REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE **UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE** FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:..... Série:

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE SPECIALITE: SCIENCES DES MATERIAUX **OPTION: SEMICONDUCTEURS**



Etude optique de la déformation dans quelques semiconducteurs II-VI

Par Mr: HAROUNI SOFIANE

/ / 2007 Soutenu le:

Devant le jury:

Président:	M.S. Ferah	Μ
Rapporteur:	K. Guergouri	Pr

Examinateurs:

Z. Takkouk

N. Boulares

C. Univ. Mentouri Constantine **Prof. Univ. Mentouri Constantine**

MC. Univ. Jijel

MC. Univ. Mentouri Constantine



يرفع الله الذين امنوا منكم واللذين أوتوا العلم دمرجات

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique-chimie des semiconducteurs à l'université de Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier, tout particulièrement, Monsieur **K, Guergouri** professeur à l'Université de Mentouri Constantine qui m'a proposé le sujet et dirigé mon travail. Je le remercie pour son aide précieuse et pour sa grande patience. Au long de ces deux années j'ai pu apprécier sa façon

de travailler son calme et profiter de ses connaissances et de ses conseils.

Je le remercie également pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues.

« Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance »

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **M.S. Ferah,** Maître de conférence à l'Université de Mentouri Constantine, de présider mon jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Z.Takkouk**, Maître de conférence à l'Université de Jijel, qui ma fait l'honneur d'avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **N.Boulaaras,** Maître de conférence à l'Université de Mentouri Constantine, qui ma fait l'honneur d'avoir accepté de juger mon travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire de physique- chimie des semiconducteurs pour l'aide qu'ils m'ont apportée, particulièrement: Saliha, Louiza.

J'exprime ma profonde gratitude à tous mes enseignants, dans tous les cycles.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **M.S. Aïda** professeur à l'Université de Mentouri Constantine pour sa précieuse aide dans ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement mon frère B. Abdlhafidh pour son soutien moral et matériel.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à tous mes amies: Redha, Elhoucine, Boukhmis, Hamza, Abdlghani, Chawki, Faycel, Ámar, Mounir, Dalil, Mehdi, pour leur soutien moral.

Et à toutes mes soeurs ; Amira, Iftikhar, Nedjla, Amel, pour leur soutien moral, également J'adresse mes plus vifs remerciements et particulièrement à mes très chers parents, mes chères sœurs et mes chers frères pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

<u>Sommaire</u>

Page
Introduction1
Chapitre I : Généralités sur CdTe et techniques d'élaborations
I.1 Généralités et études antérieures sur <i>CdTe</i>
I.1.1 Structure cristalline du <i>CdTe</i>
I.1.1.1 La structure Würtzite4
I.1.1.2 La structure sphalérite
I.1.2 La structure de bande5
I.1.3 Le cas du matériau ternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$
I.1.4 Diagramme de phase
I.1.4.1 Diagramme de phase composition-température
I.1.4.2 Le diagramme de phase pression-température8
I.1.5 Propriétés optiques et électriques9
I.1.6 Propriétés plastiques10
I.1.7 Les défauts du réseau cristallin13
I.1.7.1 Les défauts ponctuels13
I.1.7.1.a Les lacunes13
I.1.7.1.b Les interstitiels14
I.1.7.2 Les atomes d'impuretés15
I.1.7.3 Les défauts linéaires (dislocations)17
I.1.7.4 Les défauts plans18
I.1.7.4.a Les joints de grains18
I.1.7.4.b Les surfaces et les interfaces cristallines
I.1.8 Visualisation des défauts19
I.2 Méthodes d'élaboration des monocristaux massifs
I.3 La méthode de Bridgman25
I.3.1 Introduction
I.3.2 Croissance des cristaux CdTe par la méthode Bridgman horizontale26
I.3.3 Croissance des cristaux CdTe par la méthode Bridgman verticale27
I.3.3.1 Description de la technique
I.3.3.1.a Préparation de l'ampoule27
I.3.3.1.b Synthèse du composé

I.3.3.1.c Présentation des différents cristaux	29
I.4 Thermique et contraintes d'un cristal de <i>CdTe</i> au cours de la croissance par	
Bridgman	29
I.4.1 l'addition de zinc dans <i>CdTe</i>	30
I.4.1.1 Effet de taille	31
I.4.1.2 Effet de l'énergie de liaison	31

Chapitre II: Préparation et méthodes de caractérisation

II.1	Méth	ode de d	éformation	32
	II.1.1	Préparat	ion des échantillons	32
		II.1.1.1	Polissage mécanique	32
		II.1.1.2	Polissage mécanochimique	32
	II.1.2	Expérier	nce de déformation plastique	33
		II.1.2.1	Orientation et découpe des éprouvettes	33
		II.1.2.2	Déformation à vitesse constante	34
II.2	Méth	ode de c	aractérisation	36
	II.2.1	Diffracti	on des rayons X (DRX)	36
		II.2.1.1	Principe des mesures de diffraction des rayons X	38
			II.2.1.1.a Appareillage	38
		II.2.1.2	Détermination des distances interréticulaires et paramètres de maille	39
	II.2.2	Spectros	copie optique ultraviolet-visible (UV-visible)	40
		II.2.2.5	Domaine d'utilisation	44
		II.2.2.6	Principe de fonctionnement	43
	II.2.3	Thermol	uminescence	45
		II.2.3.1	Dispositif Expérimental	45
			II.2.3.1.1 Source d'irradiation (UV, X)	45
			II.2.3.1.1.a Irradiation par UV	45
			II.2.3.1.1.b Irradiation par rayons X	45
			II.2.3.1.2 Système de chauffage	46
			II.2.3.1.3 Système de détection	46
			II.2.3.1.4 Système informatisé	46
		II.2.3.2	Principales étapes de la thermoluminescence TL	48

Chapitre III: Résultats et discutions

III.1 Caractérisation structurale de la déformation plastique5	50
III.1.1 Détermination du system de glissement5	50
III.1.1.1 Identification du système de glissement	50
III.1.1.2 détermination du vecteur de Burgers5	52
III.1.1.3 Calcul de la densité de dislocation5	53
III.1.1.3.1 Etch-pits et polarité5	53
III.1.1.3.2 Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et densité de défauts5	54
III.1.1.4 Comparaison avec l'expérience5	56
III.1.2 Effet des impuretés (Zn, Mn)	56
III.1.2.1 Effet sur le parametre de maille5	56
III.1.2.2 Effet sur la densité de dislocations	51
III.2 Mesure par UV-Visible6	52
III.3 Mesure par Thermoluminescence	57
Conclusion générale7	70
Référence7	72



Introduction

Les semiconducteurs II-VI sont des matériaux composés d'éléments des colonnes II et VI de la classification périodique. Dans cette famille, le CdTe est parmi les plus recommandés, à cause de ses propriétés lui permettant la détection X et γ , et dans le domaine de l'infra-rouge, ainsi que son utilisation en imagerie médicale. CdTe est connu également pour être le substrat parfait pour l'épitaxie des couches CdHgTe, détecteur IR couvrant un large domaine de détection.

Les tellurures de cadmium sont utilisés pour mener des études physiques fondamentales grâce à deux particularités qui les rendent plus sensibles aux perturbations extérieures :

- l'énergie de liaison de l'exciton et sa force d'oscillateur sont grandes, ce qui permet des études optiques fines.
- (ii) on peut insérer des éléments dans la matrice sans induire de changement électrique, tel que Zn, Mn, Mg et Hg.

Notons tout fois que le *CdMnTe* est aussi utilisé pour fabriquer des isolateurs optiques, basés sur la rotation de Faraday à température ambiante, commercialisés par une entreprise japonaise.

Malgré les efforts effectués pour l'amélioration de la qualité cristalline de CdTe, celui ci présente toujours une densité de défauts, d'origine physique ou chimique, assez considérable. Ceci a incité les chercheurs à se tourner vers l'alliage CdZnTe qui offre une qualité cristalline meilleure.

L'examen des particularités du comportement électrique, liées à la présence d'un champ de microdéformations par dislocations s'avère incontournable dans le domaine de l'amélioration des propriétés des semiconducteurs.

Toutes les propriétés des cristaux dépendent d'une manière ou d'une autre du type et de la densité de dislocations, de leurs états électroniques ainsi que de leurs interactions avec d'autres types de défauts.

Dans certains cas, l'influence des dislocations de type différent peut même être contradictoire. On arrive à ne plus pouvoir préciser laquelle des actions de dislocations influe sur le spectre des états électroniques.

Pour résoudre ce problème, on s'est attaché ces dernières années, à utiliser des échantillons avec une répartition contrôlable de dislocations monotypes, à l'analyse de l'influence de la température de déformation avec recuit ultérieur, influant différemment sur l'état des défauts ponctuels et des dislocations, sur l'effet macroscopique, et enfin à l'étude des

1

variations locales des différentes propriétés physiques du cristal, sous l'action des dislocations individuelles.

Dans les semiconducteurs, sous l'influence des dislocations, la mobilité des porteurs de courant peut varier considérablement, ainsi que leur concentration, ce qui entraîne des variations des propriétés électriques et optiques de ces matériaux.

Ces variations se manifestent par l'apparition de niveaux énergétiques tout à fait nouveaux ou même des zones, ou par la variation de la largeur de la bande interdite, provoquée par un champ de déformation par dislocations.

La demande grandissante de composants de bonne qualité, dans le domaine de la détection et en optoélectronique, en général a incité les chercheurs donc à une recherche poussée dans l'amélioration de la qualité des cristaux utilisés dans ce domaine.

Pour répondre aux différents points évoqués nous avons entrepris ce travail, que nous avons divisé en trois grands chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des matériaux que nous allons étudier. Nous présentons ensuite les caractéristiques spécifiques de ces matériaux en insistant spécialement sur les propriétés physiques et particulièrement les propriétés optiques. Nous avons exposé également dans ce chapitre les différentes techniques d'élaborations utilisées dans la croissance des matériaux semi- conducteurs. En fin un intérêt particulier est donné à la méthode Bridgman verticale.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des différents moyens expérimentaux utilisés (DRX, UV-visible, Thermoluminescence) pour la réalisation de ce travail. Les phénomènes physiques ayant trait à l'utilisation des ces moyen ont été clairement exposé afin de mieux comprendre les résultats qui en découlent. Il a été également exposé les moyens de préparation (polissage chimique, déformation plastique).

Les résultats obtenus dans cette étude ont été regroupés dans le troisième chapitre, comme cela peut être également rencontré lors des différentes discussions.

Enfin, ce travail est terminé par une conclusion générale qui fait ressortir les principaux résultats de cette étude.

2

CHAPITRE I

Généralités sur CdTe et techniques d'élaborations

Ce chapitre présente les propriétés générales des matériaux que nous allons étudier. Dans un premier temps, nous faisons des rappels d'ordre général sur les semiconducteurs II-VI, qui sont les matériaux de base des structures étudiées. Dans un deuxième temps, nous présentons les caractéristiques spécifiques de ces matériaux. Nous insisterons spécialement sur les propriétés physiques et particulièrement les propriétés optiques. Enfin nous décrirons la méthode d'élaboration de *CdTe*.

I.1 Généralités et études antérieures sur CdTe:

Beaucoup d'hétéro-structures et de composants électroniques et optoélectroniques présents dans le marché sont fabriqués à base de semiconducteurs da la famille II-VI dont le tellurure de cadmium *CdTe*.

Dans ce qui suit nous présentons un certain nombre d'informations concernant ces matériaux sous forme massive. Pour plus de clarté, la plupart des paramètres et grandeurs physiques sont présentés sous forme de tableaux.

I.1.1 Structure cristalline du CdTe

C'est un des matériaux binaires qui cristallisent dans la structure cubique blende de zinc: les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. La différence du paramètre de maille entre *CdTe* ($a_0 = 6,48$ Å) et *ZnTe* ($a_0 = 6,10$ Å) est très importante ($\approx 5,8\%$). Ce désaccord de maille joue un rôle primordial dans la réalisation d'hétéro-structures et permet la réalisation de boîtes quantiques par épitaxie, comme nous le verrons plus loin.

Le semiconducteur *CdTe* peut cristalliser dans deux structures différentes: la structure cubique «sphalérite» (fig. I.1a) et la structure hexagonale «Würtzite» (fig. I.1b). La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression [1].

On peut assister, sous certaines conditions, à des transitions de l'une à l'autre ou à l'existence des deux structures en même temps [1].



Fig. I.1 a) structures sphalérite b) structure würtzite de *CdTe* observées dans les directions normales à [011] et [110]

I.1.1.1 La structure Würtzite

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions (0,0,0) et (1/3,1/3,1/2) et les atomes du groupe VI occupent les sites (0,0,u) et (1/3,2/3,1/2+u), avec u=3/8; un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est p63mc.

I.1.1.2 La structure sphalérite

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II: (0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0), et les atomes du groupe VI: (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,1/4); (3/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4).

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre type, placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est appelée de type blende de zinc, référence à la cristallisation de *ZnS*. Le groupe d'espace est F43m.



La structure blende de zinc (ZnS, GaAs, CdTe)

Fig. I.2 Maille élémentaire de la structure de *CdTe* (Blende de Zinc)

I.1.2 La structure de bande

Les matériaux binaires CdTe et ZnTe sont des semiconducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la fig. I.3). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde c'est-à-dire sans impliquer d'interaction avec d'autres quasiparticules comme les phonons.



Fig. I.3 Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [2].

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ 6. La structure de bande, calculée avec le formalisme du pseudopotentiel [2], est représentée sur la (fig. I.4).



Fig. I.4 Structure de bande électronique de *CdTe* déterminée par la méthode du pseudo-potentiel empirique incluant le couplage spin-orbite [2,3].

La largeur de bande interdite Eg, les constants diélectriques statiques ε_0 et ε_{∞} et les masses effectives des porteurs sont présentés dans le tableau I.1, qui indique les valeurs de ces paramètres près du point Γ .

Grandeur	Valeur
$E_g \ arepsilon_\infty \ arepsilon_0 \ arepsilon_{SO} \ arpsilon_{hh,z} \ arpsilon_e$	1606 meV 7,4 10,6 0,90 eV 0,4 0,096

Tab. I.1 Valeurs de quelques paramètres physiques de CdTe [2]

I.1.3 Le cas du matériau ternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$

La structure cristalline reste celle de la blende de zinc et l'on peut considérer avec une bonne approximation que le paramètre de maille varie linéairement avec la concentration x de Zn (loi de Végard). En ce qui concerne la largeur de bande interdite elle donne une loi quadratique en x [2] :

$$E_g(Cd_{1-x}Zn_xTe) = E_g(CdTe) \cdot (1-x) + E_g(ZnTe) \cdot x + b \cdot x(1-x)$$
(I.1)

où *Eg* est le gap d'énergie du matériau considéré. La (fig. I.5) représente le gap d'énergie du matériau ternaire en fonction de la concentration x de zinc pour une température de 12K et 300K. Les deux résultats ajustés par la loi de Végard et donnent les formules suivantes [4] :

Pour
$$T = 300K$$
 $Eg(x) = 1.510 + 0.606 x + 0.139 x^2$ (1.2)Pour $T = 12K$ $Eg(x) = 1.598 + 0.614 x + 0.166 x^2$ (1.3)



Fig. I.5 Gap d'énergie du $Cd_{1-x}Zn_xTe$ en fonction de la concentration en Zn [4]

I.1.4 Diagramme de phase

I.1.4.1 Diagramme de phase composition-température

Le diagramme de phase de CdTe est assez simple (fig I.6), il a un point de fusion à 1092 ± 1 C° pour une concentration approximative de tellure de 50 at %.

Deux paliers eutectiques à $324^{\circ}\pm 2C^{\circ}$ pour la région riche en Cd et à $449\pm 2^{\circ}C$ pour la région riche en Te [5].

Le composé stoéchiométrique représenté par une ligne se trouve en réalité répartie sur un domaine étroit tel qu'on aura un point de fusion à 897C° et 1092C° pour une concentration de tellure de 49,99985% et de 50,00085% respectivement [6].

I.1.4.2 Le diagramme de phase pression-température

Le diagramme de phase pression-température de *CdTe* présenté sur la Figure I.7 permet de savoir avec précision les conditions d'élaboration des cristaux [5].



Fig. I.6 diagramme de phase composition-température de CdTe.



Fig. 1.7 Diagramme de phase pression-température de CdTe

I.1.5 Propriétés optiques et électriques

CdTe est un semiconducteur à gap direct, sa structure de bande (fig. I.8) [5], lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction (fig. I.8a). Il présente une large bande interdite, d'environ 1.51eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'infrarouge.

L'incorporation de zinc donne à l'énergie de la bande interdite une variation linéaire en fonction de la concentration (fig. I.5) [4].



Fig. 1.8 Transitions électroniques entre les extremas des bandes de valence et de conduction: a) semiconducteur à gap direct, (les transitions sont verticales radiatives). b) semiconducteur à gap indirect, les transitions sont obliques (non radiatives).

CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p; leur obtention, facile à contrôler, justifie les multiples applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitaxie des couches de CdHgTe. Le changement de type est aussi possible, notamment sous atmosphère de Cd [7].

I.1.6 Propriétés plastiques

CdTe est un matériau plastique à température ambiante et même à températures plus basses [8]. Les scissions résolues sont de l'ordre de 25 MPa et 40 MPa avec pré-déformation à 300°K et sans pré-déformation à 220°K respectivement, elle chute à quelque MPa pour T=873K (déformation sous air)

Les principales caractéristiques de CdTe sont résumées dans le tableau (I.2).

Propriétés cristallographiques et énergétiques			
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur	
Paramètre de maille de la structure CFC	a (Å)	6.481	
Longueur de liaison	L _{CdTe} (Å)	2.81	
Plan de clivage	(110)		
Nombre de molécules <i>CdTe</i> par cellule		4	
Concentration volumique de <i>CdTe</i> (ou Te)	(cm^{-3})	1.469×10 ²³	
Numéro atomique de Cd	Z _{Cd}	48	
Masse atomique de Cd	M _{Cd} (g/mole)	112.4	
Energie de migration d'atome de Cd	H _{Cd} (eV)	5.6	
Numéro atomique de Te	Z _{Te}	52	
Masse atomique de Te	M _{Te} (g/mole)	127.6	
Energie de migration d'atome de Te	H _{Te} (eV)	7.8	
Affinité électronique	χ (eV)	4.28	
Ionicité	fi	0.72	

Propriétés Electriques			
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur	
Largeur du gap (à 2°K)	E _g (eV)	1.606	
Largeur du gap (à 300°K)	$E_{g}(eV)$	1.50±0.02	
Dépendance de E _g avec la température	Eg (ev/deg.K)	-5.6×10 ⁻⁴	
Mobilité maximale des électrons à (300°K)	μ_{e} (cm ² .V ⁻¹ .S ⁻¹)	1200	
Mobilité maximale des trous à (300°K)	$\mu_t (cm^2.V^{-1}.S^{-1})$	80	
Durée de vie moyenne de porteurs minoritaires (e ou t).	τ (s)	10-6	
Masse effective des électrons	$m_{eff}(m_0)$	0.096 m ₀	

Masse effective des trous	$m_{eff}(m_0)$	0.60 m ₀
Densité d'états dans la BC (à 300°K)	N_c (cm ⁻³)	7.46×10 ¹⁸
Densité d'états dans BV (à 300°K)	$N_v (cm^{-3})$	1.16×10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons (à 300°K)	$v_e(cm.s^{-1})$	3.7×10 ⁷
Vitesse thermique des trous (à 300°K)	v_t (cm.s ⁻¹)	1.5×10 ⁷
Densité des porteurs intrinsèques (à 300°K)	$n_i (cm^{-3})$	6.9×10 ⁵
Résistivité maximale pratique (à 300°K)	ρ (Ω. cm)	10 ⁹
Résistivité théorique (à 300°K)	$\rho_{th} (\Omega.cm)$	10 ¹¹

Propriétés Thermiques			
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur	
Température de fusion	$T_{f}(^{\circ}c)$	1092	
Densité	d (g.cm ⁻³)	5.85	
Conductivité thermique	$(W.cm^{-1}.K^{-1})$	0.075	
Chaleur spécifique (à 300°K)	C (cal.g ⁻¹ .K ⁻¹)	0.44	
Coefficient de dilatation thermique (à 300°K)	(K ⁻¹)	4.96×10 ⁻⁶	

Propriétés Optiques			
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur	
Réflexivité à 10.6 µm		20.7%	
indice de réfraction à 10 µm	Ν	2.67	

Tableau I.2 Propriétés physiques de CdTe

I.1.7 Les défauts du réseau cristallin

En réalité, il n'existe jamais, de cristaux parfaits; les cristaux réels contiennent toujours des imperfections, dont la nature et la concentration influent sur les propriétés des cristaux telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique, les effets photoélectriques, etc.

Les principaux défauts que l'on peut trouver dans le semiconducteur CdTe sont: les défauts ponctuels, les défauts linéaires ou dislocations et les défauts plans.

I.1.7.1 Les défauts ponctuels

I.1.7.1.a Les lacunes

Ce sont des nœuds du réseau où manquent des atomes. Les lacunes se forment surtout à la surface des cristaux, grâce aux déplacements successifs des atomes diffusant à l'intérieur du cristal. Dans les cristaux ioniques, on distingue généralement les lacunes cationiques chargées positivement et les lacunes anioniques chargées négativement.

Dans le cas où la concentration des lacunes serait notablement plus grande que la concentration à l'équilibre (le cristal est alors sursaturé en lacunes) l'excès de lacunes peut coalescer et donner naissance à des pores dans le cristal.

La création de lacunes dans les cristaux covalents, comme *Ge* et *Si* fait apparaître des liaisons covalentes non saturées, qui cherchent à s'accaparer des électrons provenant soit de la bande de valence du cristal, soit des atomes d'impuretés. De ce fait les lacunes dans ces cristaux se comportent comme des accepteurs [9].

Dans les semi-conducteurs ioniques, les composés *II-VI* (à titre d'exemple), la création d'une lacune cationique fait apparaître auprès des ions négatifs avoisinants un excès de charge positive, d'où la tendance à capter les électrons de la bande de valence et d'autres niveaux occupés, ces lacunes se comportent donc comme des accepteurs.

La création d'une lacune anionique fait apparaître auprès des ions avoisinants un excès de charge négative, ce qui fera passer les électrons dans la bande de conduction ou sur des niveaux vides; les lacunes anioniques sont donc des centres donneurs. On doit noter que certaines lacunes peuvent être ionisées plusieurs fois [8].

I.1.7.1.b Les interstitiels

Il s'agit des atomes formant normalement le réseau du cristal, qui ont quitté leurs sites réguliers pour occuper des sites interstitiels. Vu que l'énergie d'insertion est grande vis-à-vis de l'énergie de formation des lacunes, la probabilité d'insertion des atomes propres du réseau dans les sites interstitiels est notablement plus petite que la probabilité de formation de lacunes.

On peut rencontrer deux types de sites interstitiels, les sites tétraédriques et les sites octaédriques, ce que l'on peut voir sur le tableau I.3 et la figure I.9.

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

Tableau I.3 Sites interstitiels dans CdTe et position des voisins



Fig. I.9 Sites interstitiels dans CdTe avec les deux types possible

La combinaison d'une lacune et d'un interstitiel (auto-interstitiel), qui se forme lorsqu'un atome passe d'un site régulier dans un site interstitiel est désignée sous le non, de défauts de Frenkel. L'énergie de formation des défauts de Frenkel est approximativement égale à la somme des énergies de formation des lacunes et des interstitiels.

La concentration minimum de défauts ponctuels pouvant exister dans le cristal CdTe, est obtenue à une température T voisine du zéro absolu. A mesure que la température s'élève, l'amplitude des vibrations thermiques des atomes occupant des sites réguliers du réseau augmente, et certains atomes passent des sites réguliers dans des sites interstitiels ou autointerstitiels, et laissent derrière eux des lacunes. Donc, pour toute température différente de zéro (T \neq 0) le réseau comporte une certaine concentration de défauts ponctuels (lacunes + interstitiels). Cependant ces défauts peuvent apparaître dans le réseau d'un cristal également sous l'influence de différentes actions externes, susceptibles de modifier son énergie (irradiation, contraintes mécaniques ou électriques, etc.).

I.1.7.2 Les atomes d'impuretés

Ce sont des atomes étrangers présents d'une façon volontaire ou non dans la matrice semiconducteur. Ils peuvent se trouver en site substitutionnel comme en site interstitiel.

Les donneurs simples tels que *As*, *P*, par exemple en sites substitutionnels dans le silicium ont une faible énergie d'ionisation, comparativement à l'énergie de la bande interdite. On dit que ces centres sont peu profonds ou superficiels "shallow centers". Alors que l'or ou le fer sont considérés comme centres profonds "deep centers" à cause de leurs niveaux qui se trouvent approximativement au milieu de la bande interdite [9].

Les impuretés en substitution peuvent être classées selon l'emplacement qu'elles occupent dans le tableau périodique par rapport à l'atome remplacé. D'abord, si l'impureté appartient à la même ligne elle est appelée impureté isocore. Si l'impureté appartient à la même colonne elle est appelée impureté isovalente ou isoélectronique. Si l'impureté appartient à une colonne située à droite, elle libère ses électrons de valence en surnombre et devient positive (c'est-àdire qu'elle libère un nombre égale à l'écart entre la valence de l'atome de remplacement et celle de l'atome remplacé) et reconstitue avec le reste les liaisons covalentes avec les atomes voisins. Si l'impureté appartient à une colonne située à gauche, le site puise parmi les électrons les plus accessibles du cristal-en premier lieu parmi les électrons de valence- le complément d'électrons nécessaire à la reconstitution des liaisons covalentes avec les proche voisins et devient négative [10].

Les états de charges positifs d'une impureté sont appelés états donneurs et les états de charges négatifs sont appelés états accepteurs (fig I.10).

Selon cette définition, une impureté peut offrir un où plusieurs états donneurs, dans ce cas on dit que cette impureté est *donatrice*. De même, une impureté peut offrir un ou plusieurs états accepteurs et l'on dit que cette impureté est *acceptrice*. Il existe des impuretés qui peuvent donner des états donneurs et des états accepteurs, on dit qu'elles sont *amphotères*.



Bande de valences

Fig. I.10 Energies de quelques défauts ponctuels dans la bande interdite de *CdTe* à température ambiante.

I.1.7.3 Les défauts linéaires (dislocations)

On entend par dislocations, les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Deux cas limites de ces glissements, dont la combinaison permet de décrire n'importe quel type de glissement dans les cristaux, caractérisent les dislocations ce sont les dislocations coins et les dislocations vis. La dislocation coin (fig. I.11) est la droite marquant le bord du demi-plan réticulaire excédentaire, déterminant la distorsion du réseau. Il est évident que la plus forte perturbation du réseau se situe à proximité immédiate de la ligne de dislocation ; les atomes se trouvant immédiatement au-dessus de cette ligne sont soumis à des contraintes de compression et les rangées d'atomes immédiatement au-dessous du bord du demi-plan réticulaire excédentaire se trouvent cependant à des distances plus grandes que dans un cristal non disloqués, ce qui signifie que cette région du cristal est tendue.

Une dislocation vis peut être considérée comme le résultat de déplacement d'une partie du cristal par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe de dislocation AB (fig. I.12); on peut dire qu'un cristal comportant une dislocation vis est constituée par un seul plan réticulaire incurvé selon une surface hélicoïdale, de tel sorte qu'à chaque rotation autour de l'axe de dislocation, ce plan s'élève (ou s'abaisse) d'un pas d'hélice égal à la distance inter-réticulaire a (paramètre de réseau).

Il ressort des définitions de ces deux types de dislocations qu'un contour bâti sur les vecteurs de translation du réseau considéré tout autour de la ligne de dislocation ne peut être fermé. Le vecteur b que l'on doit ajouter pour fermer ce contour est appelé vecteur de Burgers. Dans le cas d'une dislocation coin b est perpendiculaire à la ligne dislocation et correspond à la distance inter-réticulaire introduite par le demi-plan réticulaire excédentaire. Dans le cas d'une dislocation vis le vecteur b défini le pas d'hélice et sa direction est parallèle à l'axe de dislocation [10].

L'énergie de formation des dislocations rapportées à une distance interatomique le long de la ligne de dislocation varie selon les cristaux et varie entre 3 et 30eV. Du fait de la grande valeur des énergies de formation des dislocations, leur nombre ne dépend pratiquement pas de la température (les dislocations ne sont pas des défauts thermiques).





Fig. I.11 dislocation coin

Fig. I.12 dislocation vis

I.1.7.4 Les défauts plans

I.1.7.4.a Les joints de grains

A partir de 1930, les joints de grains furent considérés comme des zones de transition raccordant des cristaux d'orientation différente. Ces joints de grains peuvent jouer le rôle de sources et de puits de défauts (lacunes, interstitiels) et dislocations. Au cours d'une trempe, par exemple, les lacunes s'éliminent beaucoup plus vite au voisinage des joints qu'à l'intérieur des grains. Le rôle des joints au cours de la déformation plastique est très important: sous l'action de contrainte, ils peuvent émettre des dislocations. A haute température, une partie non négligeable de la déformation plastique est attribuée au glissement relatif des cristaux contigus le long des joints de grains (glissement intergranulaire). D'autre part, les atomes d'impuretés peuvent ségréger aux joints de grains, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie interfaciale, les détales pour CdTe sont donnés dans la référence [11].

I.1.7.4.b Les surfaces et les interfaces cristallines

La surface cristalline constitue un autre type de défauts bidimensionnels parce que, à la surface du semiconducteur les états électroniques (du volume) sont modifiés en raison d'une part, d'un phénomène intrinsèque, et d'autre part de phénomènes extrinsèques. Le phénomène intrinsèque résulte de la rupture de la périodicité du réseau. Cette rupture de périodicité entraîne l'existence d'états électroniques différents de ceux existant dans le volume, ce sont les *états de surface*. A ce phénomène intrinsèque, il faut ajouter des phénomènes extrinsèques résultant de l'adsorption à la surface d'atomes étrangers dont les plus courants sont les atomes d'oxygène qui entraînant une oxydation de la surface du semi-conducteur. On dit alors qu'on est en présence d'une part d'atomes étrangers et d'autre part de distorsions du réseau, résultant de la différence de maille entre le semi-conducteur et son oxyde, entraîne l'existence d'états de surface extrinsèques [12].

Si on considère l'interface entre deux matériaux au niveau d'une hétérostructure (la surface étant le cas particulier de l'interface du semi-conducteur avec le vide), le réseau passe sur une distance de quelques angströms de la périodicité d'un matériau à celle de l'autre. Il en résulte des états électroniques différents de ceux de chacun des matériaux, ce sont les *états d'interface*.

I.1.8 Visualisation des défauts

L'imagerie rendant compte des défauts cristallins dans CdTe est faite essentiellement par topographie de rayon X [13,14], par cathodoluminescence [13] ou par EBIC [15]. La révélation des défauts par attaque chimique (etch-pits) [16] restera une méthode grossière pouvant aider à estimer approximativement la densité de dislocations et sera donc, dans ce contexte, très utile pour comparer les cristaux entre eux.

La figure I.13 est une image de cathodoluminescence qui permet de voir les différents défauts cristallins dans *CdTe* [17].



Fig. I.13 Les différents défauts pouvant exister dans *CdTe* obtenus à partir des Images de cathodoluminescence.

Une correspondance et une complémentarité sont déduites de l'observation combinée des images de topographie de rayons X et de cathodoluminescence. Les défauts ainsi observés ont été identifiés comme des sous joints de grains et des dislocations vis [13].

Une autre corrélation a été faite entre la cathodoluminescence et les etch-pits. L'échantillon déformé à température ambiante et les dislocations ainsi introduites sont visualisées par etch-pits et cathodoluminescence (fig I.14). Les points noirs représentent des dislocations émergeant en surface, ce qui est en très bon accord avec les piqûres d'attaque qui représentent à leur tour les mêmes dislocations émergeantes [18].



(a)



face (111)

25µM

(b)

Fig I.14 Corrélation entre image de cathodoluminescence (a) et image d'etch-pits (b) pour C6 (*CdZnTe*) [19]

Une étude regroupant la topographie de rayons X, la cathodoluminescence, l'EBIC a été réalisée par Auleytner et al [20] pour mettre en évidence les différents défauts cristallins de *CdTe* et consolider les observations en corrélant les différentes méthodes entre elles.

I.2 Méthodes d'élaboration des monocristaux massifs

Les méthodes de croissance de monocristaux sont généralement classées en trois catégories:

- Croissance en bain de fusion
- Croissance en solution
- Croissance en phase vapeur

Le choix d'une méthode est souvent guidé par sa nature (possibilité de réalisation, rentabilisation), ainsi que par les propriétés des matériaux obtenus.

Par exemple les grenats de fer d'Yttrium (YIG) ne fondent pas convenablement, $CaCo_3$ et *SiC* à la pression atmosphérique, se décomposent avant leur fusion, et *SiO*₂ présente une transformation de phase à l'état solide entre le point de fusion et la température ambiante; par conséquent aucun monocristal de ces matériaux ne peut être obtenu par croissance en bain de fusion.

Dans plusieurs cas, du point de vue thermodynamique, les trois méthodes peuvent être utilisées pour la croissance de monocristaux. Dans de tels cas le choix d'une méthode doit être basé sur la cinétique de croissance et les exigences de volume (forme, pureté, qualité et économie). Par exemple, comme tous les solvants ont une solubilité finie dans *SiC* solide, les cristaux de haute pureté de ce dernier ne peuvent être obtenus en solution. De même comme la vitesse de croissance en phase vapeur est nettement inférieure à celle de la croissance en bain de fusion, l'économie (au moins à présent) empêche l'obtention de gros monocristaux en phase vapeur.

Dans chacune des catégories de méthodes de croissance il existe plusieurs techniques, dont beaucoup d'entre elles sont spécifiques à une série d'exigences particulières. En ce qui concerne *CdTe*, toutes ces méthodes ont été essayées, la croissance en solution, la croissance en phase vapeur, la croissance en bain de fusion avec ses quatre variantes, la technique de Czochralski, la technique de la zone flottante, la technique de la zone fondue et la technique de Bridgman.

Toutes les techniques ont été essayées, mais aucune n'a donné de satisfaction, excepté la technique de Bridgman que nous allons exposer d'une façon plus ou moins détaillée puis que nos cristaux one été réalises par cette méthode.



Fig. I.15 Méthode de croissance Bridgman :a) Verticale, b) horizontale.

I.3 La méthode de Bridgman

I.3.1 Introduction

Elle a été inventée par Bridgman en 1925 pour la croissance des cristaux métalliques (*W*, *Sb*, *Bi*, *Te*, *Zn*, *Sn*). Par la suite, Stockberger l'a étendue pour la croissance des cristaux Alkalihalides (*Kcl*, *Ncl*,...) [21].

La technique Bridgman est basée sur le principe de la migration de l'ampoule contenant le matériau suivant un gradient de température. Dans cette technique deux configurations sont adoptées; l'une consiste en la translation horizontale de l'ampoule (Bridgman horizontale), et l'autre à la translation verticale (Bridgman verticale), (Fig. I.15 a, b)

Dans ce qui a précédé nous avons montré les diagrammes de phase températureconcentration et température-pression (fig. I.6, I.7) et nous avons mentionné l'existence d'un domaine d'homogénéité autour de la composition stoechiométrique qui atteint, d'après Metvedev et al [22] 10⁻¹ atomes %, soit 10²⁰ atomes par cm³ de chaque côté de la composition stoechiométrique.

Le diagramme température-pression ou ligne des trois phases nous permet, comme nous l'avons vu, de connaître les conditions d'élaboration, à savoir les températures de solidification de CdTe en fonction de la pression partielle de Cd(Te).

La sublimation de CdTe - transformation qui peut être vue à travers l'équation de réaction entre CdTe (S), Cd (g) et Te₂(g) peut être arrêtée par l'application d'une surpression d'un des deux composés; cette surpression possède en plus le rôle très important de l'ajustement de la stoechiométrie.

En se servant des deux diagrammes de phases, on peut connaître, pour une pression de Cd(Te) donnée la composition du liquide en présence du solide. L'application d'une certaine pression de vapeur de Cd(Te) au-dessus du liquide entraîne une modification de composition du matériau parce qu'un équilibre est établi entre la pression de vapeur de Cd(Te) au-dessus du liquide et la pression imposée du même composant. Le contrôle de cette pression durant la croissance est nécessaire si on veut garder la stoechiométrie du cristal à la fin de la croissance [19].

I.3.2 Croissance des cristaux CdTe par la méthode Bridgman horizontale

Le modèle le plus simple d'un four Bridgman horizontal est représenté sur la figure I.16

- Une zone chaude (hot zone): c'est la partie gauche du four où les résistances chauffantes permettent de maintenir cette zone à une température T_{haute} supérieure à la température de fusion du matériau.

- Une zone froide (cold zone): c'est la partie droite du four où les résistances chauffantes permettent de maintenir cette zone à une température T_{basse} inférieure à la température de fusion du matériau

- Les deux zones précédantes son séparées par une zone démunie de résistances chauffantes, les parois de cette zone sont adiabatiques. Ainsi la différence de température entre ces deux zones laisse naître un gradient thermique, raison pour la quelle on l'appelle zone de transition, zone adiabatique ou zone à gradient. La croissance est réalisée dans un creuset en quartz qui contient le matériau *CdTe*.



Fig I.16 Schéma d'un four Bridgman horizontal et distribution de la température

I.3.3 Croissance des cristaux CdTe par la méthode Bridgman verticale

I.3.3.1 Description de la technique

I.3.3.1.a Préparation de l'ampoule

La préparation des ampoules revêt une très grande importance dans l'élaboration de cristaux de bonne qualité.

La réaction, à haute température, du matériau (*CdTe*) avec la silice peut donner du métasilicate de cadmium *SiO₃Cd* qui provoque l'adhérence du matériau sur la silice. Les conséquences sont très néfastes car ceci peut conduire à la casse des tubes en plus d'une contamination par les impuretés incluses dans la silice. Deux choses sont donc à éviter, le contact direct du matériau avec la silice et la présence d'oxyde de cadmium (par exemple) qui favoriseraient la formation de métasilicate de cadmium. Pour cela l'ampoule est soumise à une préparation particulière dont le revêtement en graphite sur sa surface intérieure et le dégazage sou 10^{-6} Torr à 1150° C.

Les composants, *Cd*, *Te*, *Zn* de pureté 6N et *Mn* de pureté 4N subissent eux aussi une certaine préparation avant la synthèse. Les ampoules ayant servi à la préparation de nos cristaux ont toutes un diamètre de 20/23 mm sauf celle qui a servi à la préparation de $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ (C9) qui avait un diamètre plus faible, elles comportent toutes un petit réservoir de cadmium dans leur partie supérieure. L'opération suivante consiste à sceller l'ampoule sous 10^{-6} Torr. Un piège à azote liquide est introduit entre la pompe secondaire et l'ampoule pour réduire les contaminations par les huiles de pompe [19].

I.3.3.1.b Synthèse du composé

Le composé est obtenu par croissance dans un four de Bridgman (fig. I.19) après avoir subi préalablement une présynthèse dans un premier four de Bridgman. Cette première synthèse est effectuée en deux étapes: une montée rapide de 0 à 700°C. Au voisinage de cette température a lieu la réaction exothermique de formation du composé [23]. Puis on procède à une montée lente en 24 heures de 700 à 1125°C pour achever la réaction de formation. Le point froid utilisé dans ce four est de 800°C (température imposée à la nacelle de *Cd* en haut de l'ampoule). L'ampoule est ensuite disposée dans un autre four de Bridgman, plus élaboré que celui de la présynthèse. La croissance s'effectue toujours sous pression de vapeur de cadmium représentée par un point froid qui varie d'une expérience à une autre entre 750°C et 850°C. La température du four est augmentée progressivement, 300°C par heure, jusqu'à 1110°C - 1120°C. La température du four supérieur contrôle la pression de vapeur de cadmium. L'ampoule est ensuite lentement descendue dans le four à des vitesses qu'on fait varier pour chacune des expériences (1,7 cm/jour en moyenne). Le four inférieur est maintenu à une température supérieure à celle du four supérieur (>850°C). Après le refroidissement normal que subit l'ampoule, le four inférieur est lentement refroidi, par programmation, jusqu'à la température ambiante, pour limiter la densité de dislocation dans le matériau.



Figure I.19 Schéma explicatif de la technique de croissance Bridgman Stockberger
I.3.3.1.c Présentation des différents cristaux

Différents cristaux ont été préparés en vu d'améliorer la qualité cristalline de CdTe sans pour autant négliger la taille du monocristal obtenue à la fin de la croissance [19]. Pour réaliser cet objectif des impuretés (Zn, Mn) ont été introduites dans la matrice de CdTe et on a agi sur un certain nombre de paramètres de croissance pour un même type de cristal $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$.

Le tableau I.4 permet d'identifier chacun des cristaux obtenus avec tous les paramètres de croissance le concernant.

Nom	substituter	Température point froid	Température plateau	Température puit thermique	Vitesse	Gradient
C4	Non dopé	820° C	1150° C	1082° C	1.73 cm/j	17.5°C/cm
C6	4% Zn	869° C	1141° C	1050° C	1.73 cm/j	13.60°C/cm
C9	10% Mn	830° C	1141° C	1013° C	1.73 cm/j	17.5°C/cm

Tableau I.4

I.4 Thermique et contraintes d'un cristal de *CdTe* au cours de la croissance par Bridgman

L'effet négatif des dislocations dans les composants électroniques est très bien connu. Trois phénomènes sont à l'origine de l'existence de dislocations dans la couche active d'un composant déposé sur un substrat par épitaxie.

- 1) Propagation des dislocations du substrat dans la couche active durant la croissance.
- Si le désaccord entre les paramètres cristallins de la couche et du substrat est grand, des dislocations de non adaptation (de misfit) prennent naissance.
- 3) Si les paramètres s'accordent à la température de dépôt, des dislocations peuvent encore se générer si les coefficients de dilatation du substrat et de la couche épitaxiée sont différents et engendrent une déformation supérieure à la limite élastique lors du refroidissement.

Dans les deux derniers cas les dislocations peuvent se générer même avec un substrat non disloqué. Cela constitue un argument pour tenter d'élaborer des cristaux massifs sans dislocations. Mais pour arriver à cet objectif il faut déjà tenter de comprendre pourquoi les dislocations apparaissent dans un lingot en cours de croissance.

Le problème peut être séparé en deux parties [24] :

- a) Nucléation des dislocations à partir d'un matériau exempt de dislocations.
- b) Propagation et multiplication de celles-ci à partir d'un cristal déjà disloqué.

La distribution de la température dans le cristal, pendant la croissance à partir d'un bain fondu, crée des contraintes thermiques.

La nucléation de dislocations peut être expliquée par la formation de boucles d'interstitiels ou de lacunes pouvant ensuite agir comme des sources de Frank-Read [25].

Une autre explication est liée à d'éventuels glissements cristallographiques se présentant lorsque les contraintes thermiques engendrées pendant la croissance dépassent une certaine valeur critique nommé CRSS (Critical Resolved Shear Stress).

La propagation et la multiplication des dislocations dans le lingot sont essentiellement dues à ces contraintes thermiques.

Une bonne connaissance de l'état de contrainte du lingot peut donc nous aider à la compréhension des phénomènes de nucléation, de propagation et de multiplication des dislocations pendant la croissance.

I.4.1 L'addition de zinc dans CdTe

Les travaux effectués par Guergouri et ses collaborateurs [19] et par Imhoff et ses collaborateurs [27] ont montré que l'addition de zinc (Zn) entraîne un fort durcissement de CdTe. Ce durcissement a été interprété à partir des observations suivantes:

- augmentation de la contrainte critique de cisaillement.
- augmentation du taux de consolidation.

I.4.1.1 Effet de taille

L'effet de taille d'une impureté dans les métaux est considéré comme étant l'une des origines du durcissement (augmentation de la limite d'élasticité) par solution solide.

Dans le cas de la solution solide $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, Guergouri et ses collaborateurs [19] considèrent, que la présence de défauts tétraédriques du type $ZnTe_4$ engendre une compression locale du réseau de 4,5% qui est due à la différence des longueurs de liaison Cd-Te et Zn-Te (tab. I.5), et constitue un obstacle à la propagation des dislocations.

Le calcul de l'énergie d'interaction élastique entre une dislocation et ce défaut permet la détermination de la contrainte supplémentaire qu'il faut appliquer à la dislocation pour vaincre cet effet. Des expériences de "vieillissement statique", effectuées par Imhof [26], ont montré que l'effet de taille est le mécanisme dominant du durcissement de *CdTe* jusqu'à 0,7 T_f.

La présence de manganèse (Mn) dans CdTe entraîne une réduction de la longueur de la liaison mais ne durcit pas le matériau. Ce qui veut dire que l'effet de taille ne peut pas être appliquée systématiquement à toutes les impuretés.

I.4.1.2 Effet de l'énergie de liaison

Les travaux effectués par Sher et al [28] ont montré que l'addition de zinc entraîne une stabilisation de CdTe, par réduction statistique de la longueur de liaison et augmentation concomitante de l'énergie de liaison (Tab. I.5). Cette liaison constitue un obstacle d'autant plus difficile à franchir que l'énergie de liaison est plus importante.

C'est donc en entravant le glissement des dislocations que le zinc réduit la densité de dislocations au cours du processus de croissance et retarde d'autant l'apparition de la structure cellulaire (sous-structure) [28,29].

Caractéristiques physiques	Cd-Te	Zn-Te
Longueur de liaison (Å) [28]	2,805	2,643
Energie de liaison (eV) [29]	- 4,3	- 4,7

Tableau I.5

CHAPITRE II

Préparation et méthodes de caractérisation

II.1 Méthode de déformation

II.1.1 Préparation des échantillons

Les cristaux de *CdTe* que nous avons étudié proviennent de chez Robert Triboulet (C.N.R.S. Meudon-France), le produit brut se présente sous forme de lingots, à partir desquels ont été découpés des plaquettes présentant une plage monocristalline assez importante.

Les éprouvettes sont ensuite polies mécaniquement, puis mécanochimiquement au bromeméthanol.

II.1.1.1 Polissage mécanique

Le polissage des échantillons constitue une étape obligatoire pour faire des mesures optiques ou électriques correctes. Ce traitement génère une couche quasi amorphe en surface dont l'épaisseur est de 5 à 20 fois le diamètre de la pâte diamanté. Même la pâte fine (0.25µm), engendre une couche endommagée étendue sur environ plusieurs microns [30]. Les défauts introduits par polissage disparaissent modérément après décapage chimique au brome-méthanol.

II.1.1.2 Polissage mécanochimique

En vue d'obtenir une surface polie (sans presque aucun écrouissage), il faut l'attaquer chimiquement. Plusieurs solutions de décapage peuvent être employées pour le semiconducteur *CdTe*. Nous allons dans ce paragraphe présenter une analyse bain employé ainsi que ses effets sur la composition de la surface, qui peut être considérablement modifiée par l'attaque chimique, afin de connaître les principaux défauts existant en surface [30].

Un décapage chimique au brome-méthanol est une réaction hétérogène liquide-solide (*CdTe*) donnée par:

$$CdTe + 3Br_2 - CdBr_2 + TeBr_4$$

La composition en volume de la solution de polissage est la suivante:

- Méthanol: 80.0 %
- Ethylène glycol: 19.5 %
- Brome : 0.5 %

En effet, la solution de brome-méthanol est une solution instable dans le temps:

- La vitesse d'attaque diminue au fur et a mesure que la solution vieillit.
- La couleur de la solution varie du rouge à un jaune orange après quelques heures, et devient transparente quelques jours après la préparation de la solution.

II.1.2 Expérience de déformation plastique

II.1.2.1 Orientation et découpe des éprouvettes.

Des zones de quelques centimètres sont sélectionnées dans le premier quart du lingot, à partir de la tête, pour servir à la réalisation des éprouvettes de déformation. Les morceaux ainsi choisis sont collés sur une tête goniométrique pour permettre l'orientation avec la méthode de Laue en retour, la découpe est réalisée à l'aide d'une scie à fil sur laquelle s'adapte la tête goniométrique. Les éprouvettes découpées sont des parallélépipèdes dont les dimensions $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ figurent dans le tableau II.1.

On rappelle que $c = \gamma a$ (a# b) avec $1,5 < \gamma < 2,5$ [31].

L'orientation des éprouvettes est la suivante σ // <132>. Les faces latérales sont des plans {111} et {514} (fig. II.1)



Fig. II.1

Tous les essais mécaniques sont réalisés pour l'unique orientation de la contrainte (σ parallèle à <132>) appliquée parallèlement à la plus grande dimension des éprouvettes.

II.1.2.2 Déformation à vitesse constante.

Les essais de déformation ont été réalisés dans une machine Instron (fig. II.2) sur des éprouvettes polies mécaniquement au diamant jusqu'à 0,5mm sur les quatre faces latérales. La déformation de ces éprouvettes est faite par compression de l'échantillon placé entre deux pistons d'alumine polycristallins, l'échantillon étant protégé sur les faces de compression par deux pastilles d'alumine monocristallines qui sont plus dures et permettent d'éviter le collage d'impuretés d'alumine sur le matériau à déformé. La vitesse de descente de la traverse mobile est de 5μ m/min, ce qui donne une vitesse de déformation des échantillons $\dot{\varepsilon}$ (Tableau II.1).

Nom de l'échantillon	a (mm)	b (mm)	c (mm)	γ	$\dot{\varepsilon} (10^{-1} \text{ s}^{-1})$	σ _c 0,2% (MPa)
(C ₄) ₁	2.59	2.527	5.8	~ 2.25	1.44	11.2
(C ₄) ₂	2.25	2.25	6.25	~ 2.70	1.33	13.6
(C ₆)	2.10	2.11	5.24	~ 2.48	1.71	58
(C ₉) ₁	2.07	2.30	5.06	~ 2.30	1.65	11
(C ₉) ₂	2.25	2.21	4.86	~ 2.17	1.59	11

Tableau II.1



Fig. II.2 Machine de déformation

II.2 méthode de caractérisation

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline.

La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, la taille des grains et l'étude des textures. Les analyses de diffraction des rayons x ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000. La source utilisée est une anticathode de cuivre fonctionnant sous une puissance de 1200 W (30 mA et 40 kV)

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ incliné d'un angle θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$$
 (II.1)

En diffraction X la configuration symétrique $\theta/2\theta$ est la plus utilisée dans les diffractomètres commerciaux. Dans cette configuration le plan de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse constante et réglable w. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace à une vitesse 2ω . Le montage est généralement à focalisation approchée dite de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X, en tant que méthode d'analyse structurale, est peu sensible à la surface à cause de la grande pénétration des rayons X dans la matière.

Pour s'en rendre compte nous pouvons calculer, à l'aide d'un modèle simple, la profondeur analysée dans cette configuration géométrique. figure II.3.

Le tableau suit, présent les paramètres de la diffraction des rayons X utilisés pour des applications métallurgiques.

Position des pics de diffraction (θ)	 Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique composition d'une solution solide transformation ordre-désordre 		
Variation de position d'un pic de diffraction $(\Delta 2\theta)$	• contraintes résiduelles		
Intensités des pics de diffraction (I)	• dosage de phase		
Variation d'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	texture cristallographiquemesures d'épaisseur		
Forme d'un pic de diffraction	taille de grain (cristallite),micro déformation		

Tableau II.2 Les paramètres de la diffraction des rayons X utilisés pour desapplications métallurgiques



Fig. II.3 Représentation schématique des deux configurations géométriques de diffraction X a) Position de Bragg symétrique. b) Position de Bragg asymétrique (incidence rasante). La réfraction des rayons x est négligée.

II.2.1.1 Principe des mesures de diffraction des rayons X

II.2.1.1.a Appareillage

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un goniomètre θ -2 θ (X'PERT MPD Philips) par pas de 2,5.10-3 degrés et en utilisant un détecteur linéaire (PSD) possédant 801 canaux actifs. La radiation X utilisée est la raie K_a d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu}K_{\alpha} = 1,54056$ Å). Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure II.4.



Figure II.4 : Schéma de principe du diffractomètre.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 20. La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

II.2.1.2 Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg, avec n=1 :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \text{II.2}$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches *JCPDS* permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de *CdTe* (maille cubique), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (*hkl*) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
 II.3

La comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre a avec les valeurs théoriques $(a_0 = 6.481 \text{ Å dans} \text{ la fiche PSC} : cF8. Mwt : 240.01. Volume (CD) : 272.22)$ donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

CdTe					2 e	Int	\mathbf{h}	k	1
Cadmium Tell Rad.: CuKa1 Cut off: Ref: Natl. Bu	luride λ: 1.5405 Int.: Diff r. Stand. (1	Filter: Ni Fract. U.S.) Monogr. 2	Beta d-s I/Icor.: 6.5 5, 3, 21 (1964)	p: D)	23.757 39.310 46.431 56.817 62.348 71.211 76.294 84.462 89.405 97.435	$ \begin{array}{r} 100 \\ 60 \\ 30 \\ 6 \\ 10 \\ 10 \\ 4 \\ 2 \\ 4 \\ 4 \end{array} $	1234345456	1 2 1 0 3 2 1 4 3 2	$ \begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ $
Sys.: Cubic		S.G.: F	43m (216)		- 102.391 110.827	<1	5 4	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
a: 6.481	b:	e:	A:	C:	116.134 125.579	2	5 6	5 4	1
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	131.80	4	7	3	ĩ
Ref: Ibid.									
Dx: 5.856	Dm:	SS/FO	OM: $F_{15} = 31(0)$.023 , 21)					

II.2.2 Spectroscopie optique ultraviolet-visible (UV-visible)

Dans cette partie nous allons définir le coefficient de transmittance optique et en donner sa signification physique, comme nous allons décrir la méthode de la détermination du gap optique Eg du matériau [32].

II.2.2.1 Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T, est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [33].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos échantillons de CdTe, ont été déposés sur des substrats en verre. Ces derniers sont indispensables, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectrale étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé. Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.5, où nous distinguons un domaine où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



Figure II.5 Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

II.2.2.2 les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [34] :

$$T = e^{-\alpha . d} \tag{II.4}$$

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \tag{II.5}$$

Connaissant l'épaisseur de la couche, d, nous pouvons donc déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout le domaine d'énergie, nous avons tracé la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents (hv), dont un exemple est représenté sur la figure II.6.



Figure II.6 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

II.2.2.3 Détermination de la largeur de queue de bande

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [35]

$$\alpha = \alpha_0 . \exp(h v / E_{00}) \tag{II.6}$$

En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$ dans cette région, nous avons pu évaluer le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente.

II.2.2.4 Détermination du seuil d'absorption optique

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 104$ cm-1), la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons hv est :

$$(\alpha . h v)^{1/2} = B(h v - E_o)$$
(II.7)

Où B est une constante et Eg définit le seuil d'absorption optique, [35,36]. La représentation graphique de $(\alpha . hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (figure II.7), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique Eg.



Figure II.7 Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)1/2$ en fonction de hv

II.2.2.5 Domaine d'utilisation

Les domaines de la spectroscopie se distanguent généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.8, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (300-1500nm). En exploitant ces courbes. Il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largueur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

II.2.2.6 Principe de fonctionnement

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées à l'Université de Constantine. On utilise une lampe à filament de tungstène (50W) comme source blanche, c'est-à-dire émettant de la lumière dans une gamme très large de longueur d'onde couvrant l'ensemble du spectre, visible. Cette lumière est tout d'abord filtrée spécialement par deux diaphragmes, puis rendue parallèle en plaçant la source au foyer d'une lentille convergente. La lumière transmise à travers l'échantillon est dispersée spectralement par le réseau, puis elle traverse un monochromateur et est détectée ensuite par un photomultiplicateur. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Le schéma synoptique est montré sur la figure II.8



Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre

II.2.3 Thermoluminescence

II.2.3.1 Dispositif Expérimental

L'analyse par Thermoluminescence de nos échantillons a été réalisée au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (LMESM) à l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran (USTO), son domaine d'investigation s'étende de -100 à 300 °C. Notre dispositif expérimental utilisé pour détecter la thermoluminescence est composé aux quatre éléments essentiels :

II.2.3.1.1 Source d'irradiation (UV, X)

L'excitation des matériaux est obtenue à l'aide de deux types de sources d'irradiation l'ultraviolet (UV) et les rayons X. Ces rayonnements ionisants ne créent pas de défauts ponctuels dans le tellurure de cadmium *CdTe*, car les énergies nécessaires pour déplacer les ions sont très élevées. Le seul processus conduisant à la thermoluminescence est l'ionisation des défauts existants dans le cristal.

II.2.3.1.1.a Irradiation par UV

L'excitation de l'échantillon par un rayonnement UV est obtenue à partir de l'utilisation d'une lampe à mercure Hg, couvrant le domaine spectral de 200 à 820 nm (figure II.9). La raie d'excitation la plus énergétique est à 254nm soit 4.9 eV.

Les photons UV ne vont agir que sur les niveaux des défauts inférieurs à 5 eV, dans ce cas on ne peut qu'induire des transferts de charge entre défauts voisins ou les exciter. Il est possible en présence d'une distribution étendue de niveaux pièges dans le gap, de faire transiter les électrons bande à bande par absorptions successives des photons UV.

L'échantillon est irradié à la température de -100°C pendant l'excitation de 10 minutes. Une fois irradié, il est conservé dans l'azote liquide jusqu'à ce qu'il soit monté dans le four.

II.2.3.1.1.b Irradiation par rayons X

L'irradiation par rayons X est dispensé à l'aide d'un générateur à anticathode, alimenté sous une tension de 40 KV et 30 mA. La duré d'excitation est de 15 minutes à température ambiante. Après irradiation l'échantillon est conservé dans l'azote liquide avant qu'il ne soit

monté dans le four.

II.2.3.1.2 Système de chauffage

Le chauffage est assuré par un petit four qui s'échauffe par effet joule. Il est relié à un thermocouple pour mesurer la température. La vitesse de chauffage est estimée à une valeur moyenne de 0.5° C/s.

II.2.3.1.3 Système de détection

Le système de détection des émissions de la thermoluminescence est compose de:

- Un spectrographe CP200 Jobin Yvon avec deux réseaux 133 et 200 trits/mm interchangeables, Ces derniers nous permettent d'effectuer des analyses dans des gammes spectrales de longueurs d'onde allant de 190 à 820 nm ou de 250 à 1200 nm respectivement. Il capte l'intensité lumineuse émise.
- Un détecteur CCD (Charge Coupled Devis) qui nous permet de mesurer l'intensité radiative présente à une longueur d'onde ou dans un intervalle de longueurs d'ondes. Il convertit l'intensité en courant électrique, qui par la suite est amplifiée et mesurée par un contrôleur (Jobin Yvon). Le détecteur est équipé d'un Dewar d'une capacité de 2.81F, leur assurant une autonomie de 72 heures, pour son refroidissement à l'azote liquide (150°C).

II.2.3.1.4 Système informatisé

L'acquisition des données est assurée par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Spectramax. Ce dernier perme de:

- Contrôler tous les instruments de la chaîne de mesures (les appareils).
- L'automatisation des mesures et le traitement des données après acquisition.
- La présentation graphique selon nombreuses fonctions.
- La manipulation des données et de calcul.



Figure II.9 : Dispositif expérimental de la thermoluminescence (TL)

II.2.3.2 Principales étapes de la thermoluminescence TL

Les principales étapes de fonctionnement sont schématisées sur la figure II.10, où on distingue deux phases principales:

• Phase 1

Elle concerne l'irradiation de l'échantillon, effectuée à partir d'une lampe Hg. L'excitation est maintenue pendant 10 min, le rayonnement émis se situe dans le domaine de l'UV.

Apres excitation et lors du retour à l'état d'équilibre, des électrons et des trous viennent se piéger dans des centre à l'intérieur de la bande interdite (fig. II.10.a). En plus des porteurs qui se recombinent d'une façon classique, d'autres perdent de l'énergie sous forme de fluorescence.

• Phase 2

Elle consiste à exciter par chauffage, les porteurs qui ont été piégés dans la phase1.

Le retour à l'état d'équilibre qui veut dire une perte de l'énergie emmagasiné se manifeste sous forme de luminescence (fig. II.10.b)..

Cette luminescence est enregistré sous forme de spectres $I=f(\lambda)$, qui permet l'identification des centre ayant semis cette luminescence.



Fig. II.10 étapes de la thermoluminescence TL

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Caractérisation structurale de la déformation plastique

III.1.1 Détermination du system de glissement

III.1.1.1 Identification du système de glissement

Les éprouvettes destinées à la déformation plastiques sont orientées de telle manière à activer un système de glissement facile, c'est-à-dire présentant le plus grand facteur de Schmid (fig. II.1).

Pour le système ayant une structure diamant (blende de zinc dans notre cas) le système de glissement en question est le système primaire $[\overline{1} \ 10]$ (111), système unique activé sous la sollicitation de la contrainte $\sigma//(\overline{1} \ 32)$.

Pour ce système de glissement le facteur de Schmid est de 0.47, la figure III.1,2 indique les orientations cristallographiques et les images obtenues au microscope optique du système de glissement engendré.

$\int \sigma / [\overline{1}32]$



 $\left[\overline{5}1\overline{4}\right]$

 $\left[\overline{1}11
ight]$

 $\left[5\overline{1}4\right]$

Figure III.1



Figure III.2

III.1.1.2 détermination du vecteur de Burgers

Le plan de glissement dans le cas de structure cubique diamant est (111), il est généré par des dislocations parfaites ayant le vecteurs de Burgers $\frac{a}{2}$ [110]. [37]

Le système $[\overline{1}10]$ (111) est généré à partir de dislocation coins caractérisées par un vecteur de Burgers de valeur absolue aux alentour de 4.56Å (tab. III.1).

Echantillon	a (Å)	$\left\ ec{b} ight\ (m \AA)$
C4 Déformé <i>CdTe</i>	6,459	4,567
C6 Déformé CdZnTe	6,465	4,571
C9 Déformé CdMnTe	6,449	4,560

Tab. III.1

III.1.1.3 Calcul de la densité de dislocation

III.1.1.3.1 Etch-pits et polarité

Comme nous l'avons indiqué au premier chapitre, *CdTe* possède deux types de plans (111) (fig. I.2), un, composé d'atomes de Cd et désigné par (111)A ou (111), et l'autre composé d'atomes de Te et désigné par (111)B ou (111). La direction [111] est connue comme étant un axe polaire et les propriétés physiques et chimiques sont différentes dans les deux directions opposées.

De là on conçoit qu'il existe deux types de dislocations coin dans la structure de *CdTe*. Le premier type est propre aux dislocations qui se terminent dans la rangée des atomes de Cd (dislocations α), l'autre concerne les dislocations qui se terminent dans la rangée des atomes de Te (dislocations β) (fig. III.3) [38,39]. Ces dislocations glissent le long de l'axe [110]. Les combinaisons avec les plans (111) nous donnent les dislocations suivantes: A_{α}, B_{α}, A_{β}, B_{β}. On s'attend donc à avoir quatre types d'etch-pits sur les surfaces polaires.



Fig. III.3

Les etch-pits sur les plans polaires (111) et les plans non polaires (100) et (110) ont été étudiés par plusieurs auteurs [38, 39, 40] utilisant une variété d'attaque chimique.

Pour *CdTe* deux types de solutions ont été utilisées pour la révélation des dislocations, la solution E-Ag, qui révèle tous les types de dislocation par la variation de la concentration de Ag^+ , et la solution N qui ne révèle des dislocations que sur la face A de *CdTe*.

III.1.1.3.2 Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et densité de défauts.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des métaux écrouis. Il est possible de relier les caractéristiques du profil de réflexion, largeur de raie, asymétrie, position du pic, à la dimension des domaines diffractants, à la densité, la nature, la largeur des fautes d'empilement etc. C'est une étude difficile car les effets observés proviennent, en général, de

plusieurs sources: l'élargissement des raies, par exemple, est dû à la fois à l'effet de taille (dimension moyenne des domaines diffractants) et à l'effet de distorsion à l'intérieur des domaines (présence des défauts d'empilement, etc...) [41].

Une tentative intéressante pour relier la densité des dislocations à la largeur de raie a été faite par P. Gay, P.B. Hirsh et A. Kelly [42] : ils interprètent la structure mosaïque en la considérant comme constituée par des sous-grains séparés par des parois de dislocations coin. L'angle entre deux sous-grains adjacents dépend du nombre de dislocations dans la paroi et son signe dépend de celui des dislocations. P. Gay et al supposent que la distribution des blocs autour d'une position moyenne est une distribution de Gauss et ils considèrent que la largeur à mi-hauteur β du profil de réflexion de ce cristal mosaïque est égale à la largeur angulaire à mi-hauteur de la courbe de distribution des petits blocs.

A partir de ces hypothèses, ils relient β à la densité de dislocation

$$\eta_D = \frac{\beta^2}{9b^2} \qquad \text{III.1}$$

où b est le vecteur de Burgers des dislocations.

La largeur β peut être déduite du profil de réflexion, enregistré à l'aide du montage en diffraction X.

Même si du point de vue quantitatif (c'est-à-dire la détermination exacte de la densité de dislocations) la D.R.X. n'est pas aussi efficace que la méthode qui utilise les piqûres d'attaque chimique elle reste cependant indispensable pour donner un premier jugement sur la qualité cristalline du cristal à analyser.

III.1.1.4 Comparaison avec l'expérience

Les densités de dislocations avant déformation concernent en fait les densités calculées par attaque chimique sur des échantillons non déformés, où nous remarquons une certaine différence entre les trois types d'échantillons utilisés (tab. III.2).

On remarque notamment que l'échantillon C6 (CdTe avec 4% Zn) présente une densité de dislocations moindre que celle observée sur C4 (CdTe pur) et sur C9 (CdTe allié avec 4% Mn).

Echantillon	$\eta_D^{(cm^{-2})}$ avant déformation	$\eta_D^{(cm^{-2})}$ après déformation	$\Delta \eta_D(cm^{-2})$
C4 CdTe	5 .10 ⁵	1,71 .10 ⁸	1,71 .10 ⁸
C6 CdZnTe	8.10^4	3,57 .10 ⁸	3,57 .10 ⁸
C9 CdMnTe	4,8 .10 ⁵	2,79 .10 ⁸	2,78 .10 ⁸

Tab. III.2

III.1.2 Effet des impuretés (*Zn*, *Mn*):

III.1.2.1 Effet sur le parametre de maille:

L'introduction d'impuretés dans la matrice de CdTe conduit à la variation du parametre de maille, qui suit la loi de Vegard pour tout le domaine de concentration enen ce qui concerne l'impurete Zn (fig. III.4.a) [43], et s'arrête à la concentration 70% pour l'impureté Mn (fig. III.4.b) [44].





Notre travail s'est focalisé sur une concentration de départ de 4% et le paramétre de maille a été déduit à partir des spectres de diffraction X (fig. III.5.a, b, c).

Echantillon	Pic $2\theta(^{\circ})$	(h k l)	a (Å)	Δa (Å) (déf-non déf)
C4 non déf	23.90	(111)	6,443	0.016
C4 déf	23.84	(111)	6,459	0.010
C6 non déf	23.98	(111)	6,422	0.043
C6 déf	23.82	(111)	6,465	0.045
C9 non déf	23.86	(111)	6,454	0.005
C9 déf	23.88	(111)	6,449	0.005

Tab. III.3



Fig. III.5.a Spectres de diffraction X de C4 (CdTe pur)



Fig. III.5.b Spectres de diffraction X de C6 (*CdTe* avec 4% Zn)



Fig. III.5.c Spectres de diffraction X de C9 (*CdTe* allié avec 4% *Mn*).

On remarque après comparaison qu'il ya une petite différence due probablement à deux choses:

- La consentration apres croissance n'est pas celle de départ.
- Les conditions de croissance ayant permis l'obtention de la variation empirique (tab. III.4), ne sont pas les mêmes utilisées pour l'obtention de nos matériaux.

échantillon	a (Å) _{exp}	a (Å) _{the}	Δa (Å)
C4 CdTe	6.443	6.481	0.038
C6 CdZnTe	6.422	6.456	0.034
C9 CdMnTe	6.454	6.478	0.024

Tab. III.4

III.1.2.2 Effet sur la densité de dislocations:

L'explication des résultats précédents a été fournie par K. Guergouri et ses collaborateurs [45], ils assignent cette réduction au durcissement apporté par l'introduction de Zn qui ancre en fait une ligne de dislocation entre deux atomes de Zn et empêche par la suite la multiplication de celles-ci, ceci n'est pas le cas pour l'atome de Mn ou l'effet de taille n'est pas significatif.

D'autre part notre expérience de déformation plastique nous a permis de donner une estimation quantitative de la densité de dislocations engendrée par la déformation.

Le tableau III.2, indique en effet une densité de quelques 10^8 cm⁻² pour tous les échantillons.

Il est toute fois très intéressant de noter que l'échantillon le moins disloqué, eu l'occurrence C6 est celui qui engendre une densité de dislocation plus grande, à peu prés 10 fois celle observée sur C4 et C9.

Pour le moment il n'y a pas d'explication plausible à ce phénomène, d'autres études plus ponctuelles sont nécessaires.

Mais on remarque néanmoins que la densité de dislocations engendrée dans les échantillons alliés, soit avec du *Zn* ou du *Mn* est supérieure à celle du matériau pur.

III.2 Mesure par UV-Visible

Les résultats des mesures sont illustrés par les figures (III.5.a,b,c), ces mesures ont permis de suivre le déplacement du bord d'absorption après déformation (tab. III.5).

Echantillon	$E_g($	$\Delta E_{g}(\text{ev})$	
	Non déformé	Déformé	
C4 CdTe	1.476eV	1.448eV	0.028
C6 CdZnTe	1.486eV	1.435eV	0.038
C9 CdMnTe	1.472eV	1.468eV	0.014

Tab. III.5

La première observation intéressante qui peut être déduite concerne la comparaison des échantillons non déformés entre eux, où on peut remarquer :

 Le déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies pour *CdTe* allié avec du *Zn*, ce qui signifie une augmentation de l'énergie de la largeur de la bande interdite. Ce qui est d'ailleurs confirmé autrement (fig I.5) [4].
2. Pour *CdMnTe*, le déplacement est vers les basses énergies, donc on note un rétrécissement de la bande interdite. Ce qui est en accord avec la relation suivante à 2 K:

$$E_G(Cd_{1-x}Mn_xTe) = 1,606(1-x) + 3,198 x$$
 [46]

Concernant l'état déformé, on remarque une diminution du bord d'absorption Eg par rapport à l'état non déformé, allant jusqu'à 38 meV.

Ces résultats nous amènent à faire ressortir que: d'une façon générale, on observe une diminution de l'énergie, donnée par le bord d'absorption, due à la création de niveau audessus du haut de la bande de valence, c'est-à-dire que la déformation plastique engendre la création de centres accepteurs ayant leur énergie proche de E_v . En d'autre terme l'absorption se fait sous le niveau énergétique liée au centre accepteur crée par la déformation plastique.

Le rétrécissement de Eg, en ce qui concerne *CdTe*, est due d'après K. Guergouri et al [47] à la création de lacunes de *Cd* neutres, à l'issue de travaux de photoluminescence sur des échantillons déformés par microindontation Vickers.

Les mêmes auteurs attribuent la diminution de E_g , dans le cas de CdZnTe, à la diminution de la concentration des atomes de Zn attirés par les dislocations créées par la déformation plastique.

Le même comportement peut être assigné à CdMnTe, où on peut expliquer cette diminution de E_g par la diffusion, facilitée par la déformation plastique, des atomes de Mn, qui substituent les atomes de Cd.



Fig. III.5.a Spectres UV-Visible pour CdTe pur.



Fig. III.5.b Spectres UV-Visible pour CdMnTe.



Fig. III.5 Spectres UV-Visible pour CdZnTe

III.3 Mesure par Thermoluminescence

Les mesure par thermoluminescence (fig. III.6 a,b) n'ont pas permis du visualiser les pics relatifs aux transitions excitoniques à cause du fait que la densité de dislocations engendré par déformation plastique en pèche l'enregistrement de transitions luminescence, spécialement la partie excitonique très sensible aux déformations dans le matériau.

D'autre part un pic à 980 nm (1.26eV) a été enregistré, dont l'intensité varie avec la température de chauffage, qui peut corresponde à une transition donneur–accepteur $(Te_i^x, V_{Cd}^{-2} - V_{Cd}^{-2}, D^+)$, et qui nécessite une confirmation par photoluminescence à basse température, chose qui n'a pas été faite à cause de la non disponibilité d'une telle manipulation dans les laboratoires algériens avec les quels nous avons une certaine collaboration.



Fig. III.6.a Spectres thermoluminescence pour *CdTe*, irradié a T=25°C



Fig. III.6.b Spectres thermoluminescence pour CdZnTe, irradié a T=25°C



Conclusion générale

L'objectif de ce travail, entrepris pour la réalisation de ce mémoire, était l'étude de la déformation plastique des cristaux de *CdTe*, *CdZnTe* et *CdMnTe*.

Pour ce faire on a utilisé des éprouvettes de forme parallélépipédique orientées de telle manière à activer le système primaire [$\overline{1}$ 10] (111).

- 1. En première étape, on a donc :
 - Pris des images au microscope optique des lignes de glissement pour identifier le système de glissement, et ensuite déterminer le vecteur de Burgers des dislocations engendrées par la déformation, qui est le vecteur ^a/₂[110].
 - Le calcule du paramètre de maille a permis l'évaluation du module du vecteur de Burgers, qui tourne autour de la valeur de 4.56Å pour les trois types de cristaux.
- 2. En deuxième étape nous avons estimé la densité de dislocations et trouvé que le cristal C6 (*CdZnTe*) présente une densité plus grande que celle de C4 (*CdTe*) et C9 (*CdMnTe*), ce qui nécessite d'autres expériences pour comprendre le phénomène, parce que C6 était, avant déformation, le cristal le moins disloqué.
- L'effet des dislocations sur les propriétés optiques a été illustré à partir de deux types de mesures :
 - i. Mesures par UV-Visible.
 - **ii.** Analyse par thermoluminescence.

Les mesures par UV-Visble ont conduit aux constatations suivantes:

- La première observation est le déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies pour CdZnTe et vers les basses énergies pour CdMnTe, ce qui signifie une augmentation du gap pour le premier matériau et une diminution pour le seconde, respectivement.
- En ce qui concerne l'état déformé il a été relevé une diminution du bord d'absorption par rapport à l'état non déformé, allant jusqu'à 38 meV.

Ce résultat a été interprété par la création de centres accepteurs après déformation, qui sont les lacunes neutres de Cd pour CdTe et par la diminution de la concentration des atomes Zn ou Mn qui substituent les atomes de Cd et qui sont attirés par les dislocations.

Les mesure par thermoluminescence n'ont pas permis de visualiser les pics relatifs aux transitions excitoniques à cause du fait que la densité de dislocations engendrées par déformation plastique empêche l'enregistrement de transitions luminescentes, spécialement la partie excitonique, très sensible aux déformations dans le matériau.

D'autre part un pic à 980 nm (1.26 eV) a été enregistré, dont l'intensité varie avec la température de chauffage, qui peut corresponde à une transition donneur–accepteur $(Te_i^x, V_{Cd}^{-2} - V_{Cd}^{-2}, D^+)$, et qui nécessite une confirmation par photoluminescence à basse température, chose qui n'a pas été faite à cause de la non disponibilité d'une telle manipulation dans les laboratoires algériens avec lesquels nous avons une certaine collaboration.



Rèférences

<u>Référence</u>

[1] K. Zanion, Semiconductors and Semimetals, R. K. Willardson and C. Beer, Academic Press.

[2] L. Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, (1999).

[3] D. J. Chadi, J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, and M. Balkanski. "Reflectivities and Electronic Band Structures of *CdTe* and *HgTe*". Phys. Rev. *B*, 5 :3058, (1972).

[4] S. B. Quadri, E. F. Shelton, A. W. Webb, and J. Kennedy. "Evidence for bond strengthening in $Cd_{1-x}Z_{nx}Te$ (x=0.04)". Appl. Phys. Lett., 46: 257, (1985).

[5] K. Zanio, semiconductors and semimetals, R. K. Willqrdson and C. Beer, Academic Press New York (1978).

[6] H. Hartmann, R. Mach and B. Sell, Current topics in materials science, Vol. 9, E. Kaldis north Holland (1982).

[7] F. A. Sellim, V. Swaminathan, F. A. Karoger, Physic. Stat. Sol., A29, 465, (1975)

[8] E. Y. Gutmananas, N. Travitsky, U. Plitt and P. Hassen, Scripta. Metall. 13, 293 (1979)

[9] N. ohkubo et al, J. Appl. Phys. Lett53 (12), 16 septembe (1994)

[10] N. ohkubo et al, J. Appl. Phys. 73 (2), 15 January (1993).

[11] Y. Sayad, Modélisation de défauts due au traitements thermiques dans les semiconducteurs.

[12] M. Brousseau, les défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, (les éditions de physique).

[13] J. Auleytner; Colloque C4, supplément au n° 9, Tome 44, 313 (1983).

[14] B. K. Tanner, X Ray diffraction topography, Pergamon international Library, Vol. 10.

[15] B. Sieber and M. Dupuy: Colloque C4, supplément au nº 9, Tome 44, 297 (1983).

[16] M. Inoue, I. Teramoto and S. Takayanqgi: J. Applied physics, Vol. 33, nº 8, 2578 (1962).

[17] J. P. Chamonal: Thèse de 3ème cycle, Université scientifique et Médicale, Grenoble (1982).

[18] K. Nakagawa, Maeda and S. Takeuchi: Appl. Phys. Lett. 34 (9), 574 (1979).

[19] K. Guergouri : étude des défauts cristallins et des propriétés physiques associées dans CdTe et ces alliages avec ZnTe et MnTe, thèse de doctorat, université paris 6 (1987).

[20] M. Klimkiewicz, J. Quleytner, T. Warminski: Crystal. Res. Tech, 16, 2, 175-181 (1981).

[21] W. Zulehner: Czochralski growth of silicon, J. Crystal Growth 65, 189 (1983).

[22] S. motakef, Thermoelastic analysis of GaAs in LEC growth configuration: "Effect of liquid encapsulation on thermal stress", journal of crystal Growth 80, 37-50 (1987).

[23] V.M Lkeenhovm V.B Ufimtsev, N. I Shmotov, Vu. F. Schelk. "Numeric simulation of vertical Bridgman growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ melts", Journal of crystal growth, 197(1999)443-448.

[24] C. Parfeniuk, F. Weinberg, I.V Samarasekera, C. Schvezov and L. Li, "Mesured critical resolved shear stress and calculated temperature and stress fields during growth of *CdZnTe*", Journal of Crystal Growth, 119, 261-270 (1992),.

[25] J. P. Hirth et J. Lothe: Theory of dislocations, Second Edition. 1982

[26] D. Imhoff: Diplôme d'ingénieur du conservatoire des arts et métiers à Paris (Octobre 1989).

[27] H. Ehreneich et I.P. Hirth: Appl. Phys. Lettres, 46 (1985),668

[28] A. Sher, A.B. Chen, W.E. Spicet et C.K. Shih: J.Vac.Sc.Tech., A3, 105 (1985).

[29] D. Bagot : Thése de doctora de l'I.N.S.A de Rennes (1992).

[30] P. Siffert, A. Cornet, R. Stuck, R. Triboulet and Y. Marfaing, 14th Scintillation and Semiconductor Counter Symposium, Washhington (1974).

[31] V. Swaminathan and S. M. copley, J. Am. Ceram. Soc. 58, 482 (1975).

[32] A. Lachter ; Thèse de Doctorat d'état, Université de Bordeaux I (1980).

- [33] T. Güngor, Journal of Research in physics Vol. 27, 9 14 (1998).
- [34] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys, pp269-275 (2002).
- [35] S. Abed, thèse de magister (2005).
- [36] S. S. Kim and B. T. Lee, Thin Solid Films 446, 307 (2004).
- [37] J. P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, second edition New York (1982)

[38] M. Inoue, I. Teramoto and S. Takayanagi, J.Applied Physics, Vol. 33, n° 8, 2578 (1962).

[39] Y. C. Lu, R. K. Route, D. Elwell and R. S. Feigelson, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1), 264 (1985).

[40] H. Iwanaga and T. Yoshie, S. Takeuchi and K. Mochizuki, J. Cryst. Growth 61, 691-694 (1983).

[41] A. Authier, Colloque rayons X et matière, Monaco, p.31 (1973).

[42] P. Gay, P. B. Hirsch et A. Kelly, Acta Met. 1, 315 (1953).

[43] J. C. Woolley and B. Ray, J. Phys. Chem. Sol., Pàergamon Press, Vol. 13, 151-153 (1960)

[44] J. Debska, U. Galazka, R. R. Jasiolek, G. Mizera, E. Bryza, B: II Intern. Congress Crystall. Warszawa, Coll. Abstracts 245 (1978).

[45] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli and Y. Marfaing "Solution hardening and dislocation density reduction in *CdTe* crystals by *Zn* addition", J.Cryst Growth 86, 61 (1988).

[46] J.K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors". J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).

[47] K. Guergouri, N. Brihi and R. Triboulet, "Study of the effect of dislocations introduced by indentation on $Cd(1\ 1\ 1)$ and $Te(\overline{1}\ \overline{1}\ \overline{1})$ faces on the electrical and optical properties of CdTe''. J. Crystal Growth, V 209, p709-715 (2000).

Etude optique de la déformation dans quelques semiconducteurs II-VI

<u>Résumé</u>

Le *CdTe* pur et allié avec quelques impuretés isoélectroniques s'est avéré devant plus de vingt ans comme étant très prometteur dans le domaine optoélectronique.

L'efficacité des composants à base de ces matériaux est strictement liée à leur qualité. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail.

L'objectif dans cette étude est voir l'effet de la déformation plastique des cristaux de *CdTe*, *CdZnTe* et *CdMnTe*, sur les propriétés optiques.

Les moyens d'investigation sont les RX, comme moyen de caractérisation cristallographique, les mesures de spectrophotométrie par UV-Visible, entant que moyen de caractérisation optique, et enfin la thermoluminescence pour confirmer quelques résultats.

Les principaux résultats obtenus montrent que: le meilleur cristal (CdZnTe) avant déformation, est celui qui présente la plus grande densité de dislocation après déformation et une augmentation du gap optique, qui diminue pour CdMnTe.

L'effet des dislocations sur les propriétés optiques est caractérisé par un décalage du bord d'absorption par rapport à l'état non déformé, dû à la création de centres accepteurs, qui sont les lacunes neutres de Cd pour CdTe et par la diminution de la concentration des atomes Zn ou Mn substituant les atomes de Cd.

La thermoluminescence a permis la localisation d'un pic à 1.26 eV, dont l'intensité varie avec la température de chauffage, et qui peut corresponde à une transition donneur–accepteur $(Te_i^x, V_{Cd}^{-2} - V_{Cd}^{-2}, D^+).$

Mots clés:

CdTe, *CdZnTe et CdMnTe*, déformation plastique, dislocations, gap optique, thermoluminescence.

الدراسة البصرية للتشوه في بعض

أنصاف النواقل II-VI

الملخص

إن CdTe النقي وسبائكه المحصل عليها باستعمال شوائب ليست ذات تأثير كهربائي، كان له الاهتمام الكبير في السنوات العشرين الماضية، وهذا لأهميته الواعدة في مجال الإلكتروضوئي.

إنَّ جودة الرقائق المصنعة من هذه المواد ذات صلة وثيقة بنو عيتها. وهذا هو هدف عملنا.

يتعلق هدف هذه الدراسة بمعرفة تأثير التشويه اللدن على الخواص البصرية لبلورات CdZnTe و CdMnTe.

الوسائل المستعملة للتحقق من ذلك هي: الأشعة السينية، كوسيلة لتحديد الخصائص البلورية، قياس شدة موجات الطيف الفوق بنفسجي المرئي كوسيلة لتحديد الخصائص الضوئية، وأخيرا التألق الحراري لتأكيد بعض النتائج.

النتائج الرئيسية المحصل عليها أظهرت أن: أفضل بلورة قبل التشويه وهي CdZnTe، تحتوي على أكبر كثافة انخلاعات بعد التشويه و كذا زيادة في الفجوة الضوئية، التي تنقص في حالة CdMnTe .

يتمثل أثر الانخلاعات على الخواص الضوئية في إزاحة حافة الامتصاص الضوئي بالنسبة للحالة غير المشوهة، وهذا راجع إلى إنشاء مراكز آخذة، ممثلة في الفجوات المتعادلة لذرات Cd، وتناقص تركيز ذرّات Zn أو Mn المحتلة لمواقع ذرات Cd .

سمح لنا التألق الحراري بتحديد قمة، تتغير شدتها مع درجة حرارة التسخين، عند $(V_{cd}^{-2}, D^+ - Te_i^x, V_{cd}^{-2})$

الكلمات المفتاحية:

CdZnTe ·CdTe و CdMnTe، التشويه اللدن، الإنخلاعات، الفجوة الضوئية، التألق الحراري.

Optical study of the deformation in some semiconductors II-VI

<u>Abstract</u>

The pure *CdTe* and alloyed with some isoélectronic impurities received, during the lost twenty years, a great interest because of that it would be very promising in the optoelectronic field.

The efficiency of the components manufactured with these materials is closely related to their quality. It is in this objective we subscribed our work.

Thus the aim of this study is to see the plastic deformation effect on the optic properties of CdTe, CdZnTe and CdMnTe.

The investigating was realized by: the X-rays, as means of crystallographic characterization, the spectrophotometry UV-Visible measures, as optic characterization and the thermoluminescence to confirm some results.

The main results show that: the best crystal (CdZnTe) before deformation, become this which have the biggest dislocation density after deformation and an increase in the optic gap, which decreases for CdMnTe.

The dislocations effect on the optic properties is characterized by a shift of the absorption edge regarding the non deformed state, due to the creation of acceptors centers, which are neutral Cd vacancies for CdTe and by the diminution of the concentration of Zn or Mn atoms, substituting Cd.

The thermoluminescence permitted to locate a pick at 1.26 eV, which, the intensity varies with the heating temperature, and which would be origned to the donor-acceptor transition $(Te_i^x, V_{Cd}^{-2} - V_{Cd}^{-2}, D^+)$.

Key words:

CdTe, *CdZnTe* and *CdMnTe*, plastic deformation, dislocations, optic gap, thermoluminescence,.