

# La méthode de tirage de Czochralski

## -par Bernard Ferrand-

Le fondateur de la cristallogénèse scientifique est le professeur A. Verneuil. Dans un compte-rendu à l'Académie des Sciences en 1904, il décrit une technique de croissance par fusion à la flamme qui lui permet d'obtenir les premiers monocristaux de saphir et rubis [1]. La première expérience de tirage d'un monocristal à partir d'un bain fondu, a été réalisée en 1916 par Jan Czochralski. Il s'agissait du tirage d'un fil d'étain monocristallin [2], [3]. Toutes les techniques de cristallisation, qui se sont développées ensuite (Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger (1936)...) vont attendre plusieurs années pour se développer. L'intérêt croissant des cristaux pour la recherche depuis les années 50 va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogénèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature elle-même n'a pas su créer. Les nombreux travaux qui lui sont alors consacrés vont déboucher sur d'extraordinaires applications techniques, notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optique. L'importance des monocristaux demeure aujourd'hui essentielle pour les technologies présentes et futures [4].

La découverte du transistor dans les laboratoires Bell aux USA en 1950 va permettre de lancer le tirage d'un premier cristal industriel de grandes dimensions par la méthode Czochralski: le germanium [5]. Puis ce sera le silicium, ainsi que les semi-conducteurs III-V (AsGa, InP) et II-VI (CdTe). La découverte en 1960 du premier cristal laser, le rubis ou alumine dopée chrome :  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , obtenu par croissance Verneuil, lance le développement de la cristallogénèse des cristaux pour l'optique [6]. C'est d'ailleurs grâce au rubis que fut mis en évidence expérimentalement pour la première fois l'effet LASER. L'année suivante, l'effet laser est obtenu à  $1,064 \mu\text{m}$  dans un monocristal de  $\text{CaWO}_4$  dopé Nd, obtenu par tirage Czochralski [7]. Puis ce fut la découverte du monocristal de grenat d'yttrium et aluminium :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Outre les cristaux lasers (à matrices ioniques ou à semi-conducteurs) [8], les applications faisant appel à des effets optiques non-linéaires ont permis le développement de nombreux nouveaux monocristaux [9].

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est donc le tirage Czochralski. Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. En réalité, on fait varier l'apport de puissance au bain, le cristal compensant la différence en générant plus ou moins de chaleur latente de solidification, donc en modifiant son diamètre. La pesée du cristal n'est pas utilisée pour le silicium car le solide est plus léger que le liquide (Figure 1).

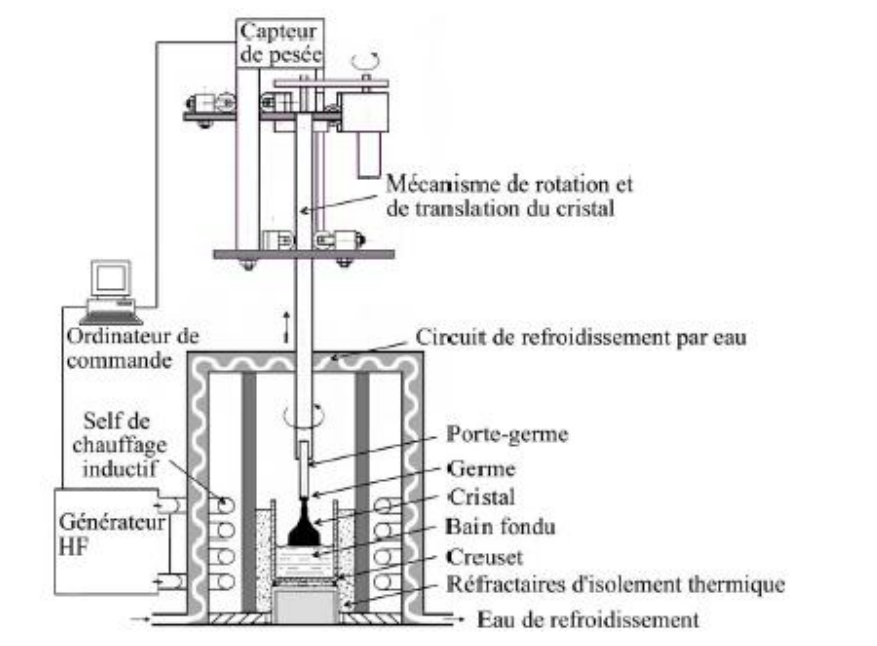


Figure 1 : Principe de la méthode de tirage Czochralski

Un appareillage Czochralski est généralement composé de 2 parties : une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction haute fréquence. Pour certains cristaux (silicium,  $\text{LiNbO}_3$ , par exemple) un chauffage résistif peut être utilisé. L'ensemble doit pouvoir

travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide. La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage, à la sensibilité de la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset.

L'interface de croissance que l'on peut ajuster en jouant sur la vitesse de rotation du germe doit être la plus plate possible afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations. Du fait des hautes températures de fusion, les creusets doivent être constitués d'un matériau neutre chimiquement vis-à-vis du matériau à élaborer et de l'atmosphère, ce qui impose des métaux nobles : platine ou iridium pour les oxydes. En particulier l'utilisation de l'iridium interdit de travailler en atmosphère riche en oxygène. Dans le cas de semi-conducteurs ou de matériaux non oxydes, l'utilisation de creusets en quartz ou carbone peut être envisagée.

La croissance est généralement décomposée en 3 phases :

- l'affinage au diamètre du germe (quelques millimètres) qui permet d'éliminer les défauts en provenance de celui-ci
- la réalisation de la tête du cristal qui consiste à atteindre plus ou moins rapidement le diamètre nominal du cristal (25, 50, 75, 100... millimètres), ce qui permet de diminuer certains défauts du type dislocations par exemple
- le tirage au diamètre qui doit être le plus stable possible, sans fluctuations de diamètre, sans à-coups de puissance et de translation et qui peut durer plusieurs dizaines d'heures. En fin de tirage le cristal est soulevé lentement du bain, puis une rampe de refroidissement est appliquée (Figure 2).

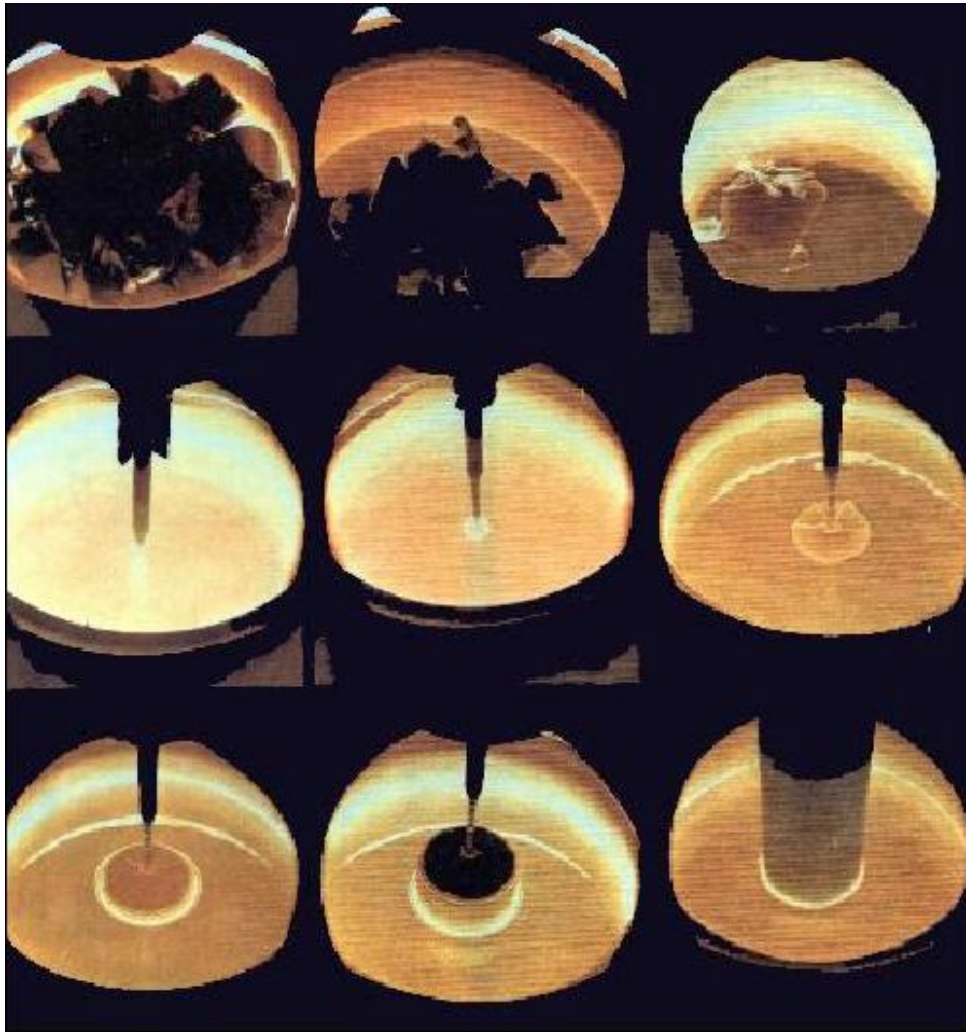


Figure 2 : Les différentes étapes de la croissance d'un cristal par méthode Czochralski (ici monocristal de Si)

Les vitesses de croissance utilisées en technique Czochralski sont de l'ordre de quelques mm/heure pour les matériaux non dopés. En cas de dopage, notamment en vue d'un effet laser (néodyme dans YAG par exemple), il est nécessaire de diminuer fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm par heure [10]. Cette réduction a pour effet d'éviter les défauts liés à des phénomènes locaux de surfusion (appelés striations) et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Ce problème est particulièrement critique dans le cas de substitutions de cations ayant des rayons ioniques très différents.

Pour certains cristaux particulièrement sensibles aux chocs thermiques ( $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{LaTiO}_3$  par exemple), un four auxiliaire de recuit peut être ajouté [11]. Les conditions de croissance dépendent fortement des cristaux étudiés. Outre les grenats (aluminates, gallates...), niobates et tantalates de lithium, la méthode Czochralski permet d'obtenir de nombreux monocristaux : aluminates ( $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ), silicates ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ), germanates ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ), vanadates ( $\text{YVO}_4$ ), borates ( $\text{YCa}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{GdCa}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ ), tungstates ( $\text{CaWO}_4$ ), mais également fluorures ( $\text{LiYF}_4$  notamment [12]).

Pour la croissance de certains matériaux qui doivent être obtenus en grand diamètre, une méthode Czochralski modifiée a été mise au point, c'est la méthode Kyropoulos. Le concept de base est le même que pour le Czochralski mais après démarrage de la croissance, la translation est stoppée et le contrôle de la croissance est réalisé par une diminution de la puissance du générateur à haute fréquence. Cette méthode est essentiellement utilisée pour la croissance de gros cristaux d'halogénures alcalins ( $\text{NaI}$ ,  $\text{CsI}$ ...). Certains monocristaux semi-conducteurs et composés optoélectroniques ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{InP}$ ...) sont difficiles à obtenir en raison de la dissociation du bain en cours de croissance. Une des solutions retenues pour éviter cet inconvénient consiste à emprisonner le bain [13]. Ceci a permis de mettre au point des techniques de tirage, soit à travers un encapsulant, soit dans une ampoule scellée, soit sous pression contrôlée (quelques atmosphères pour  $\text{GaAs}$ ).

Plus de détails sur la méthode Czochralski peuvent être obtenus dans un certain nombre d'ouvrages spécialisés en croissance cristalline [14], [15].

## Références :

- [1] A. Verneuil, Annales de Chimie et de Physique 8e série III (1904), 20.
- [2] J. Czochralski, Z. Physik Chem. 92 (1918) 219.
- [3] M. Spiesser, Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux. Bulletin GFCC (Mai 1999).

- [4] H.J. Scheel, Historical aspects of crystal growth technology. *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 1.
- [5] G.R. Teal et J.B. Little, Growth of germanium single crystals. *Phys. Rev.* 78 (1950) 647.
- [6] T.H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 187 (1960) 493.
- [7] L.F. Johnson et K. Nassau, First continuous operation of an optically pumped solid-state laser in Nd:CaWO<sub>4</sub> at 1.06 microns. *Proc. IRE* 49 (1961) 1704.
- [8] D. Vivien, Les matériaux laser solides. *Ann. Chim. Fr.* 20 (1995) 211.
- [9] Growth and characterization of non-linear optical materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 20, 1/2 (1990) 1.
- [10] R.F. Belt, R.C. Puttback et D.A. Lepore, Crystal growth and perfection of large Czochalski Nd:YAG single crystals. *J. Cryst. Growth* 13/14 (1972) 268.
- [11] C.D. Brandle et D. C. Miller, Czochralski growth of large diameter LiTaO<sub>3</sub> crystals. *J. Cryst. Growth* 24/25 (1974) 432.
- [12] B. Cockayne, J.G. Plant et R.A. Clay, The Czochralski growth and laser characteristics of LiYF<sub>4</sub> scheelite single crystals. *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 407.
- [13] J.B. Mullin, B.W. Straughan et W.S. Brickell, Liquid Encapsulation Techniques: The use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt growth of InAs, GaAs crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 782.
- [14] J.C. Brice, *Crystal Growth Process*, Chapitre 4, Ed. John Wiley and Sons, (1986) 129
- [15] D.T.J. Hurle et B. Cockayne, *Bulk Crystal Growth*, Part A2, Ed. North-Holland, (1994) 99