



HAL
open science

Effet d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman des alliages semi-conducteurs concentrés

Alina Mitric

► **To cite this version:**

Alina Mitric. Effet d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman des alliages semi-conducteurs concentrés. Génie des procédés. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2006. Français. NNT: . tel-01331578

HAL Id: tel-01331578

<https://hal.science/tel-01331578>

Submitted on 14 Jun 2016

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

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

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Science et Génie des Matériaux »

préparée au laboratoire : **Elaboration par Procédés Magnétiques (EPM)**

dans le cadre de l'École Doctorale « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée et soutenue publiquement par

Alina MITRIC

le 29 mai 2006

Effet d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman des
alliages semi-conducteurs concentrés

Directeur de thèse :

Thierry DUFFAR

JURY

M. Ernesto DIEGUEZ
M. Bernard BILLIA
M. Michael FIEDERLE
M. Jean-Paul GARANDET
M. Thierry DUFFAR

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse

A mes parents.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Thierry Duffar, mon directeur de thèse, de m'avoir confié ce sujet de recherche qui m'a donné l'opportunité de découvrir l'univers de la solidification. Son soutien, ses conseils et son encouragement continu m'ont permis de surmonter toutes les difficultés et de mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Ernesto Dieguez pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Messieurs Bernard Billa et Michael Fiederle qui, en tant que rapporteurs, ont judicieusement évalué mon travail, et Monsieur Jean-Paul Garandet pour sa participation à mon jury et surtout pour l'intérêt porté à mon étude et ses remarques constructives.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué au « happy end » de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aux Messieurs René Moreau, Yves Delannoy et Yves Fautrelle pour leur disponibilité, leurs suggestions et pour leur aide précieuse dans la clarification des aspects MHD.

Une grande contribution à l'aboutissement du travail expérimental a été apportée par l'équipe technique du laboratoire EPM. Je remercie Gilbert Vian, Christian Garnier, Jean Pierre Paulin, Denis Bon et Patrick Petitpas pour leur savoir-faire, pour leur aide à la mise en place des dispositifs expérimentaux et pour leur sympathie.

Merci à Carmen Stelian pour les investigations numériques réalisées sur ce sujet qui ont facilité le développement de la nouvelle configuration du Four 2000 et l'interprétation de certains résultats.

Merci également à tous les stagiaires, les thésards, les post-docs et au personnel EPM pour mon séjour agréable au laboratoire. Je n'oublierai pas les incursions et les pique-niques nocturnes qui ont raccourci et ont animé les longues heures de manip. Merci notamment à Fouad, Pierre Eric et Erwann pour les astuces techniques qui ont facilité ma vie dans la salle de manip et pour leur soutien pendant la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à remercier les partenaires du réseau TPVCell, leur rencontre a été d'une grande richesse scientifique et humaine. Un grand merci aux équipes de caractérisation pour leur apport à la finalisation de mon travail et surtout à Adina, Vicky, Carlos et Luis pour avoir consacré leurs journées et de fois leurs soirées à l'investigation de mes «monsters» et pour l'accueil chaleureux réservé lors de mes visites. Toute mon amitié à Julien avec lequel j'ai partagé les inquiétudes et les joies inhérentes à la thèse. Bonne chance pour ta soutenance !

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Paul Barvinschi de l'Université de l'Ouest de Timisoara qui m'a poussée à tenter cette aventure merveilleuse.

Merci à tous mes amis, pour les bons moments passés ensemble pendant ces années. Une pensée particulière pour Alina, Adina, Sorin, Vasile et Marius qui ont supporté avec stoïcisme mes humeurs et qui ont été toujours à mon écoute et m'ont encouragée à continuer.

Enfin, je remercie de tout mon cœur mes parents et mon frère pour leur soutien inconditionnel.

Alina

Table de matières

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction | 1 |
| 1.1. Principe du thermophotovoltaïque | 1 |
| 1.2. Projet TPVCell | 3 |
| 1.3. Problèmes lors de la solidification des alliages concentrés | 5 |
| 1.4. Techniques de solidification | 6 |
| 1.5. Utilisation du champ magnétique dans la croissance cristalline | 9 |
| 1.6. Organisation du manuscrit | 10 |
| 2. Phénomènes chimiques et physiques pendant la croissance cristalline sous champ magnétique | 11 |
| 2.1. Courbure d'interface | 11 |
| 2.2. Hydrodynamique | 13 |
| 2.3. Mécanismes des ségrégations chimiques | 14 |
| 2.3.1. Equation du transport du soluté | 15 |
| 2.3.2. Régime convectif | 16 |
| 2.3.3. Régime diffusif | 18 |
| 2.3.4. Régime convecto-diffusif | 19 |
| 2.3.5. Calcul de la couche limite solutale pour différentes configurations | 23 |
| 2.4. Stabilité morphologique de l'interface de solidification | 29 |
| 2.5. Effet du champ magnétique alternatif | 31 |
| 2.5.1. Effets thermiques | 32 |
| 2.5.2. Effet mécanique - force électromagnétique responsable du brassage | 33 |
| 2.5.3. Vitesse de brassage | 34 |
| 2.6. Dimensionnement des expériences de solidification sous champ magnétique | 35 |
| 2.6.1. Courbure de l'interface | 35 |
| 2.6.2. Champ magnétique alternatif | 36 |
| 2.6.3. Couche limite solutale | 41 |
| 2.7. Simulation numérique de l'effet du champ magnétique alternatif sur la solidification d'un alliage GaInSb | 42 |
| 2.7.1. Effet de l'intensité du champ magnétique sur le brassage électromagnétique | 42 |
| 2.7.2. Effet de la position et de la dimension de la bobine sur le brassage électromagnétique | 43 |
| 2.7.3. Effet du brassage électromagnétique sur la distribution de soluté et la déflexion de l'interface | 45 |
| 2.7.4. Effets de la fréquence du champ magnétique | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Synthèse de l'alliage | 49 |
| 3.1. Synthèse de GaSb, InSb et GaInSb | 49 |
| 3.1.1. Préparation des matériaux | 49 |
| 3.1.2. Dispositif et procédure expérimentale | 50 |
| 3.2. Analyses structurales et chimiques | 52 |
| 3.2.1. Préparations des échantillons | 52 |
| 3.2.2. Analyse métallographique | 52 |
| 3.2.3. Techniques de caractérisation | 52 |
| 3.3. Résultats expérimentaux concernant les lingots préparés par induction électromagnétique | 57 |
| 3.3.1. GaSb | 57 |
| Stœchiométrie | 57 |
| Qualité structurale | 59 |
| 3.3.2. GaInSb | 60 |
| Stœchiométrie et composition | 60 |
| Ségrégation chimique dans les charges GaInSb | 66 |
| Qualité structurale | 67 |
| 4. Moyens d'études | 69 |
| 4.1. Dispositif expérimental Four 2000 | 69 |
| 4.2. Champ magnétique alternatif | 74 |
| 4.2.1. Dispositif expérimental | 74 |
| 4.2.2. Mesure de champ magnétique alternatif | 75 |
| 4.3. Marquage Peltier | 76 |
| 4.3.1. Principe du marquage Peltier | 76 |
| 4.3.2. Montage expérimental | 76 |
| 4.3.3. Analyses chimiques des marquages Peltier | 78 |
| 4.4. Déroulement d'une expérience | 80 |
| 4.4.1. Préparation des charges | 80 |
| 4.4.2. Montage expérimental | 81 |
| 4.4.3. Positionnement de l'interface germe/liquide dans le four par rapport à la spire | 83 |
| 4.5. Simulation numérique - effet de la bobine et du support sur le champ thermique dans le four Bridgman | 85 |
| 4.5.1. Equations et conditions aux limites | 86 |
| 4.5.2. Ancienne configuration | 87 |
| 4.5.3. Nouvelle configuration | 89 |
| 5. Expériences préliminaires | 93 |
| 5.1. Croissance cristalline des alliages concentrés à vitesses de tirage faibles | 93 |
| 5.1.1. Cadre de l'étude | 93 |
| 5.1.2. Expériences de solidification à vitesse de tirage faible | 95 |
| Paramètres expérimentaux | 95 |
| Analyses compositionnelles | 95 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 5.2. | Alliages dilués | 98 |
| 5.2.1. | Paramètres expérimentaux | 98 |
| 5.2.2. | Résultats expérimentaux | 99 |
| | Observations métallographiques | 99 |
| | Analyses compositionnelles | 102 |
| 5.3. | Alliages GaInSb de concentration moyenne | 104 |
| 5.3.1. | Paramètres expérimentaux | 104 |
| 5.3.2. | Résultats expérimentaux | 105 |
| | Observations métallographiques | 105 |
| | Analyses compositionnelles | 108 |
| 6. | Alliages concentrés | 113 |
| 6.1. | Cadre de l'étude | 113 |
| 6.2. | Effet de l'intensité du champ électromagnétique alternatif sur les alliages $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ | 113 |
| 6.2.1. | Paramètres expérimentaux | 114 |
| 6.2.2. | Résultats expérimentaux | 116 |
| | Observations métallographiques | 116 |
| | Analyses compositionnelles | 121 |
| | Marquages des interfaces et déstabilisation morphologique | 125 |
| 6.3. | Effet du brassage électromagnétique sur les échantillons $Ga_{0,88}In_{0,12}Sb$ | 126 |
| 6.3.1. | Cadre de l'étude | 126 |
| 6.3.2. | Paramètres expérimentaux | 126 |
| 6.3.3. | Effet de la position du front de solidification par rapport à la bobine | 128 |
| | Observations métallographiques | 128 |
| | Analyses compositionnelles | 132 |
| 6.3.4. | Effet du matériau du creuset | 134 |
| | Déstabilisation morphologique de l'interface | 136 |
| | Conclusion et perspectives | 141 |
| | Références | 145 |
| | ANNEXE A : Propriétés physiques des alliages GaInSb | 149 |

1. Introduction

L'épuisement des ressources naturelles et, en même temps, la pollution de l'environnement et les conséquences sur les changements climatiques constituent des problèmes qui prennent de plus en plus d'importance et ont déterminé un intérêt accru pour les énergies renouvelables et propres. Dans ce contexte, des secteurs comme l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie de l'hydraulique, ont connus un développement important dans les dernières années. Aujourd'hui, l'optimisation de ces technologies et la découverte de nouvelles méthodes de conversion (dispositif pour la génération de énergies propres) représente une activité centrale de la recherche scientifique.

Un domaine d'activité peu connu en Europe, mais très développé aux Etats Unis est celui du thermophotovoltaïque (TPV). Le principe de fonctionnement d'un générateur TPV est similaire à celui du photovoltaïque, mais dans ce cas, c'est l'énergie thermique qui est convertie en électricité. Ces dispositifs présentent plusieurs avantages par rapport aux autres générateurs d'électricité. Ils sont sources d'énergie non polluantes (faible émission de NO), nécessitent peu de maintenance, sont utilisables la nuit et par mauvais temps et le rendement théorique maximal prévu pour le thermovoltaïque est de 60% alors que pour le photovoltaïque classique il est de 30%. Les cellules TPV peuvent avoir des applications très diverses : dans la récupération de la chaleur dans les industries qui génèrent beaucoup des pertes thermiques, dans les applications militaires et dans la génération d'électricité autonome dans les cas où le raccordement au réseau électrique est cher ou difficile.

1.1. Principe du thermophotovoltaïque

Dans une cellule TPV, la transformation de la chaleur en électricité se déroule en deux étapes (Figure 1.1) :

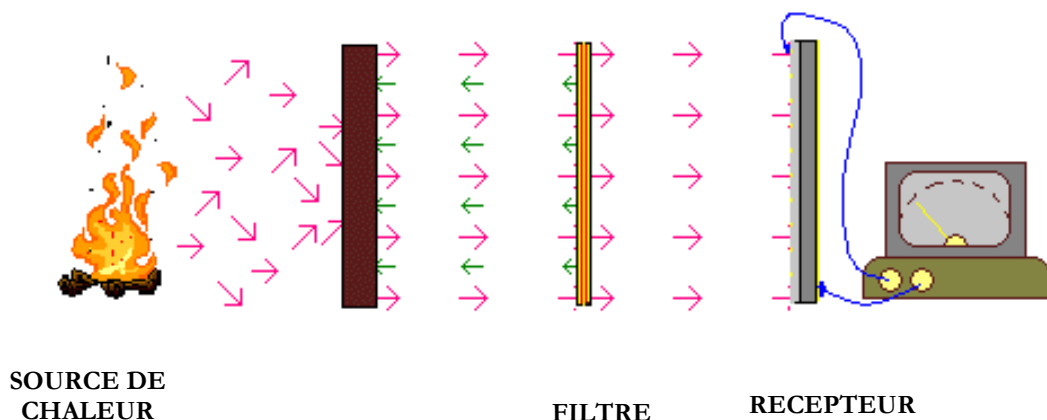


Figure 1.1 : Principe d'un générateur thermophotovoltaïque avec filtre.

- La chaleur est transformée en rayonnement IR par une surface émettrice ; dans certains cas, pour améliorer l'efficacité du dispositif, un filtre est placé entre l'émetteur et la photodiode. Il réfléchit les photons qui ne correspondent pas à l'énergie de la cellule ce qui empêche la surchauffe de la cellule ; ainsi un minimum de rayonnement est perdu car les photons réfléchis servent à maintenir la température de l'émetteur.
- Le rayonnement IR est converti en énergie électrique par une diode (cellule) photovoltaïque.

Les sources de chaleur utilisées pour les applications TPV ont des températures entre 1000 et 2200 °C et elles peuvent être très diverses, du brûleur à gaz aux réacteurs nucléaires. Les choix des autres éléments du dispositif TPV et son fonctionnement dépendent de la température de la source.

L'émetteur est la partie du système qui réalise la conversion de la chaleur en rayonnement infra rouge. Le spectre d'émission du récepteur doit s'accorder au mieux avec celui de l'émetteur afin d'avoir un bon rendement, mais aussi pour obtenir un rayonnement assez important pour récupérer une puissance significative à la sortie du système.

Les cellules TPV peuvent être équipées soit d'émetteurs à large bandes (carbure de silicium), soit d'émetteurs sélectifs en oxydes de terres rares : Er_2O_3 , Yb_2O_3 , alumine, magnésie et spinelle de magnésie dopées Ni ou Co, métaux et composés intermétalliques réfractaires : Pt, Ir, W.

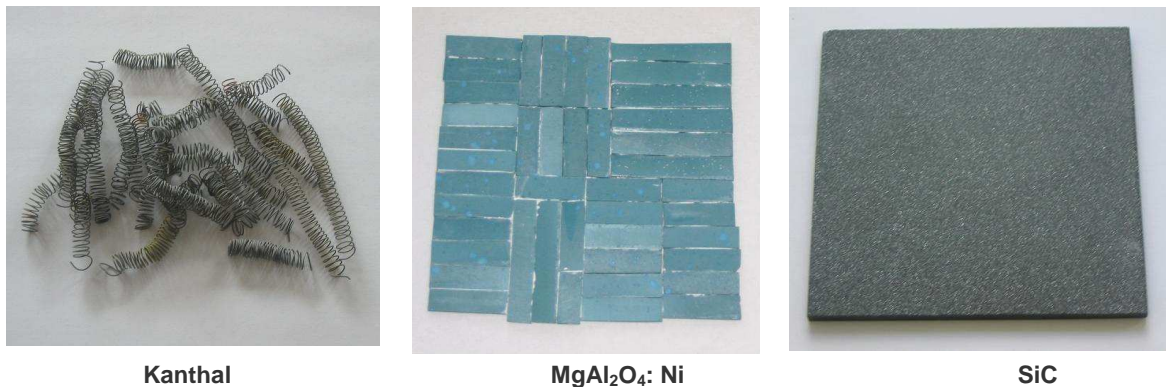


Figure 1.2 : Différents types d'émetteur TPV.

La figure 1.2 présente différents types d'émetteur: des plaques céramiques en SiC pour des températures élevées 1200-1500°C, des spires de diamètre 0.5mm en Kanthal (émetteur semi sélectif) et des émetteurs en $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Ni}$ (émetteur sélectif à basse température).

Le récepteur est une jonction pn dont la largeur de la bande interdite, E_g , correspond à des longueurs d'onde infra rouges.

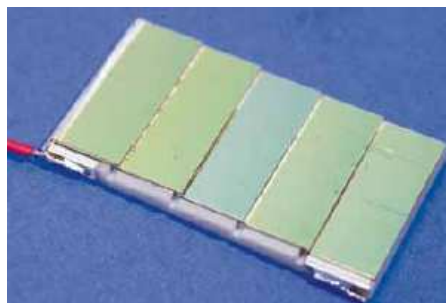


Figure 1.3 : Module de cinq cellules GaSb reliées en série sur un substrat de nitrure d'aluminium .

Les matériaux les mieux adaptés pour la réalisation de cellules à faible gap sont les semi-conducteurs III-V. Actuellement, les substrats les plus utilisés sont en GaSb, dont la largeur de bande interdite de 0.72 eV correspond à une température de $2200 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure 1.3 présente un module de 5 cellules GaSb, connectées en série sur un substrat de nitrure d'aluminium, qui a été utilisé dans la réalisation d'un prototype TPV dans le cadre du projet européen « TPVCell ».

Le but de l'industrie TPV est de réaliser des dispositifs fonctionnant à des températures moins élevées, si possible inférieures à 1400°C pour éviter la production de monoxyde d'azote (NO), ce qui nécessite une largeur de bande interdite plus faible (0.5eV pour 1400°C). Dans ces conditions, une option intéressante est fournie par les alliages ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Pour ces matériaux, la largeur de la bande interdite peut être ajustée en fonction de la composition. La disponibilité de ce type de substrats simplifierait le processus de fabrication de la cellule, permettrait l'optimisation de systèmes TPV et la réalisation de couples émetteur-récepteur adaptés aux applications pratiques envisagées.

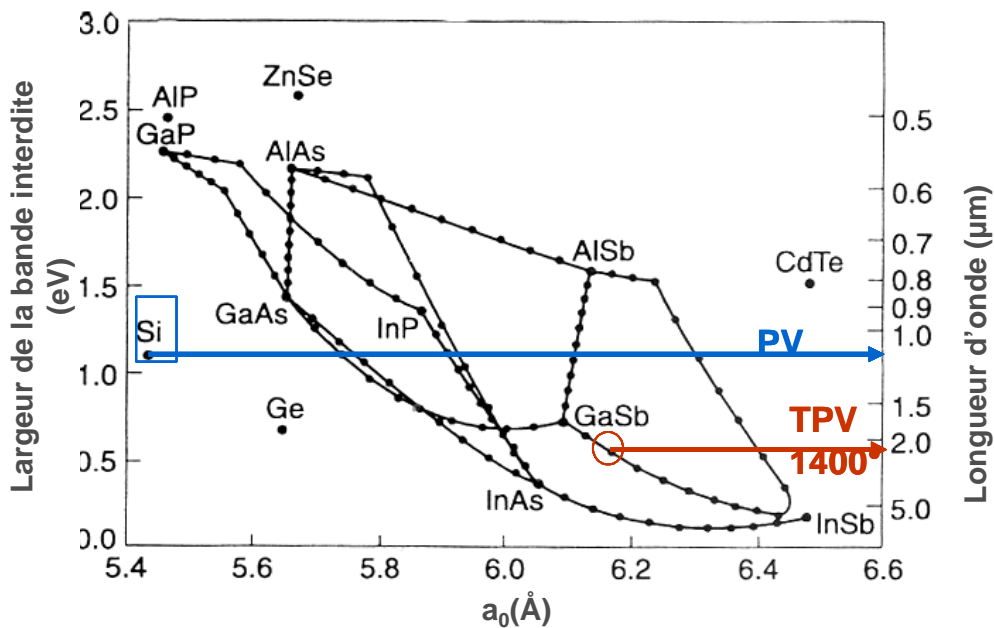


Figure 1.4 : Largeur de la bande interdite pour différents matériaux en fonction de leur paramètre de maille [Coutts et Fitzgerald, 1998].

Dans le cas du GaInSb, pour obtenir un matériau avec une largeur de bande interdite de 0.5 eV , la concentration en InSb doit être d'environ 20 % mol. La réalisation de substrats $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ de qualité électronique reste, pour le moment, une tâche extrêmement difficile à cause de la ségrégation chimique qui intervient pendant le processus de solidification.

1.2. Projet TPVCell

L'étude et le développement d'un dispositif TPV, basé sur les alliages III-V, a fait l'objet d'un projet financé par la Communauté Européenne, dans le cadre du programme "Fifth Framework European Programme for Research". Huit laboratoires et un partenaire industriel, spécialisés dans différents domaines d'activité, ont collaboré pour optimiser l'efficacité du dispositif TPV. Un diagramme présentant les équipes et leur contribution dans ce projet est montré dans la Figure 1.5.

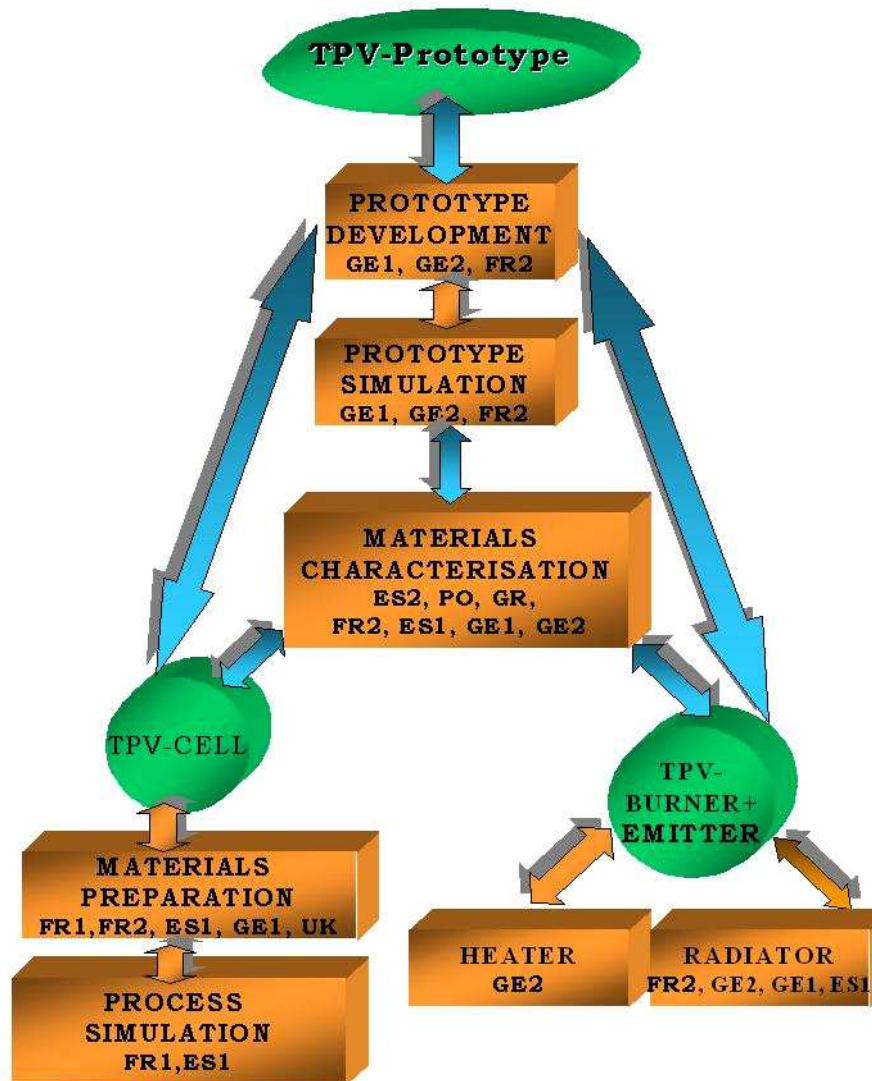


Figure 1.5 : Les partenaires et leur activité dans le cadre du projet TPVCell.

Le laboratoire EPM (FR1) a coordonné l'activité du réseau TPVCell et a été impliqué dans l'étude numérique et expérimentale de l'élaboration des alliages ternaires GaInSb dans le but d'améliorer leur qualité. L'étude expérimentale a été effectuée dans le cadre de cette thèse. Pour mener à bien ce travail, nous avons eu de fortes collaborations avec les autres partenaires, spécialement avec :

- Wafer Technology (UK), qui nous a fourni des matériaux de pureté électronique (Ga, In et Sb, 6N) pour la réalisation de nos expériences ;
- les équipes spécialisées dans la caractérisation des matériaux : l'Institut Technologique et Nucléaire Sacavem au Portugal (PO), l'Université Complutense de Madrid en Espagne (ES2) et l'Université Aristote en Grèce (GR) qui ont réalisé l'analyse chimique et structurale de nos lingots ;
- l'Université Autonoma de Madrid en Espagne (ES1) dans des discussions scientifiques et techniques.

1.3. Problèmes lors de la solidification des alliages concentrés

Nous avons vu dans le paragraphe antérieur que la fabrication de cellules TPV à basse température exige des substrats GaInSb de concentration élevée (20%) en InSb. La croissance de ces alliages, avec une forte teneur en soluté, a mis en évidence l'apparition de phénomènes physico-chimiques complexes liés surtout à la variation de la température de solidification en fonction de la concentration et la difficulté d'élaborer des lingots homogènes. L'origine de la ségrégation solutale, les phénomènes de transport du soluté impliqués et leurs conséquences sur la qualité des cristaux ont fait l'objet de plusieurs études dans le cas de la technique Bridgman. Le principe de cette méthode consiste à refroidir une charge fondue dans un creuset en le déplaçant dans un gradient thermique. Elle présente l'avantage de pouvoir régler les différents paramètres : le gradient thermique, la vitesse de tirage et de faire de nombreuses mesures.

Au cours de la solidification, le rejet de soluté, lié au diagramme de phase de l'alliage GaInSb, est à l'origine des ségrégations chimiques dans le solide. La distribution du soluté est déterminée par les phénomènes propres au mécanisme de solidification, influencés à leur tour par les propriétés physico-chimiques du matériau. En effet, la courbure du front de solidification, à cause de la conductivité thermique différente du liquide et du solide, influence la répartition radiale de l'InSb (Figure 1.6 (a)). L'InSb étant rejeté normalement à ce front, l'accumulation du soluté au centre de l'échantillon est plus importante que sur les bords (Figure 1.6 (b)). L'apparition de gradients thermiques radiaux dans le liquide développe par ailleurs un mouvement convectif qui, en fonction de son intensité, peut réduire ou augmenter la ségrégation radiale (Figure 1.6 (c)).

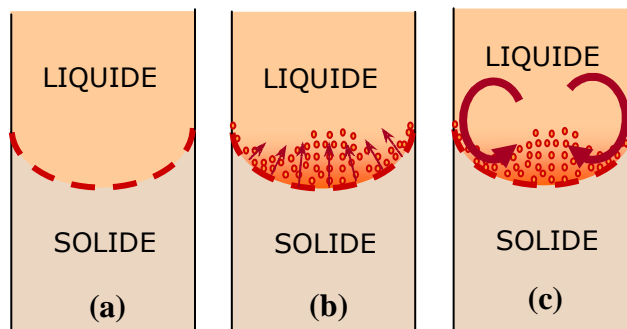


Figure 1.6 : (a) Forme de l'interface solide/liquide, (b) Rejet du soluté et (c) Convection thermique dans le cas des alliages GaInSb.

Le fait que la densité de l'InSb est supérieure à celle de GaSb a un effet stabilisant sur la convection thermique qui peut être complètement amortie. Dans ces conditions, une augmentation de la concentration au centre de l'échantillon est favorisée. Pour les alliages concentrés, la variation de la température de solidification avec la concentration, entraîne un surcreusement de l'interface qui devient morphologiquement instable (Figure 1.7 (a) et (b)). A cause de l'augmentation de concentration au fur et à la mesure de la croissance, cette instabilité entraîne de très fortes hétérogénéités chimiques, une qualité cristalline très dégradée et même la fracture du matériau.

Ces phénomènes ont été observés lors des expériences réalisées par N.Duhanian. Pour des alliages concentrés l'interface devient très courbée et finit par se déstabiliser [Duhanian et al., 2005]. Ce fait se produit d'autant plus tôt que la concentration initiale en InSb est plus élevée. L'effet solutal sur la convection a été étudié numériquement par C. Stelian qui a modélisé des expériences de solidification Bridgman pour des alliages concentrés. Ces résultats montrent que l'amortissement solutal de la convection thermique à cause du soluté rejeté à l'interface a des effets

nuisibles sur la qualité des cristaux, déterminant une augmentation de la ségrégation chimique et le surcreusement de l'interface [Stelian et Duffar, 2004] [Stelian et Duffar, 2005].

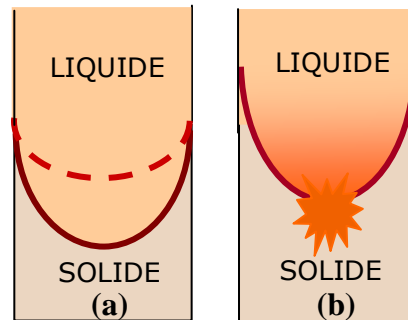


Figure 1.7 : Effets de la variation de la température de fusion en fonction de la concentration : (a) Surcreusement de l'interface (b) Déstabilisation de l'interface.

Les objectifs de la solidification des alliages ternaires sont d'éviter le plus possible la déstabilisation et d'améliorer l'homogénéité chimique des lingots. Une des solutions proposée et expérimentée est la réduction de la vitesse de tirage pour favoriser l'homogénéisation par convection [Stelian et al., 2005]^a, [Dutta, 2005], mais cette solution n'est pas intéressante pour les procédés industriels à cause de la durée trop longue de la solidification. Donc, il faut chercher une méthode qui permette à la fois de diminuer les ségrégations et d'utiliser une vitesse suffisamment élevée pour des applications industrielles. La solution pourrait être l'homogénéisation du liquide riche en soluté près de l'interface afin de maintenir la courbure d'interface à des valeurs faibles et de réduire la ségrégation radiale.

1.4. Techniques de solidification

Afin de résoudre les problèmes d'hétérogénéité des alliages, les machines de cristallogénèse ont été optimisées et différentes astuces ont été essayées pour arriver à contrôler les phénomènes de transport dans le liquide.

Bridgman avec piston

Dans le cas de la technique Bridgman vertical, Ostrogorsky a proposé l'utilisation d'un piston immergé dans le liquide près de l'interface de solidification. Le piston empêche le liquide qui se trouve près du front de solidification d'être mélangé avec le reste de la charge fondue, jouant le rôle d'un double creuset. Pendant la solidification, la couche située au dessous du piston est alimentée avec du liquide à la concentration initiale. Pour imposer un flux de chaleur axiale et un contrôle plus précis de conditions thermiques à l'interface, le piston peut-être chauffé [Ostrogorsky, 1990].

L'utilisation de cette technique permet un affaiblissement des gradients radiaux et de la convection près de l'interface. Des alliages Sn-Bi 1% homogènes et des cristaux uniformément dopés de Ge : Sb, InSb : Te ont été solidifiés par cette technique [Ostrogorsky, 1991], [Ostrogorsky et al., 1993].

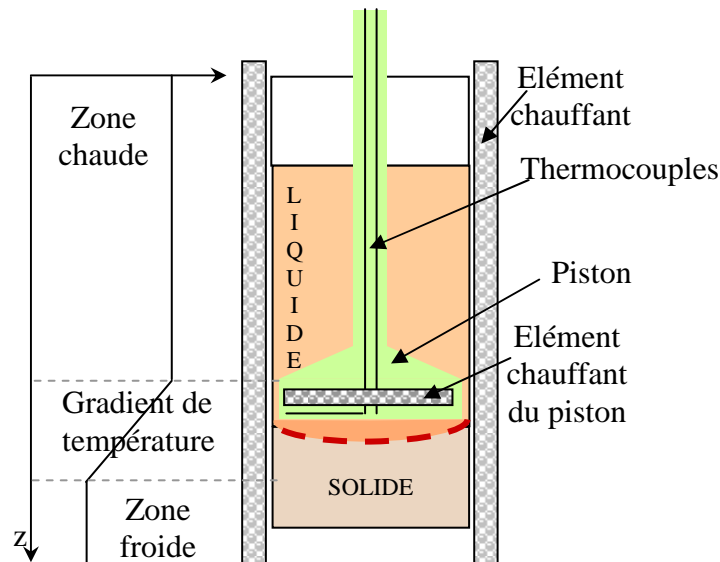


Figure 1.8 : Schéma de principe de la méthode de solidification avec un piston chauffant.

Une meilleure homogénéisation du liquide près de l'interface peut être obtenue en utilisant un piston tournant [Meyer et Ostrogorsky, 1997]. La génération d'une convection forcée lors de la solidification des alliages GaInSb de concentration 3% et 9% a permis d'améliorer la qualité des matériaux en éliminant les fissures et d'obtenir des lingots plus homogènes [Dutta et Ostrogorsky, 1998].

Technique diffusive

Des alliages ternaires avec une distribution uniforme du soluté ont été obtenus par Dutta en utilisant une méthode qui consiste à placer le composant dont la température de fusion est plus faible (InSb) et qui joue le rôle de germe dans la partie basse d'un creuset vertical et au dessus la charge (GaSb) (Figure 1.9)[Dutta, 2005].

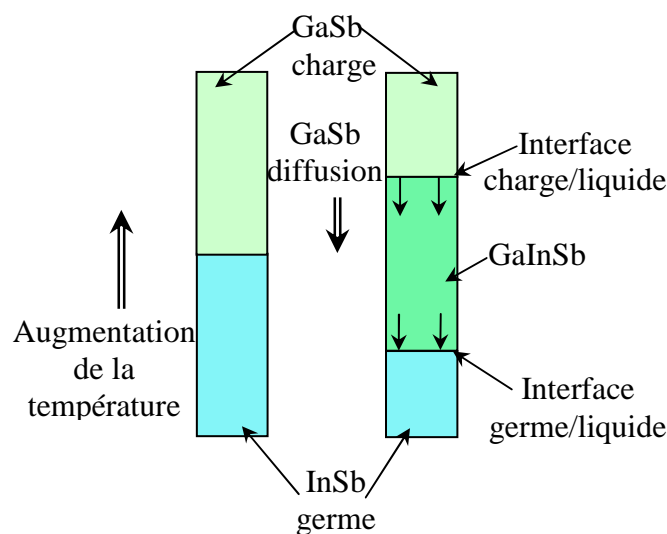


Figure 1.9 : Schéma de principe : Croissance des alliages GaInSb par diffusion de GaSb dans InSb.

Le creuset est positionné dans un gradient thermique de telle manière qu'une partie du germe est fondue pour dissoudre le GaSb et en même temps pour éviter de fondre la charge. A cause du gradient de concentration, le GaSb dissous diffuse dans InSb et permet la formation de GaInSb. La solidification a lieu au moment où le liquide avec une certaine teneur en InSb atteint la température de solidification correspondante. Pendant la croissance, le creuset et le four sont fixes et la vitesse de croissance est déterminée par la vitesse de diffusion.

Cette technique a été utilisée avec succès dans la croissance des alliages ternaires III-V homogènes. Le désavantage de cette méthode est la vitesse de solidification très faible, par exemple pour un alliage de concentration 20% elle est de seulement 0.4mm/h.

Bridgman vertical avec alimentation

Dans le cadre du projet TPVCell, une technique originale de solidification des alliages GaSb et GaInSb a été mise au point à l'Université Autonoma de Madrid, en Espagne.

Le principe de cette méthode est de remplir le creuset avec du liquide à la concentration initiale au fur et à mesure de la solidification de telle façon que la hauteur du liquide reste toujours constante.

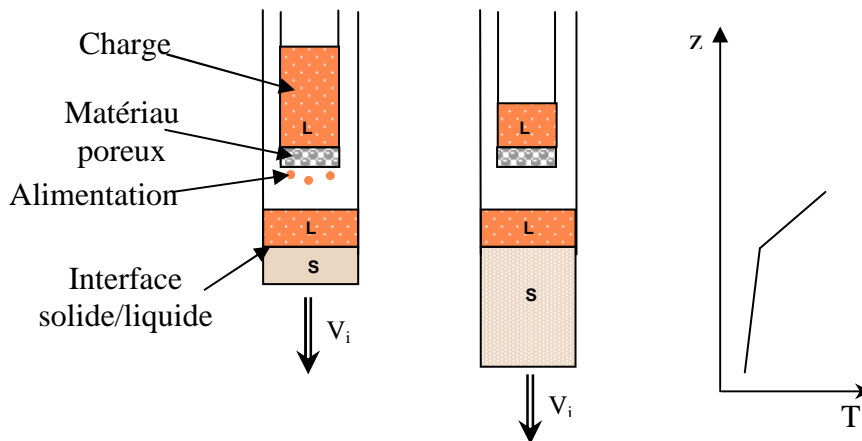


Figure 1.10 : Schéma de principe : Bridgman Vertical avec alimentation.

Le liquide est solidifié en tirant le creuset dans un gradient thermique. Théoriquement, pour une vitesse de solidification égale à la vitesse de remplissage, après un transitoire, un état d'équilibre sera atteint et un alliage homogène de concentration C_0 sera obtenu.

La charge fondue est contenue dans un deuxième creuset placé à l'intérieur du creuset mobile et dont la position ne change pas au cours de tirage. Il est prévu à l'extrémité inférieure d'un matériau poreux en silice à travers lequel à lieu l'alimentation. Cette technique nécessite un contrôle très précis de la température de la charge fondue et de la pression dans le creuset fixe afin de garder la vitesse de remplissage et donc la hauteur du liquide constante. Les alliages GaInSb élaborés par cette technique sont hétérogènes chimiquement, mais un affaiblissement de la ségrégation chimique et une meilleure qualité des matériaux ont été observés dans certaines conditions expérimentales [Vincent et al., 2005].

1.5. Utilisation du champ magnétique dans la croissance cristalline

Le laboratoire EPM travaille sur l'emploi des champs électromagnétiques dans les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, un moyen pour mieux contrôler la convection dans le liquide est l'application des champs magnétiques lors de la solidification. En fonction du but recherché, les installations de cristallogénèse peuvent être équipées avec divers types de champs.

Champ magnétique statique

Les champs magnétiques statiques, transversaux et axiaux, sont utilisés pour supprimer les fluctuations et pour atténuer la convection thermique dans le liquide afin d'obtenir des régimes de transport du soluté stables. Les résultats obtenus pour la technique Bridgman vertical montrent une diminution de l'intensité convective, mais elle est influencée par l'orientation du champ magnétique et par la symétrie de la configuration. Des effets sur la ségrégation chimique ont été aussi observés. La diminution de la convection peut déterminer une augmentation de la ségrégation radiale. Pour supprimer complètement la convection, des champs magnétiques d'intensité élevée (environ 30 T) doivent être utilisés.

Champ magnétique tournant

L'utilisation d'un champ magnétique tournant dans la croissance des alliages semi-conducteurs a été proposée pour la première fois par Mullin et Hulm en 1958 [Mullin et Hulm, 1958]. Généralement, le champ magnétique tournant est créé par le stator d'un moteur triphasé alimenté par un courant alternatif de 50-60 Hz.

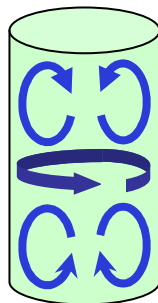


Figure 1.11 : Ecoulements primaire (azimutal) et secondaire (méridional) introduits dans le liquide par un champ magnétique tournant.

Suite à l'interaction entre le liquide conducteur et les forces de Lorentz, une convection forcée azimutale est générée dans le liquide. En même temps, à cause des gradients de pression, un écoulement toroïdal méridional est induit qui est responsable du transport de soluté et de la chaleur (Figure 1.11).

L'application des champs magnétiques tournants lors de la solidification des alliages semi-conducteurs par les techniques Bridgman Vertical et Vertical Gradient Freeze s'est avérée un moyen très efficace pour contrôler le transfert de masse et de chaleur dans le liquide.

Il a été montré que son utilisation permet une meilleure homogénéisation des liquides multi-composants [Gelgfat, 1999], de changer et contrôler de la forme de l'interface [Dold et al., 1999] ou de diminuer sa concavité [Patzold et al., 2002], [Volz et al., 2005] et de réduire les fluctuations thermiques et les striations [Dold et Bentz, 1997]. Un des avantages du champ magnétique tournant par rapport au champ statique est que les champs employés sont moins intenses et donc la consommation d'énergie est inférieure.

Champ magnétique alternatif

Dans le cadre de cette thèse, une méthode originale basée sur l'effet d'un champ magnétique alternatif sur les matériaux conducteurs est proposée pour contrôler la convection. Cette technique est avantageuse par rapport aux autres types de champs présentés par sa simplicité, le dispositif expérimental étant une simple bobine en cuivre alimentée par un amplificateur audio.

Le but de ce travail est d'étudier les effets engendrés par l'application d'un champ magnétique alternatif lors de la solidification des alliages GaInSb concentrés par la technique Bridgman vertical.

1.6. Organisation du manuscrit

Le manuscrit est organisé en six chapitres :

Dans le chapitre 2, nous présentons les phénomènes physiques, chimiques et hydrodynamiques caractéristiques du processus de solidification sous champ magnétique. Les ordres de grandeur des paramètres nécessaires pour la mise en place de l'installation et la réalisation des expériences sont déterminés analytiquement et à partir de calculs numériques.

Dans le chapitre 3, une nouvelle méthode pour la synthèse de charges d'antimoniures est proposée et les résultats obtenus suite à la caractérisation de charges élaborées sont exposés.

Dans le chapitre 4, le four de cristallogenèse Bridgman vertical est décrit. Les modifications apportées par la mise en place de la bobine et les effets induits sur le champ thermique sont étudiés. Le chapitre 5 est destiné aux essais préliminaires de l'installation Bridgman avec champ magnétique alternatif, effectués sur des alliages de concentration 1-8%. L'effet d'une vitesse de tirage faible sur la ségrégation chimique est aussi étudié.

Les résultats obtenus lors de la solidification d'alliages GaInSb concentrés sous un champ magnétique alternatif sont présentés dans le chapitre 6. L'influence des différents paramètres : concentration, intensité du champ appliqué, position de l'interface solide/liquide dans la bobine, et matériau du creuset est étudiée.

Nous concluons en présentant les résultats nouveaux tirés de ce travail et quelques perspectives de recherches destinées à améliorer la connaissance des effets d'un champ magnétique alternatif sur la croissance cristalline.

2. Phénomènes chimiques et physiques pendant la croissance cristalline sous champ magnétique

La compréhension du mécanisme de solidification nécessite l'évaluation des effets thermique, hydrodynamique et solutal qui interviennent et contrôlent le processus. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, ces effets sont couplés et ne peuvent pas être traités indépendamment a priori, en particulier pour les alliages concentrés. Néanmoins nous allons dans ce chapitre les présenter séparément, en soulignant les interactions possibles et les particularités de la méthode Bridgman verticale.

2.1. Courbure d'interface

La forme de l'interface de solidification joue un rôle important pendant la croissance cristalline. Elle peut être à l'origine des mouvements convectifs thermiques dans le liquide et peut influencer la distribution du soluté. La forme de l'interface est le résultat de plusieurs effets :

- *effet thermique*

La différence de conductivité thermique des alliages semi-conducteurs à l'état solide, liquide et du creuset, est à l'origine d'un front de solidification courbé [Naumann et Lehocky, 1983].

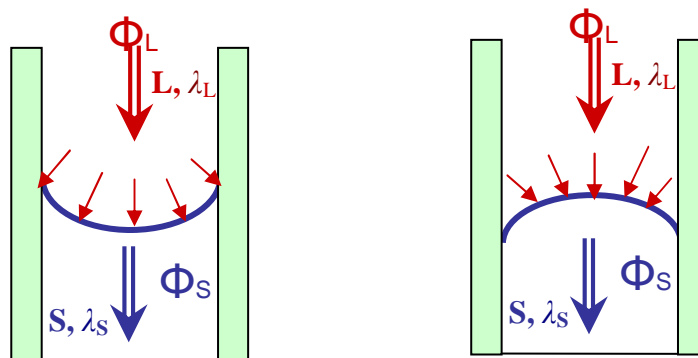


Figure 2.1 : Flux de chaleur et courbure de l'interface solide/liquide : (a) $\lambda_L > \lambda_S$; (b) $\lambda_L < \lambda_S$.

Lorsque la conductivité thermique du liquide (λ_L) est supérieure à celle du solide (λ_S), ce qui est le cas dans les semiconducteurs, le flux de chaleur rencontre une barrière thermique à l'interface et il est dévié vers le creuset. L'isotherme étant perpendiculaire au flux de chaleur, l'interface de solidification est courbée (Figure 2.1). Dans le cas contraire ($\lambda_L < \lambda_S$, cas général des métaux), le flux de chaleur est dévié vers le solide et l'interface est incurvée en sens inverse.

Une formule de calcul de la flèche de l'interface en fonction des paramètres géométriques et thermiques a été proposée par Barat et al. [Barat et al., 1998] :

$$f_T = \frac{R}{2} \left[\frac{\lambda_L}{\lambda_S} \left(\frac{\lambda_S R^2 + \lambda_C (2R + e)e}{\lambda_L R^2 + \lambda_C (2R + e)e} \right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

où e est l'épaisseur du creuset, R le rayon de l'échantillon et λ_C la conductivité thermique du creuset.

- *effet de la chaleur latente*

La solidification s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente également déviée en partie vers le creuset et qui entraîne une augmentation de la courbure de l'interface.

Le bilan thermique à l'interface est décrit par :

$$\Phi_S = \Phi_L + \Delta H \rho V_i \quad (2.2)$$

où Φ_S , Φ_L sont les flux thermiques dans le solide et le liquide, ΔH la chaleur latente de solidification, ρ la densité, V_i la vitesse de solidification.

Dans le cas où le terme de chaleur latente n'est pas négligeable par rapport aux autres flux, l'expression de la flèche de l'interface est donnée par [Stelian et al., 2001] :

$$f_T = \frac{R}{2} \left[\frac{\lambda_L}{\lambda_S} \left(\frac{\lambda_S R^2 + \lambda_C (2R + e)e}{\lambda_L R^2 + \lambda_C (2R + e)e} \right) - 1 \right] + \frac{R}{2} \cdot \frac{\lambda_C S_C}{\lambda_S S_S + \lambda_C S_C} \cdot \frac{\Delta H \rho V_i}{\lambda_L G_L - V_i \rho \Delta H} \quad (2.3)$$

où S_C est la surface du creuset, S_S la surface de la charge et G_L le gradient thermique dans le liquide.

- *effet solutal*

Lors de la solidification des alliages concentrés il faut prendre en considération l'effet "liquidus" qui représente la variation de la température de fusion en fonction de la concentration en soluté. Dans le cas des alliages concentrés, une concentration en soluté plus grande au centre de l'échantillon que sur les bords se traduit par un surcreusement de l'interface, f_c (Figure 2.2).

$$f_c = \frac{\Delta T_f}{G_T} = \frac{m_l \Delta C}{G_T} \quad (2.4)$$

où ΔT_f représente la différence de température de fusion le long de l'interface, G_T le gradient thermique axial, m_l la pente du liquidus, ΔC la ségrégation radiale et f_c le surcreusement de l'interface.

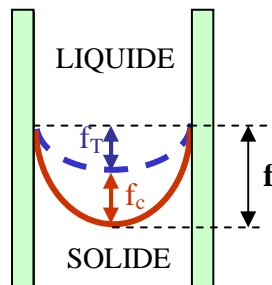


Figure 2.2 : Courbure de l'interface due aux effets thermique et solutal.

Dans ce cas, la courbure de l'interface sera le résultat des effets thermique et solutal :

$$f = f_c + f_T$$

Une expression analytique de la flèche de l'interface qui tient compte de l'effet solutal a été calculée par Stelian pour un régime de transport diffusif [Stelian et Duffar, 2005] :

$$f = \frac{f_T}{1 - \frac{m_L(1-k)}{DG_T} V_i C_i} \quad (2.5)$$

où C_i est la concentration en soluté dans le liquide à l'interface et k le coefficient de ségrégation chimique (cf. § 2.3).

Par ailleurs, la conductivité du solide diminue au fur et à mesure que la concentration en soluté augmente [Kudman et al., 1967]. En conséquence, la courbure de l'interface devient plus prononcée pendant la solidification des alliages concentrés et dépend donc de la composition chimique locale.

2.2. Hydrodynamique

L'écoulement d'un fluide électroconducteur incompressible soumis à un champ magnétique, en régime stationnaire, est régi par l'équation de Navier–Stokes qui traduit la conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho_0(\vec{u}\nabla)\vec{u} = -\nabla p + \rho_0\nu\nabla^2\vec{u} + \rho_0\vec{g}[1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_c(C - C_0)] + (\vec{j} \times \vec{B}) \quad (2.6)$$

où $\beta_T = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ et $\beta_c = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}$ sont les coefficients d'expansion thermique et massique,

$\vec{j} = \frac{1}{\mu} \nabla \wedge \vec{B}$ est la densité du courant, B l'intensité du champ magnétique.

Cette équation s'écrit à l'aide du gradient réduit $\nabla^* = R\nabla$ sous forme adimensionnelle :

$$(\vec{U}^* \nabla^*) \vec{U}^* = -\nabla^* p^* + \frac{1}{Re} \nabla^{*2} \vec{U}^* - \frac{\vec{g}^*}{Re^2} (Gr_t \Delta T^* - Gr_s \Delta C^*) + \frac{Ha^2}{Re Re_m} \left(-\frac{\nabla^* B^2}{2} + (\vec{B}^* \nabla^*) B^* \right) \quad (2.7)$$

où $\vec{g}^* = \frac{\vec{g}}{g}$, $p^* = (p + \rho_0 g z) / \rho_0 U_0^2$ est la pression motrice réduite, et avec les nombres adimensionnels:

- le nombre de Reynolds: $Re = \frac{U_0 R}{\nu}$, $Re = \frac{\text{forces d'inertie}}{\text{forces de viscosité}}$
- le nombre de Grashof thermique : $Gr_t = \frac{g\beta_t \Delta T R^3}{\nu^2}$, $Gr_t = \frac{\text{convection thermique}}{\text{forces de viscosité}}$
- le nombre de Grashof solutal : $Gr_s = \frac{g\beta_c \Delta C R^3}{\nu^2}$, $Gr_s = \frac{\text{convection solutale}}{\text{forces de viscosité}}$

- le nombre de Reynolds magnétique : $Re_m = \mu\sigma U_0 R$ $Re_m = \frac{\text{convection \u00e9lectromagn\u00e9tique}}{\text{diffusion \u00e9lectromagn\u00e9tique}}$
- Le nombre de Hartmann: $Ha = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho\nu}} B_0 R$, $Ha = \frac{\text{forces de Laplace}}{\text{forces de viscosite}}$

o\u00f9 R est la distance caract\u00e9ristique (le rayon de l'\u00e9chantillon dans notre cas), U_0 la vitesse caract\u00e9ristique du fluide, B_0 est l'intensit\u00e9 du champ magn\u00e9tique caract\u00e9ristique, ΔT_0 est la diff\u00e9rence de temp\u00e9rature caract\u00e9ristique, ΔC_0 est la diff\u00e9rence de concentration caract\u00e9ristique, ν la viscosit\u00e9 cin\u00e9matique, μ la perm\u00e9abilit\u00e9 magn\u00e9tique, σ la conductivit\u00e9 \u00e9lectrique et ρ la densit\u00e9.

Le nombre de Grashof thermique d\u00e9crit l'intensit\u00e9 de la *convection naturelle thermique*. Le moteur de l'\u00e9coulement est la diff\u00e9rence de temp\u00e9rature qui se traduit par une diff\u00e9rence de densit\u00e9. L'origine du gradient thermique radial dans la configuration Bridgman verticale est la courbure de l'interface qui cr\u00e9e, dans le cas des semi-conducteurs, une boucle toro\u00efdale de convection qui ram\u00e8ne le solut\u00e9 de la paroi vers le centre.

Le nombre de Grashof solutal caract\u00e9rise l'intensit\u00e9 de la *convection solutale* g\u00e9n\u00e9r\u00e9e par les gradients de densit\u00e9 qui ont comme origine les gradients de concentration chimique.

La pr\u00e9sence, dans un syst\u00e8me, de mouvements d'origine thermique et solutale est connue sous le nom de *convection thermosolutale*.

Pour un alliage $GaInSb$, $\beta_T < 0$ et $\beta_C > 0$, donc le solut\u00e9 a une action stabilisante sur l'\u00e9coulement d'origine thermique. Lorsque Gr_s est \u00e9gal \u00e0 Gr_t , la convection thermique est frein\u00e9e par le solut\u00e9 et dans ce cas on parle d'*amortissement solutal*. Ceci a pour effet de stratifier le liquide et d'annuler les mouvements. La convection thermo-solutale dans les alliages $GaInSb$ a fait l'objet de plusieurs th\u00e8ses [Barrat, 1995], [Duhanian, 1998], [Stelian, 2002].

Les termes Re_m et Ha dans l'\u00e9quation de Navier-Stokes montrent l'apparition d'une convection de nature \u00e9lectromagn\u00e9tique g\u00e9n\u00e9r\u00e9e par les forces de Laplace-Gauss ($F = j \times B$).

Dans le cadre de notre \u00e9tude, nous proposons d'utiliser un champ magn\u00e9tique alternatif pour contr\u00f4ler la convection, en particulier de l'accro\u00eetre dans le cas de la croissance de $GaInSb$ o\u00f9 l'amortissement solutal est g\u00e9nant.

2.3. M\u00e9canismes des s\u00e9gr\u00e9gations chimiques

Lors de la solidification d'un alliage, l'\u00e9quilibre thermodynamique entre le liquide et le solide \u00e0 l'interface est d\u00e9crit par le diagramme de phase de l'alliage. Il impose le rapport entre la fraction du solut\u00e9 dans les phases solide et liquide, \u00e0 une temp\u00e9rature donn\u00e9e :

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (2.8)$$

o\u00f9 k est le coefficient de s\u00e9gr\u00e9gation ou de partage, C_L et C_S sont les concentrations en solut\u00e9 dans le liquide et dans le solide en \u00e9quilibre.

L'alliage \u00e0 trois composants (Ga, In, Sb) peut \u00eatre repr\u00e9sent\u00e9 et trait\u00e9 comme un syst\u00e8me binaire de deux compos\u00e9s $GaSb$ et $InSb$, sous r\u00e9serve que la stoechiom\u00e9trie en Sb soit respect\u00e9e. Nous verrons par la suite que c'est g\u00e9n\u00e9ralement le cas dans nos alliages et nous nous placerons donc dans cette hypoth\u00e8se de diagramme pseudo binaire.

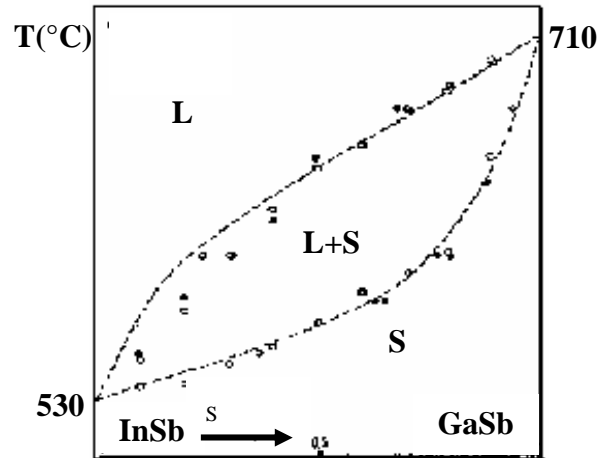


Figure 2.3 : Diagramme de phase de l'alliage pseudo binaire InSb-GaSb [Ansara et Gambino 1976].

Le diagramme de phase de l'alliage quasi binaire InSb-GaSb est présenté dans la figure 2.3. Il est caractérisé par un grand écart entre le liquidus et le solidus entraînant une forte ségrégation lors de la solidification et par une pente importante du liquidus déterminant des grandes variations de la température de fusion.

Ségrégation axiale

Si le coefficient de ségrégation est inférieur à 1, seulement une partie, kC_L , du soluté contenu dans le liquide est incorporée dans le solide. L'excès est rejeté à l'interface, enrichissant le liquide. La concentration en soluté dans le liquide augmente donc continuellement pendant la solidification ce qui se traduit par une ségrégation axiale le long de l'échantillon solide.

Ségrégation radiale

L'existence d'un front de solidification courbé et le rejet du soluté normalement à ce front déterminent une accumulation du soluté au centre de l'échantillon et l'apparition d'une variation radiale de concentration. Par ailleurs, la présence d'un mouvement convectif engendre un transport du soluté de la paroi vers le centre de l'échantillon ce qui va contribuer aussi à l'augmentation de la concentration au centre. Dans le calcul de la ségrégation radiale nous avons utilisé sa forme adimensionnelle $\delta C = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{ref}}$, où $C_{max} - C_{min}$ est la différence maximale de concentration dans le solide le long de l'interface et C_{ref} , la concentration de référence qui peut être la composition initiale du liquide C_0 ou la concentration moyenne $C_{moy} = \frac{C_{max} + C_{min}}{2}$.

2.3.1. Equation du transport du soluté

La répartition de soluté dans le solide peut-être différente en fonction des phénomènes de transport impliqués, comme en va le voir par la suite. De manière générale, la conservation du soluté en régime quasi-permanent, dans un repère lié à l'interface est décrite par l'équation :

$$D\nabla^2 C + (V_i - u)\nabla C = 0 \quad (2.9)$$

où u est la vitesse du fluide, D le coefficient de diffusion et V_i la vitesse de l'interface. La forme adimensionnelle de cette expression s'écrit :

$$\nabla^2 C^* + (Pe - Re Sc U^*) \nabla C^* = 0$$

avec les nombres adimensionnels :

- le nombre de Peclet : $Pe = R \frac{V_i}{D}$
- le nombre de Schmidt : $Sc = \frac{V}{D}$

Les conditions aux limites sont :

$$\circ \quad r = 0, r = R : \quad \frac{dC}{dr} = 0 \quad (2.10)$$

$$\circ \quad Z = 0 : \quad -D \frac{\partial C}{\partial z} = V_i (1 - k) C_i \quad (2.11)$$

$$\text{ou sous forme adimensionnelle : } \frac{\partial C^*}{\partial z} = -Pe (1 - k)$$

$$\circ \quad Z = \infty : \quad C = C_\infty \quad (2.12)$$

où C_i et C_∞ sont la concentration dans le liquide à l'interface et loin de l'interface.

2.3.2. Régime convectif

Dans le régime convectif, le liquide est considéré homogène à chaque instant (brassage parfait par convection, ou bien diffusion rapide ou vitesse de solidification faible), cette approximation remplace l'équation du soluté ci-dessus.

- *Ségrégation axiale*

La distribution du soluté dans le solide est décrite par l'équation de Scheil [Scheil, 1942] :

$$C_s = k C_0 (1 - f_s)^{k-1}, \quad (2.13)$$

ou C_0 représente la concentration initiale en soluté dans le liquide et f_s la fraction solidifiée. Quand la fraction solidifiée tend vers 1, la concentration en soluté dans le solide tend vers l'infini. En pratique, pour des concentrations grandes, soit le coefficient de partage varie, soit l'interface est déstabilisée et cette loi ne peut plus être utilisée. Dans la figure 2.4 on peut observer qu'au début de la solidification la concentration ne varie pas significativement et une bonne partie de l'échantillon est utilisable.

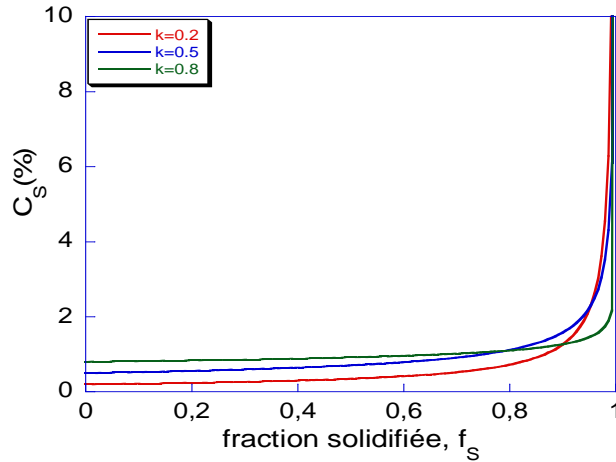


Figure 2.4 : Profil théorique des concentrations dans le solide pour différentes valeurs du coefficient de ségrégation et une concentration initiale en soluté, $C_0 = 1\%$.

▪ *Ségrégation radiale*

A un instant t l'interface est à la position z/L (L -longueur de l'échantillon) au centre de l'échantillon et la concentration en soluté le long de l'interface est $C_1\left(\frac{z}{L}\right)$. Le front avance d'une distance f , égale à la flèche de l'interface, en un intervalle de temps $dt = \frac{f}{V_i}$ pendant lequel la concentration en soluté a augmenté jusqu'à une valeur $C_2\left(\frac{z}{L} + f\right)$ (Figure 2.5).

La différence de concentration dans le solide entre le centre et le bord à la position $\frac{z}{L} + f$ s'écrit :

$$\Delta C = C_2\left(\frac{z}{L} + f\right) - C_1\left(\frac{z}{L}\right) = f \frac{\partial C_S}{\partial z}\left(\frac{z}{L}\right) \quad (2.14)$$

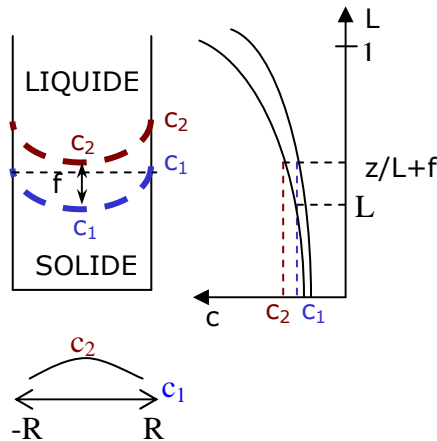


Figure 2.5 : Ségrégation radiale et axiale dans un système à deux dimensions.

Dans le cas où la concentration dans le solide suit la loi de Scheil (2.13), la ségrégation radiale pour f petit s'écrit [Garandet et al., 1994] :

$$\delta C = \frac{\Delta C}{C_0} = k(1-k)(1-f_s)^{k-2} \frac{f}{L} \quad (2.15)$$

La ségrégation radiale dépend de la courbure de l'interface et augmente au fur et à mesure de la solidification. Pour un front de solidification plan ($f=0$), la concentration reste homogène radialement.

2.3.3. Régime diffusif

Dans le cas où il n'y a pas de mouvement convectif dans le bain liquide ou qu'il est faible (c'est-à-dire $V_i \gg u$) et peut-être négligé, l'excès du soluté rejeté à l'interface est transporté dans le liquide uniquement par diffusion.

- *Ségrégation axiale*

Une couche solutale est générée en avant du front de solidification. La distribution du soluté dans la couche solutale diffusivo dans un repère lié à l'interface est donnée par l'expression (Figure 2.6) [Tiller et al., 1953] :

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-k}{k} e^{-\frac{V_i}{D} z_1} \right) \quad (2.16)$$

où C_0 est la concentration initial du liquide homogène, D le coefficient de diffusion dans le liquide et V_i la vitesse de solidification. L'épaisseur de cette couche diffusivo est $\delta \approx \frac{D}{V_i}$. Pour un alliage GaSb-InSb ($D \approx 10^{-8} m^2/s$) et une vitesse de solidification $V_i \approx 10^{-6} m/s$ la longueur caractéristique de la couche limite diffusivo, δ , est de 1cm.

La concentration chimique longitudinale dans le solide suit la loi [Tiller et al., 1953] :

$$C_S = C_0 (1 - (1-k) e^{-k \frac{V_i}{D} z_2}) \quad (2.17)$$

où z représente la longueur solidifiée. L'allure de la courbe peut être observée dans la figure 2.6.

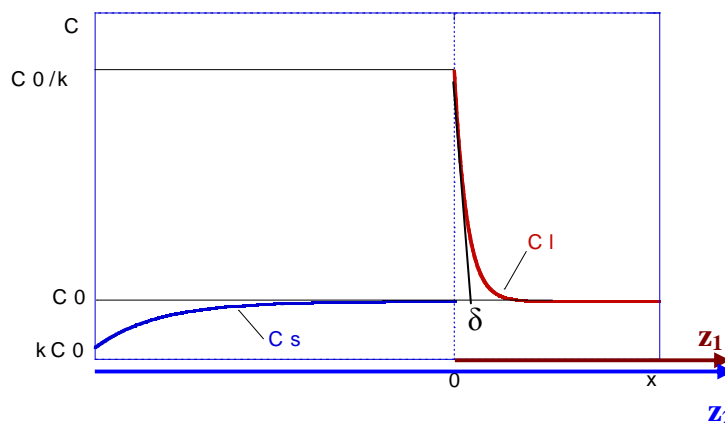


Figure 2.6 : Profil de la concentration en soluté dans le solide et dans la couche diffusivo.

La concentration atteint une valeur d'équilibre, C_0 , après une période transitoire dont la longueur est D/kV . Pour nos conditions de travail ($D \approx 10^{-8} m^2/s$, $V_i \approx 10^{-6} m/s$) et un coefficient de partage $k = 0,2$ la longueur du transitoire initial est d'environ $5cm$. Il s'agit en général d'une longueur importante par rapport aux cristaux fabriqués, ce qui rend impossible l'obtention d'un cristal homogène. Une solution serait de réduire la zone transitoire en augmentant la vitesse de tirage. Mais cela a des répercussions sur la ségrégation radiale (2.18) et peut générer une déstabilisation de l'interface, surtout pour les alliages concentrés.

- *Ségrégation radiale*

Coriell et Sekerka ont calculé analytiquement une relation entre la différence radiale de concentration dans le cas d'une interface parabolique et pour une déflexion d'interface petite devant le rayon de l'échantillon [Coriell et Sekerka, 1979] :

$$\delta C = \frac{\Delta C}{C_0} = (V_i / D)(1 - k)f \quad (2.18)$$

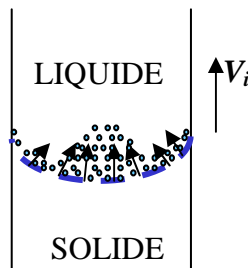


Figure 2.7 : Ségrégation radiale dans le régime diffusif.

La ségrégation radiale dépend de la courbure de l'interface, mais elle augmente aussi avec la vitesse de croissance.

2.3.4. Régime convecto-diffusif

Les deux régimes présentés ci-dessus sont des cas idéalisés qui ne correspondent pas à la réalité expérimentale. Généralement, le transport de soluté est effectué par diffusion et convection. Cela implique l'apparition d'une couche diffusive, mais qui sera perturbée par le mouvement convectif.

- *Ségrégation axiale*

Un premier modèle décrivant la distribution du soluté a été proposé par Burton, Prim et Schlichter (BPS) en considérant qu'il y a près de l'interface une zone où le transport de soluté se fait seulement par diffusion (couche limite diffusive δ_{BPS}) et au-delà de laquelle le liquide est homogénéisé par convection [Burton et al. 1953].

Compte tenu de l'évolution de la ségrégation lors de la solidification on peut distinguer deux régimes :

- le régime transitoire où la concentration en soluté dans le solide augmente d'une valeur kC_0 à une valeur $k_{eff}C_0$ et pendant lequel a lieu la formation et le remplissage de la couche solutale. k_{eff} est le coefficient de partage effectif, défini comme le rapport entre la concentration dans le solide à l'interface et la concentration dans le liquide loin de l'interface, homogénéisé par convection :

$$k_{eff} = \frac{C_s}{C_\infty} \quad (2.19)$$

- le régime permanent où l'épaisseur de la couche solutale reste constante et le soluté rejeté est transporté par convection.

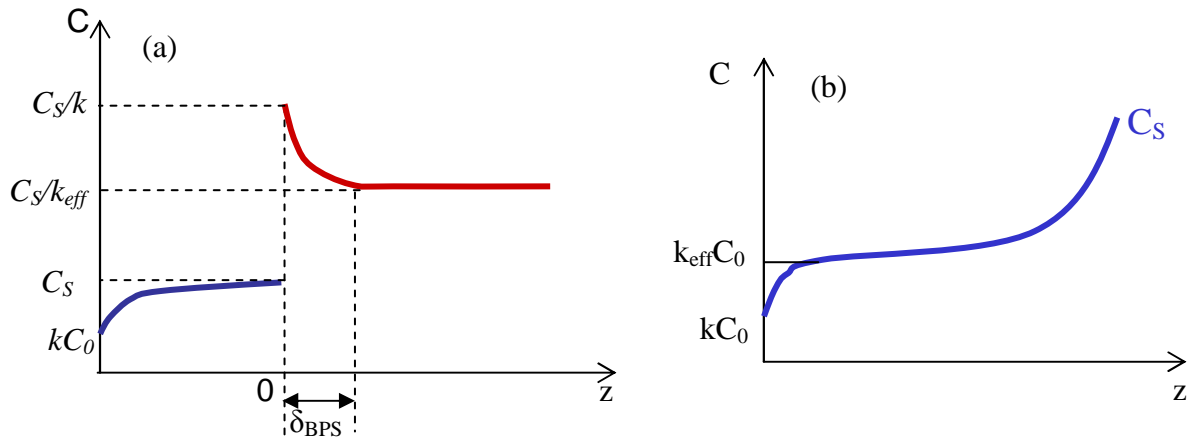


Figure 2.8 : Régime convecto-diffusif : (a) pendant la solidification ; (b) à la fin de la solidification.

La distribution du soluté dans le solide est décrite par la même expression que celle obtenue pour le mélange parfait par Scheil, mais en remplaçant k par k_{eff} :

$$C_s = k_{eff} C_0 (1 - f)^{k_{eff} - 1} \quad (2.20)$$

Le coefficient de partage effectif, k_{eff} , a été calculée par BPS [Burton et al., 1953] :

$$k_{eff} = \frac{k}{k + (1 - k) e^{-\frac{V_i}{D} \delta_{BPS}}} \quad (2.21)$$

Ce coefficient dépend de l'état convectif du liquide par l'intermédiaire de l'épaisseur de la couche limite δ_{BPS} . Pour $\delta=0$ (cas d'un mélange parfait), $k_{eff}=k$ et on obtient bien la loi de Scheil. Si δ est grand (la convection est négligeable), $k_{eff}=1$ ce qui correspond au solide homogène à la composition nominale, c'est-à-dire au cas diffusif. L'état convecto-diffusif du liquide peut être caractérisé par le paramètre adimensionnel $\Delta_{BPS} = \frac{\delta_{BPS} V_i}{D}$, ou δ_{BPS} est l'épaisseur de la couche solutale dans l'hypothèse BPS et D/V_i est l'épaisseur de la couche solutale dans le cas purement diffusif.

Wilson [1978] considère que dans le cas du modèle BPS la définition de la couche limite solutale ne s'appuie pas sur un concept physique et propose une autre définition :

$$\delta_w = \frac{C_L^i - C_\infty}{\left(-\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0}} \quad (2.22)$$

où C_L^i est la concentration en soluté dans le liquide à l'interface et C_∞ la concentration dans le liquide loin d'interface. Elle définit aussi un paramètre adimensionnel :

$$\Delta_w = \frac{\delta_w V_i}{D} \quad (2.23)$$

Dans ce cas :

$$k_{eff} = \frac{k}{1 - (1 - k)\Delta_w} \quad (2.24)$$

Si $\Delta_w = 0$, $k_{eff} = k$ ce qui correspond au régime convectif.

Si $\Delta_w = 1$, $k_{eff} = 1$ ce qui correspond au régime purement diffusif.

L'expression de k_{eff} trouvé par BPS et Wilson sont équivalentes, si entre Δ_{BPS} et Δ_w il y a la relation :

$$\Delta_w = 1 - \exp(-\Delta_{BPS}) \quad (2.25)$$

La longueur du transitoire initial a été déterminée analytiquement par Garandet et Corre [Garandet et al. 2000]. Dans leur calcul, ils ont abordé un concept différent de celui de BPS, en utilisant une vitesse du fluide définie dans le repère de l'interface. Le temps de formation de la couche est supposé négligeable par rapport au temps de remplissage. Ils introduisent la notion de « fuite » : le soluté non-incorporé dans le solide et non-diffusé dans la couche est transporté par convection. En faisant le bilan du soluté ils obtiennent une expression de la longueur du transitoire initial en fonction du paramètre convecto-diffusif :

$$Z_T = \frac{D}{V_i} \frac{\Delta_w^2}{1 - (1 - k)\Delta_w} \quad (2.26)$$

▪ Ségrégation radiale

La distribution radiale du soluté a été analysée pour deux cas : un régime quasi-diffusif où le transport du soluté est dominé par la diffusion et un régime convectif développé où le mode de transport dominant est la convection. Cette étude a été réalisée pour plusieurs configurations Bridgman.

Configuration Bridgman horizontale

Dans le cas d'une configuration Bridgman horizontale l'étude analytique de la ségrégation radiale a été réalisée par J.P.Garandet. Il a considéré une configuration idéalisée et a supposé, dans un premier temps, que le transport de soluté est essentiellement diffusif [Garandet, 1992]. Le calcul dans le régime quasi diffusif a été réalisé pour deux situations :

- $\delta > R$ ($Pe \ll 1$) :

$$\Delta C = Pe(GrSc/1800)((1-k)/k)C_\infty \quad (2.27)$$

- $\delta < R$ ($Pe \gg 1$) :

$$\Delta C = \frac{1}{Pe^3}(GrSc/4)((1-k)/k^2)C_\infty \quad (2.28)$$

Pour un régime convectif développé [Garandet, 1991] l'expression de la ségrégation radiale est :

$$\Delta C = 2Pe(GrSc)^{-2/9}(1-k)C_\infty \quad (2.29)$$

La variation de la ségrégation radiale, $\Delta C/C_\infty$, en fonction de l'intensité convective du bain (le produit adimensionnel $GrSc$) pour plusieurs nombres de Péclet est représentée dans la figure 2.9.

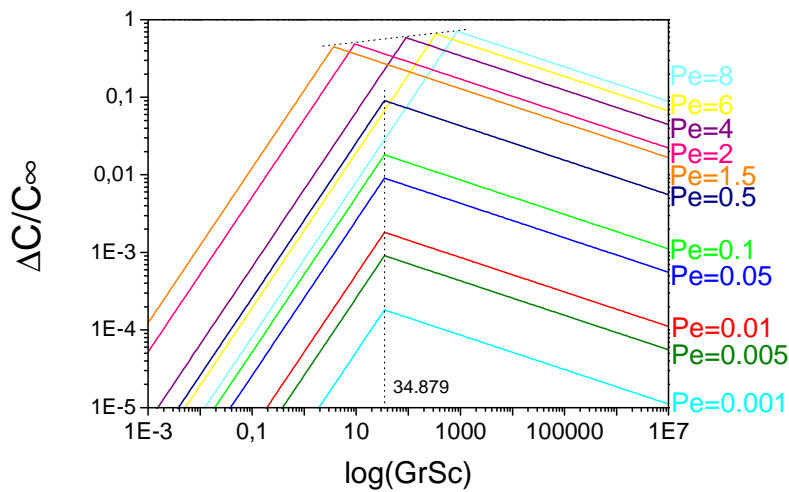


Figure 2.9 : $\Delta C/C_\infty$ en fonction de $GrSc$ pour différents nombres de Péclet dans le cas d'une configuration Bridgman horizontale.

La ségrégation radiale est proportionnelle à $GrSc$ dans le cas quasi-diffusif et varie en $GrSc^{-2/9}$ dans le cas convectif développé. Pour Pe inférieur à 1, la valeur de $GrSc$ pour laquelle la ségrégation radiale passe par un maximum ne dépend pas du Péclet. Pour Pe supérieur à 2, le $GrSc$ correspondant à la ségrégation maximale varie avec le Pe .

Configuration Bridgman verticale

Les études numériques réalisées par Kaddeche pour une configuration Bridgman verticale dans le cas d'un alliage Ge :Ga et pour une valeur du Pe donnée ($Pe=0.2$, $k=0.087$) montrent que la ségrégation radiale évolue en fonction de l'intensité convective comme on peut observer sur la figure 2.10 [Kaddeche et al., 1996].

Pour des valeurs de $Gr_t < 10$, la convection ne joue pas sur la distribution radiale du soluté, le régime de transport est diffusif et la ségrégation radiale est gouvernée par la courbure de l'interface.

La deuxième partie ($200 < Gr_i < 3000$) où la ségrégation radiale augmente linéairement avec Gr_i correspond au régime quasi-diffusif.

Le gradient radial de concentration atteint un maximum pour $5000 < Gr_i < 10000$ (transition du régime diffusif au régime convectif) et commence à diminuer pour $Gr_i > 15000$. La troisième région indique la présence d'un régime convectif développé.

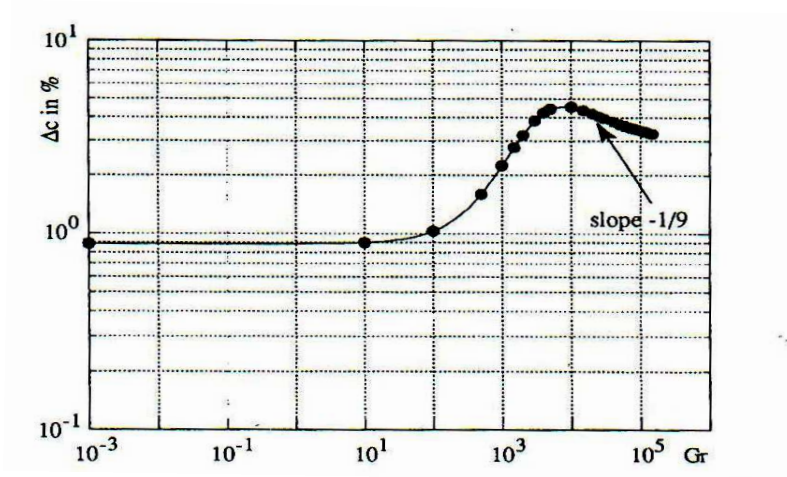


Figure 2.10 : Variation de la ségrégation radiale avec Gr à Pe donné.

Les expressions de la ségrégation radiale trouvées suite à l'étude de Kaddeche sont :

- pour le régime quasi-diffusif :

$$\delta C = 0.64 * 10^{-5} (1 - k) Pe Gr Sc \quad (2.30)$$

- pour le régime convectif développé :

$$\delta C = 1.1 (1 - k) Pe Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} \quad (2.31)$$

2.3.5. Calcul de la couche limite solutale pour différentes configurations

Nous avons vu que pour déterminer la ségrégation axiale et radiale il faut connaître l'épaisseur de la couche limite solutale. Trouver l'expression de δ , revient à résoudre un problème hydrodynamique, c'est-à-dire calculer la vitesse convective du fluide. Dans un système bidimensionnel l'équation du transport du soluté (2.9) s'écrit :

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + (v_i - u(r, z)) \frac{\partial C}{\partial r} - w(r, z) \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.32)$$

avec les conditions aux limites (2.10), (2.11), (2.12).

Configuration Czochralski

L'épaisseur de la couche limite a été calculée pour la première fois par Burton, Prim et Slichter dans le cas d'une expérience Czochralski idéalisée [Burton et al., 1953]. Le front de solidification a été associé à un disque infini en rotation sur un liquide semi-infini. La composante axiale de la vitesse du fluide au voisinage de l'interface est :

$$w(z) = -0.51\omega^2\nu^{\frac{3}{2}}z^2 \quad (2.33)$$

L'équation (2.32) a été résolue en supposant qu'il n'y a pas de variation radiale de concentration. La solution semi-analytique obtenue pour de faibles vitesses de tirage est :

$$\delta_{BPS} = 1,6 D^{\frac{1}{3}} V_i^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.34)$$

où ω est la vitesse de rotation du cristal.

Configuration Bridgman horizontale

Dans le cas de la configuration Bridgman horizontale, l'épaisseur de la couche limite a été estimée par Garandet en utilisant l'analyse en ordre de grandeur. Cette technique permet de transformer une équation différentielle en une équation algébrique afin de résoudre les problèmes complexes qui n'admettent pas de solution analytique exacte. Les calculs ont été effectués pour une configuration idéalisée dans l'hypothèse d'un régime laminaire (Figure 2.11).

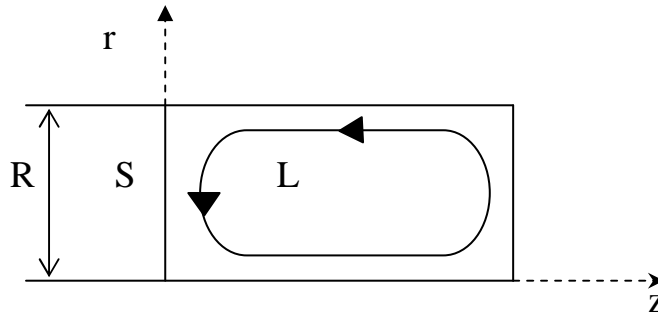


Figure 2.11 : Configuration Bridgman horizontale idéalisée.

L'expression (2.32) a été simplifiée et ramenée à une forme monodimensionnelle en supposant que la variation de la concentration selon r est faible, même si l'existence de la ségrégation radiale limite la validité de cette hypothèse. Suite à l'analyse en ordre de grandeur la solution obtenue est [Garandet et al., 1991] :

$$\frac{D}{\delta} = V_i - u(\delta) \quad (2.35)$$

La vitesse du fluide a été calculée en adaptant au cas analysé les solutions analytiques approchées de l'équation de Navier-Stokes pour deux cas particuliers, une cavité infiniment allongée et pour une cavité de facteur de forme voisin de 1. Les expressions déduites sont :

$$u(z) = -\frac{1}{192} \frac{\nu}{R} Gr, \quad Pe < 1 \quad (2.36)$$

$$u(z) = -\frac{1}{192} \left(\frac{z}{R}\right)^2 \left(2 - \frac{z}{R}\right) \frac{\nu}{R} Gr, \quad Pe > 1 \quad (2.37)$$

- Pour $Pe < 1$, en introduisant l'équation (2.36) dans l'équation (2.35) on obtient :

$$\frac{D}{\delta} = V_i + \frac{1}{192} Gr \frac{\nu}{R} \quad (2.38)$$

- si $V_i \gg u(\delta)$, le transport de soluté est diffusif et la vitesse convective peut être négligée. L'équation (2.38) devient :

$$\frac{D}{\delta} = V_i \quad (2.39)$$

ce qui représente bien l'épaisseur de la couche limite dans le cas diffusif : $\Delta = 1$.

- si $u(\delta) \gg V_i$, le régime de transport est considéré convectif et l'équation (2.38) s'écrit :

$$\frac{D}{\delta} = \frac{1}{192} Gr \frac{\nu}{R} \quad (2.40)$$

et

$$\Delta = 192 \frac{Pe}{GrSc} \quad (2.41)$$

La transition du régime diffusif au régime convectif a lieu pour [Garandet et Duffar, 2001] :

$$GrSc \approx 192 Pe \quad (2.42)$$

- Pour $Pe > 1$ l'équation qui définit la couche limite solutale s'écrit :

$$\frac{D}{\delta} = V_i \frac{1}{192} Gr \frac{\nu}{R} \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 \left(2 - \frac{\delta}{R}\right)^2 \quad (2.43)$$

- si $V_i \gg u(\delta)$: $\Delta = 1$
- si $V_i \ll u(\delta)$: $\Delta = Pe \left(\frac{48}{GrSc}\right)^{\frac{1}{3}}$.

La relation entre les nombres adimensionnels $GrSc$ et Pe pour laquelle a lieu la transition du régime diffusif au régime convectif est :

$$GrSc \approx 48 Pe^3 \quad (2.44)$$

La transition entre le régime diffusif et le régime convectif, déterminée à partir des équations (2.42) et (2.44) est représentée dans la figure 2.12.

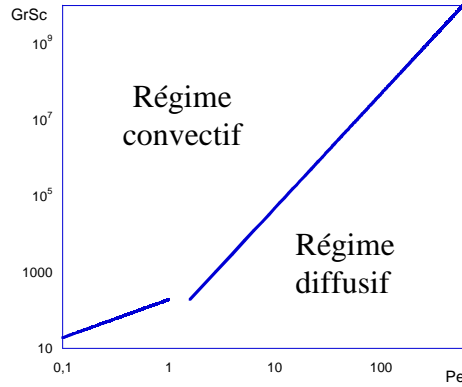


Figure 2.12 : La transition théorique entre le régime purement diffusif et le régime convectif [Garandet et Duffar, 2001].

Epaisseur de la couche limite solutale en Bridgman vertical avec brassage électromagnétique

Dans le cas d'une configuration Bridgman verticale avec brassage électromagnétique, qui sera celle d'expériences réalisées pendant la thèse, la convection forcée peut être considérée axisymétrique. R. Moreau a bien voulu se pencher sur ce problème et nous a donné un calcul de la couche limite que nous avons adapté à notre cas. Deux situations ont été traitées : une couche diffusive supérieure ou inférieure à la couche visqueuse [Moreau, 2005]. Le calcul est limité à une région près de l'interface, où r est petit ($r \approx 0$). Les variations de concentration le long de r sont considérées faibles et négligeables dans cette région $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$.

a) Couche diffusive supérieure à la couche visqueuse

Dans un premier temps, on suppose que la couche visqueuse ($\delta_v = \sqrt{\frac{2\nu R}{U}}$) est inférieure à la couche diffusive ($\delta_D = \frac{D}{V_i}$) et donc que cette dernière est surtout perturbée par l'écoulement potentiel au sein du liquide.

Dans ce cas, la vitesse du fluide, décomposée selon les axes r et z , est décrite par les expressions classiques du mouvement potentiel :

$$\begin{cases} u_r = \frac{U}{2} \frac{r}{R} \\ w_z = -\frac{U}{R} z - V_i \end{cases} \quad (2.45)$$

où U décrit l'intensité du mouvement convectif, R le rayon de l'échantillon et V_i la vitesse de l'interface.

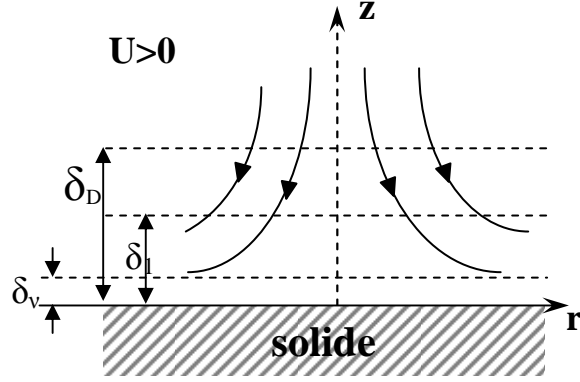


Figure 2.13 : Ecoulement du liquide dans le cas d'une couche diffusive plus épaisse que la couche visqueuse.

Compte tenu de ces approximations, l'équation (2.9) s'écrit.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \left(-\frac{V_i}{D} - \frac{Uz}{RD} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.46)$$

et sa solution qui vérifie la condition (2.10) est :

$$\frac{C(z)}{C_i} = 1 - \frac{V_i}{D} (1-k) \int_0^z e^{-\left(\frac{V_i}{D}z + \frac{U}{2RD}z^2\right)} dz \quad (2.47)$$

Le calcul de l'intégrale est effectué pour $U > 0$, ce qui signifie que la couche solutale est amincie par le mouvement convectif. L'intégrale est résolue dans l'hypothèse que $V_i \ll U$ et $\frac{V_i z}{D} \ll 1$ ce qui permet de développer $e^{-\frac{V_i z}{D}}$ par $1 - \frac{V_i z}{D} + \dots$. Suite au calcul de l'intégrale l'équation (2.47) devient :

$$\frac{C(z)}{C_i} = 1 - (1-k) \left[V_i \sqrt{\frac{R\pi}{2UD}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{U}{2RD}}z\right) - \frac{RV_i^2}{UD} \left(1 - e^{-\frac{U}{2RD}z^2}\right) \right] \quad (2.48)$$

Pour faciliter le calcul, nous avons utilisé la fonction normalisée :

$$\bar{C} = \frac{C(z) - C_\infty}{C_i - C_\infty} \quad (2.49)$$

qui peut être écrite sous la forme :

$$\bar{C} = \frac{V_i \sqrt{\frac{\pi R}{2UD}} (1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{U}{2RD}}z\right)) - \frac{V_i^2 R}{UD} e^{-\frac{U}{2RD}z^2}}{V_i \sqrt{\frac{\pi R}{2UD}} - \frac{V_i^2 R}{UD}} \quad (2.50)$$

A partir de cette expression nous avons calculé l'épaisseur de la couche solutale, définie par la hauteur z pour laquelle la tangente à l'origine de la fonction normalisée, \bar{C} , coupe l'axe des abscisses :

$$\delta_l = \sqrt{\frac{\pi DR}{2U}} - \frac{VR}{U} \quad (2.51)$$

Compte tenu que ce résultat est valable seulement dans l'hypothèse où $V_i \ll U$, le terme $\frac{VR}{U}$ peut être négligé et l'épaisseur de la couche solutale est donnée par la relation :

$$\delta_l = \sqrt{\frac{\pi DR}{2U}} \quad (2.52)$$

Le paramètre d'état convecto-diffusif, Δ peut être exprimé en fonction des nombres adimensionnels Pe , Re et Sc :

$$\Delta = Pe \sqrt{\frac{\pi}{2 Re Sc}} \quad (2.53)$$

Ces résultats sont obtenus pour $U > 0$ ce qui signifie que la vitesse de l'écoulement, w_z , est négative et la couche diffusive est amincie par la convection.

b) Couche diffusive inférieure à la couche visqueuse

Lorsque la couche visqueuse est plus épaisse que la couche diffusive ($\delta_v > \delta_D$), l'écoulement est décrit par la relation :

$$\begin{cases} u_r = \frac{U}{2R} \sqrt{\frac{|U|}{2\nu R}} r z \\ w_z = \frac{U}{2R} \sqrt{\frac{|U|}{2\nu R}} z^2 - V_i \end{cases} \quad (2.54)$$

où $\frac{U}{2R} \sqrt{\frac{|U|}{2\nu R}} r z$ et $\frac{U}{2R} \sqrt{\frac{|U|}{2\nu R}} z^2$ sont les solutions des équations qui gouvernent la couche visqueuse.

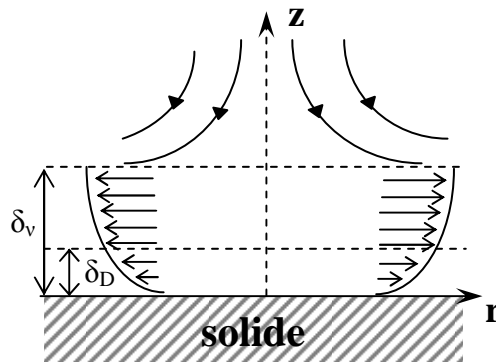


Figure 2.14 : Ecoulement du liquide dans le cas d'une couche diffusive moins épaisse que la couche visqueuse.

Dans ces conditions le transport de soluté est décrit par :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -\left(\frac{V_i}{D} + \frac{U}{2R} \sqrt{\frac{U}{2R\nu}} z^2\right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.55)$$

La solution de cette équation différentielle du deuxième ordre avec les conditions aux limites (2.11) et (2.12) est :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1-k) \frac{V_i}{D} \int_0^z e^{-\left(\frac{V_i}{D} z + \frac{U}{2RD} \sqrt{\frac{U}{2R\nu}} \frac{z^3}{3}\right)} dz \quad (2.56)$$

Si le second terme dans l'exponentielle est négligeable on peut considérer que la couche solutale n'est pas perturbée par le mouvement convectif généré dans le liquide ($U \approx 0$) et que son épaisseur est égal à D/V_i . Dans le cas contraire (régime convectif développé), on peut négliger le premier terme dans l'exponentielle, et la relation (2.56) s'écrit sous la forme :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1-k) \frac{V_i}{D} \int_0^z e^{-\frac{U}{2RD} \sqrt{\frac{U}{2R\nu}} \frac{z^3}{3}} dz \quad (2.57)$$

La résolution de l'intégrale nécessite une approche numérique. Une solution approximative pour l'épaisseur de la couche solutale peut-être pourtant trouvée analytiquement en mettant l'argument de l'exponentielle sous la forme :

$$-\frac{U}{2RD} \sqrt{\frac{U}{2R\nu}} \frac{z^3}{3} = -\frac{z^3}{3\delta_2^3}$$

L'épaisseur de la couche solutale est dans ce cas :

$$\delta_2 = \left(\frac{8\nu D^2 R^3}{U^3}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (2.58)$$

Le paramètre convecto-diffusif pour une couche diffusive inférieure à la couche visqueuse s'écrit :

$$\Delta = Pe \left(\frac{8}{Re^3 Sc^2}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (2.59)$$

2.4. Stabilité morphologique de l'interface de solidification

Une condition déterminante pour le bon déroulement de la croissance cristalline des alliages semi-conducteurs est d'avoir un front de solidification morphologiquement stable. Le critère de surfusion constitutionnelle qui permet de prédire quantitativement la transition vers une interface instable lors de la solidification d'un alliage binaire ($k < 1$) a été introduit par Tiller et al. [Tiller et al., 1953]. Ils ont supposé que le soluté rejeté à l'interface est transporté par diffusion et qu'une couche solutale est engendrée en avant du front de solidification. La distribution du soluté est décrite par l'équation (2.16).

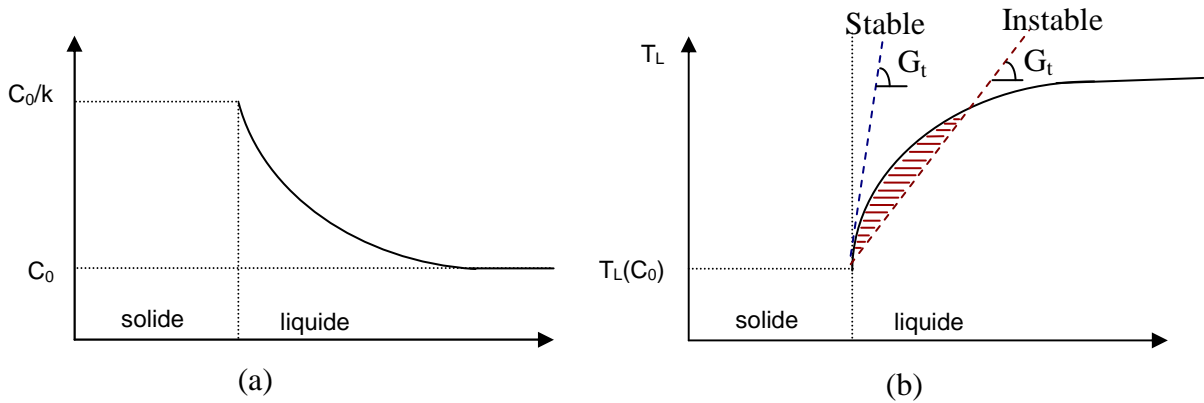


Figure 2.15 : Stabilité morphologique de l'interface : (a) distribution du soluté dans la couche solutale (b) profil de la température de fusion correspondant à la concentration dans la couche diffusive et gradient thermique, G_T , imposé par le four lors des croissances stable et instable.

Selon le diagramme de phase d'un alliage binaire, la température de fusion dépend de sa concentration :

$$T_L(C) = T_0 - m_L \cdot C_L \quad (2.60)$$

Dans ce cas, la variation de la concentration dans la couche diffusive se traduit par un changement de la température de fusion :

$$T_L = T_0 - m_L \frac{C_0}{k} \left[1 + (1-k) \exp\left(-\frac{kV}{D} z\right) \right] \quad (2.61)$$

Cette variation a été tracée sur la figure 2.15 et on peut observer que la température à la quelle le liquide est susceptible de solidifier augmente au fur et à mesure que la concentration diminue. La pente de cette courbe à l'interface est donnée par la relation :

$$G_L = \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = \frac{m_L V_i (1-k)}{D} C_L^i \quad (2.62)$$

Généralement, lors de la solidification, le gradient axial de température dans l'échantillon à l'interface (G_T) est imposé par le four. Pour avoir une interface stable ce gradient doit être supérieur à la pente de la courbe (2.61) :

$$G_T \geq \frac{m_L V_i (1-k)}{D} C_L^i \quad (2.63)$$

Dans le cas contraire :

$$G_T < \frac{m_L V_i (1-k)}{D} C_L^i$$

Dans ces conditions, l'échantillon, près de l'interface côté liquide, est à une température inférieure à la température de fusion. Cette zone est en surfusion et elle est instable. Dans ces conditions, l'interface se déstabilise morphologiquement et en fonction du degré de surfusion elle a un développement cellulaire ou dendritique.

2.5. Effet du champ magnétique alternatif

Lorsque une bobine est parcourue par un courant alternatif, elle génère un champ magnétique dont l'intensité peut être calculée par le théorème d'Ampère qui en ordre de grandeur s'écrit :

$$B \approx \frac{\mu NI}{h_b} \quad (2.64)$$

où N est le nombre de spires de la bobine, I est l'intensité du courant dans la bobine et h_b est la hauteur de la bobine.

Un matériau électroconducteur placé dans ce champ magnétique alternatif subit des effets thermiques et mécaniques. La variation temporelle du champ magnétique a comme conséquence l'apparition des courants induits dans la charge. Ceux-ci sont à l'origine du chauffage et de la fusion des matériaux électroconducteurs par effet Joule.

L'interaction entre le champ magnétique, B , et les courants induits, j , crée des forces électromagnétiques (forces de Laplace-Lorentz), $\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B}$, qui sont génératrices d'un mouvement convectif dans la charge fondue.

L'intensité de l'écoulement est imposée par le champ magnétique et elle est décrite en ordre de grandeur par la vitesse d'Alfvén [Delannoy, 2005].

$$U_A = B \sqrt{\frac{1}{2\mu\rho}} \quad (2.65)$$

Les forces électromagnétiques sont localisées seulement dans la peau électromagnétique dont l'épaisseur, δ_ω , dépend de la fréquence du courant :

$$\delta_\omega = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (2.66)$$

où μ est la perméabilité (perméabilité du vide égale à $4\pi \cdot 10^{-7}$ Tm/A), σ est la conductivité électrique et ω est la pulsation du champ électromagnétique.

L'effet de peau est caractérisé par le paramètre d'écran R_ω qui représente une adimensionalisation de la fréquence par les caractéristiques de la charge (matériaux, taille) :

$$R_\omega = \mu\sigma\omega R^2 \quad (2.67)$$

qui peut être écrit aussi comme l'inverse du carré de l'épaisseur de peau :

$$R_\omega = 2 \left(\frac{R}{\delta_\omega} \right)^2 \quad (2.68)$$

- si $R_\omega \gg 1$ ($\delta_\omega \ll R$), nous sommes dans un régime haute fréquence ou de fine peau magnétique et les courants induits ne se trouvent que dans la peau magnétique (Figure 2.16(a)) ;
- si $R_\omega \ll 1$ ($\delta_\omega \gg R$), nous sommes dans un régime basse fréquence et dans ce cas les courants induits sont répartis dans toute la charge (Figure 2.16(b)).

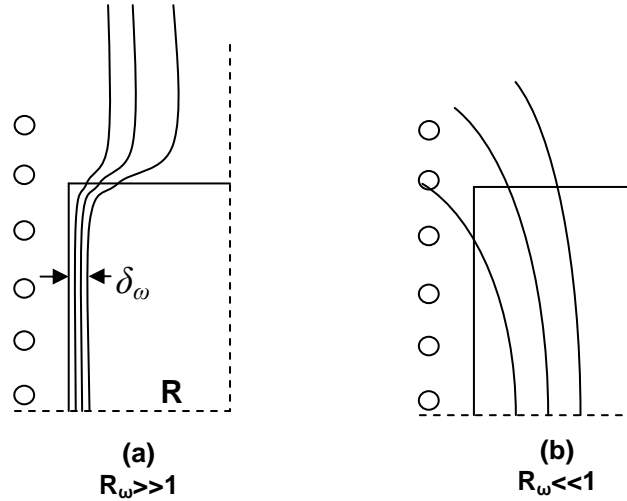


Figure 2.16 : Lignes de champ magnétique pour une bobine plus grande que la charge [Delannoy, 2005] : (a) régime haute fréquence ($R_\omega \gg 1$) (b) régime basse fréquence ($R_\omega \ll 1$).

2.5.1. Effets thermiques

Les courants induits dans la charge, suite à l'application d'un champ magnétique alternatif, sont la source du chauffage par induction électromagnétique. La puissance générée peut être déterminée en fonction des paramètres du champ magnétique.

Pour un régime haute fréquence ($R_\omega \gg 1$) la densité du courant dans la charge est estimée [Moffat, 1991] à partir de la forme locale de la loi d'Ampère, $j = \text{rot}(B/\mu)$, qui s'écrit :

$$j \approx (B/\mu\delta_\omega) \quad (2.69)$$

A partir des équations (2.64) et (2.67) la densité du courant s'écrit :

$$j \approx R_\omega^{1/2} NI / h_b R, \quad (2.70)$$

Pour un régime basse fréquence ($R_\omega \ll 1$) la densité du courant est approximée [Delannoy, 2005] en utilisant la forme en ordre de grandeur de la loi de Faraday ($\text{rot}E = dB/dt$) et la loi d'Ohm ($j \approx \sigma E$) :

$$j \approx R_\omega NI / h_b R \quad (2.71)$$

La puissance injectée dans la charge est l'intégrale de la densité volumique, j^2/σ et elle a comme ordre de grandeur :

$$P \approx R_\omega^2 (N_c I)^2 / (\sigma h_c), \quad R_\omega \ll 1 \quad (2.72.a)$$

$$P \approx R_\omega^{1/2} (N_c I)^2 / (\sigma h_c), \quad R_\omega \gg 1 \quad (2.72.b)$$

N_c représente le nombre de tours de bobine situés en face de la charge et h_c la hauteur de la charge en face de la bobine. L'effet de la fréquence sur la puissance de chauffage est déterminé en fonction du paramètre d'écran et on peut observer qu'elle augmente avec R_ω pour un champ donné.

2.5.2. Effet mécanique - force électromagnétique responsable du brassage

La force électromagnétique peut être décomposée, en utilisant la loi d'Ampère, $j = \nabla \times (B/\mu)$, en une partie irrotationnelle, qui provoque dans le liquide une pression magnétique $p_M = (\frac{B^2}{2\mu})$ et qui est responsable du phénomène du formage électromagnétique et une partie rotationnelle responsable du brassage magnétique [Davidson, 2001].

$$F = F_{irot} + F_{rot} = -\nabla\left(\frac{B^2}{2\mu}\right) + \frac{(B\nabla)B}{\mu} \quad (2.73)$$

Pour les régimes haute fréquence, la partie rotationnelle de la force, dans un repère lié aux lignes de champ magnétique, s'écrit [Delannoy, 2005] :

$$F_{rot} = f_{rot,s} + f_{rot,n} \quad (2.74)$$

où s est l'abscisse curviligne le long de la ligne de champ, n la normale principale. Dans l'équation (2.74) :

$$f_{rot,s} = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial B^2}{\partial s} \approx \frac{1}{2\mu} \frac{B^2}{h_c}$$

$$f_{rot,n} = \frac{1}{\mu} \frac{B^2}{R_c},$$

$f_{rot,s}$ propulse le liquide vers les zones de fort champ magnétique ce qui a comme effet l'apparition de deux boucles de convection. Si les lignes de champ sont fortement courbées (par exemple aux extrémités d'une charge plus petite que la bobine), le liquide sera repoussé vers l'intérieur de la courbure.

Dans le cas où ces effets sont négligeables, la force électromagnétique responsable du brassage est de l'ordre :

$$F_M \approx \frac{1}{\mu} \frac{B^2}{R} \quad (2.75)$$

A basse fréquence, la variation du champ magnétique le long d'une ligne de champ est faible et la décomposition des forces décrite par l'équation (2.73) n'a plus d'intérêt pour évaluer l'ordre de grandeur du brassage. Il sera estimé en calculant le travail des forces électromagnétiques par unité de volume, le long d'une ligne de courant, à partir du flux de $c = \nabla \times f$ à travers la surface délimité par une ligne de champ. En utilisant les formules d'analyse vectorielle, ce couple électromagnétique s'écrit :

$$c = \nabla \times (j \times B) = (\nabla \cdot B)j - (\nabla \cdot j)B + (B \cdot \nabla)j - (j \cdot \nabla)B \quad (2.76)$$

La divergence de B et j étant nulle, $c = \nabla \times (j \times B) = (B \cdot \nabla)j - (j \cdot \nabla)B$.

L'ordre de grandeur du terme $(j \cdot \nabla)B$ est jB/R

Le premier terme $(B \cdot \nabla)j$ peut être considéré nul dans le cas d'une bobine plus grande que la charge (champ uniforme nul à l'échelle de la charge). Si le champ magnétique varie dans la charge

(cas d'une bobine plus courte que la charge), l'ordre de grandeur de ce terme est jB/R_c , où R_c est la taille de la zone soumise au champ magnétique.

L'ordre de grandeur de c est donc :

$$c \approx jB/R_c \quad (2.77)$$

En remplaçant la densité du courant, j , par l'équation (2.71), l'expression (2.77) s'écrit :

$$c \approx R_\omega \frac{B^2}{\mu R^2} \quad (2.78)$$

Dans ces conditions la force électromagnétique responsable du brassage peut être écrite :

$$F_M \approx Rc \approx R_\omega \frac{B^2}{\mu R} \quad (2.79)$$

2.5.3. Vitesse de brassage

Une étude expérimentale de l'écoulement du fluide généré par un champ magnétique alternatif a été effectuée par Taberlet et Fautrelle [Taberlet, Fautrelle, 1985]. Pour les mesures ils ont utilisé un creuset de diamètre interne 10 cm rempli de mercure placé dans une bobine plus grande que la charge dont la fréquence varie entre 1 et 47000 Hz. Les résultats enregistrés sont représentés dans la figure 2.17. Le maximum expérimental pour la vitesse de fluide est obtenu pour un paramètre d'écran $R_\omega \approx 40$.

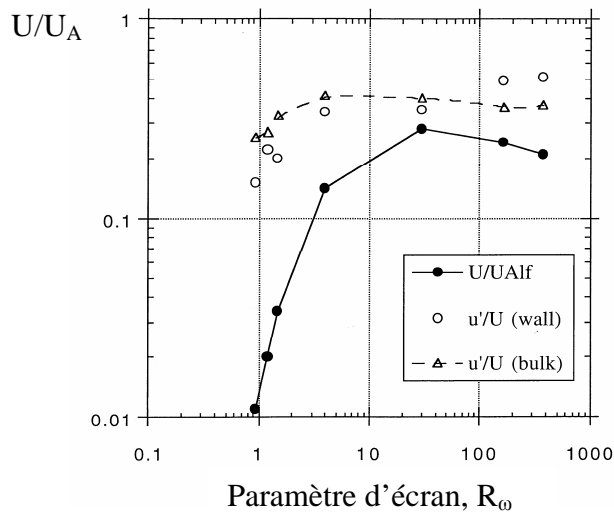


Figure 2.17 : Vitesse du fluide, mesurée expérimentalement, en fonction du paramètre d'écran [Taberlet, Fautrelle, 1985].

L'expression de la vitesse du fluide a été calculée à partir de ces courbes expérimentales dans deux cas :

- pour $R_\omega > 10$:

$$U \cong 0.3U_A R_\omega^{-1/4} \quad (2.80.a)$$

- pour $R_\omega < 10$

$$U \cong 0.044U_A R_\omega^{5/2} \quad (2.80.b)$$

La vitesse du fluide a été aussi estimée théoriquement par Y. Delannoy à partir des expressions retrouvées pour les forces électromagnétiques [Delannoy, 2005]. Pour un régime haut fréquence, une bonne corrélation a été trouvée entre la valeur expérimentale et la valeur théorique, la vitesse du fluide est, dans les deux cas, fonction de $R_\omega^{1/4}$. Pour le régime basse fréquence, la théorie prévoit une variation de la vitesse en fonction de $R_\omega^{1/2}$. La différence entre les deux estimations peut être introduite par un effet d'agitation de surface ou par une transition du régime laminaire au régime turbulent lors de l'expérience.

2.6. Dimensionnement des expériences de solidification sous champ magnétique

Pour avoir une bonne approche lors de la réalisation des expériences de solidification, une évaluation préalable des paramètres caractéristiques du problème et des phénomènes physico-chimiques qui interviennent est nécessaire. Certains paramètres sont imposés par l'expérimentateur, comme le diamètre, la concentration et la vitesse de tirage, le choix étant généralement déterminé par rapport aux objectifs de l'étude. Les autres paramètres dépendent des propriétés physiques des alliages et du creuset, et de l'installation elle-même et peuvent être estimés à l'aide des expressions analytiques présentées dans les paragraphes antérieurs. La mise en œuvre de l'expérience sous champ magnétique alternatif exige aussi d'estimer les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir un brassage électromagnétique efficace du soluté près de l'interface solide/liquide et en même temps d'éviter les effets néfastes, comme une surchauffe de l'échantillon par effet Joule. Par la suite nous avons essayé de quantifier ces grandeurs et de dimensionner l'expérience.

Dans le cas de nos expériences, la concentration de travail a été choisie en fonction de la valeur optimale pour l'applicabilité de ces matériaux dans l'industrie thermophotovoltaïque, qui est autour de 20% mol *InSb*. Le diamètre des échantillons a été plutôt imposé par la géométrie du four et il est de 11 mm. Le gradient thermique dans l'échantillon est établi par l'élément chauffant du four et, dans nos calculs, nous avons utilisé une valeur de 50 K/cm qui a été mesurée dans la même installation lors des expériences effectuée par C. Barat [Barat, 1995]. La vitesse de tirage, V_i , est imposée expérimentalement et la valeur choisie est de $1 \mu\text{m/s}$, comparable à celle utilisée lors des expériences de N. Duhanian ($1.1 \mu\text{m/s}$) [Duhanian et al., 2005]. Elle se rapproche aussi des vitesses utilisées dans les procédés industriels, étant significativement plus élevée que celle proposée par C. Stelian et P.S. Dutta ($0.4 \mu\text{m/s}$) pour la croissance de cristaux GaInSb concentrés de bonne qualité, mais sans champ magnétique [Stelian et al., 2005]^a, [Dutta, 2005]. Le nombre de Peclet correspondant est de 0.45.

2.6.1. Courbure de l'interface

Dans le paragraphe 2.1, nous avons vu que la flèche de l'interface dépend du bilan de chaleur au front de solidification. Le terme de dégagement de chaleur latente de l'équation (2.2), $\Delta H \rho V_i$, de l'ordre de $1.9 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ est inférieur au flux de chaleur dans le liquide, $\Phi_L \approx 5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$ et il ne sera pas pris en compte lors nos calculs. Dans ces conditions et en négligeant l'effet solutal, la flèche de l'interface peut être estimée par l'équation (2.1). Pour un creuset en nitrure de bore, elle

est d'environ 1 mm . Cette valeur est comparable à la flèche mesurée expérimentalement par C. Barat pour un alliage GaInSb $10\% \text{ mol InSb}$ et un creuset en BN (1.2 mm) [Barrat, 1995].

Une solution pour diminuer la courbure de l'interface, et en conséquence la convection naturelle, est d'utiliser des creusets en matériaux qui conduisent moins bien la chaleur. Par exemple pour la silice, la flèche est réduite à 0.23 mm , donc elle beaucoup plus faible que pour le nitrure de bore. Si l'effet solutal pour un échantillon à $20\% \text{ mol InSb}$ est pris en compte, pour un régime diffusif, la flèche est de 1.53 mm pour le creuset en BN et de 0.34 mm pour celui en silice.

La convection thermique engendré dans le liquide par la courbure de l'interface est caractérisé par le nombre de Grashof, qui pour le creuset en BN est de l'ordre de 6000 ce qui correspond à une vitesse du fluide de $5 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$.

2.6.2. Champ magnétique alternatif

Dans le cadre de notre étude, un champ magnétique alternatif est utilisé pour induire, près de l'interface de solidification, une convection forcée dans une charge GaInSb fondue. La fabrication de l'inducteur et la mise en oeuvre du dispositif expérimental exigent de connaître l'ordre de grandeur de certains paramètres comme l'intensité et la fréquence du champ magnétique nécessaires pour générer un brassage électromagnétique plus intense que celui thermique et solutal. En même temps, la taille de l'inducteur est déterminée par la géométrie du four et par la zone restreinte où le brassage doit être généré. Le diamètre de la bobine doit être supérieur au diamètre maximal du creuset qui contient l'échantillon et qui est de 22 mm . Dans les calculs, nous avons considéré qu'il est de 27 mm , en tenant compte que le creuset doit se déplacer à l'intérieur de la bobine et qu'une certaine distance entre les deux est nécessaire. Le but étant de mélanger le liquide riche en soluté accumulé en avant du front de solidification et donc d'obtenir une boucle de convection près de l'interface, il a été considéré que la hauteur de l'inducteur ne doit pas dépasser deux fois le diamètre de l'échantillon, c'est-à-dire 20 mm .

Fréquence de travail

Dans le paragraphe 2.4 il a été expliqué que l'action d'un champ magnétique alternatif sur une charge est limitée à une certaine épaisseur qui dépend de la fréquence. Lors de nos expériences, il est nécessaire de générer un brassage efficace dans tout le volume du liquide sans pour autant réchauffer l'échantillon. Pour accomplir cette condition, nous avons considéré que la peau magnétique doit être supérieure au rayon de l'échantillon ($5.5 \cdot 10^{-3}\text{ m}$). La fréquence de travail optimale pour obtenir ces conditions a été calculée avec l'équation (2.66) et elle doit varier entre 2000 Hz ($11 \cdot 10^{-3}\text{ m}$) et 8000 Hz ($5.5 \cdot 10^{-3}\text{ m}$).

Les paramètres d'écran, R_ω , correspondant à ces fréquences sont de 0.5 et 2 , bien inférieurs à l'optimum du brassage trouvé expérimentalement ($R_\omega = 40$), mais suffisamment faibles pour limiter la puissance de chauffage ($P \approx R_\omega^2$ pour $R_\omega \ll 1$ et $P \approx R_\omega^{1/2}$ pour $R_\omega \gg 1$).

Intensité du champ magnétique alternatif

L'intensité du champ magnétique alternatif doit être choisie de manière à générer dans le GaInSb liquide une convection électromagnétique assez forte pour dominer la convection thermique, homogénéiser le liquide et éviter l'amortissement solutal. Pour estimer la valeur optimale de l'intensité du champ magnétique, nous avons utilisé deux approches.

Dans le premier cas, le dimensionnement a été effectué à partir de l'étude théorique présentée dans le §2.5.2. Le désavantage de cette approche est qu'elle implique beaucoup d'approximations et qu'elle nous donne seulement un ordre de grandeur des paramètres.

Le deuxième critère d'évaluation de l'intensité du champ utilise les résultats expérimentaux obtenus par Taberlet et Fautrelle (§ 2.5.3), mais dans ce cas il faut tenir compte que leur configuration est différente de la notre.

Les deux critères sont différents seulement à basse fréquence comme l'a montré Y. Delannoy.

▪ Dimensionnement à partir de la théorie (§ 2.5.2)

L'écoulement du fluide, décrit par l'équation de Navier-Stokes (2.6) est généré par :

- $F_T = \rho \vec{g} \beta_T \Delta T$ - le moteur de la convection thermique ;
- $F_S = \rho \vec{g} \beta_C \Delta C$ - le moteur de la convection solutale, qui dans notre cas est un frein pour la convection électromagnétique;
- $F_M \approx R_\omega \frac{B^2}{\mu R}$ si $R_\omega \ll 1$ ou $F_M \approx \frac{1}{\mu} \frac{B^2}{R}$ si $R_\omega \gg 1$. F_M est la force électromagnétique

responsable du brassage. Lors de nos calculs, on conserve $F_M \approx \frac{1}{\mu} \frac{B^2}{R}$ car nous avons choisie des fréquences telles que $R_\omega \approx 1$.

La convection électromagnétique est dominante lorsque les conditions suivantes sont satisfaites : $F_M > F_T$ et $F_M > F_S$. A partir de ces inégalités, il est possible d'estimer une valeur de l'intensité du champ magnétique pour laquelle le brassage est optimal.

➤ F_M est supérieure à F_T quand $B > \sqrt{\mu R \rho \vec{g} \beta_T f G_t}$.

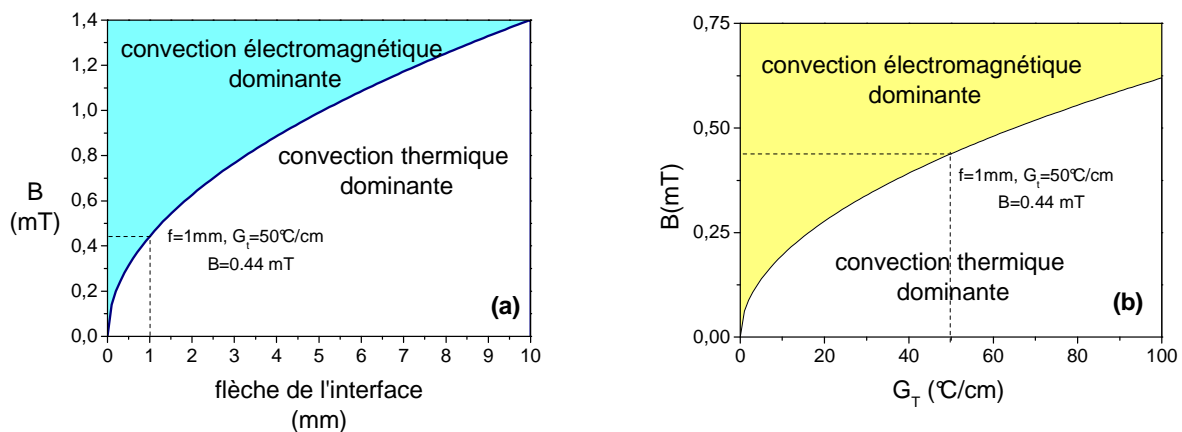


Figure 2.18 : Variation de l'intensité du champ électromagnétique dans le cas de la solidification d'un alliage GaInSb sous champ magnétique : (a) en fonction de la flèche de l'interface ; (b) en fonction du gradient thermique.

La variation de l'intensité du champ magnétique en fonction de la flèche de l'interface et du gradient thermique est présentée dans la figure 2.18.

Pour un gradient thermique, G_t , égal à $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ et une flèche de l'interface de 1 mm ce qui correspond à une vitesse convective thermique du fluide de $5 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$, B doit être supérieur à 0.45 mT .

Afin de maintenir une convection électromagnétique plus intense que celle thermique lorsque la flèche de l'interface augmente, ce qui est le cas des alliages concentrés, il faut amplifier le champ magnétique.

- Pour éviter une accumulation du soluté à l'interface, $\frac{B^2}{\mu R}$ doit être supérieure à $\rho \bar{g} \beta_c \Delta C$, où ΔC est la différence de concentration maximale qui peut exister dans le liquide, $\Delta C = C_0(1/k - 1)$.

Dans ce cas : $B > \sqrt{\mu R \rho \bar{g} \beta_c \frac{(1-k)}{k} C_0}$ et la dépendance $B_0 = f(C_0)$ a été tracé dans la figure ci-dessous :

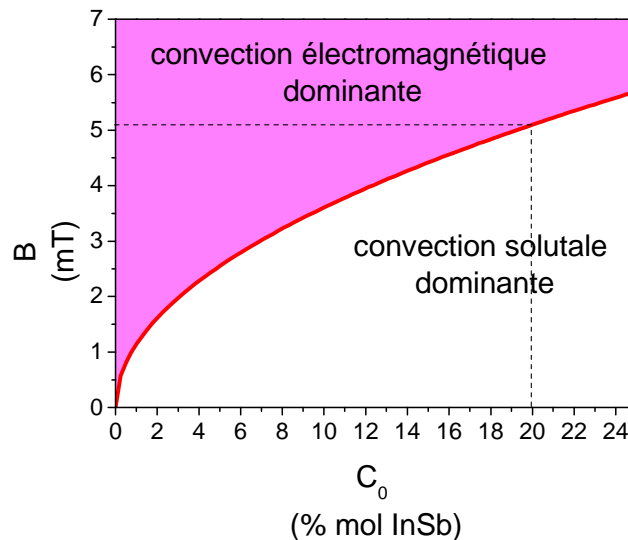


Figure 2.19 : Intensité du champ électromagnétique nécessaire pour éviter l'amortissement solutal dans le cas de la solidification d'un alliage GaInSb.

Ces calculs montrent que pour un alliage GaInSb de concentration initiale $20\% \text{ mol}$, ce qui sera le cas de nos expériences, un brassage efficace du liquide près de l'interface est réalisé pour un champ magnétique de l'ordre de 5 mT (Figure 2.19).

- Dimensionnement à partir de résultats expérimentaux (§ 2.5.3)

Comme nous avons vu dans le chapitre 2.5.3, une différence a été enregistrée entre la vitesse du fluide imposée par le champ magnétique estimée théoriquement et la vitesse trouvée expérimentalement à basse fréquence. Dans cette partie nous avons essayé de déterminer l'intensité du champ magnétique qui permet d'obtenir une vitesse de brassage supérieure à la vitesse convective et en même temps de garder la fréquence de travail à des valeurs faibles pour éviter les problèmes thermiques.

Pour les conditions expérimentales prévues (fréquence entre 2000 et 8000 Hz), le paramètre d'écran, R_ω , est inférieur à 10 et une première approximation de la vitesse du fluide, imposée par le

champ magnétique, peut être faite à partir de l'équation (2.80.b). Sur la figure 2.20, nous avons tracé la variation de cette vitesse en fonction du paramètre d'écran qui varie entre 0.5 et 2, les limites que nous avons choisies.

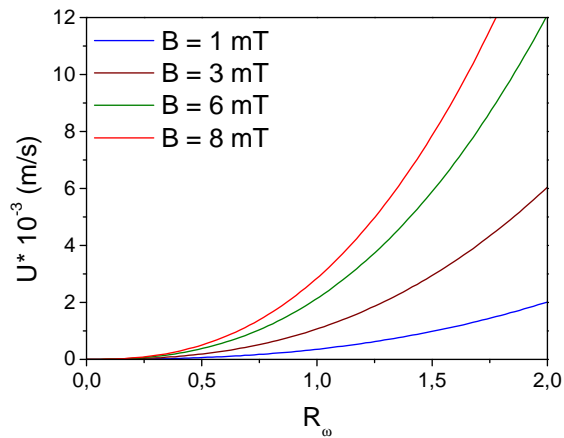


Figure 2.20 : Vitesse du fluide imposée par un champ magnétique de 1mT, 3mT et 6mT en fonction du paramètre d'écran.

Même si l'analyse précédente indique qu'un champ magnétique de l'ordre de 1 mT devrait suffire pour dominer la convection thermique, le calcul effectué à partir des résultats de Taberlet et Fautrelle montre que cette intensité est insuffisante pour générer une convection électromagnétique ($U = 6 \cdot 10^{-5}$ m/s) plus intense que la convection thermique ($U = 5 \cdot 10^{-3}$ m/s) lorsque la fréquence est de 2000 Hz ($R_\omega = 0.5$). Pour obtenir une vitesse du fluide plus élevée à $B = 1$ mT il faut augmenter la fréquence du champ magnétique mais dans ce cas on augmente aussi la chaleur dissipée par effet Joule dans l'échantillon. Selon l'équation (2.80.b) pour obtenir une vitesse de $5 \cdot 10^{-3}$ m/s, le paramètre d'écran doit être supérieur à 2.9 ce qui correspond à une fréquence de 12000.

Une possibilité d'augmenter la vitesse du fluide sans modifier la fréquence est d'utiliser des champs magnétiques plus intenses (Figure 2.21). Pour générer une vitesse supérieure à $5 \cdot 10^{-3}$ m/s en gardant la fréquence inférieure à 8000 Hz, un champ magnétique supérieur à 3 mT est nécessaire ($R_\omega \approx 2$). La fréquence de travail peut être diminuée en augmentant le champ, à 6 mT la fréquence minimale doit être d'environ 6000 Hz (Figure 2.21).

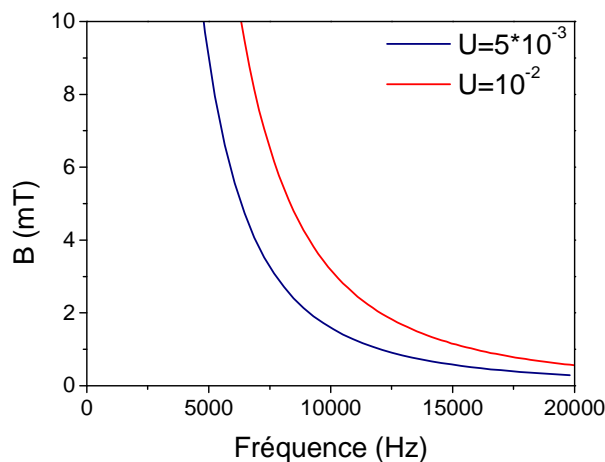


Figure 2.21 Champ magnétique nécessaire pour obtenir une vitesse de brassage équivalente à la vitesse de convection, en fonction de la fréquence.

Suite à l'estimation des paramètres expérimentaux décrivant le champ magnétique alternatif par les deux critères de dimensionnement il a été observé que la convection électromagnétique peut être intensifiée en augmentant soit la fréquence, soit l'intensité. Pourtant le seuil pour une convection électromagnétique plus intense que la convection thermique obtenu à partir des résultats expérimentaux est plus exigeant que celui obtenu à partir de la théorie. Il faut tenir compte que ces valeurs sont déterminées pour une configuration différente de la notre et qu'elles nous donnent seulement un ordre de grandeur de ces paramètres. Le dimensionnement effectué à partir de résultats expérimentaux ne prend pas en compte l'effet solutal.

Les calculs réalisés à partir des deux critères, théorique et expérimental, nous ont permis de trouver un ordre de grandeur pour l'intensité de champ magnétique nécessaire pour générer un brassage efficace du liquide près de l'interface. Afin de dominer la convection thermique l'expérience de Taberlet et Fautrelle indique qu'elle doit être de l'ordre de 3 mT pour une flèche de l'interface de 1 mm et un gradient thermique dans le liquide de $50\text{ }^\circ\text{C/cm}$ et un paramètre d'écran autour de 1 . L'homogénéisation d'un alliage GaInSb de concentration 20 \%mol InSb peut être réalisée en utilisant un champ magnétique plus intense, de l'ordre de 5 mT , comme le montre le dimensionnement théorique.

Effets thermiques du champ magnétique alternatif

L'application d'un courant électrique alternatif dans l'inducteur est accompagnée des effets thermiques comme la dissipation de chaleur par effet Joule dans la bobine et aussi dans la charge à cause des courants induits. Dans notre cas, ces quantités supplémentaires de chaleur peuvent avoir des conséquences non désirables, entraînant une perturbation du champ thermique près de l'interface de solidification et une surchauffe de la charge. Par la suite, nous avons estimé leurs ordres de grandeur en fonction du champ magnétique calculé antérieurement et nous avons essayé de les comparer au flux thermique dans la charge.

Pour fournir un champ magnétique de 3 mT à l'aide d'une bobine longue de 20 mm , un nombre de 48 ampères-tours est nécessaire. Compte tenu que pour un fil en cuivre la densité de courant ne doit pas dépasser 4 A/mm^2 et que à cause de l'espacement réduit dans notre four et pour raison de sécurité (éviter les courts circuits entre les spires de la bobine et le résistor) nous devons opter pour un diamètre du fil de maximum un 1 mm , l'intensité du courant peut atteindre environ 4 A . Pour cette valeur, la bobine peut avoir un nombre de 12 spires. Pour obtenir un champ magnétique plus intense pour la même hauteur de la bobine, le produit NI doit être plus élevé. Etant limité en intensité, nous devons augmenter le nombre de spire.

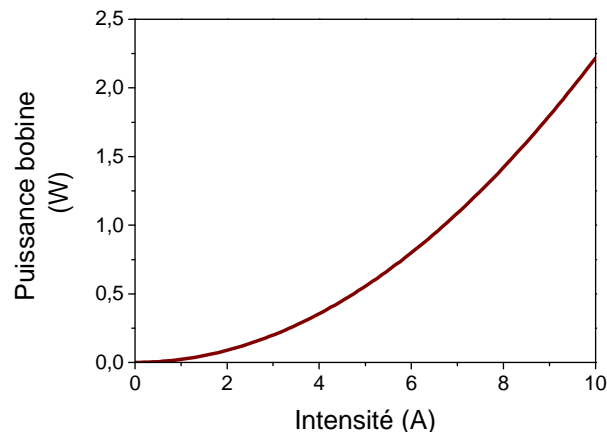


Figure 2.22 : Variation de la puissance dissipée par effet Joule par la bobine en fonction de l'intensité du courant appliqué.

La puissance dissipée par une bobine de 12 spires, un diamètre du fil en cuivre de 1mm et parcourue par un courant d'intensité 4 A est d'environ 0.4 W. La variation de la puissance dissipée par la bobine en fonction de l'intensité du courant est représentée dans la figure 2.22. La chaleur dégagée dans la charge par effet Joule du aux courants induits a été estimée en utilisant les équations (2.72.a) et (2.72.b) et sa variation en fonction du paramètre d'écran, R_ω , et pour différentes intensités du courant dans la bobine est présentée sur la figure 2.23. Indifféremment de l'intensité du courant et pour un paramètre d'écran compris entre 0 et 2, cette quantité de chaleur reste inférieure à la chaleur dissipée par la bobine.

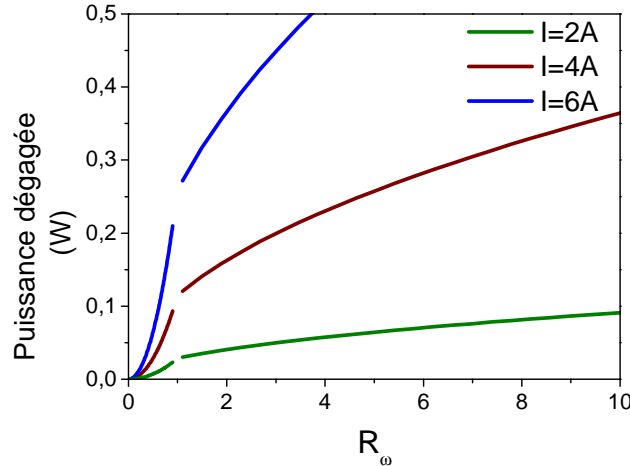


Figure 2.23 : Variation de la puissance dissipée par effet Joule dans la charge en fonction du paramètre d'écran, R_ω , pour $I = 2A, 4A$ et $6A$.

Si on suppose que cette chaleur additionnelle est entièrement évacuée par la zone froide, la puissance dans l'échantillon sera augmenté d'environ 0.6 W pour un courant de 4 A appliqué à la bobine. Même si cette valeur est inférieure à la puissance fournie par le résistor dans l'échantillon ($\approx 5 W$), elle n'est pas négligeable et pourrait perturber le champ thermique dans l'échantillon. Pour avoir des informations sur les effets de cet apport supplémentaire de chaleur une étude numérique de la chaleur dissipée par effet Joule dans la bobine est proposée dans le § 4.5.3. L'influence de la chaleur dégagée dans la charge a été analysée par C.Stelian [Stelian et al., 2005]^b et sera présentée dans le § 2.7.4.

2.6.3. Couche limite solutale

L'existence de la couche limite solutale joue un rôle important dans le processus de solidification et connaître son épaisseur permet de prédire l'évolution de la ségrégation axiale. Nous avons essayé d'estimer sa valeur à partir des équations (2.52) et (2.58) proposées pour deux situations spécifiques : couche diffusive supérieure et inférieure à la couche visqueuse, particularisées pour nos conditions de travail : une charge GaInSb de rayon 5.5 mm, une vitesse de tirage de 1 $\mu m/s$ et un champ magnétique de 3 mT. La vitesse du fluide, U , a été considérée égale à la vitesse d'Alfven.

La couche diffusive ($\delta_D = \frac{D}{v_i}$) atteint une épaisseur d'environ 1cm, supérieure à celle de la couche

visqueuse ($\delta_v = \sqrt{\frac{2\nu R}{U}}$) qui a environ 400 μm . Dans ce cas, l'épaisseur de la couche solutale

développée en avant du front de solidification est donnée par la relation $\delta_1 = \sqrt{\frac{\pi DR}{2U}}$ et elle s'étend sur environ $73 \mu m$. Le fait que cette valeur soit inférieure à δ_1 , indique que dans notre cas les vitesses qui perturbent la couche de diffusion sont celles qui règnent dans la couche visqueuse. En conséquence, la couche solutale doit être calculé avec l'expression : $\delta_2 = \left(\frac{8\nu D^2 R^3}{U^3}\right)^{\frac{1}{6}}$. L'épaisseur de la couche solutale est donc d'environ $130 \mu m$. Le paramètre convecto-diffusif, Δ , est pour cette épaisseur de la couche limite solutale d'environ 0.01 indiquant la présence d'un régime de transport convectif.

2.7. Simulation numérique de l'effet du champ magnétique alternatif sur la solidification d'un alliage GaInSb

Les calculs effectués dans le paragraphe 2.5 nous permettent déjà d'avoir une idée sur les ordres de grandeur des paramètres nécessaires pour générer un brassage électromagnétique dominant lors de la solidification d'un alliage GaInSb. Mais, la mise en place de l'expérience serait facilitée par une estimation plus précise de ces valeurs. Dans ce but, il faut avoir recours à la modélisation numérique du processus.

C. Stelian s'est investie dans ce travail de modélisation de la configuration Bridgman verticale sous champ magnétique alternatif et a étudié les effets des plusieurs paramètres sur la convection électromagnétique. L'étude est réalisée pour une configuration Bridgman verticale avec un seul élément chauffant et avec une bobine placée à proximité de l'interface solide /liquide. Le domaine axisymétrique de la simulation contient l'échantillon, le creuset et la bobine. La vitesse de tirage considérée est de $1 \mu m/s$, le gradient thermique axial, G_r , est $50^\circ C/cm$. L'échantillon GaInSb de concentration initiale $20\% mol InSb$ a un rayon de $6 mm$ et une longueur de $60 mm$. Il s'agit donc de conditions similaires à nos expériences. La résolution des équations couplées de la conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement, du soluté et l'équation de l'induction est réalisée à l'aide des codes commerciaux FLUENT, FIDAP et CrysVun.

Ce calcul numérique a eu comme but de trouver les conditions optimales pour réaliser un brassage électromagnétique du liquide près de l'interface capable de réduire la ségrégation radiale et pour lesquelles la chaleur dégagée par effet Joule dans le liquide soit négligeable.

2.7.1. Effet de l'intensité du champ magnétique sur le brassage électromagnétique

L'intensité et la fréquence du champ magnétique pour lesquelles la vitesse électromagnétique est supérieure à la vitesse convective thermique sont calculées d'abord analytiquement et ensuite optimisés par C.Stelian [Stelian et al., 2004] avec le module Induction de FLUENT développé par Y.Delannoy [Delannoy, 2002]. Le calcul des forces électromagnétiques est effectué pour une interface de solidification plane et une longueur du liquide constant.

La figure 2.24 présente les lignes de champ magnétique, le champ de forces électromagnétique et l'écoulement axisymétrique résultant dans un échantillon GaInSb modélisé avec FLUENT. La composante radiale de la force électromagnétique atteint une valeur maximale au milieu de la bobine. En conséquence, suite à l'application d'un champ magnétique alternatif, deux

boucles de convection toroïdales de sens opposé sont engendrées dans le liquide. Dans la boucle créée près de l'interface, l'intensité de l'écoulement est plus élevée et le sens s'oppose à celui de la convection naturelle.

La fréquence optimale de travail trouvée suite à la modélisation est de 5000 Hz , qui est en accord avec nos estimations et que nous retiendrons comme fréquence de travail.

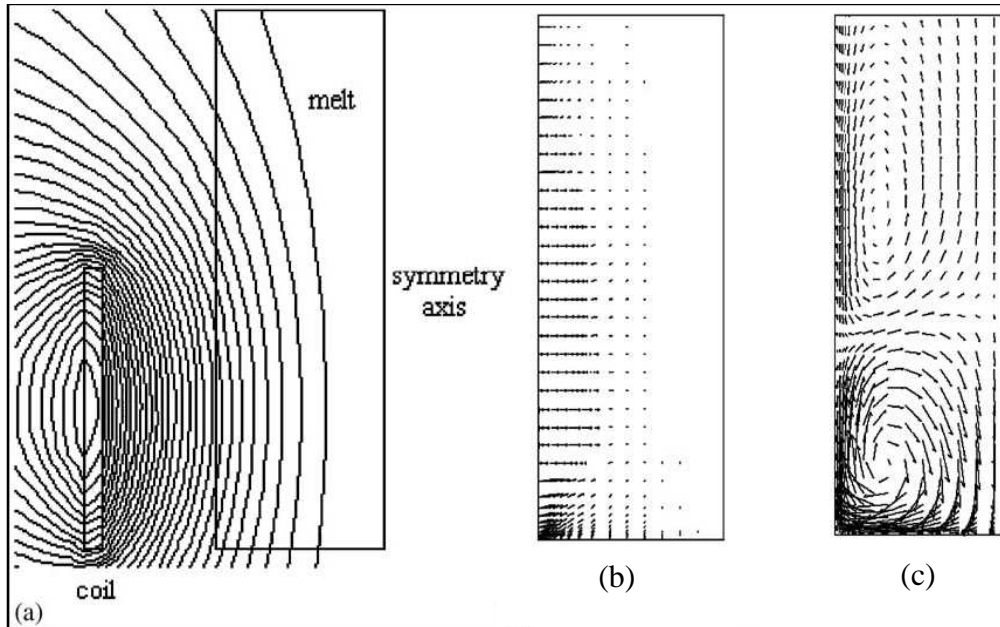


Figure 2.24 : Résultats numériques obtenus par [Stelian et al., 2004] en l'absence de convection naturelle ($B_0 = 2\text{ mT}$; $f_\omega = 5000\text{ Hz}$) : (a) Répartition de lignes de flux magnétique; (b) champ de forces électromagnétiques ; (c) champ de vitesses.

Le problème thermodynamique est analysé par FIDAP, prenant en considération les forces électromagnétiques calculées avec FLUENT et le transport de soluté [Stelian et al., 2004]. Pour observer l'effet du champ magnétique alternatif, l'intensité du champ magnétique est variée pour la même valeur de la fréquence, $f = 5000\text{ Hz}$. Pour des valeurs faibles ($B = 2\text{ mT}$), la vitesse électromagnétique et la vitesse convective ont le même ordre de grandeur ($\approx 10^{-3}\text{ m/s}$) et le mouvement convectif est atténué déterminant une augmentation de la courbure de l'interface. Dans ce cas, le brassage électromagnétique n'est pas suffisant pour une homogénéisation du liquide. Pour des valeurs grandes du champ magnétique ($B = 5\text{ mT}$), le mouvement convectif électromagnétique devient très intense ($U = 4.5 * 10^{-3}\text{ m/s}$) affectant le champ thermique et déterminant une augmentation de la flèche de l'interface.

Une homogénéisation efficace du liquide est obtenue pour une intensité du champ magnétique de 3 mT . La ségrégation radiale est maintenue à des valeurs faibles ($\delta C = 0.02$) et la flèche de l'interface est réduite par rapport au cas de la solidification sans champ magnétique.

2.7.2. Effet de la position et de la dimension de la bobine sur le brassage électromagnétique

La position du front de solidification par rapport à la bobine joue un rôle important dans le développement des boucles de convection électromagnétique. Au cours de la solidification, un déplacement de l'interface solide/liquide par rapport à celle établie initialement dans l'inducteur

peut apparaître à cause des différences entre la vitesse de solidification et la vitesse de tirage [Duhanian et al., 2005]. Les conséquences d'un changement de la position de l'interface sont investiguées pour un brassage électromagnétique induit par un champ magnétique alternatif d'intensité $B_0 = 4 \text{ mT}$ et de fréquence $f_\omega = 5000 \text{ Hz}$ généré par une bobine longue de 20 mm [Stelian et al., 2005].

Trois situations sont présentées sur la figure 2.25.

- dans le premier cas, pour une interface solide/liquide positionnée à l'extrémité basse de la bobine deux boucles de convection sont développées dans le liquide. La vitesse atteint une valeur maximale près de l'interface, $u_{\max} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ (Figure 2.25 (a));
- si l'interface se déplace vers l'extrémité haute de la bobine, la boucle convective générée près de l'interface diminue progressivement et disparaît quand l'interface atteint le milieu de la bobine ; dans ce cas le liquide n'est pas mélangé au centre déterminant un amortissement solutal et en conséquence une augmentation de la ségrégation radiale et une modification de la courbure et de la forme de l'interface. La solution pour éviter cette situation est de rallonger la bobine à 3 cm (Figure 2.25 (b)) ;
- si l'interface est située au dessous de la bobine, à environ 5 mm , deux boucles convectives sont générées et le liquide est bien homogénéisé près de l'interface (Figure 2.25 (c)).

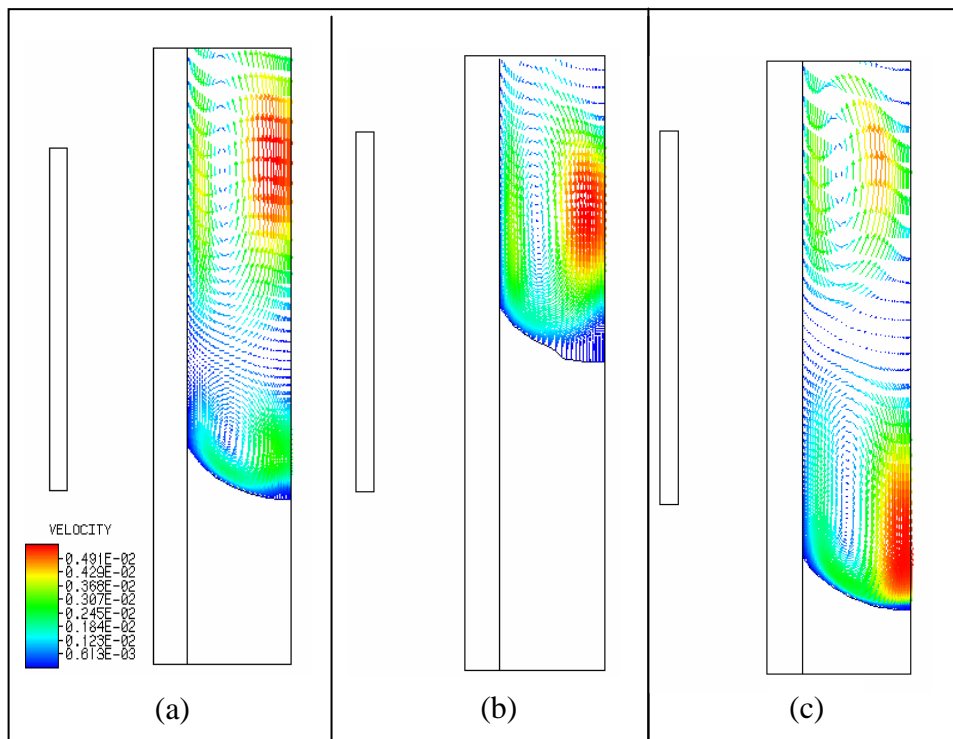


Figure 2.25 Effet du brassage électromagnétique sur la convection thermo – solutale dans l'échantillon liquide dans le cas de: (a) position de l'interface correspondant à l'extrémité basse de l'inducteur; (b) interface positionnée au milieu de l'inducteur ; (c) l'interface située 5 millimètres au-dessous de l'extrémité basse de la bobine.

2.7.3. Effet du brassage électromagnétique sur la distribution de soluté et la déflexion de l'interface

La simulation numérique réalisé par C.Stelian montre que pour une interface solide/liquide située au niveau de l'extrémité basse de la bobine au début du tirage et pour un champ magnétique d'intensité 4 mT et de fréquence 5000 Hz , la ségrégation axiale et radiale sont maintenues à des valeurs faibles sur les premières 6 millimètres solidifiés [Stelian et al., 2005]^b. Cependant, la modification du champ de vitesse pendant la solidification détermine une accumulation de soluté. La conséquence est l'amortissement de la convection et donc une augmentation de la ségrégation axiale et radiale et de la déflexion de l'interface. La solution proposée pour éviter ces phénomènes est d'intensifier le brassage électromagnétique en augmentant l'intensité du champ magnétique de 1 mT tous les 5 mm solidifiés. Sur la figure 2.26 on peut observer qu'en augmentant le champ magnétique à 5 mT l'amortissement est empêché et la ségrégation radiale reste presque constante.

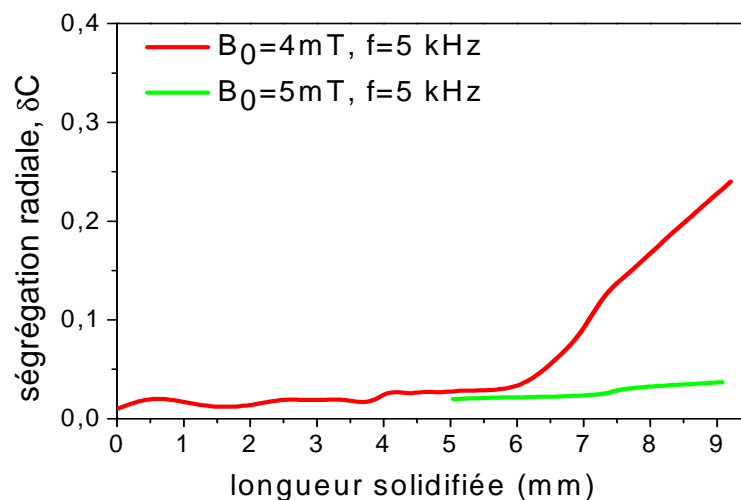


Figure 2.26 : Variation de la ségrégation radiale pendant la solidification pour deux valeurs de l'induction électromagnétique, 4 mT et 5 mT .

2.7.4. Effets de la fréquence du champ magnétique

L'effet de la chaleur dégagée par effet Joule dans le liquide sur l'interface de solidification a été investigué numériquement par le code Fidap pour une intensité du champ magnétique de 4 mT et en augmentant la fréquence de 5000 à 10000 Hz . Les résultats montrent que le champ thermique n'est pas affecté par cette quantité de chaleur supplémentaire, mais il est perturbé par le mouvement convectif généré. La vitesse du fluide imposée par le champ magnétique est plus élevée pour la fréquence de 5000 Hz que pour celle de 10000 Hz et donc le champ thermique est plus déformé dans le premier cas. La conséquence est l'augmentation de la courbure de l'interface pour une fréquence de 5000 Hz .

La modélisation de l'écoulement induit dans une charge GaInSb fondue soumise à un champ magnétique alternatif a été aussi réalisée en utilisant le code CrysVun spécialisé dans la simulation des processus de croissance cristalline et de solidification. L'effet de la fréquence du champ

magnétique sur l'intensité du brassage électromagnétique est analysé pour un échantillon long de 50 mm dont le rayon a été varié entre 5 et 30 mm [Stelian et Vizman 2006].

Lors de cette étude, C. Stelian a observé que le paramètre d'écran, R_ω , pour lequel une vitesse maximale du fluide est obtenue, varie en fonction du rayon de l'échantillon : pour des tailles de plus en plus grandes, la fréquence de travail doit être augmentée. Pour un rayon de 0.5 cm, ce qui correspond à notre situation expérimentale, une efficacité maximale du brassage est prévue pour un paramètre d'écran $R_\omega^{max} = 2$ ($f_\omega \approx 10$ kHz). Cette valeur est bien inférieure au paramètre d'écran trouvé expérimentalement par [Taberlet et Fautrelle, 1985] ($R_\omega^{max} = 40$). La même étude numérique réalisée pour une configuration similaire à celle de Taberlet et Fautrelle en modifiant la taille de l'échantillon montre que pour un rayon de 0.5 cm la vitesse maximale est obtenue pour R_ω^{max} égale à 1. Les résultats de ce calcul montrent donc qu'une vitesse du fluide maximale peut être obtenue, dans le cas des échantillons de petites tailles, pour une fréquence bien inférieure à celle prévue expérimentalement.

Les résultats numériques indiquent qu'un régime convectif optimal est établi dans le liquide afin d'améliorer l'homogénéité chimique de $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ pour :

- *un champ magnétique de 3 à 4mT et une fréquence de 5000Hz. A cette fréquence la chaleur dégagée dans le liquide par effet Joule est négligeable.*
- *une interface située à l'extrémité basse de la bobine ou quelques millimètres en dessous.*
- *une augmentation de l'induction électromagnétique de 1mT tous les 5mm solidifiés.*

Ces valeurs trouvées comme optimales pour un brassage électromagnétique efficace seront utilisées lors de nos expériences de solidification sous champ magnétique alternatif.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons rappelé les phénomènes physico-chimiques qui interviennent pendant la solidification d'un alliage pseudo-binaire et les lois déjà existantes pour décrire l'évolution de la ségrégation chimique dans les différents régimes de solidification. Une expression pour l'épaisseur de la couche limite diffusive lorsque le liquide est soumis à une convection forcée a été proposée.

Nous avons présenté aussi les grandeurs qui décrivent le champ magnétique et les effets induits (thermiques et mécaniques) lors de son application. Une estimation de la force électromagnétique responsable du brassage est donnée par le calcul analytique d'Y. Delannoy. La variation de la vitesse du fluide en fonction de paramètre d'écran, R_ω , est retrouvée à partir de l'étude expérimentale de Taberlet et Fautrelle.

Dans la deuxième partie nous avons essayé d'utiliser les lois et les grandeurs présentées pour dimensionner une expérience de solidification Bridgman verticale réalisée sous un champ magnétique alternatif. Les ordres de grandeur de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique nécessaires pour l'homogénéisation du liquide ont été déterminés en utilisant deux critères de dimensionnement : un théorique et l'autre expérimental. Nous avons trouvé qu'un champ de 3 mT et une fréquence de 8000 Hz semblent suffisants pour induire une convection électromagnétique supérieure à la convection thermo-solutale.

Dans la troisième partie nous avons présenté les résultats obtenus suite à la modélisation d'une expérience de solidification sous champ magnétique réalisée par C.Stelian. Elle a étudié les effets de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique et de la position de l'interface de solidification par rapport à la bobine sur la vitesse du fluide et la ségrégation. Ces calculs ont permis d'affiner les estimations analytiques et de trouver les paramètres optimaux pour un

brassage efficace tout en évitant la surchauffe de l'échantillon par la puissance dissipée par effet Joule.

Les expériences de solidification seront effectuées pour un champ magnétique de 3 mT, une fréquence de 5000 Hz et une interface germe/liquide positionnée quelques millimètres au dessous de la première spire de la bobine.

3. Synthèse de l'alliage

3.1. Synthèse de GaSb, InSb et GaInSb

La première étape du processus de croissance cristalline est l'élaboration des composés GaSb, InSb ou des mélanges GaInSb. La synthèse du GaSb à partir de Ga et Sb a été réalisée pour la première fois en 1926 par Goldschmidt [Goldschmidt, 1926]. Depuis de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées afin d'améliorer le brassage des éléments et de réduire le temps de réaction.

Un mélange intense et de longue durée est nécessaire pour obtenir une réaction complète et un composé homogène. En effet, en l'absence de brassage, l'antimoine, plus lourd que le gallium, a tendance à rester au fond du creuset. Un autre problème est lié à la différence de température de fusion des deux éléments. Au niveau de la zone de contact, le gallium fond avant l'antimoine et provoque ainsi sa dissolution. Une couche d'antimoniure peut alors se former, empêchant ainsi la réaction des produits restants.

Généralement, les techniques classiques reposent sur le mélange mécanique des éléments. Le temps d'homogénéisation dans ces cas est d'environ 12 à 24 h. Afin de réduire le temps d'homogénéisation et de réaction des éléments, nous avons mis au point une nouvelle technique de synthèse basée sur le phénomène d'induction électromagnétique. Dans un premier temps les éléments sont amenés à l'état liquide par effet Joule dû aux courants induits. Ensuite, l'homogénéisation et la réaction chimique des éléments sont accélérées par le brassage électromagnétique.

3.1.1. Préparation des matériaux

La synthèse de GaSb, InSb et GaInSb est effectuée dans des tubes en silice Heraflux, fournis par la société V.S. Technologie, de diamètre 11 mm correspondant au creuset Bridgman, qui sera utilisé dans l'étape suivante, et de longueur 500 mm. Avant les expériences les tubes sont nettoyés à HF 40%. Ils sont gardés sous acide pendant 1 heure et ensuite rincés à l'eau désionisée et à l'éthanol pur, puis séchés.

Les charges sont préparées à partir de Ga, In et Sb de pureté électronique 6N fournis par Wafer Technology Ltd., UK.

Avant l'élaboration, l'indium et l'antimoine subissent les procédures de nettoyage suivantes pour enlever les couches d'oxyde :

- L'indium, coupé en morceaux de quelques millimètres, est immergé, morceau par morceau, dans HNO₃ 68% pendant quelques secondes, puis rincé à l'eau désionisée et à l'éthanol pur et enfin séché sous souffle d'air tiède.
- Les morceaux de Sb sont couverts dans un premier temps de HCl 35%. Des gouttes de H₂O₂ sont ensuite lentement ajoutées, à l'aide d'une burette, jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne verte (des vapeurs toxiques de Cl₂ sont dégagées pendant la manipulation ; elle doit donc se réaliser sous hotte aspirante). Dans un second temps

l'antimoine est rincé 3 fois à l'acide HCl 35%, puis à l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH devienne neutre, et enfin à l'éthanol pur.

Le barreau de Ga livré dans une burette en polyéthylène est fondu à l'aide d'un bain-marie. Le gallium liquide est ensuite versé dans le tube en silice à l'aide d'une pipette pour éviter de maculer les parois de la silice.

Le tube rempli dans un premier temps avec Ga ou In est mis sous vide. Quand la pression atteint une valeur d'environ 10^{-5} mbar, le tube est chauffé au chalumeau pour fondre et dégazer le gallium ou l'indium. De nombreuses bulles sont ainsi éliminées. Cette opération est nécessaire pour éviter l'oxydation ultérieure des matériaux, et en particulier celui de l'In, qui pourrait empêcher la bonne homogénéisation des éléments et favoriser le collage de l'échantillon sur les parois du tube [Marin et al., 1997].

Après refroidissement, la quantité appropriée de Sb est rajoutée afin d'obtenir la stoechiométrie. Les charges sont dopées avec du tellure (10^{19} - 10^{20} at/cm³) indispensable pour la réalisation du marquage des interfaces solide/liquide (chap. 4).

Dans le cas de GaSb et InSb, les éléments ont été mélangés dans des proportions équimolaires (1 :1). Pour les charges Ga_{1-x}In_xSb, les masses ont été calculées pour obtenir la fraction molaire d'InSb souhaitée. La pesée se fait à ± 0.01 g pour des masses typiques de 30 g Ga, 5 g In et 50 g Sb et à ± 0.0001 g pour 0.6 g Te.

Le tube en silice dans lequel se trouvent ces matériaux est ensuite scellé sous vide secondaire créé par une pompe à diffusion. Dans le cas où la quantité de Ga est élevée, la température du tube après dégazage doit être surveillée afin d'empêcher la solidification, qui entraînerait l'éclatement du tube. Si besoin, le tube doit être maintenu au chaud, dans un bain d'huile.

3.1.2. Dispositif et procédure expérimentale

Le dispositif expérimental mis au point au laboratoire EPM est constitué principalement d'un inducteur en cuivre refroidi à l'eau, de 200 mm de hauteur et de 10 spires (Figure 3.1). Cet inducteur entoure le creuset en silice. Un support en monalite (céramique à base de silicate de calcium résistant à 1200 °C sous air), est utilisé pour tenir le tube en silice et pour l'isoler thermiquement.

Un courant alternatif de moyenne fréquence (20 kHz) circule dans la bobine pour générer le champ magnétique alternatif nécessaire au chauffage et au brassage par induction. L'épaisseur de peau à la fréquence de travail est d'environ 3,5 mm, ce qui nous permet d'avoir un brassage efficace dans le liquide. Le générateur à induction qui fournit la puissance électrique est un générateur de marque CELES à triodes aperiodique moyenne fréquence, de puissance nominale $P_n = 100$ kW, de tension nominale $U_{neff} = 800$ V, d'impédance propre $Z_g = 4.6$ Ω. Ce générateur fonctionne dans une gamme de fréquences comprises entre 10 kHz et 30 kHz.

La puissance du chauffage par induction (≈ 600 W pour 900 °C) est ajustée afin d'obtenir une température supérieure à celle de la fusion de GaSb ou GaInSb et inférieure à celle de la fusion de la silice. Avec nos paramètres expérimentaux, la température ciblée est d'environ 900°C sur la paroi externe du creuset. Elle est mesurée par 3 thermocouples de type K qui traversent la pièce en monalite et viennent en contact avec la paroi externe du creuset.

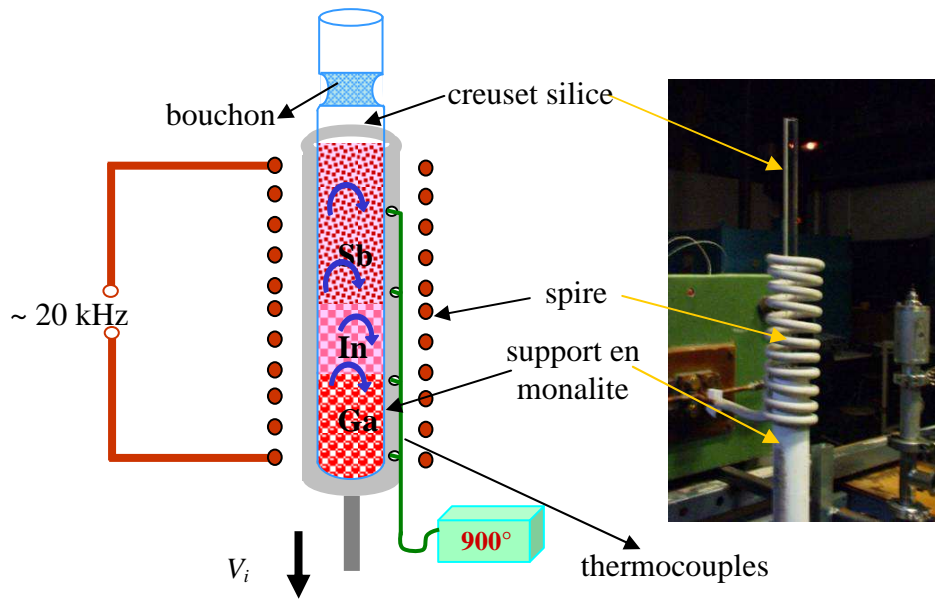


Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour la synthèse de GaSb, InSb ou GaInSb.

Une fois la température de fusion atteinte, les matériaux (Ga, In, Sb) sont brassés sous champ électromagnétique pendant 3 heures. Des essais d'élaboration pour un temps de brassage de 1 ou 2 heures ont été effectués mais des gouttes de Ga n'ayant pas réagi ont été observées à la surface des échantillons. Le matériau à l'état liquide est solidifié en déplaçant le support en monalite au dehors de la zone de champ magnétique à la vitesse de 1 mm/min .



Figure 3.2 : Charges GaSb et GaInSb élaborées par la technique de brassage et chauffage par induction électromagnétique ($\Phi=11 \text{ mm}$).

Après la solidification, les échantillons sont démoulés facilement du creuset en silice. Des charges de longueurs comprises entre 12 et 17 cm ont été élaborées (Figure 3.2). La composition nominale des échantillons GaInSb préparés varie entre 0.01 et 50 % mol InSb.

3.2. Analyses structurales et chimiques

Nous présentons dans cette partie les techniques de métallographie et de caractérisation qui ont été utilisées dans cette thèse. Ces mêmes techniques seront aussi employées pour analyser les échantillons élaborés dans le four Bridgman.

3.2.1. Préparations des échantillons

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour obtenir des informations sur la composition et la qualité structurale des charges et des cristaux. La plupart des techniques employées nécessitent une préparation préalable des échantillons.

Pour la caractérisation des charges, des tranches circulaires d'environ 2 mm d'épaisseur ont été coupées perpendiculairement à la direction de croissance en différents endroits.

Les échantillons solidifiés par la méthode Bridgman ont été coupés transversalement en deux le long de l'axe de croissance. Une partie a été utilisée pour l'analyse métallographique et l'autre pour l'analyse structurale et chimique. Les échantillons coupés ont été ensuite enrobés dans une résine époxy (Mecaprex MA2) afin de les protéger (le matériau est fragile et casse facilement) et pour faciliter leur polissage.

Les échantillons ont été polis dans un premier temps avec du papier SiC de granulométrie de 240, 400, 600, 800, 1200 et 2400. Le polissage est ensuite affiné à l'aide de pâte diamantée Mecaprex de 6 μm et 3 μm sur plateaux en velours Mecaprex.

3.2.2. Analyse métallographique

L'analyse métallographique des échantillons dopés au tellure permet d'observer la morphologie du front de solidification. Des paramètres comme la vitesse de solidification et la courbure de l'interface peuvent être déterminés en connaissant la position exacte du front de solidification pendant le déroulement d'une expérience. Le marquage des interfaces à différents moments de la solidification est réalisé grâce à un procédé thermoélectronique connu sur le nom de « marquage Peltier » et dont le principe est présenté dans le paragraphe 4.3.1.

Pour révéler les marquages des interfaces, un demi-barreau subit un traitement chimique avec une solution : 34,2 g de CrO_3 , 160 cm^3 de H_2O et 5 cm^3 d'HF à 40% pendant 30-40 secondes. Les marquages sont visibles à l'œil, mais pour des mesures précises des photos sont prises par un appareil photo numérique monté sur le microscope optique (grossissement 1.5) et relié à un ordinateur.

3.2.3. Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans la suite. Les analyses sont effectuées chez les laboratoires partenaires dans le projet « TPV Cell » ou par des spécialistes des méthodes appropriées pour nos matériaux.

A l'Instituto Tecnológico e Nuclear de Sacavém, Portugal, nous avons utilisé des méthodes d'analyse par faisceau d'ions (désignées par le sigle anglo-saxon IBA-Ion Beam Analysis). IBA regroupe un ensemble de technique dérivées de la physique nucléaire qui reposent sur l'interaction

de nature atomique ou nucléaire entre des ions légers d'énergie de quelques *MeV* avec les atomes constitutifs des matériaux et la détection de produits secondaires, qui sont des photons ou des ions et ont une énergie caractéristique de l'atome-cible.

Nos échantillons ont été analysés par Emission de rayons X induite par particules chargées. Le faisceau utilisé est produit par un accélérateur de particules de type Van de Graaff de tension maximale 2.5 *MV*.

Emission de rayons X induite par particules chargées/Microsonde (Particle Induced X-ray Emission/Microprobe –PIXE/Microprobe)

Le principe physique qui régit la technique PIXE est un processus atomique en trois étapes : l'ionisation en couche profonde de l'atome-cible, le remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron d'une couche plus externe et le relâchement de l'excédent d'énergie par émission d'un rayon X caractéristique. L'énergie du photon X libéré est caractéristique de l'élément chimique irradié et l'analyse du spectre X obtenu offre des informations sur la composition élémentaire de la cible.

Le balayage de la surface de l'échantillon par le microfaisceau permet une analyse point par point et la réalisation des cartographies chimiques élémentaires de plusieurs éléments en même temps. La dimension typique du faisceau utilisé dans notre cas est de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ et le pas de déplacement est de $0.1 \mu\text{m}$.

Les analyses ont été effectuées dans une microsonde nucléaire [Alves et al., 2000], en utilisant un faisceau de protons de 2 *MeV*. Pour la caractérisation par PIXE, le détecteur de rayons X est un semi-conducteur de silicium dopé au lithium, Si(Li), avec un angle de dispersion de 45° , refroidi à la température de l'azote liquide pour réduire la génération thermique des porteurs.

Diffraction de rayonnement X

La diffraction de rayons X est une technique analytique non-destructive pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines présentes dans les échantillons. Elle repose sur l'analyse angulaire du faisceau de rayons X diffracté suite à l'interaction avec les atomes de l'échantillon. Cette onde résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome et elle dépend donc de la structure cristallographique.

La diffraction de rayons X est réalisée à l'Instituto Tecnológico e Nuclear de Sacavém, (Portugal), en utilisant un diffractomètre de haute résolution HOTBIRD [Sequeira et al., 2001]. La source de rayons X est une anode tournante en cuivre. La dimension du faisceau utilisé est de $0.4 \times 2 \text{mm}^2$.

Techniques basées sur la Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur la détection et l'analyse des signaux obtenus suite à l'interaction d'un faisceau très fin d'électrons, dits primaires, avec l'échantillon. En fonction de la nature des collisions subies par les électrons, de nombreux phénomènes secondaires peuvent être générés : émergence des électrons rétrodiffusés, émission électronique secondaire, émission de photons X, émission d'un rayonnement électromagnétique situé dans le visible ou proche du visible (cathodoluminescence). La caractérisation de nos échantillons a été réalisée par émission électronique rétro-diffusée et cathodoluminescence.

a) Emission électronique rétro-diffusée (Backscattering electron-BSE)

Les électrons rétro-diffusés sont des électrons primaires réémis élastiquement par les noyaux atomiques de la cible. Leur perte d'énergie est donc faible. La quantité d'électrons rétro-diffusés dépend de la nature chimique des couches traversées, le taux d'émission électronique augmentant avec le numéro atomique. L'émission rétrodiffusée est sensible au relief et à la composition chimique de l'échantillon.

b) Microscopie de Cathodoluminescence (Cathodoluminescence Microscopy -CL)

La cathodoluminescence est la lumière émise par le matériau soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons de haute énergie (quelques keV à une vingtaine de keV). Cette méthode fournit des images de luminescence (cartographie de la surface), aussi bien que des spectres de luminescence. L'information spectrale peut être acquise à partir d'une grande surface de l'échantillon ou à partir de zones localisée de un micron de côté, voire moins. La gamme spectrale couvre la région visible et le proche infrarouge jusqu'à une longueur d'onde d'environ $2\mu\text{m}$. Les contrastes dans les images CL sont liés à la présence de grains, de dislocations, de précipités, d'impuretés ou de défauts. Les spectres CL dans des zones spécifiques permettent de relier la structure à la réponse optique du matériau et à ses propriétés électroniques de recombinaison.

Les mesures BSE et CL ont été effectuées à l'Universidad Complutense de Madrid (Espagne), avec un appareil Hitachi S-2500 SEM utilisant un détecteur ADC-Ge refroidi à l'azote liquide pour une température d'échantillon de 88 K et une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 20 kV.

Analyse dispersive en longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-ray -WDX)

Cette technique est utilisée pour identifier la composition élémentaire d'un spécimen. Le système WDX fonctionne comme partie intégrante d'un microscope électronique à balayage. Lors du bombardement de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon sont émis. Le détecteur WDX analyse les photons X d'une certaine longueur d'onde après diffraction sur un monocristal.

Les analyses WDX ont été réalisées à l'Universidad Complutense de Madrid (Espagne), avec un Jeol Jxa-8900 Superprobe équipé d'un détecteur infra rouge Ge.

Analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive Spectroscopy -EDS)

Le principe de fonctionnement de cette technique est le même que celui du WDX, mais la détection des photons X induits par les électrons est réalisée par un détecteur à semi-conducteur. Lors de l'interaction avec le matériau semi-conducteur, les photons cèdent entièrement leur énergie et une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie absorbée est ensuite délivrée par le détecteur. Un analyseur multicanaux permet de classer les impulsions selon leur amplitude et de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. La sélectivité et la précision sont moins grandes que dans le cas de l'analyse WDX. Cette technique a été utilisée seulement pour la caractérisation de nos premiers échantillons car elle était disponible à l'Université Aristotele de Thessaloniki, (Grèce), partenaire du projet TPVCell ; dans la suite nous avons préféré les analyses PIXE ou WDX pour les mesures chimiques.

Un MEB (MEB, JSM 840A) équipé avec un analyseur EDS Oxford ISIS 300 a été utilisé pour déterminer la stœchiométrie des échantillons. Les résultats EDS dépendent de l'orientation de la surface par rapport au faisceau d'électrons. Dans notre cas, considérant le caractère polycristallin des échantillons, la précision est limitée à $\pm 2 \%$. La stœchiométrie mesurée par cette méthode se rapporte à une épaisseur de quelques μm au-dessous de la surface, correspondant à la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons.

Microscope électronique en Transmission (Transmission Electron Microscopy -TEM)

Dans un microscope électronique à transmission, les électrons transmis à travers l'échantillon sont détectés et l'image de l'échantillon est formée sur un écran fluorescent. Pour que les électrons traversent l'échantillon il faut que celui-ci soit assez fin, de l'ordre d'une centaine de nm.

Deux modes de travail sont possibles : mode image ou mode diffraction. En mode image on obtient l'image directe de l'échantillon, et le contraste est donné par la différence d'absorption des électrons dans l'échantillon. En mode diffraction on obtient la figure de diffraction de l'onde monochromatique associée au faisceau d'électrons incidents, ce qui conduit à des informations sur la structure cristalline de l'échantillon.

Les mesures MET ont été effectuées à l'aide d'un microscope (JEM 100C), sous une tension de 100 kV à l'Université Aristotele de Thessaloniki (Grèce).

Couplage torche à plasma (Inductively coupled plasma - ICP)

L'ICP est une méthode physique d'analyse chimique qui permet le dosage simultané de plusieurs éléments dont la teneur peut atteindre $10^{-6} \mu\text{g/g}$. Dans notre cas, les concentrations des éléments chimiques qui composent les échantillons sont mesurées en prélevant 50 mg de matière en différents endroits des lingots. La masse prélevée subit d'abord un traitement chimique visant à la dissoudre totalement. La solution est ensuite injectée dans un plasma d'argon. La température très élevée du plasma ($6000 - 8000 \text{ K}$) dissocie la matière en électrons et en ions. Ces éléments, excités par plasma, réémettent l'énergie sous forme de photons. Les ions sont ensuite dirigés et détectés par spectrométrie d'émission optique ou par spectrométrie de masse.

Les analyses ICP sont effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (France).

Spectrométrie de masse d'ions secondaires - SIMS

L'étude par Sonde Ionique (SIMS) permet l'obtention de profils de concentration en profondeur de tous les éléments chimiques. Lors d'une analyse, le matériau est bombardé par un faisceau d'ions "primaire" accélérés et focalisés (Cs^+ ou O^{2+}). Chaque ion atteint l'échantillon avec une énergie allant typiquement de $0,5$ à 15 keV selon les conditions adoptées. L'impact des ions primaires sur l'échantillon engendre l'éjection des atomes présents en surface. De ce fait, un cratère se forme progressivement à la surface de l'échantillon. Une fraction des atomes éjectés est ionisée et forme les ions "secondaires". Ceux-ci sont ensuite séparés selon leur masse et leur charge et recueillis par séquences sur un détecteur pour déterminer les concentrations des éléments présents dans l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, cette technique est utilisée pour déterminer des concentrations en InSb inférieures à $1\% \text{ mol}$, car les partenaires du réseau TPVCell ne possédaient pas de technique permettant de descendre en dessous de cette valeur.

| Méthode | Sigle | Sensibilité | Précision | Volume analysé | | Détection | Informations fournies |
|--|---------------------|---|--|----------------|---|-----------|------------------------------|
| | | | | Profondeur | Surface/masse analysée | | |
| Emission de rayons X induite par particules chargées/Microsonde | PIXE/ Microsonde | In : 0.09 wt% Te : 1 wt% Ga : 0.02 wt% Sb : 0.05 wt% | In : ±5% *wt% Ga, Sb : ±1% *wt% | 30 µm | 3x4 µm ² à 2640x2640 µm ² | Photons X | Analyse élémentaire |
| Diffraction X | | | | | 0.4x2 mm ² | Rayons X | Structure cristallographique |
| Cathodoluminescence | CL | | | 2.5 µm | 200-300 nm - 1.8 x 2.2 mm ² | Photons X | Défaut de structure |
| Analyse dispersive en longueur d'onde | WDX | In : 0.01 wt% Te : 0.01 wt% | | 2.5 µm | 200-300 nm - 2 x 2.5 mm ² | Photons X | Analyse élémentaire |
| Analyse dispersive en énergie | EDS | | ± 2 % | 2.5 µm | 1x1 µm ² | Photons X | Analyse élémentaire |
| Microscope électronique en transmission | TEM MET | | | 0.1 µm | qq nm à 1 mm | Électrons | Textures Structures |
| Couplage torche à plasma | ICP | < ppm | ± 2 % | | 50 mg | Photons X | Analyse élémentaire |
| Spectrométrie de masse d'ions secondaires | SIMS | < ppm | 3-30% *wt% | qq nm à qq µm | 10µm | Ions | Analyse élémentaire |

Tableau 3.1 : Techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse chimique et structurale des échantillons élaborés dans le cadre de cette thèse.

La source d'ions primaires est un faisceau de Cs^+ et les espèces détectées sont $\text{Cs}+71\text{Ga}^+$, $\text{Cs}+115\text{In}^+$, $\text{Cs}+121\text{Sb}$. La détection a été assurée par un multiplicateur d'électrons constitué d'une série d'électrodes.

Les analyses SIMS sont réalisées par Probion, à Paris (France).

Une synthèse des techniques utilisées lors de la caractérisation de charges GaSb et GaInSb et des échantillons Bridgman GaInSb est présentée dans le Tableau 3.1.

3.3. Résultats expérimentaux concernant les lingots préparés par induction électromagnétique

Afin de vérifier l'efficacité de la nouvelle technique de synthèse, des échantillons provenant de deux charges GaSb et d'une charge de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (de fraction molaire $x=0.04$) ont été analysés. Il s'agit de vérifier si la réaction chimique entre les éléments est complète et d'analyser la qualité structurale des échantillons ainsi obtenus. La caractérisation a été réalisée par des techniques différentes dans le but de vérifier s'il y a une cohérence entre les mesures et, en même temps, pour partager le travail entre les équipes responsables de la caractérisation des matériaux dans le projet TPVCell.

3.3.1. GaSb

Stœchiométrie

Des tranches circulaires d'environ 2 mm d'épaisseur et de diamètre 11 mm ont été coupées en haut, au milieu et en bas de deux lingots GaSb (Figure 3.3) et préparées par la procédure décrite au paragraphe 3.2.1. Ces échantillons sont analysés pour connaître leur composition chimique et structure cristalline.

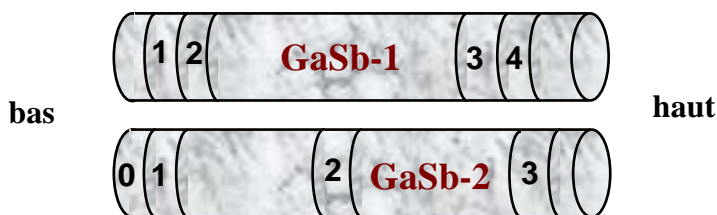


Figure 3.3 : Position des échantillons analysés dans les lingots.

La formation des composés GaSb suite à la synthèse par induction électromagnétique a été vérifiée par des mesures de diffraction X sur les deux échantillons coupés en bas et en haut de la charge GaSb-1(2, 4) [Corregidor, 2003]. Toutes les réflexions caractéristiques du composé GaSb sont présentes dans le diffractogramme montré sur la figure 3.4. Sur ce diffractogramme on n'observe aucune raie correspondant au Ga ou au Sb. Cela est une indication que la technique d'élaboration conduit à la réaction complète des éléments initiaux. Le diffractogramme enregistré à l'extrémité supérieure du lingot est tout à fait semblable.

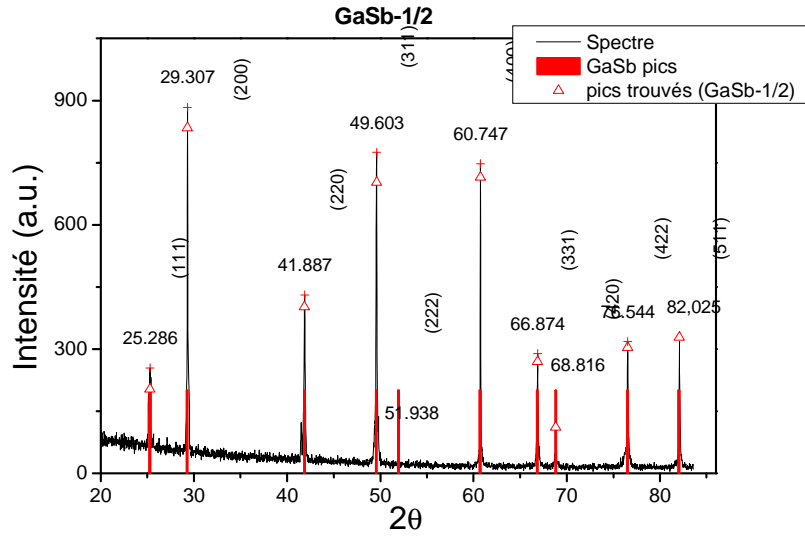


Figure 3.4 : Spectre de diffraction de rayons X réalisé au début de la charge GaSb-1/2.

L'analyse chimique de ces échantillons est réalisée par la technique PIXE. Les études quantitatives indiquent une stœchiométrie de Ga 49 ± 0.49 et Sb 51 ± 0.51 (mol%) en bas de l'échantillon, et un excès plus important en Sb, 54 ± 0.54 (mol%), à l'extrémité de l'échantillon. Les cartes élémentaires réalisées au centre et au bord de chaque échantillon indiquent une bonne homogénéité radiale (Figure 3.5) ; aucun précipité ou inclusion n'a été identifié.

Les analyses RBS et PIXE montrent donc que la composition de la charge est homogène axialement et radialement. Il subsiste néanmoins un excès de Sb par rapport à la stœchiométrie, plus élevé particulièrement aux extrémités de la charge.

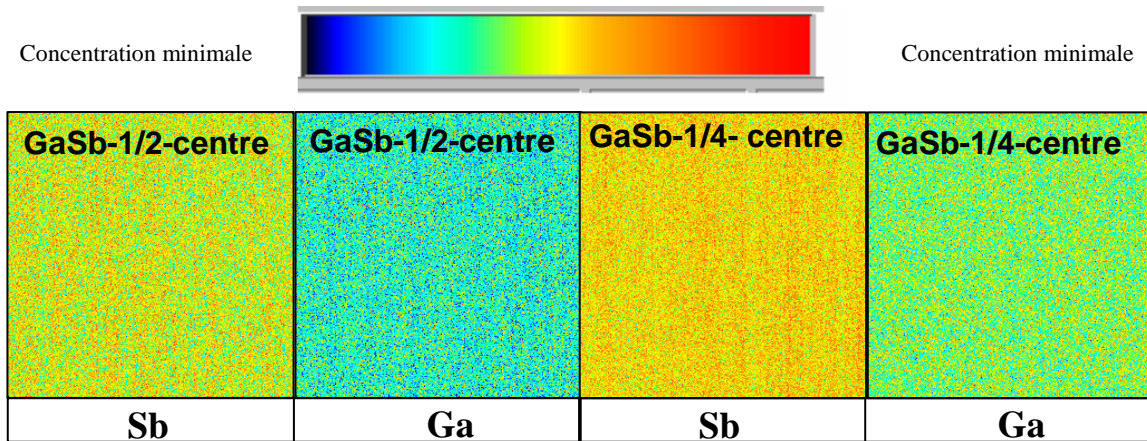


Figure 3.5 : Cartographies MicroPIXE ($530 \times 530 \mu\text{m}^2$) de la distribution de Sb et Ga réalisées au centre des échantillons GaSb-1/2 et GaSb-1/4).

Les résultats obtenus par PIXE sont confirmés par les mesures EDS réalisées pour des échantillons provenant de la même charge (GaSb-1/1, GaSb-1/3) : une stœchiométrie près de la valeur nominale, Ga 48 ± 2 et Sb 52 ± 2 (mol%), en bas du lingot et une concentration plus élevée en

Sb à l'extrémité supérieure, 54 ± 2 (mol%) [Amariei, 2003]. La composition moyenne de chaque tranche est calculée à partir de 15 mesures couvrant toute la surface.

La reproductibilité des expériences d'élaboration a été vérifiée par analyse chimique EDS des échantillons prélevés en bas et en haut d'un autre lingot GaSb-2. Dans ce cas, les compositions mesurées indiquent que la charge est homogène et que la stœchiométrie ne varie pas axialement : Ga 48 ± 2 , Sb 52 ± 2 (mol%).

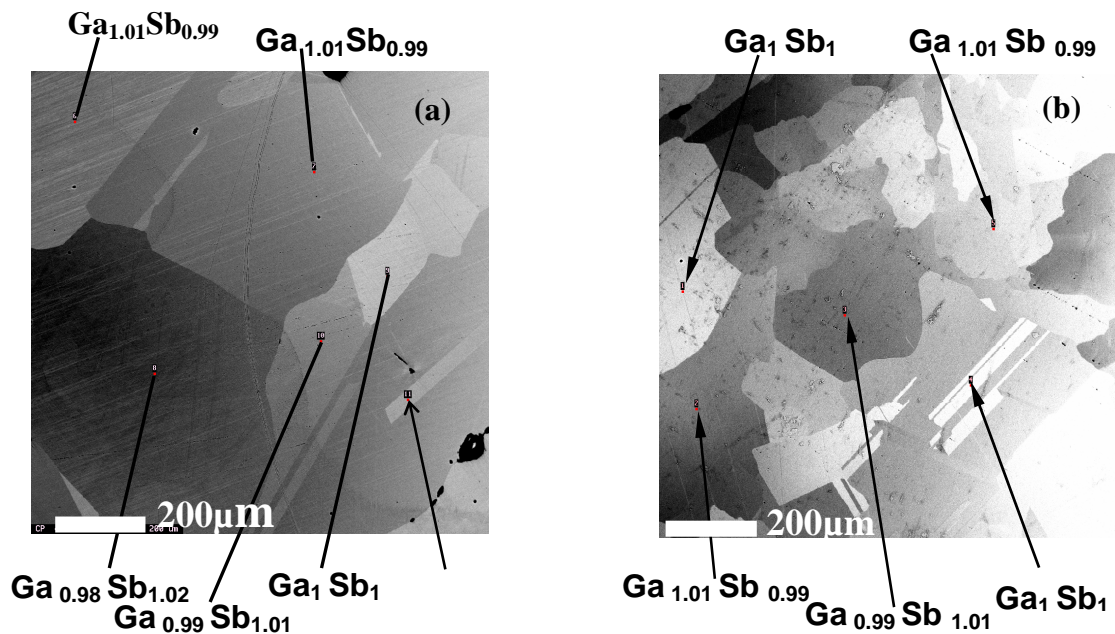


Figure 3.6 : Images BSE enregistrées : (a) au début de la charge GaSb-2/0 (centre de l'échantillon), (b) au milieu de la charge GaSb-2/2 (centre de l'échantillon). Les flèches indiquent les points choisis pour la microanalyse WDX et les résultats obtenus.

Le bas (GaSb-2/0) et le milieu (GaSb-2/2) de la charge ont été analysés par la technique WDX [Días-Guerra, 2003]. Les cartes compositionnelles WDX ne montrent aucun contraste, confirmant la bonne homogénéité de la charge GaSb. Les microanalyses quantitatives WDX effectuées en différents endroits au centre et au bord des échantillons indiquent chaque fois une bonne stœchiométrie de Ga : Sb. Des images représentatives obtenues par rétrodiffusion des électrons (BSE) et les résultats quantitatifs WDX sont présentés sur la figure 3.6.

L'origine du contraste observé dans les images BSE est purement cristallographique : les grains d'orientations cristallographiques diverses présentent différents coefficients de dispersion (backscattering) et apparaissent donc sous différents niveaux de gris.

Qualité structurale

Les micrographies CL enregistrées pour les échantillons GaSb révèlent une structure polycristalline. Les joints de grains et certaines zones des échantillons présentent un contraste CL foncé (Figure 3.7(a)) indiquant l'existence de défauts qui annihilent la luminescence. La taille moyenne des grains varie de 2 mm au centre des échantillons à 50 μm près du bord (Figure 3.7(b)). L'intensité de l'émission CL est plus élevée et plus homogène au centre des lingots GaSb.

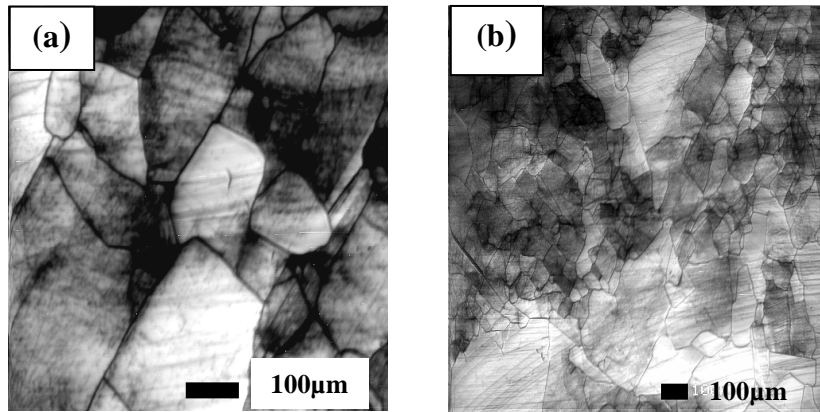


Figure 3.7 : Images CL montrant la structure des grains de l'échantillon GaSb2-3 : (a) au centre et (b) au bord.

L'existence d'une orientation cristallographique préférentielle par rapport à la direction de croissance a été étudiée à partir des images TEM enregistrées pour les échantillons provenant du bas et du haut des deux charges. Ceci a été fait en étudiant l'orientation cristallographique de chaque grain inclus dans la zone d'analyse du TEM (environ 10 grains) et en recherchant un grain principal formant un angle plus petit de 15° avec la direction de croissance. Bien que, localement, une direction cristallographique prédominante ait été parfois trouvée, [001] pour GaSb-1/1, [110] pour GaSb-2/1, il n'y a pas d'orientation préférentielle dans la charge.

3.3.2. GaInSb

Stœchiométrie et composition

L'incorporation d'indium dans les alliages ternaires et l'homogénéité des charges GaInSb, obtenues après élaboration sous champ électromagnétique, sont examinées en analysant des échantillons prélevés à l'extrémité inférieure (1, 2), au milieu (3) et à l'extrémité supérieure (4, 5, 6) d'un lingot avec une composition nominale de 4% *mol InSb* (Figure 3.8). Chaque partie étudiée révèle une structure et une distribution différente des trois composants.

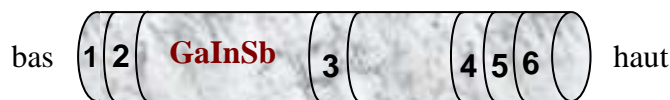


Figure 3.8 : Position des échantillons analysés dans le lingot GaInSb.

Début du lingot

Les cartes de composition chimique WDX obtenues pour l'échantillon GaInSb-1 (Figure 3.9), présentent des régions plutôt stœchiométriques sur des tailles allant jusqu'à 0.5 millimètres, et des zones d'environ 40 à 60 μm (dans quelque cas 100 μm) où le Sb est pur ou presque pur [Días-Guerra, 2003]. Les surfaces roses qui apparaissent sur la première image de la figure 3.9 correspondent au Sb pur et les régions bleues foncées sur la carte Ga indiquent une composition

plus faible de cet élément dans les zones riches en Sb. La troisième image montre la répartition hétérogène de l'indium dans l'échantillon.

Les mesures quantitatives effectuées localement dans les grains les plus grands donnent une valeur moyenne de la composition d'environ 2 % *mol InSb*. Un contenu plus élevé en InSb, jusqu'à 30 % *mol*, a aussi été détecté dans les grains plus petits, à l'instar de ceux présents sur la carte de l'indium de la figure 3.9.

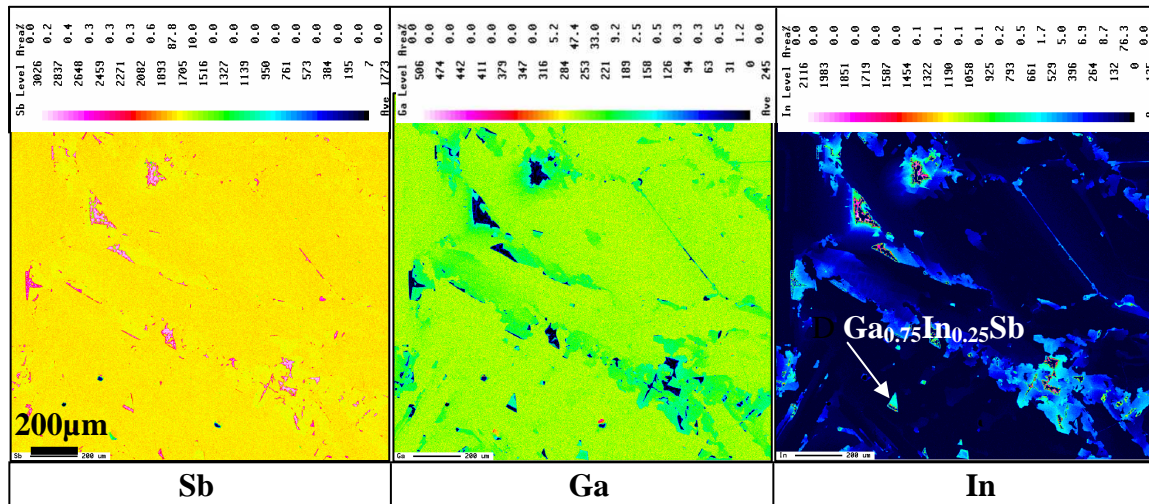


Figure 3.9 : Carte WDX correspondant à l'échantillon GaInSb-1.

Cet échantillon a été aussi caractérisé par cathodoluminescence (Figure 3.10). Dans ce cas, nous avons une information sur l'incorporation effective d'In dans l'alliage et pas uniquement sur la distribution totale d'In qui est donnée par les cartes WDX (Figure 3.9). En effet, les études de CL effectuées auparavant sur des cristaux $Ga_{1-x}In_xSb$ [Chioncel et al., 2004] montrent que l'indium peut n'être incorporé que partiellement dans la maille pour former le composé ternaire. L'image obtenue par CL, présentée sur la figure 3.10, révèle des régions dont l'intensité d'émission varie beaucoup.

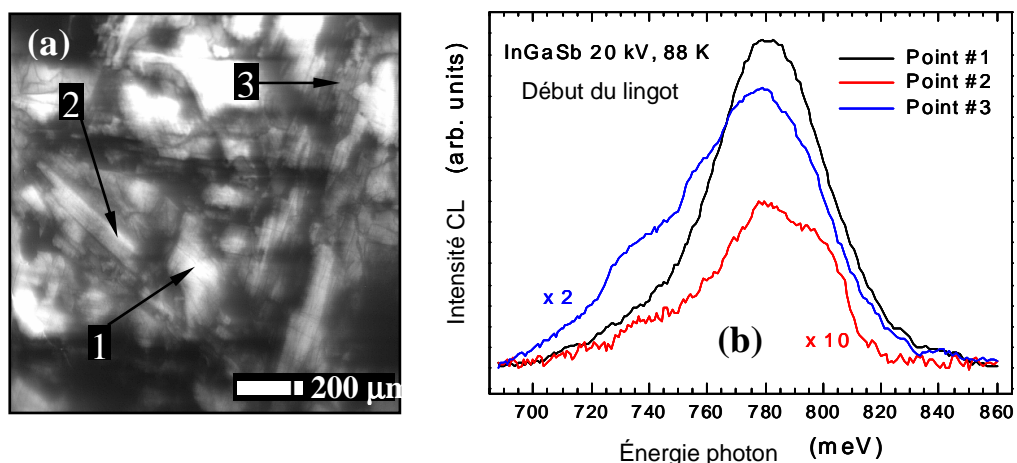


Figure 3.10 : (a) Micrographe CL de l'échantillon GaInSb-1 (b) Spectre CL enregistré dans 3 régions de l'échantillon GaInSb-1.

Sur la figure 3.10 (a) les zones foncées correspondent à un contenu élevé en In dont la valeur n'a pas pu être déterminée parce que l'énergie de la bande interdite est en dessous de la limite du détecteur. Dans les régions lumineuses, les valeurs caractéristiques de la composition d'indium varient entre 1.8 et 2.4 % mol InSb. Ces valeurs étant similaires à celles mesurées par WDX, il s'avère que l'In détecté par microanalyse X est efficacement incorporé dans l'alliage ternaire, quoique de façon hétérogène.

Les spectres CL (Figure 3.10 (b)) réalisés à différents endroits de l'échantillon GaInSb indiquent une incorporation efficace de l'In pour former un alliage ternaire. La fraction x d'InSb est évaluée à partir de la position du maximum d'émission correspondant à la largeur de la bande interdite [Juang et al, 1991].

La diffractogramme de rayons X réalisé pour l'échantillon GaInSb2 provenant de l'extrémité inférieure du lingot montre aussi la formation de l'alliage GaInSb (Figure 3.11). L'incorporation de l'In se traduit par un décalage de pics de Bragg par rapport au spectre de rayons X du GaSb. La concentration d'indium calculée en tenant compte de ce décalage est d'environ 5% mol.

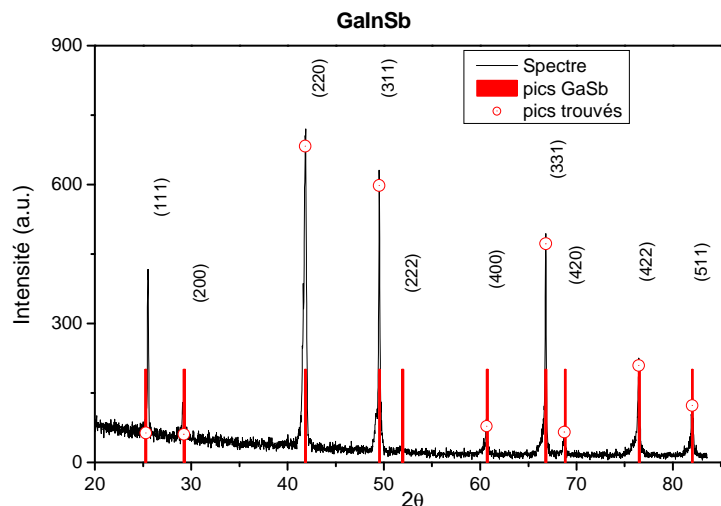


Figure 3.11 : Spectre de diffraction de rayons X réalisé pour l'échantillon GaInSb-2.

Les cartes élémentaires obtenues par micro PIXE (Figure 3.12) montrent que les hétérogénéités liées à la répartition du gallium et de l'indium sont plus importantes au centre qu'au bord de l'échantillon.

Sur la figure 3.12 on remarque que la répartition de Sb est presque homogène sur le diamètre du lingot. Cependant, certaines régions présentent des concentrations élevées dont la valeur dépasse la valeur stœchiométrique (point A, Figure 3.12 (a)). Pourtant aucun pic de Bragg correspondant à l'antimoine n'est présent sur la diffractogramme X ce qui indique que la quantité de Sb n'ayant pas réagi doit être minime.

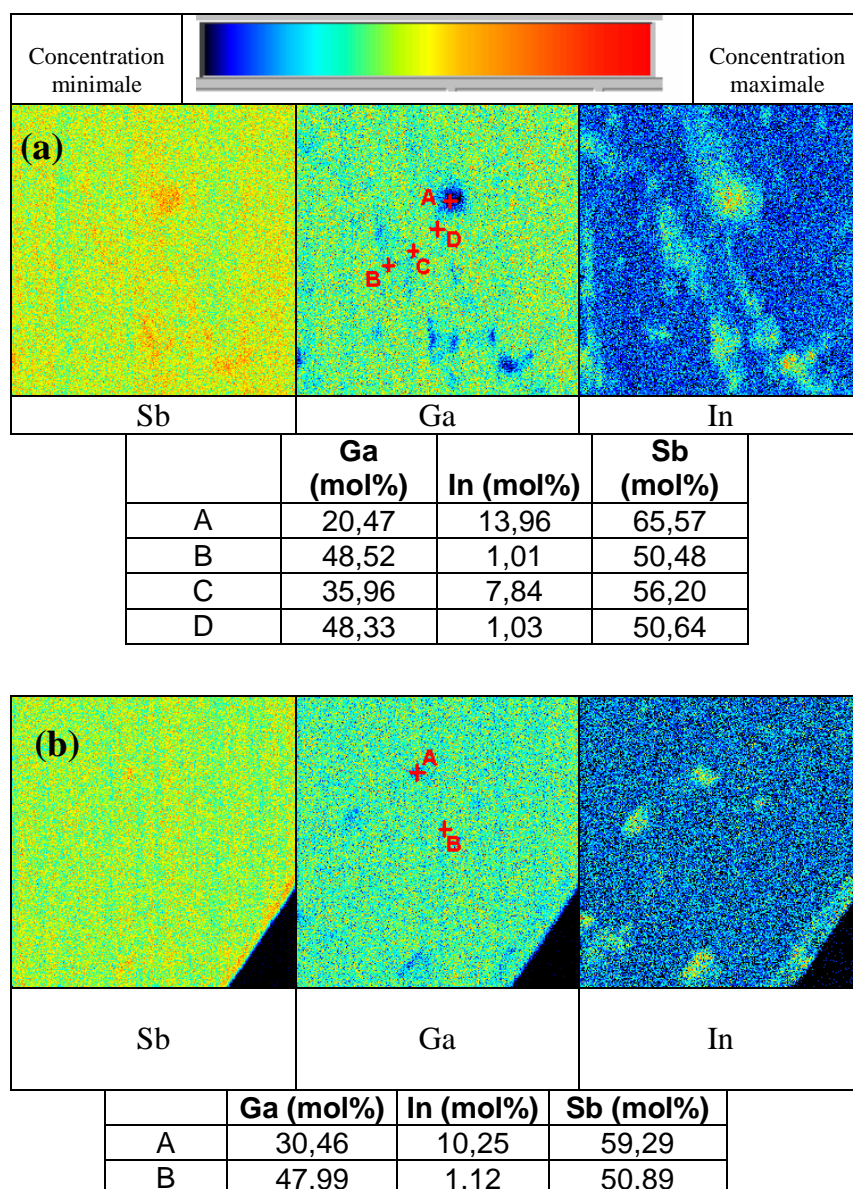


Figure 3.12 : Cartographies MicroPIXE ($530 \times 530 \mu\text{m}^2$) de la distribution de Sb, Ga et In : (a) au centre de l'échantillon GaInSb-2 ; (b) au bord de l'échantillon GaInSb-2.

Milieu du lingot

Les analyses WDX de l'échantillon GaInSb-3 indiquent une structure plutôt régulière, constituée de grains rectangulaires d'une taille d'environ $900 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ (Figure 3.13). Des régions de Sb pur ou presque pur d'environ $20 \mu\text{m}$ ont aussi été observées. Ces zones sont plus petites et moins nombreuses que dans l'échantillon coupé en bas du lingot. Les mesures quantitatives (WDX) effectuées à l'intérieur des grains fournissent des valeurs de concentration en InSb dans la gamme $1 - 2 \text{ \% mol InSb}$, alors qu'aux joints de grains la concentration varie typiquement entre 12 et 18 \% mol InSb .

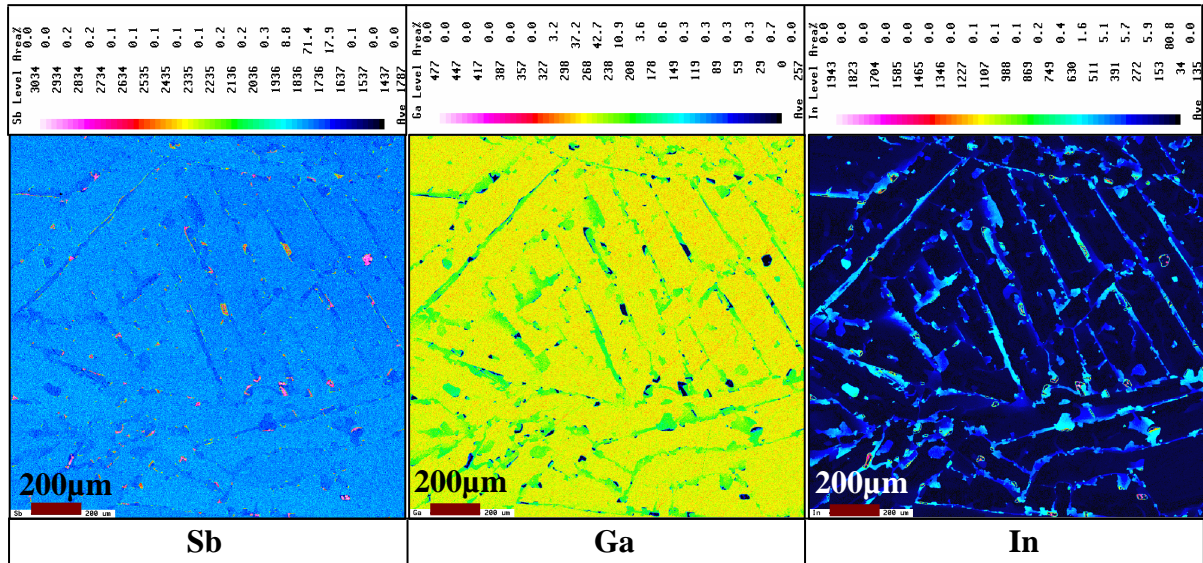


Figure 3.13 : Cartes WDX réalisées au milieu de la charge GaInSb.

L'hétérogénéité chimique peut être également observée dans les images de CL (Figure 3.14 (a)). Sur cette figure on observe des régions présentant différentes intensités d'émission et des frontières de sous-grains noires. Les zones foncées correspondent à une concentration plus élevée en In.

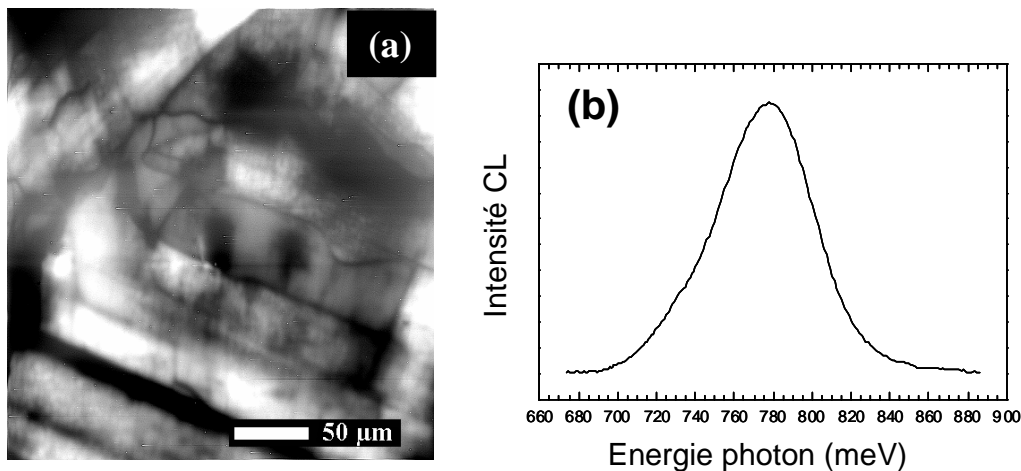


Figure 3.14 : (a) Micrographe CL de l'échantillon GaInSb-3; (b) Spectres CL enregistrés à l'intérieur d'un grain de l'échantillon GaInSb-3.

La figure 3.14 (b) montre les spectres de CL obtenus à l'intérieur d'un grain. Le maximum de l'émission est atteint dans le grain pour une énergie de 779 meV , ce qui correspond à une concentration de $2 \% \text{ mol InSb}$. Les valeurs typiques de la concentration enregistrées dans les grains, varient entre 1.5 et $2.2 \% \text{ mol InSb}$. Puisque ces valeurs sont très près de celles mesurées par WDX, il s'avère que l'In détecté par la microanalyse de rayonnement X est effectivement incorporé dans l'alliage ternaire. La distribution d'In est plus homogène qu'au début du lingot.

Fin du lingot

Les analyses effectuées sur les échantillons prélevés à l'extrémité supérieure de la charge GaInSb (4, 5, 6) présentent un niveau très élevé d'hétérogénéité, comportant des précipités de Sb, des zones de GaSb et InSb purs et des zones ternaires de différentes compositions. La figure 3.15 montre les cartes WDX avec la distribution de Sb, Ga et In dans ces zones.

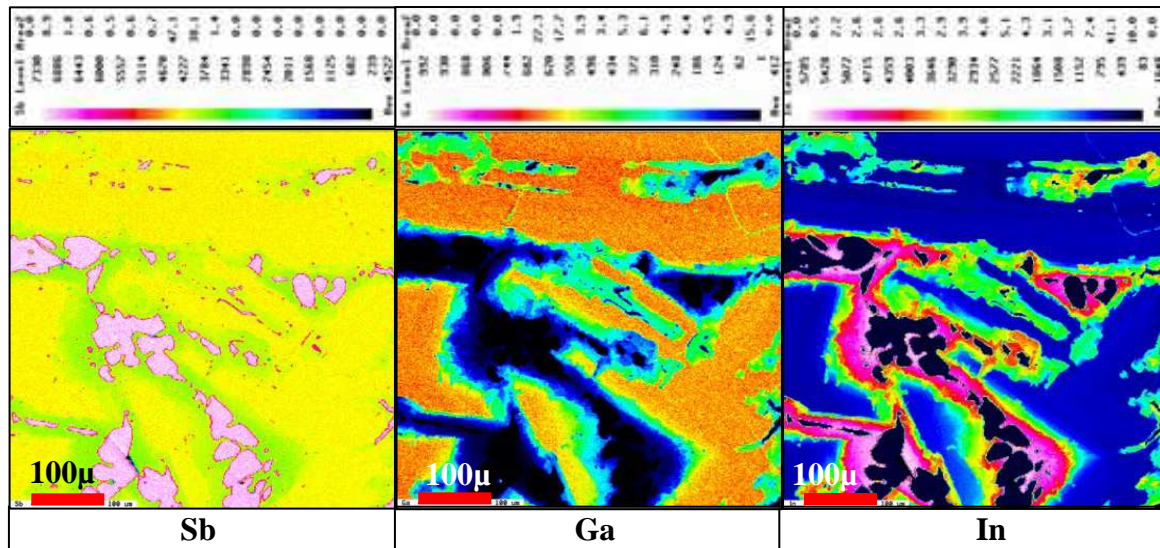


Figure 3.15 : Cartes WDX de l'échantillon GaInSb-4

Dans le spectre de diffraction de rayons X (Figure 3.16) réalisé pour GaInSb-5 on observe, outre les pics liés au GaSb, des pics correspondants à l'InSb ou à Sb indiquant la présence de phases différentes.

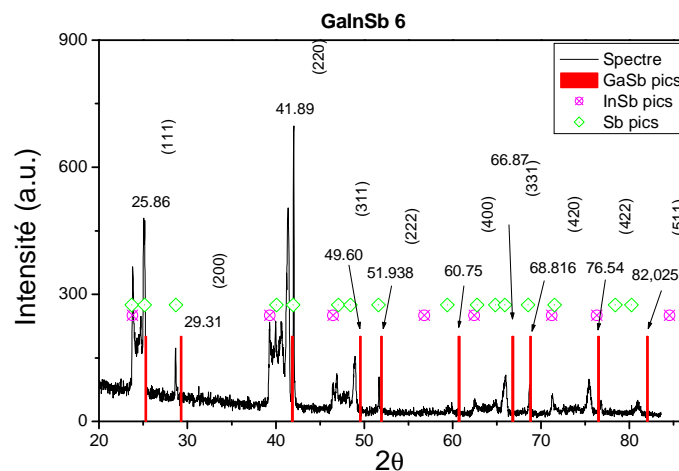


Figure 3.16 : Spectre de diffraction X de l'échantillon GaInSb-5.

Ségrégation chimique dans les charges GaInSb

Suite à une erreur de manipulation, des charges GaInSb ont été dopées avec du thallium au lieu du tellure. L'impossibilité d'utiliser ces lingots lors des expériences Bridgman, nous a permis de réaliser des mesures destructives ICP afin de connaître l'évolution de la ségrégation chimique de l'indium et du thallium, le long des charges.

Les mesures ont été effectuées sur des tranches coupées tous les centimètres dans deux lingots ayant une concentration nominale en In de 5 % et 25 % et dopés avec du thallium ($\approx 10^{20} \text{ atm/cm}^3$). Les profils de la concentration en In obtenus sont présentés sur la figure 3.17.

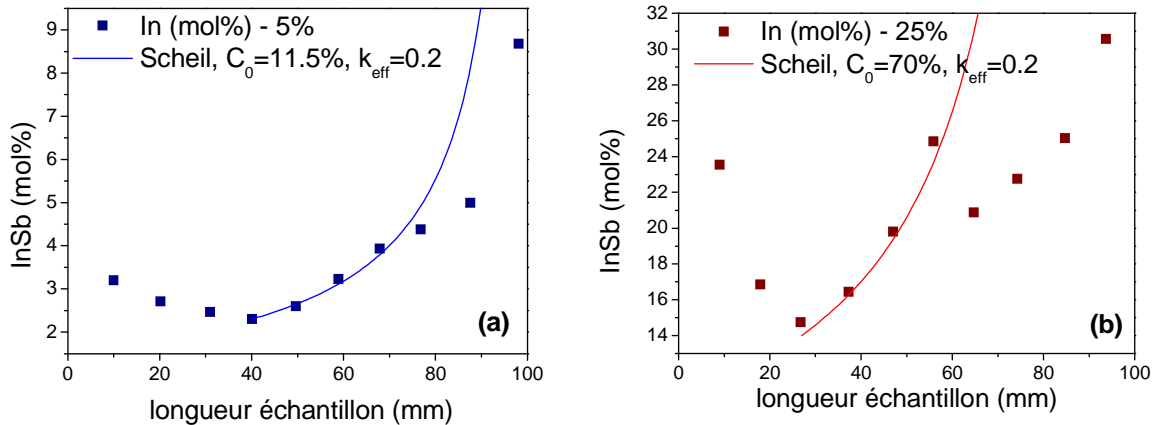


Figure 3.17 : Profil axial de la concentration en indium des charges ayant une concentration nominale de (a) 5% mol et (b) 25% mol.

Compte tenu de l'allure des deux courbes et des résultats précédents, deux phases semblent se distinguer dans le processus de solidification de GaInSb. Nous proposons l'interprétation suivante : au début, à cause de la forte surfusion bien connue dans ces matériaux, le liquide se solidifie très vite et la quantité d'indium incorporé est importante. En effet, le coefficient de ségrégation dépend de la vitesse de solidification et pour de grandes valeurs, k tend vers 1 [Aziz, 1982]. Puis, la vitesse de solidification diminue. Le rejet du soluté devient alors efficace et la concentration en indium diminue jusqu'à une valeur minimale le temps que la croissance se stabilise. Cette phase correspond aux premiers 3 ou 4 cm solidifiés. Dans la seconde phase, la vitesse de solidification est à peu près constante et la concentration en In augmente et suit la loi de Scheil (voir chapitre 2). Les courbes de Scheil, présentées sur la Figure 3.17 (a) et (b), sont tracées pour des concentrations initiales du liquide calculées à partir des concentrations minimales mesurées dans le solide. En fin de lingot un saut dans la valeur de la concentration est observé. Cette augmentation de la concentration est liée à l'accumulation d'indium non-incorporé pendant la solidification.

Lors des analyses ICP, des mesures de la concentration en dopant ont été aussi effectuées. Le but a été d'examiner la présence d'une ségrégation du thallium, ce qui nous aurait permis d'utiliser cet élément comme « traceur » dans le marquage Peltier. Les courbes enregistrées montrent le même profil que pour l'indium ce qui tend à confirmer notre explication. Même si nos mesures indiquent une ségrégation du Tl lors de la solidification, l'utilisation de ce dopant ne s'est pas avérée efficace dans la visualisation des marquages des interfaces. Il fait partie du même groupe périodique que l'indium et le gallium ce qui peut déterminer une réaction similaire au traitement chimique effectué pour révéler les marquages Peltier. On sait, en effet, que l'In ne permet pas de marquer les interfaces.

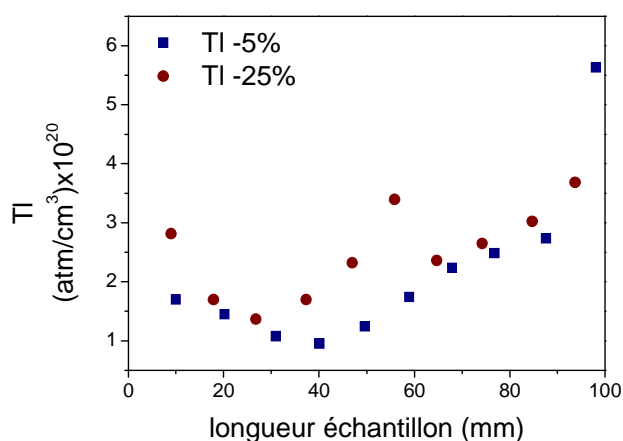


Figure 3.18 : Profils axiaux de la concentration en thallium des charges ayant une concentration nominale en In de 5 % et 25 %.

L'augmentation brusque de la concentration en In et en Tl à environ 55 mm de l'extrémité inférieure de l'échantillon est probablement due à l'hétérogénéité de l'échantillon déjà signalé ou au fait que les analyses ICP sont locales (car réalisées sur de petits échantillons de 50 mg).

Qualité structurale

Les analyses structurales des échantillons GaInSb indiquent une structure polycristalline et l'absence de fissures dans le matériau.

Dans l'extrémité inférieure de la charge GaInSb, les analyses réalisées par CL indiquent la présence de grains assez bien définis dont la taille varie d'environ 1 mm au centre à 50 μm au bord de l'échantillon. Au milieu du lingot, les grains présentent des formes rectangulaires, de tailles quasi uniformes, dont les dimensions sont d'environ 1 mm (Figure 3.19).

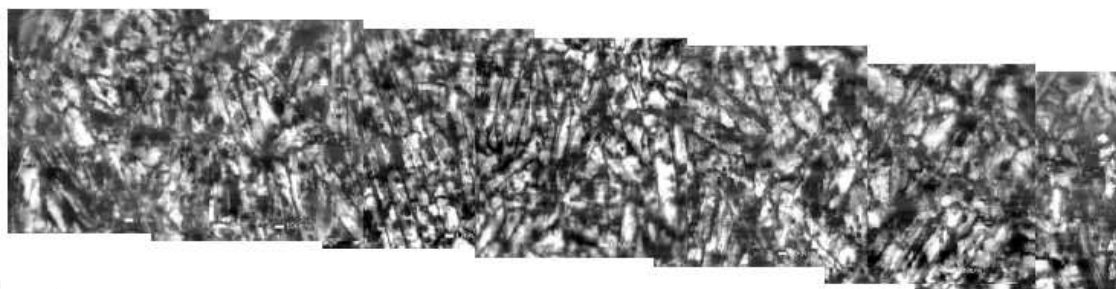


Figure 3.19 : Micrographes CL (20 kilovolts, 88 K) prise à travers le diamètre de l'échantillon provenant du milieu du lingot GaInSb ($\varnothing \approx 11$ mm).

Les études MET montrent que le GaInSb présente une plus grande variété d'orientations cristallographiques, par rapport à la direction de croissance, que le GaSb, mais aucune direction dominante n'a été observée.

Conclusion

Les composés GaSb, InSb et GaInSb ont été synthétisés par une nouvelle technique basée sur le phénomène d'induction électromagnétique. Dans cette technique, les courants induits dans les éléments composants de charge, les chauffent jusqu'à les faire fondre. Une fois les matériaux liquides, les forces électromagnétiques génèrent un brassage accélérant la réaction chimique entre les éléments. L'avantage de cette technique consiste en sa simplicité et au temps de brassage inférieur ou égal aux autres méthodes. L'homogénéité, la stœchiométrie et la qualité structurales des charges élaborées ont été étudiées par plusieurs techniques de caractérisation : RBS, EDS, WDX, Micro-PIXE, TEM, ICP.

Les résultats obtenus suite à la caractérisation du GaSb indiquent une composition homogène axialement et radialement et une stœchiométrie quasiment nominale. Par contre le lingot GaInSb est hétérogène. Dans ce cas trois zones peuvent être délimitées dans les charges synthétisées :

- en début du lingot des régions avec de fortes variations en In sont observées. Cependant les spectres CL et les spectres de rayons X montrent une incorporation effective de l'In ainsi que la formation d'alliages ternaires. La taille des grains varie de 1mm au centre à 50 µm au bord*
- au milieu du lingot on observe une structure régulière avec des grains de taille égale à 900 µm x 200 µm et une composition intragranulaire constante.*
- l'extrémité supérieure de la charge est fortement hétérogène et contient du Sb non-incorporé et des phases séparées de GaSb et InSb.*

Les analyses TEM ont montré que les charges ne présentent pas d'orientation cristallographique préférentielle.

Cette technique de synthèse par induction électromagnétique a été utilisée aussi pour l'élaboration des lingots InSb. Les paramètres de travail sont les mêmes que dans le cas de la préparation de GaSb et GaInSb.

Toutes ces caractérisations nous ont permis de valider l'efficacité de cette méthode de synthèse. En conclusion, on peut dire que l'élaboration par induction électromagnétique a été mise au point avec succès pour la préparation des charges binaires GaSb et InSb. En ce qui concerne les ternaires, les problèmes d'hétérogénéité observés sont inhérents à l'élaboration des alliages ternaires à cause des phénomènes de surfusion, de ségrégation chimique et de déstabilisation de l'interface de solidification. Ces phénomènes sont influencés par les paramètres expérimentaux : vitesse de tirage, gradient thermique. Dans notre cas, la qualité des charges peut être considérée comme satisfaisante pour une utilisation ultérieure dans les processus de croissance cristalline.

Les lingots élaborés par cette technique seront ensuite utilisés comme charges dans la solidification dirigée où ils seront donc refondus. Dans cette perspective, nous retenons la réussite de la formation du composé GaSb, l'incorporation d'In sous forme d'alliage ternaire et la qualité stœchiométrique de nos produits. Par contre l'hétérogénéité axiale des lingots GaInSb rend impossible la connaissance précise de la composition initiale du liquide obtenu par fusion. Ceci nous a conduit finalement à utiliser, pour les expériences Bridgman, des morceaux de GaSb et d'InSb plutôt que des lingots GaInSb.

4. Moyens d'études

Afin d'étudier l'effet d'un champ magnétique alternatif sur la solidification des alliages semi-conducteurs concentrés, nous avons modifié la configuration initiale d'un four de cristallogenèse Bridgman vertical. Sa structure a été adaptée pour permettre la mise en place d'une bobine en cuivre et du circuit électrique afférent. Le dimensionnement de l'expérience sous champ magnétique a été réalisé par un calcul des ordres de grandeur de nos paramètres expérimentaux, lesquels ont été ensuite affinés par la modélisation numérique. Cela nous a facilité la tâche dans la réalisation des différentes pièces, comme la bobine, le choix de l'appareillage électronique et des paramètres de travail.

Le four a été aussi équipé d'un système Peltier pour le marquage de l'interface solide/liquide au cours de la solidification. Ce dispositif nous a permis l'observation de la forme et de la position du front de solidification. Nous avons ainsi pu estimer la flèche de l'interface solide/liquide et la vitesse de solidification de notre alliage. Par la suite, une présentation plus détaillée de l'installation et des ses paramètres de fonctionnement est donnée.

4.1. Dispositif expérimental Four 2000

Les expériences de croissance cristalline de GaInSb sont effectuées dans un four de cristallogenèse de type Bridgman vertical (Figure 4.1). L'installation utilisée (baptisé Four 2000) a été conçue au CEA pendant la thèse d'A. Rouzaud [Rouzaud, 1984]. Sa particularité est que le gradient thermique est produit par un seul élément chauffant qui a fait l'objet d'un brevet CEA [Camel et al., 1986]. Les études montrent que le gradient thermique obtenu avec ce type d'élément chauffant est plus stable que celui obtenu dans un four à trois zones [Angelier, 1994].

Le schéma du four de solidification (Four 2000) est présenté dans la figure 4.2. La partie principale est un résistor en graphite de forme conique et de diamètre intérieur constant, dans sa forme initiale. Cet élément est fixé et centré dans le four. Pour étudier l'effet du champ magnétique alternatif sur la ségrégation chimique, nous avons changé la géométrie de l'élément chauffant : dans la partie inférieure, le diamètre intérieur a été augmenté pour faire place à la bobine. Les épaisseurs du résistor ont alors été recalculées pour obtenir la même résistance et la même répartition de puissance que dans l'ancienne configuration. Les caractéristiques de la bobine seront présentées dans le paragraphe 4.2. L'alimentation électrique du résistor est réalisée au travers d'une pièce en cuivre refroidie à l'eau. Le transfert de chaleur entre le résistor et l'échantillon se fait par conduction, dans la partie supérieure du creuset et le flux est axial dans une partie importante de l'échantillon. L'unité de puissance du résistor est pilotée par un régulateur de température Eurotherm dont une rampe peut être imposée lors de l'augmentation de la température dans le four (Figure 4.1).

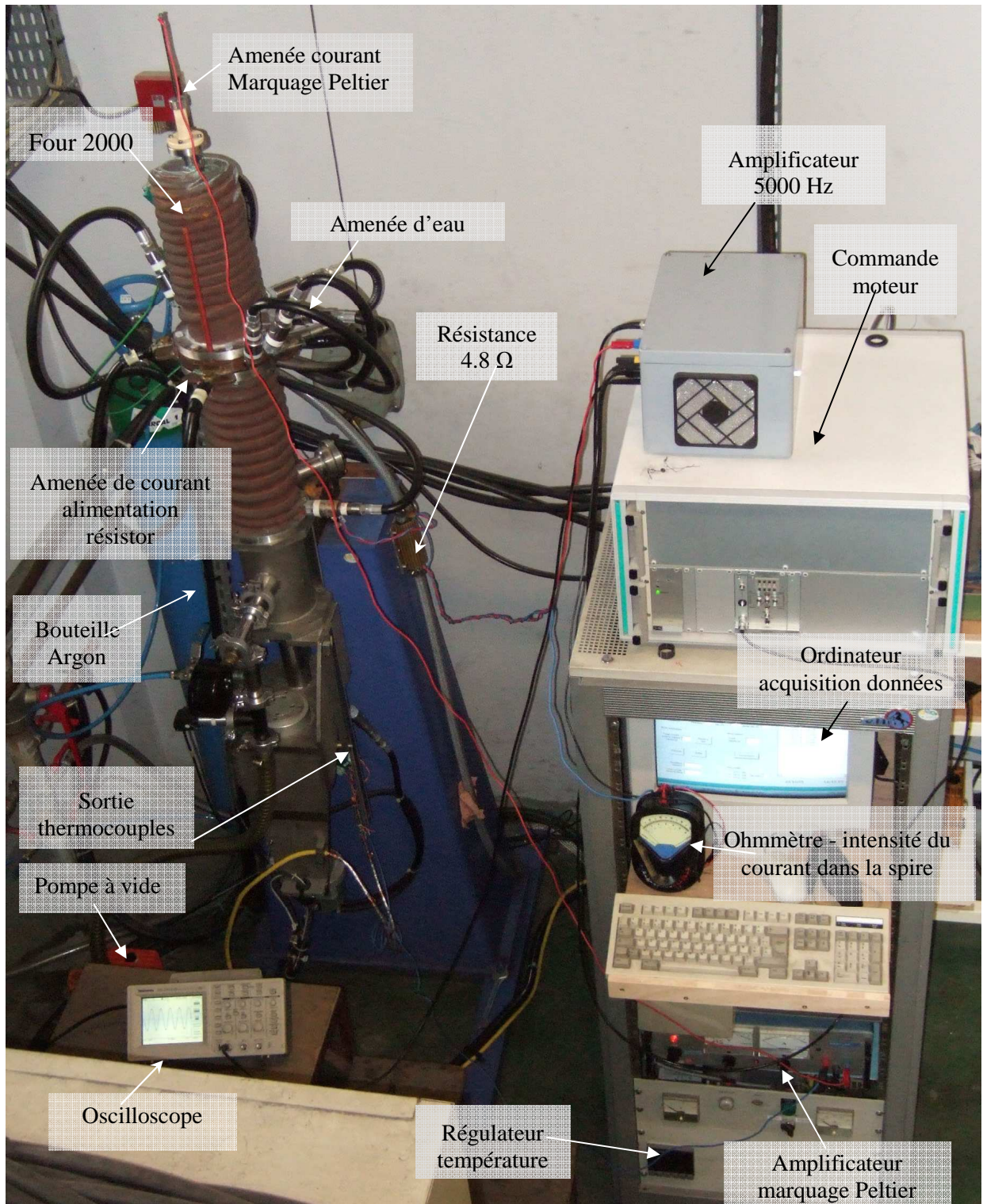


Figure 4.1 : Four de cristallogénèse Bridgman vertical.

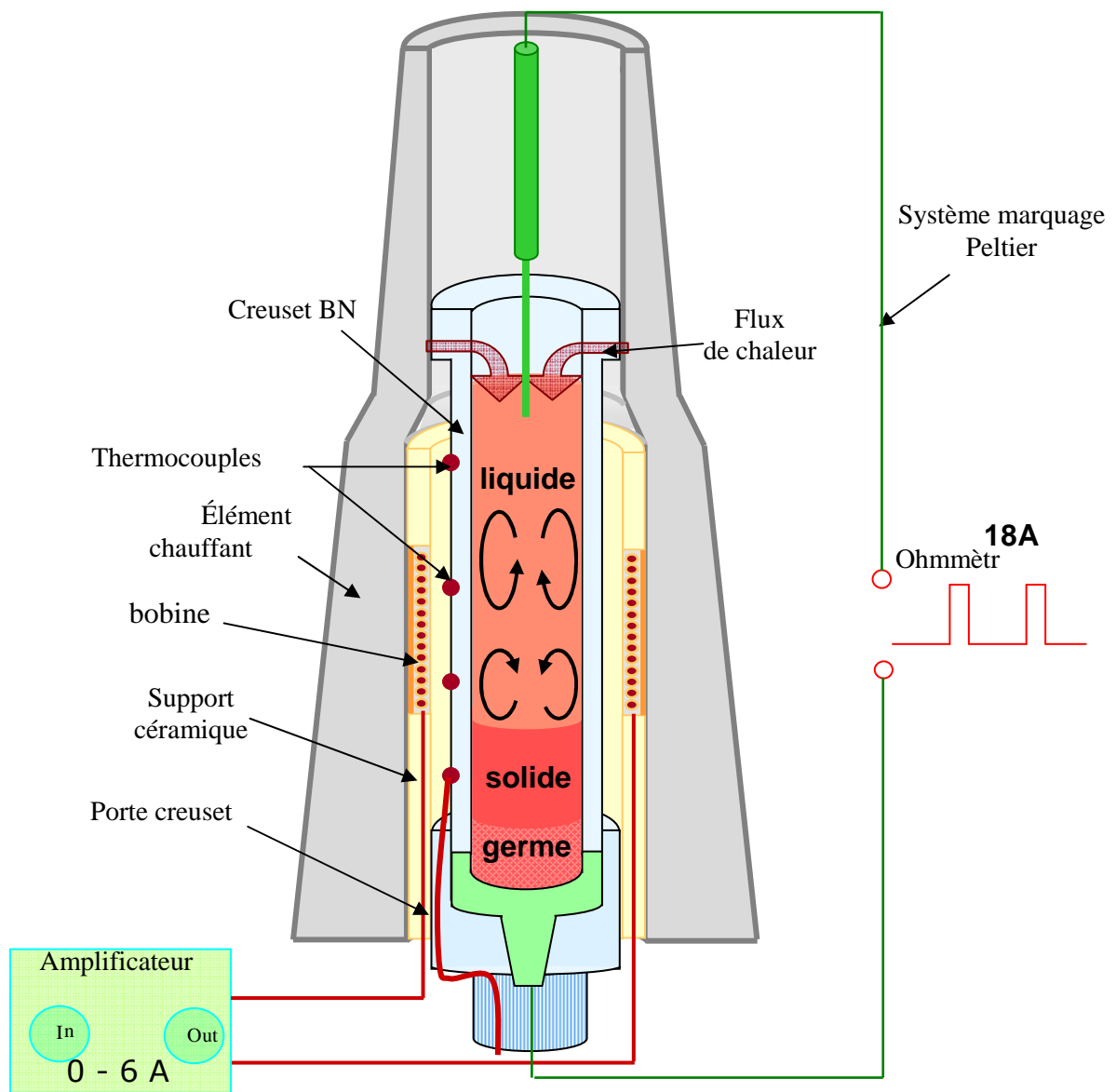


Figure 4.2 : Schéma de principe – four Bridgman vertical -nouvelle configuration.

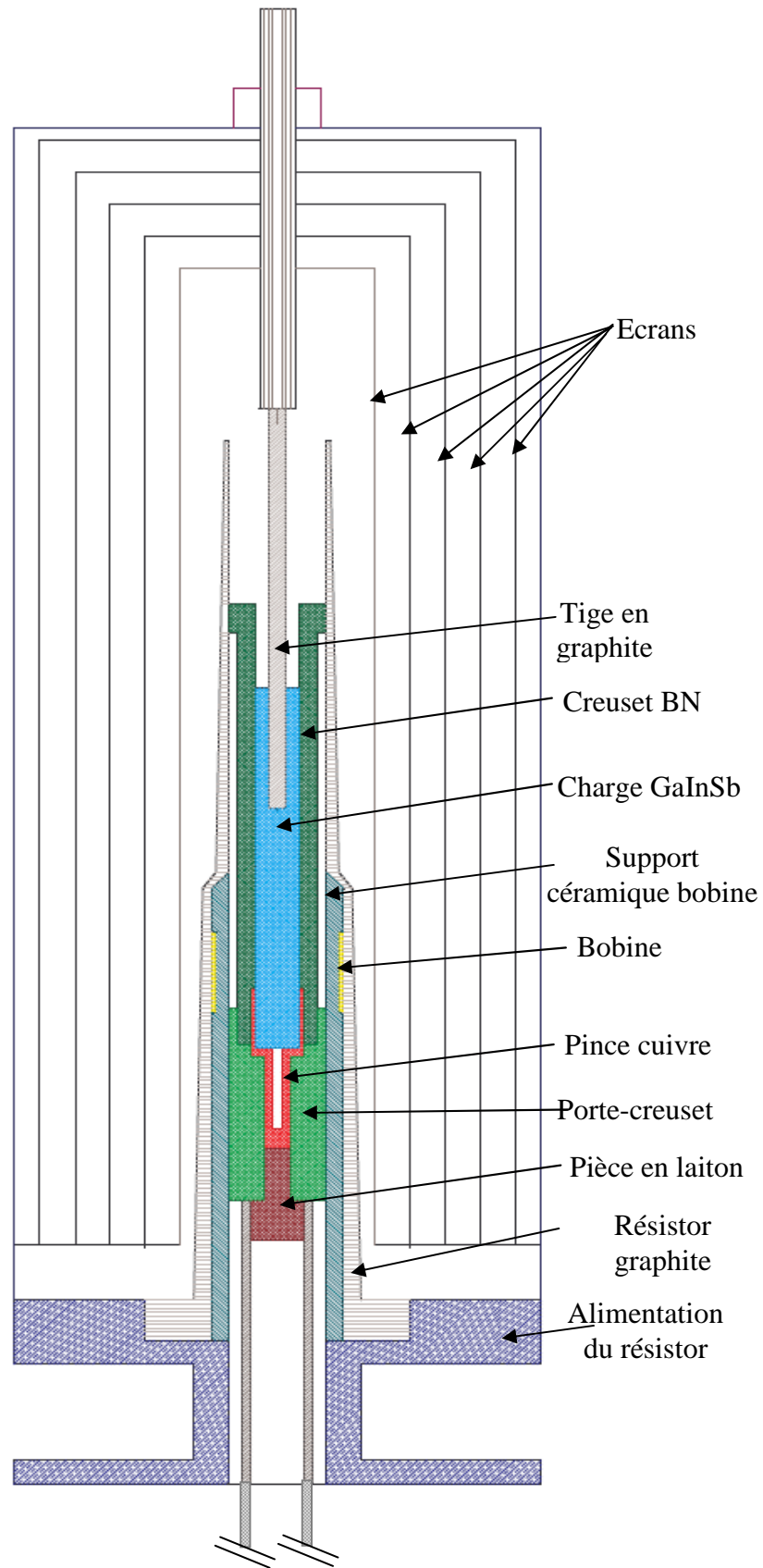


Figure 4.3 : Dispositif expérimental du four de cristallogenèse Bridgman vertical.

La partie mobile du four comporte :

- un creuset en nitrure de bore ou silice qui contient la charge (Figure 4.4); les creusets sont prévus avec des rainures pour le passage des thermocouples. Dans la partie supérieure, ils présentent 3 zones de contacts avec le résistor qui servent au centrage du dispositif ainsi qu'à amener la chaleur dans l'échantillon.

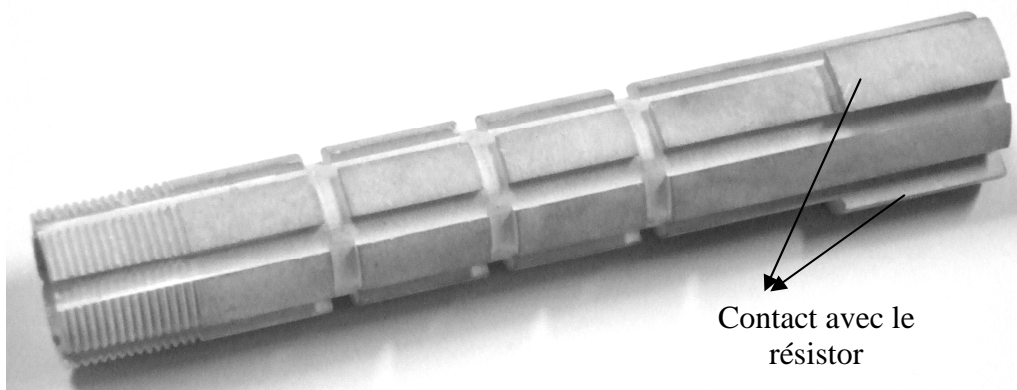


Figure 4.4 : Creuset en nitrure de bore utilisé lors des expériences de solidification.

- une pince en cuivre fixée sur le germe. Cette pince est utilisée comme électrode pour les marquages Peltier.
- un porte-creuset en céramique prévu avec des canaux pour le passage des thermocouples.
- 4 thermocouples de type K placés autour du creuset. L'acquisition des températures est faite par une centrale Fluke Netdaq connectée à l'ordinateur.
- une pièce en laiton vissée sur la pince en cuivre pour fixer le dispositif sur la broche de tirage
- la charge GaInSb ;
- une tige en graphite, de *100 mm* de long et de *3 mm* de diamètre, vissée sur une barre en inox. Cette pièce représente la deuxième électrode du dispositif de marquage Peltier et elle sera plongée dans la charge liquide.

Cinq écrans (trois en inox et deux en tantale) entourent le résistor afin de limiter les pertes de chaleur. L'enceinte qui enferme le four comporte un passage pour la tige en graphite. L'étanchéité au niveau du passage est assurée par un système presse-étoupe. L'ensemble du four est refroidi à l'eau.

Le tirage du creuset vers le bas est réalisé par un moteur pas à pas conçu par Cyberstar S.A. Ce système, spécialement conçu pour les équipements de cristallogenèse présente une vitesse de déplacement comprise entre *0 mm/h* et *99 mm/min*. Avant l'installation sur notre four, le moteur a été testé par la société CSO-MESURE, dans des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées. Les mesures de translation ont été réalisées par interférométrie optique en utilisant un appareil CSO de type HC500 d'une résolution de *0.1 μm/s* pour deux vitesses : *0.1 mm/h* et *10 mm/h*. La différence entre deux mesures successives a été toujours égale ou inférieure à *0.02 μm/s* à vitesse lente et de l'ordre de *0.27 μm/s* à vitesse rapide.

4.2. Champ magnétique alternatif

L'objectif de notre étude est d'observer l'influence d'un champ magnétique alternatif sur la ségrégation chimique dans les alliages semi-conducteurs GaInSb. La génération d'un brassage électromagnétique dans la charge fondue près de l'interface solide/liquide peut avoir comme effet l'homogénéisation du liquide et l'amélioration des propriétés physico-chimique du matériau. Dans ce but, nous avons mis en place un dispositif expérimental qui permet d'engendrer un champ magnétique alternatif dont l'intensité peut varier entre 0 et 6 mT.

4.2.1. Dispositif expérimental

L'un des avantages de l'utilisation d'un champ magnétique alternatif pour induire une convection forcée lors de la solidification des alliages semi-conducteurs est la simplicité du dispositif expérimental par rapport à ceux utilisés pour générer d'autres types de champ magnétique. Dans notre cas, l'élément principal est une simple bobine en cuivre. Pourtant, la réalisation du dispositif a été délicate à cause de l'espace restreint pour la mise en place de la bobine et de la nécessité d'une bonne isolation électrique pour éviter les courts circuits. La fabrication de l'inducteur et le choix des appareillages électroniques ont été faits en tenant compte des paramètres expérimentaux trouvés optimaux pour un brassage électromagnétique efficace lors de calculs analytiques et numériques présentés dans le chapitre 2.

Le dispositif expérimental comporte (Figure 4.5 (a)) :

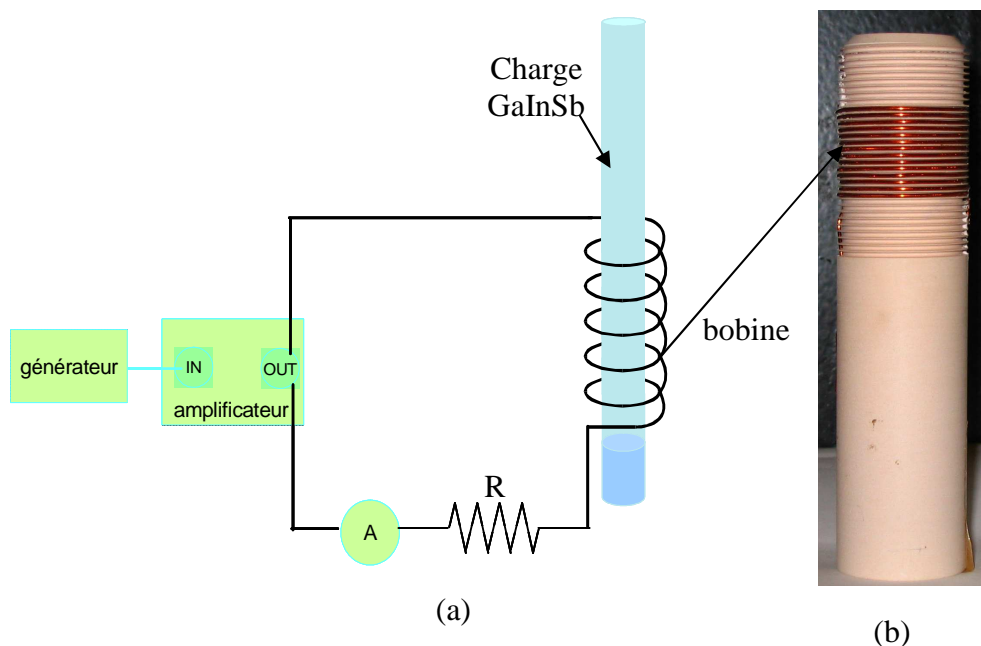


Figure 4.5 : (a) Montage expérimental réalisé pour la génération du champ magnétique alternatif ; (b) Bobine à induction électromagnétique utilisée lors des expériences, avant l'isolation par une couche de ciment réfractaire.

- une bobine en cuivre dont la position ne change pas pendant les expériences (Figure 4.5 (b)). Le fil de cuivre de 1 mm de diamètre est enroulé sur un support en céramique placé entre le

résistor en graphite et le creuset. Les dimensions caractéristiques de l'inducteur sont : 20 mm de hauteur, 13 spires et 24 mm de diamètre. L'impédance est de $0.13\ \Omega$. La bobine est isolée du résistor par une fine couche de ciment réfractaire.

- un générateur de fonction HP33120, d'impédance de sortie $50\ \Omega$ est utilisé pour créer le signal alternatif. La fréquence de travail utilisée est de 5000 Hz et l'intensité est choisie en fonction de la valeur du champ magnétique désirée.
- un amplificateur Hi-Fi audio, PRIM AUDIO MTK450, avec une puissance de sortie de 450 W sous $4\ \Omega$ amplifie le courant envoyé par le générateur dans la bobine. Pour adapter l'impédance de la bobine à l'impédance de sortie de l'amplificateur, nous avons rajouté, en série avec la bobine, une résistance de $4.8\ \Omega$ refroidie à l'eau.

4.2.2. Mesure de champ magnétique alternatif

Une fois les modifications terminées et la bobine installée, le dispositif a été testé et l'intensité du champ magnétique a été déterminée expérimentalement pour plusieurs intensités du courant appliqué dans la spire. Les mesures sont faites à l'aide d'une sonde de calibration de diamètre : 4 mm et de 60 spires. Lors du déplacement de la sonde dans le champ magnétique alternatif créée par la bobine un courant est induit dans ses spires. L'intensité du champ magnétique peut alors être calculée à partir de la tension, e , par la relation ci-dessous :

$$B_{exp} = \frac{e}{2\pi f_{\omega} n_s S_s}$$

Dans cette formule e est la tension induite dans la sonde, f_{ω} la fréquence du courant, n_s le nombre de spires de la sonde, S_s surface de la sonde. Les mesures sont effectuées pour une fréquence de 5000 Hz . Les valeurs expérimentales mesurées pour différentes intensités du courant circulant dans la bobine sont présentées dans la figure 4.6. En ordre de grandeur, les mesures correspondent au champ prévu par le théorème d'Ampère.

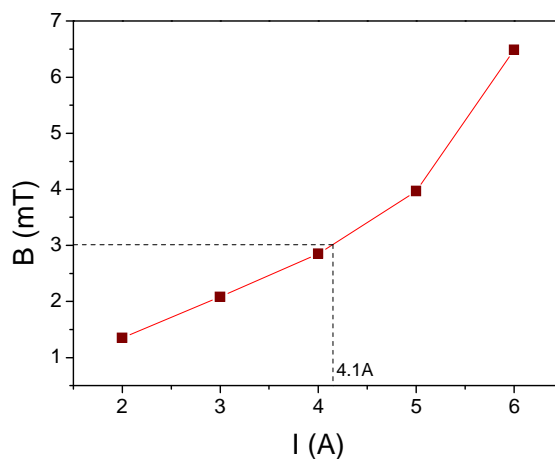


Figure 4.6 Evolution du champ magnétique en fonction de l'intensité du courant électrique.

Pendant nos expériences, nous avons été limités dans la variation de l'intensité du champ magnétique alternatif à 6 mT . En effet, à partir d'un courant de $5,78\text{ A}$ ($B \approx 6\text{ mT}$) le signal de sortie de l'amplificateur est saturé quelle que soit la fréquence de travail.

Le dispositif expérimental nécessaire pour l'application d'un champ magnétique alternatif pendant nos expériences de solidification a été réalisé, sa fonctionnalité vérifiée et le champ mesuré à l'aide d'une sonde de calibration : pour une intensité du courant dans la spire de 4.1 A, le champ atteint 3 mT, valeur prévue comme optimale par la modélisation numérique pour un brassage efficace.

4.3. Marquage Peltier

La connaissance des paramètres comme la vitesse de solidification, la forme et la courbure de l'interface joue un rôle important dans l'interprétation complète des résultats expérimentaux. Pour parvenir à les déterminer, nous avons mis en place un procédé connu sous le nom de "marquage Peltier" qui permet la démarcation du front solide/liquide à différents instants au cours de la solidification. Les marquages peuvent être révélés suite au traitement chimique de l'échantillon et les paramètres sont calculés après l'analyse métallographique (paragraphe 3.2.2).

4.3.1. Principe du marquage Peltier

Lors du passage d'un courant électrique dans l'échantillon, un dégagement ou une absorption de chaleur a lieu à l'interface solide/liquide suite à des phénomènes thermoélectriques : effet Joule, effet Peltier et effet Thomson. Cette variation de température perturbe localement la vitesse de solidification et provoque une ségrégation des espèces chimiques [Corre et al., 1997]. Bien que plusieurs effets interviennent dans la suite nous nous référons au "marquage Peltier".

La visualisation des marquages nécessite de doper les échantillons avec une espèce chimique qui établit une couche de rejet solutal à l'interface et qui est attaquée préférentiellement par les acides. Nous utilisons le tellure qui est aussi un dopant électrique pour les semi-conducteurs. Une concentration minimale en dopant de 10^{18} atm/cm^3 est nécessaire pour une bonne observation des marquages [Duffar et al., 1996]. Le Ga, l'In et le Tl ont des propriétés chimiques similaires ce qui rend impossible la révélation de la ségrégation de InSb et de Tl dans GaSb sans dopant additionnel.

4.3.2. Montage expérimental

Le circuit électrique du marquage Peltier (Figure 4.7) utilise le port parallèle 0-5 V de l'ordinateur comme source de courant.

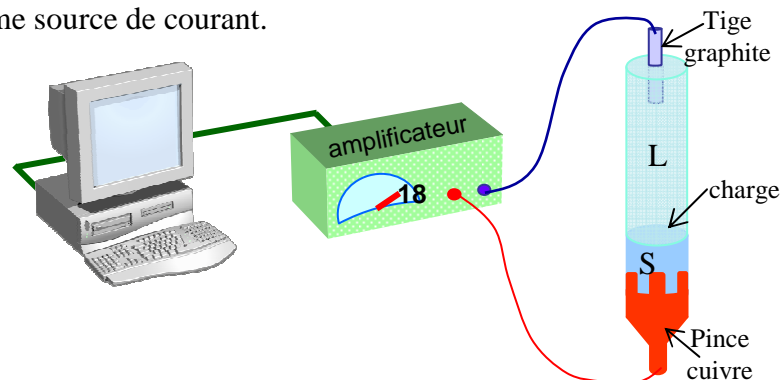


Figure 4.7 Installation conçue pour le marquage Peltier des interfaces de solidification.

Un programme Visual Basic a été développé pour commander la sortie 0 - 5 V et pour imposer la durée des impulsions. Les signaux de tension sont enregistrés et envoyés à l'entrée d'un amplificateur de courant qui délivre une intensité d'environ 18 A au travers de l'alliage semi-conducteur.

Les deux électrodes servant au passage du courant dans l'échantillon sont (Figure 4.8) :

- une pince en cuivre qui soutient le germe et qui est reliée à la masse par la broche de tirage
- une tige en graphite immergée dans la charge liquide. Sa position est changée manuellement pendant le tirage pour qu'elle soit toujours en contact avec le liquide au fur et à mesure que le creuset descend.

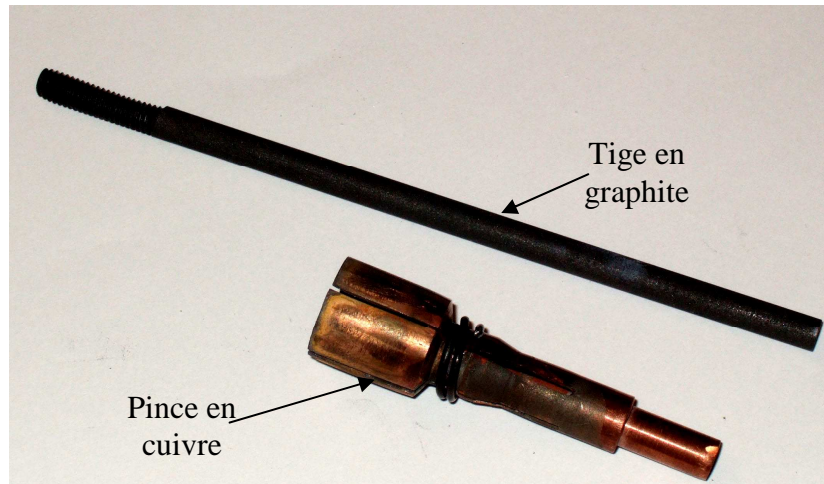


Figure 4.8 : Electrodes pour le marquage Peltier : tige en graphite et pince en cuivre.

La fonctionnalité du dispositif Peltier a été vérifiée lors d'une expérience préliminaire en utilisant un alliage GaInSb de concentration nominale d'environ 1% (voir paragraphe 5.2) en modifiant la durée des impulsions (0.8, 1.5, 4, 10 s), leur amplitude (≈ 12 et 18 A) et leur signe (Figure 4.9).

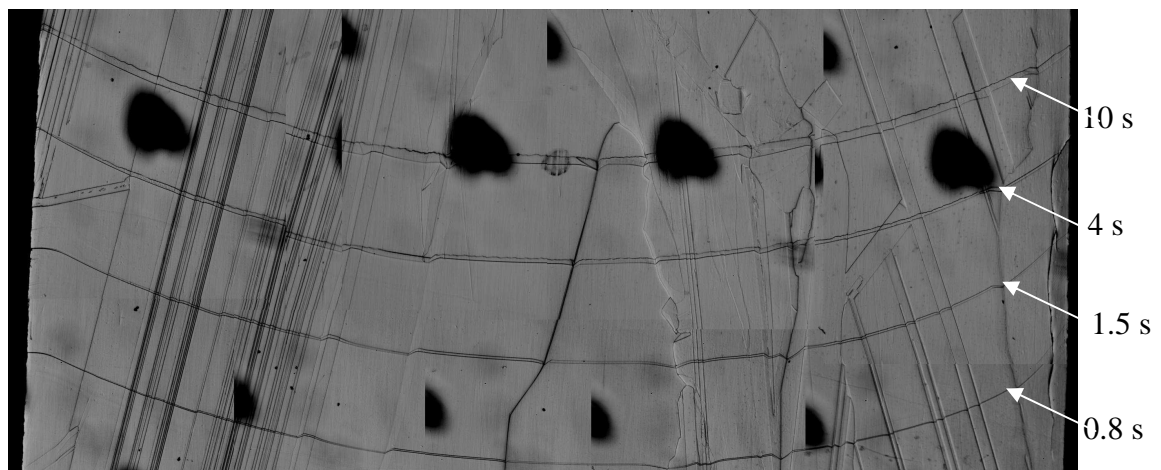


Figure 4.9 : Marquages des interfaces de solidifications révélées dans un échantillon GaInSb $\approx 1\%$ mol InSb pour une intensité du courant de ≈ 18 A et des durées 0.8, 1.5, 4, 10 s (diamètre 11 mm).

L'observation des interfaces lorsque la tige en graphite est l'anode a été possible quelle que soit la durée ou l'intensité des signaux envoyés. Lors de l'inversion du sens du courant (tige en graphite cathode), l'intensité dans le circuit diminue ($\approx 9 A$). Dans ce cas, nous n'avons pas pu révéler les interfaces de durée $0.8 s$ et les traces visualisées pour les durées de $1.5, 4$ et $10 s$ sont plus faibles. La vitesse de solidification trouvée suite à l'analyse métallographique de cet échantillon ($\approx 1.2 \mu m/s$) s'est avérée supérieure à la vitesse de tirage imposée ($1 \mu m/s$). Ce phénomène a été observé antérieurement par Duhanian lors de la solidification des alliages dilués [Duhanian et al., 2005].

Par la suite, les expériences sont effectuées en envoyant dans l'échantillon des impulsions électriques d'intensité $18 A$ et de durée $1.5 s$ à différents intervalles de temps, variant de 15 à $45 minutes$. Une axisymétrie des interfaces est remarquée dans tout les cas, ce qui nous permet de traiter les phénomènes bidimensionnellement.

4.3.3. Analyses chimiques des marquages Peltier

Afin d'observer le comportement des espèces chimiques lors du passage du courant électrique à travers l'interface de solidification, nous avons réalisé des analyses chimiques de marquages Peltier dans un lingot GaInSb de concentration nominale $12 \% mol InSb$ (voir le paragraphe 6.3). Les marquages ont été réalisés en envoyant des impulsions de durée $1.5 s$ et d'intensité d'environ $18 A$.

Les mesures WDX ont été effectuées pour un pas de $1 \mu m$, le long de deux lignes qui croisent les interfaces démarquées. Chaque ligne est contenue à l'intérieur d'un seul grain et la zone où les analyses ont été réalisées, ne présente pas de déstabilisation. Leurs positions et longueurs sont présentées sur la figure 4.10.

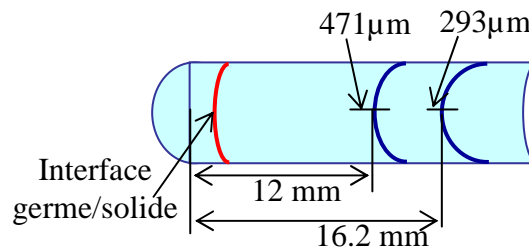


Figure 4.10 : Diagramme présentant les positions des marquages d'interfaces où les mesures WDX ont été réalisées et les longueurs des lignes analyses.

Pour une détection plus précise de la teneur en Te, le temps d'acquisition a été augmenté de 50 secondes par point (standard) à 5 minutes par point. La figure 4.11 présente une image de l'échantillon montrant un marquage Peltier, obtenue par rétro-diffusion des électrons et les cartes compositionnelles WDX enregistrées pour In, Ga et Te dans la même zone.

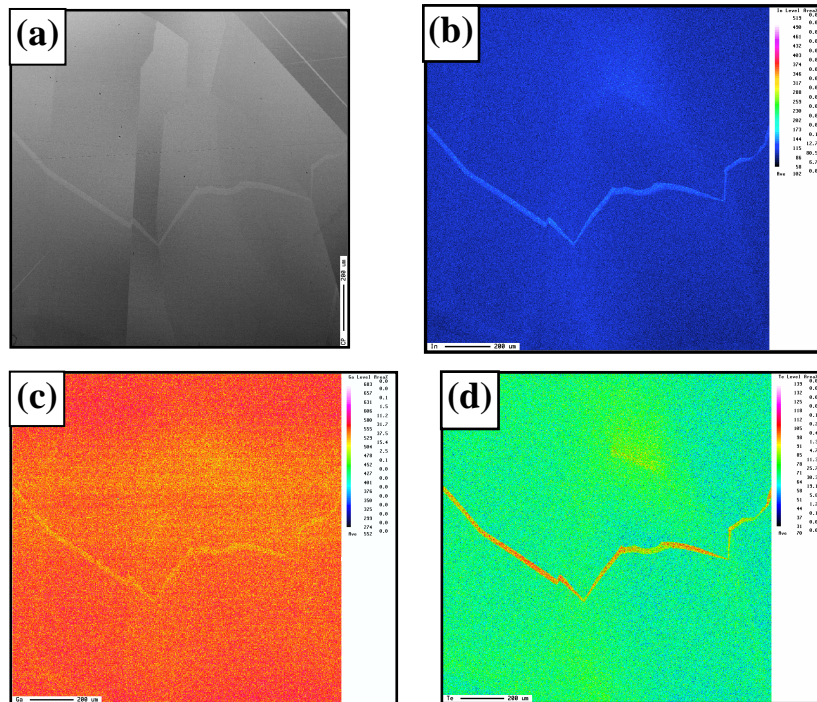


Figure 4.11 : Image BSE (a) et les cartes compositionnelles WDX : In (b), Ga (c) et Te (d) enregistrées dans l'échantillon BN+5mm (voir chapitre 6) montrant un marquage de l'interface.

Dans les deux cas, il a été constaté que la teneur en In et Te à l'intérieur du marquage de l'interface est supérieure au reste du lingot, comme on peut le constater sur la figure 4.12. Pour l'In la composition peut atteindre des valeurs 70% plus élevée. La composition en Ga est plus faible à ces endroits et celle de Sb ne présente pas des variations importantes.

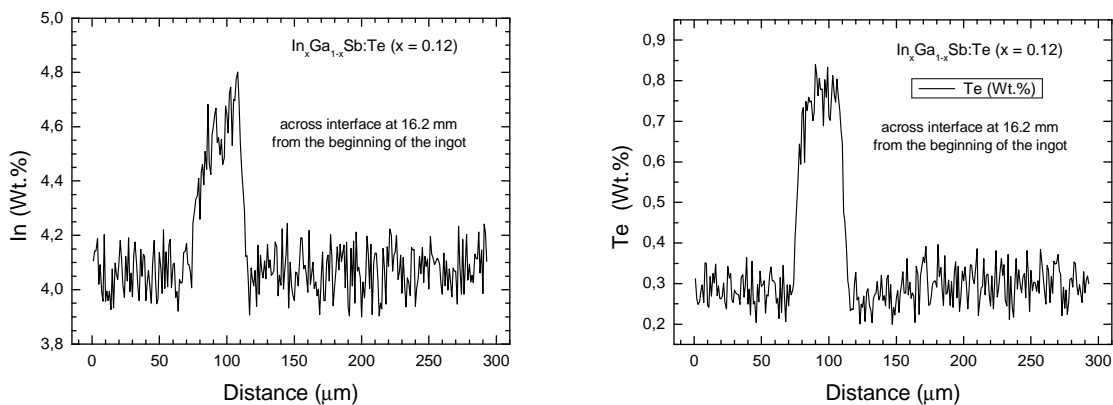


Figure 4.12 : Profils de la concentration en In et Te mesurés par WDX le long de la ligne qui croise l'interface situé et à 12mm.

Une ségrégation du tellure le long du lingot a été aussi observée. La teneur en Te est à 12 mm de 0.19 wt% à l'extérieur de l'interface et 0.43 wt% à l'intérieur. A 16.2 mm sa concentration a augmenté et elle est de 0.27 wt% à l'extérieur et de 0.83 wt% à l'intérieur du marquage.

Les résultats de l'analyse WDX des interfaces marquées par la technique Peltier montrent que la concentration en In et Te est approximativement constante à l'extérieur de l'interface, l'incorporation supplémentaire étant limitée à la largeur du marquage. La modélisation de la solidification d'un alliage SnBi perturbée par des impulsions électrique, réalisée par S. Corre, montre un profil de la concentration différent de celui trouvé pour notre alliage. Le passage du courant est accompagné par une diminution brusque de la concentration, suivi par une augmentation au dessus de la valeur enregistrée à l'extérieur de l'interface. L'allure de la concentration est la même, indifféremment de la durée et de l'intensité de l'impulsion, mais la perturbation est d'autant plus importante que ces paramètres sont plus grands [Corre et al, 1997].

Le Four 2000 a été équipé d'un dispositif Peltier qui a permis le marquage des interfaces de solidification au cours des expériences. Les analyses compositionnelles montrent que les impulsions de courant déterminent une augmentation de la concentration de l'In et du Te dans les marquages.

4.4. Déroulement d'une expérience

L'élaboration des échantillons GaInSb par la technique Bridgman comporte plusieurs étapes : d'abord, les lingots de composition et de longueur souhaités sont préparés, ensuite la partie mobile, le résistor et la bobine sont installés dans le four et l'expérience proprement dite est réalisée. Le déroulement détaillé de ces étapes est présenté par la suite.

4.4.1. Préparation des charges

La solidification Bridgman des alliages GaInSb est réalisée à partir de lingots préalablement synthétisés (chapitre 3). Dans le cadre de nos expériences, les charges ont été préparées de deux façons :

- pour les premières expériences nous avons travaillé avec des lingots GaInSb élaborés par C. Marin et P. S. Dutta à l'Université Autonome de Madrid dans un four à balancement [Marin et al, 1997] et dont la composition aux extrémités a été mesurée par absorption atomique. Les lingots GaInSb de diamètre *11 mm* sont coupés à une longueur de *90 mm* puis fondus partiellement (environ *60 mm*), la partie non-fondue étant considérée comme germe. L'inconvénient de cette méthode est qu'à cause de la ségrégation chimique qui intervient pendant la solidification initiale du lingot nous ne pouvons pas connaître avec précision la composition en InSb. Nous avons fait quelques expériences avec nos propres charges GaInSb, mais le problème existe également (chapitre 3).
- Afin de mieux contrôler la concentration en InSb, nous avons changé la procédure de fabrication de l'échantillon introduit dans le creuset. La charge est désormais constitué de :
 - Un germe polycristallin GaInSb, de longueur *35 mm* et de diamètre *11 mm* dont environ *5 mm* sont fondus. Ce germe sert à initier la solidification ;
 - Des morceaux de GaSb et InSb. Les morceaux de GaSb et InSb sont coupés dans des lingots élaborés par la méthode décrite dans le chapitre 3. Les masses nécessaires de ces composés sont calculées préalablement en fonction de la composition souhaitée en InSb et de la longueur de l'échantillon que l'on veut obtenir. Le GaSb est placé en contact avec le germe et l'InSb disposé au dessus. Cette répartition est choisie pour obtenir une meilleure homogénéisation de l'InSb, celui-ci étant plus lourd et fondant à plus basse température que le GaSb. Après fusion, l'homogénéisation des deux

composés est réalisée pendant une heure par le brassage électromagnétique généré par le champ magnétique alternatif.

Nettoyage des charges :

Avant d'être introduites dans le creuset, les charges et les germes subissent une attaque à l'acide pour dissoudre la couche d'oxyde formée éventuellement à la surface. Les étapes suivies sont :

- immersion pendant 3 à 4 secondes dans de l'acide nitrique et chlorhydrique (50% HNO_3 40%+50% HCl 35%) ;
- bain de HCl pendant 3 minutes pour éliminer un dépôt blanc d'oxyde qui se forme suite à la première attaque ;
- rinçage à l'eau distillée (contrôle au papier pH) et à l'alcool;
- séchage sous souffle d'air tiède.

Une fois préparée la charge est positionnée dans le four avant d'être fondue.

4.4.2. Montage expérimental

Le montage expérimental de l'installation Bridgman est délicat vu sa complexité de mise en œuvre, la précision des positions dont nous avons besoin pour analyser nos résultats et la fragilité des pièces à manipuler.

Notre dispositif Bridgman comporte l'assemblage de plusieurs pièces.

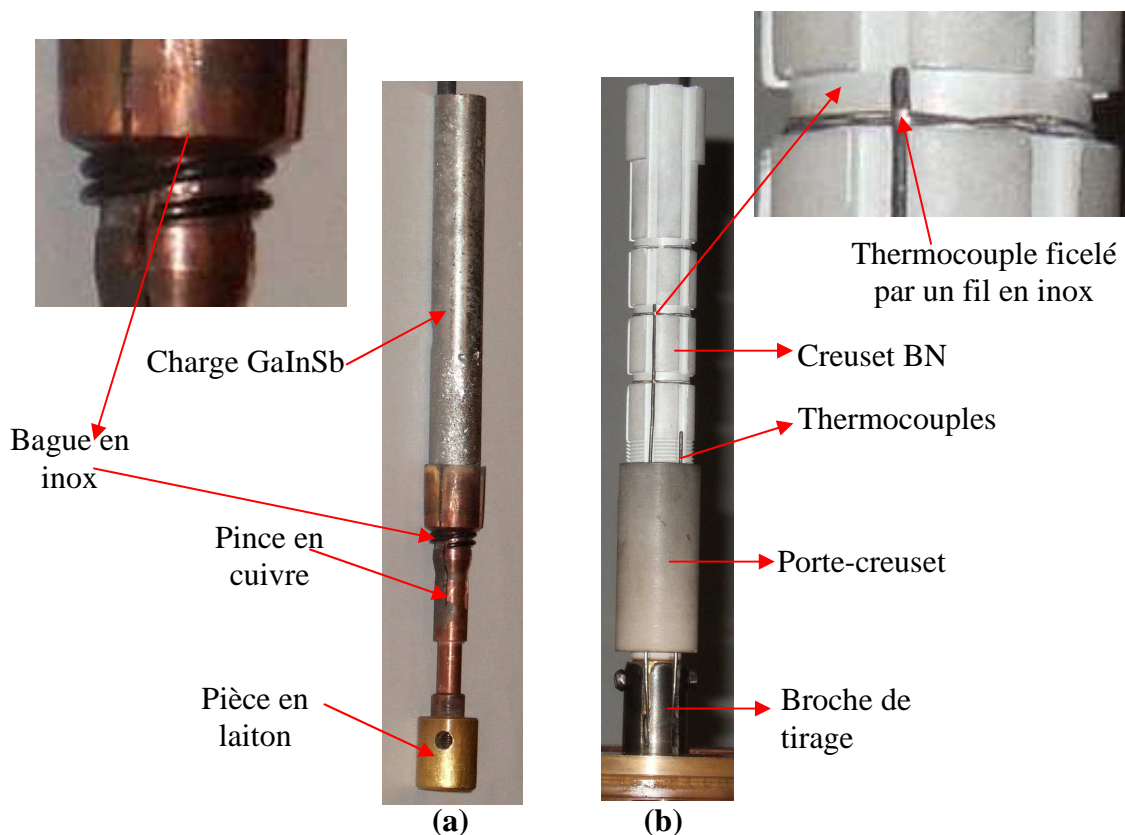


Figure 4.13 : Montage expérimental : (a) pièce en laiton, pince en cuivre, charge ; (b) broche de tirage, porte-creuset, creuset, thermocouples.

Dans un premier temps, la charge est fixée sur la pince en cuivre (Figure 4.13 (a)). Pour éviter un déplacement ultérieur et assurer un bon contact électrique entre la charge et la pince, cette dernière est serrée autour du germe par une bague en inox (Figure 4.13 (a)).

Ce montage est ensuite placé dans le porte-creuset sur lequel vient se visser le creuset. L'ensemble est fixé sur la broche de tirage par l'intermédiaire d'une pièce en laiton qui assure en même temps le contact électrique avec la pince.

Les quatre thermocouples passent à travers le porte-creuset et sont placés dans les rainures du creuset à 20 mm, 35 mm, 52 mm et 72 mm par rapport au bas de l'échantillon. Ces thermocouples sont ficelés autour du creuset à l'aide d'un fil d'inox pour empêcher leurs déplacements (Figure 4.13 (b)). Leurs positions sont mesurées avant le début de chaque expérience. Le deuxième thermocouple est situé à l'endroit souhaité pour l'interface germe/liquide.

Une fois la charge et son système de tirage mis en place, les dispositifs nécessaires au chauffage et au brassage électromagnétique doivent être installés. La bobine responsable des forces électromagnétiques est placée à l'intérieur de l'élément chauffant en graphite et les deux sont positionnés autour de la charge et du système mobile. Le résistor est fixé à la pièce en cuivre par quatre vis pour assurer un bon contact électrique et sa verticalité (Figure 4.14).

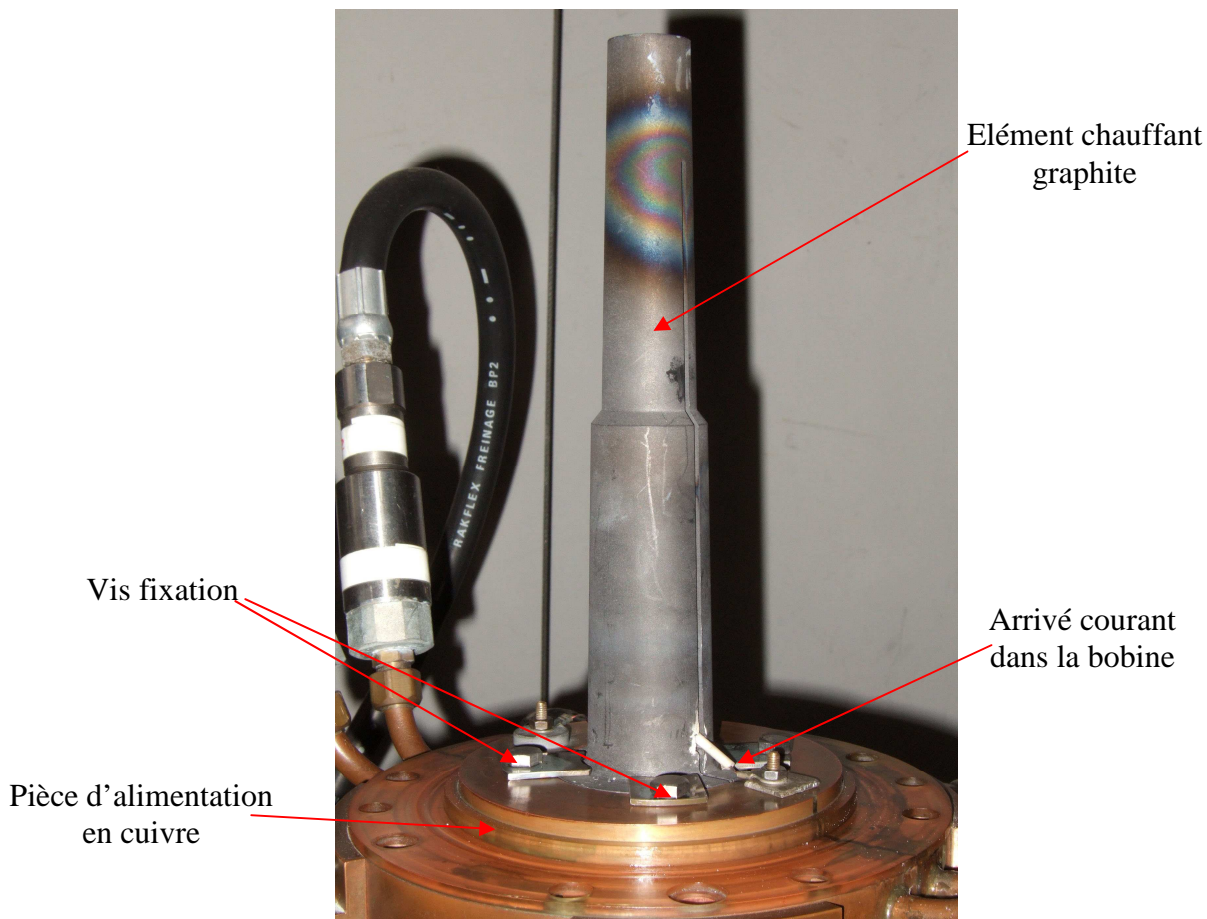


Figure 4.14 : Elément chauffant en graphite (résistor) ; noter en bas à droite l'arrivée du courant alternatif qui alimente la bobine.

La tige en graphite vissée sur une tige en inox est introduite dans le creuset une fois l'enceinte fermée. Le contact électrique entre l'échantillon et la tige est vérifié à l'aide d'un ohmmètre.

L'installation est laissée sous vide primaire (10^{-2} mbar) pendant 12 h avant la manipulation et le début de l'expérience où le four s'échauffe jusqu'à 250-300 °C. A cette température 2 à 3 rinçages à l'argon sont effectués pour accélérer le dégazage. Le four est placé ensuite sous une pression d'argon de 1 atm pour limiter l'évaporation de Sb (pression partielle $\approx 10^{-3}$ atm à 1000 °C).

La température de consigne est augmentée graduellement jusqu'à atteindre la température de fusion à l'endroit où est placé le deuxième thermocouple (à 35 mm par rapport au bas de la charge). La bobine est alimentée en courant dès le début du chauffage et la charge est homogénéisée pendant une heure sous champ magnétique alternatif. Pour les expériences sans champ magnétique, le courant dans l'inducteur est coupé après l'homogénéisation et la température de régulation est augmentée de 3 à 5 °C pour compenser la disparition de la chaleur dégagée par la bobine. Une fois les températures stabilisées, le tirage commence. Des impulsions électriques sont envoyées au travers la charge pendant la solidification pour marquer les interfaces.

La position de la tige en graphite est changée au cours du tirage afin de maintenir le contact avec la charge liquide (vérification réalisée à l'ohmmètre).

Après la solidification, l'échantillon se démoule facilement du creuset en nitrure de bore, ce qui permet sa réutilisation contrairement au cas des creusets en silice qui cassent sans qu'un quelconque collage soit observé.

4.4.3. Positionnement de l'interface germe/liquide dans le four par rapport à la spire

Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'un champ magnétique alternatif appliqué au niveau de l'interface de solidification peut générer dans le liquide deux boucles de convection électromagnétique. Le positionnement de l'interface germe/solide par rapport à l'inducteur joue donc un rôle important dans l'efficacité du brassage électromagnétique et peut influencer son intensité et l'apparition d'une ou deux boucles de convection [Stelian et al., 2004]. Idéalement le front de solidification doit être positionné un peu plus bas que le niveau de la première spire de la bobine.

Expérimentalement, cette tâche est difficile à réaliser avec exactitude. Pour connaître la position X du germe par rapport à la première spire, les distances entre l'échantillon et les différentes parties du montage sont mesurées à chaque étape (Figure 4.15). Les erreurs qui peuvent apparaître lors de nos mesures sont approximées. La position la plus haute de la broche de tirage est prise comme référence, car toujours au même endroit par rapport à la pièce d'alimentation en cuivre. Les positions du résistor et de la bobine par rapport à la pièce en cuivre et donc par rapport à la broche de tirage sont connues. Elles restent inchangées pendant nos expériences. La distance entre la position haute de la broche et la bobine est notée b (Figure 4.15).

Nous mesurons :

- dans un premier temps, la hauteur du germe ou de la charge, h ;
- la hauteur de l'échantillon qui reste à l'extérieur de la pince, h_p ;
- la hauteur de la pince qui reste à l'extérieur du porte-creuset, p . On en déduit alors celle de l'échantillon à l'intérieur du porte-creuset : $h_c = h - h_p - p$;

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'une pied à coulisse et l'erreur estimée sur la longueur du germe dans le porte-creuset est inférieure à 0.5 mm.

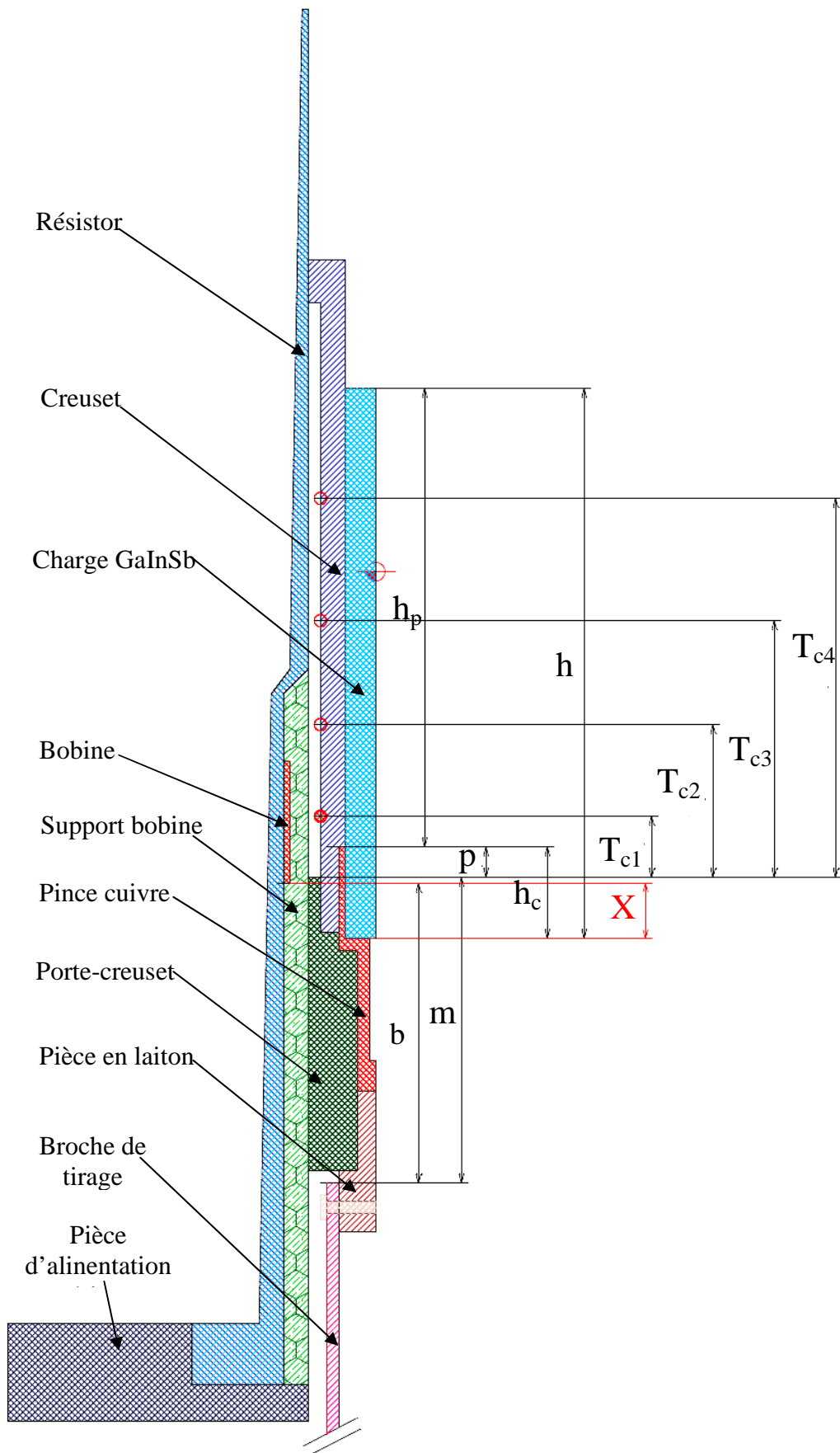


Figure 4.15 Longueurs mesurées pour repérer la position de l'échantillon par rapport à la bobine.

Nous mesurons ensuite :

- la distance entre la partie haute de la broche et le haut du porte-creuset, m . Cela nous permet de connaître la position de l'échantillon par rapport à la spire : $X = b - m - h_c$. Dans ce cas la précision sur la mesure est de $\pm 0.5 \text{ mm}$.

Des différences de 1 mm peuvent apparaître, d'une expérience à l'autre, sur la hauteur de l'échantillon suite au vissage de la pièce en laiton sur la pince et à la fixation sur la broche.

Nous mesurons aussi :

- la position des thermocouples par rapport au haut du porte-creuset et donc, par rapport à l'extrémité basse de l'échantillon (Tc1, Tc2, Tc3, Tc4). Des imprécisions de lecture de $\pm 0.5 \text{ mm}$ sont possibles ;

Nous savons que pour positionner l'interface solide/liquide (30 mm par rapport à l'extrémité basse du germe) à 5 mm au dessous de la première spire de la bobine, le creuset doit être tiré de $30 \pm 1 \text{ mm}$. Pendant le déplacement de la broche de tirage et de la partie mobile du four, sa position est donnée par un indicateur relié à la broche. L'imprécision est ici de $\pm 0.5 \text{ mm}$ ce qui nous permet de positionner correctement l'interface solide/liquide.

Nous estimons l'erreur globale de positionnement de l'échantillon par rapport à la bobine suite au montage expérimental à $\pm 1.5 \text{ mm}$.

D'autres erreurs dans le positionnement de l'interface germe/solide peuvent apparaître quand la charge est fondue. Généralement la concentration initiale des charges GaInSb n'est pas connue avec exactitude ce qui implique une approximation de la température de fusion de l'alliage.

En même temps les thermocouples n'indiquent pas la température du liquide, mais celle enregistrée au contact de la paroi du creuset. Ces imprécisions peuvent être levées suite à l'analyse métallographique qui révèle la position et la forme de l'interface, mais le pilotage de l'expérience reste délicat. En dehors de ces incertitudes purement techniques, il existe une variation de la position de l'interface qui dépend des couplages chimiques, thermiques et hydrodynamique liée à l'expérience proprement dite et qui seront discuté dans les chapitres suivants.

4.5. Simulation numérique - effet de la bobine et du support sur le champ thermique dans le four Bridgman

La mise en place de la bobine, ses effets thermiques et la modification de la géométrie du résistor peuvent influencer le champ de température dans le Four 2000. En effet, une quantité supplémentaire de chaleur est dégagée par effet Joule dans la bobine et par induction dans l'échantillon. En même temps, le support en céramique de l'inducteur peut agir comme un écran pour la chaleur diffusée par l'élément chauffant. La nouvelle configuration peut donc modifier les gradients thermiques dans l'échantillon par rapport à ceux connus jusqu'à présent.

L'objectif est d'étudier l'effet des modifications du four sur la distribution de température dans le four, la position et la forme de l'interface solide/liquide et de comparer les résultats numériques et expérimentaux. Pour quantifier ces changements, nous avons réalisé une simulation numérique globale du champ thermique en régime permanent lors de la solidification de GaInSb dans l'ancien et le nouveau four (avec et sans inducteur).

La modélisation est réalisée avec le code de calcul commercial FIDAP qui utilise la méthode des éléments finis. Les transferts de chaleur par conduction, convection et rayonnement sont pris en

compte. Un maillage du four avec 12000 éléments quadrilatéraux a été réalisé à l'aide du mailleur Gambit. La géométrie des pièces est simplifiée parfois pour faciliter le calcul. C'est en particulier le cas pour la pince en cuivre et pour le creuset. La densité des nœuds est plus grande dans l'échantillon pour améliorer la précision.

4.5.1. Equations et conditions aux limites

Le calcul de la distribution de température nécessite la résolution de l'équation de conservation de la chaleur qui s'écrit dans le cas simplifié où la conduction est isotrope :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad (4.1)$$

Dans cette équation, ρ est la densité, c_p la capacité calorifique, λ la conductivité thermique et T la température.

Pour résoudre cette équation les conditions aux limites sont :

- Sur les parois externes de l'enceinte on impose la température $T = T_a$. Le four étant refroidi à l'eau, $T_a = 13^\circ\text{C}$.
- Conservation du flux de la chaleur sur les frontières :

$$q = q_a + q_c + q_r \quad (4.2)$$

où :

$q_a = -(\lambda \nabla T)$ représente le transfert de chaleur par conduction.

$q_c = h(T - T_{ref})$ décrit le transfert thermique par convection entre une surface ayant la température T et le milieu de température T_{ref} . h est le coefficient de transfert thermique.

$q_r = \varepsilon \sigma (T^4 - T_{ref}^4)$ décrit les échanges thermiques radiatifs entre une surface de température T et le milieu de température T_{ref} . ε est l'émissivité et σ la constante de Stephan Boltzmann.

- sur l'axe de symétrie :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.3)$$

Pour simplifier le calcul, une conductivité thermique équivalente au rayonnement a été déterminée pour les espaces d'épaisseur x entre les cinq écrans en tantale et en inox (4.4). Elle est introduite dans FIDAP par un sous programme utilisateur :

$$\lambda_e = \frac{4\sigma T^3 x}{\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j} - 1} \quad (4.4)$$

Les sources de chaleur sont le résistor et la bobine. La géométrie particulière du résistor impose une variation de la puissance générée par unité de volume en fonction de sa hauteur définie par l'équation 4.5.

$$Q_r(z) = \frac{P(z)}{V(z)} = \frac{R(z)I^2}{S(z)\Delta z} = \frac{\rho I^2}{S^2(z)} \quad (4.5)$$

Dans cette expression, $R(z)$ est la résistance électrique entre les cotes z et $z+\Delta z$, I l'intensité électrique, ρ la résistivité électrique et $S(z)$ l'aire de section plane du cône à la cote z , qui est fonction de l'épaisseur du résistor à cet endroit.

La puissance produite par la bobine est calculée pour un courant de 6A.

L'évolution de la résistivité électrique du graphite en fonction de la température a été déterminée à partir des courbes expérimentales de R.E. Taylor [Taylor et Groot, 1980]. Elle varie selon l'équation 4.6 pour des températures jusqu'à 800 K et elle est considérée constante ($\rho = 0.009 \cdot 10^{-4} \Omega m$) pour des températures supérieures.

$$\rho(T) = 0.14 \cdot 10^{-4} - 8.33 \cdot 10^{-9} (T - T_0) \quad (4.6)$$

L'interface solide/liquide est modélisée par un changement brusque de la conductivité thermique entre le solide et le liquide à la température de fusion, imposé sur un intervalle $\delta T = 1K$.

Les valeurs élevées des températures enregistrées dans notre configuration exigent une adimensionalisation pour permettre la convergence du modèle. Nous avons utilisé la relation proposée par le manuel du code FIDAP pour la température adimensionnelle :

$$T^* = \frac{T - T_0}{\Delta T} \quad (4.7)$$

où T_0 est la plus basse température du système et ΔT est la différence de températures caractéristique du problème.

4.5.2. Ancienne configuration

Dans un premier temps, nous avons modélisé le champ thermique dans la géométrie initiale du four 2000. Les expériences de solidification déjà effectuées dans cette configuration de la machine Bridgman nous ont permis de valider le modèle et les résultats numériques et de les comparer ensuite avec les résultats obtenus pour la nouvelle géométrie.

La modélisation est réalisée pour un alliage *GaInSb 15% mol InSb* dont la température de fusion est de 963 K. Le champ thermique calculé dans le résistor et dans l'échantillon, la position et la forme de l'interface de solidification sont présentés dans la figure 4.16.

La flèche de l'interface obtenue suite au calcul est d'environ 1 mm ce qui est en accord avec la valeur théorique calculée dans le chapitre 2 (1 mm) et les valeurs expérimentales mesurées dans le cas des expériences effectuées par Barat (1.2 mm).

Expérimentalement, la position de l'interface germe/liquide est trouvée à 2.5 cm par rapport à la base de l'échantillon et la puissance injectée dans le modèle numérique est ajustée pour obtenir cette position.

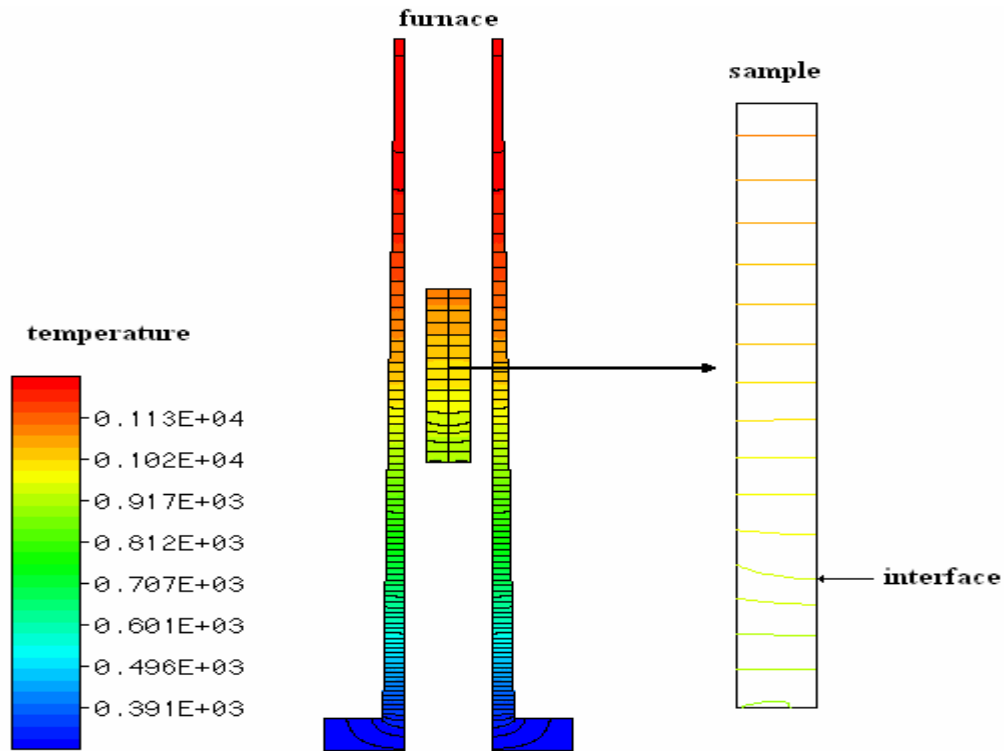


Figure 4.16 : Champ de température dans le résistor et l'échantillon pour la configuration initiale du Four 2000.

Les gradients thermiques mesurés expérimentalement à partir des températures données par les quatre thermocouples sont de $49\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ dans le solide et de $28\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ dans le liquide. Ces valeurs concordent avec les valeurs déterminées numériquement et présentées sur la figure 4.17 (a) ($47\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ dans le solide et $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ dans le liquide).

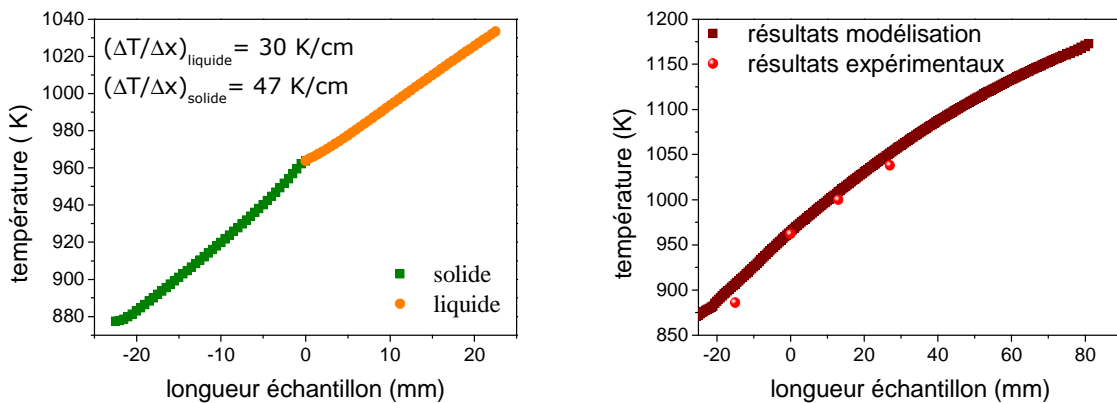


Figure 4.17 (a) Profil de température calculé sur l'axe de l'échantillon GaInSb 15% mol (b) Températures enregistrées expérimentalement et calculées sur les parois du creuset.

Dans la figure 4.17 (b) nous avons tracé les températures enregistrées numériquement et expérimentalement sur les parois du creuset et on observe que la différence entre les valeurs mesurées expérimentalement et celles déterminées numériquement est faible.

Ces résultats montrent que les gradients thermiques dans le four Bridgman sont déterminés correctement par notre modèle.

4.5.3. Nouvelle configuration

Le but de la modélisation du champ thermique dans la nouvelle configuration du Four 2000 est d'étudier d'un part l'influence de toutes les transformations réalisées dans le four sur les gradients thermiques et d'autre part d'étudier l'effet de la chaleur dissipée par la bobine au niveau de l'interface. Dans le chapitre 2, nous avons vu que la chaleur dégagée par le courant induit dans la charge est négligeable. Ce paramètre a donc été négligé lors de la modélisation numérique.

Les résultats obtenus pour la nouvelle géométrie montrent que l'élément chauffant et le support de la bobine ne modifient pas significativement le champ thermique dans l'échantillon. Les isothermes ne sont pas déformées et sont presque plates dans le liquide (Figure 4.19). Cependant, des différences sont observées en ce qui concerne les gradients thermiques axiaux dans le liquide ainsi que dans le solide. Ils sont plus élevés dans la nouvelle configuration : $45\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ dans le liquide et $64\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ dans le solide (Figure 4.18).

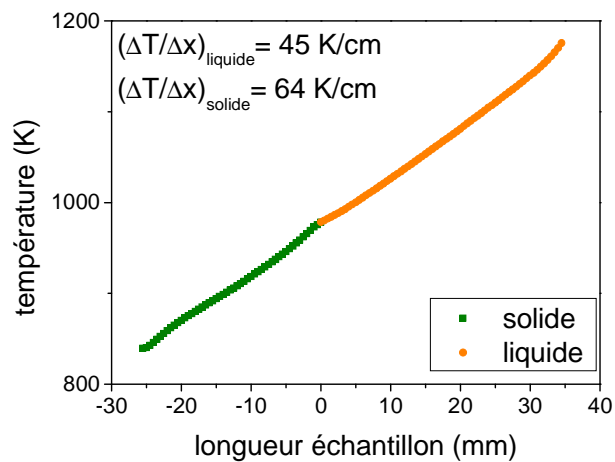


Figure 4.18 : Profil de températures calculées selon l'axe de l'échantillon ($Q=0$).

Expérimentalement, nous avons enregistré des changements similaires : dans le liquide, le gradient varie entre 45 et $48\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ et il est d'environ $60\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ dans le solide. Ces valeurs ont été mesurées pour une position du creuset plus basse (- 2 à 3 cm) par rapport à celle modélisée. La courbure de l'interface a la même valeur que celle mesurée pour l'ancienne configuration (1mm).

Pour observer les changements thermiques qui ont lieu suite à l'application d'un courant dans la bobine, nous avons modélisé deux situations : dans le premier cas, la puissance délivrée est nulle (Figure 4.19 (a)) et dans le deuxième cas, on prend en compte la chaleur dissipée par la bobine par effet Joule (Figure 4.19 (b)).

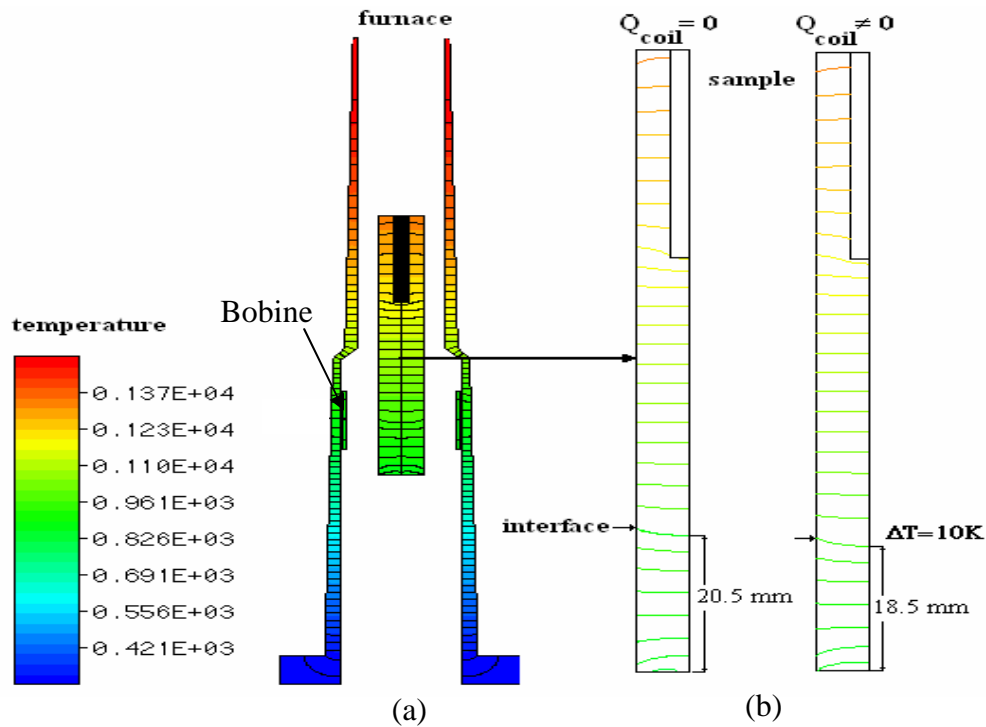


Figure 4.19 : (a) Champ de températures dans le résistor, la bobine et l'échantillon; (b) Distribution des isothermes et position de l'interface solide/liquide dans l'échantillon $Q=0$ et $Q \neq 0$.

Un échauffement local d'environ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ est observé suite au dégagement de chaleur par effet Joule dans la bobine. Cet accroissement de la température provoque une modification sensible de la position de l'interface solide/liquide qui descend de 2 mm par rapport à la position de référence.

Les mêmes essais ont été réalisés expérimentalement en utilisant au lieu de la charge GaInSb une pièce cylindrique en alumine dont la conductivité thermique est similaire à celle de notre matériau. La figure 4.20 présente les températures mesurées sur les parois du creuset dans les deux situations. En appliquant un courant de 6 A , une augmentation de la température d'environ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ est mesurée à l'endroit où se trouve la bobine. Cela nous permet de montrer une fois de plus le bon accord de notre modèle numérique avec l'expérience.

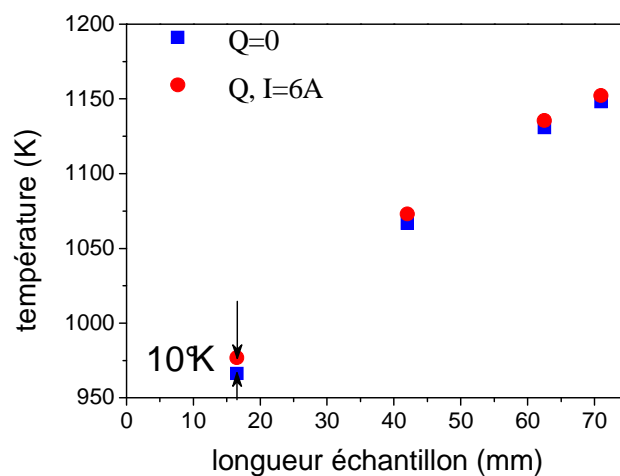


Figure 4.20 : Températures mesurées expérimentalement sur les parois du creuset en présence et en l'absence d'un courant dans la bobine.

La simulation du champ thermique dans l'ancienne configuration du Four 2000 a permis de vérifier qu'il y a une bonne concordance entre le modèle numérique développé et les résultats expérimentaux obtenus lors de la solidification d'un alliage GaInSb 15%mol. Une fois ce modèle validé, il a été utilisé pour calculer la distribution de température dans le four modifié et observer les changements dus à la nouvelle géométrie du résistor et à l'installation du support en céramique de la bobine. L'effet de la chaleur dissipée par la bobine a été aussi considéré. Le calcul indique que les modifications ne perturbent pas la forme des isothermes et que les températures dans l'échantillon ne changent pas significativement. Une augmentation du gradient thermique axial dans le liquide et le solide a été enregistrée ce qui a été confirmé ultérieurement par les expériences.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les parties constituantes de la machine de cristallogénèse Bridgman utilisée lors des expériences de croissance cristalline, ainsi que son principe de fonctionnement et les adaptations réalisées dans le but d'étudier l'effet d'un champ magnétique alternatif sur la ségrégation axiale.

Pendant les expériences de solidification, le brassage électromagnétique est généré par une bobine en cuivre placée entre le résistor et le creuset. Les mesures de champ indiquent que la valeur optimale de 3 mT suggéré par la modélisation numérique est atteinte pour un courant de 4.1 A. Pour identifier des paramètres comme la forme de l'interface et la vitesse de solidification, le four a été équipé aussi d'un dispositif de marquage Peltier qui permet la visualisation des interfaces solide/liquide post-expérience.

Les conséquences des modifications apportées au four sur le champ de température, la position des interfaces solide/liquide et la forme des isothermes ont été étudiées par simulation numérique avec le code de calcul FIDAP et validées par l'expérience. Notre étude montre que la nouvelle configuration n'introduit pas des modifications significatives du champ thermique dans l'échantillon. La courbure de l'interface reste la même dans les deux configurations. L'application d'un courant de 6 A dans la bobine a comme effets une augmentation locale de la température et un changement de la position du front de solidification. Le gradient thermique axial est aussi plus élevé dans la nouvelle géométrie que dans l'ancienne.

5. Expériences préliminaires

Dans le cadre du projet TPVCell, il nous fallait étudier l'effet d'un champ magnétique sur la croissance des alliages GaInSb de concentration 20% mol InSb. Au préalable, nous avons effectué un certain nombre d'expériences préliminaires destinées à tester l'appareillage, reproduire des résultats antérieurs et étudier l'effet du champ magnétique sur des alliages dilués ou de concentration moyenne.

5.1. Croissance cristalline des alliages concentrés à vitesses de tirage faibles

5.1.1. Cadre de l'étude

Nous avons vu dans l'introduction que lors de la solidification des alliages concentrés après un certain temps la convection naturelle est amortie par l'effet solutal [Duhanian et al., 2005], [Stelian et Duffar 2004]. Dans ces conditions, un régime purement diffusif est établi dans le liquide ce qui conduit à l'augmentation de la ségrégation axiale et radiale et de la courbure de l'interface. Un de facteurs qui peuvent être modifiés afin d'éviter l'amortissement solutal est la vitesse de solidification. En effet si la vitesse augmente, la couche de soluté diminue et elle est moins sensible à la convection thermique. Dans le cas contraire, pour une vitesse plus faible, la couche de soluté augmente et elle est affectée par la convection qui peut réussir à l'homogénéiser.

Une expression analytique de la vitesse critique à partir de laquelle l'amortissement solutal devient effectif et le régime de solidification diffusif a été déterminée analytiquement par Stelian [Stelian et Duffar, 2004] :

$$V^{cr} = \frac{\beta_T f G_L DK}{1.1 \beta_C (1-k) R Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} C_i} \quad (5.1)$$

où C_i est la concentration du liquide à l'interface dans le régime convectif.

La dépendance de la vitesse critique avec la concentration, pour un alliage GaInSb, est montrée sur la figure 5.1. Sur ce graphe, la concentration C_i est remplacée par C_0/k , valeur pour laquelle l'amortissement solutal dans le cas de $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$, devrait être évité sur 90% de la longueur de l'échantillon.

Pour prévenir l'amortissement solutal et la déstabilisation des cristaux lors du processus de croissance, la vitesse de solidification correspondante à une certaine concentration doit se situer au dessous de la courbe, dans la zone bleu. Par exemple pour une concentration de 5% mol InSb la vitesse doit être inférieure à 0.7 $\mu m/s$ et pour 20% inférieure à 0.1 $\mu m/s$.

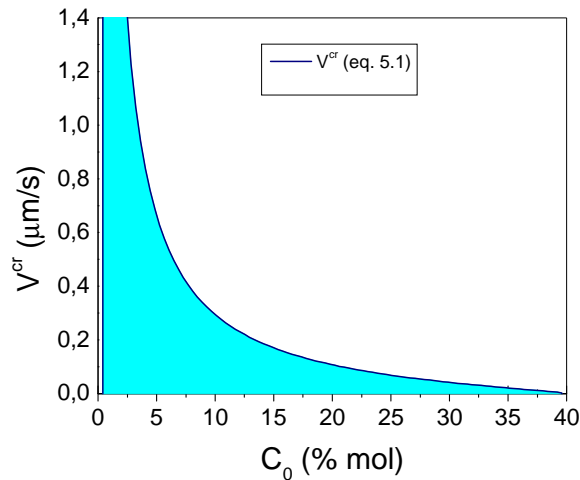


Figure 5.1 : Vitesse critique en fonction de la concentration initiale, $C_i=C_0/k$, pour dans le cas de l'alliage GaInSb.

L'influence de la vitesse de tirage sur la qualité des cristaux en fonction de la concentration a été aussi étudiée par P.S. Dutta [Dutta, 2005]. Il a réalisé plusieurs expériences sous gradient thermique faible (10 K/cm), afin de trouver les conditions optimales pour la croissance des alliages ternaires homogènes (monocristallins). Des courbes expérimentales de la vitesse critique de solidification en fonction de la concentration ont été tracées pour plusieurs alliages : GaInSb, GaInAs, AlInSb, InAsSb. Dans le cas de GaInSb, il a été trouvé que la vitesse ne doit pas dépasser 0.5 mm/h ($0.14\text{ }\mu\text{m/s}$) pour une teneur de $10\text{ }\% \text{ mol InSb}$ et 0.025 mm/h ($0.007\text{ }\mu\text{m/s}$) pour des concentrations supérieures à $40\text{ }\% \text{ mol InSb}$ (Figure 5.2).

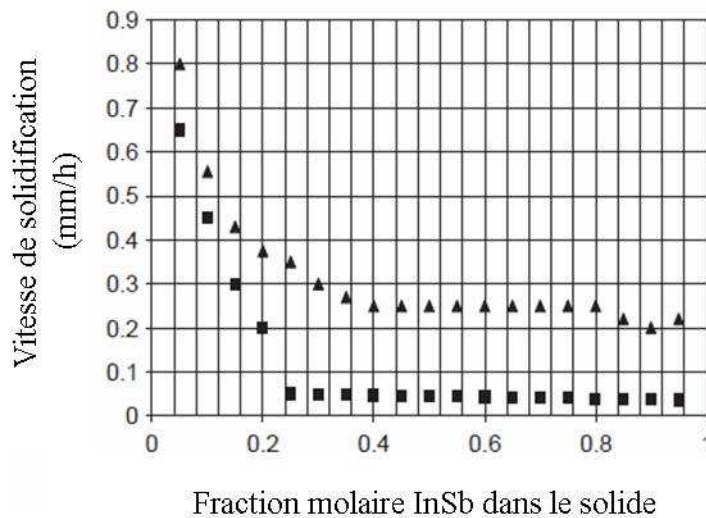


Figure 5.2 : Vitesse critique de solidification en fonction de la fraction molaire en InSb pour : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (triangle) et $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ (carré) (d'après [Dutta, 2005]).

Une modélisation numérique des expériences de solidification à vitesse faible de tirage, basée sur le calcul analytique, a été réalisée par C. Stelian [Stelian et al., 2005]^a. Pour un alliage $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Sb}$ et une vitesse de $0.4\text{ }\mu\text{m/s}$, les calculs révèlent qu'un régime convectif de transport est maintenu dans le liquide et que l'amortissement solutal et la courbure de l'interface

sont réduits par rapport aux résultats expérimentaux obtenus pour un alliage $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ et une vitesse de $1.1 \mu m/s$.

Par la suite, nous allons décrire une expérience destinée à vérifier la validité de l'expression analytique pour un échantillon avec une concentration nominale de $15 \% mol InSb$. Pour cette valeur, la vitesse de solidification nécessaire pour éviter l'amortissement solutal sur une longueur de 70% de l'échantillon solidifié, calculée avec l'équation (5.1), est de $0.4 \mu m/s$.

5.1.2. Expériences de solidification à vitesse de tirage faible

Paramètres expérimentaux

L'étude expérimentale a été réalisée pour un alliage GaInSb, dont la concentration nominale est de $15 \% mol InSb$ et la vitesse de tirage de $0.4 \mu m/s$. La concentration a été estimée à partir de l'analyse chimique des extrémités de la charge par absorption atomique; à cause des hétérogénéités liées à la synthèse, présentées dans le chapitre 3, des différences peuvent apparaître entre cette valeur et la vraie composition de la charge. Une valeur précise de la composition initiale n'a pas non plus pu être obtenue après les analyses compositionnelles du lingot réalisées après la solidification. Dans le tableau 5.1, on remarque des différences entre les concentrations mesurées, par les diverses techniques, dans la première couche solidifiée. Si on prend en compte les analyses ICP et PIXE, la composition initiale du liquide et d'environ $20 \% mol InSb$ et pour WDX, elle est de $15 \% mol InSb$.

| Echantillon Méthode analyse | Absorption atomique (%mol InSb) | ICP (à $\approx 5mm$ de l'interface) (%mol InSb) | | PIXE (%mol InSb) | | WDX (%mol InSb) | |
|--------------------------------|------------------------------------|--|------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| | C_i | C_i^S | C_i^L ($k=0.2$) | C_i^S | C_i^L ($k=0.2$) | C_i^S | C_i^L ($k=0.2$) |
| $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ | 15 | 4.3 | 21.5 | 4.6 | 23 | 3 | 15 |

Tableau 5.1 Compositions chimiques mesurées dans la charge et dans la première couche solidifiée par diverses techniques et valeurs calculées dans le liquide pour $k=0.2$.

Le gradient thermique enregistré dans le liquide est de $30 \text{ }^\circ C/cm$. Après analyse métallographique l'interface germe/cristal a été trouvée à 2.5 cm par rapport au bas du lingot.

Analyses compositionnelles

L'échantillon solidifié a été analysé axialement et radialement par deux techniques, PIXE et WDX. Les lingots sont polycristallins et présentent une teneur en Sb légèrement supérieure à la stœchiométrie ($51-52 \%$). Cependant ce résultat est classique dans les analyses des antimoniures, pour tous les types d'échantillons analysés au sein de TPVCell (y compris les industriels) et dans la suite, nous considérerons le mélange de GaSb et InSb stœchiométrique.

Les profils de la ségrégation axiale, PIXE et WDX, sont présentés dans la figure 5.3 :

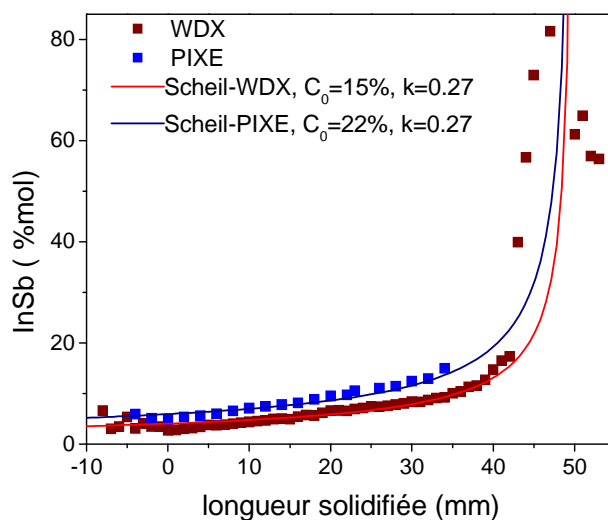


Figure 5.3 : Profil de la ségrégation axiale mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ par le technique PIXE et WDX et les lois de Scheil correspondantes à chaque concentration pour $k_{eff} = 0.27$.

Même si une différence des compositions est observée entre les deux mesures, l'allure des deux courbes est similaire.

La première partie des courbes (expérimentales) décrit la variation de la concentration dans le germe. Après une valeur minimale du contenu en InSb, atteinte à l'interface germe/cristal, la concentration croît graduellement. L'allure des deux courbes indique la présence d'un régime convectif dans le liquide. En effet, l'évolution de la concentration peut être corrélée à celle prévue par l'équation de Scheil modifiée, des courbes théoriques étant superposées aux points expérimentaux pour un coefficient de partage, k_{eff} , de 0.27, compte tenu de la composition initiale mesurée dans chaque échantillon. Le paramètre convecto-diffusif est dans ce cas de 0.3 confirmant la présence d'un régime plutôt convectif dans le liquide.

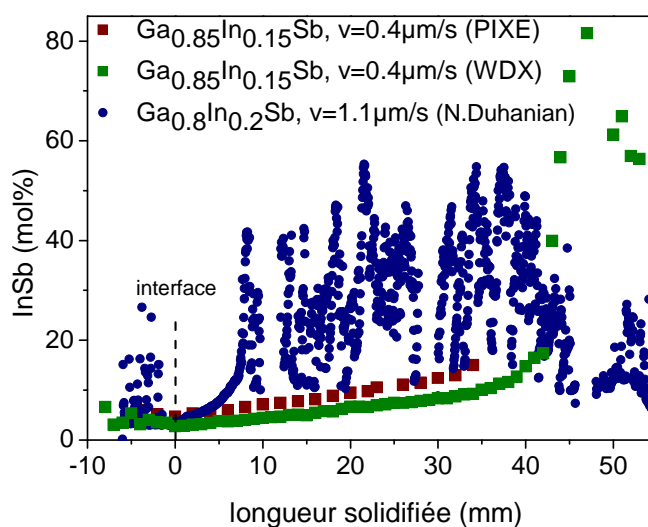


Figure 5.4 : Profil de la ségrégation axiale mesuré sur l'axe de symétrie des échantillons : $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (PIXE et WDX, $v=0.4 \mu m/s$) et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ ($v=1.1 \mu m/s$).

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus pour un échantillon de concentration nominale 20 %mol *InSb* solidifié à une vitesse de tirage de 1.1 $\mu\text{m/s}$ par la technique Bridgman vertical (Figure 5.4) [Duhanian et al., 2005]. A cette vitesse, la concentration croît beaucoup plus vite et elle atteint 15% après environ 8 mm solidifié. C'est aussi le moment où la déstabilisation intervient.

L'analyse métallographique de notre échantillon indique une déstabilisation après 4 cm solidifiés ce qui est en bonne concordance avec la longueur prévue de 70 % des 6 cm totaux.

Les profils radiaux de concentration sont présentés dans la figure 5.5. La première mesure PIXE est réalisée au niveau de l'interface germe/solide (0 mm) et la variation en *InSb* entre les bords et le milieu de l'échantillon n'est pas significative. Les autres mesures (WDX et PIXE) présentent des profils symétriques, la concentration étant maximale au centre de l'échantillon et minimale aux bords.

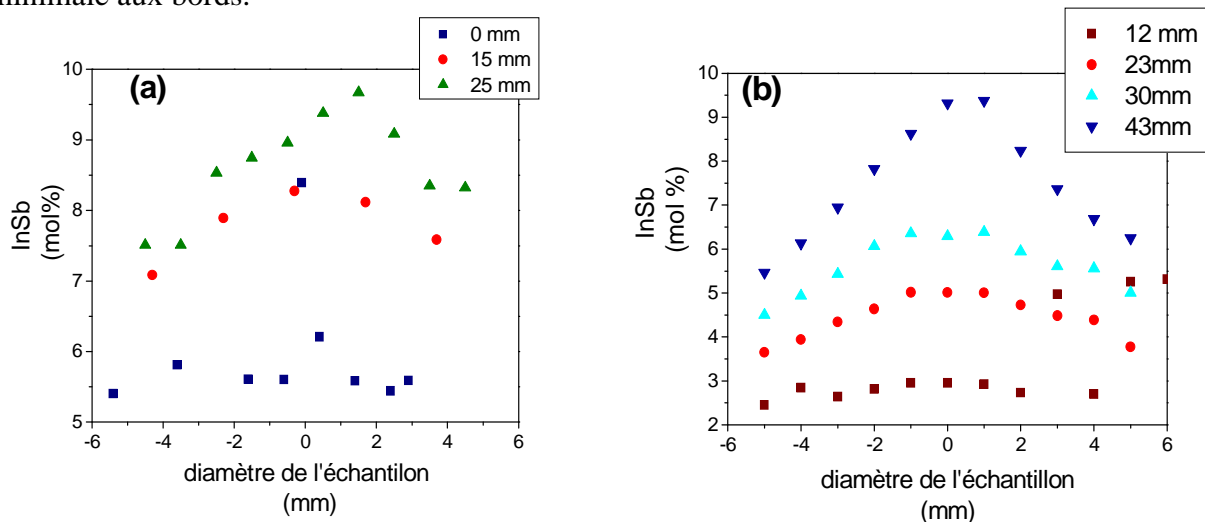


Figure 5.5 : Profils radiaux de teneur en *InSb* mesurés par : (a) PIXE ; (b) WDX.

Sur la figure 5.6 on peut observer que la ségrégation radiale, $\Delta C/C_{moy}$, augmente pendant la solidification. Pourtant les valeurs enregistrées pour une vitesse de tirage de 0.4 $\mu\text{m/s}$, restent faibles par rapport à la ségrégation radiale mesurée dans l'échantillon solidifié à une vitesse de 1.1 $\mu\text{m/s}$ ($\delta c_{max}=1$).

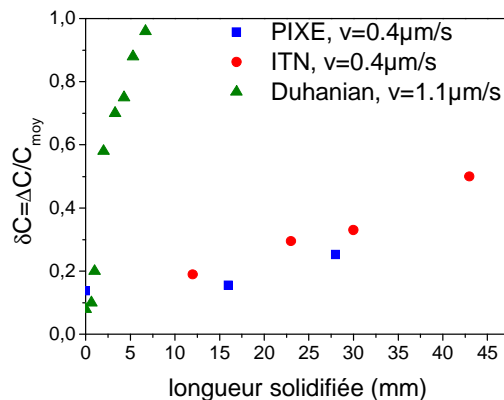


Figure 5.6 : Ségrégations radiales ($\delta C = \Delta C / C_{moy}$) mesurée dans les échantillons : $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Sb}$, $V = 0.4 \mu\text{m/s}$ et $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$, $V = 1.1 \mu\text{m/s}$.

Une vitesse de tirage faible permet d'améliorer la qualité des alliages concentrés. Un régime convectif est imposé dans le liquide et les ségrégations axiale et radiale sont diminuées par rapport aux valeurs mesurées dans le cas d'une vitesse de tirage de $1.1 \mu\text{m/s}$. La déstabilisation de l'échantillon intervient, comme prévu par l'équation analytique 5.1, après environ 40 mm solidifiés. Ces résultats sont en accord avec les calculs numériques réalisés par C. Stelian qui montrent les mêmes effets pour une vitesse de tirage faible : meilleure homogénéité axiale et réduction de la ségrégation radiale. Cette expérience confirme aussi l'existence d'une corrélation entre la concentration initiale d'un échantillon et la vitesse de solidification nécessaire pour éviter la déstabilisation montrée expérimentalement par P.S. Dutta.

5.2. Alliages dilués

5.2.1. Paramètres expérimentaux

Deux expériences concernant les alliages dilués (concentration d'environ $1\% \text{ mol InSb}$), ont été effectuées dans la nouvelle configuration du Four 2000 : une, sans appliquer de courant électrique dans la bobine ($B = 0 \text{ mT}$) et l'autre sous un champ électromagnétique alternatif dont l'intensité a été variée, pendant le tirage, de 0 à 3.5 mT .

Pour l'expérience sans champ magnétique, nous avons utilisé une charge GaInSb préparée par P.S. Dutta à Madrid, dont seulement une partie a été fondu ($\approx 56 \text{ mm}$), la partie gardée solide représentant le germe ($\approx 28 \text{ mm}$). Les compositions mesurées aux extrémités de la charge et dans le germe sont indiquées dans le Tableau 5.2.

| Echantillon Méthode analyse | Absorption atomique (% mol InSb) | ICP (% mol InSb) | | |
|-----------------------------------|--|---------------------|-------|---------------|
| | | Début charge | Germe | Fin charge |
| 0mT | 1.72/2 | 1.82 | 0.7 | 0.32 |

Tableau 5.2 Composition chimique mesurée dans la charge utilisée lors de la solidification de l'alliage dilué sans champ magnétique

Pour la solidification sous champ électromagnétique, la charge était constituée d'un germe GaInSb ($\approx 1\% \text{ mol InSb}$) et des morceaux de lingots GaSb et InSb dopés avec du Te ($\approx 10^{19} \text{ atm/cm}^3$), proportionnés de manière à obtenir un mélange liquide de concentration initiale $1\% \text{ mol InSb}$. La charge est fondue (dont environ 3 mm du germe) et homogénéisée pendant une heure par brassage électromagnétique ($B \approx 4 \text{ mT}$). Ensuite le courant électrique dans la bobine est coupé et le tirage a débuté après 30 min , temps nécessaire pour la stabilisation de la température. L'intensité du champ magnétique, égale à 0 initialement, a été augmentée de 1 mT après chaque centimètre tiré et de 0.5 mT après le $4^{\text{ème}}$ centimètre pour arriver à 3.5 mT .

Sachant que, dans notre dispositif expérimental, les alliages dilués ont une vitesse de solidification supérieure à celle de tirage (chapitre 4), la température de régulation dans le four a été augmentée, pour cette expérience, de $1.5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ dans le but de maintenir l'interface dans la même position par rapport à la bobine.

La concentration nominale de l'échantillon a été déduite en fonction de la composition mesurée à l'interface germe/solide après la solidification (Tableau 5.3).

| Echantillon Méthode analyse | SIMS (% mol InSb) | | ICP (à ≈ 5 mm de l'interface) (% mol InSb) | |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|
| | C_i^S | C_i^L ($k=0.2$) | C_i^S | C_i^L ($k=0.2$) |
| | 1% (GaSb+InSb) Bvar | 0.2 | 0.6 | 0.19 |

Tableau 5.3 Composition chimique mesurée à l'interface germe/cristal de l'échantillon dilué élaboré sous champ électromagnétique alternatif variable

La vitesse de tirage imposée pour les deux expériences est de $1 \mu\text{m/s}$ et le gradient thermique dans le liquide est de 50 K/cm . Des "marquages Peltier" des interfaces de solidification ont été effectués afin de pouvoir calculer les flèches et les vitesses de solidification.

5.2.2. Résultats expérimentaux

Les échantillons obtenus après la solidification ont été préparés conformément à la procédure décrite dans le paragraphe 3.2.1 et ensuite analysés métallographiquement et chimiquement.

Observations métallographiques

L'évolution de la forme et de la position des interfaces dans l'échantillon élaboré sous champ électromagnétique est montrée dans la figure 5.7.

Les flèches des interfaces ont été déterminées comme la différence entre les coordonnées des marquages mesurées au bord et au centre de l'échantillon. La figure 5.8 (a), qui présente l'évolution de la flèche le long du barreau élaboré sans champ électromagnétique, montre que après une phase transitoire, la courbure de l'interface est quasiment constante jusqu'à la moitié du lingot.

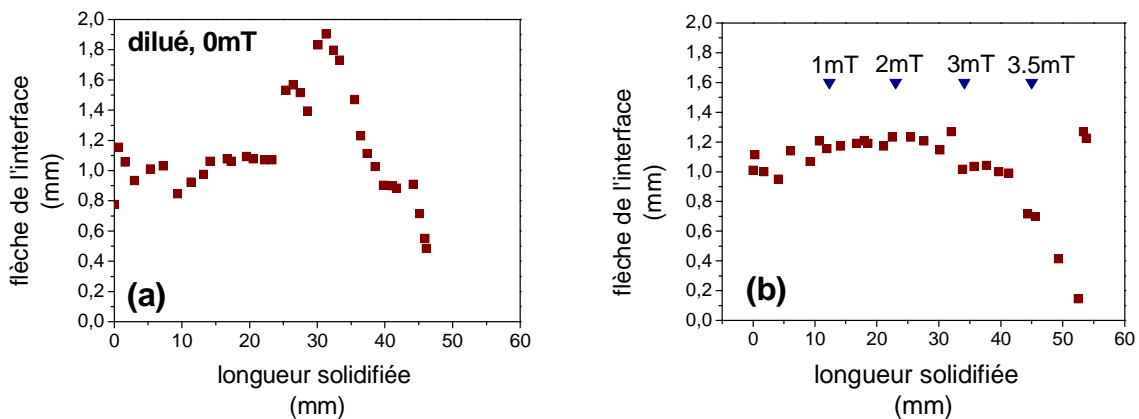


Figure 5.7 : Evolution de la courbure de l'interface dans l'échantillon élaboré : (a) sans champ électromagnétique ; (b) sous champ magnétique alternatif variable.

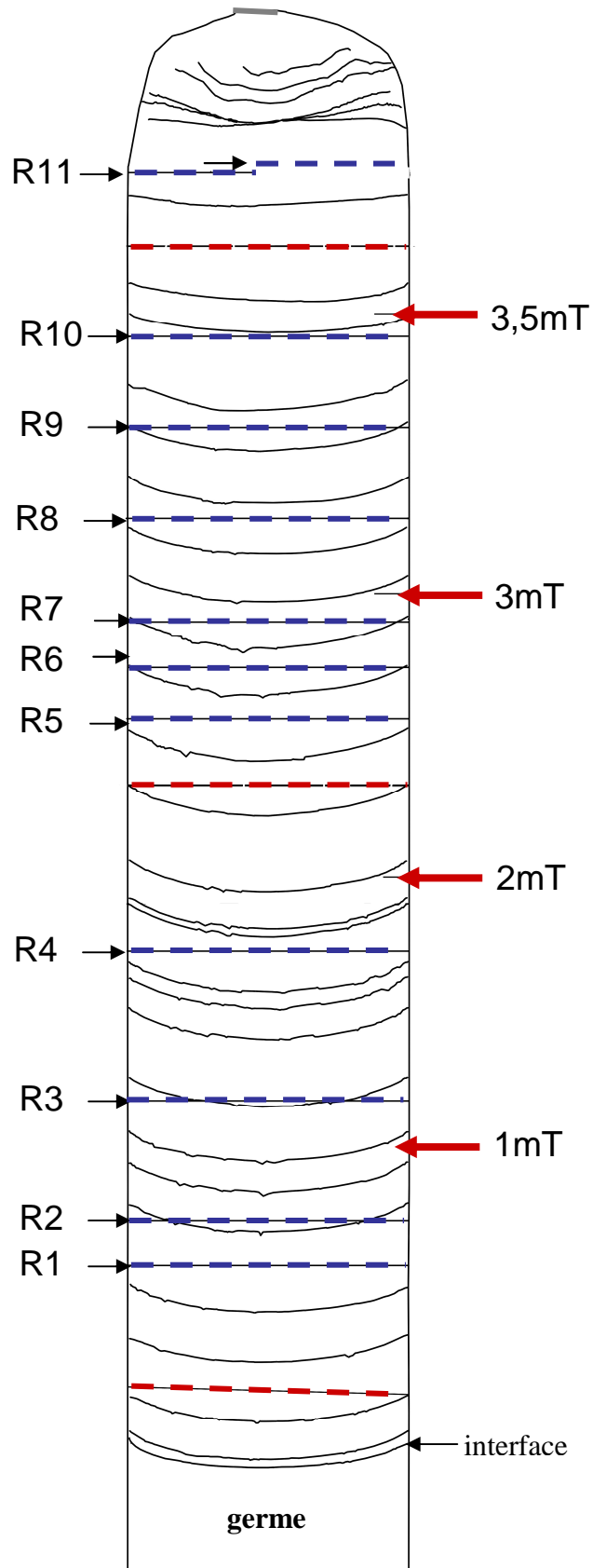


Figure 5.8 : Schéma de l'échantillon indiquant la forme et les positions des marquages Peltier, les endroits où l'intensité du champ magnétique a été modifiée et les positions (R1 à R11) où les profils chimiques ont été mesurés.

Ensuite elle augmente brusquement, pour diminuer vers la fin du lingot. Si le profil obtenu pour un brassage électromagnétique dans le liquide est comparé à celui-ci, on observe une évolution similaire de la flèche, dans la première moitié et à la fin du lingot, mais, dans ce cas, le pic enregistré après le milieu de l'échantillon est absent. Une explication pour ce comportement serait que, lors de l'augmentation de l'intensité du champ électromagnétique, la quantité de chaleur dégagée par effet Joule dans la bobine devient plus importante ce qui détermine une augmentation de la température de l'échantillon près du bord (+10 °C pour 3 mT) et en conséquence une diminution de la flèche (cf. § 4).

La vitesse de solidification a été également déterminée en connaissant les positions des interfaces et les moments où les impulsions électriques ont été envoyées. Elle a à peu près la même valeur sur l'axe et au bord des échantillons et après un transitoire, au début de la solidification, elle ne varie plus significativement.

Les vitesses calculées et représentées sur la figure 5.9, indiquent que la vitesse de solidification est supérieure à la vitesse de tirage ($1.1 \mu\text{m/s}$ pour B_{var} et $1.14 \mu\text{m/s}$ pour $B = 0$). La conséquence est un déplacement de l'interface par rapport à la bobine.

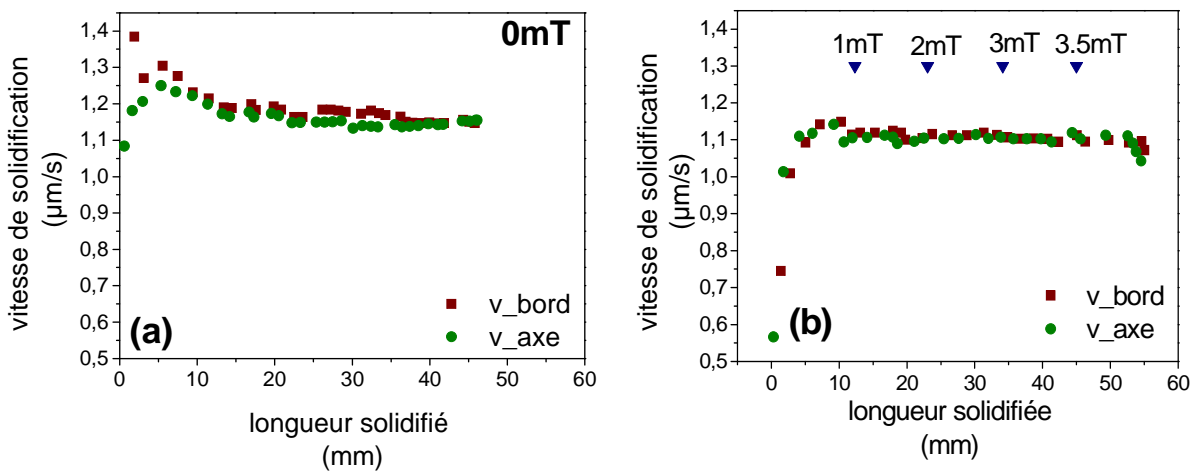


Figure 5.9. Vitesse de solidification le long de l'axe de symétrie et à 1 mm du bord de l'échantillon : (a) sans champ électromagnétique ; (b) sous champ magnétique alternatif variable.

Les déplacements enregistrés dans nos cas sont montrés dans la figure 5.10.

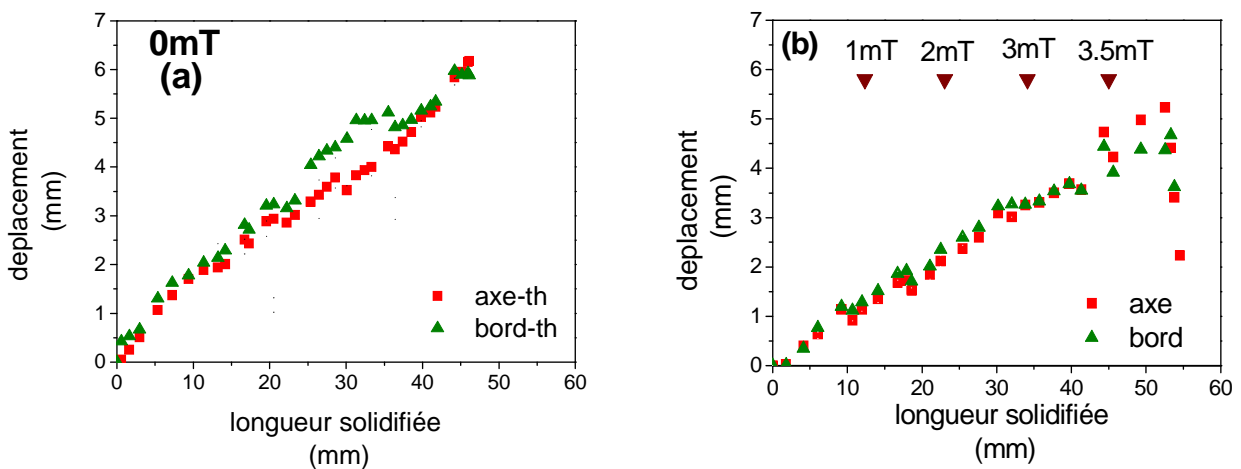


Figure 5.10 : Déplacement de l'interface de solidification par rapport à la position initiale dans la bobine : (a) sans champ électromagnétique ; (b) sous champ magnétique alternatif variable.

Même si pour l'expérience sous champ magnétique la température a été augmentée graduellement pendant l'expérience, le front de solidification n'a pas pu être gardé dans la même position par rapport à la bobine et a avancé de 5 mm après 50 mm tirés. L'augmentation de la température a permis quand même de limiter la dérive de la position de l'interface, sans toutefois l'annuler.

Analyses compositionnelles

Les analyses chimiques ont été réalisées par SIMS, seulement pour l'échantillon élaboré sous champ électromagnétique. Afin d'obtenir des informations quantitatives concernant la concentration, les mesures effectuées ont été étalonnées en fonction de résultats obtenus lors de la caractérisation d'un échantillon GaInSb (3%, 3 mT, voir le paragraphe 5.3) par la technique WDX.

Le but de ces analyses a été de déterminer si l'application d'un champ magnétique de plus en plus intense a des répercussions sur la distribution du soluté, en particulier radialement. Au début de l'expérience, le champ électromagnétique est nul et le profil de la ségrégation radiale attendu est celui, classique, présentant une teneur en InSb plus important au centre du lingot et qui diminue vers les bords à cause de la convection thermique liée à la flèche de l'interface. Suite à l'application d'un courant électrique alternatif dans la bobine, une convection de nature électromagnétique est générée, qui transporte le soluté du centre vers les parois, c'est à dire à l'inverse de la convection thermique. En conséquence, une diminution progressive de la ségrégation radiale est espérée au fur et à mesure que l'intensité du champ augmente, pour être complètement annulée à un certain moment. Une amplification ultérieure de l'induction électromagnétique devrait « inverser » la distribution radiale du soluté : maximum aux bords et minimum au centre et donner une ségrégation radiale négative.

Les endroits où l'intensité du champ électromagnétique a été augmentée et les positions des mesures radiales réalisées sont indiqués sur la figure 5.7.

Ségrégation axiale

L'évolution de la ségrégation axiale le long de l'échantillon est présentée dans la figure 5.11.

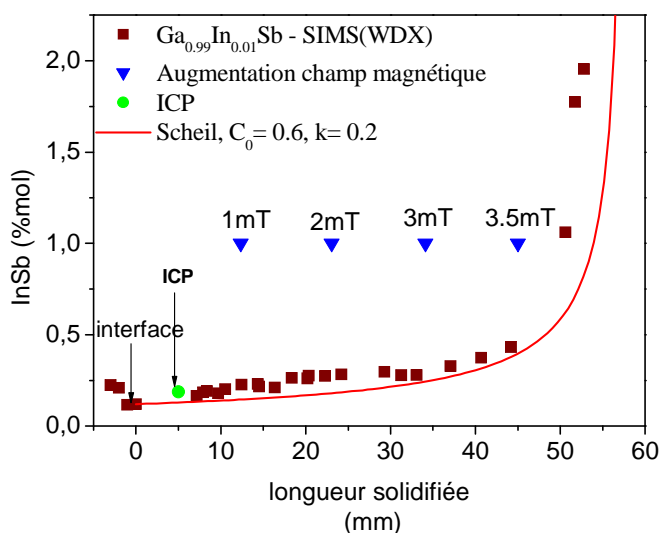


Figure 5.11 : Profil axial de la ségrégation chimique déterminé par SIMS le long de l'axe de symétrie et profil théorique de Scheil, pour l'échantillon dilué élaboré sous champ magnétique alternatif variable.

L'allure de la courbe indique la présence d'un régime convectif pendant la solidification, une courbe théorique de Scheil, calculée pour une concentration initiale de 0.9 %mol InSb et un coefficient de partage $k = 0.2$, étant superposée aux points expérimentaux. Des petites fluctuations sont visibles sur le profil expérimental, mais on ne peut pas faire une corrélation directe avec l'intensification du brassage électromagnétique.

Ségrégation radiale

La distribution radiale de l'InSb a été mesurée avant et après chaque modification de l'intensité du champ électromagnétique. Les profils obtenus, présentés sur la figure 5.12, indiquent que la concentration en InSb est toujours plus importante au centre de l'échantillon que sur les bords et en conséquence ΔC est positive.

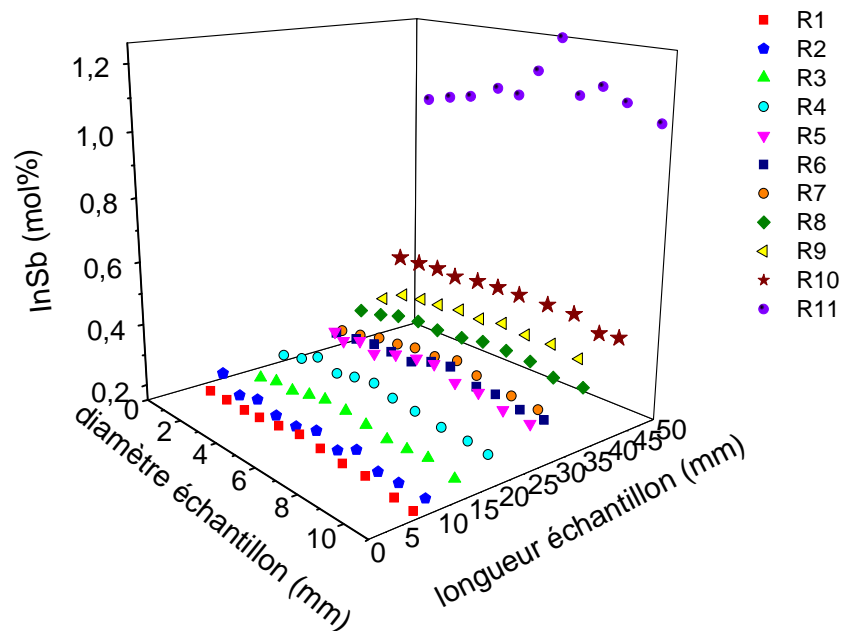


Figure 5.12 : Profils radiaux de la concentration réalisés par analyses SIMS.

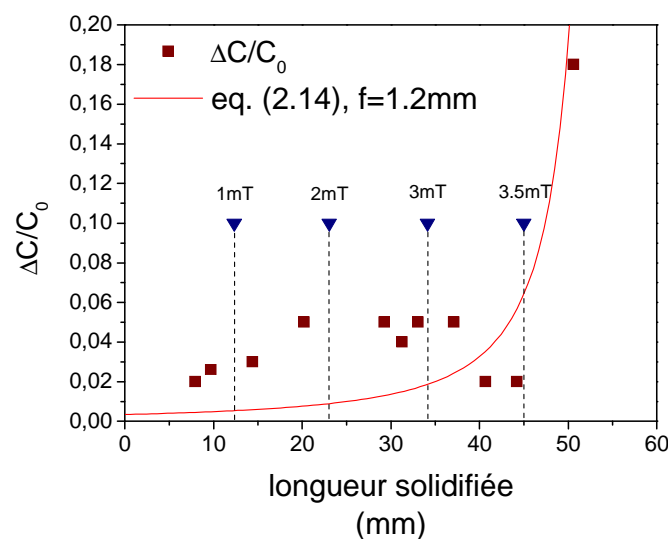


Figure 5.13 : Evolution de la ségrégation radiale le long de l'échantillon solidifié sous champ magnétique alternatif (expérience et équation 2.14).

La figure 5.13, qui représente l'évolution de la ségrégation radiale ($\Delta C/C_0$) le long de l'échantillon, montre qu'après une augmentation au début de la solidification, $\Delta C/C_0$ est presque constante entre 20 et 35 mm et diminue dans la deuxième moitié du lingot. Le profil expérimental est très différent de celui donné par l'équation 2.14, pour une flèche de l'interface de 1.2 mm, qui prévoit une croissance progressive de la ségrégation radiale. Les résultats expérimentaux peuvent être expliqués par la présence d'un brassage électromagnétique suffisamment intense pour maintenir la ségrégation radiale constante, mais pas pour l'inverser. Dans ce contexte, l'affaiblissement de la ségrégation radiale vers la fin du lingot peut être corrélé avec celui de la flèche de l'interface (Figure 5.8).

Ces résultats ne confirment pas nos hypothèses de départ : l'amplification du brassage électromagnétique dans le liquide n'a pas permis d'arriver à une distribution radiale de l'InSb constante ni à son inversion. Cela signifie que d'une part le brassage électromagnétique ne s'oppose pas exactement à $\beta g \Delta T$ et d'autre part la convection thermique est aussi efficace que le champ magnétique pour homogénéiser le liquide (sans effet solutal).

Néanmoins le brassage électromagnétique permet de maintenir la ségrégation radiale à des valeurs faibles. La corrélation de la ségrégation radiale avec la flèche de l'interface montre clairement que ce paramètre a un effet dominant et finalement l'augmentation du courant électrique a surtout un effet sur la ségrégation radiale par l'intermédiaire de la chaleur dégagée par effet Joule, qui modifie la courbure de l'interface.

5.3. Alliages GaInSb de concentration moyenne

5.3.1. Paramètres expérimentaux

Des échantillons avec une concentration nominale supposée moyenne (3 et 8%) ont été solidifiés sous un champ électromagnétique alternatif de 3 mT et, respectivement, 2 mT. Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le tableau 5.4.

| Nom éch. | V ($\mu\text{m/s}$) | B (mT) | Position dans la spire (mm) | dT/dx ($^{\circ}\text{C/cm}$) |
|----------|-----------------------|--------|-----------------------------|---------------------------------|
| 3% | 1 | 3 | -5 | 45 |
| 8% | | 2 | -5 | 45 |

Tableau 5.4 Conditions expérimentales pour deux échantillons moyennement concentrés élaborés sous champ magnétique alternatif

Les charges utilisées ont été élaborées à Madrid et leurs compositions nominales ont été déterminées à partir des résultats obtenus par analyse d'absorption atomique effectuée sur des tranches coupées aux extrémités du lingot. Dans le tableau 5.5 on observe qu'il y a des discordances entre ces mesures et celles obtenues après tirage, par les techniques mises à notre disposition. Ces erreurs peuvent être liées à la position où la mesure est effectuée, à la quantité de matériau utilisée pour l'analyse ou aux problèmes d'élaboration présentés dans le chapitre 3 ou même à la technique de mesure.

| Concentration nominale (% mol InSb) | Absorption atomique (% mol InSb charge) | | PIXE/WDX (% mol) | | | ICP (% mol) | |
|-------------------------------------|---|--------|------------------|---------|-----------------|-------------|-----------------|
| | Grenoble | Madrid | | C_0^S | C_0^L (k=0.2) | C_0^S | C_0^L (k=0.2) |
| 8 | 10.3/20.2 | | PIXE | 1.6 | 8 | 1.6 | 8.1 |
| 3 | 5.1/7 | 12.9 | WDX | 0.17 | 0.85 | 0.6 | 3.2 |

Tableau 5.5 Concentrations en InSb mesurées : dans la charge avant la solidification par absorption atomique, dans la première couche solidifiée par PIXE et WDX et les concentrations du liquide correspondantes ($k= 0.2$)

Les lingots utilisés ont des longueurs de 9 cm, dont environ 6 cm seront fondus. La partie non fondue est utilisée comme germe pour éviter la surfusion initiale. Pour les expériences réalisées sous champ électromagnétique, l'interface a été positionnée 5 mm plus bas que la bobine, position où le brassage est significatif cf. chapitre 2.

5.3.2. Résultats expérimentaux

Après la solidification, les échantillons sont coupés axialement en deux et préparés selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.2.1 afin de réaliser des analyses métallographiques et compositionnelles.

Observations métallographiques

L'attaque chimique effectuée sur les demi-barreaux (§ 4.3.3) a permis de révéler les interfaces marquées à différents moments de la solidification et d'observer leur forme et de mesurer les flèches et la vitesse de solidification. Les sections longitudinales des deux lingots sur lesquelles apparaissent les interfaces de solidification, redessinées sur des photographies prises sur les surfaces, sont présentées dans la figure 5.14. Les échantillons présentent des marquages Peltier visibles sur toute leur longueur et la déstabilisation est observée seulement à la fin des lingots. La forme des interfaces change pendant la solidification et elle devient de plus en plus courbée sans atteindre un état d'équilibre.

Flèche de l'interface

La flèche a été mesurée comme la différence entre la position du marquage au bord et sur l'axe de l'échantillon et son évolution au cours de la solidification des deux échantillons est représentée dans la figure 5.15.

Dans le cas de l'échantillon 3%, la courbure de l'interface est faible et son profil au long du lingot présente des fluctuations : deux maximums (à 25 mm et à 40 mm de l'interface germe/cristal) suivis d'une décroissance de la courbure sont observés. La valeur de départ de la flèche est de 1.5 mm et elle atteint un maximum de 3 mm après 34 mm solidifiés.

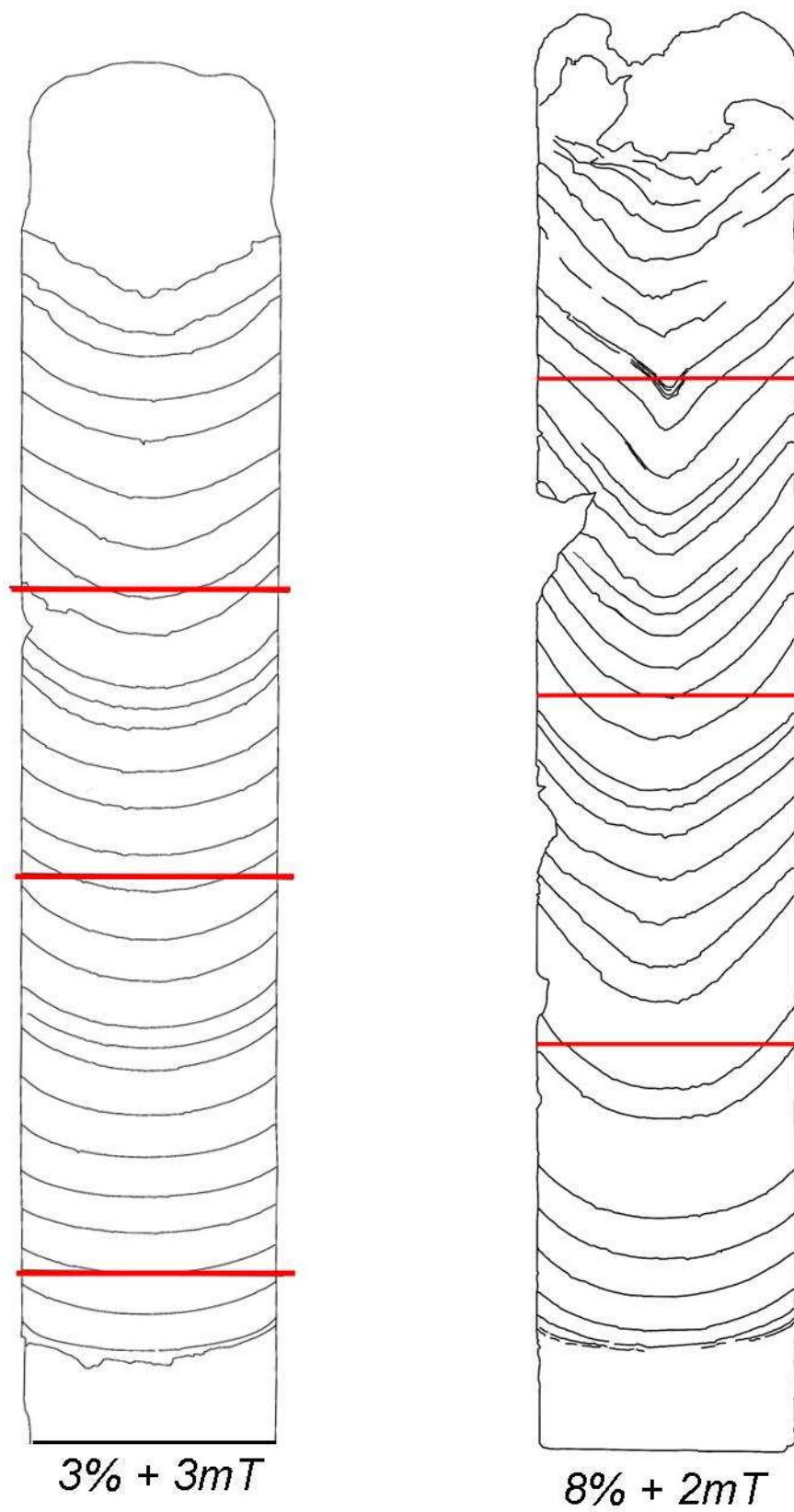


Figure 5.14 : Marquages des interfaces enregistrées pour les échantillons : (a) $3\% + 3mT$; (b) $8\% + 2mT$. Les traits correspondent aux positions des mesures radiales.

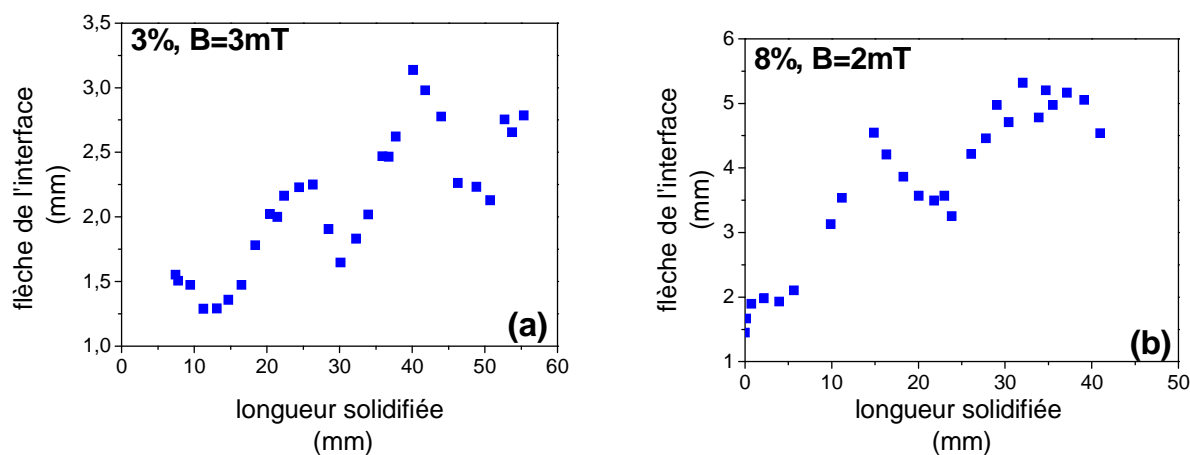


Figure 5.15 : Courbure de l'interface : (a) 3% et 3mT ; (b) 8% et 2mT.

L'évolution de la flèche dans l'échantillon 8 %, suit une allure similaire, avec des maximums à 15 et respectivement 32 mm de l'interface germe/cristal. La courbure de l'interface est plus prononcée dans ce cas et elle atteint une valeur d'environ 5.5 mm vers la fin du lingot.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par N. Duhanian pour des échantillons avec des compositions initiale de 3 % (GM2) et 6 % (GM1) mol InSb (composition déterminée dans la première couche solidifiée), élaborés dans un four Bridgman vertical, montrent que les allures des courbes de la flèche sont très différentes.

Pour les expériences effectuées sans brassage, les fluctuations n'ont pas été observées. Les échantillons à 3 % mol InSb, présentent des valeurs similaires pour la flèche de l'interface.

Des différences plus importantes sont remarquées pour les lingots plus concentrés. Dans le cas de l'échantillon GM1, la flèche augmente plus vite et elle atteint 7 mm après 40 mm solidifié, par rapport à 5,5 mm pour 8%+ 2mT, et l'interface finit par se déstabiliser.

En conséquence, l'application d'un champ magnétique a bien des effets positifs sur la croissance de GaInSb.

Vitesse de solidification

La vitesse de solidification a été également déterminée en connaissant les positions des interfaces et le moment où les impulsions électriques ont été envoyées. Nous avons calculé les vitesses le long de l'axe de symétrie et à 1 mm du bord de l'échantillon (Figure 5.16).

L'échantillon 3%, solidifié sous un champ électromagnétique de 3 mT, présente des profils de vitesse de solidification dont les valeurs sur l'axe et au bord sont identiques. Les vitesses de solidification augmentent graduellement et après un transitoire de 10 mm, elles deviennent supérieures à la vitesse de tirage. En conséquence, un déplacement du front de solidification par rapport à la bobine survient ce qui peut déterminer un brassage différent du liquide.

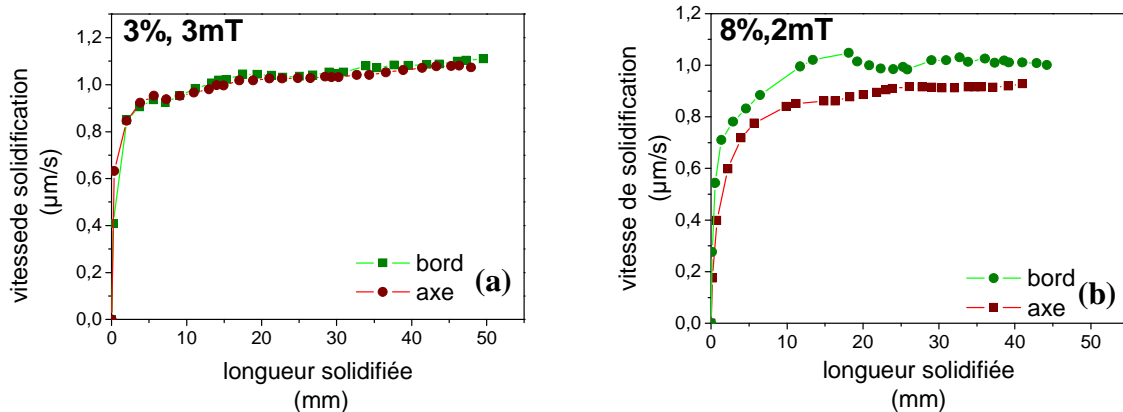


Figure 5.16 : Vitesse de solidification mesurée au long de l'axe de symétrie et à 1mm du bord (a) 3% et 3mT ; (b) 8% et 2mT.

Pour maintenir l'interface à la même position dans la bobine, pendant la solidification de l'échantillon 8%, la température de régulation dans le Four 2000 a été augmentée de $1,7\text{ }^\circ\text{C/h}$. Dans ce cas, après une phase transitoire, la vitesse de solidification, mesurée à 1 mm du bord a quasiment la même valeur que la vitesse de tirage et la position du front de solidification par rapport à la bobine fluctue autour de la position initiale ($\pm 1\text{ mm}$) (Figure 5.17). La vitesse de solidification déterminée sur l'axe ($\approx 0,8\text{ }\mu\text{m/s}$) est inférieure à celle calculée à 1mm du bord ce qui génère une courbure de l'interface plus prononcée et une position de l'interface au centre plus basse que prévue.

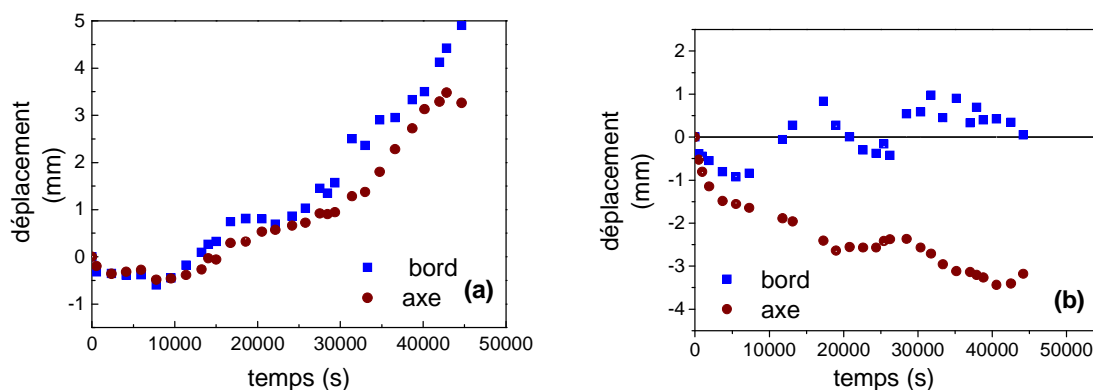


Figure 5.17 : Déplacement de l'interface de solidification par rapport à la position initiale dans la bobine (a) 3% et 3mT ; (b) 8% et 2mT.

Analyses compositionnelles

Le deuxième demi-barreau des lingots a été utilisé pour mesurer la composition chimique le long de l'axe de croissance et sur les directions radiales, perpendiculaires à cet axe. L'échantillon

3% a été étudié par analyse dispersive en longueur d'onde (WDX) et les lingots 8% par émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE).

Ségrégation axiale

Le profil de la concentration en InSb, mesuré au long de l'axe de croissance de l'échantillon 3% solidifié sous un champ électromagnétique de 3 mT, est présenté dans la figure 5.18. Dans la première partie de la courbe, la concentration diminue d'une valeur initiale de 3 % à une teneur minimale d'environ 0,2 % et ce minimum correspond à la position de l'interface germe/cristal. Ensuite, la concentration en InSb augmente vers l'extrémité du lingot.

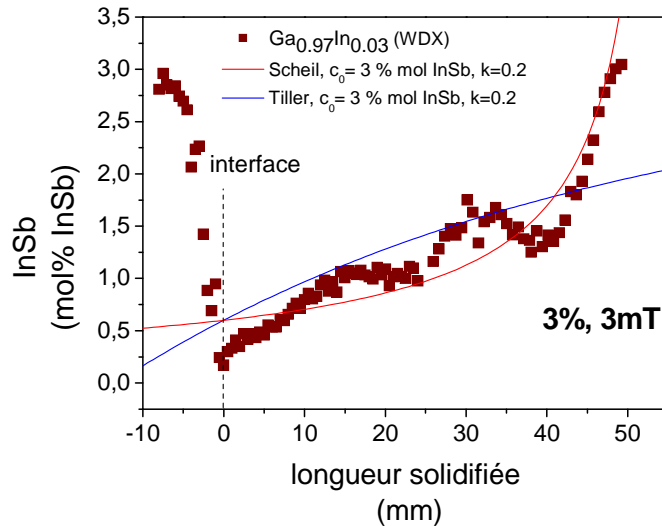


Figure 5.18 : Profils de la ségrégation axiale mesurés sur l'axe de symétrie de l'échantillon : 3% et 3mT.

La courbe présente des fluctuations et en conséquence, une loi de Scheil ne peut lui être superposée qu'approximativement. Les oscillations peuvent être corrélées avec celles observées dans le profil de la courbure de l'interface (Figure 5.15 (a)). Au début de la solidification la concentration augmente graduellement ; entre 15 et 25 mm de l'interface germe/cristal elle devient presque constante pour augmenter ensuite brusquement, atteindre un maximum et décroître. A la fin du lingot, l'In rejeté pendant la solidification sera incorporé et la concentration croît rapidement.

La ségrégation en InSb de l'échantillon 8% suit le même profil, avec un minimum correspondant à l'interface germe/cristal, suivi par un accroissement de la concentration, mais dans ce cas les fluctuations sont moins importantes (Figure 5.19). Après un transitoire initial, nous avons pu superposer à la courbe expérimentale, une courbe de Scheil pour un coefficient de ségrégation $k_{eff}=0.33$. Le paramètre convecto diffusif Δ_w est dans ce cas de 0.49 ce qui indique un régime de transport à la limite convecto-diffusif.

La longueur du transitoire initial calculée pour le paramètre convecto-diffusif trouvé (équation 2.20) est d'environ 5 mm. Le profil plus stable de la concentration pourrait être lié au fait que, dans ce cas, nous avons réussi à réduire le déplacement du front de solidification par rapport à la bobine en augmentant graduellement la température. Il est alors possible que les fluctuations observées dans l'échantillon à 3% soient générées par des variations dans le brassage du liquide pendant la solidification liées au changement de la position de l'interface par rapport à la bobine.

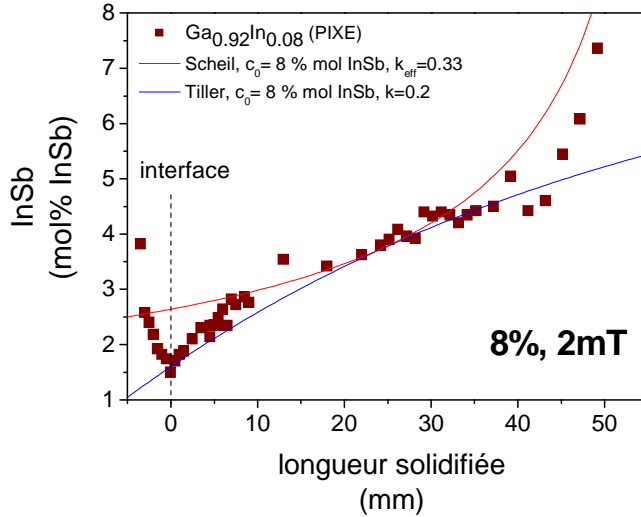


Figure 5.19 : Profils de la ségrégation axiale mesurés sur l'axe de symétrie de l'échantillon : 8% et 2mT.

Ségrégation radiale

Les profils radiaux de la concentration ont, généralement, l'allure d'un dôme ; la composition en InSb atteint une valeur maximale sur l'axe de symétrie et diminue vers les bords de l'échantillon. Les courbes déterminées pour les deux échantillons suite à l'analyse chimique sont représentées dans la figure 5.20. La ségrégation radiale exprimée sous forme adimensionnelle, δC , est calculée avec : $\delta C = (C_{max} - C_{min}) / C_{moy}$.

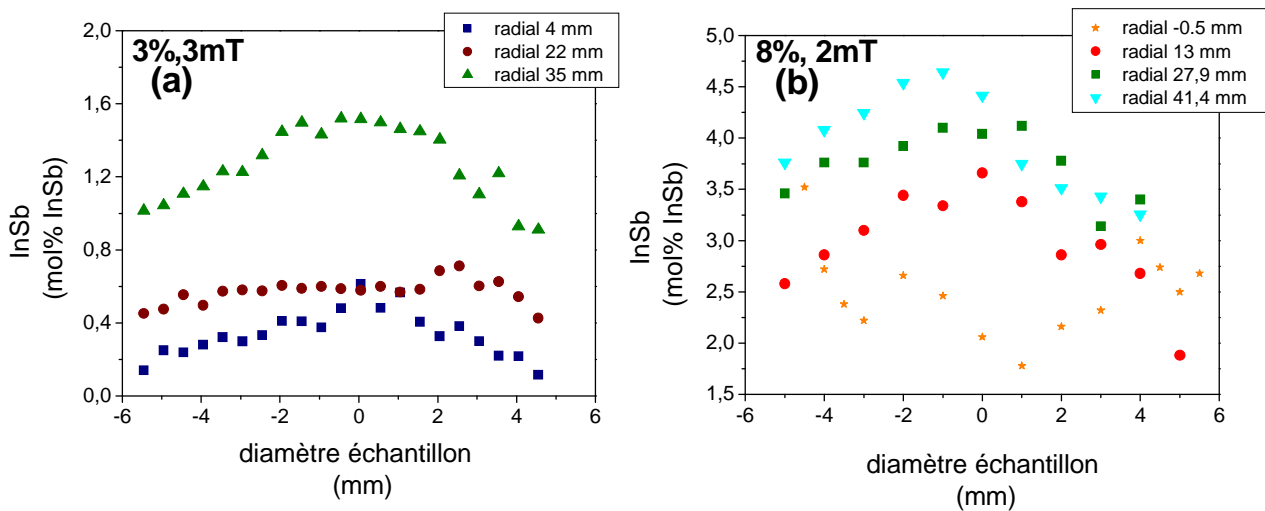


Figure 5.20 : Profils de la ségrégation radiale mesurés à différentes positions des échantillons : (a) 3% et 3mT ; (b) 8% et 2mT.

Pour l'échantillon de 3%, la ségrégation radiale normalisée calculée à 4, 22 et 35 mm est de respectivement 1.1, 0.33 et 0.39. Au début du lingot, la quantité du soluté accumulé au centre est importante, mais elle diminue au cours de la solidification, due à l'homogénéisation du liquide par brassage électromagnétique.

Dans le cas de l'échantillon 8%, la ségrégation radiale reste presque constante le long du lingot : 0.34 à 13 mm, 0.2 à 27.9 et 0.34 à 41.4 mm de l'interface germe/cristal ce qui confirme l'effet positif du champ électromagnétique. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues par N. Duhanian pour l'échantillon 6% sans champ magnétique, où la ségrégation radiale augmente progressivement.

| Expérience | Position axiale (mm) | δC $\Delta C/C_{\text{moy}}$ | V_{solid} ($\mu\text{m/s}$) | f (mm) |
|------------|----------------------|---|---|-----------|
| 3%+3 mT | 4 | 1.1 | 0.93 | 1.28 |
| | 22 | 0.33 | 1.025 | 1.7 |
| | 35 | 0.39 | 1.041 | 2.9 |
| 8%+2 mT | 13 | 0.34 | 0.85 | 4 |
| | 27.9 | 0.2 | 0.915 | 4.45 |
| | 41.4 | 0.34 | 0.928 | 4.53 |

Tableau 5.6 Ségrégations radiales, δC , mesurées dans les deux échantillons élaborés sous champ magnétique alternatif

Les deux échantillons de concentration 3 et 8 %mol *InSb* ont été solidifiés sous un champ magnétique de 3 et respectivement 2 mT sans être déstabilisés. Une augmentation de la courbure de l'interface au cours de la solidification est notée. Les échantillons solidifiés sous champ magnétique présentent des fluctuations similaires dans l'évolution de la ségrégation axiales et de la flèche de l'interface. Une courbe de Scheil a pu être superposée seulement pour l'échantillon 8% +2mT où les variations de concentrations sont moins importantes. La ségrégation radiale est maintenue à des valeurs faibles dans les deux cas, suite à l'application du champ magnétique.

Conclusion

Les expériences préliminaires présentées dans ce chapitre nous permettent de tirer un certain nombre de conclusions.

Ces expériences ont démontré que le Four 2000 était opérationnel après les modifications effectuées. Le système de marquage Peltier mis en place a été aussi testé. Grâce à lui, la forme et la position des interfaces, enregistrées pendant le tirage, ont pu être déterminées et une dérive de l'interface par rapport à la position initiale dans la bobine a été observée. Nous avons réussi à maintenir le front de solidification à la même position, sur les bords, en augmentant la température de 1.7 °C/h.

L'essai à vitesse faible sans champ magnétique confirme les résultats expérimentaux de Dutta et numériques de Stelian : l'utilisation de vitesse de tirage plus faible permet une meilleure homogénéisation du liquide par convection et un retardement de la déstabilisation.

La croissance de l'échantillon dilué a permis d'observer un effet du champ magnétique sur les ségrégations, toutefois on n'a pas réussi à inverser le profil de la ségrégation radiale et il apparaît que la courbure de l'interface reste un paramètre clé. L'effet thermique est important, à fort champ, sur la courbure et donc sur la ségrégation radiale.

Les échantillons élaborés sous champ magnétique alternatif avec des concentrations moyennes montrent un effet positif du brassage sur la courbure de l'interface, les ségrégations radiales et permet d'éviter la déstabilisation de l'interface.

Cependant, ces expériences révèlent aussi des fluctuations de la courbure de l'interface et de la ségrégation au cours de la solidification, probablement liées à des modifications du régime hydrodynamique, en particulier lorsque la position de l'interface varie par rapport à la spire.

6. Alliages concentrés

6.1. Cadre de l'étude

Lors des études précédentes sur la solidification des alliages concentrés, l'apparition d'un amortissement solutal de la convection thermique et la transition vers un régime diffusif, accompagnés par une augmentation de la ségrégation radiale ont été mis en évidence. Dans ce cas, la concentration augmente, l'interface se creuse et finit par se déstabiliser. Une des solutions pour éviter l'amortissement solutal, diminuer la courbure de l'interface et la ségrégation radiale est d'homogénéiser le liquide riche en soluté accumulé au centre de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le champ magnétique alternatif pour générer un brassage du liquide près de l'interface. Ses effets ont été étudiés expérimentalement en modifiant différents paramètres : l'intensité du champ magnétique, la concentration des alliages, la position de l'interface de solidification dans la bobine et le matériau du creuset.

L'effet de la vitesse de tirage a été déjà étudié dans le chapitre 5 et il a été montré que la ségrégation peut être réduite et la déstabilisation évitée en diminuant la vitesse de tirage. Mais, le but est d'arriver à faire croître des lingots ternaires homogènes à des vitesses plus grandes afin de pouvoir réaliser des croissances à l'échelle industrielle. Pour nos expériences, nous avons opté pour une vitesse de $1\mu\text{m/s}$, pour laquelle on sait que, sans un brassage efficace, nous ne pouvons pas obtenir des échantillons homogènes et qui, en même temps, pourrait en être acceptables par l'industrie.

La fréquence du champ magnétique alternatif utilisée pendant nos expériences est de 5000 Hz . Cette valeur suggérée par la modélisation numérique de la solidification sous champ magnétique permet d'obtenir une vitesse de brassage optimale, avec un faible effet thermique.

Le gradient thermique est imposé par l'élément chauffant du four et il ne peut pas être modifié sans un changement de la géométrie du résistor. Ce paramètre peut jouer sur la déstabilisation car il intervient dans le critère de surfusion constitutionnelle, dans le terme G_r/V_i , qui peut être simplement contrôlé par la vitesse. Il influence aussi la convection thermique et dans ce cas une modification de ce paramètre n'est pas intéressante pour nous, vu que le but est d'étudier l'effet d'un brassage électromagnétique dominant.

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus pour des alliages avec une concentration nominale de 20% et 12% .

6.2. Effet de l'intensité du champ électromagnétique alternatif sur les alliages $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$

Nous avons vu dans le chapitre introductif que l'efficacité d'une cellule thermophotovoltaïque peut être améliorée en utilisant des matériaux avec une largeur de bande

interdite adaptée à la température de fonctionnement. Dans le cadre du projet TPVCell, la valeur optimale de la concentration en InSb, pour la fabrication des substrats adaptés au dispositif prévu, est de *20% mol InSb*.

6.2.1. Paramètres expérimentaux

Les échantillons à 20% ont été solidifiés sous champs électromagnétiques de différentes intensités : 0, 3 et 6 mT. Le but a été d'observer si l'intensification de la convection à proximité de l'interface de solidification a des conséquences sur la forme des interfaces et la ségrégation chimique. Une expérience où l'intensité du champ électromagnétique a été variée pendant le tirage a été réalisée. Au départ, l'intensité du courant dans la spire a été de 4.1 A (3 mT). Après 12 mm, l'intensité a été augmentée de 1 A, et ensuite chaque 5 mm de 0.5 A jusqu'à 6.7 A (≈ 6 mT).

Les échantillons utilisés lors de la solidification se présentent sous la forme d'un germe de GaInSb et de charges de GaSb : Te et de InSb : Te dosées de manière à obtenir un mélange 20% mol InSb. Les lingots sont préparés par la technique décrite dans le chapitre 3 et les masses typiques utilisées pour obtenir un alliage 20% de longueur environ 55 mm sont de 23 g GaSb et 7.06 g InSb. L'InSb qui fond en premier a été placé au dessus de GaSb et le liquide a été brassé à l'aide du champ magnétique alternatif pendant 1h, avant de commencer le tirage. Nous avons choisi cette méthode de préparation de la charge afin de mieux connaître la concentration initiale de l'échantillon et de résoudre les incertitudes observées lors de l'utilisation de charges GaInSb.

Les conditions de travail concernant ces expériences et les positions des interfaces germe/liquide par rapport à la bobine, mesurées après l'analyse métallographique, sont présentées dans les Tableau 6.1.

| Nom échantillon | V ($\mu\text{m/s}$) | G_t ($^{\circ}\text{C/cm}$) | B (mT) | Pos. bobine (mm) | L germe (mm) | L ech. (mm) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------|------------------|--------------|-------------|
| 20%+0 mT | 1 | 48 | 0 | | 29.8 | 52.6 |
| 20%+3 mT | | 45 | 3 | -4.07 | 30.9 | 60.2 |
| 20%+6 mT | | 45 | 6 | 0.2 | 30.2 | 71.5 |
| 20%+ B_{var} | | 47 | 3 ; 4 ; 6 | -4.6 | 30.3 | 73.3 |

Tableau 6.1 : Conditions expérimentales lors de la solidification des alliages à 20%.

Après solidification, la concentration des échantillons a été établie en fonction de la valeur mesurée dans la première couche solidifiée (Tableau 6.2). Les valeurs de la concentration, autour de 20%, obtenue à partir de la première couche solidifiée par les différentes techniques prouvent une bonne homogénéisation du liquide avant de commencer le tirage. Des différences entre les concentrations en InSb qui proviennent de la méthode d'analyse utilisée sont observées aussi dans ce cas.

| Nom échantillon | PIXE | | ICP Lyon | |
|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| | C_1^S (% mol) | C^L (k=0.2) (% mol) | C_1^S (% mol) | C^L (k=0.2) (% mol) |
| 20%+0 mT | 4,2 | 21 | 3.5 | 17,70 |
| 20%+3 mT | 6.5 | 28.5 | 4.8 | 24,02 |
| 20%+6 mT | 6 | 30 | 4.05 | 20,28 |
| 20%+B _{var} | | | 4.38 | 21,93 |

Tableau 6.2 : Concentrations en soluté mesurées dans la première couche solidifiée et concentrations du liquide correspondantes.

Pour une meilleure compréhension des distances caractéristiques de notre problème, nous avons représenté sur la figure 6.1, un schéma d'un échantillon lors de la solidification et les positions du front de solidification par rapport à l'interface.

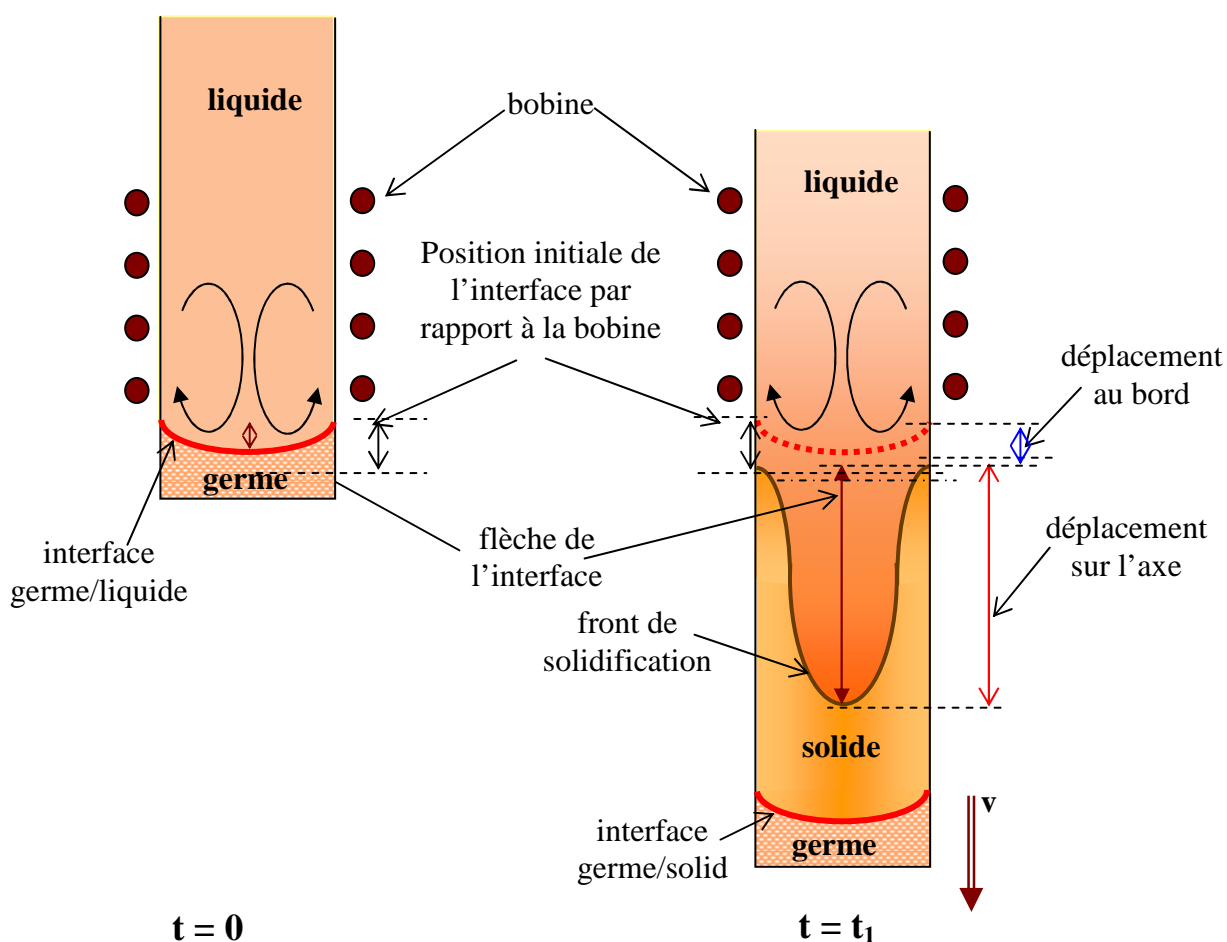


Figure 6.1: Schéma d'un échantillon au début ($t = 0$) et au cours de la solidification ($t = t_1$) ; positionnement du front de solidification par rapport à la bobine.

6.2.2. Résultats expérimentaux

Observations métallographiques

Les formes et les positions du front de solidification, redessinées sur des macrophotographies de la surface des échantillons après le traitement chimique, sont présentées dans la figure 6.2.

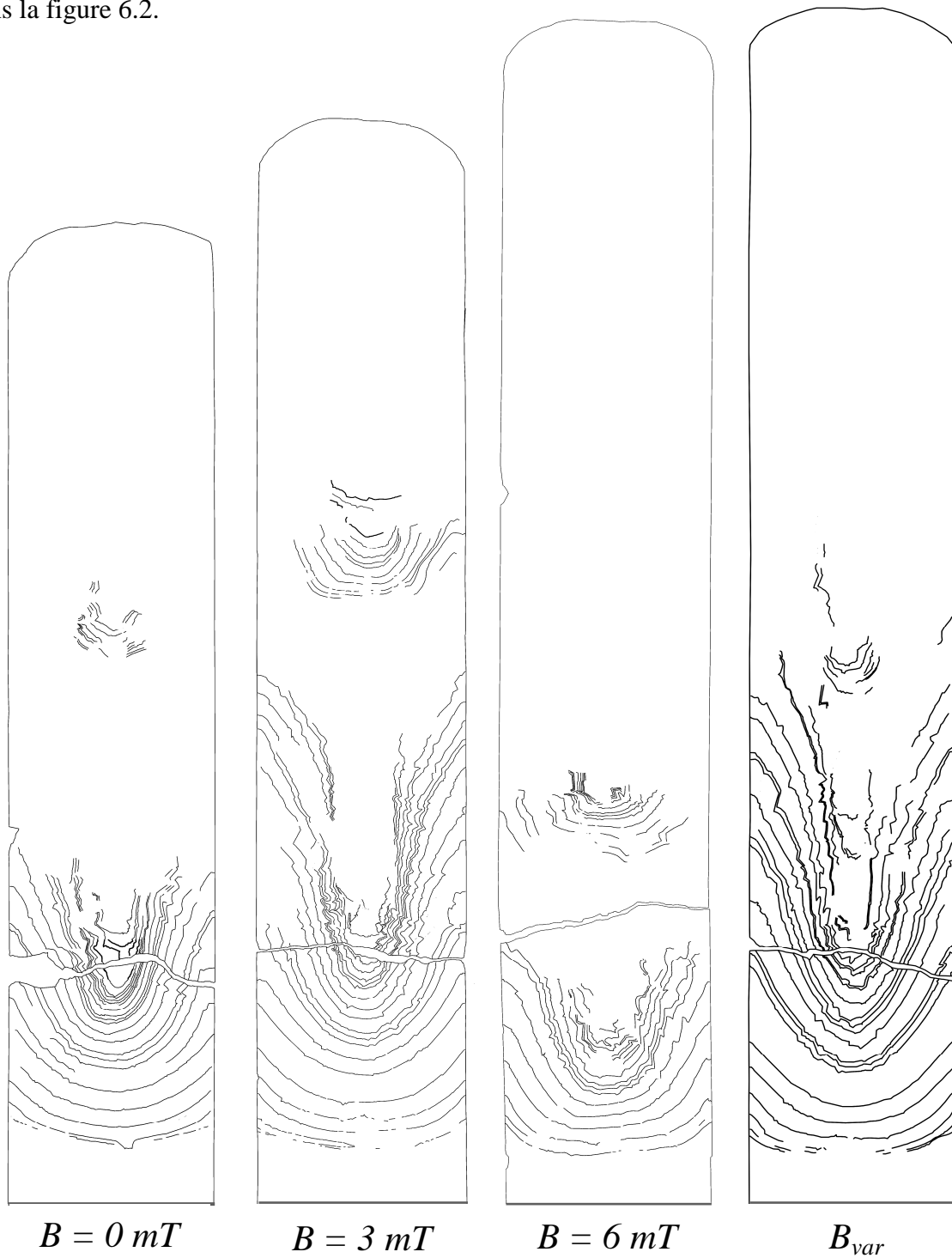


Figure 6.2 : Marquages des interfaces enregistrées pour les échantillons : (a) 0 mT ; (b) 3 mT ; (c) 6 mT ; (d) B_{var} .

Les images montrent des différences en ce qui concerne les marquages Peltier, tant pour la longueur sur laquelle les interfaces sont visibles que pour leur forme. Au cours de la solidification, les interfaces deviennent de plus en plus courbées et finissent par être déstabilisées, indépendamment de l'intensité du champ électromagnétique, pour réapparaître, dans certains cas, plus tard. Compte tenu des résultats obtenus par N.Duhanian [Duhanian et al., 2005] nous avons associé la disparition des marquages Peltier à la déstabilisation morphologique de l'interface. Nous verrons que cette correspondance n'est qu'approximative.

Les positions où les déstabilisations et les re-stabilisations se produisent sont présentées dans le Tableau 6.3.

| Echantillon | Disparition (mm) | | Re-apparition |
|----------------------|------------------|------|---------------|
| | Axe | Bord | |
| 20%+0mT | 7,7 | 15,5 | 25,9 |
| 20%+3mT | 10,2 | 25,4 | 30,79 -34,1 |
| 20%+6mT | 7 | 11,5 | 17,22 – 20,36 |
| 20%+B _{var} | 11 | 30,3 | 25,09 – 26,94 |

Tableau 6.3 : Positions de la déstabilisation et de la réapparition des marquages dans les quatre échantillons.

L'analyse des sections longitudinales des quatre échantillons indique des similitudes entre ceux solidifiés sous un champ de 0 mT , 3 mT et B_{var} . Pour une intensité de 6 mT , le comportement est différent et ce cas sera traité séparément.

Sur la figure 6.2 on peut observer que pour les échantillons $20\%+3\text{mT}$ et $20\%+B_{var}$, la forme de l'interface a le même aspect et que sur l'axe, la première déstabilisation se produit à peu près au même endroit, après $10-11\text{ mm}$. En l'absence du champ magnétique, la déstabilisation se produit après 8 mm . Sur les bords, des différences plus significatives apparaissent en ce qui concerne la visibilité des marquages entre les lingots solidifiés sous champ électromagnétique et celui sans champ ; pour l'échantillon $20\%+0\text{mT}$, les marquages deviennent invisibles après 15 mm solidifiés, et pour $20\%+3\text{mT}$ et $20\%+B_{var}$ après 25 et respectivement 30 mm . Donc, le brassage électromagnétique stabilise le bord des échantillons.

Suite à ces observations on peut déduire que la concentration en soluté augmente tellement que la convection électromagnétique générée par un champ de 3 mT devient insuffisante pour l'homogénéisation du soluté près de l'axe. En conséquence, l'InSb est accumulé au centre de l'échantillon et la variation de la température de fusion avec la composition retarde la solidification sur l'axe par rapport aux bords et accentue le surcreusement de l'interface (Figure 6.2).

La courbure de l'interface évolue de la même manière dans les trois échantillons. Elle augmente très vite, mais comme la déstabilisation intervient plus tard dans les échantillons solidifiés sous champ magnétique, elle atteint aussi des valeurs plus grandes dans ces cas, 14 mm pour 3 mT et 19 mm pour B_{var} . Par contre, sur les bords, une concentration moins élevée en soluté et un déplacement du front de solidification plus faible par rapport à la bobine font que le liquide est encore homogénéisé par la convection électromagnétique ce qui retarde la déstabilisation.

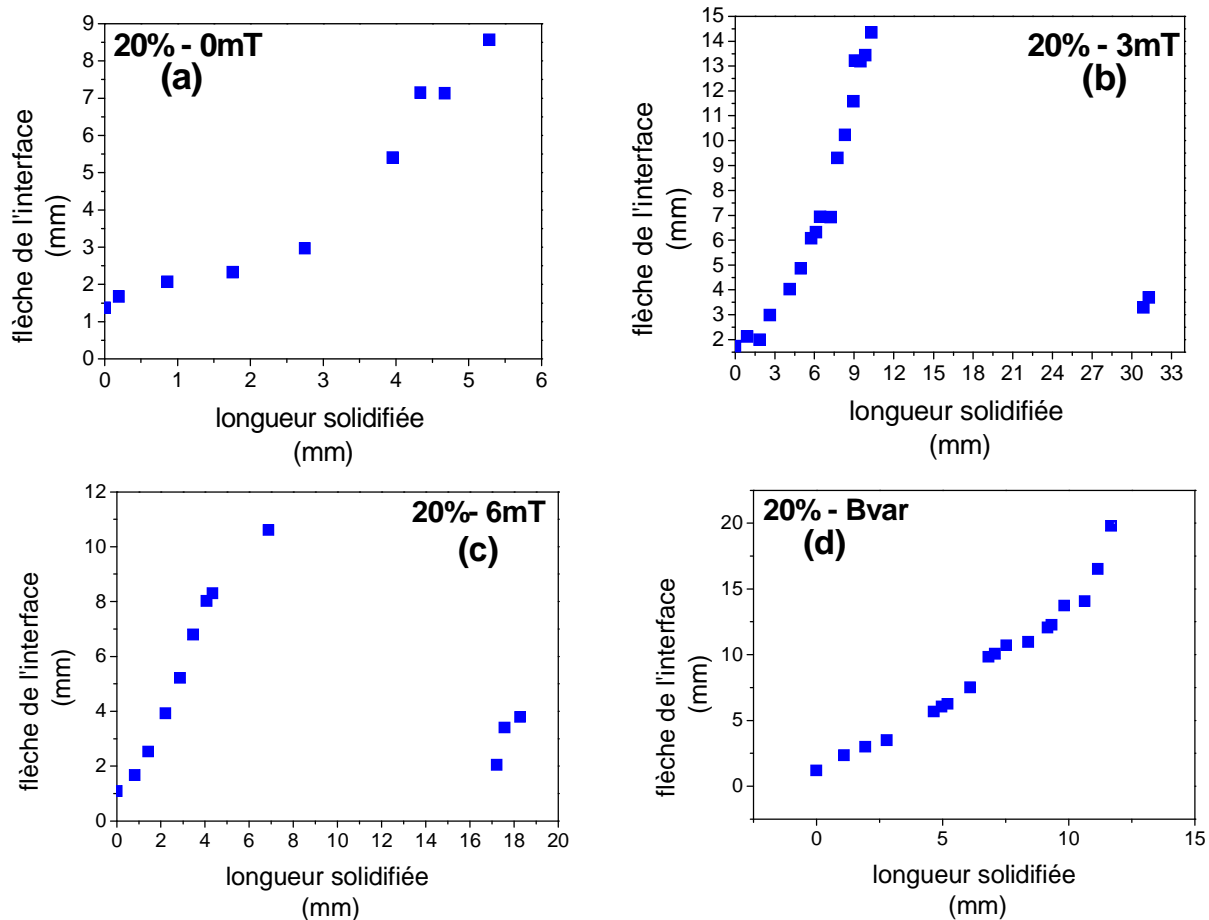


Figure 6.3 : Evolution de la flèche de l'interface : (a) 20% + 0mT; (b) 20% + 3mT; (c) 20%+6mT; (d) 20%+ B_{var} .

En même temps, le front de solidification au centre de l'échantillon recule par rapport à la position de départ et par rapport à la bobine et atteint des zones où le champ électromagnétique n'agit plus sur le liquide. L'absence du brassage conduit à l'amortissement solutal et à la déstabilisation de l'interface.

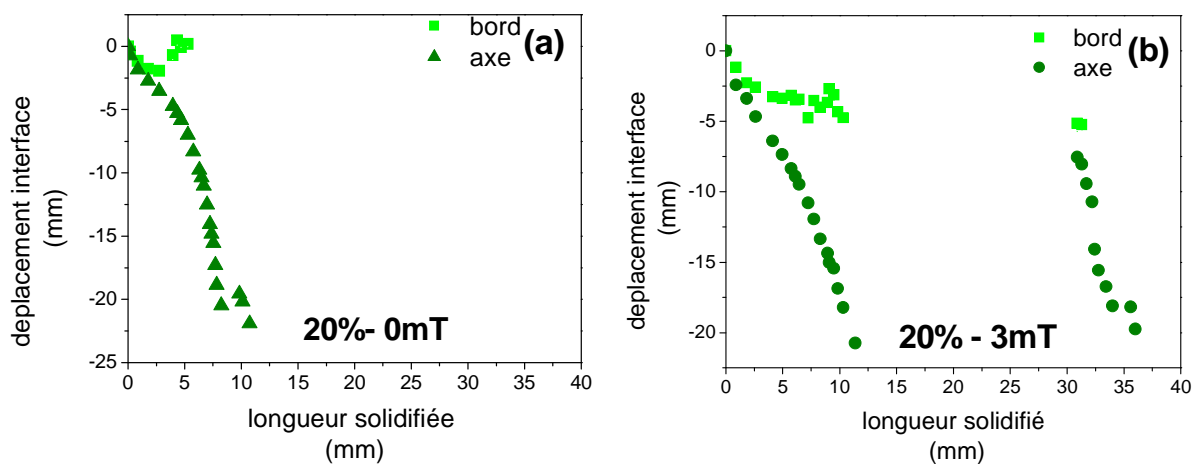


Figure 6.4 Ecart entre la position initiale de l'interface et celle mesurée expérimentalement : (a) 20% + 0mT ; (b) 20% + 3mT.

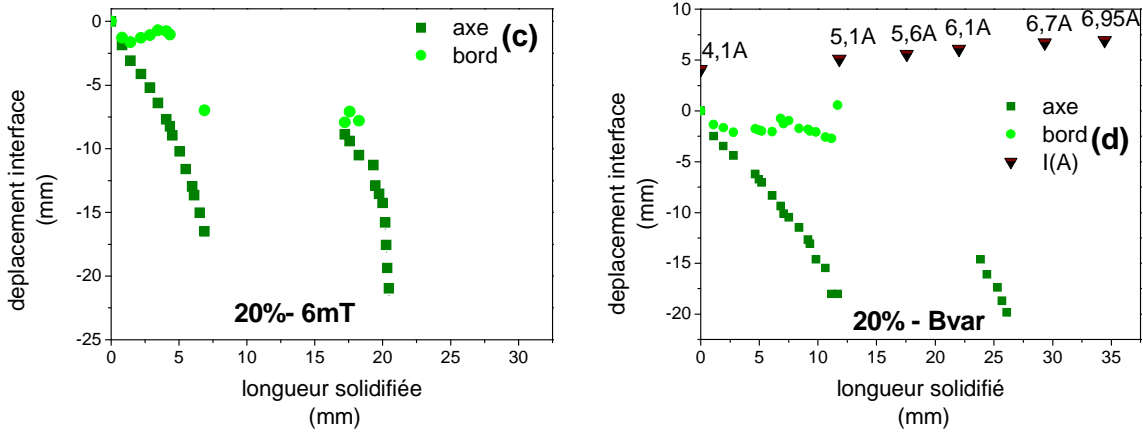


Figure 6.5 : Ecart entre la position initiale de l'interface et celle mesurée expérimentalement : (c) $20\%+6mT$; (d) $20\%+B_{var}$.

La vitesse de solidification, calculée sur l'axe, atteint après une transition initiale, un maximum de $0.4 \mu\text{m/s}$. Pour les échantillons $20\%+0 mT$ et $20\%+3 mT$, elle diminue jusqu'à 0.3 et respectivement $0.35 \mu\text{m/s}$, juste avant la déstabilisation et elle reste constante dans le cas d'un champ magnétique variable. Sur les bords, la vitesse de solidification est égale ou presque égale à celle de tirage : $1\mu\text{m/s}$ pour $20\%+0mT$, $0.85 \mu\text{m/s}$ pour $20\%+3mT$, $0.9 \mu\text{m/s}$ pour $20\%+B_{var}$.

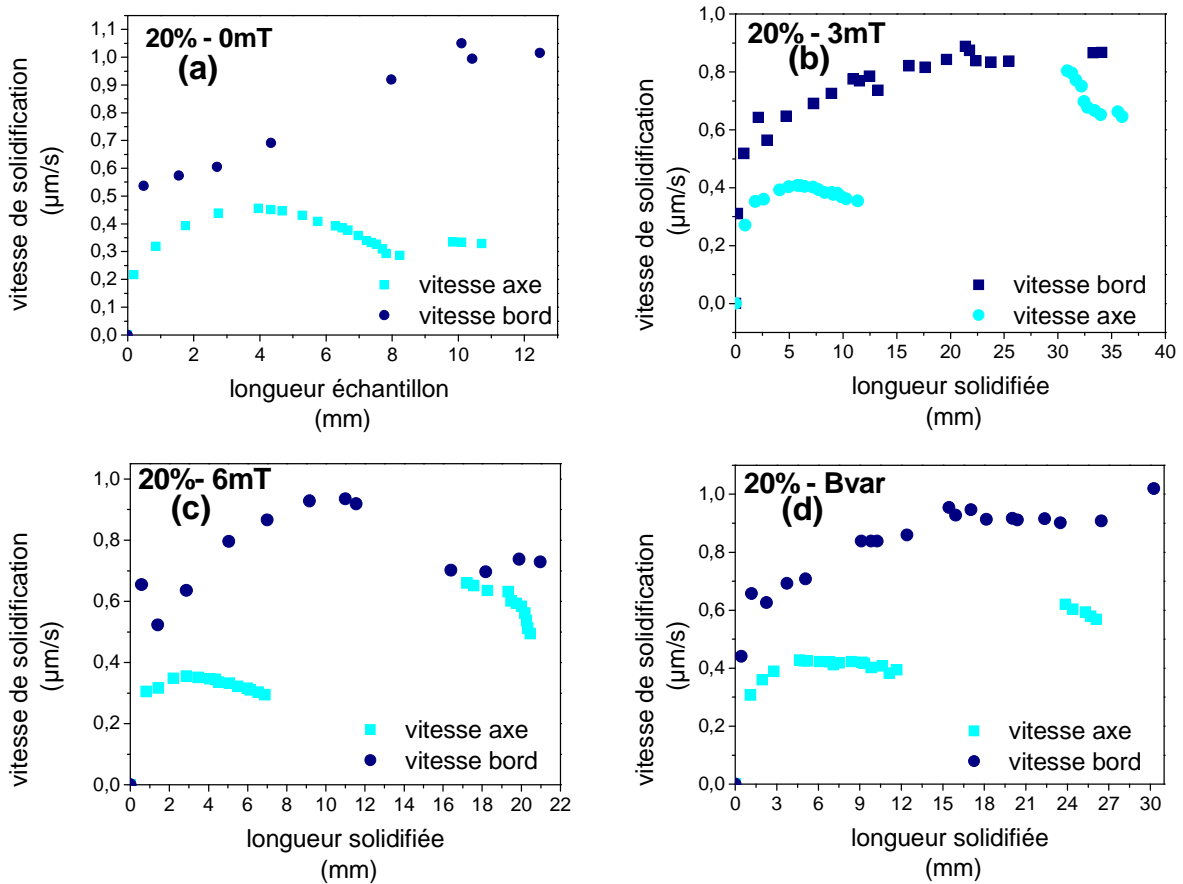


Figure 6.6 : Vitesse de solidification mesurée au long de l'axe de symétrie et au bord des échantillons en fonction de la longueur solidifiée (mesurée sur l'axe) : (a) $20\% + 0mT$; (b) $20\% + 3mT$; (c) $20\%+6mT$; (d) $20\%+B_{var}$.

L'expérience réalisée en faisant varier le champ électromagnétique dans la spire a débuté pour une intensité du courant de 4.1 A (3 mT). Le premier changement a été effectué seulement après 12 mm quand le courant a été monté à 5.1 A . Ce choix a été fait en sachant que pour un champ nul la déstabilisation intervient après 11 mm et en supposant qu'une intensité de 3 mT est suffisante pour l'homogénéisation du liquide en début de solidification. Ensuite l'intensité du courant a été augmentée de 0.5 A ($\approx 0.5\text{ mT}$) tous les 5 mm . Mais, comme on peut observer sur la figure 6.1, l'intensification du brassage électromagnétique pendant la solidification n'a pas apporté des modifications importantes. En effet, au moment où l'intensité a été augmentée, le front de solidification au centre de l'échantillon était déjà au dessous de la bobine, donc au dehors de la zone où le champ électromagnétique était actif.

Champ électromagnétique de 6 mT

L'échantillon $20\%+6\text{ mT}$ présente un comportement différent. Dans ce cas, l'interface a été positionnée plus haut dans la bobine, par rapport à l'échantillon $20\%+3\text{ mT}$, mais ce fait n'est pas à l'origine de différences observées et présentées par la suite. La forme des interfaces est plus aplatie au centre, même au début de la solidification.

La déstabilisation, tant au centre que sur les bords, survient plus vite en comparaison avec les autres expériences ($7,48\text{ mm}$ sur l'axe et 12 mm sur les bords). La courbure de l'interface augmente plus rapidement aussi, 11 mm après 7 mm solidifié. En effet, ce phénomène a été observé aussi lors de la modélisation numérique de la solidification d'un alliage GaInSb 20% sous un champ de 5 mT . Pour cette valeur de l'induction, la convection devient très intense perturbant le champ thermique dans le liquide. Même si la convection est intense, le surcroît de la flèche va permettre l'accumulation du soluté au centre et, en conséquence, l'augmentation de la ségrégation radiale et la déstabilisation de l'interface.

Les vitesses de solidification sont de $0.35\text{ }\mu\text{m/s}$ sur l'axe et de $0.9\text{ }\mu\text{m/s}$ sur les bords de l'échantillon, donc le front de solidification recule par rapport à la bobine ce qui montre bien l'accumulation du soluté.

Re-stabilisation

Une réapparition des marquages est constatée dans tous les échantillons, mais elle est plus étendue pour $20\%+3\text{ mT}$ et $20\%+6\text{ mT}$ ($3-4\text{ mm}$). Ce phénomène, qui n'a pas été observé lors des études effectuées précédemment sur cet alliage, pourrait signifier que, après un certain temps, les conditions d'une croissance stable qui satisfait le critère de surfusion constitutionnelle sont de nouveau obtenues. Dans les zones déstabilisées, le liquide en surfusion est solidifié rapidement, des cellules, peut être même des dendrites apparaissent générant des micro-ségrégation importantes. En effet, les analyses chimiques montrent que dans ces zones les différentes phases détectées présentent une incorporation hétérogène d'InSb, dont la composition peut aller jusqu'à 100% . La conséquence est que le liquide, sur l'axe, finit par s'appauvrir ce qui permettrait la stabilisation et la réapparition des marquages.

Pour les échantillons $20\%+3\text{ mT}$ et $20\%+6\text{ mT}$, cette stabilisation survient au moment où l'interface de solidification se trouve à environ 12 mm et respectivement $7.5-8\text{ mm}$ au dessous de la bobine (position repérée au centre), mais elle recule très vite ensuite. Au moment de la re-stabilisation la vitesse de solidification est de $0.7 - 0.8\text{ }\mu\text{m/s}$ au centre et la courbure de l'interface atteint $3.4-3.6\text{ mm}$. Le fait que cet effet est plus important pour les échantillons soumis au champ peut être le résultat d'un brassage encore efficace dans ces zones. Néanmoins la diminution rapide

de la vitesse de l'interface et l'augmentation de la courbure, pour tous les échantillons, montrent que ce brassage n'est toujours pas suffisamment pour s'opposer à l'amortissement solutal.

Analyses compositionnelles

La composition chimique des échantillons 20%+0 mT, 20%+3 mT et 20%+6 mT a été mesurée axialement et radialement par la technique PIXE.

Ségrégation axiale

L'évolution de la ségrégation axiale dans l'échantillon solidifié en l'absence de convection électromagnétique est représentée dans la figure 6.7. La première partie de la courbe expérimentale (-4.5 à 0 mm) décrit la variation de la concentration dans le germe. Après une valeur minimale de 4.2 % mol InSb, à l'interface germe/cristal, la concentration croît très vite par rapport à l'évolution prévue par la loi de Scheil, tracée sur la même figure. La teneur en soluté atteint une valeur d'environ 80 % mol à l'endroit où l'échantillon est cassé, qui coïncide avec celui de la déstabilisation morphologique de l'interface. Les cartographies PIXE montrent que la distribution du soluté est homogène sur les premiers 10 mm, quelques inclusions étant observées au début de la solidification (≈ 2 mm). Après la fissure, la quantité de soluté reste très élevée. Vers 20 mm, la concentration commence à diminuer, mais les cartes compositionnelles réalisées dans cette zone présentent des hétérogénéités.

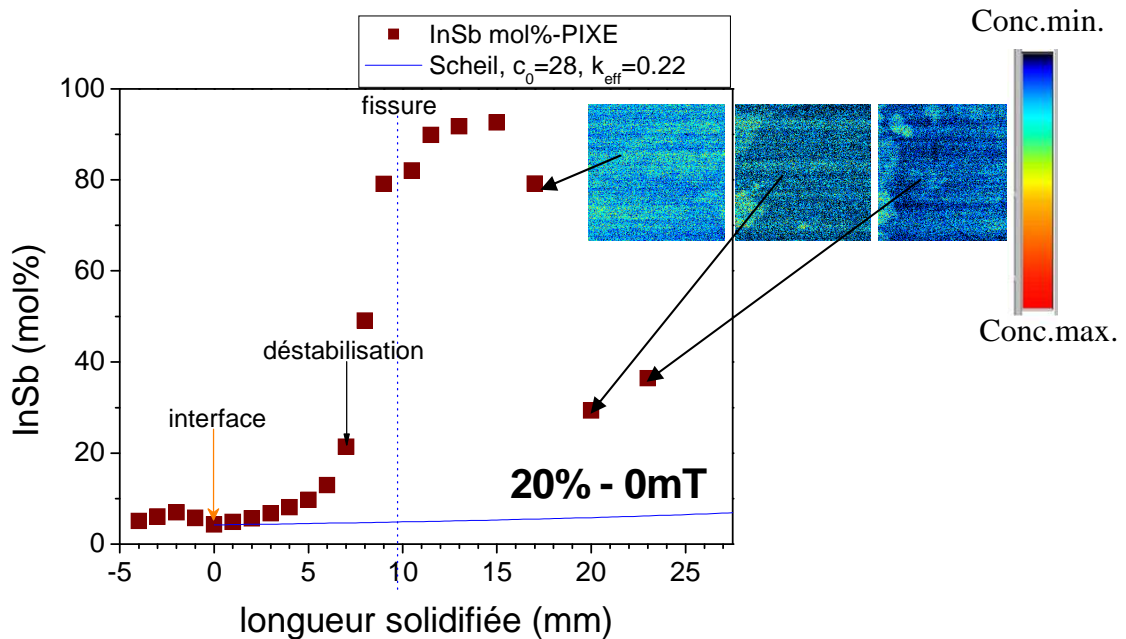


Figure 6.7 : Profil axial de concentration mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon 20% et 0 mT et cartographie compositionnelle PIXE indiquant la distribution d'In ($530 \times 530 \mu\text{m}^2$).

Dans le cas de l'échantillon 20%+3mT (Figure 6.8), au début de la solidification, la concentration sur l'axe présente une évolution différente de celle prévue pour un régime de solidification convectif. Elle augmente sur les premiers 2.4 mm, pour diminuer ensuite brusquement. Après cette perturbation, la ségrégation suit un profil similaire à celui de la figure 6.6,

avec une composition qui croît très vite. Au moment de la déstabilisation la concentration atteint 17%.

Des analyses ont été effectuées aussi dans la zone où la re-stabilisation de l'échantillon a été observée (30 - 40 mm). On remarque une diminution de la concentration avec un minimum à l'endroit où les marquages Peltier re-deviennent visibles. Les cartes compositionnelles montrent aussi une distribution plus homogène dans cette région.

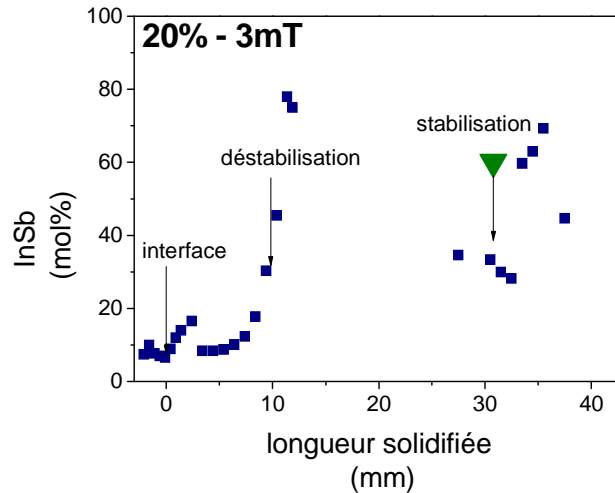


Figure 6.8 : Profil axial de la ségrégation mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon 20% +3mT.

A 1 mm du bord de l'échantillon (Figure 6.9), la concentration est beaucoup plus faible que sur l'axe. Elle augmente plus lentement que sur l'axe et sur une longueur de 12 mm elle a pu être superposée au profil théorique de Scheil, tracé pour un coefficient de partage $k = 0.33$. Au moment de la déstabilisation, après environ 25 mm, la teneur en InSb est de 12%. La forte augmentation initiale de la concentration présente sur l'axe de l'échantillon est visible aussi sur le bord. En début de solidification, une différence de 2.7 % est enregistrée le long de l'interface germe/solide, mais il s'agit peut être d'un défaut d'analyse.

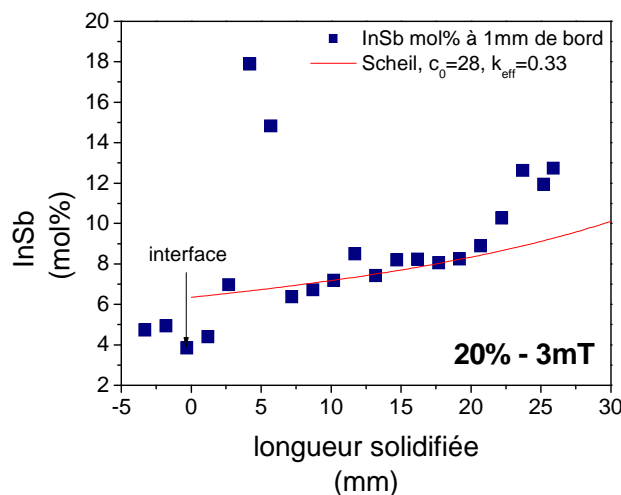


Figure 6.9 : Profil de la ségrégation axiale mesuré à 1mm du bord de l'échantillon 20% +3mT.

Une augmentation rapide de la teneur en InSb est remarquée aussi lors de la solidification sous un champ électromagnétique de 6 mT (Figure 6.10). Comme nous l'avons supposé lors de

l'analyse des résultats métallographiques, la stabilisation de la deuxième moitié du lingot est favorisée par la diminution de la concentration. Après ce minimum la concentration évolue très vite, la croissance restant stable pendant seulement 3 mm.

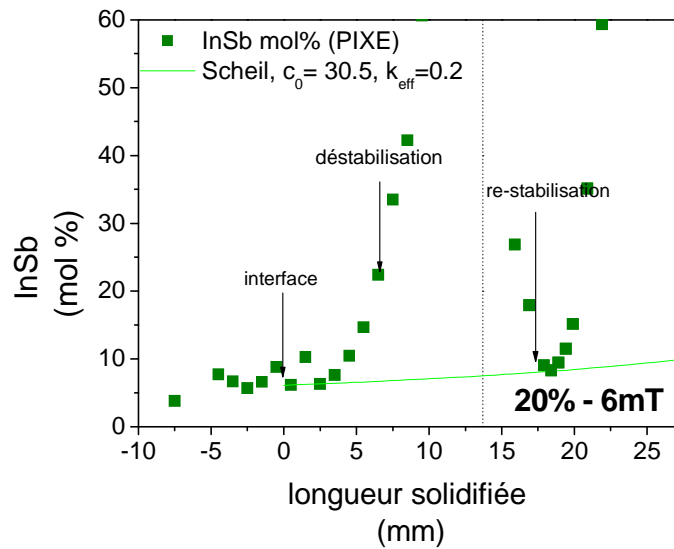


Figure 6.10: Profil de ségrégation axiale mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon 20% +6mT.

Ségrégation radiale

Les profils radiaux de concentration mesurés à différentes positions sont présentés dans les figures 6.11 et 6.12. Ils sont symétriques, enregistrant un maximum sur l'axe et un minimum sur les bords. Cette allure est typique de la présence d'une boucle de convection axisymétrique.

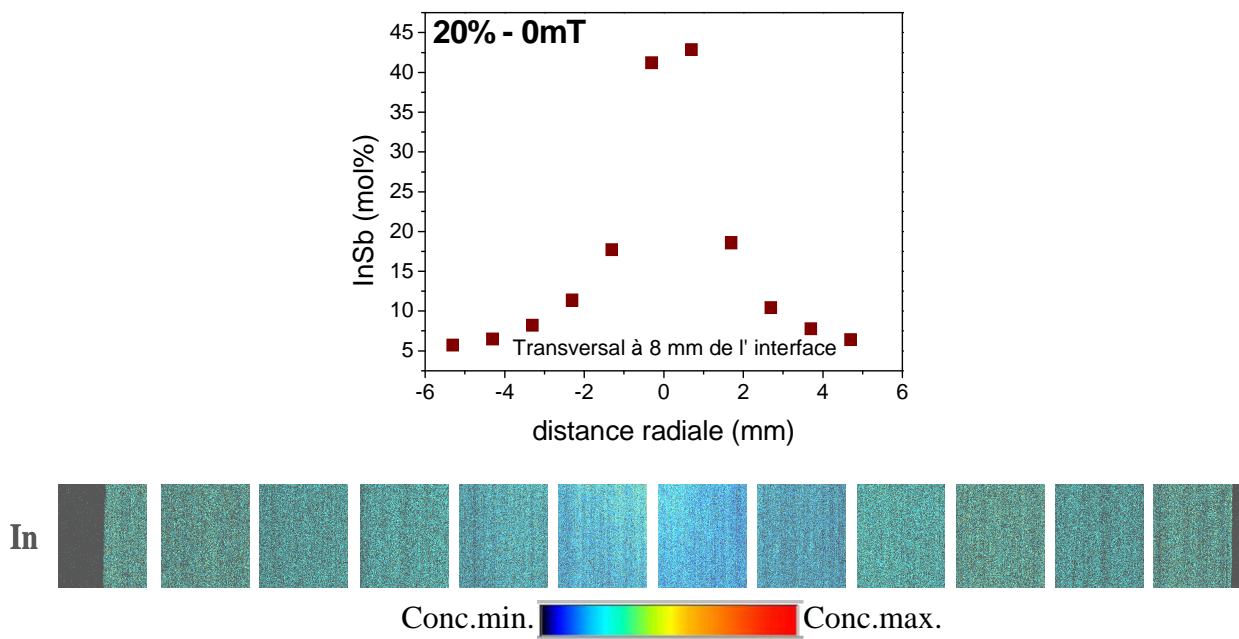


Figure 6.11 : Profils de la ségrégation radiale et cartes compositionnelles de la distribution en In mesurés dans l'échantillon 20% + 0mT.

La ségrégation radiale augmente rapidement dans tous les échantillons au cours des premiers 10 mm solidifiés. Pour l'échantillon solidifié sous 3mT, la différence de composition entre le centre et les bords, ΔC , varie de 4.8 % à 13 % entre 4.2 mm et 7.2 mm. Cette augmentation est plus importante pour le lingot 20%+6mT, 3.3% à 3.5 mm et 32.5% à 7.5 mm, où on a vu que la courbure de l'interface est plus prononcée.

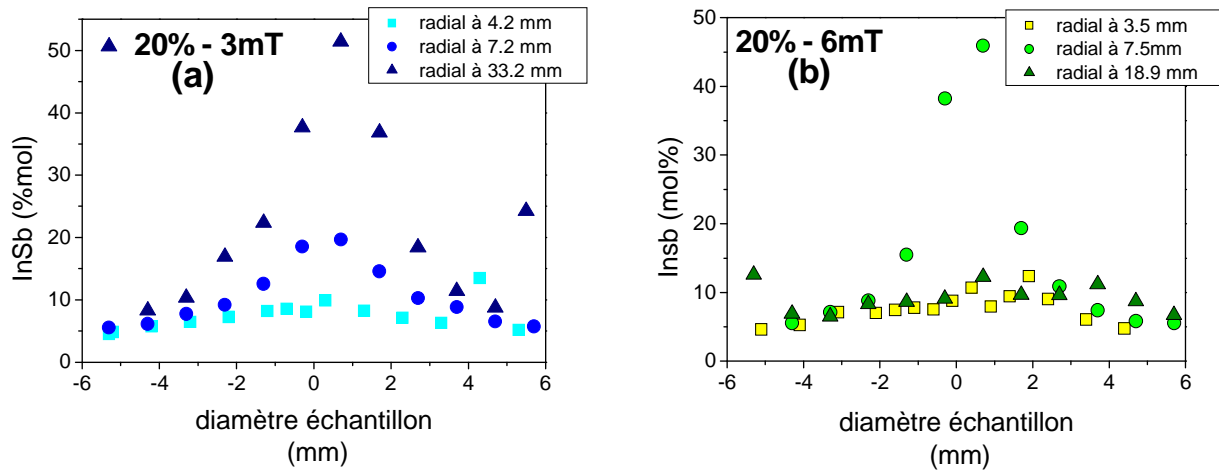


Figure 6.12 : Profils de la ségrégation radiale mesurée dans les échantillons : (a) 20% + 3mT; (b) 20%+6mT.

Les valeurs expérimentales de la ségrégation radiale et celles calculées en utilisant l'équation (2.15) pour un régime convectif sont présentées dans le tableau 6.4. Dans certains cas la flèche de l'interface n'a pas pu être mesurée, les échantillons étant déjà déstabilisés. La composition au centre à cet endroit atteint des valeurs très grandes (Figure 6.11 et Figure 6.12). Le tableau 6.4 montre que l'hypothèse d'homogénéisation du liquide (équation (2.15)) ne s'applique pas à nos échantillons et donc qu'il existe un amortissement solutal du brassage.

| Expérience | Position axiale (mm) | f (mm) | δC $(\Delta C/C_0)_{exp}$ $C_0=20\%$ | δC éq. (2.15) |
|------------|----------------------|--------|--|-----------------------|
| 0mT | 8 | - | 1.74 | |
| 3 mT | 4.2 | 4 | 0.24 | 0.021 |
| | 7.2 | 6.9 | 0.66 | 0.023 |
| | 33.2 | - | 1.35 | |
| 6mT | 3.5 | 6.7 | 0.16 | 0.02 |
| | 7.5 | - | 1.62 | |
| | 18.9 | 3.8 | 0.14 | 0.02 |

Tableau 6.4 : Ségrégations radiales calculées expérimentalement et théoriquement.

La ségrégation radiale mesurée après 7 - 8 mm solidifiés, montre que δC est plus faible pour l'échantillon 20%+3mT (Tableau 6.4) que pour 20%+0mT. Une diminution significative de la ségrégation radiale est observée dans la région stabilisée pour un champ électromagnétique de 6 mT. En conséquence, il y a un effet réel de l'homogénéisation par brassage électromagnétique, mais il n'est pas suffisamment intense pour maintenir la ségrégation radiale à des valeurs faibles.

Marquages des interfaces et déstabilisation morphologique

Au début de notre étude, nous avons supposé que la disparition des marquages Peltier correspond à la déstabilisation morphologique de l'interface [Duhanian et al., 2005]. Ce phénomène est associé, aussi, à une fluctuation importante de la concentration et, donc il est possible de retrouver, à partir des analyses chimiques, l'endroit et la valeur seuil de la concentration à partir desquelles la déstabilisation devient effective. Comme on peut observer sur les profils axiaux de concentration (Figure 6.7, Figure 6.8, Figure 6.10), dans notre cas, la disparition des interfaces intervient au moment où la concentration commence à augmenter beaucoup. Dans le tableau 6.5, nous avons noté les positions où les marquages deviennent invisibles et les concentrations mesurées par PIXE à ces endroits. On remarque qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs expérimentales pour laquelle nous avons diagnostiqué la déstabilisation et les concentrations seuil prédites par la théorie de Tiller (§ 2.4).

| Echantillon | Disparition marquages (mm) | C_s (%mol InSb) PIXE à cet endroit | Vitesse solidif. ($\mu\text{m/s}$) | Gradient thermique (K/cm) | C_s Tiller (%mol InSb) |
|-------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 20%+0mT | 7.5-8 | 21.5 - 49 | 0.3 | 52 | 40 |
| 20%+3mT | 10,2 | 30 - 44 | 0.36 | 60 | 38 |
| 20%+6mT | 7 | 33 | 0.3 | 42 | 32 |

Tableau 6.5 : Comparaison entre les concentrations mesurées expérimentalement au moment de la déstabilisation de l'interface et les valeurs seuils prédites par l'inégalité de Tiller.

Le gradient thermique utilisé dans les calculs du critère de surfusion constitutionnelle est celui enregistré au moment de la déstabilisation, une différence étant observée par rapport à la valeur enregistrée au début de la solidification.

Pour un régime convectif de transport lors de la solidification, dont la ségrégation axiale serait caractérisée par une loi de Scheil, la concentration correspondant à la déstabilisation de l'interface devrait être atteinte après une fraction solidifiée de 0.94 pour 20%+0mT (56.4 mm), 0.9 pour 20%+3mT (54 mm), 0.87 pour 20%+6mT (52 mm). Dans nos échantillons la déstabilisation intervient beaucoup plus tôt, signe qu'il existe un amortissement solutal du brassage.

Un effet positif du champ magnétique alternatif a été observé lors de la solidification des alliages de concentration 20% mol InSb, surtout pour une intensité de 3mT. Dans ce cas, la déstabilisation de l'interface a été retardée tant au centre que sur les bords de l'échantillon et la ségrégation radiale diminuée.

Une intensité de 6 mT, semble trop élevée pour une homogénéisation efficace à cause de ses effets complémentaires comme la déformation du champ thermique par le brassage trop intense du liquide. Un surcreusement plus prononcé de l'interface et une accélération de la déstabilisation sont observés.

La variation du champ magnétique n'a pas apporté des modifications significatives, les résultats étant similaires à ceux obtenus pour champ de 3 mT. En effet, le front de solidification, au centre, est au dessous et loin de la bobine quand l'augmentation de l'intensité est effectuée.

6.3. Effet du brassage électromagnétique sur les échantillons Ga_{0.88}In_{0.12}Sb

6.3.1. Cadre de l'étude

Les résultats obtenus pour la solidification des échantillons avec une concentration nominale de 20% sous champ magnétique d'intensité 3 mT montrent que la convection générée dans le liquide a pu retarder la déstabilisation de l'interface, mais elle n'est pas suffisamment forte pour homogénéiser efficacement le soluté rejeté à l'interface. En même temps, nous avons vu que l'augmentation de l'intensité du champ n'est pas une solution viable pour résoudre ce problème, au contraire, le brassage trop intense mène plus vite à la déstabilisation. Dans ces conditions, nous avons essayé de diminuer l'effet solutal par la réalisation d'expériences pour une concentration plus faible. Les résultats prometteurs obtenus lors de la solidification de l'échantillon Ga_{0.92}In_{0.08}Sb, nous ont déterminé à choisir une concentration nominale de 12%.

Le but des expériences présentées dans ce chapitre a été aussi d'étudier les autres paramètres qui peuvent influencer la convection électromagnétique et la qualité de nos échantillons : la position du front de solidification dans la spire et le matériau du creuset qui contrôle la courbure initiale de l'interface.

La modélisation numérique des expériences Bridgman vertical sous champ magnétique a montré que la position de l'interface solide/liquide joue un rôle important dans l'intensité du brassage électromagnétique [Stelian et al., 2005]^b. La solidification des échantillons 20 %, a été réalisée pour un front germe/liquide localisé approximativement à l'extrémité inférieure de la spire ou 5 mm plus bas, mais nous avons observé que le fait que l'interface descend par rapport à la spire pendant le tirage rend le brassage inopérant au centre du lingot peu après le début de l'expérience. Les changements provoqués par la modification de la position de l'interface dans la spire sont étudiés pour deux charges avec une concentration nominale de 12 %, solidifiées sous un champ de 3 mT et positionnées l'une 5 mm au dessus et l'autre 5 mm au dessous de la première spire de l'inducteur.

L'effet de la courbure de l'interface a été analysé en utilisant des creusets de conductivités thermiques différentes : nitrure de bore et silice. La silice conduit moins bien la chaleur et donc le flux de chaleur sera moins dévié vers le creuset ce qui détermine une courbure d'interface plus faible et en conséquence permet d'éviter une accumulation importante du soluté au centre de l'échantillon.

6.3.2. Paramètres expérimentaux

Comme pour les expériences sur les alliages à 20 %, les charges utilisées se présentent sous la forme d'un germe GaInSb et de lingots GaSb et InSb dopés avec du Te. Les charges GaSb et InSb ont été coupées et les masses nécessaires calculées pour obtenir un liquide de concentration 12 % mol InSb. Les masses typiques utilisées pour un barreau d'environ 55 mm sont de 25.3 g de GaSb : Te et 4.3 g d'InSb : Te.

Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le Tableau 6.6. La longueur précise du germe et celle de l'échantillon ont été déterminées après l'analyse métallographique.

| Nom échantillon | V_t ($\mu\text{m/s}$) | G_t ($^{\circ}\text{C/cm}$) | B (mT) | Pos. bobine (mm) | L germe (mm) | L ech. (mm) |
|-----------------|------------------------------|------------------------------------|-----------|------------------------|--------------------|-------------------|
| BN-5mm | 1 | 50 | 3 | -6.5 | 28.5 | 66.4 |
| BN+5mm | | 45 | 3 | +5 | 29.8 | 72.7 |
| Silice+ 0mT | | 43 | 0 | -1.5 | 23.5 | 66.5 |
| Silice+ 3mT | | 41 | 3 | +2 | 27.1 | 63.9 |

Tableau 6.6 : Conditions expérimentales lors de la solidification des alliages à 12 % solidifiés sous un champ de 3 mT pour deux positions différentes de l'interface dans la bobine.

Pour avoir des informations sur la concentration initiale du liquide, des tranches coupées près de l'interface ont été analysées par ICP. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 6.7. Les compositions mesurées dans la première couche solidifiée par WDX et PIXE sont aussi présentées.

| Nom échantillon | Analyse WDX/PIXE | | ICP | |
|-----------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| | C_i^S (%mol) | $C_i^L, k=0.2$ (%mol) | C_i^S (%mol) | $C_i^L, k=0.2$ (%mol) |
| BN-5mm | 1.3 | 6.5 | 1,82 | 9,12 |
| BN+5mm | | | 2,7 | 13,52 |
| Silice+ 0mT | | | 5,81 | 29,09 |
| Silice+ 3mT | 2.86 | 14.3 | 2,83 | 14,18 |

Tableau 6.7 : Concentrations en soluté mesurées dans la première couche solidifiée et concentrations dans le liquide correspondantes ($k = 0.2$).

Les compositions mesurées par ICP indiquent une bonne homogénéisation du liquide avant de commencer le tirage. Pourtant une valeur plus élevée de la concentration a été enregistrée dans l'échantillon *Silice+0mT* (29% mol InSb). Mais, vu que l'échantillon est très hétérogène et que l'analyse a été effectuée sur une tranche coupée près de l'interface, nous ne pouvons pas savoir si cette valeur est représentative de la concentration initiale de notre échantillon.

Cette différence peut être expliquée, aussi, par l'utilisation involontaire d'un germe très concentré en InSb. En effet, les observations métallographiques indiquent que le germe a été fondu plus que prévu, l'interface étant retrouvée à 23.5 mm au lieu d'environ 30 mm comme pour les autres échantillons. Compte tenu que la température enregistrée par le thermocouple situé à 35 ± 1 mm a été approximativement la même pour les quatre expériences (≈ 703 °C), on peut affirmer que la température de fusion de cet alliage est plus faible, ce qui dénote que le germe a été peut-être plus concentré, et à pu augmenter d'autant C_L . La température mesurée à l'endroit où nous avons

retrouvé l'interface germe/liquide est d'environ 620 °C et pour fondre un alliage GaInSb à cette température, sa concentration doit être de 65-70 % mol InSb. L'utilisation d'un germe 65-70 % mol InSb aurait pu augmenter la concentration de la charge à environ 20 %, dans les conditions d'une homogénéisation parfaite du liquide.

Toutefois, cela pourrait être du aussi à des inclusions dans la zone où la mesure a été effectuée ou bien à un défaut d'analyse.

6.3.3. Effet de la position du front de solidification par rapport à la bobine

Observations métallographiques

Les marquages Peltier repris sur les macrophotographies des échantillons *BN-5mm* et *BN+5mm* sont présentés dans les figures 6.13 et 6.14. Comme pour les expériences à 20 %, les interfaces ne sont pas visibles sur toute la longueur des lingots et la déstabilisation se produit d'abord au centre et ensuite sur les cotés. Les deux barreaux sont fissurés peu après la zone déstabilisée. Pourtant des différences dans la forme de l'interface et dans l'évolution de la solidification peuvent être remarquées sur la figure 6.12.

Pour l'échantillon *BN+5mm*, une discontinuité dans la forme des marquages est observée dans la zone de la fissure. En effet, quand l'interface est placée plus haut dans la bobine, à cause de la courbure des lignes des champs quand elles pénètrent dans le liquide conducteur, la boucle de convection est plus petite et elle est forcée de se développer près de la paroi. Dans ce cas, le liquide sera mieux homogénéisé sur les bords ce qui pourrait expliquer le changement observé. La présence des marquages sur l'axe dans la deuxième moitié du lingot montre que la croissance redevient stable pour deux courtes périodes.

L'échantillon *BN-5mm* présente des interfaces de plus en plus courbées et en forme de « V ». Pour une interface de solidification plus éloignée de la bobine, les boucles de convection sont plus étendues et le liquide homogénéisé plus uniformément, mais l'intensité est plus faible et en même temps il est plus difficile d'agir dans le puit.

Déstabilisation de l'interface

La déstabilisation sur l'axe survient au même endroit pour les deux lingots, après 17 mm, mais on note qu'une concentration plus élevée a été mesurée par ICP dans l'échantillon *BN+5mm* que dans l'échantillon *BN-5mm*. (Tableau 6.8).

| Echantillon | Déstabilisation (mm) | | Concentration mesurée sur l'axe C_s (% mol InSb) | Restabilisation (mm par rapport à l'interface) |
|-------------|----------------------|-------|--|--|
| | Axe | Bord | | |
| BN-5mm | 16,75 | 48 | 7.5 | 24,25 36,9 |
| BN+5mm | 16.75 | 38.63 | | 24,27 – 25,72 30,32 – 35,64 |

Tableau 6.8 : Positions de la déstabilisation et de la réapparition des marquages dans échantillons 12 % et concentration mesurée par WDX sur l'axe à l'endroit de la déstabilisation.

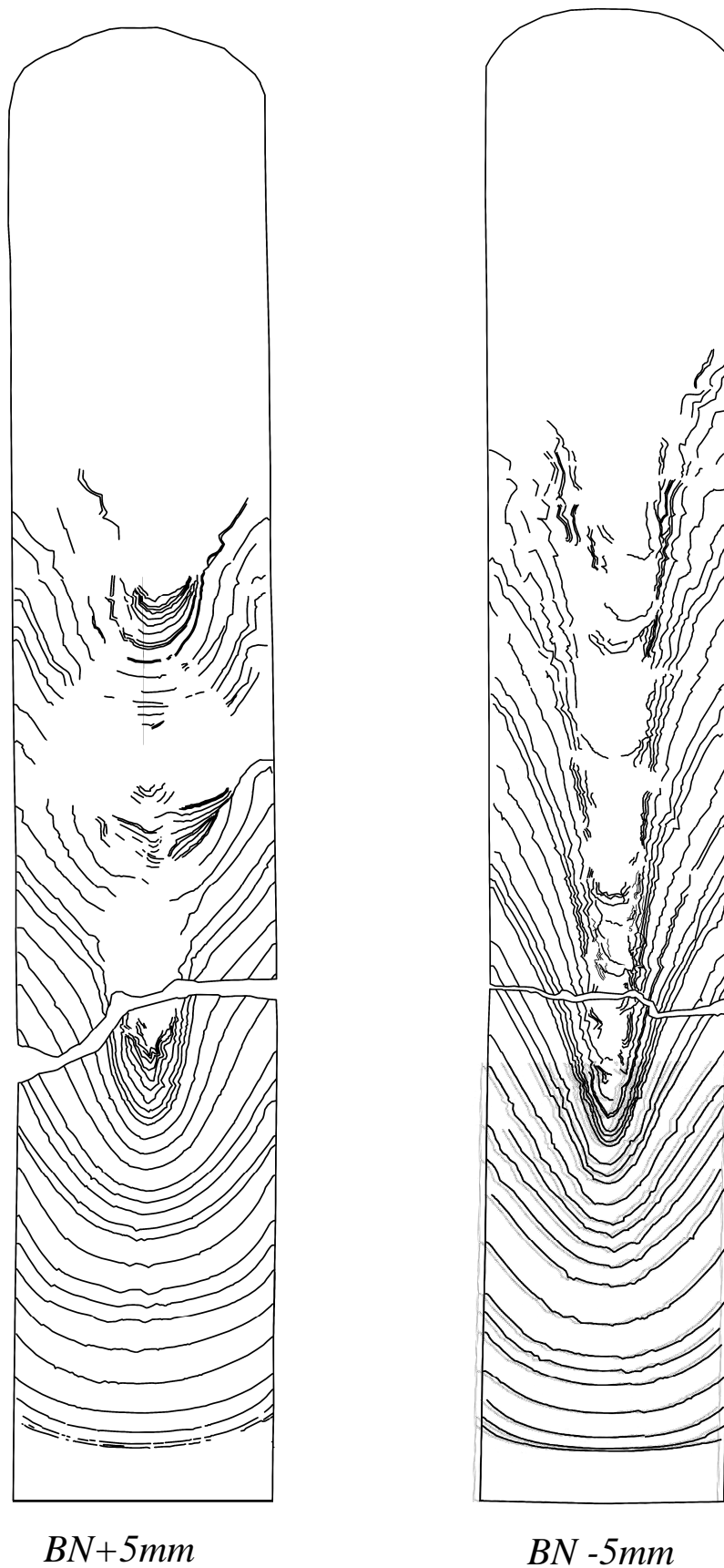


Figure 6.13 : Marquages des interfaces enregistrées pour les échantillons : (a) *BN-5mm*; (b) *BN+5mm*.

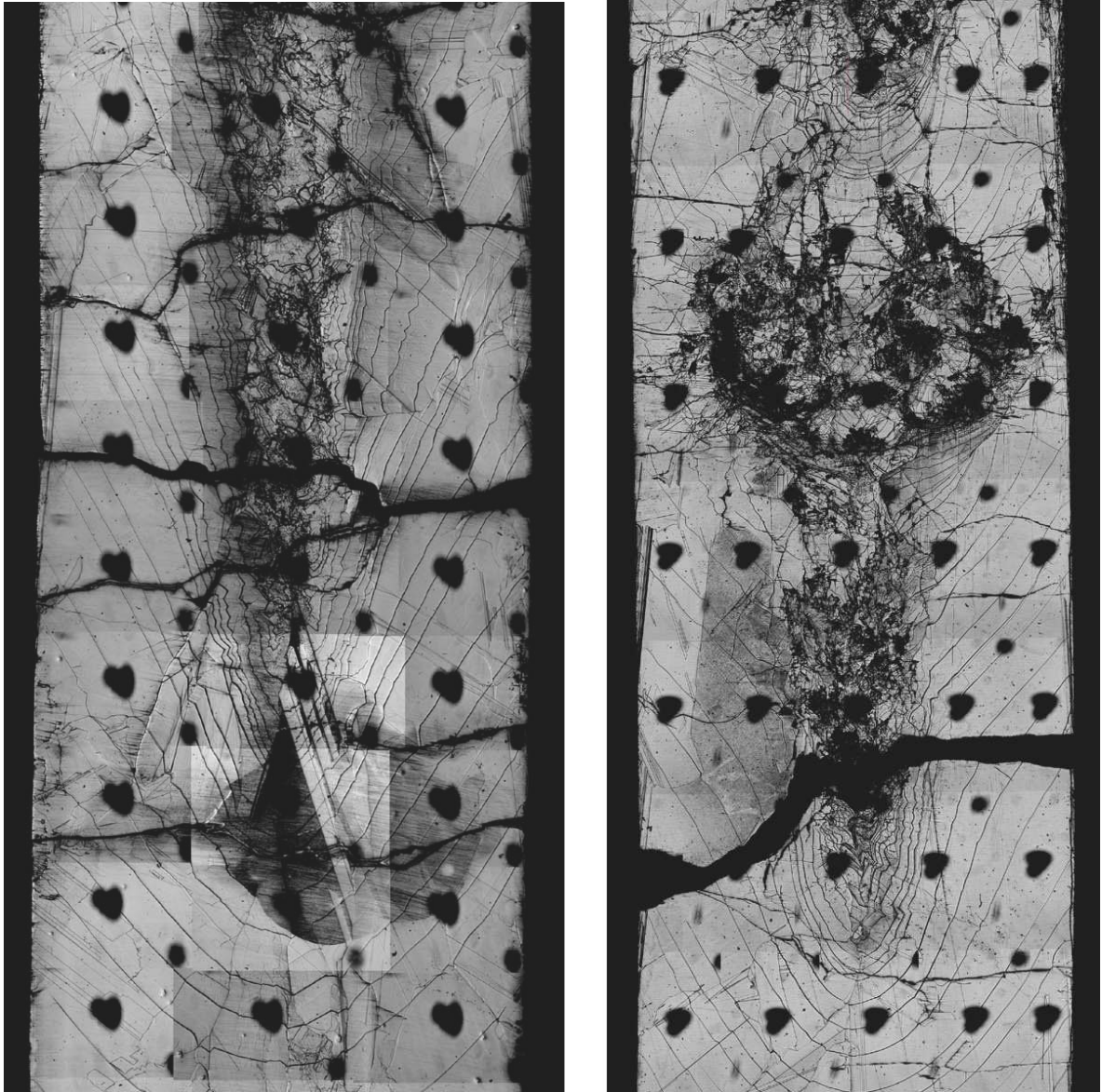


Figure 6.14 : Sections longitudinales présentant les marquages des interfaces des échantillons : (a) *BN-5mm*; (b) *BN+5mm*.

Sur les bords, la déstabilisation est plus tardive pour l'échantillon dont le front a été placé dans une position initiale plus basse (Tableau 6.8). En effet, les courbes représentant le décalage de l'interface par rapport à la position initiale dans la bobine, mesuré aux bords, ont des allures très différentes (Figure 6.15).

Pour l'échantillon $BN+5mm$, après une régression de $3 mm$, l'interface garde à peu près la même position, qui correspond au bas de la spire, jusqu'à sa disparition. Dans l'autre cas, le front avance de $6 mm$ au cours du tirage et arrive, juste avant la déstabilisation, au niveau de la bobine, donc la stabilité dans cette zone pourrait être expliquée par un brassage de plus en plus fort, au fur et à mesure de la solidification. Sur l'axe, l'interface recule progressivement dans les deux cas (Figure 6.15).

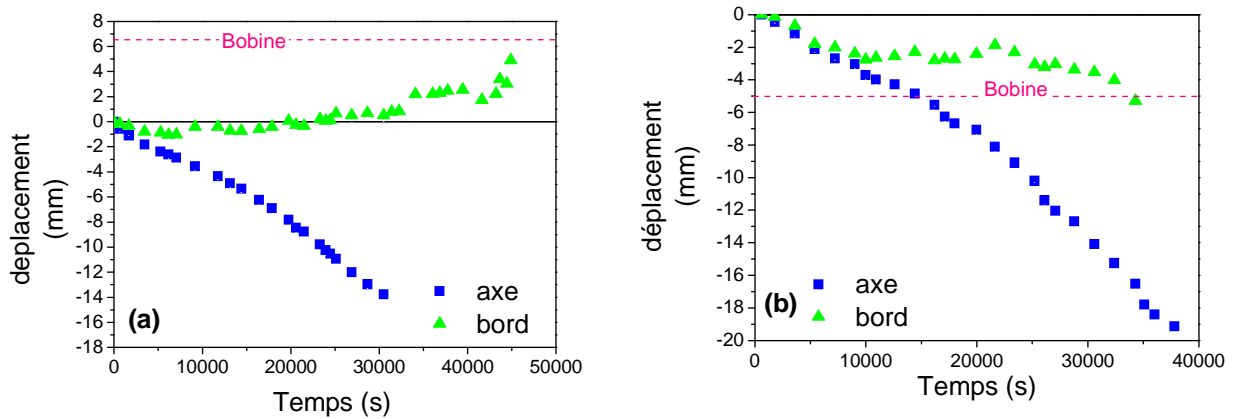


Figure 6.15 : Ecart entre la position de l'interface prévue et celle mesurée expérimentalement : (a) $BN-5mm$; (b) $BN+5mm$.

Pour l'échantillon $BN+5mm$, deux re-stabilisations sont perceptibles sur l'axe, à 24 et $30 mm$, accompagnées aussi d'une diminution de la courbure. La réapparition de ces zones stables est plutôt l'effet d'un appauvrissement en soluté à cause de la solidification rapide du liquide central en surfusion. En même temps, le fait que l'interface sur le bord descend et se retrouve à la base de la bobine favorise le développement d'une boucle de convection plus grande et donc une meilleure homogénéisation du liquide.

Lorsque la position initiale de l'interface germe/liquide est au dessous la spire, au centre de l'échantillon, le front s'éloigne de plus en plus de la spire et cette zone n'est plus soumise au brassage. L'interface se creuse progressivement jusqu'à sa déstabilisation, et même si des marquages ont pu être tracés de temps en temps, il n'y a pas de re-stabilisation notable.

Flèche de l'interface

Les profils de la flèche de l'interface tracés pour les deux expériences, montrent des allures similaires (Figure 6.16). Pour l'échantillon placé dans la bobine, la courbure est plus faible d'environ $1.5 mm$. Les valeurs atteintes juste avant la disparition de marquages sont $12 mm$ pour $BN+5mm$ et $14 mm$ pour $BN-5mm$.

Les mesures de la courbure ont été effectuées seulement dans la première partie des lingots, à cause de la disparition des marquages sur l'axe pour l'échantillon $BN-5mm$ et de l'impossibilité de tracer les interfaces complète pour $BN+5mm$. Mais, l'évolution différente de la flèche par la suite est remarquée sur la figure 6.12 : surcreusement presque continu dans le premier cas et affaiblissement de la courbure dans le deuxième.

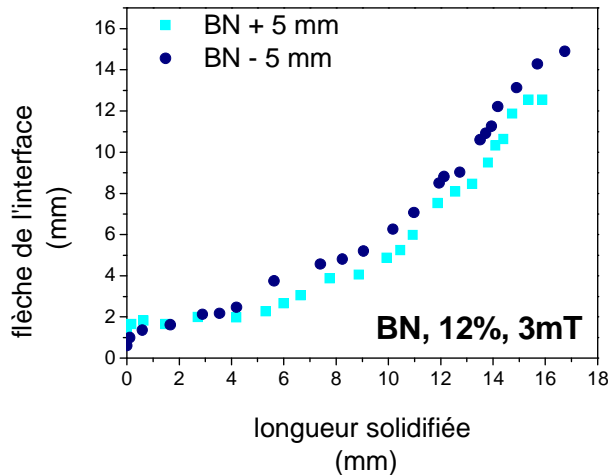


Figure 6.16 : Evolution de la flèche de l'interface dans les échantillons *BN+5mm* et *BN-5mm*.

Vitesse de solidification

La vitesse de solidification sur l'axe atteint un maximum de $0.6 \mu\text{m/s}$ et ensuite diminue progressivement. Sur les bords, comme le déplacement de l'interface l'indique, les vitesses de solidification sont aussi différentes : pour *BN-5mm* la vitesse augmente et devient supérieure à la vitesse de tirage et pour *BN+5mm*, après un transitoire, elle atteint une valeur de $0.9 \mu\text{m/s}$ et reste approximativement constante (Figure 6.17).

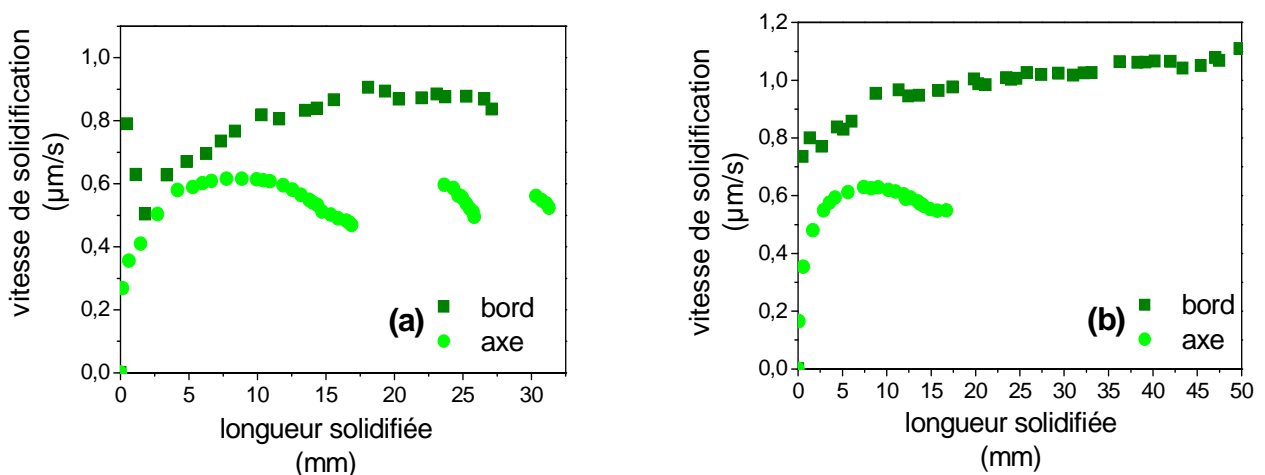


Figure 6.17 : Vitesse de solidification mesurée au long de l'axe de symétrie et au bord des échantillons en fonction de la longueur solidifiée (mesurée sur l'axe) : (a) *BN+5mm* ; (b) *BN-5mm*.

Analyses compositionnelles

La composition chimique de l'échantillon *BN-5mm* a été mesurée par la technique WDX et les profils obtenus sont présentés dans les figures 6.18 et 6.19. Trois zones distinctes peuvent être repérées dans l'évolution axiale de la concentration. Au début, entre l'interface germe/solide et l'endroit où l'échantillon est fissuré la concentration augmente progressivement. Ensuite, elle reste presque constante sur environ 10 mm et après 35 mm solidifiés, une déstabilisation chimique est

observée. Dans cette dernière partie, des inclusions de Sb pur et des régions riches en InSb ont été détectées.

Lors des observations métallographiques, la position de la déstabilisation morphologique de l'interface a été établie à 17 mm. Pourtant les mesures compositionnelles ne montrent pas des fluctuations dans cette zone et au contraire la composition devient plus homogène. Il semble que la disparition des marquages correspond à l'approche de la déstabilisation, mais ne coïncide pas exactement, en particulier si la concentration est constante ultérieurement.

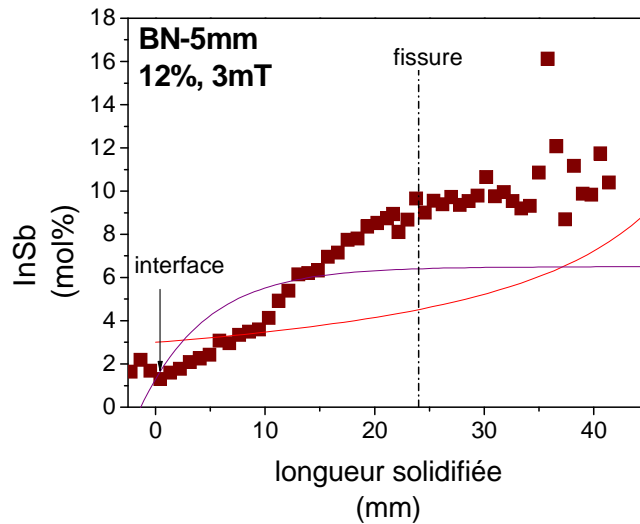


Figure 6.18 : Profil axial de concentration mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon *BN-5mm* (WDX).

Les mesures radiales de composition effectuées après 6.7, 12.7 et respectivement 31.7 mm solidifiés montrent une augmentation de la ségrégation radiale au cours de la solidification. Les valeurs, $\Delta C/C_0$, calculées à ces positions sont de 0.0975, 0.278 et respectivement 0.46.

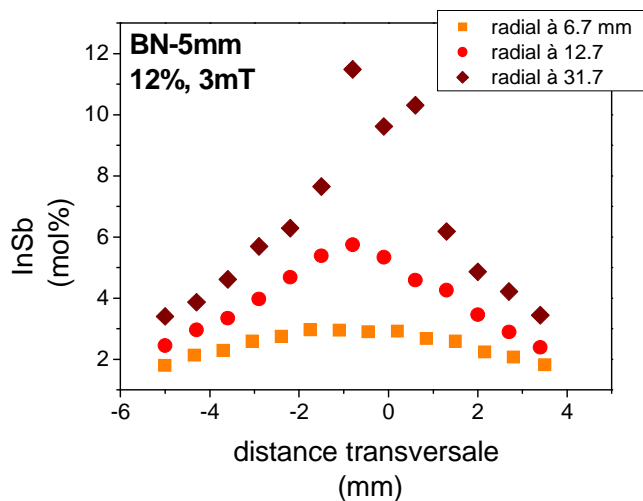


Figure 6.19 : Profils de la ségrégation radiale mesurés dans l'échantillon *BN-5mm*.

Malheureusement, l'échantillon *BN+5mm* n'a pas pu être analysé à cause de l'emploi du temps chargé de nos partenaires responsables de la caractérisation des matériaux dans le projet TPVCell.

6.3.4. Effet du matériau du creuset

L'effet d'une conductivité thermique du creuset plus faible a été étudié lors de deux expériences, une sous un champ magnétique alternatif de 3 mT et l'autre sans champ. Dans le premier cas, l'interface germe/solide a été placée dans la bobine, la position établie après l'analyse métallographique étant de $+2\text{ mm}$. Comme prévu, l'utilisation d'un creuset en silice a permis de diminuer la flèche de l'interface : à la jonction germe/solide, elle est de 0.4 mm pour l'échantillon *Silice+3mT* (Figure 6.22).

La figure 6.20 montre que l'interface se courbe et finit par se déstabiliser après 15 mm , même si la flèche reste bien inférieure à celle mesurée dans le creuset en BN. Le liquide semble bien mieux homogénéisé vu que l'interface disparaît en même temps au centre et au bord.

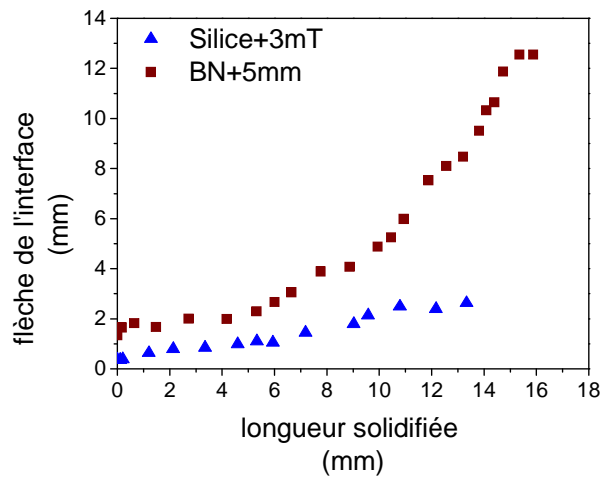


Figure 6.20 : Evolution de la flèche de l'interface dans les échantillons *BN+5mm* et *Silice+3mT*.

Le front de solidification recule progressivement par rapport à la bobine, tant au bord que sur l'axe, à cause de l'augmentation de la concentration. Au début de la solidification, tant que la flèche est petite, le déplacement est homogène, mais il devient ensuite plus important au centre à cause d'un effet solutal (Figure 6.21). La vitesse de solidification atteint $0.6\ \mu\text{m/s}$ sur l'axe et $0.9\ \mu\text{m/s}$ au bord.

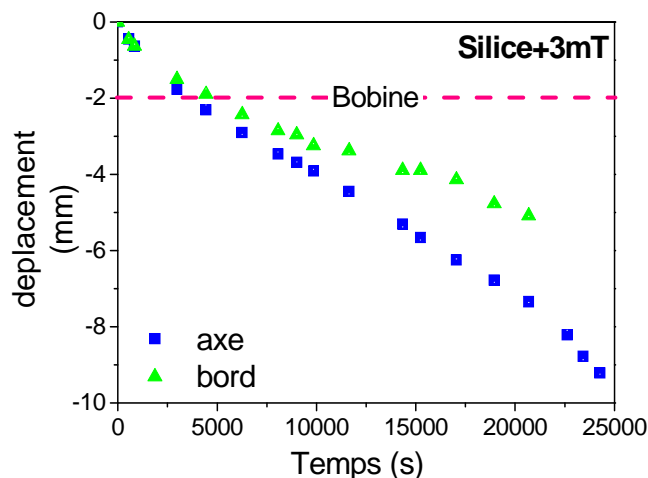


Figure 6.21 : Déplacement de l'interface mesuré expérimentalement.

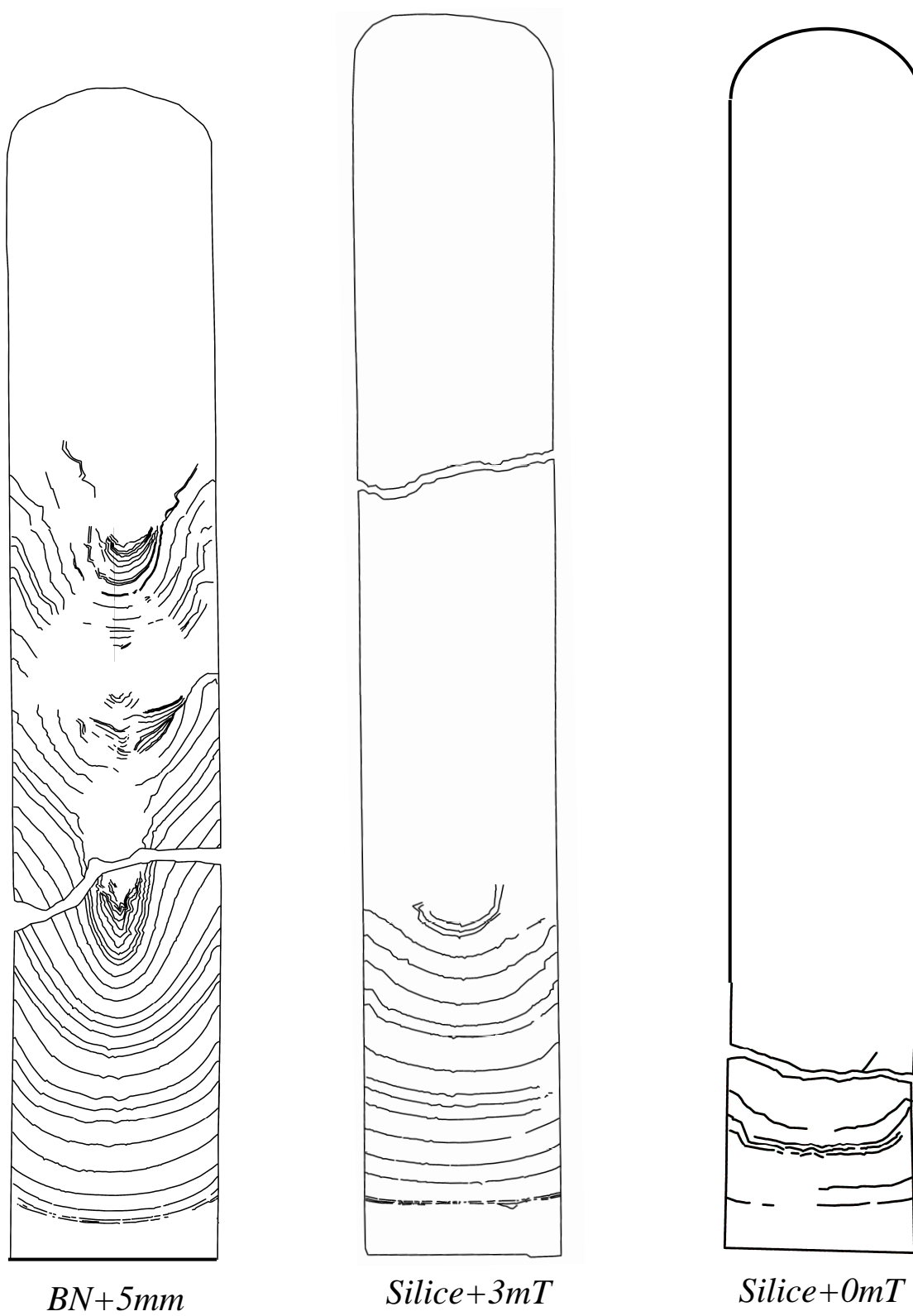


Figure 6.22 : Marquages des interfaces enregistrées pour les échantillons : (a) *BN+5mm*; (b) *Silice+3mT*; (c) *Silice+0mT*.

La composition chimique axiale a été mesurée par PIXE et le profil enregistré est présenté sur la figure 6.23. Sur la première partie de la courbe, les variations de concentration ne sont pas très importantes et une courbe de Scheil a été superposée, pour un coefficient de partage $k_{eff} = 0.25$ et une concentration nominale de $14 \% mol InSb$. Le paramètre convecto-diffusif, Δ_w , est égal à 0.25 indiquant la présence d'un régime convectif de transport dans la première partie du lingot. Des fluctuations dans la composition sont enregistrées après $15 mm$, endroit où la déstabilisation morphologique de l'interface a été observée.

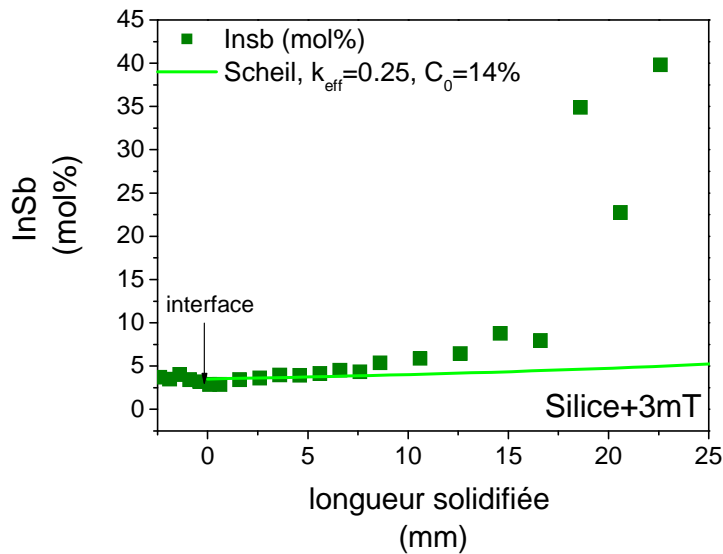


Figure 6.23 : Profil de ségrégation axiale mesuré sur l'axe de symétrie de l'échantillon *Silice+3mT*.

Déstabilisation morphologique de l'interface

La concordance entre les concentrations expérimentales auxquelles la disparition des marquages intervient et les valeurs théoriques prévues pour la déstabilisation par Tiller a été vérifiée de la même manière que pour les alliages à $20\% mol InSb$.

| Echantillon | Disparition marquages (mm) | C_s (%mol InSb) PIXE | Vitesse solidif. ($\mu m/s$) | Gradient thermique (K:/cm) | C_s Tiller (%mol InSb) |
|-------------|----------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| BN-5mm | 16.75 | 7.15 | 0.54 | 57 | 24 |
| Silice+3mT | 15 | 7.94 | 0.6 | 44 | 16.92 |

Tableau 6.9 : Comparaison entre les concentrations mesurées expérimentalement au moment de la déstabilisation de l'interface et les valeurs seuils prédite par l'inégalité de Tiller.

Pour l'échantillon *BN-5mm*, la composition pour laquelle la déstabilisation est observée expérimentalement est inférieure à la concentration calculée théoriquement. On remarque, sur le profil WDX tracé sur la figure 6.17, qu'elle ne dépasse pas 16% mol InSb même dans les zones où les fluctuations sont enregistrées.

La teneur en InSb de l'échantillon *Silice+ 3mT*, à l'endroit où nous avons supposé que la déstabilisation intervient, est inférieure aussi à la concentration seuil. Mais, dans ce cas, une augmentation importante de la concentration a lieu après 16 mm solidifié (de 8 % à 33 % mol InSb) et on peut admettre, compte tenu de la valeur théorique, que la déstabilisation intervient entre 16 et 18 mm, un peu plus tard que la disparition des marquages Peltier.

L'échantillon *Silice+0mT* présente une mauvaise qualité de la surface et les marquages des interfaces sont visible difficilement, même au début de la solidification.

Conclusion

Les expériences de solidification effectuées sous un champ magnétique alternatif montrent que la ségrégation radiale est réduite et une bonne qualité des cristaux est obtenue pour des alliages de concentration inférieure à environ 9% mol InSb. Pour des concentrations supérieures, des améliorations sont observées par rapport aux échantillons élaborés sans brassage électromagnétique, mais indépendamment de l'intensité du champ magnétique, la déstabilisation a été observée plus tôt ou plus tard, en fonction de la concentration en soluté.

Dans le cas des échantillons à 20%, pour un champ magnétique alternatif de 3mT un effet positif a été observé. Le brassage a permis de réduire la ségrégation chimique et de retarder la déstabilisation. Mais le déplacement de l'interface par rapport à la bobine au centre de l'échantillon, du à l'effet solutal, fait que le brassage n'agit plus dans cette région et un surcreusement de l'interface suivi par une déstabilisation se produit. Sur les bords, l'écart plus petit entre la bobine et le front de solidification pendant le tirage et une concentration moins élevée, font que le brassage est suffisamment intense et la déstabilisation retardée.

Une augmentation de l'intensité à 6mT introduit des effets secondaires pendant la solidification. Dans ce cas, le brassage électromagnétique est très intense, perturbant le champ thermique dans l'échantillon. Un surcreusement de l'interface plus accentué a été observé. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus lors de la modélisation numérique de la solidification pour un champ de 5mT.

Une variation du champ magnétique pendant la solidification, n'a pas apporté des différences visibles par rapport à l'expérience sous un champ de 3mT, l'interface au centre de l'échantillon étant déjà au dehors de la zone soumise au champ au moment où l'intensification du brassage a été effectuée.

Finalement, c'est l'échantillon 20%+3mT qui a donné les ségrégations radiales les plus faibles.

La position du front de solidification dans la bobine influence la taille et l'emplacement de la boucle de convection. Pour une position de l'interface plus haute que la base de l'inducteur, la boucle de convection est développée près de la paroi et donc le brassage est favorisé surtout dans cette zone. Un changement dans la forme de l'interface a été observé dans ce cas.

Une conductivité plus faible du creuset, a permis d'avoir un front de solidification moins courbé, mais le surcreusement de l'interface même s'il a été retardé, n'a pas pu être empêché. L'homogénéité et la qualité structurale de l'échantillon dans la partie non- déstabilisée est meilleure que pour les autres échantillons.

Des re-stabilisations de l'interface ont été observées après la métallographie de plusieurs lingots. Les zones re-stabilisées sont plus étendues pour les échantillons solidifiés sous champ magnétique. Il semble donc que le fort couplage entre les phénomènes thermiques, hydrodynamiques et chimiques peut entraîner des phénomènes oscillants.

La mise au point des expériences sous champ magnétique afin d'obtenir un brassage efficace est une tâche difficile nécessitant le contrôle très précis de plusieurs paramètres en même temps : l'intensité du champ, la position du front dans l'inducteur, le champ thermique dans le four afin de maintenir l'interface à la même position.

Conclusion et perspectives

Le but de la thèse a été d'étudier les effets d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman des alliages semi-conducteurs concentrés. Ce travail, rappelé brièvement ci-dessous, a permis d'obtenir des résultats dont nous présenterons le bilan, suivi des perspectives qu'il a ouvert :

Tout d'abord, les phénomènes physiques mis en jeu dans le processus de solidification et en présence d'un champ magnétique alternatif : courbure d'interface, ségrégations chimiques et brassage électromagnétique, sont rappelés et quantifiés. Les ordres de grandeur obtenus sont de plus affinés par un calcul numérique réalisé par C. Stelian pour une configuration Bridgman verticale sous champ magnétique alternatif. Ces valeurs ont constitué le point de départ pour le dimensionnement de l'installation expérimentale.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la mise au point des installations expérimentales employées lors de la synthèse des charges et de la solidification sous champ magnétique.

La synthèse des antimoniures, utilisés ensuite dans le Four Bridgman, a été réalisée par une nouvelle méthode, basée sur le phénomène d'induction électromagnétique, avantageuse par sa simplicité et le temps d'homogénéisation des éléments. L'installation utilisée a été mise en place dans le cadre de cette thèse. Les analyses compositionnelles des lingots élaborés montrent que les échantillons sont stœchiométriques et que leur qualité est bonne.

Dans le but d'observer les phénomènes engendrés lors de la solidification sous champ magnétique alternatif, le four de cristallogenèse Bridgman verticale a été modifié par la mise en place d'un inducteur en cuivre. Les effets de ce changement sur la thermique du four ont été calculés numériquement et comparés aux observations expérimentales. L'installation a été équipée aussi d'un système de marquage Peltier des interfaces solide/liquide. Des incertitudes de $\pm 2mm$ dans la position de l'échantillon par rapport à la bobine peuvent apparaître lors du montage expérimental très délicat.

Les expériences de cristallogenèse sont effectués dans les deux configurations : sans et avec champ magnétique.

Une première expérience de solidification a été réalisée à vitesse faible de tirage et sans champ magnétique, dans les conditions déterminées par l'équation analytique de la vitesse critique de tirage.

En ce qui concerne les expériences sous champ magnétique, les effets de l'intensité, de la position de l'interface solide/liquide dans la spire et de la conductivité thermique du creuset ont été étudiés. Tout d'abord, nous avons effectué des essais préliminaires sur des alliages de concentration 1-9% mol InSb afin de vérifier la fonctionnalité de notre installation. La solidification des alliages concentrés a été réalisée pour deux compositions : 12 et 20 % mol InSb.

Suite à nos expériences plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- La ségrégation axiale et radiale dans l'échantillon concentré élaboré à vitesse faible de tirage ($0.4 \mu\text{m/s}$) à été réduite par rapport à celle observée dans les alliages solidifiés à des vitesses plus élevées ($1 \mu\text{m/s}$) et la déstabilisation de l'échantillon a été retardée. Un régime de solidification convectif est établi dans le liquide, la vitesse de tirage faible permettant une homogénéisation du soluté par convection. Ces observations confirment les résultats prédits par la modélisation numérique de l'expérience et aussi les résultats expérimentaux de Dutta.
- Pour l'alliage dilué ($1\% \text{ mol InSb}$) solidifié sous un champ magnétique variable, nous avons observé que l'augmentation de l'intensité du champ magnétique joue surtout par l'effet thermique. La chaleur dégagée par effet Joule dans l'inducteur a des conséquences sur la courbure de l'interface et l'évolution de la ségrégation radiale peut être corrélée avec la variation de la flèche de l'interface. Donc, l'effet de la courbure de l'interface est plus important que celui du champ magnétique.
- Un effet positif du champ magnétique alternatif sur la ségrégation radiale et la déstabilisation est observé lors de la solidification des alliages de concentration 1 à 9 % *mol InSb*. La variation de la ségrégation radiale le long des lingots est faible et les valeurs mesurées sont inférieures à celle obtenues par N. Duhanian pour des échantillons avec des concentrations similaires, sans brassage. Une bonne corrélation peut être établie entre les fluctuations de la flèche de l'interface et de la ségrégation axiale, qui pourrait être expliquées par une modification du régime hydrodynamique au cours du tirage.
- Dans le cas des alliages concentrés, l'application d'un champ magnétique alternatif a un effet positif, mais de courte durée ; même si la déstabilisation est retardée, elle n'a pas pu être empêchée. Le fait que pour des intensités faibles du champ, le brassage électromagnétique n'est pas suffisamment intense pour éviter l'amortissement solutal a été montré aussi par la simulation numérique
- L'augmentation de l'intensité du champ magnétique, au début de la solidification, a des effets nuisibles. Le surcreusement de l'interface est plus important et le lingot est déstabilisé plus tôt en appliquant un champ de 6 mT au lieu de 3 mT . Ces phénomènes sont à rapprocher des résultats numériques, dans lesquels même pour une intensité plus faible (5 mT) la convection induite est assez forte pour perturber le champ thermique.
- La position du front de solidification par rapport à la bobine apparaît comme un paramètre très important ; on remarque qu'elle joue beaucoup sur les formes des interfaces, vraisemblablement par un effet sur la taille, l'intensité et la position de la boucle de convection.
- L'utilisation d'un creuset en silice avec une conductivité thermique plus petite a permis d'avoir une interface moins courbée ; cet effet corrélé avec le brassage électromagnétique a déterminé une augmentation plus lente de la ségrégation axiale suivant les lois de Scheil et une meilleure qualité de cristaux dans la zone stable.
- Un phénomène inattendu lors des nos expériences est la re-stabilisation du front de solidification. Il a été observé dans plusieurs lingots, même en l'absence d'un brassage électromagnétique.

Nos résultats montrent que le brassage électromagnétique favorise la diminution de la ségrégation chimique tant pour les alliages dilués que pour les concentrés et que le champ magnétique alternatif semble être un moyen simple pour contrôler la convection lors de la solidification des alliages semi-conducteurs. Pourtant, les améliorations observées par rapport aux expériences sans champ externe sont limitées, une continuation de ce travail étant nécessaire afin de trouver les conditions expérimentales optimales en termes de concentration, vitesse et champ magnétique pour un brassage efficace du liquide tout le long de la solidification.

Une première étape proposée pour une meilleure compréhension du rôle du champ magnétique alternatif est de réévaluer ses effets sur les alliages moins concentrés (3 à 9 %). En effet, les résultats obtenus pour les alliages de concentration 1 à 9 % *mol InSb* indiquent des améliorations en ce qui concerne l'évolution de la ségrégation radiale, mais ils montrent aussi des fluctuations de la courbure de l'interface et de la ségrégation axiale. Pour une meilleure interprétation de nos résultats et pour une comparaison plus claire, il serait intéressant de refaire ces expériences dans les mêmes conditions expérimentales et sans champ magnétique.

Le brassage électromagnétique du liquide a permis de retarder la déstabilisation de l'interface dans les alliages concentrés. Il reste à trouver les conditions dans lesquelles ce phénomène est ralenti le plus possible. Vu que nous sommes limités dans l'amplification de l'intensité du champ par les effets secondaires négatifs qui interviennent, une solution sera de maintenir le champ magnétique constant et de diminuer la vitesse de tirage afin de trouver le rapport pour lequel on arrive à avoir une solidification stable dans une bonne partie du lingot. Nous proposons d'effectuer des expériences pour différentes concentrations et de trouver une courbe expérimentale de la variation de la concentration en fonction de la vitesse pour un champ donné.

Un aspect qui influence la convection électromagnétique et qui reste à maîtriser est la position du front de solidification dans l'inducteur. La régression de l'interface observée pour les alliages concentrés (effet solutal) et son avancée dans le cas des alliages dilués rend impossible la connaissance de sa position pendant la solidification. Les modifications de températures imposées pendant nos expériences ont permis de réduire l'écart entre l'interface et la spire, surtout sur les bords. Afin de réduire complètement cette différence et de maintenir l'interface à la même position, un contrôle plus précis de la thermique du four et en conséquence, une amélioration du dispositif expérimental sont nécessaires.

Des effets intéressants de la position de l'interface solide/liquide dans la bobine et de l'intensité du champ magnétique sur la forme des interfaces ont été mis en évidence. Nous avons essayé de formuler des hypothèses concernant les phénomènes responsables, mais pour une meilleure interprétation ces résultats doivent être complétés par des expériences à des valeurs du champ magnétique intermédiaires entre 3 et 6 *mT* et affinés par la modélisation numérique.

Un autre paramètre qui agit directement sur la vitesse du mouvement convectif et qui reste à étudier est la fréquence du champ magnétique. Toutes nos expériences ont été effectuées pour la même fréquence de 5000 *Hz* pour laquelle la simulation numérique avait prévu un brassage maximal. Vu la complexité des phénomènes, garder ce paramètre constant a été une bonne idée pour une première approche, mais il reste à vérifier expérimentalement que cette valeur donne une intensité maximale du brassage.

Références

- [Alves et al.,2000] : L.C. Alves, M.B.H. Breese, E. Alves, A. Paúl , M.R. da Silva, M.F. da Silva, J.C. Soares, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (2000) 334-338.
- [Amariei, 2003] : A. Amariei, Report on the samples M 4-1, M4-3, M5-1, M5-3 and GaInSb 7, sent by EPM/ Grenoble, 2003.
- [Angelier, 1994] : B. Angelier, Thèse CNAM, 1994.
- [Ansara et Gambino, 1976] : I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, J. Crystal Growth 32 (1976) 101.
- [Aziz, 1982] : M.J. Aziz, J. Appl. Phys. 53 (2) (1982) 115.
- [Barat, 1995] : C. Barat, Thèse Université de Rennes, 1995.
- [Barat et al., 1998] : C. Barat, T. Duffar, J.P. Garandet, J. Crystal Growth 194 (1998) 149.
- [Burton et al., 1953] : J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, J.Chemical Physics, 21(1953) 428.
- [Camel, 1986] : D. Camel, J. J. Favier, A. Rouzaud, Four de cristallogénèse, Brevet Brevatome, n.8411386, 1986.
- [Chioncel et al., 2004] : M.F. Chioncel, C. Díaz-Guerra, J. Piqueras, N. Duhanian, and T. Duffar, J. Optoelectron. Adv. M. 6 (2004) 237.
- [Coriell et Sekerka, 1979] : S.R. Coriell, R.F. Sekerka, J. Crystal Growth, 46 (1979) 479.
- [Corre et al., 1997] : S. Corre, T.Duffar, M. Bernard, M. Espezel, J. Crystal Growth 180 (1997) 604-614.
- [Corregidor, 2003] : V. Corregidor, Rapport « RBS, Microprobe/PIXE and X-ray diffraction analysis of GaInSb and GaSb samples, 2003.
- [Coutts et Fitzgerald, 1998] : T.J. Coutts, M.C. Fitzgerald, Scientific American, September (1998) 90-95.
- [Davidson, 2001] : Davidson P.A.: An introduction to magnetohydrodynamics. Cambridge university press, ISBN 9780521794879 (2001).
- [Delannoy et al, 2002] : Y. Delannoy, C. Alemany, K.I. Li, P. Proulx, C. Trassy, Solar Energy Mater. Sol. Cells 72 (2002) 69-75.
- [Delannoy, 2005] : Y. Delannoy, Habilitation à diriger des recherches, INPG, 2005.

- [Días-Guerra, 2003] : C. Días-Guerra, Report on GaSb feed material samples from EPM-MADYLAM, 2003.
- [Días-Guerra, 2003] : C. Días-Guerra, Report on GaInSb feed material samples from EPM-MADYLAM, 2003.
- [Dold, Benz 1997] : P. Dold, K.W. Benz, Cryst. Res. Technol. 32 (1997) 51.
- [Dold et al, 1999] : P. Dold, K.W. Benz, Progr. Cryst. Growth Char. Mater. 38 (1999) 7-38.
- [Duffar et al., 1996] : T. Duffar, J. Abadie, N. Duhanian, C. Marin, E. Dieguez, Compte rendu SPCM, n° 10, 1996.
- [Duhanian, 1998] : N. Duhanyan, Thèse Université Paris7, 1998.
- [Duhanian et al., 2005] : N. Duhanian, T. Duffar, C. Marin, E. Dieguez, J.P. Garandet, P. Dantan, G. Guiffant, J. Crystal Growth, 275 (2005) 422–432.
- [Dutta, 2005] : P.S.Dutta, J. Crystal Growth, 275 (2005) 106-112.
- [Dutta et Ostrogorsky, 1998] : P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, J. Crystal Growth, 194 (1998) 1-7.
- [Garandet, 1991] J. Crystal Growth 114 (1991) 593.
- [Garandet et al., 1991] : J. P. Garandet, T. Duffar and J.J. Favier, J. Crystal Growth 113 (1991) 587.
- [Garandet, 1992] : J. P. Garandet, J. Crystal Growth 125 (1992) 112.
- [Garandet et al., 1994] : J.P. Garandet, J.J. Favier, D. Camel "Handbook of Crystal growth 2", Edition Hurlé (1994).
- [Garandet, 1995] : J. P. Garandet, C. Barrat, T. Duffar, Int. J. Heat Mass Transf. 38 (1995) 12.
- [Garandet et Duffar, 2001] : J. P. Garandet, T. Duffar, "Physics of fluids in microgravity", R. Monti Ed. , ISBN 0415275814 (2001).
- [Garandet et al. 2000] : J. P. Garandet, S. Corre, S. Kaddeche and T. Alboussièrè J. Crystal Growth 209 (2000) 970.
- [Gelfgat, 1999] : Y. Gelfgat, J. Crystal Growth, 198/199 (1999) 165-169.
- [Goldschmidt, 1926] : V. M. Goldschmidt, Skrifter Norsche Videnskaps Akads. Oslo, I: Mat. Naturv. kl. (1926) VIII.
- [Juang et al, 1991] : F.S. Juang, Y.K. Su, and T.S. Wu, Solid State Electron. 34 (1991) 1225.
- [Kaddeche et al., 1996] : S. Kaddeche, J.P. Garandet, C. Barat, H. Ben Hadid, D. Henry, J.Crystal Growth 158 (1996) 144.
- [Kudman et al., 1967]: I. Kudman, L. Ekstrom, D. Seidel, J.Appl.Phys. 38 (1967) 4461.
- [Marin et al., 1997] : C. Marin, P.S. Dutta, E. Diéguez, P. Dusserre, T. Duffar, J. Crystal Growth 173 (1997) 271-276.

- [Meyer et Ostrogorsky, 1997] : S. Meyer, A.G. Ostrogorsky, J. Crystal Growth, 171 (1997) 566-576.
- [Moffat, 1991] : H.K. Moffat, Electromagnetic stirring. Physics of fluids A 3 (1991)1336-1343.
- [Moreau, 2005] : R. Moreau, Communication personnelle, 2005.
- [Mullin et Hulm 1958] : J.B. Mullin, K.F.Hulm, J. Electronics Control, 4 (1958) 170-174.
- [Naumann et Lehocsky 1983] : R.J. Naumann, S.K. Lehocsky, J. Crystal Growth 61 (1983) 173.
- [Ostrogorsky, 1990] : A.G. Ostrogorsky, J. Crystal Growth, 104 (1990) 233–238.
- [Ostrogorsky, 1991] : A.G. Ostrogorsky, J. Crystal Growth, 110 (1991) 950–954.
- [Ostrogorsky et al., 1993] : A.G. Ostrogorsky, H.J. Sell, S. Scharl, G. Müller J. Crystal Growth, 128 (1993) 201-206.
- [Patzold et al., 2002] : O. Patzold, I. Grants, U. Wunderwald, K. Jenkner, A. Cröll, G. Gerbeth, J. Crystal Growth, 245 (2002) 237-246.
- [Rouzaud, 1984] : A. Rouzaud, Thèse INPG, 1984.
- [Sequeira et al., 2001] : A.D. Sequeira, N. Franco and J. Neves, Mat. Sci. Forum, 378-381 (2001) 206-211.
- [Scheil, 1968] : E. Scheil, Z. Metallk, 34 (1942) 70.
- [Stelian et al., 2001] : C. Stelian, T. Duffar, J.L. Santailler, F. Barvinschi, I. Nicoara, Cryst. Res. Technol. 36 (2001) 663.
- [Stelian, 2001] : C. Stelian, Thèse Université de Vest Timisoara, 2001.
- [Stelian et Duffar, 2004]^a : C. Stelian, T. Duffar, J. Crystal Growth, 266 (2004) 190-199.
- [Stelian et al., 2004]^b : C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar, J. Crystal Growth 266 (2004) 207–215.
- [Stelian et Duffar, 2005] : C. Stelian, T. Duffar J. Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 585-594.
- [Stelian et al., 2005]^a : C. Stelian, T. Duffar, A. Mitric, V. Corregidor, L.C. Alves, N.P. Barradas, J. Crystal Growth, 283 (2005) 124–133.
- [Stelian et al., 2005]^b : C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar, J. Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 1571-1584.
- [Stelian et Vizman 2006] : C. Stelian, D.Vizman, Cryst. Res. Technol., 41/7, (2006), 645-652.
- [Taberlet et Fautrelle, 1985] : E. Taberlet, Y. Fautrelle, J. Fluid Mech. 159 (1985) 409.
- [Taylor et Groot 1980] : R. E. Taylor, H. Groot, High temperature – High pressure, 12 (1980) 147-160.

[Tiller et al., 1953] : W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 428.

[Vincent et al., 2005] : J. Vincent, V. Bermudez, E. Dieguez, L.C. Alves, V. Corregidor, N.P. Barradas, *J. Crystal Growth* 275 (2005) e537–e542.

[Volz et al, 2005] : M.P. Volz, J.S. Walker, M. Schweizer, S.D. Cobb, F.R. Szofran, *Journal Crystal Growth* 282 (2005) 305–312.

[Wilson, 1978] : L. O. Wilson, *J. Crystal Growth* 44 (1978) 37.

ANNEXE A : Propriétés physiques des alliages GaInSb

| | |
|-----------------------------------|--|
| Point de fusion du GaSb | $T_S^0 = 980K$ |
| Masse volumique | |
| Etat solide : | $\rho_S = 5.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| Etat liquide : | $\rho_L = 6.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| Capacité calorifique | |
| Etat solide : | $c_{PS} = 0.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Etat liquide : | $c_{PL} = 0.33 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Conductivité thermique | |
| Etat solide : | $k_S = (7.8 - 0.12 \cdot C) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Etat liquide : | $k_L = 17.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Chaleur latente | $\Delta H = 3.13531 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1}$ |
| Coefficient d'expansion thermique | |
| Etat solide : | $\beta_T = 7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Etat liquide : | $\beta_T = 9.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ |
| Coefficient d'expansion chimique | |
| Etat solide : | $\beta_C = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1}$ |
| Etat liquide : | $\beta_C = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1}$ |
| Viscosité cinématique: | $\nu = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Diffusivité chimique : | $D_0 = 1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Coefficient de partage : | $k = 0.2$ |
| Pente du liquidus : | $m_L = 1.3 \text{ K} \cdot \text{mol}\%^{-1} \quad C < 10\%$ $m_L = 1.7 \text{ K} \cdot \text{mol}\%^{-1} \quad C > 10\%$ |
| Conductivité électrique | $\sigma = 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ |

Propriétés physiques du creuset en BN

| | |
|------------------------|---|
| Masse volumique | $\rho_C = 1.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| Capacité calorifique | $c_{PC} = 1.85 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Conductivité thermique | $k_C = 30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |

Résumé

La croissance des alliages semi-conducteurs concentrés homogènes représente une tâche difficile à cause de la ségrégation des éléments au cours du processus de solidification. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une méthode originale, basée sur les effets du champ magnétique alternatif, destinée à réduire la ségrégation chimique et à éviter l'amortissement solutal dans les alliages GaInSb concentrés.

Dans le but d'analyser les effets du champ magnétique, une installation Bridgman verticale équipée d'un inducteur en cuivre et d'un système pour le marquage Peltier des interfaces solide/liquide a été mise au point. La bobine placée autour de l'échantillon et parcourue par un courant alternatif génère dans le liquide, près de l'interface de solidification, un mouvement convectif susceptible d'améliorer l'homogénéisation du liquide.

Dans un premier temps, les résultats à faible vitesse de tirage et sans champ magnétique sont reproduits et vérifiés. Des essais préliminaires sous champ sur des alliages GaInSb de concentrations variant de 1% à 8% mol InSb ont été réalisés. Les résultats montrent que, dans ces cas, la ségrégation radiale ne varie pas significativement et elle est maintenue à des valeurs plus faibles que celles enregistrées pour des expériences sans brassage électromagnétique.

Les phénomènes engendrés lors de la solidification des alliages concentrés sous champ magnétique alternatif ont été analysés en variant plusieurs paramètres : la concentration de l'alliage $Ga_xIn_{(1-x)}Sb$ (12 et 20% mol InSb), l'intensité du champ magnétique alternatif, la position initiale de l'interface solide/liquide dans la spire et le matériau du creuset. Des effets importants sur la forme et la courbure des interfaces, ainsi qu'un retardement dans la déstabilisation de l'interface ont été observés. Cependant, le brassage créé n'est pas suffisamment intense pour éviter l'amortissement solutal, quelle que soit l'intensité du champ magnétique.

Mots clés : croissance Bridgman, alliages semi-conducteurs, ségrégation solutale, champ magnétique alternatif, courbure de l'interface

Abstract

The growth of homogeneous concentrated semiconductor alloys is a difficult task because of the elements segregation during the solidification process. In the framework of this thesis, we studied an original method, based on the alternating magnetic field effects, in order to reduce the chemical segregation and to avoid the solutal damping in the GaInSb concentrated alloys.

A Bridgman vertical furnace provided with a copper inductor and a system for Peltier marking of the solid/liquid interfaces was developed with the aim to investigate the magnetic field effects. When an AC current passes through the coil, placed around the sample, a convective movement is generated in the liquid near the solidification interface, which is likely to improve the homogenization of the liquid.

First, the results at low pulling rate and without magnetic field were reproduced and checked. Preliminary tests under alternating magnetic field were carried out on the alloys with a concentration between 1% and 8% mol InSb. The results show that the radial segregation is almost constant and it is maintained at lower values than those recorded for experiments without electromagnetic stirring.

The phenomenon generated during the growth of the concentrated alloys under alternating magnetic field were analyzed through the variation of several parameters: the concentration of the $Ga_xIn_{(1-x)}Sb$ alloys (12 et 20% mol InSb), the intensity of the alternating magnetic field, the initial position of the solid/liquid interface in the coil and the crucible material. Important effects of the electromagnetic convection on the shape and the curvature of the interfaces, as well as a delayed-action in the interface destabilization were observed. However, the electromagnetic mixing is not sufficiently strong to avoid the solutal damping, whatever the magnetic field intensity may be.

Discipline : Science et Génie des Matériaux

Laboratoire : Elaboration par Procédés Magnétiques
BP 95, 38402 Saint Martin D'Hères, France