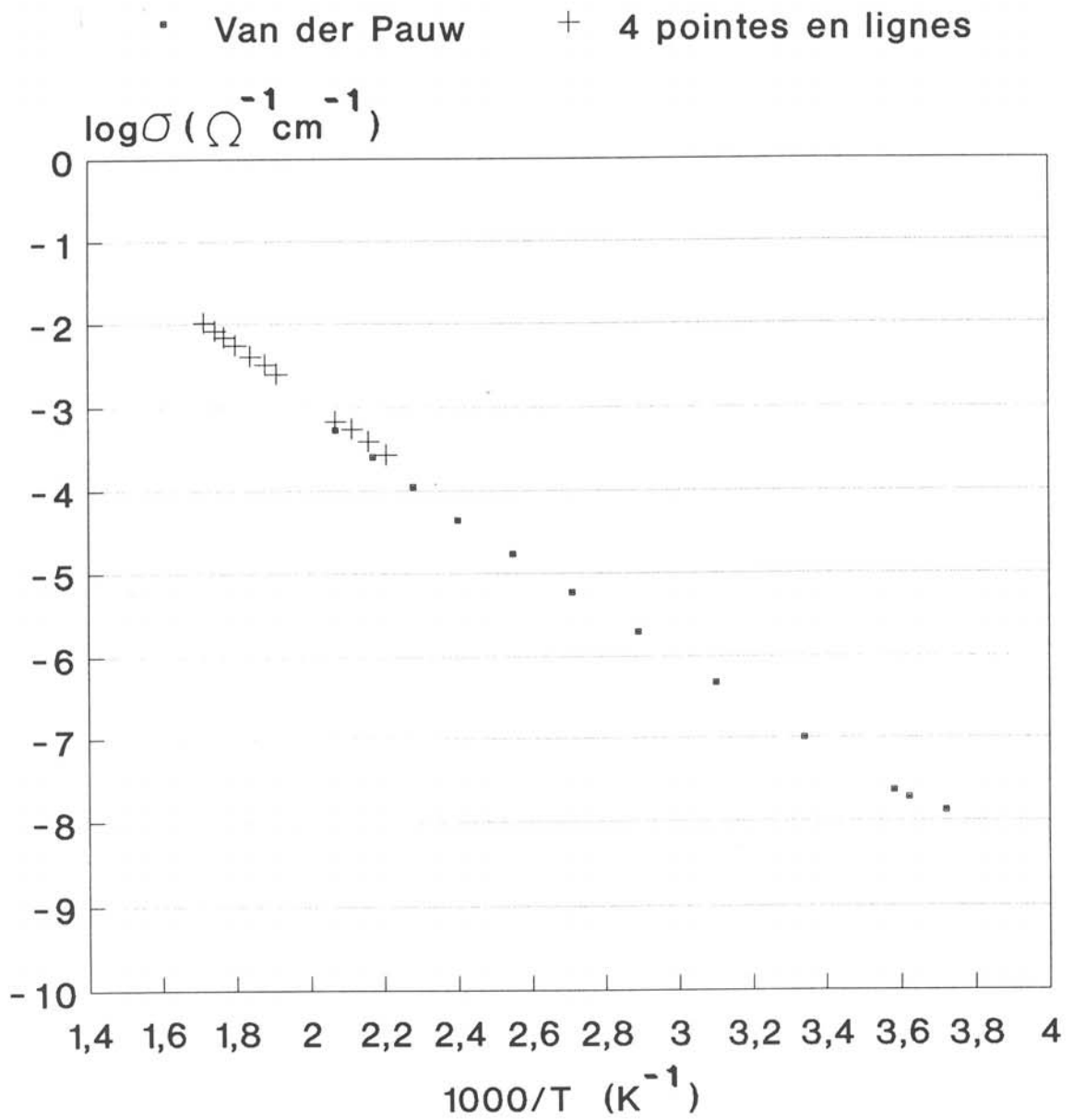


fig. 53 : Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour MnIn_2Te_4 (B2)

valeur du gap déterminée ici est inférieure de 0,1eV par rapport à celle déduite des mesures optiques.

Les conductivités mesurées à température ambiante sont de l'ordre de :

$$4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ pour CdIn}_2\text{Te}_4$$

$$3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ pour ZnIn}_2\text{Te}_4$$

$$1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ pour MnIn}_2\text{Te}_4$$

Les mesures d'effet Hall montrent que nos trois matériaux bruts de croissance sont de type n. Les courbes $\mu=f(T)$, présentées figure 54, laissent apparaître que dans le domaine d'étude les mobilités dépendent peu de la température. Les valeurs trouvées sont de l'ordre de:

$$100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ pour CdIn}_2\text{Te}_4$$

$$50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ pour ZnIn}_2\text{Te}_4$$

$$6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ pour MnIn}_2\text{Te}_4$$

Si l'on suppose que l'on est en présence d'un seul type de porteurs, il est possible de déterminer leur concentration (fig.55,56 et57). A température ambiante nous avons:

$$n = 2,5 \cdot 10^{11} / \text{cm}^3 \text{ pour CdIn}_2\text{Te}_4$$

$$n = 4,6 \cdot 10^{11} / \text{cm}^3 \text{ pour ZnIn}_2\text{Te}_4$$

$$n = 1,4 \cdot 10^{11} / \text{cm}^3 \text{ pour MnIn}_2\text{Te}_4$$

Bien que cohérentes avec les données bibliographiques, les mobilités obtenues sont peu élevées. A titre de comparaison, la mobilité des électrons dans CdTe est de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

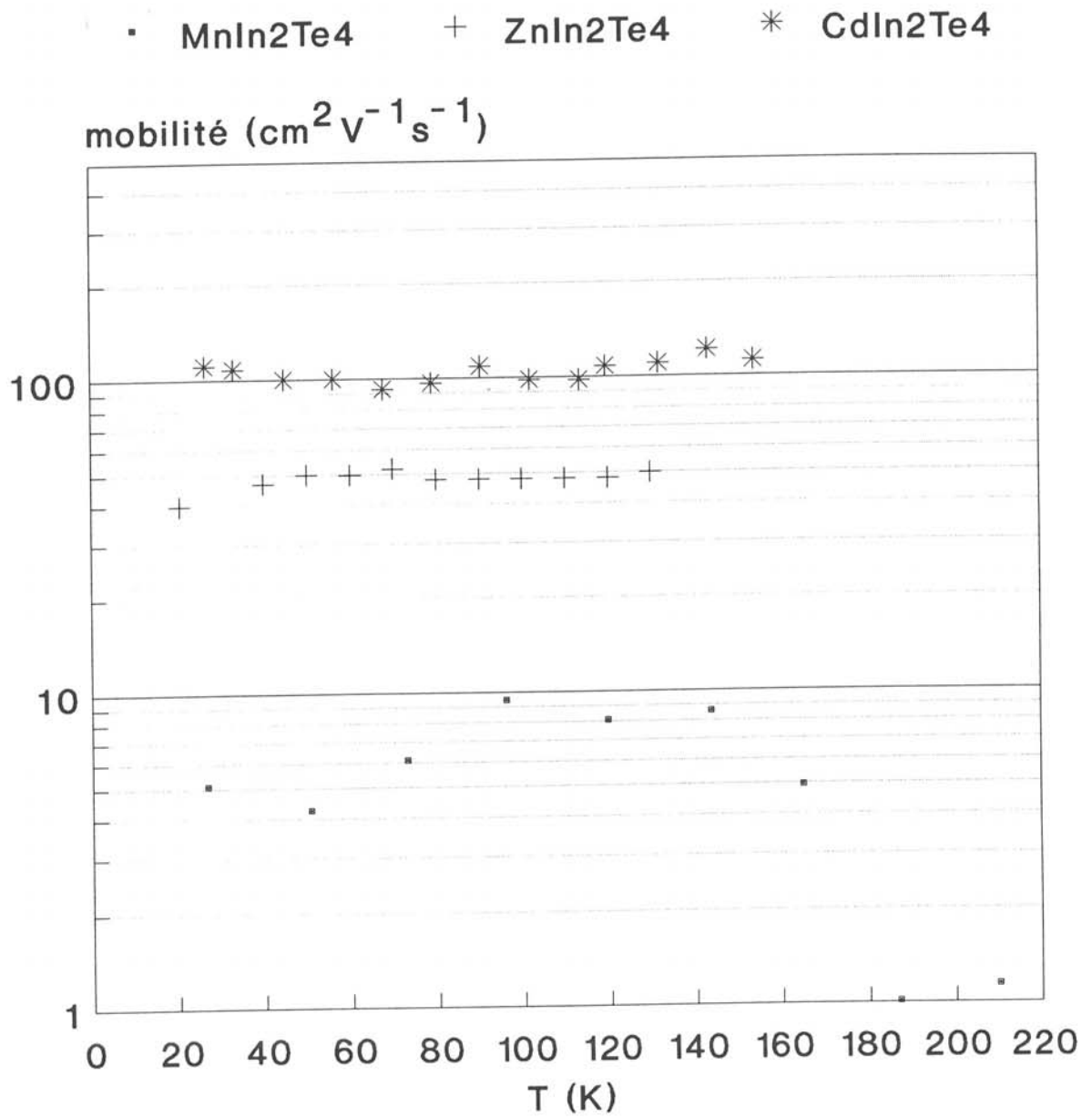


fig. 54 : Mobilités des électrons
 dans les composés Aln_2Te_4
 en fonction de la température

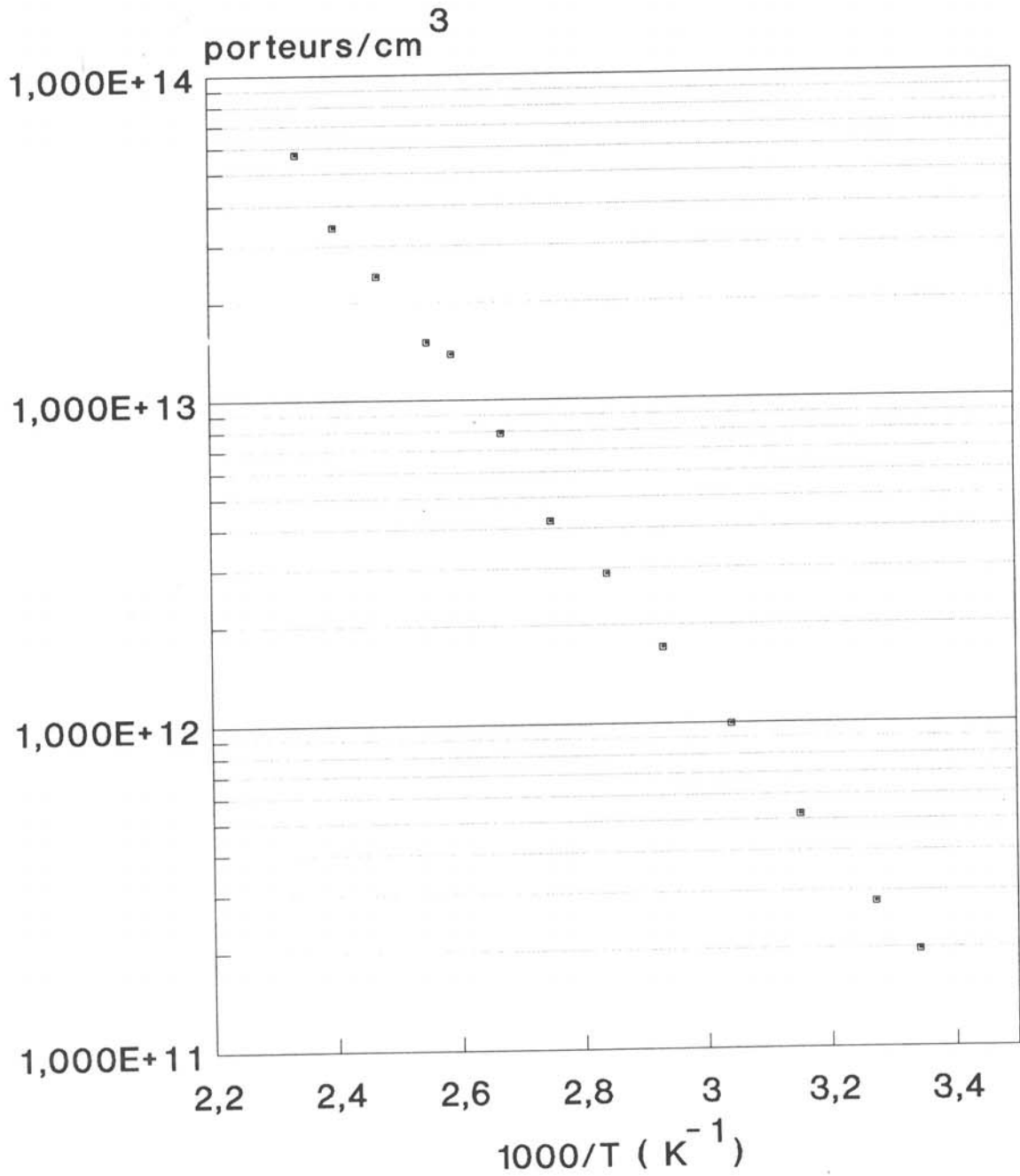


fig. 55 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour CdIn_2Te_4 (B3)

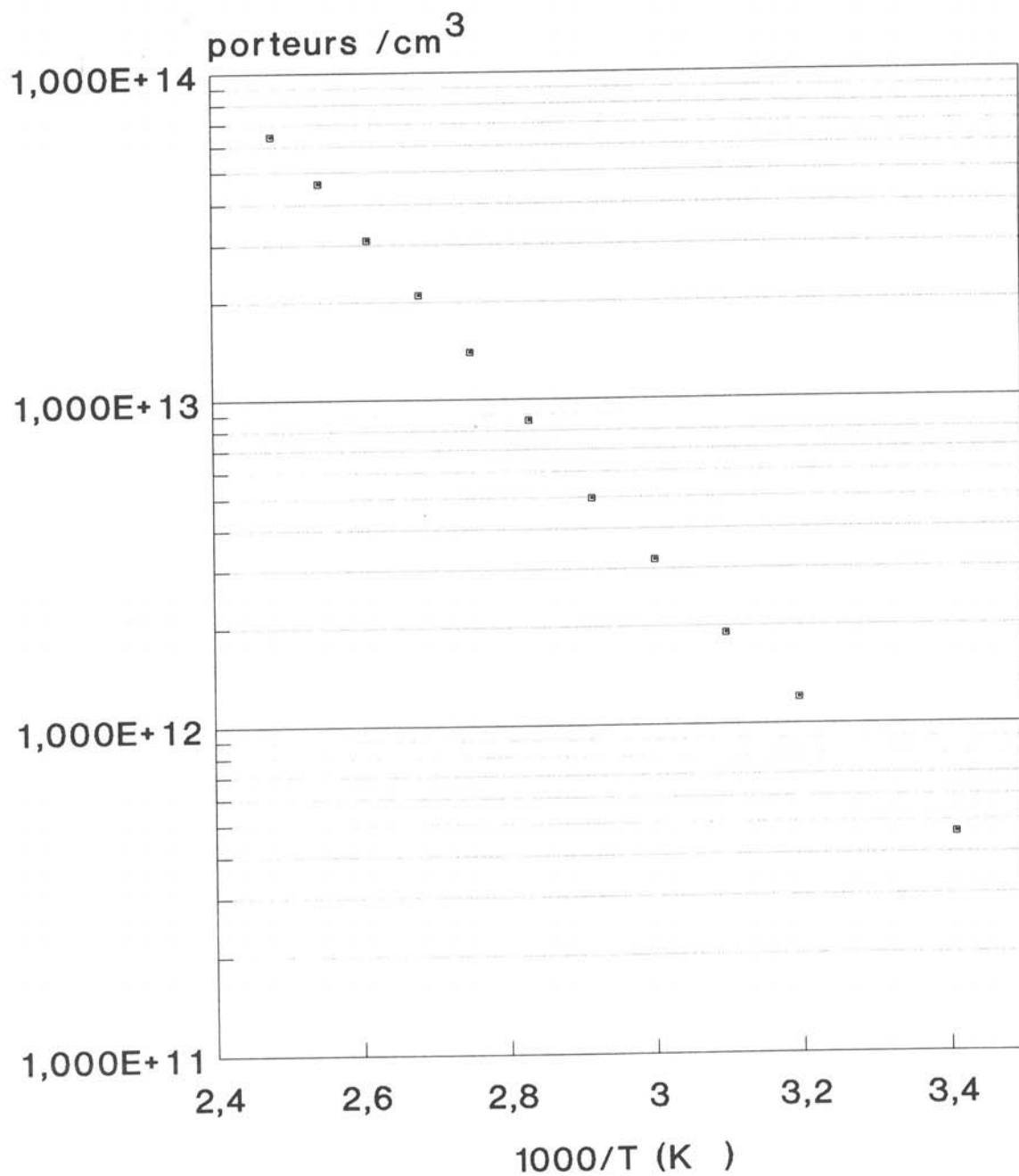


fig. 56 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour ZnIn_2Te_4 (B26)

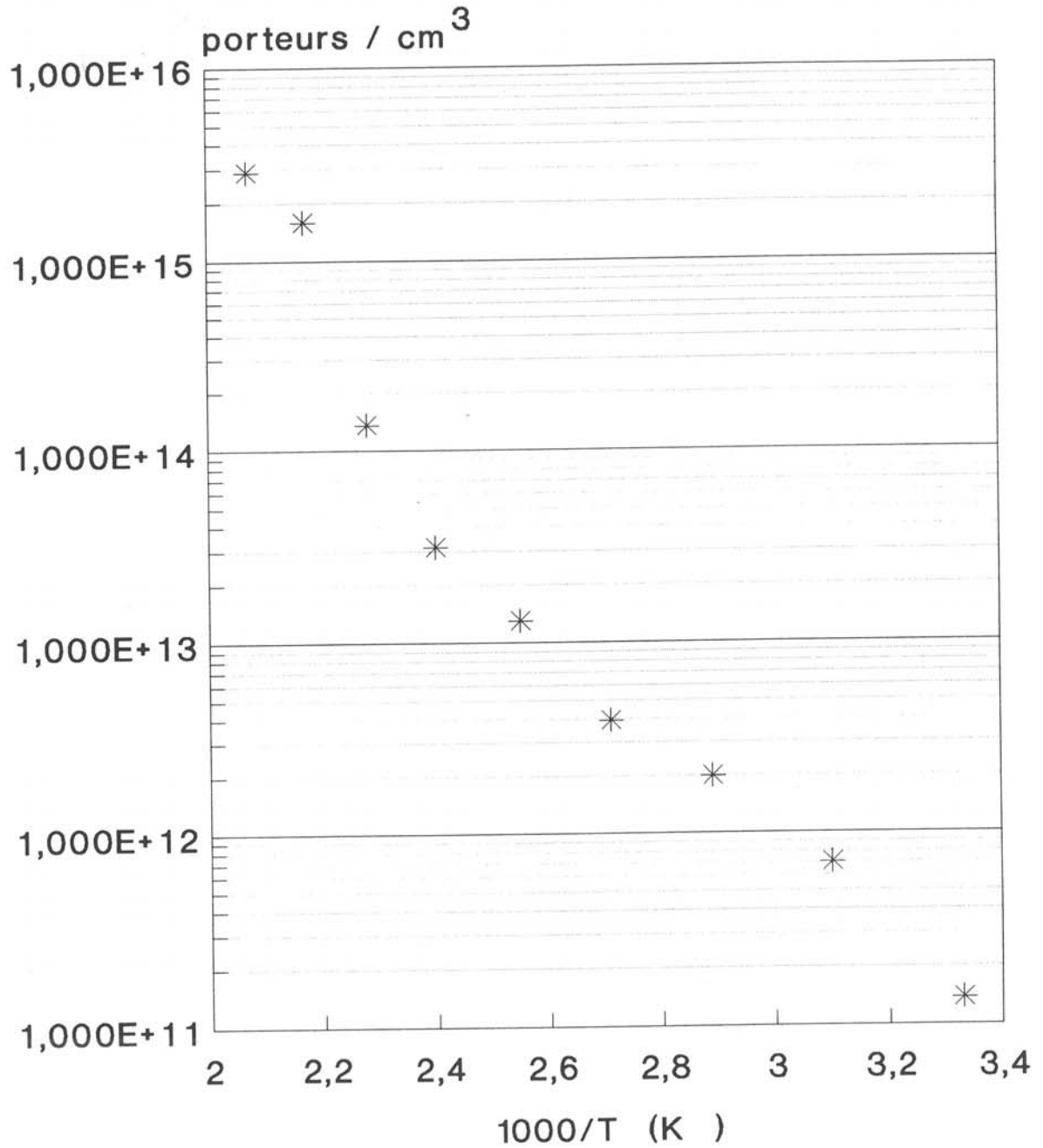


fig. 57 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour MnIn_2Te_4 (B2)

Ces valeurs peuvent s'expliquer par la présence d'une distribution continue d'états sous la bande de conduction (cf chap.VI PICTS).

Une étude de l'anisotropie de conductivité a été réalisée sur CdIn_2Te_4 . Cette mesure consiste à déterminer le rapport $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$, $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} étant respectivement la conductivité suivant l'axe c et perpendiculairement à ce dernier. Pour cela un échantillon carré ($4 * 4 * 0,8$ mm) a été préparé, avec l'axe c dans le plan de l'échantillon suivant une des arêtes. Le rapport $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ est alors déterminé à partir du rapport des résistances $R_{ab,cd}/R_{bc,da}$ en utilisant la méthode de Montgomery (51).

Les résultats sont présentés figure 58. Le rapport $R_{ab,cd}/R_{bc,da}$ est proche de 2,2 et constant sur un large domaine de température. En appliquant la méthode de Montgomery, nous avons trouvé : $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=0,95$. Sachant que la conductivité est inversement proportionnelle à la masse effective, on peut s'attendre à ce que : $\sigma_{//}/\sigma_{\perp} \propto m_{\perp}/m_{//}$. Les seuls résultats théoriques concernant les masses effectives m_{\perp} et $m_{//}$ pour CdIn_2Te_4 sont ceux de Chizhikov et al.(21). Ces auteurs ont trouvé $m_{\perp}=0,134m_0$ et $m_{//}=0,139m_0$, d'où $m_{\perp}/m_{//}=0,96$.

Ces résultats doivent cependant être pris avec prudence; en effet, pour cette étude, Chizhikov et al ont pris $\bar{I4}$ comme groupe d'espace pour CdIn_2Te_4 et ils ont trouvé un gap direct à 1,07eV et un gap indirect à 1,1eV. De plus, une mesure du rapport $R_{ab,cd}/R_{bc,da}$ (fig. 58) réalisée sur un

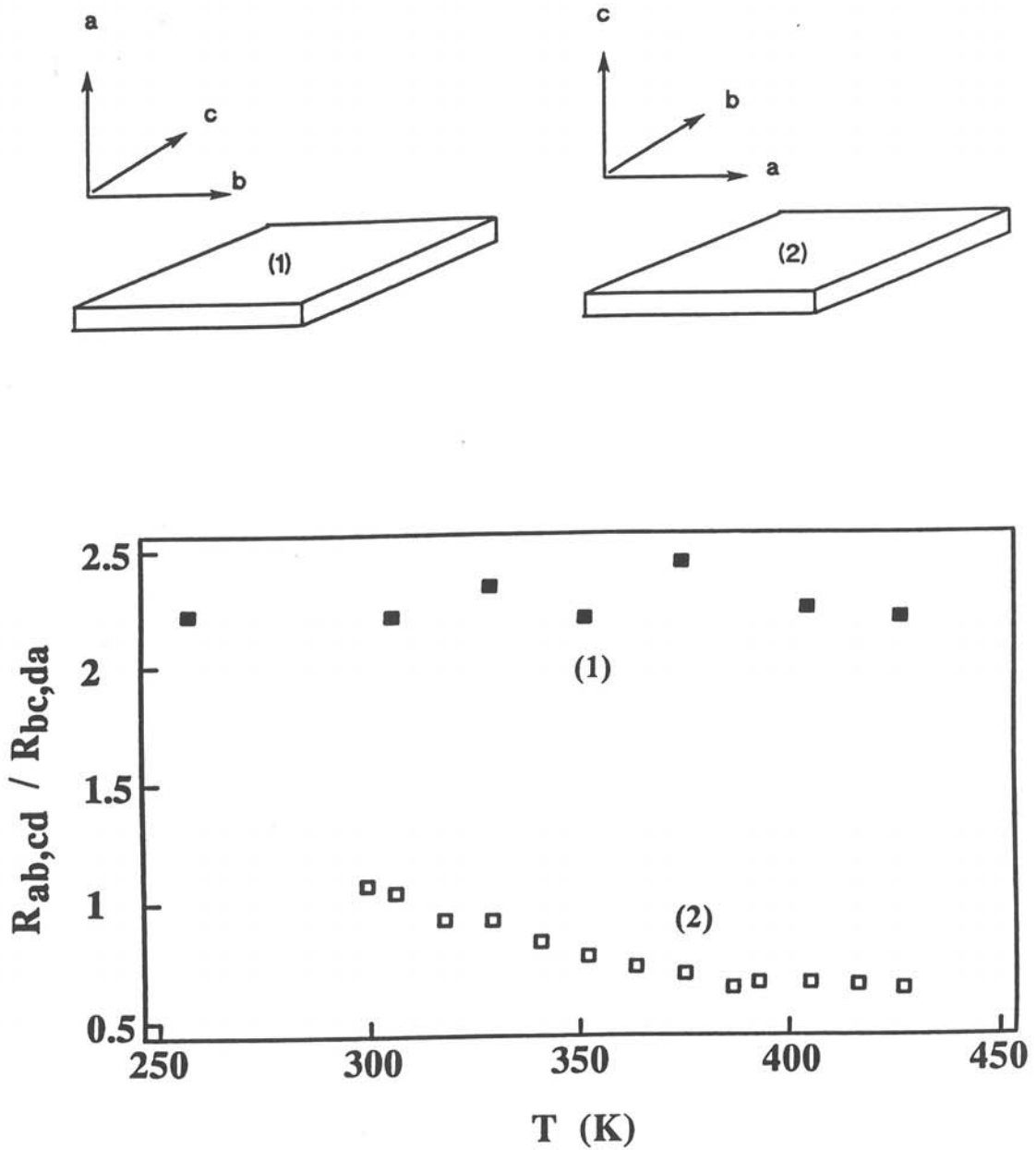


Fig. 58 : Rapport $R_{ab,cd}/R_{bc,da}$ en fonction de la température, pour deux monocristaux de CdIn_2Te_4 , ayant respectivement l'axe c parallèle (1) ou perpendiculaire (2) aux faces principales

échantillon carré avec l'axe c perpendiculaire aux faces principales, donc dans une configuration isotrope, ne donne pas un rapport constant égal à 1 sur tout le domaine de température.

V-2) Propriétés de transport de CdIn_2Te_4 sous champ élevé

V-2-1) Configuration expérimentale

Ces mesures ont été réalisées dans une configuration à deux électrodes (fig.50b). Ces dernières ont été réalisées par évaporation d'indium pur sous un vide de 10^{-6} Torr. Deux plots (A et B) de 1mm de diamètre et distants de 1mm sont disposés sur une face de la lamelle, alors que l'autre face est entièrement recouverte d'indium. Plusieurs monocristaux de CdIn_2Te_4 ont été étudiés, ils présentent tous le même comportement. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à partir d'échantillons issus de la croissance B3.

V-2-2) Résultats-interprétation

La courbe $I=f(V)$ enregistrée sur le plot A (fig.59) montre deux régions : une région (1) où l'intensité varie en fonction de la tension d'une manière non linéaire, puis une seconde région (2) qui se caractérise par une brusque augmentation du courant. Après que la région (2) ait été atteinte, le comportement du matériau est modifié de façon irréversible. Ce comportement anormal de la caractéristique

I-V pour CdIn_2Te_4 a déjà été observé par Ou et al (24). Ces derniers ont interprété leurs résultats à partir de la théorie du "courant limité par une charge d'espace" (SCLC) (52, 53). En effet, cette théorie prévoit dans le cas d'un seul type de porteurs et d'un piège peu profond, l'existence d'un domaine où le courant est proportionnel au carré de la tension, suivi d'une augmentation rapide de ce dernier lorsque l'ensemble des pièges est rempli.

Cependant, à faible tension, tant que la densité de porteurs générés thermiquement est prédominante la caractéristique I-V doit suivre la loi d'Ohm. La transition de la loi d'Ohm à la loi prévue par la théorie SCLC intervenant pour une tension V_Ω telle que :

$$V_\Omega = (8/9)qnd^2/\epsilon\Theta \quad (1)$$

- Θ : le rapport de la densité de porteurs libres sur la densité totale de porteurs
- ϵ : la constante diélectrique du matériau
- d : la distance inter-électrodes.
- q : charge de l'électron
- n : densité de porteurs générés thermiquement

Ou et al ne mentionnent pas l'existence du domaine à faible tension où la loi ohmique doit être vérifiée. Alors que compte tenu des caractéristiques de leurs cristaux ($\sigma=2,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\mu=84 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $n=1,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $d=1,5\text{mm}$) et avec $\epsilon_r=11$ (28), la tension de transition V_Ω est de l'ordre de $6 \cdot 10^5\text{V}$. Pour nos

échantillons compte tenu de la plus faible conductivité, la transition devrait intervenir pour $V_{\Omega}=300V$. Dans un cas comme dans l'autre, on doit donc exclure la théorie SCLC pour expliquer la caractéristique I-V puisque la tension maximale appliquée tant par Ou que par nous est inférieure à V_{Ω} .

Un effet thermique nous est alors apparu pouvoir être une explication possible de ces écarts à la loi d'Ohm. L'équation qui relie l'échauffement thermique à la tension appliquée est donnée par (54):

$$C_v dT/dt - \text{div}(K \text{ grad } T) = \sigma E^2 \quad (2)$$

- C_v : la chaleur spécifique par unité de volume
 K : la conductivité thermique
 σ : la conductivité électrique
 E : le champ électrique

La résolution de cette équation montre (fig.60), pour une tension constante appliquée à $t=0$, l'existence d'un champ critique E_m pour lequel la température maximale de l'échantillon tend de façon asymptotique vers la valeur T_m . Pour des champs supérieurs à E_m , la température T_m est atteinte en un temps fini, ensuite elle augmente sans limite, c'est le phénomène d'emballement thermique. Dans le cas de $CdIn_2Te_4$, il existe aussi un champ critique E_m au dessus duquel ce phénomène apparaît. Pour un échantillon de $CdIn_2Te_4$ de conductivité initiale $\sigma=4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, la valeur de E_m est de l'ordre de $3 \cdot 10^3 \text{Vcm}^{-1}$.

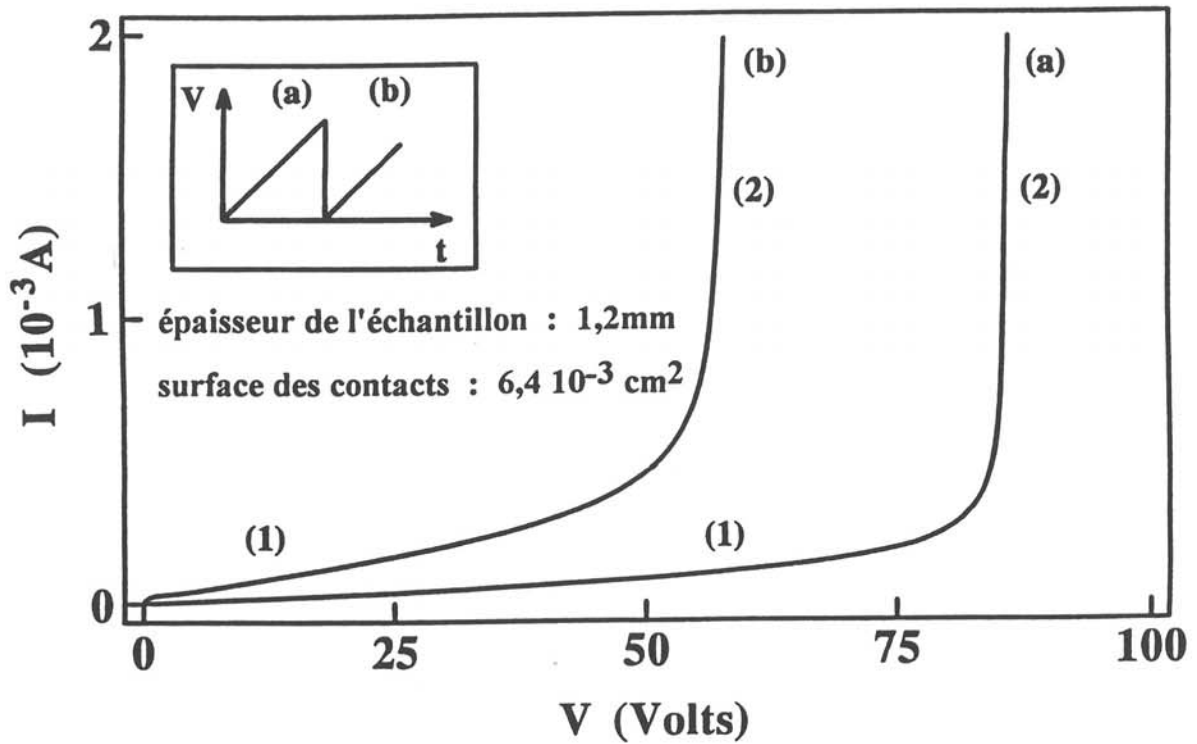


Fig. 59 : Caractéristique I-V typique d'un cristal de CdIn_2Te_4 , soumis à deux rampes successives de tension

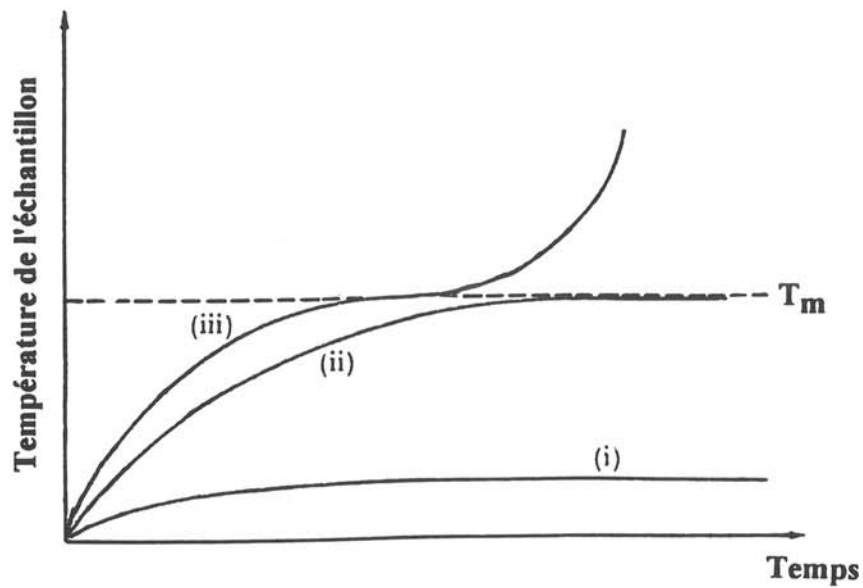


Fig. 60 : Diagramme schématique des solutions de l'équation (2)
 (i) $E < E_m$; (ii) $E = E_m$; (iii) $E > E_m$, emballement thermique

Si le matériau est soumis à un champ supérieur à E_m , il subit un échauffement interne important (qui peut aller jusqu'au claquage) et les propriétés électriques se trouvent modifiées. Pour preuve, on a mesuré l'évolution du courant (ou de la conductivité $i = \sigma SV/l$) en fonction de la température avant et après avoir fait subir à l'échantillon un champ supérieur à E_m . Comme on peut le voir sur la figure 61, on constate que la courbe $\log(i) = f(1000/T)$ est notablement modifiée avant et après le stress thermique (fig. 61 a,b). De plus, la conductivité continue d'évoluer durant plusieurs heures après l'application du champ (fig 61,c,d,e). La description complète de cette évolution ne semble pas simple. A la lumière de ces résultats, on peut penser que la contrainte thermique et le gradient de température, qui en résulte, peuvent provoquer la diffusion de certaines espèces et par conséquent conduire à un matériau inhomogène. L'assignation des différentes énergies d'activation à un type de défauts particulier n'est pas encore établie.

Par ailleurs, lorsque l'on enregistre la caractéristique I-V, non plus en régime continu mais avec des pulses de tension, on constate (fig. 62) que pour un pulse de très courte durée, la loi d'ohm est vérifiée (pas d'échauffement), tandis que pour un pulse de plus longue durée (élévation de la température non négligeable au niveau de l'échantillon), la conductivité électrique est activée thermiquement, et le courant devient supérieur à $\sigma(300K)SV/d$.

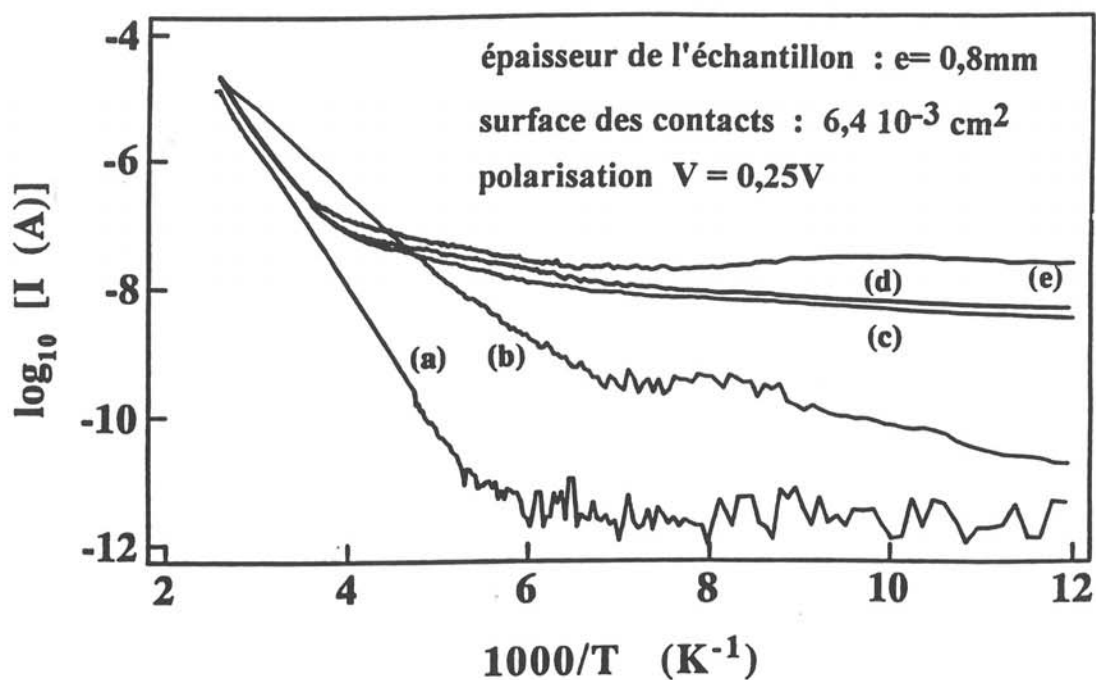


Fig. 61 : Evolution du courant en fonction de l'inverse de la température, avant et après avoir soumis l'échantillon à un champ électrique supérieur à E_m .
 (a) : avant le stress thermique ;
 (b), (c) (d) et (e) : respectivement 4, 72, 96 et 158 heures après le stress thermique

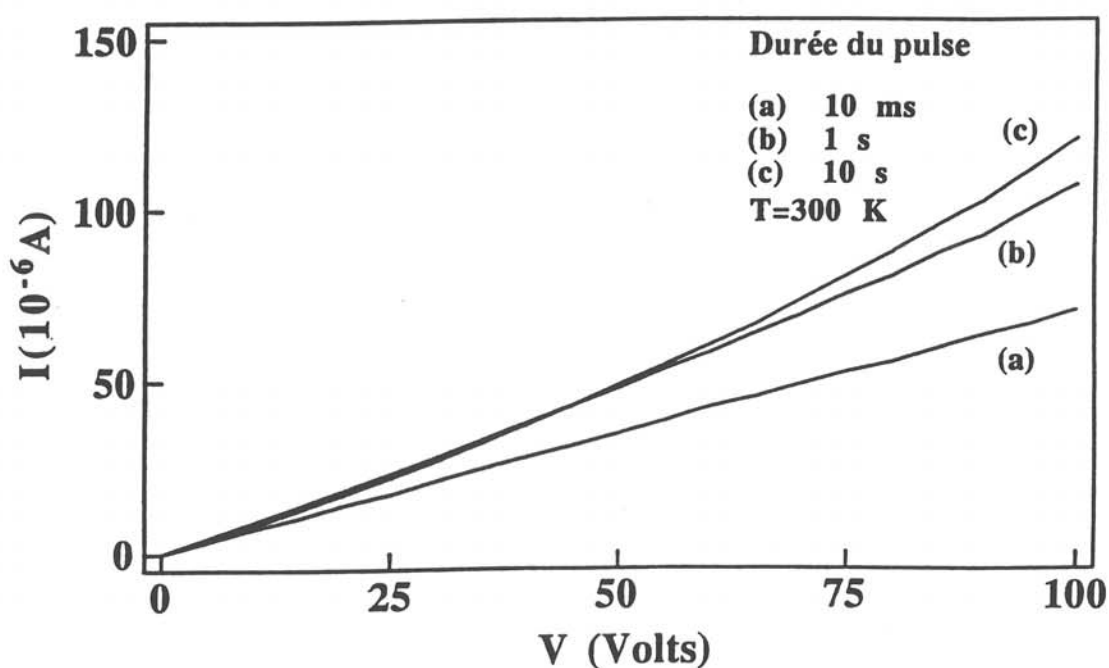


Fig. 62 : Caractéristiques I-V pour des pulses de tension de durées différentes

Une seconde expérience a permis de mettre en évidence cet effet de propagation thermique. Dans cette dernière, les deux plots A et B sont utilisés. Une tension V_A de 180V est appliquée au plot A durant une durée t_p , on mesure alors l'évolution du courant I_B en fonction du temps au niveau du plot B avec une tension V_B de 0,25 Volt. On observe trois transitoires de courant (fig.63) pour trois durées t_p différentes (la ligne de base correspond au courant I_B mesuré lorsque $V_A=0V$). L'origine de ces transitoires s'explique de la façon suivante : le pulse de tension V_A chauffe le matériau au niveau du plot A, et la chaleur se propage dans le matériau suivant l'équation (2). En conséquence, la température au niveau du plot B augmente. Lorsque la tension V_A cesse d'être appliquée, la chaleur se dissipe et la température revient à sa valeur initiale. La conductivité électrique étant thermiquement activée, un transitoire de courant est de ce fait observé sur le plot B.

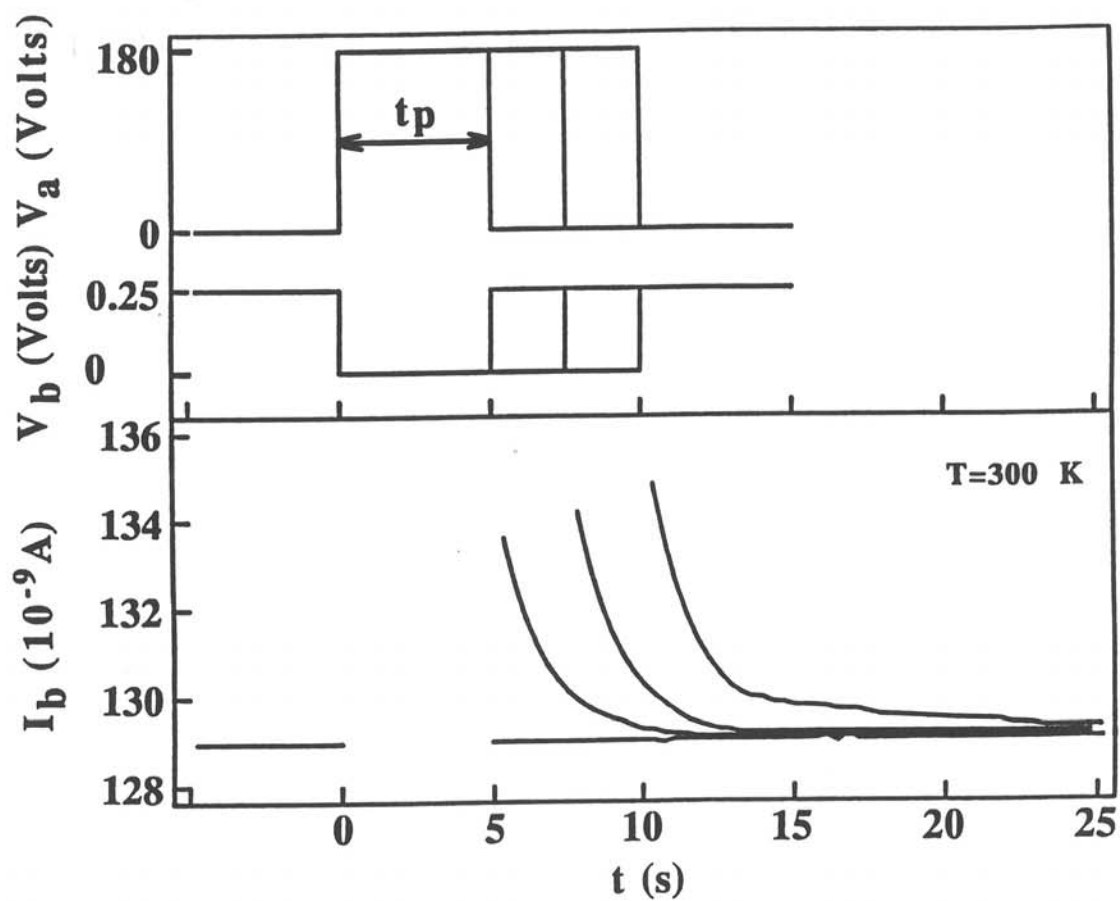


Fig. 63 : Transitoires de courant mesurés sur le plot B, pour trois durées différentes, du pulse de tension appliqué sur le plot A

V-3) Synthèse des résultats

L'étude des propriétés électriques sous champ faible montre que :

- Les cristaux de CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 bruts de croissance sont des semiconducteurs de type n avec une résistivité comprise entre 10^5 - $10^7 \Omega\text{cm}$ et un nombre de porteur à température ambiante de l'ordre de 10^{11}cm^{-3} .

- La mobilité de ces porteurs est respectivement de l'ordre de 100, 50 et $6 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour nos trois composés.

Les propriétés de transport de CdIn_2Te_4 sous champ élevé mettent en évidence un comportement s'écartant de la loi d'Ohm. Nous avons démontré que ce comportement n'est pas lié à un phénomène de charge d'espace comme annoncé par Ou et al, mais qu'il est dû à un échauffement interne du matériau sous l'effet de la puissance électrique. Cet emballement thermique apparaît pour une valeur critique du champ électrique et il peut aller jusqu'au claquage du matériau. Il entraîne des modifications irréversibles des propriétés électriques.

CHAPITRE VI
MESURES OPTIQUES

VI-1) Transmission infrarouge

Nous avons réalisé des mesures de transmission infrarouge sur nos matériaux, ce paramètre étant un facteur important en vue d'applications dans des systèmes optroniques travaillant à ces longueurs d'onde.

Les spectres de transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre CARY 2415 VARIAN pour des longueurs d'onde comprises entre $0,8\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$ et sur un PERKIN ELMER 983 pour le domaine $2-25\mu\text{m}$.

Tous les échantillons examinés sont des monocristaux non orientés, polis à la pâte diamantée (grain $1/4\mu\text{m}$) de façon à obtenir deux faces rigoureusement parallèles et parfaitement planes.

Les cristaux de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié" présentent un plateau de transmission de l'ordre de 60% à 63% entre $1,1\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$ (fig.64) pour une lamelle de $1,0\text{ mm}$ d'épaisseur (au lieu des valeurs comprises entre 7% et 40% pour les cristaux obtenus par THM). Aucune bande d'absorption n'est observée dans ce domaine. Ce domaine de transmission est limité par l'énergie de la bande interdite du côté des hautes fréquences et par des processus d'absorption multiphonons aux basses fréquences (56).

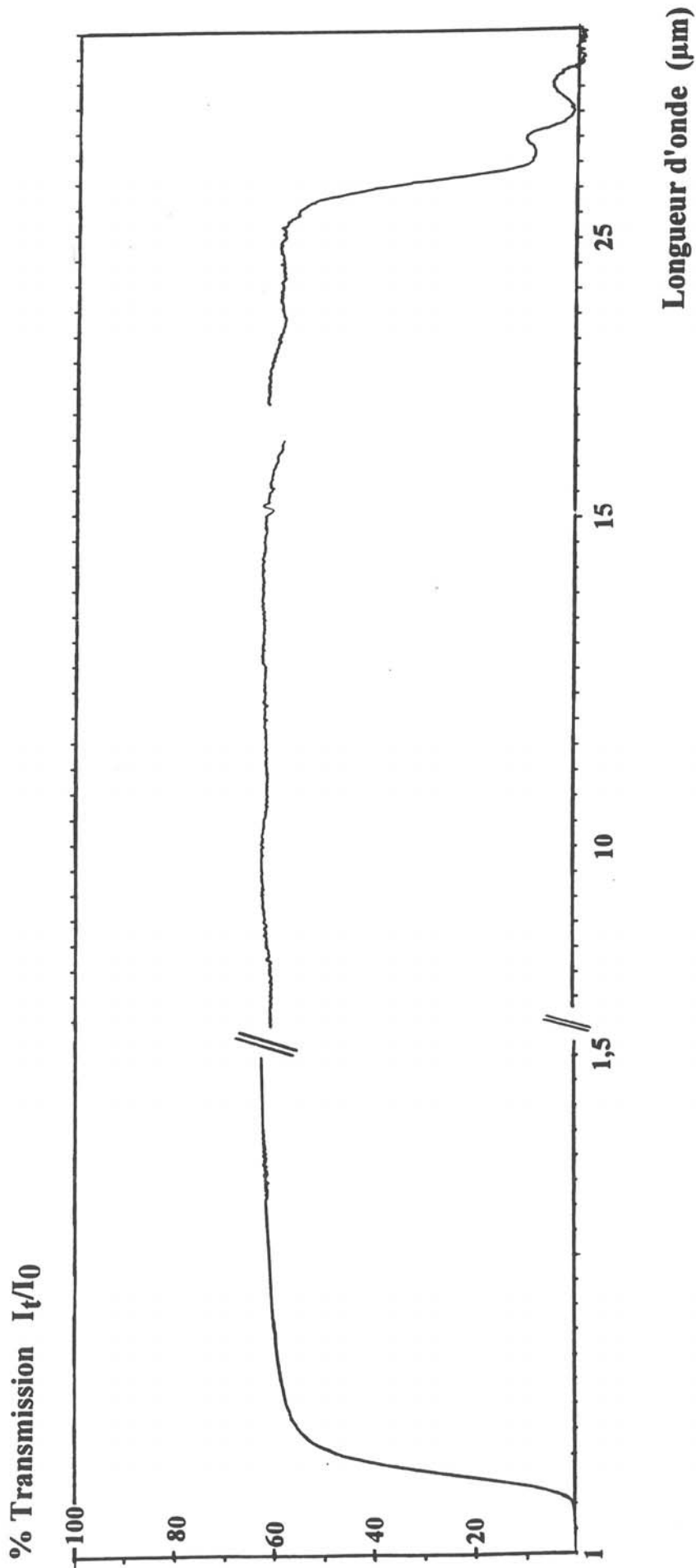


Fig. 64 : Spectre de transmission de CdIn₂Te₄ (B3)

Cette valeur de 63% indique que le cristal absorbe peu. En effet, à cause de la valeur élevée de l'indice de réfraction ($n=2.75$ à $3\mu\text{m}$), la réflectivité est importante ($R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$).

Riede et al (9) ont déterminé une valeur du coefficient de réflexion R de 0,20-0,22, pour des longueurs d'onde comprises entre $2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$. Compte tenu de cette valeur, le maximum de transmission attendu pour CdIn_2Te_4 dans ce domaine est alors de 65% ($T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$). L'absorption de nos échantillons est donc de l'ordre de quelques pourcents seulement.

Les spectres de transmission de ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 ont également été enregistrés dans le domaine de longueur d'onde proche de la coupure due à la bande interdite (fig.65). Comme pour CdIn_2Te_4 , on relève un plateau de transmission de l'ordre de 60% sans aucun pic d'absorption.

VI-2) Détermination de la largeur et de la nature de la bande interdite.

Il est possible à partir des spectres de transmission de déterminer la valeur de la bande interdite, ainsi que sa nature. En effet, en supposant la valeur de l'indice de réfraction constante dans le domaine de longueur d'onde étudié, on peut calculer le coefficient de réflexion R. Il est alors possible de déterminer le coefficient d'absorption α à partir de la relation :

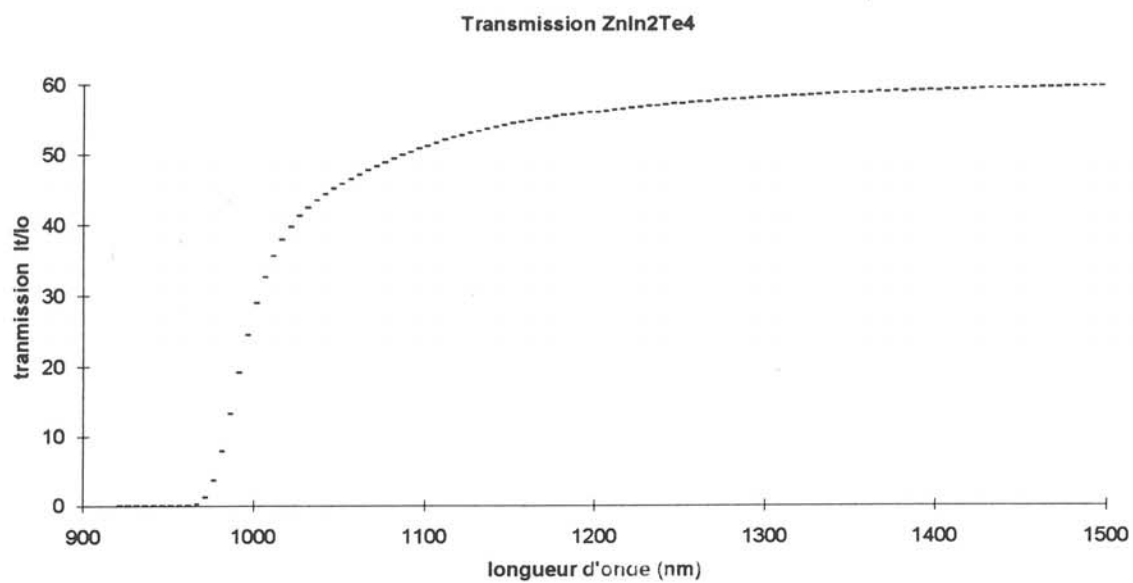


fig. 65 : Courbes de transmission de ZnIn₂Te₄ et MnIn₂Te₄

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(A + \sqrt{A^2 + R^2} \right) \quad \text{avec } A = \frac{(1 - R^2)}{2T}$$

Or la théorie des processus d'absorption dans les semiconducteurs (57, 58) prévoit que :

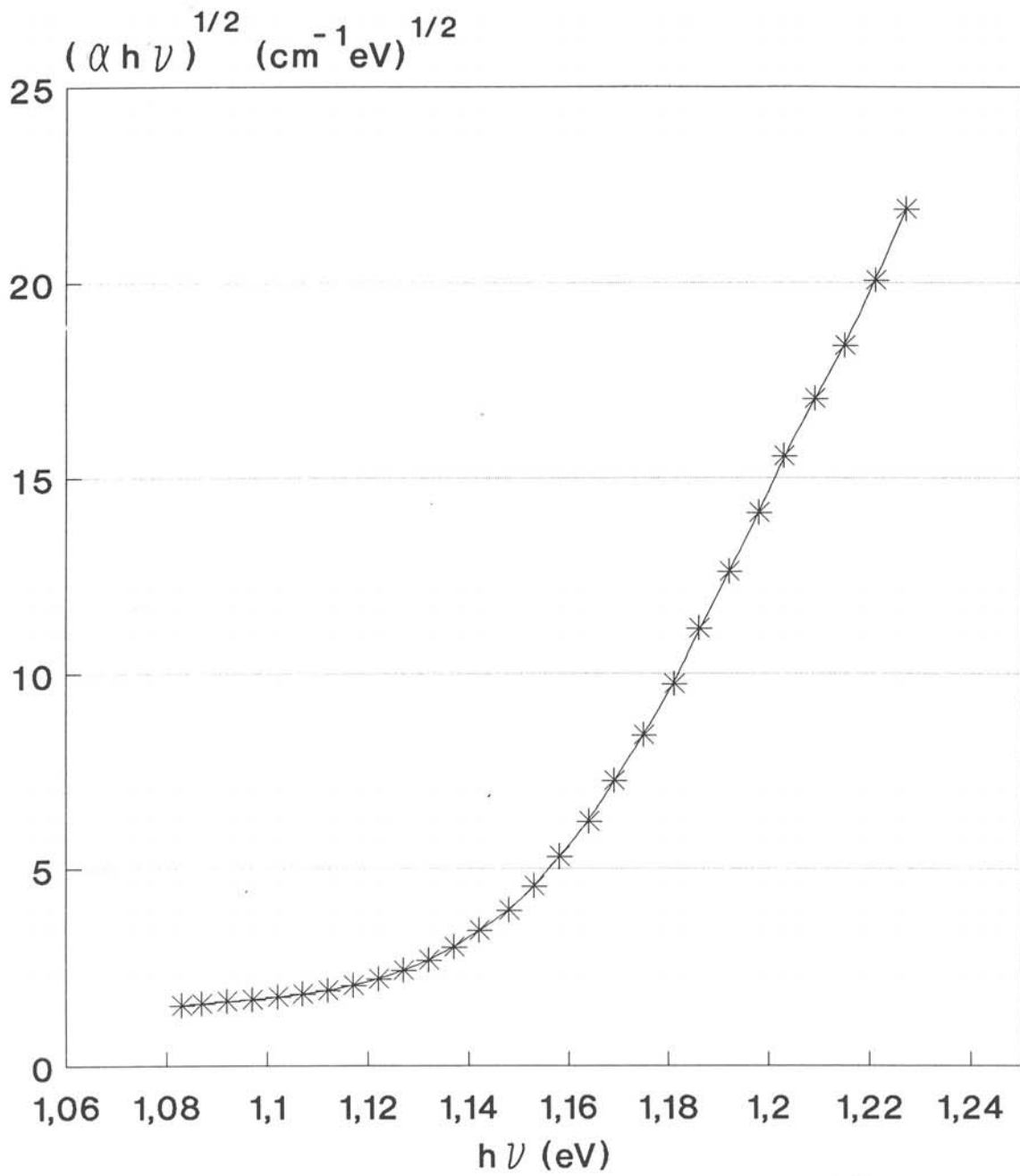
$$\alpha = \left(\frac{a}{h\nu} \right) (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{pour une transition directe}$$

$$\alpha = \left(\frac{b}{h\nu} \right) (h\nu - E_g)^2 \quad \text{pour une transition indirecte}$$

On voit donc que la valeur et la nature du gap peuvent être obtenus en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$, on doit alors trouver une variation linéaire pour $n=2$, dans le cas d'une transition directe et pour $n=1/2$, dans le cas d'une transition indirecte.

Expérimentalement, ces mesures doivent être réalisées sur des échantillons peu épais (environ $100\mu\text{m}$) de façon à pouvoir calculer des valeurs de α importantes. Nous avons ainsi pu déterminer (fig.66,67 et 68) que CdIn_2Te_4 et ZnIn_2Te_4 ont un gap indirect respectivement de 1,14 eV et 1,25 eV et que MnIn_2Te_4 possède un gap direct de 1,37eV.

Nous avons également étudié la variation du gap en fonction de la composition pour la famille de composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ (fig.69). On remarque que la largeur de la bande interdite varie de façon quasi-linéaire en fonction de x . Cette propriété peut s'avérer très intéressante en vue de l'application de ces matériaux en tant que photodétecteur



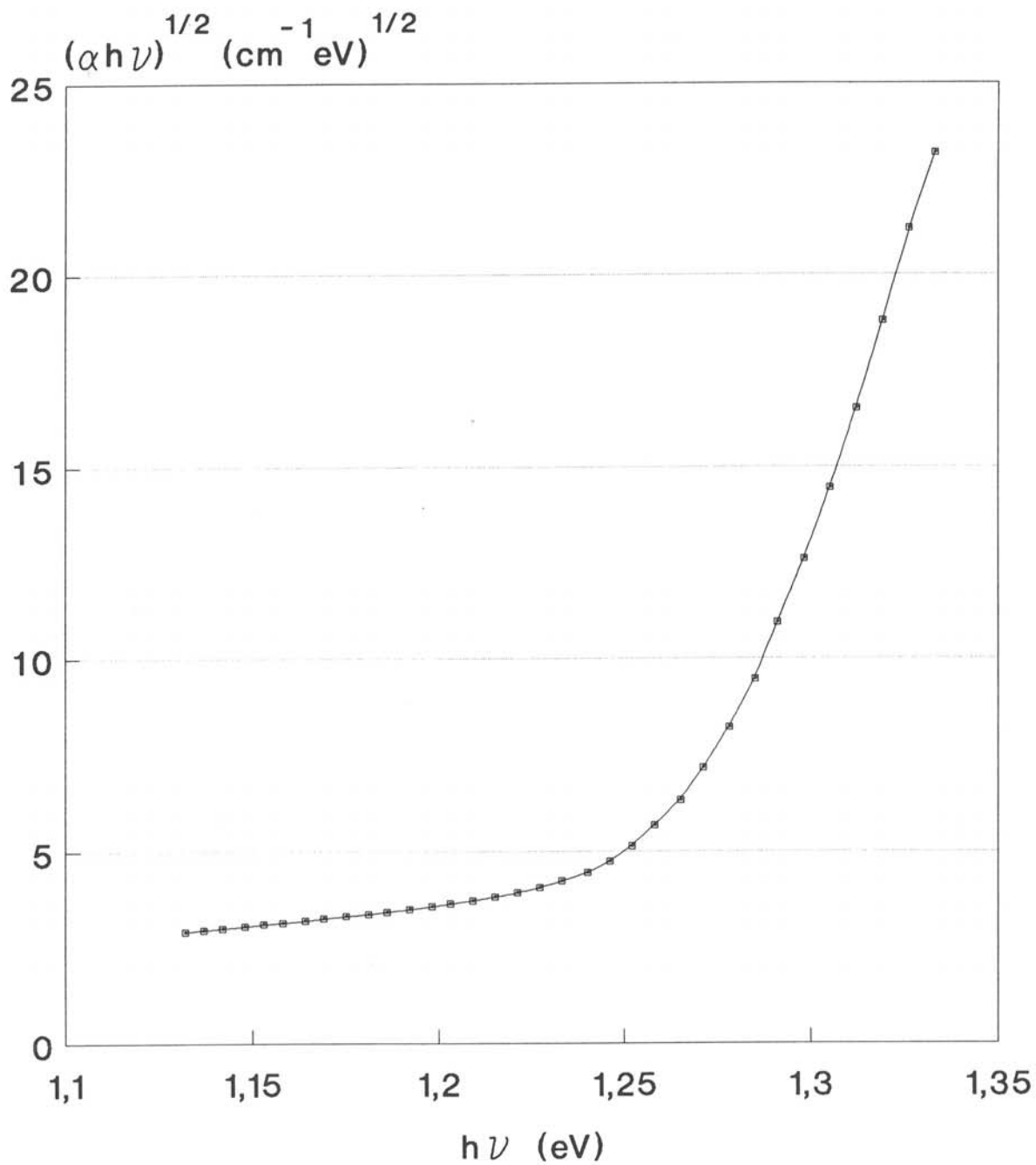


fig. 67 : Evolution de $(\alpha h\nu)^{1/2}$
en fonction de $h\nu$ pour ZnIn_2Te_4

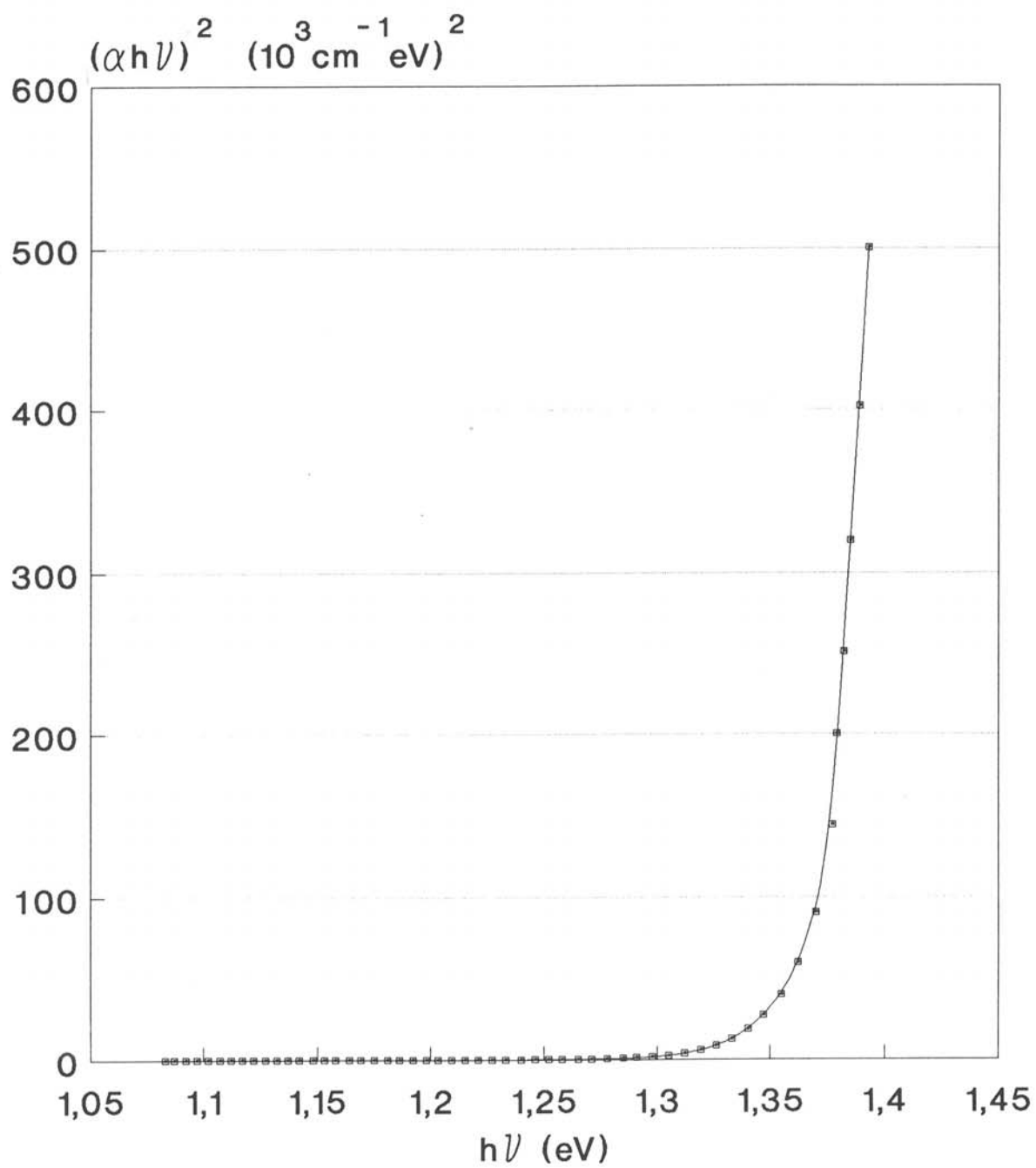


fig. 68 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$
en fonction de $h\nu$ pour MnIn_2Te_4

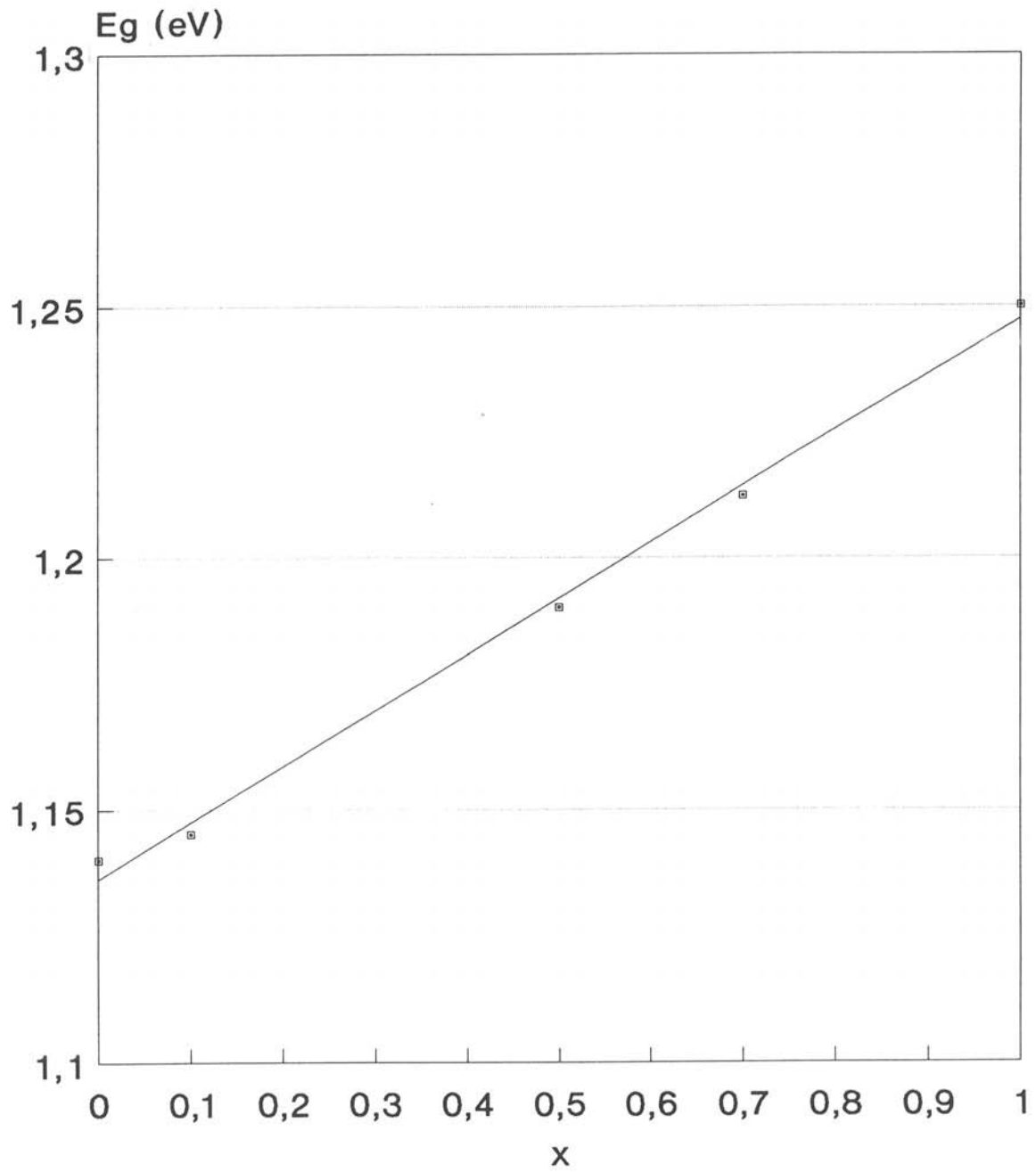


fig. 69 : Evolution de E_g en fonction de x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$

puisque'elle permet d'ajuster la largeur de la bande interdite à la valeur désirée.

VI-3) Photoconductivité de CdIn₂Te₄

VI-3-1) Dispositif expérimental

Le montage utilisé est celui décrit dans la partie "étude des transitoires de photocourant" (fig. 75). Un monochromateur permet de balayer le domaine spectral compris entre 700 et 2700nm. Un champ électrique de 300Vcm^{-1} est appliqué au borne du cristal. Sous l'effet conjugué de la température et du champ appliqué, un courant d'obscurité apparaît, il est compensé à l'aide d'une source de courant variable. Le cristal est alors illuminé par un faisceau dont le flux est de l'ordre de 10^{16} photons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. L'illumination est suffisamment longue pour que le photocourant atteigne une valeur stable.

VI-3-2) Résultats

Les spectres de photoconductivité en fonction de la longueur d'onde ont été enregistrés, sur des échantillons de CdIn₂Te₄ issus des croissances B1 et B3, à température ambiante et à 80K (fig. 70 et 71). Ces spectres présentent un maximum aux longueurs d'ondes correspondant à la valeur du gap. Ce maximum varie en fonction de la température. Pour les énergies inférieures à 1,1eV, on note que le photocourant décroît de manière exponentielle (fig. 72).

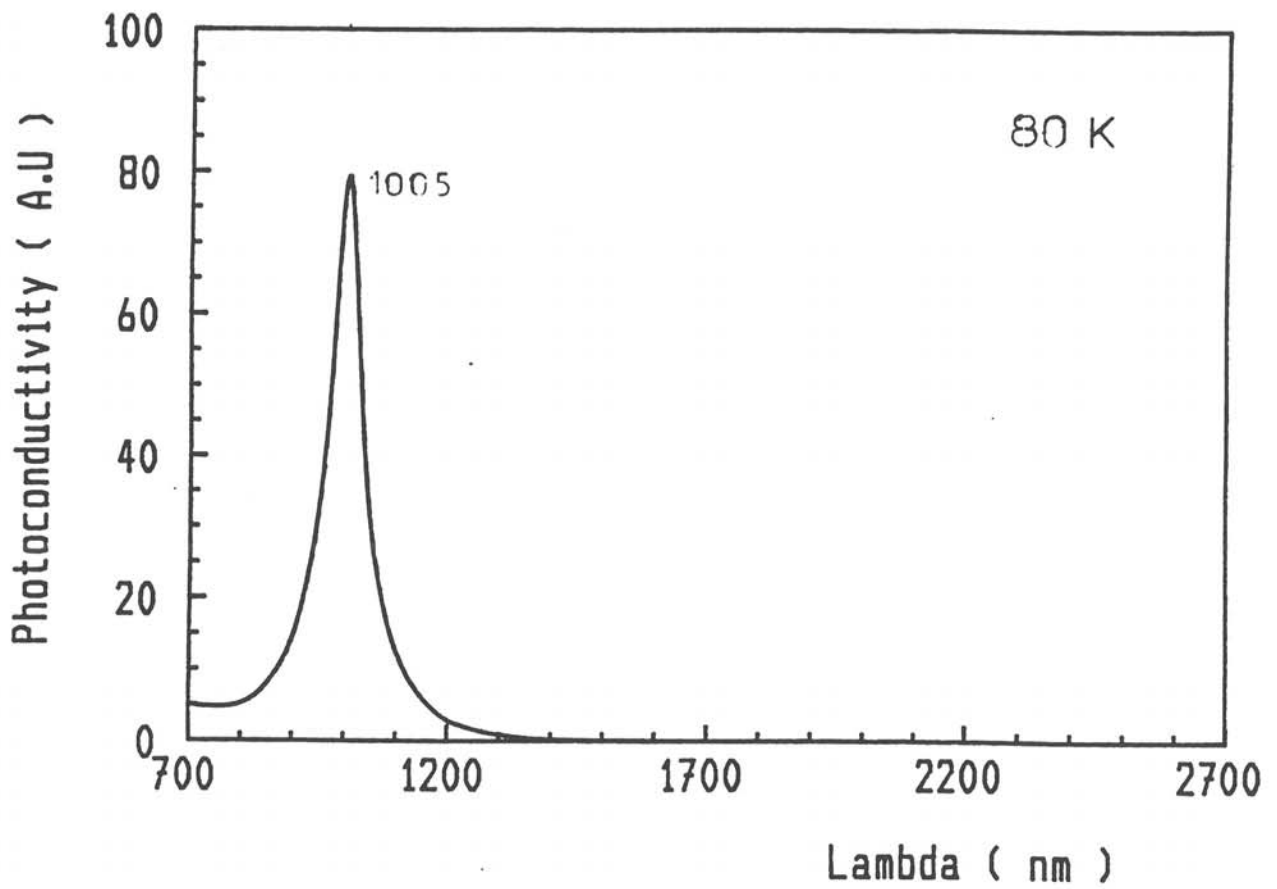
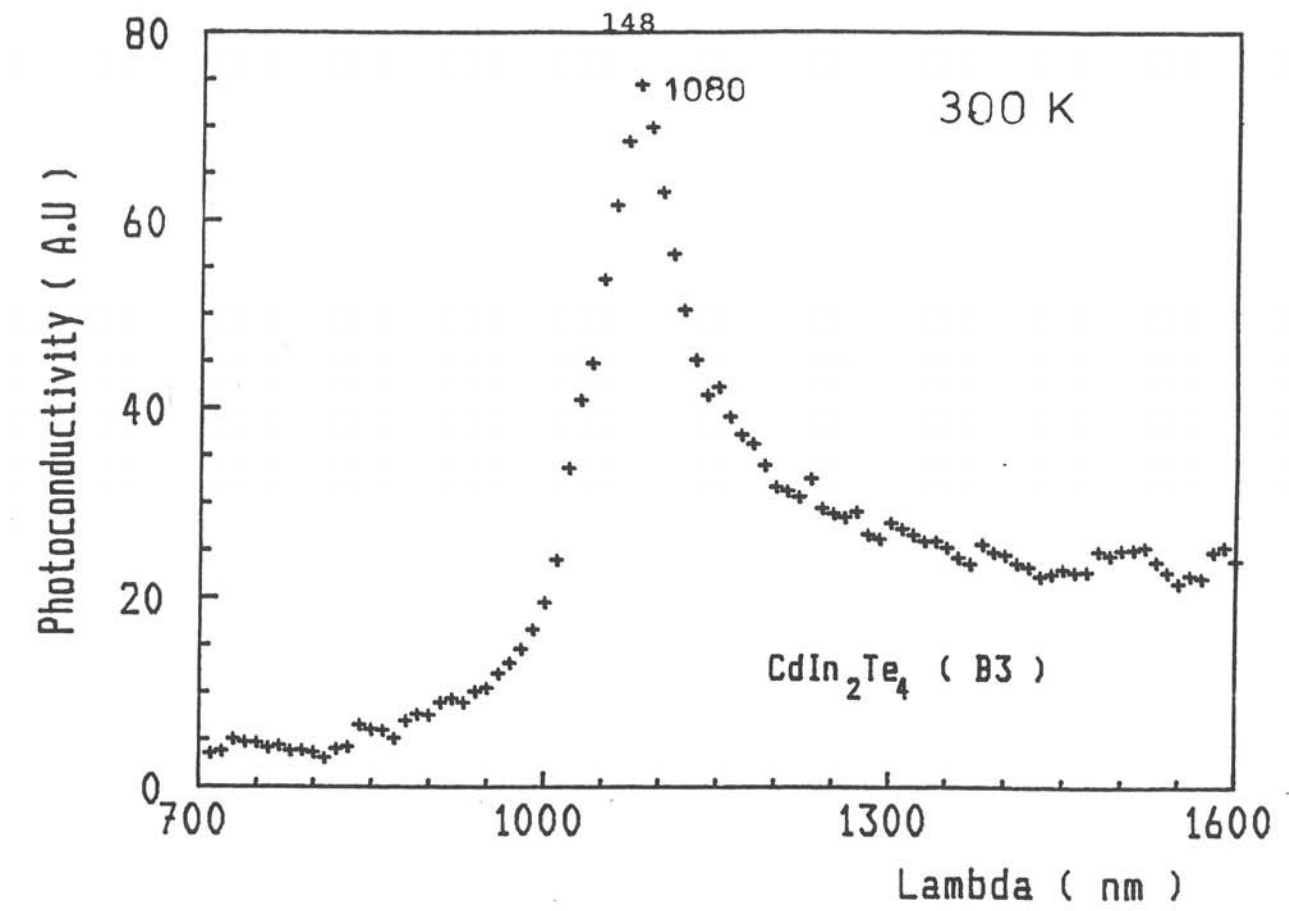


Fig. 70 : Spectre de photoconductivité de CdIn₂Te₄ - B3 à 300K et à 80K

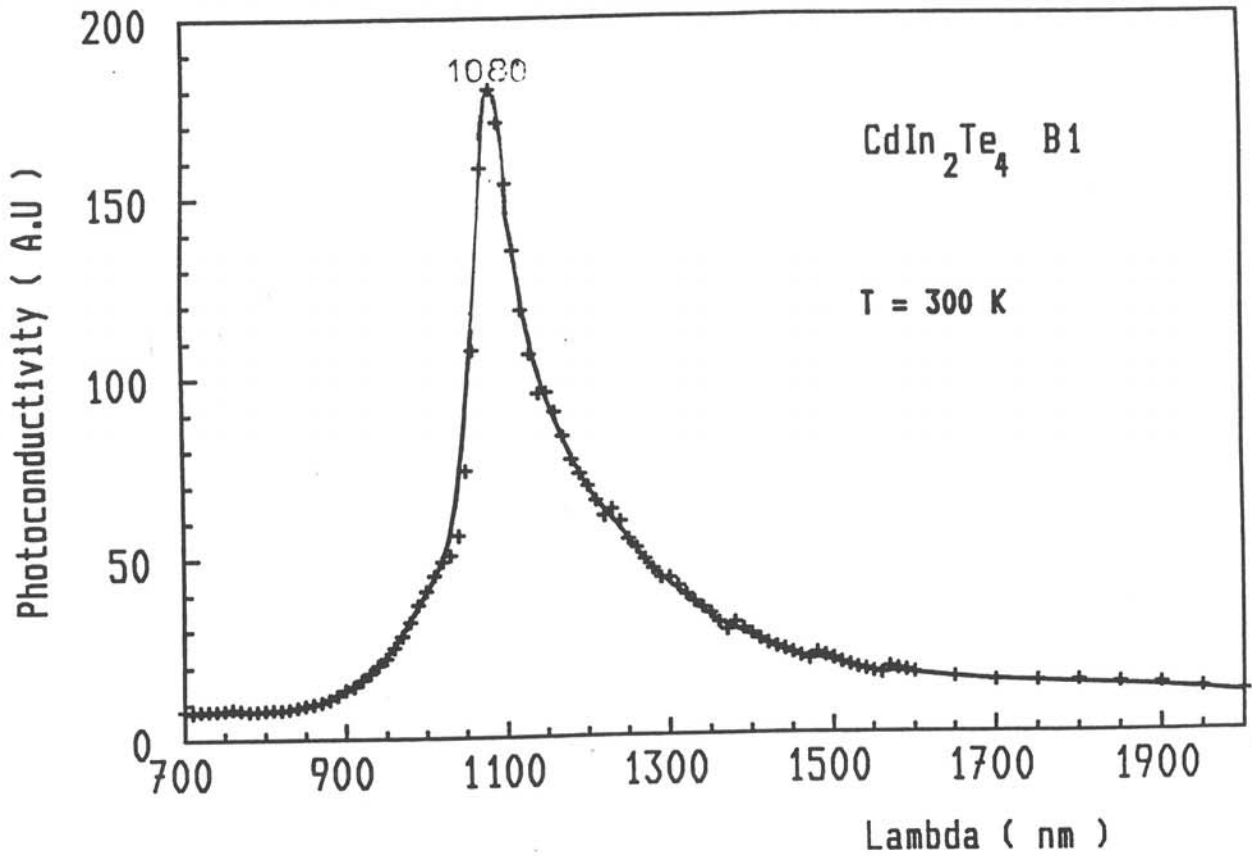


Fig. 71 : Spectre de photoconductivité de CdIn₂Te₄ - B1 à 300K.

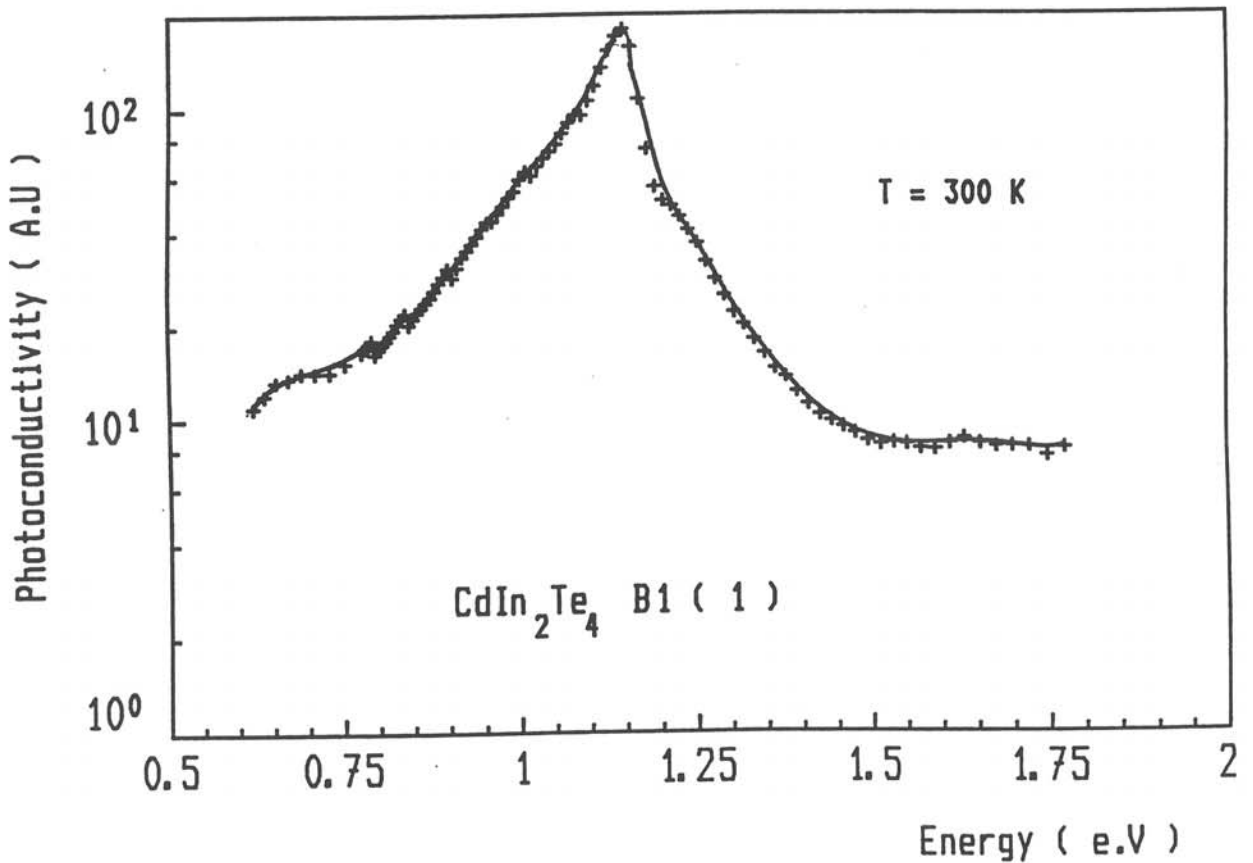


Fig. 72 : Logarithme de la photoconductivité en fonction de l'énergie pour CdIn₂Te₄ - B1.

Lorsque l'on étudie la variation du photocourant en fonction de la température (fig.73), on constate qu'elle est une fonction décroissante de la température. Ce type d'évolution a déjà été observé dans des matériaux présentant une distribution continue d'états (61).

VI-4) Etude des transitoires de photocourants dans CdIn₂Te₄ **(PICTS)**

VI-4-1) Principe

La PICTS (Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy) repose sur l'analyse de l'évolution, en fonction de la température, du transitoire de courant induit par la relaxation thermostimulée des pièges, après remplissage de ceux-ci par excitation optique. Elle permet la caractérisation spectroscopique des pièges présents dans la bande interdite d'un matériau (62,63).

La figure 74 montre une courbe de réponse typique d'un photoconducteur soumis à une impulsion lumineuse. Pendant la durée du pulse, il y a génération de porteurs libres (AB) qui remplissent progressivement les niveaux pièges(BC), jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre la capture et l'émission thermique (CD). Lorsque l'excitation est suffisamment intense, l'état stationnaire correspond à la saturation des pièges. Après coupure de l'illumination, on observe tout d'abord une décroissance rapide (DE) correspondant à la recombinaison des porteurs libres sur les centres de recombinaison, suivie d'une

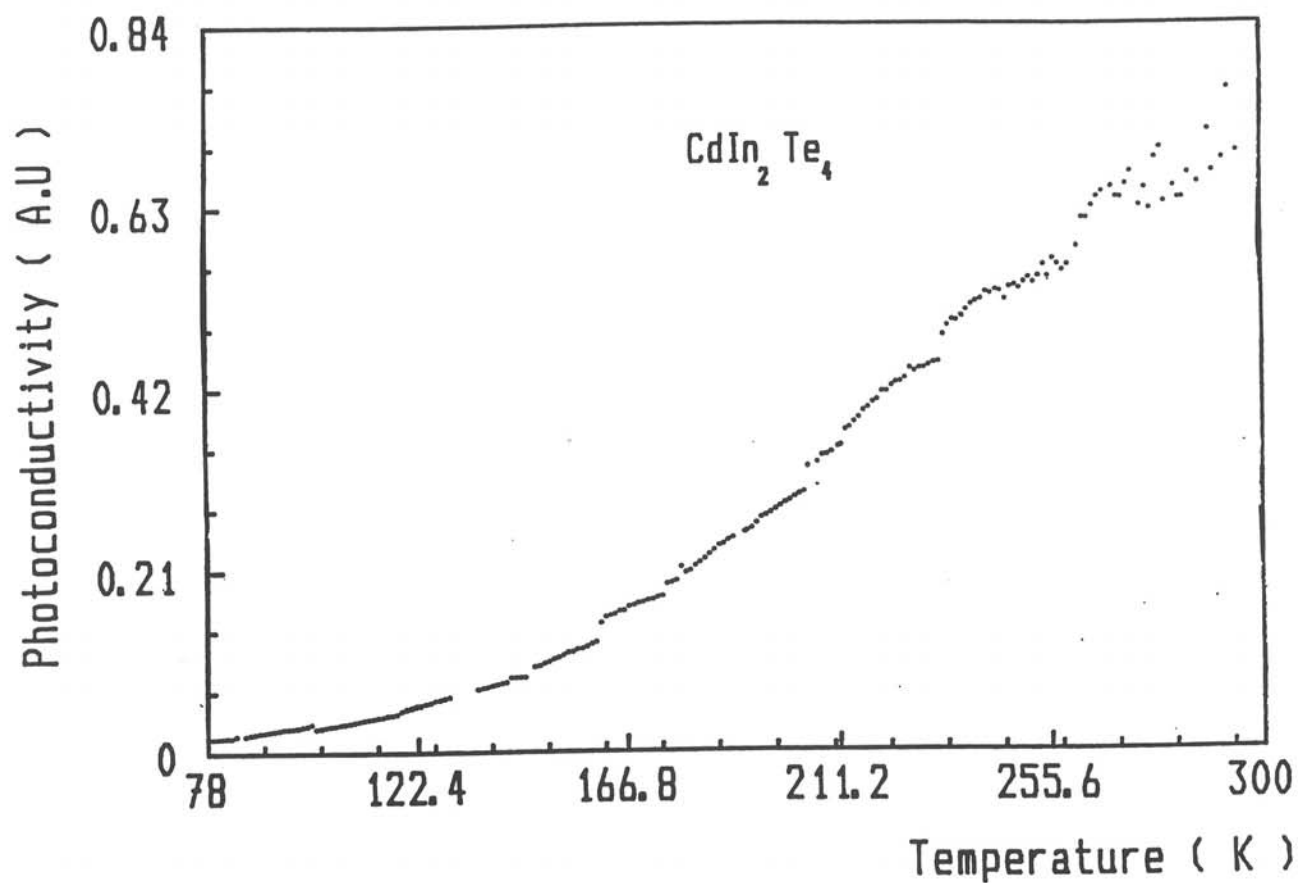


Fig. 73 : Evolution de la photoconductivité en fonction de la température pour CdIn₂Te₄ - B3.

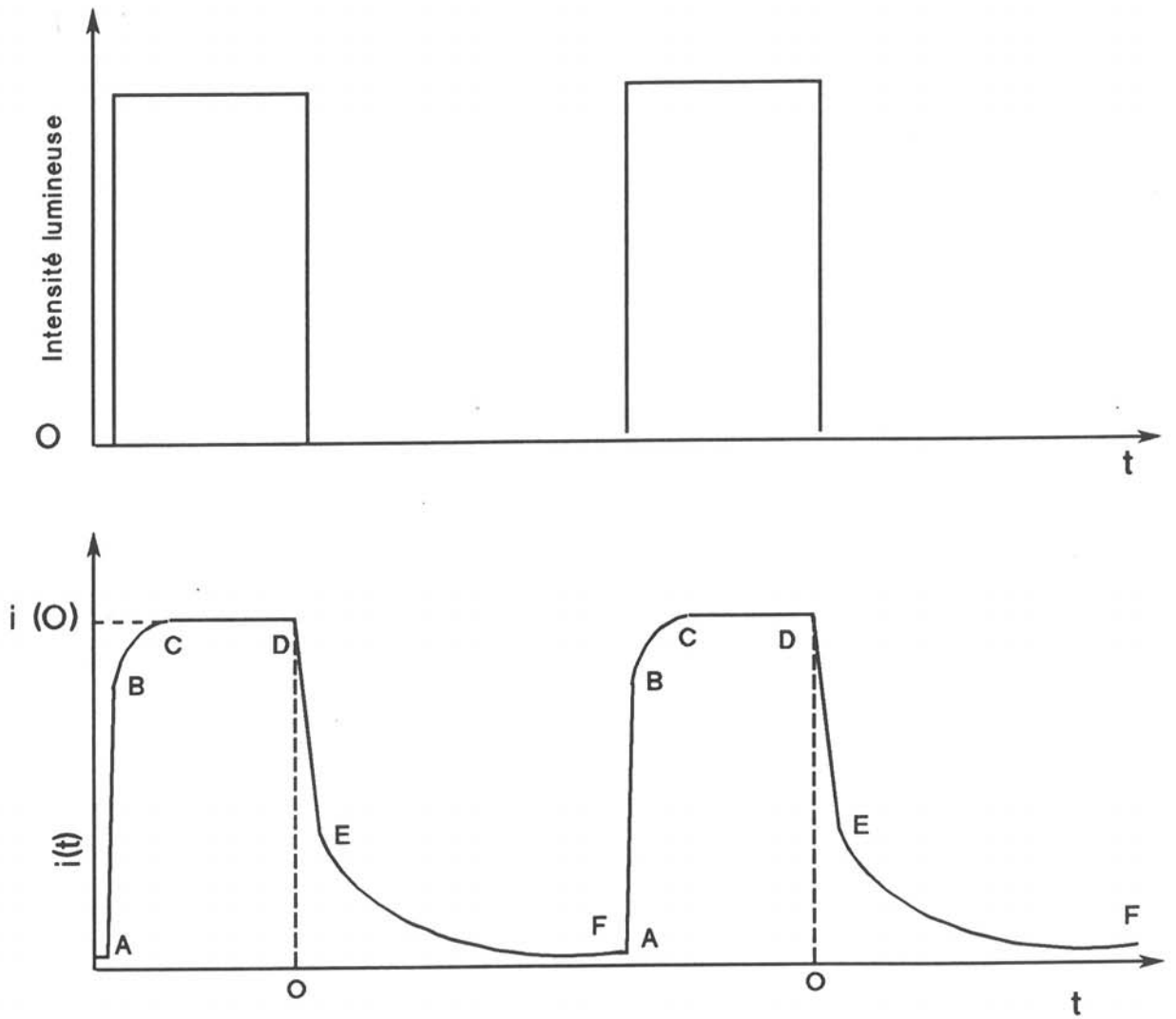


Fig.74 : Réponse d'un photoconducteur à des impulsions lumineuses carrées

composante lente (EF) due au vidage stimulé thermiquement des pièges. Cette composante contient toutes les informations sur les pièges.

Dans le cas d'un matériau présentant plusieurs niveaux discrets, le transitoire de courant peut être considéré comme une somme d'exponentielles :

$$i(t, T) = q A E \mu_n \tau_n \sum_{i=1}^n \frac{n_{ti}(0)}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

- q : charge de l'électron
 A : section de la partie excitée du cristal
 E : champ électrique appliqué
 μ_n : mobilité des électrons
 τ_n : durée de vie des électrons
 $n_{ti}(0)$: nombre d'électrons dans les pièges i
 τ_i : temps de relaxation du piège i

Différents traitements numériques (quadruple porte, double porte, double porte normalisé), présentés en annexe I, permettent de déterminer les paramètres de ces niveaux :

- leur énergie E_t , mesurée par rapport à la bande de conduction ou de valence
- leur section efficace de capture S_t
- leur concentration N_t

Dans le cas d'un matériau présentant une distribution continue d'états, l'analyse des transitoires nécessite une

approche différente. En effet, c'est le profil de la densité d'états en fonction de l'énergie qu'il est alors intéressant de déterminer. En principe, ce cas de figure est caractéristique de matériaux amorphes (Ex.: Silicium amorphe hydrogéné (64)) ou présentant un désordre intrinsèque (CdIn_2S_4 (65)). On se trouve alors, le plus souvent, en présence d'une distribution exponentielle décroissante à partir du seuil de mobilité. Cependant, d'autres formes de distribution sont possibles: uniforme, gaussienne ...

Il est important de savoir que dans le cas d'une distribution continue d'états, le signal PICTS est caractérisé par un large plateau au lieu de pics caractéristiques de niveaux discrets (cf annexe I).

Le modèle le plus courant pour décrire le déclin du photocourant, dans des matériaux présentant une telle distribution, est celui du piègeage multiple (66) dans lequel, les électrons émis thermiquement peuvent soit être repiégés par des états vides de la distribution (le même phénomène peut se répéter plusieurs fois de suite), soit se recombiner avec des trous localisés. Ce modèle prédit, dans le cas d'une distribution exponentielle de la forme $N(E) = N(0) \exp(-E/kT_0)$ et pour une excitation suffisamment intense, un transitoire de courant de la forme :

$$i(t) \propto t^{-1+\alpha} \quad \text{pour } t \ll \tau$$

$$i(t) \propto t^{-1} \quad \text{pour } t \gg \tau$$

τ : temps de recombinaison

α : T/T_0

T_0 : température caractéristique de la distribution

VI-4-2) Conditions opératoires

Le schéma synoptique du montage expérimental de mesure est présenté figure 75. La source d'excitation optique est une lampe à filament de tungstène. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde de l'excitatrice. Les impulsions lumineuses sont réalisées à l'aide d'un obturateur mécanique à commande électrique programmable COMPUR ELECTRONIC.

L'échantillon est placé dans un cryostat OXFORD DN 1704. Les contacts ohmiques sont réalisés par évaporation d'indium. Un ordinateur gère l'acquisition des transitoires ainsi que l'ouverture et la fermeture de l'obturateur.

VI-4-3) Analyses des échantillons

Les transitoires de courant sont enregistrés tous les degrés pour des températures comprises entre 80 et 300K. La figure 76 montre, à titre d'exemple, un transitoire. Il faut noter que chaque déclin est enregistré après avoir compensé le courant d'obscurité. On notera que le retour au zéro prend un temps considérable dépassant la seconde.

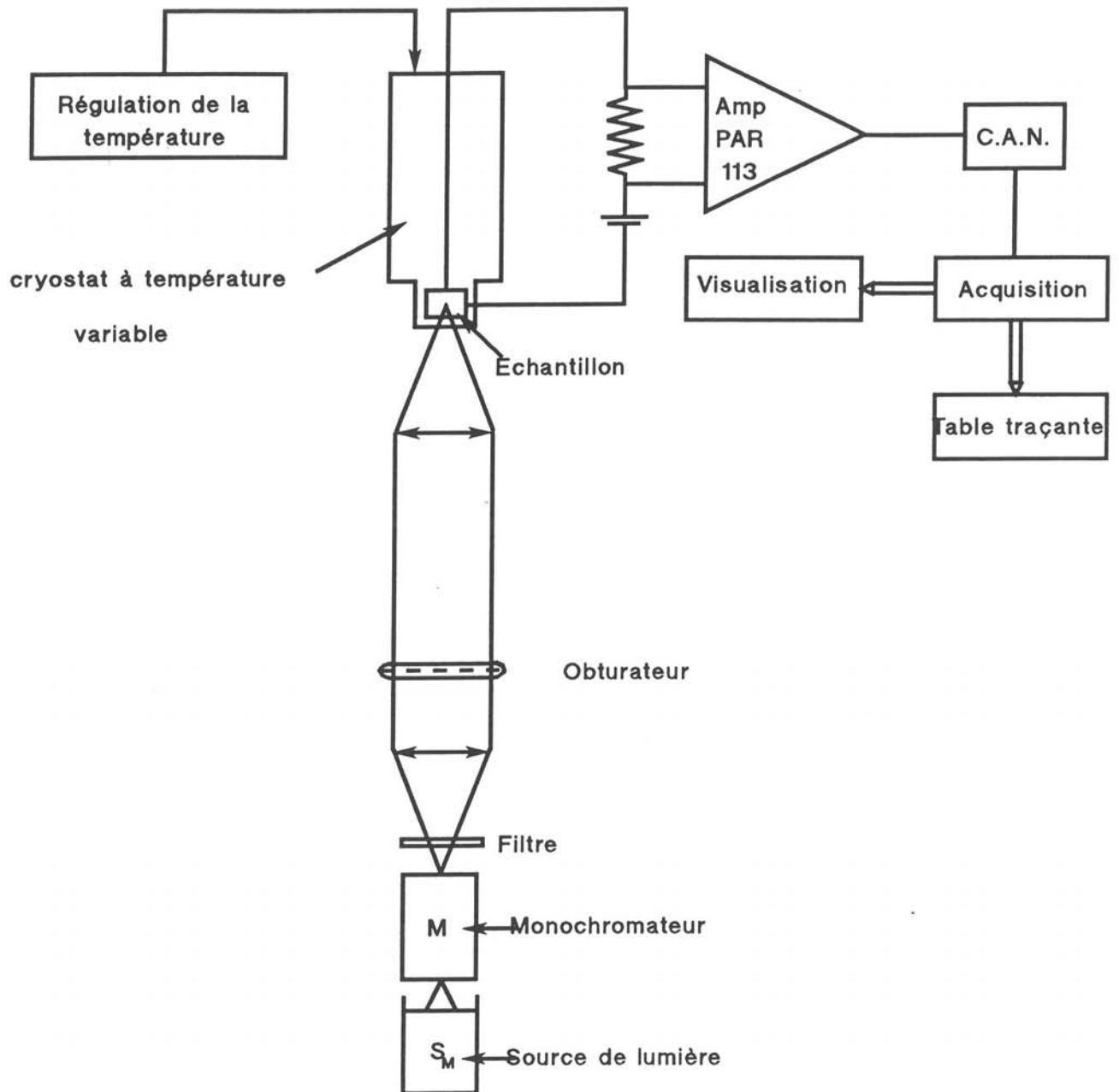


Fig. 75 : Schéma synoptique du montage expérimental de mesures de transitoires de courant photo-induit

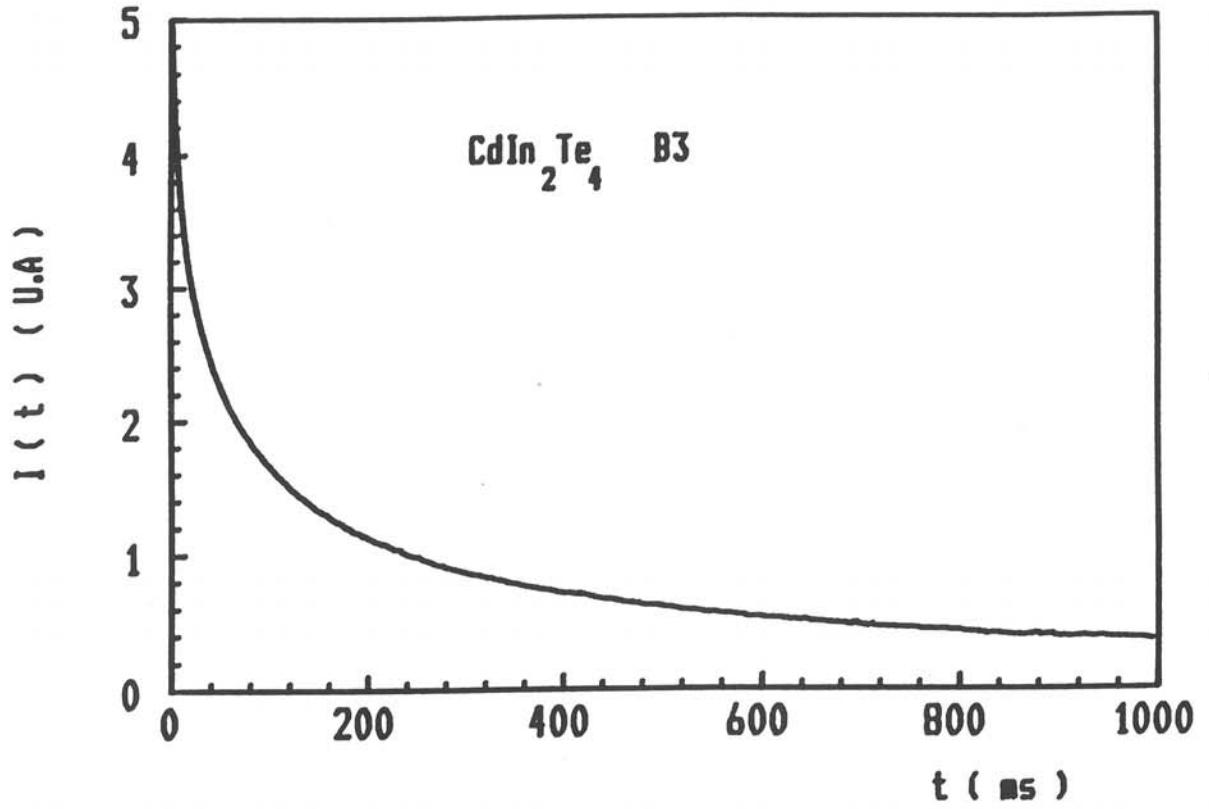


Fig. 76 : Transitoire de photocourant enregistré à 160K -échantillon B3

VI-4-3-a) Analyse du déclin par les méthodes de traitement PICTS*** spectre quadruple porte**

La figure 77 montre les signaux PICTS quadruple porte pour différents temps d'échantillonnage t_1 , obtenus à partir des transitoires précédemment enregistrés. Le fait que l'on observe quasiment un palier et non des pics est caractéristique d'un matériau présentant une distribution continue d'états (cf annexe I). La hauteur du palier expérimental (0,18) est en bon accord avec la valeur déterminée par modélisation (fig.86, annexe I). Les fluctuations observées à haute température sont dues à des problèmes de compensation du courant d'obscurité et à des transitoires bruités.

*** Spectre double porte normalisé**

Les spectres double porte normalisé obtenus à partir des mêmes transitoires que le spectre quadruple porte sont représentés figure 78 pour différents temps de lecture t_1 et t_2 avec le rapport t_1/t_2 constant. On remarque un large maximum dont la position ne dépend pas du choix de t_1 , ceci est de nouveau caractéristique d'une distribution continue de niveaux pièges.

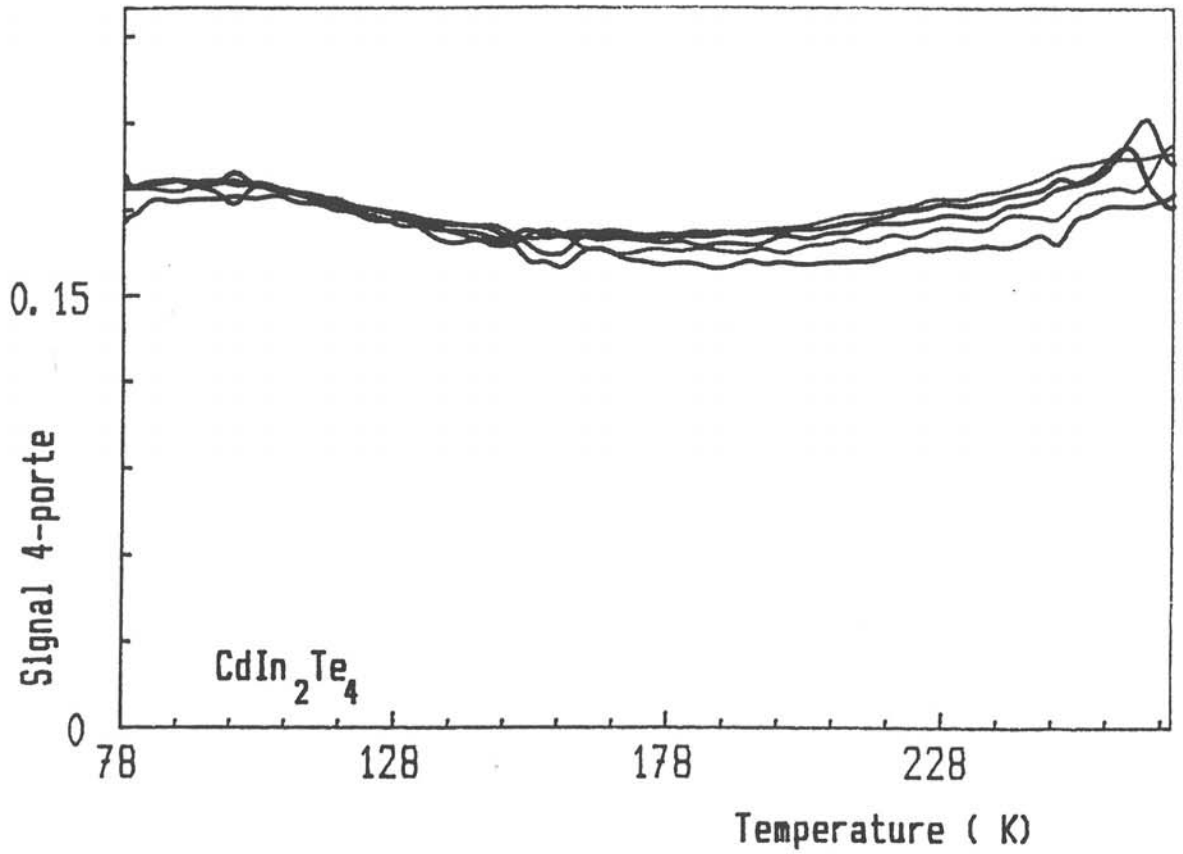


Fig. 77 : Spectres quadruple porte pour différents temps de référence t_1
échantillon CdIn₂Te₄ - B3.

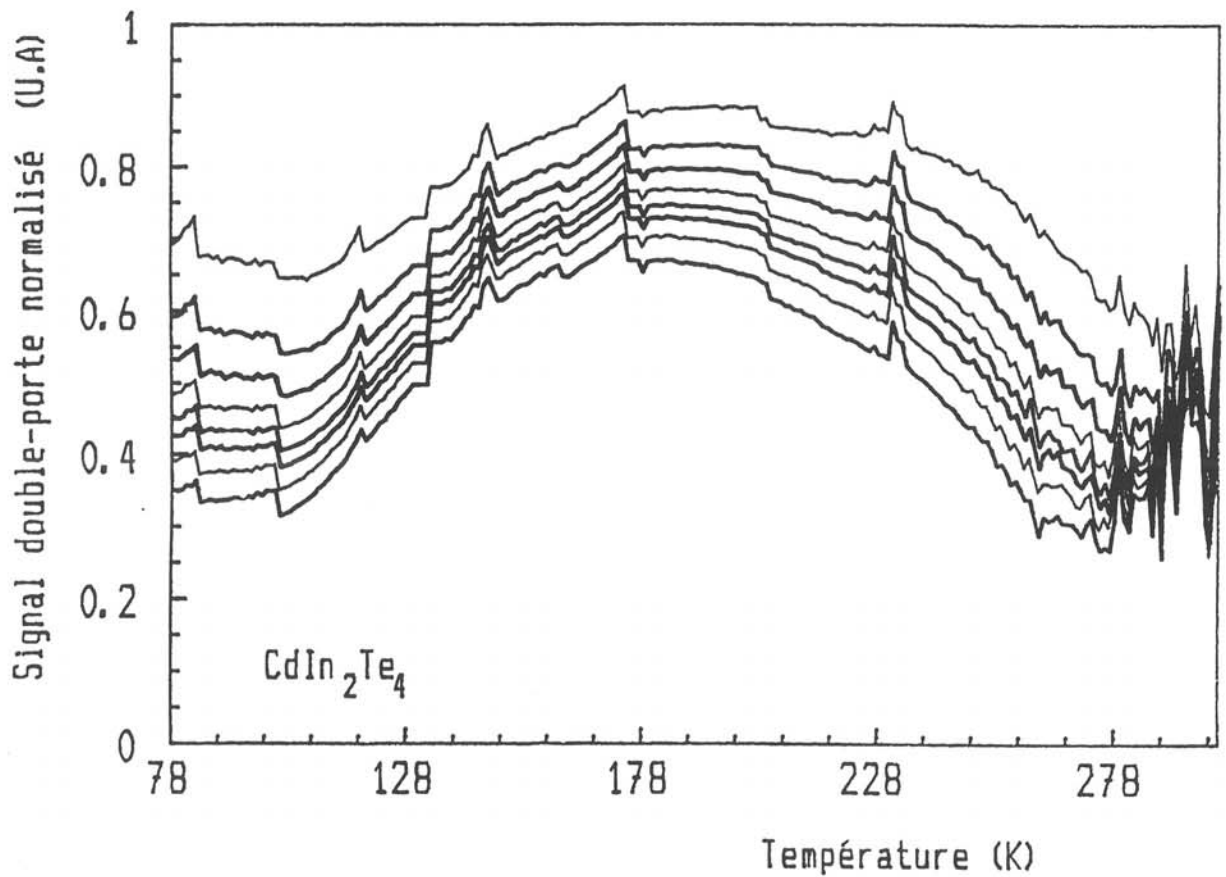


Fig. 78 : Spectres double porte normalisé pour différents temps de référence t_1
($t_2/t_1 = 10$); échantillon CdIn₂Te₄ - B3.

VI-4-3-b) Analyse de la forme du déclin

Les spectres PICTS obtenus étant caractéristiques d'une distribution continue d'états, on peut s'attendre à un processus de relaxation du type piégeage multiple. Notre analyse repose donc sur le tracé des transitoires sous la forme $\log(i)=f(\log(t))$. Les courbes obtenues (fig.79 et 80) ne présentent pas de domaine linéaire très étendu, à part durant le début du déclin. Ensuite, la pente augmente progressivement avec le temps, sans jamais dépasser la valeur 1. Le changement de pente que l'on peut observer en fin de déclin, pour les transitoires réalisés à haute température, doit être de toute évidence attribué à une dérive du courant d'obscurité.

Si l'on trace maintenant $1/i(t)=f(t)$ (fig.81), on constate qu'à partir d'un certain temps, le transitoire suit un comportement du type $i(t) \propto (1+Bt)^{-1}$, ce qui est caractéristique d'un processus de recombinaison bimoléculaire, sans repiégeage.

VI-4-3-c) Interprétation phénoménologique de la forme du déclin

Nous supposons la présence, dans la bande interdite du matériau, d'une distribution continue d'états. Les états d'énergie $E < E_C$ sont susceptibles de piéger des électrons. Le déplacement de ces porteurs est contrôlé par la probabilité d'émission thermique vers des états $E > E_C$. Les électrons émis peuvent soit être repiégés par des états vides de la distribution, soit se recombiner avec des trous localisés.

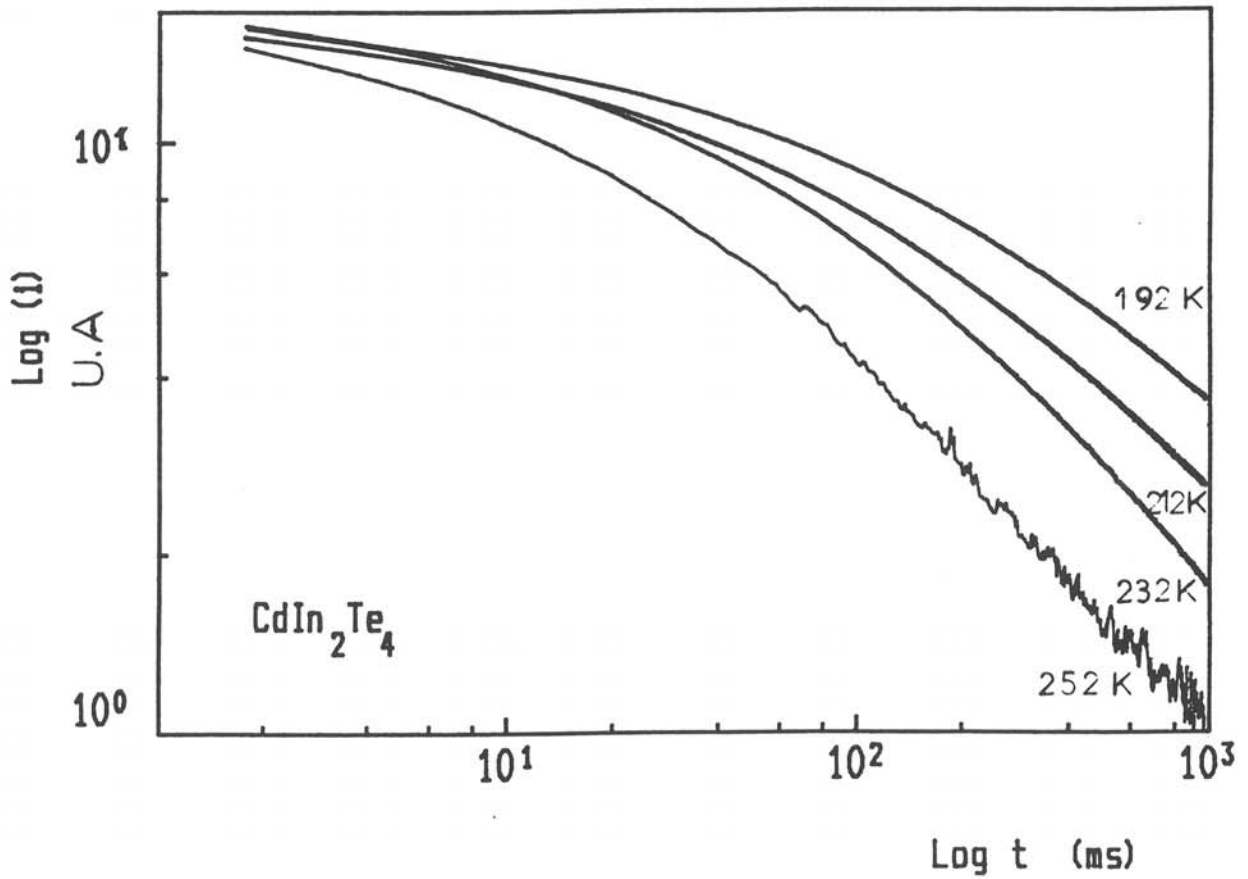
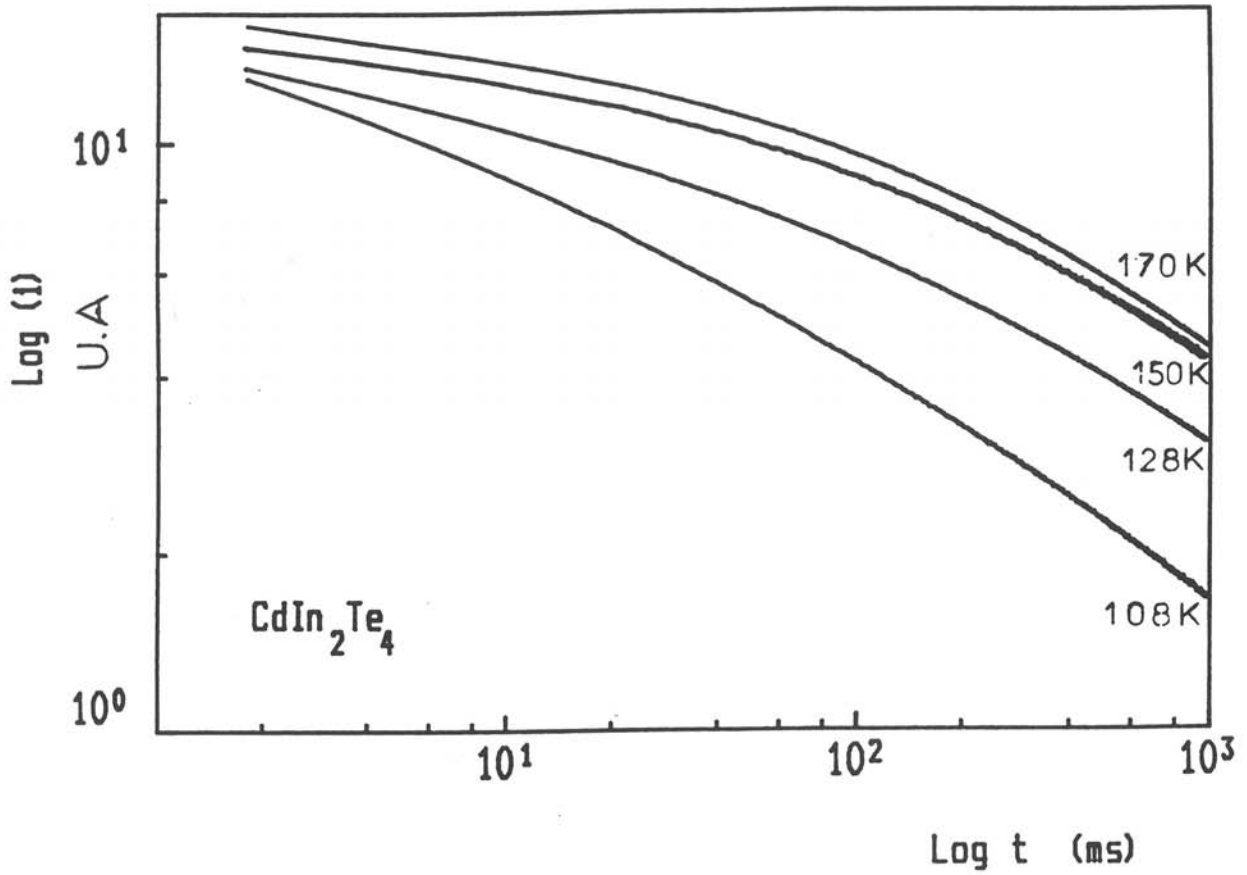


fig. 79 : Déclin du photocourant en fonction du temps
pour différentes températures (échantillon B3).

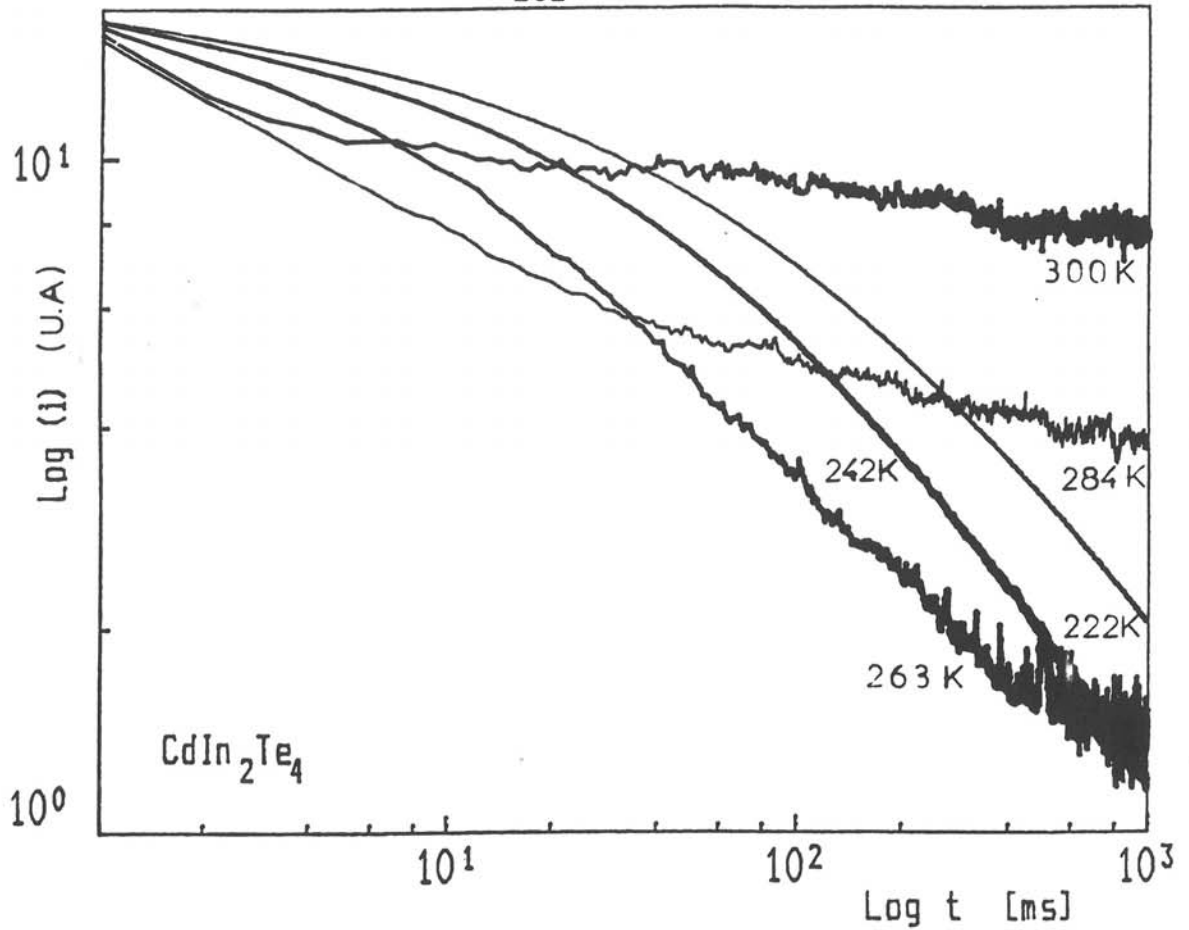


fig. 80 : Déclin du photocourant en fonction du temps pour différentes températures (échantillon B3).

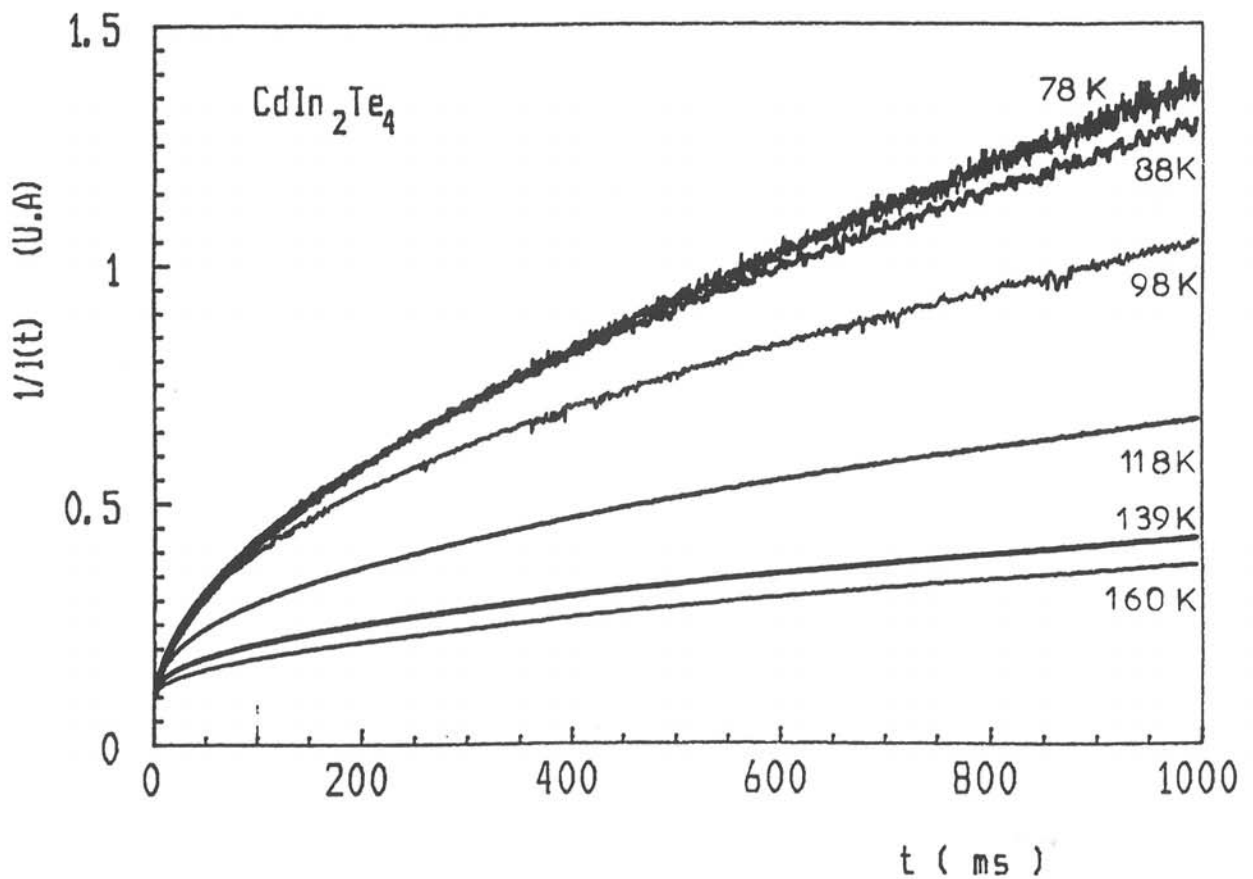


Fig. 81 : Inverse du courant de déclin en fonction du temps pour différentes températures (échantillon B3).

On suppose par ailleurs qu'à l'instant t , l'émission provient principalement d'états localisés autour d'un niveau de démarquation E_d dont la position énergétique est donnée par $E_d = E_c - kT \ln(\nu_0 t)$ (ν_0 : constante valant 10^{12}s^{-1}) (66).

Dans notre cas, la durée d'illumination est suffisante pour permettre aux électrons d'atteindre une distribution quasi-stationnaire qui peut être caractérisée par un facteur d'occupation moyen $f(E)$ présentant l'allure indiquée sur la figure 82b; le taux d'occupation est uniforme pour $E < E_1$ et décroît sur un intervalle de quelques kT entre E_1 et E_t . La figure 82c représente le profil de la densité des états occupés pour une densité d'états localisés $N(E)$ hypothétique.

A partir du diagramme (fig.82a), on peut prévoir l'allure du déclin schématisé sur la figure 82d. Immédiatement après la coupure de la lumière au temps $t=t_1$, le niveau de démarquation E_d se trouve entre E_c et E_t où le facteur d'occupation est nul. Une partie du surplus d'électrons libres va se recombiner, d'où un déclin initial rapide. En pratique, ce domaine n'est pas visible expérimentalement du fait de sa très courte durée. Au temps $t=t_2$, E_d se trouve entre E_t et E_1 . Les états d'énergie au voisinage de E_d , partiellement occupés peuvent émettre des électrons mais ceux-ci sont repiégés par des états plus profonds. Donc les états les moins profonds se vident au profit des états les plus profonds, d'où un état de quasi-équilibre thermique qui se traduit par une décroissance lente du courant car le taux de recombinaison est très faible. Le déclin doit alors être de la forme $i(t) \propto t^{-1+\alpha}$.

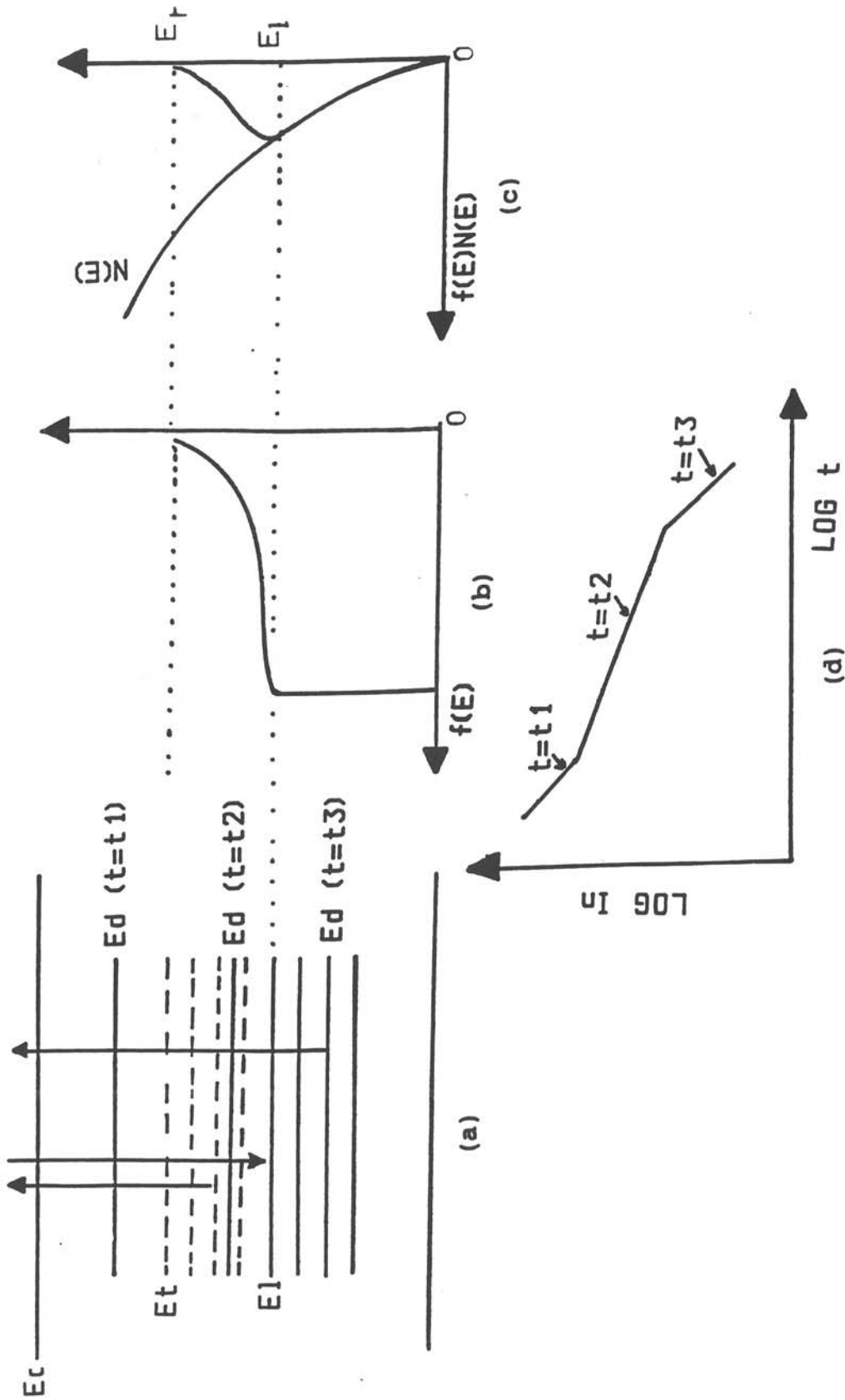


Fig. 82 : Description de l'allure du déclin de photocourant à partir du modèle du piègeage multiple.

Simultanément la courbe $f(E)$ se décale progressivement vers des énergies décroissantes, le taux d'occupation des états les plus profonds augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule pour tendre vers 1. La probabilité de repiégeage diminue alors progressivement et finalement, seule la recombinaison est possible, ce qui explique l'accélération du déclin ($t=t_3$); Nous avons vu que dans ces conditions le déclin devait tendre vers une loi du type $i(t) \propto (1+Bt)^{-1}$, ce qui est effectivement observé expérimentalement. Ce modèle permet d'interpréter d'une manière simple l'allure du déclin.

VI-4-4) Détermination du profil de la densité d'états dans l'hypothèse du piégeage multiple.

Dans l'hypothèse du piégeage multiple, il est possible d'évaluer la densité d'états (61) à partir de la relation suivante :

$$f(E)N(E) = \frac{\Delta i_N(t_1, T) g_0 \beta t_1^\beta}{kT}$$

- $F(E)$: facteur d'occupation de l'état d'énergie E
- $N(E)$: densité d'état du niveau d'énergie E
- $\Delta i_N(t_1, T)$: $\frac{\sigma(t_1, T)}{\sigma_0}$
- $\sigma(t_1, T)$: valeur du photocourant à l'instant t_1 du déclin enregistré à la température T
- σ_0 : Photoconductivité stationnaire
- g_0 : taux de génération optique des porteurs
- β : valeur de la pente à l'instant t_1 , du tracé $\log(\sigma(t))=f(\log(t))$ à la température T .

Le calcul de $f(E)N(E)$ peut donc être effectué de deux façons : soit en fixant la température et en faisant varier t_1 soit en fixant t_1 et en faisant varier la température.

Les premiers résultats, calculés en fixant t_1 , ($t_1 = 10\text{ms}$) (fig. 83) font apparaître une décroissance exponentielle de la distribution d'états à partir de la bande de conduction jusqu'à environ $E_c - 0,35\text{eV}$. Une telle distribution a déjà été observée par Manca et al dans ZnIn_2Te_4 (22) et par Anedda et al dans CdIn_2S_4 (65). Dans ce dernier cas, l'origine de cette distribution a été attribuée aux inversions cadmium-indium dans le sous-réseau cationique de la structure.

En dessous de $E_c - 0,35\text{eV}$, notre étude indique que la distribution d'états à la forme d'une gaussienne large ayant son maximum proche du milieu du gap. De nouvelles expériences sont en cours pour confirmer ce résultat.

VI-5) Synthèse des résultats

L'étude des propriétés optiques de nos matériaux a conduit aux résultats suivants :

- Les cristaux de CdIn_2Te_4 obtenus par "Bridgman modifié" présentent un plateau de transmission de l'ordre de 60% entre $1,1\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$. Compte tenu de l'indice de réfraction élevé, cette valeur indique que l'absorption est limitée à quelques pourcents.

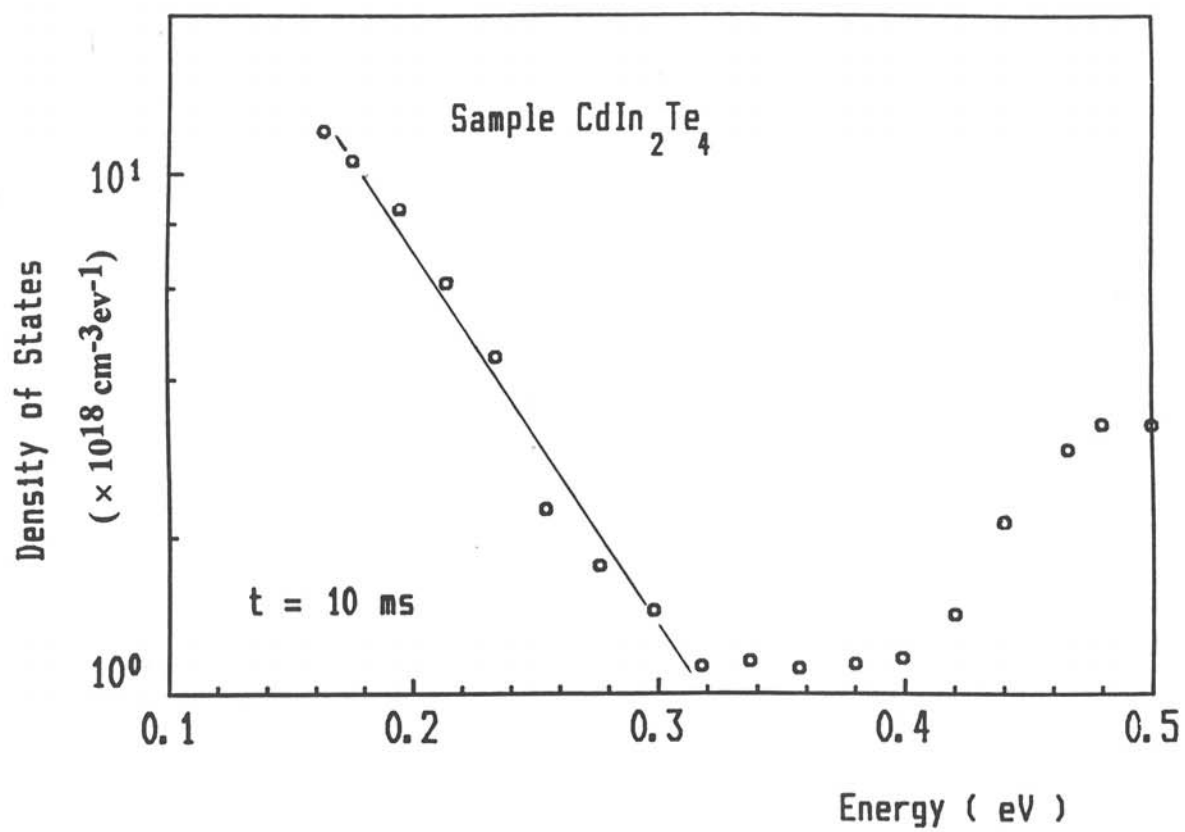


Fig.83 : Profil de la densité d'états : t_1 fixe (10ms) et T variable

- Les spectres de transmission de ZnIn_2Te_4 et de MnIn_2Te_4 présentent aussi un plateau de transmission de l'ordre de 60%, sans aucun pic d'absorption .

- A partir de ces spectres, les largeurs de bande interdite ainsi que la nature des transitions ont pu être déterminées :

- * CdIn_2Te_4 1,14eV transition indirecte
- * ZnIn_2Te_4 1,25eV transition indirecte
- * MnIn_2Te_4 1,37eV transition directe

- L'étude des transitoires de photocourant dans CdIn_2Te_4 indique la présence d'une distribution continue d'états sous la bande de conduction. Les premiers résultats concernant le profil de cette distribution indiquent une décroissance exponentielle de cette dernière sous la bande de conduction et la présence d'une gaussienne large située au milieu de la bande interdite.

CONCLUSION GENERALE

Le semiconduteur ternaire CdIn_2Te_4 , de la famille des AB_2C_4 , connaît un intérêt croissant de part sa potentialité en tant que matériau électrooptique, ceci grâce à une valeur annoncée du coefficient r_{41} exceptionnellement élevée (50pm/V). L'obtention de monocristaux de ce composé, de qualité et de taille suffisante afin de pouvoir confirmer cette valeur, a donc été notre principal objectif.

La méthode de croissance par THM, initialement retenue dans notre équipe, n'a pas permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité, nécessaire pour la détermination du coefficient r_{41} , et pour la modulation à $10,6\mu\text{m}$. Aussi, notre premier souci a été d'améliorer la qualité cristalline des cristaux de CdIn_2Te_4 . Dans ce but, nous avons développé une nouvelle méthode de croissance, dérivée de la méthode Bridgman et applicable aux composés à fusion congruente. Cette dernière a permis d'obtenir des monocristaux stoechiométriques et homogènes de CdIn_2Te_4 de plusieurs cm^3 .

La microscopie électronique par transmission a montré que ces cristaux ne présentaient pas de macles. Seulement quelques fautes d'empilement ont pu être mises en évidence.

L'étude structurale réalisée sur un cristallite de CdIn_2Te_4 issu d'une croissance "Bridgman modifié" a permis de conclure que ce composé appartient au groupe d'espace $I\bar{4}2m$, avec une répartition statistique du cadmium et de l'indium dans le sous-réseau cationique.

Nous avons étendu notre travail à d'autres composés de la même famille, comme ZnIn_2Te_4 , MnIn_2Te_4 et aux solutions solides $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$, afin d'étudier l'influence du cation A sur les propriétés physiques de ces matériaux.

Les mesures de réflectivité infrarouge et de spectroscopie Raman ont confirmé que ces composés appartiennent au groupe d'espace $I\bar{4}2m$. De plus, cette étude a permis le calcul des constantes diélectriques ϵ_r de nos trois matériaux. La sensibilité de ces derniers vis à vis de la puissance laser ($P > 100\text{mW}$) a également été mise en évidence.

Les caractéristiques électriques de ces semiconducteurs ont été déterminées à partir de mesures de conductivité et d'effet Hall. Une étude, sous champ électrique élevé, a révélé un comportement s'écartant de la loi d'Ohm. L'origine de ce dernier a pu être attribuée à un phénomène d'échauffement interne du matériau sous l'effet de la puissance électrique.

Des mesures de transmission optique ont montré que les cristaux obtenus par "Bridgman modifié" présentent une transmission proche de la valeur maximale accessible. L'absorption est réduite à quelques pourcents. L'étude des transitoires de photocourant dans CdIn_2Te_4 a mis en évidence la présence d'une distribution continue d'états sous la bande de conduction.

Les propriétés optiques de ces cristaux de CdIn_2Te_4 ont permis de réaliser un modulateur électrooptique afin de déterminer le coefficient r_{41} . Les premières mesures effectuées sur ce montage confirment, même si certains problèmes technologiques restent à résoudre, la potentialité de ce matériau.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.L. Gentile
Progress in Crystal Growth and Characterization **10** (1985) 241-255
- (2) F. Lestournelle
Thèse de docteur en Sciences des matériaux
Université de Bordeaux I (1990) n°541
- (3) H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.N. Störger & G. Störger
Z. Anorg. All. Gem. Chem. **279** (1955) 241-270
- (4) L. Thomassen, D.R. Mason, G.D. Rose, J.C. Sarace &
G.A. Schmitt
J. Electrochem. Soc. **110** (11) (1963) 1127-1136
- (5) D.F. O'Kane & D.R. Mason
Trans. Metall. Soc. AIME **233** (1965) 1189-1191.
- (6) N.A. Goryunova
The chemistry of diamond-like Semiconductors
J.C. Anderson (1965)
- (7) A. Miller, A. MacKinnon & D. Weaire
Solid State Physics **36** (1981) 119-175
- (8) H. Schwer
Thèse de docteur
Université Albert Ludwigs de Freiburg i. Br. (1990)
- (9) V. Riede, H. Neumann, V. Krämer & M. Kittel
Solid State Comm. **78** (3) (1991) 211-213
- (10) P.M. Nikolic, D. Todorovic & S.S. Vujatovic
Fizica **12** (1980) 192-199
- (11) S.A. Lopez-Riviera, L. Martinez, J.M. Briceno-valero, R. Echeverria et
G. Gonzalez de Armengol
Progress in Crystal Growth and Characterization **10** (1985) 297-305
- (12) O.P. Derid, S.I. Radautsan, V.M. Mirgorodskii & M.M. Markus
Bull. of the A.C. of SC physical series **28** (1964) 954-957
- (13) J.C. Woolley & B. Ray
J. Phys. Chem. Solids **15** (1960) 27-32
- (14) R. S. Becker, Guo-Ding Zhou & J. Elton
J. Phys. Chem. **90** (1986) 5866-5870
- (15) F. Meloni, F. Aymerich, G. Mula & A. Baldereschi
Bericht der Frühjahrstagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft
49 (1976) 687-691

- (16) L.S. Koval, S.I. Radautsan & V.V. Sobolev
Inorganic materials **8** (1972) 1776-1777
- (17) D.R. Mason & D.F. O'kane
Proceeding of the fifth international conference of the physics of SC. Prague 1960
(academic, New-York 1961) 1026-1031
- (18) G. Busch, E. Mooser & W. B. Pearson
Helv. Phys. Acta **29** (1956) 192-193
- (19) D.F. O'kane & D.R. Mason
J. Electrochem. Soc. **110** (11) (1963) 1132-1136
- (20) L.I. Berger & V.D. Prochukhan
Ternary Diamond-like Semiconductors
Consultants Bureau New-york-London (1969)
- (21) V.I. Chizhikov, V.L. Panyutin, B.E. Ponedelnikov & A.E. Rozenson
phys. stat. sol. (b) **107** (1981) 347-350
- (22) P. Manca, F. Raga & A. Spiga
Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. **19B** (1) (1974) 15-28.
- (23) N.S. Boltivets, V.P. Drobyazko & V.K. Mityurev
Sov. Phys. Semicond. **2** (7) (1969) 867-868
- (24) S.S. Ou, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd & A.L. Gentile
J. Appl. Phys. **57** (2) (1985) 355-358.
- (25) S. Kianian, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd & A.L. Gentile
J. Appl. Phys. **62** (4) (1987) 1500-1502
- (26) N.R. Kyle & R.R. Stephens
Hughes Res. Lab. Report n°RADC-TR-86-243 (1983)
- (27) N.V. Potykevitch, A.V. Lioubtchenko & O.N. Beliaev
Inorganic Materials (1970) 1807-1810
- (28) G. Couturier, A. El Farji, F. Lestournelle & J.C. Launay
J. Appl. Phys. **70** (8) (1991) 4472-4475
- (29) Y. Marqueton, J.C. Launay, F. Lestournelle, M. Couzi & R. Cavagnat
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **t.29** (1992) 1-12
- (30) H. Neumann, W. Kissinger, F. Levy & V. Riede
Cryst. Res. Technol. **25** (1990) 841-845
- (31) A.R.B. de Castro & R.S. Turtelli
Solid State Comm. **47** (6) (1983) 475-478

- (32) K.J. Range & H.J. Hübner
Z. Naturforsch. **30b** (1975) 145-148
- (33) L. Garbato, A. Geddo Lehmann & F. Ledda
J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 3275-3279
- (34) R.N. Bekimbetov, A.A. Vaipolin, N.N. Konstantinova, L.V. Kradinova,
G.A. Medvedkin, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud & M.A. Tairov
Cryst. Res. Technol. **22** (12) (1987) K238-K240
- (35) S. Martsinkyavichyus, G. Ambrazyavichyus, R.N. Bekimbetov & G.A. Medvedkin
Sov. Phys. Semicond. **22** (11) (1988) 1216-1218
- (36) G.K. Averkieva, R.N. Bekimbetov, N.N. Konstantinova, L.V. Kradinova,
V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud & M.A. Tairov
Inorganic Materials **24** (1988) 490-493
- (37) R.N. Bekimbetov, Yu.V. Rud, M.A. Tairov, Yu.K. Undalov, T.N. Ushakova
& M.E. Bolko
Sov. Phys. Semicond. **22** (6) (1988) 694-695
- (38) R.N. Bekimbetov, G.A. Medvedkin, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud & M.A. Tairov
Sov. Tech. Phys. Lett. **13** (9) (1987) 434-435
- (39) G. Döll, A. Anghel, J.R. Baumann, E. Bucher, A.P. Ramirez & K.J. Range
phys. stat. sol. (a) **126** (1991) 237-244
- (40) D.R. Mason & J.S. Cook
J. Appl. Phys. **32** (3) (1961) 475-477
- (41) J.C. Launay & F. Lestournelle
J. Cryst. Growth **121** (1992) 202-208
- (42) G.M. Sheldrick
SHELX76. Program for crystal structure determination (1976)
Univ. of Cambridge, England
- (43) R.D. Shannon
Acta Cryst. **A32** (1976) 751-767
- (44) J. Boucherie
Thèse de docteur en mécanique
Université de Bordeaux I (1991) N°672
- (45) H. Bückle
Revue de l'Industrie Minérale **2** (3) (1970) 88-2151
- (46) A.S. Chaves & S.P.S. Porto
Solid State Comm. **13** (1973) 865-868

- (47) A. Miller, D.J. Lockwood, A. MacKinnon & D. Weaire
J. Phys. C: Solid State Phys. **9** (1976) 2997-3011
- (48) D.J. Lockwood & H. Montgomery
J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975) 3241-3250
- (49) A. Yariv
Introduction to Optical Electronics
Holt, Rinehart and Winston INC.
- (50) L.J. Van der Pauw
Philips Research Rep. **13** (1) (1958)
- (51) H.C. Montgomery
J. Appl. Phys. **42** (7) (1971) 2971-2975
- (52) M.A. Lampert & P. Mark
Current Injection in Solids, Academic press, New-York, (1971)
- (53) K.C. Kao & W. Hwang
Electrical Transport in Solids, Pergamon Press, (1981)
- (54) J.J. O'Dwyer
The Theory of Electrical Conduction and Thermal Breakdown in Solid Dielectrics,
Clarendon Press, (1973)
- (55) G. Couturier, B. Jean, J.F. Lambert & J.C. Launay
J. Appl. Phys. (sous presse)
- (56) V. Riede, H. Neumann, V. Krämer, M. Kittel & H. Sobotta
Cryst. Res. Technol. **26** (5) (1991) 639-643
- (57) G.C. Bhar & R.C. Smith
phys. stat. sol.(a) **13** (1972) 157-168
- (58) T.S. Moss, G.J. Burrell & B. Ellis
Semiconductors Opto-Electronics, London Butterworths
- (59) R. Triboulet
J. Crystal Growth **86** (1988) 79-86
- (60) V. Krämer, B. Frick & D. Siebert
Zeitschrift für Kristallographie **165** (1983) 151-157
- (61) S. El Hamd
Thèse de docteur en Sciences Physiques
Université L. Pasteur de Strasbourg (1990)

- (62) J.K. Rhee
J. Appl. Phys. **53** (1982) 4247
- (63) O. Yoshie & M. Kanihara
Japan. J. Appl. Phys. **22** (1983) 621
- (64) N. Benjelloun
Thèse de docteur en Sciences Physiques
Université L. Pasteur de Strasbourg (1988)
- (65) A. Anedda, L. Garbato, F. Raga & A. Serpi
Phys. Stat. sol.(a) **50** (1978) 643
- (66) J. Orenstein & M.A. Kastner
Solid State Communications **40** (1981) 85-89
- (67) J.C. Balland, J.P. Zielinger & M. Tapiero
J. Phys. D : Appl. Phys. **19** (1986) 71

ANNEXES

ANNEXE I

Traitement des transitoires obtenus par PICTS

a) traitement quadruple porte

Le principe de ce traitement consiste à choisir 4 temps fixes de lecture (t_0 , t_1 , t_2 et t_3) (fig. 84) du signal :

$$i(t, T) = q A E \mu_n \tau_n \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i^{(0)}}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

et à calculer alors le rapport :

$$S(T) = \frac{i(t_1, T) - i(t_2, T)}{i(t_0, T) - i(t_3, T)}$$

Le choix des temps de lecture a été étudié théoriquement par Balland et al (67), afin que ce tracé soit optimisé. En pratique on choisit: $t_1=2t_0$, $t_2=3t_0$ et $t_3>10t_0$.

Dans le cas d'un matériau présentant plusieurs niveaux pièges, la variation de $S(T)$ en fonction de la température présente plusieurs maxima (fig. 85), chacun étant associé à un niveau piège. Par contre une simulation montre que dans le cas d'une distribution continue d'états, le signal PICTS quadruple porte est un palier ayant une amplitude de 0,17-0,18 (fig.86).

A chaque température T_m où se produit un maximum, le temps de relaxation du niveau piège correspondant satisfait (61):

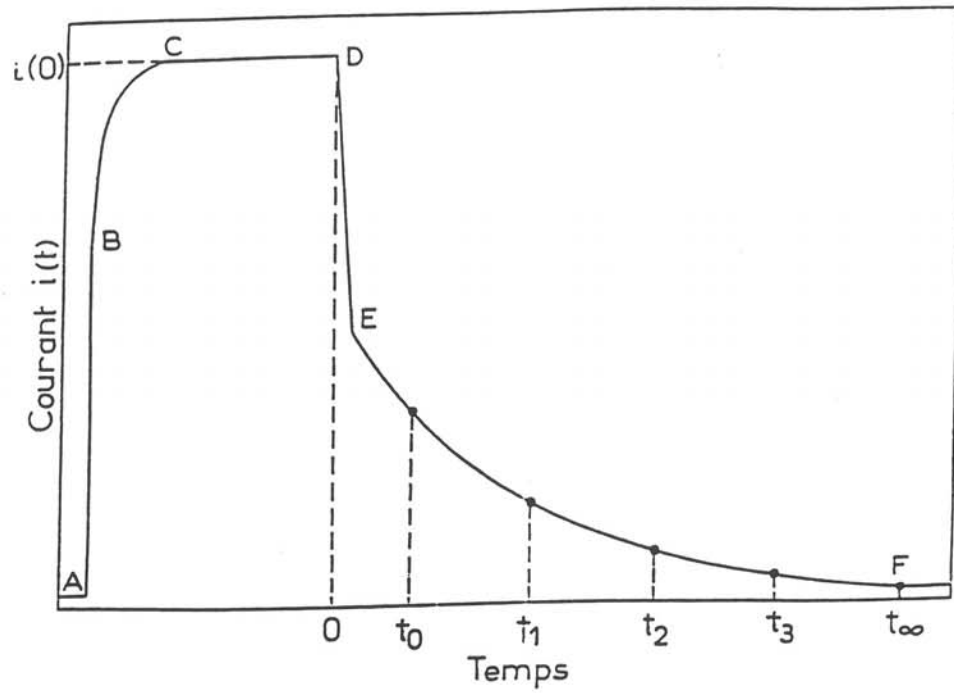


Fig. 84 : Réponse d'un photoconducteur à une impulsion lumineuse, t_0 , t_1 , t_2 et t_3 sont les temps de lecture choisis en proportions fixes.

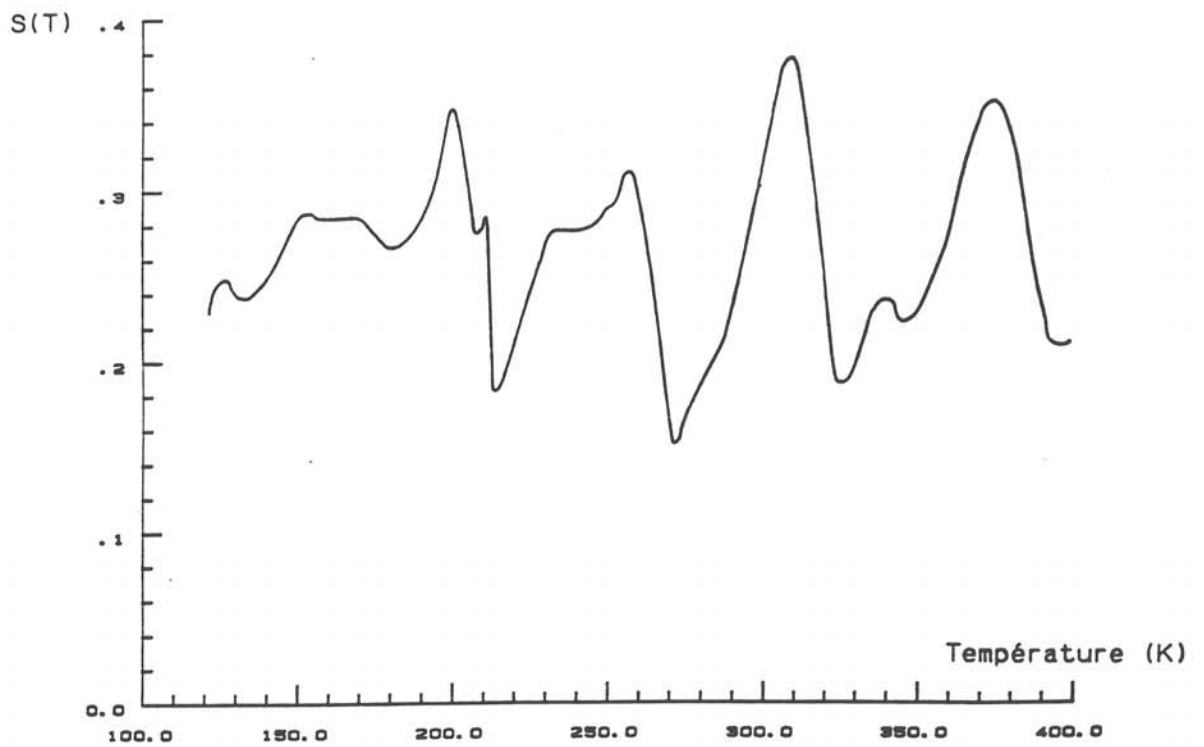


Fig. 85 : Variation de $S(T)$ en fonction de la température pour un cristal de BGO présentant 10 niveaux pièges discrets.

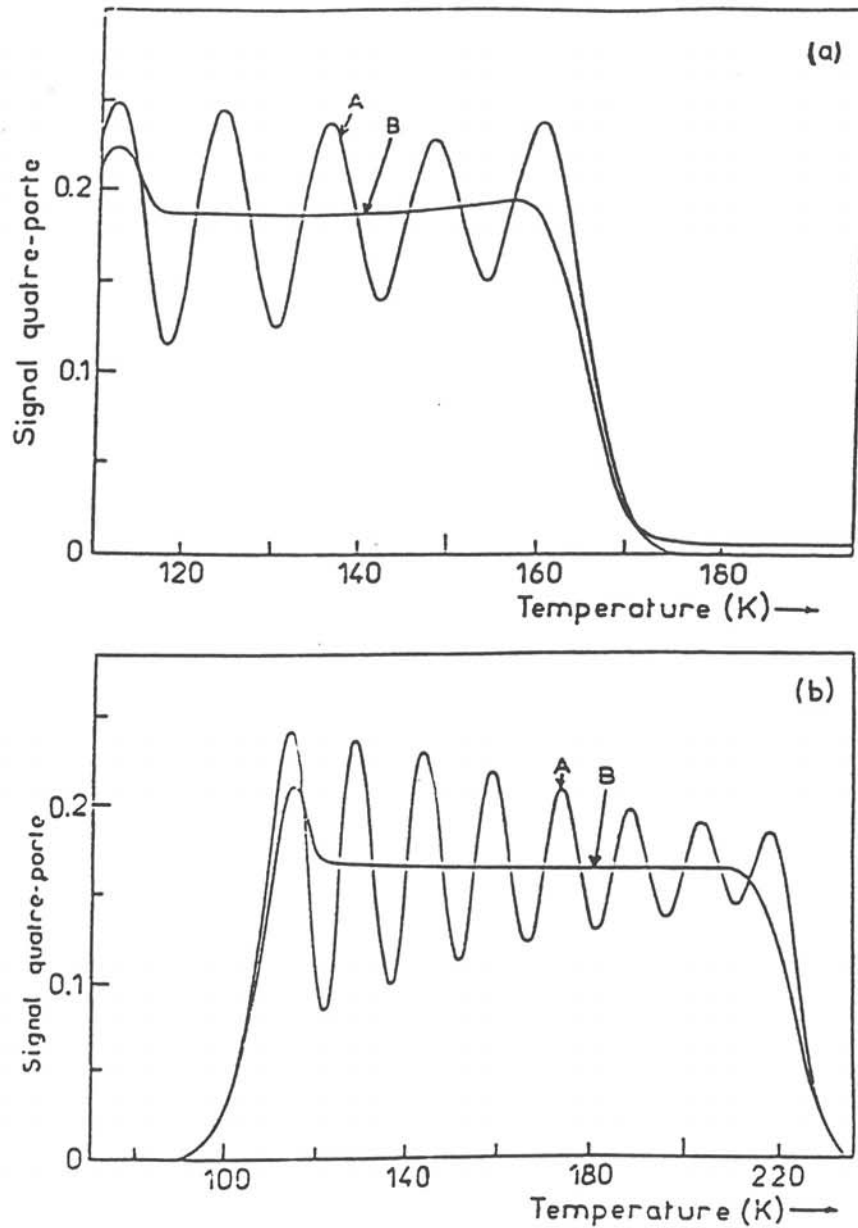


Fig. 86 : Spectres PICTS quadruple porte simulés en présence d'un nombre N de niveaux pièges équidistants dans l'intervalle d'énergie 0,20-0,30eV et ayant la même section efficace de capture. Les temps de lecture sont : $t_0=1\text{ms}$, $t_1=2t_0$, $t_2=3t_0$, $t_3=2\text{s}$.
 (a) N niveaux de même concentration : (A) $N=5$, (B) $N > 10$
 (b) N niveaux dont la concentration décroît exponentiellement
 (A) $N=8$, (B) $N > 20$

$$\tau_m = \tau_t(T_m) = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}\right)} = 1,44 t_0$$

Le choix du temps de référence t_0 a pour effet de déplacer le maximum du pic en température. Pour chacun des pics une droite d'Arrhenius peut ainsi être tracé : $\ln(\tau_m T_m^2) = f(1/T_m)$.

sachant que :
$$\frac{1}{\tau_m} = S_t V N_C \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k T_m}\right)$$

- S_t : section efficace de capture thermique
 V : vitesse thermique des électrons libres ($V=V_0 T^{1/2}$)
 N_C : densité effective d'états dans la bande de conduction
 ($N_C=N_0 T^{3/2}$)
 E_t : énergie d'ionisation du niveau piège

On en déduit :
$$\ln(\tau_m T_m^2) = -\ln(S_t V_0 N_0) + \frac{E_c - E_t}{k T_m}$$

La pente nous donne donc l'énergie d'ionisation E_t . La valeur de l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la section efficace de capture. Par contre, le signal quadruple porte ne nous permet pas d'accéder à la densité de chaque piège. Pour déterminer cette densité on a recours au traitement double porte ou double porte normalisé.

b) Traitement double porte et double porte normalisé

Le traitement double porte consiste à étudier la différence : $\Delta i_{12}(T) = i(t_1) - i(t_2)$. En pratique cette méthode s'avère inutilisable si le produit $\mu_n \tau_n$ dépend de la température. On utilise alors, le traitement double porte normalisé qui consiste à diviser le signal double porte par le photocourant, c'est à dire:

$$\Delta i_n(T) = \frac{i(t_1) - i(t_2)}{i(0) - i(t_\infty)} = \frac{\Delta i_{12}(T)}{i(0, T)}$$

Ce traitement permet de simplifier par $\mu_n \tau_n$. Il évite en outre d'avoir à tenir compte de la tension de polarisation, du gain et de la section excitée effective. L'amplitude du signal à chaque maximum est alors proportionnelle à la concentration N_t du piège correspondant.

ANNEXE II

Expression des facteurs de reliabilité utilisés dans notre étude cristallographique

$$R_{\text{INT}} = \frac{\sum_i \sum_j |F_{0j} - \langle F_{0j} \rangle|}{\sum F_0}$$

$$R = \frac{\sum (F_0 - |F_c|)}{\sum F_0}$$

$$R_W = \left(\frac{\sum (\omega (F_0 - |F_c|)^2)}{\sum \omega (F_0)^2} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{1}{\sigma^2}$$

F_c : Facteur de structure calculé

F_0 : Facteur de structure observé

Liste des figures et tableaux

- Fig. 1 : Diagramme de phase du pseudo-binaire CdTe-In₂Te₃
- Fig. 2 : Diagramme de phase du pseudo-binaire ZnTe-In₂Te₃
- Fig. 3 : Filiation de la structure "defect chalcopyrite"
- Fig. 4 : Structure de MnIn₂Te₄ (I $\bar{4}$ 2m)
- Fig. 5 : Inverse de la susceptibilité de MnIn₂Te₄ en fonction de la température
- Fig. 6 : Principe de la méthode THM
- Fig. 7 : Ensemble complet du four tirage
- Fig. 8 : Ensemble chauffant trois zones
- Fig. 9 : Profil thermique du four tirage en configuration THM
consigne : 685-830-685 °C
- Fig. 10 : Principe de la méthode "Bridgman modifié"
- Fig. 11 : Profil thermique du four tirage en configuration "Bridgman modifié"
Temp. de consigne : 800-760-700 °C
- Fig. 12 : Profil thermique du four Bridgman
Temp. de consigne : 800 °C
- Fig. 13a : Cristal de CdIn₂Te₄ - croissance B17 "Bridgman modifié"
- Fig. 13b : Coupe longitudinale de la croissance B17 - grains et interface
- Fig. 13c : Coupe longitudinale du cristal de CdIn₂Te₄ B3 "Bridgman modifié"
- Fig. 14 : Evolution du paramètre a en fonction de x pour Cd_{1-x}Zn_xIn₂Te₄
- Fig. 15 : Evolution du paramètre c en fonction de x pour Cd_{1-x}Zn_xIn₂Te₄
- Fig. 16 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal C11 (THM)
- Fig. 17 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B1- CdIn₂Te₄

- Fig. 18 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B6- CdIn_2Te_4
- Fig. 19 : Variation des pourcentages atomiques de Zn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B7- ZnIn_2Te_4
- Fig. 20 : Variation des pourcentages atomiques de Mn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B8- MnIn_2Te_4
- Fig. 21 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, Zn, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B29- $\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{In}_2\text{Te}_4$
- Fig. 22 : Variation des pourcentages atomiques de Cd, In, Te suivant l'axe de croissance du cristal B23
- Fig. 23 : Evolution de la microdureté de CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 en fonction de la charge appliquée ($t_{\text{charge}} = 10\text{ms}$)
- Fig. 24 : Evolution de la microdureté de CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4 en fonction du temps de chargement ($P = 25\text{g}$)
- Fig. 25 : Images en réflexion (a) et en transmission (b, c) infrarouge du cristal CdIn_2Te_4 C11 THM (grossissement : $\times 100$)
- Fig. 26 : Image en transmission infrarouge du cristal CdIn_2Te_4 B3 "Bridgman modifié" (grossissement : $\times 50$)
- Fig. 27a : Projection sur le plan (110) des deux réseaux qui se rencontrent au niveau de la face (112).
- Fig. 27b : Macle de trois individus de sorte que leur axe c soit perpendiculaire, l'axe de rotation est alors la direction [221].
- Fig. 28 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [110] et image haute résolution relative à cette orientation
- Fig. 29 : Agrandissement de l'image haute résolution précédente
- Fig. 30 : Clichés de diffraction électronique obtenus par sélection d'aire, pour des orientations correspondant à différents axes de zone (cristallites B3)
- Fig. 31 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, réalisé sur un cristallite de CdIn_2Te_4 obtenu par THM (C6)
- Fig. 32 : Image haute résolution correspondant au cliché précédent ($t=0$)

- Fig. 33 : Image haute résolution du même domaine après deux minutes d'exposition
- Fig. 34 : Image haute résolution du même domaine après cinq minutes d'exposition
- Fig. 35 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [010] et image haute résolution relative à cette orientation (cristallite issu de la croissance C6-THM)
- Fig. 36 : Agrandissement de l'image haute résolution précédente
- Fig. 37 : Clichés de Laue : (a) avec l'axe c du cristal perpendiculaire au film
(b) avec l'axe a du cristal perpendiculaire au film
- Fig. 38 : Spectres de réflectivité de CdIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.
- Fig. 39 : Spectres de réflectivité de ZnIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.
- Fig. 40 : Spectres de réflectivité de MnIn_2Te_4 avec la polarisation du faisceau incident suivant les axes cristallographiques a et c.
- Fig. 41 : Spectre de réflectivité infrarouge de ZnIn_2Te_4 à 300K d'après Neumann et al (36).
- Fig. 42 : Diffusion Raman d'un photon avec émission ou absorption d'un phonon
- Fig. 43 : Représentation schématique du mécanisme de diffusion élastique (a) et inélastique (b)
- Fig. 44 : Notation de Porto des directions de propagation et de polarisation de la lumière
- Fig. 45 : Représentation schématique du montage de micro-Raman
- Fig. 46 : Spectres Raman d'un monocristal orienté de CdIn_2Te_4 (B1)
- Fig. 47 : Spectres Raman de monocristaux de CdIn_2Te_4 (B3), ZnIn_2Te_4 (B15) et MnIn_2Te_4 (B2)
- Fig. 48 : Evolution du spectre Raman de CdIn_2Te_4 en fonction de la puissance du laser (P_{laser} (a) < P_{laser} (b) < P_{laser} (c))
- Fig. 49 : Spectre Raman du tellure

- Fig. 50a : Configuration effet Hall (Van der Pauw)
- Fig. 50b : Configuration à deux électrodes
- Fig. 51 : Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour CdIn_2Te_4 (B3)
- Fig. 52 : Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour ZnIn_2Te_4 (B26)
- Fig. 53 : Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour MnIn_2Te_4 (B2)
- Fig. 54 : Mobilités des électrons dans les composés AlIn_2Te_4 en fonction de la température
- Fig. 55 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour CdIn_2Te_4 (B3)
- Fig. 56 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour ZnIn_2Te_4 (B26)
- Fig. 57 : Evolution du nombre de porteurs en fonction de $1000/T$ pour MnIn_2Te_4 (B2)
- Fig. 58 : Rapport $R_{ab,cd}/R_{bc,da}$ en fonction de la température, pour deux monocristaux de CdIn_2Te_4 , ayant respectivement l'axe c parallèle (1) ou perpendiculaire (2) aux faces principales
- Fig. 59 : Caractéristique I-V typique d'un cristal de CdIn_2Te_4 , soumis à deux rampes successives de tension
- Fig. 60 : Diagramme schématique des solutions de l'équation (2)
(i) $E < E_m$; (ii) $E = E_m$; (iii) $E > E_m$, emballement thermique
- Fig. 61 : Evolution du courant en fonction de l'inverse de la température, avant et après avoir soumis l'échantillon à un champ électrique supérieur à E_m .
- Fig. 62 : Caractéristiques I-V pour des pulses de tension de durées différentes
- Fig. 63 : Transitoires de courant mesurés sur le plot B, pour trois durées différentes, du pulse de tension appliqué sur le plot A
- Fig. 64 : Spectre de transmission de CdIn_2Te_4 (B3)
- Fig. 65 : Spectres de transmission de ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4
- Fig. 66 : Evolution de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour CdIn_2Te_4

- Fig. 67 : Evolution de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour ZnIn_2Te_4
- Fig. 68 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour MnIn_2Te_4
- Fig. 69 : Evolution de E_g en fonction de x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$
- Fig. 70 : Spectre de photoconductivité de CdIn_2Te_4 - B3 à 300K et à 80K
- Fig. 71 : Spectre de photoconductivité de CdIn_2Te_4 - B1 à 300K.
- Fig. 72 : Logarithme de la photoconductivité en fonction de l'énergie pour CdIn_2Te_4 - B1.
- Fig. 73 : Evolution de la photoconductivité en fonction de la température pour CdIn_2Te_4 - B3.
- Fig. 74 : Réponse d'un photoconducteur à des impulsions lumineuses carrées
- Fig. 75 : Schéma synoptique du montage expérimental de mesure de transitoires de courant photo-induit
- Fig. 76 : Transitoire de photocourant enregistré à 160K -échantillon B3
- Fig. 77 : Spectres quadruple porte pour différents temps de référence t_1 échantillon CdIn_2Te_4 - B3.
- Fig. 78 : Spectres double porte normalisé pour différents temps de référence t_1 ($t_2/t_1 = 10$); échantillon CdIn_2Te_4 - B3.
- fig. 79 : Déclin du photocourant en fonction du temps pour différentes températures (échantillon B3).
- fig. 80 : Déclin du photocourant en fonction du temps pour différentes températures (échantillon B3).
- Fig. 81 : Inverse du courant de déclin en fonction du temps pour différentes températures (échantillon B3).
- Fig. 82 : Description de l'allure du déclin de photocourant à partir du modèle du piègeage multiple.
- Fig. 83 : Profil de la densité d'états : t_1 fixe (10ms) et T variable
- Fig. 84 : Réponse d'un photoconducteur à une impulsion lumineuse t_0, t_1, t_2, t_3 sont les temps de lecture choisis en proportions fixes

Fig. 85 : Variation de $S(T)$ en fonction de la température pour un cristal de BGO présentant 10 niveaux pièges discrets

Fig. 86 : Spectres PICTS quadruple porte simulés en présence d'un nombre N de niveaux pièges équidistants dans l'intervalle d'énergie 0,20-0,30eV et ayant la même section efficace de capture. Les temps de lecture sont : $t_0=1\text{ms}$, $t_1=2t_0$, $t_2=3t_0$, $t_3=2s$
 (a) N niveaux de même concentration : (A) $N=5$, (B) $n>10$
 (b) N niveaux dont la concentration décroît exponentiellement
 (A) $N=8$, (B) $N>20$

Tab. 1 : Propriétés structurales de CdIn_2Te_4 et ZnIn_2Te_4 (Bibliographie)

Tab. 2 : Propriétés physiques de CdIn_2Te_4 et ZnIn_2Te_4 (Bibliographie)

Tab. 3 : Comparaison des propriétés optiques de CdIn_2Te_4 (1), CdTe et GaAs

Tab. 4 : Propriétés physiques de MnIn_2Te_4 (Bibliographie)

Tab. 5 : Paramètres de maille des croissances "Bridgman modifié"

Tab. 6 : Masses volumiques et compositions moyennes de cristaux obtenus par THM et "Bridgman modifié"

Tab. 7 : Angles et distances dans la structure CdIn_2Te_4

Tab. 8 : Modes de vibration // c (modes B_2) à 293K

Tab. 9 : Modes de vibration // a (modes E) à 293K

Tab. 10 : Fréquences des modes de vibration dans CdIn_2Te_4 , déterminés à partir des mesures de réflectivité infrarouge et de diffusion Raman, d'après Riede et Neumann (9)

Tab. 11 : Fréquences des modes de vibration actifs en Raman (cm^{-1}), pour CdIn_2Te_4 , ZnIn_2Te_4 et MnIn_2Te_4

Tab. 12 : Récapitulatif des modes de vibration mis en évidence en réflectivité infrarouge (ν_{TO} ; ν_{LO}) et en spectroscopie Raman (ν_{R})

