

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Matériaux et Composants

CRISTALLOGENESE DE MONOCRISTAUX PAR PROCEDE CZOCHRALSKI :

MISE EN ŒUVRE DE LA REGULATION AUTOMATIQUE

DU DIAMETRE DU CRISTAL PAR PESEE

Par

Brahim REKIK

Devant le jury composé de :

Y. BEN KEDDA	Maître de conférence, U. de Blida	Président de jury
K. FERDJANI	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
N. BOUZROURA	Maître de conférence, USTHB	Examineur
D. OUADJAOUT	Maître de recherche, UDTS	Promoteur
M. DERBAL	Chargé de cours, U. de Blida	Co –Promoteur

Blida, janvier 2005

ملخص

لقد تمحورت دراستنا هاته في إجراء عمل تجريبي للحصول على بلور أحادي ذي قطر متساوي ثابت للإستعمالات الكهروضوئية والإلكترونيات المعقدة والضوئيات (الليزر، العدسات...)، وذلك باستعمال طريقة شوكرالسكي التي تتميز بعدة مزايا، كونها سريعة، والأهم من ذلك أنه يمكننا بها مراقبة عملية التبلور و بالتالي التحكم في شكل البلورة وأيضا كون البلور جد شفاف ووحيد التبلور وأسطواني الشكل، مستعرضين بذلك الدراسة النظرية ومختلف الظواهر الفيزيائية المرافقة للنمو البلوري . على ضوء هذا المشروع تمت الدراسة بواسطة البرنامج الالي LABVIEW6.1 الذي ساعدنا كثيرا في دراسة مشروعنا هذا خاصة في مراقبة نظام التبلور والتغيير فيه باستعمال الحاسوب وربطه بالأجهزة وذلك باستعمال برنامج آلي يهدف إلى إشراك جميع الأجهزة (منظم حراري، ميزان) في النظام المستعمل، والتحكم يكون بهذا البرنامج الذي يدير النمو البلوري بدقة ويراقب زيادة قطر البلور أو نقصه بواسطة كئلته فيعدله أوتوماتيكيا بالتغيير في درجة الحرارة، وذلك على مدى مدة السحب في كل لحظة.

RESUME

Notre étude a pour objectif de mettre expérimentalement en oeuvre la méthode de pesée pour l'obtention de monocristaux de diamètres réguliers à l'aide de la méthode de Czochralski. Le contrôle automatique du diamètre du cristal en cours de tirage présente en effet un intérêt technologique évident dans les domaines de la microélectronique, de l'optique ainsi qu'en photovoltaïque, qui exigent comme substrats des plaquettes de dimensions normalisées. L'avantage de la technique Cz est qu'elle permet d'obtenir des cristaux de tailles et de qualités appréciables avec des vitesses de croissance élevées ; cependant elle exige un contrôle rigoureux de nombreux paramètres influençant le procédé de croissance. A ce stade du travail, nous sommes parvenus à réaliser un programme informatique de contrôle automatique de diamètre sous environnement LABVIEW6.1 (National Instruments). Ce logiciel gère automatiquement, via le port série du PC, tous les instruments composant notre système de cristallogenèse (régulateur de température, balance électronique, ...). Il dirige avec précision la croissance du cristal, et atténue en temps réel l'écart de diamètre à la consigne à partir de la mesure de la variation de la masse de bain fondu contenu dans le creuset; ainsi, il corrige automatiquement cet écart en agissant régulièrement sur la température de chauffage.

ABSTRACT

Our study has for objective to implement experimentally the method of weighed for the obtaining monocrystals of regular diameters by means of Czochralski's method. The automatic control of the diameter of the crystal in the course of edition presents indeed an evident technological interest in the domains of the microelectronics, the optics as well as in photovoltaic, which require as substrata of the plaques of normalized dimensions. The advantage of the technique Cz is that it allows to obtain crystals of sizes and considerable qualities with high speeds of growth; however it requires demands a rigorous control of numerous parameters influencing the process of growth. In this stage stadium of the work, we succeeded in realizing a computer program of automatic control of diameter under LABVIEW6.1 environment (National Instruments). This software administers automatically, by way of the serial port of the PC, all the instruments composing our system of cristallogenèse (regulator of temperature, electronic balance ...). It steers exactly the growth of the crystal, and eases in real time the distance from diameter in the order from the measure of the variation of the mass of melted bath contained in the melting pot; so, it corrects automatically this distance by acting regularly on the temperature of heater.

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord le bon **DIEU** le tout puissant de nous avoir aidé à achever ce travail, et de nous avoir accordé le courage et la santé pour pouvoir le réaliser.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une Convention entre le Laboratoire LASICOM de l'Université Saad Dahlab de Blida (USDB) et l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS) d'Alger. Je remercie Mr K. Ferdjani et Mr M. Boumaour, Responsables respectifs de ces deux structures, pour m'avoir permis de réaliser ce travail.

Ce travail a également bénéficié des moyens matériels acquis dans le cadre du projet CMEP N°01-MDU-519 qui lie l'UDTS. à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB/CNRS) de Bordeaux en France.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur D.OUADJAOUT, Maître de Recherche à l'UDTS, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, et d'avoir proposé et dirigé ce travail.

Monsieur Y. Ben Khadda, Maître de Conférences à l'USDB, a bien voulu accepter d'être le Président du Jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements.

Monsieur K. Ferdjani, Maître de Conférences à l'USDB, a bien voulu accepter d'être Examinateur de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ici ma gratitude.

Je remercie sincèrement Mr M. Derbal, Chargé de Cours à l'USDB, ainsi que Mr N. Bouzroua, Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse en acceptant de participer au Jury.

Je remercie aussi tous les enseignants qui ont contribué à notre formation pendant notre cursus universitaire.

Je tiens à remercier tous mes collègues de l'UDTS, particulièrement Mrs H. Rahab, A. Manseri, I. Hamadas, A. Akam, R. Bendir, ainsi que tous mes collègues du LASICOM : M. Bouchnafa, M. ElBaa B. Boutahraoui R. Hmaidi , Slimen, kharbache et S. Hireche pour leur soutien constant.

Enfin, je remercie tous les amis qui m'ont aidé de près ou de loin.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DE MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	8
1 PRESENTATION DES PRINCIPALES METHODES DE CRISTALLOGENESE	10
1.1 Introduction.....	11
1.2 Méthode de Czochralski.....	12
.13 Méthode de Bridgman.....	14
.14 Méthode de l'échangeur thermique	15
.15 Méthode de Kyropoulos	18
.16 Méthode LHPG.....	19
2 ETUDES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES SUR LE MECANISME DE CROISSANCE selon LA METHODE CZ	20
2.1 Introduction.....	20
2.2 Problème de distribution de la température dans le cristal	22
2.3 Conditions opératoires.....	24
2.4 Etude des défauts cristallins.....	25
2.4.1 Tensions internes.....	25
2.4.2 Stries de croissance.....	25
2.5 Contrôle des conditions de croissance.....	26
2.6 Conclusion.....	28
3 CONTROLE AUTOMATIQUE DU DIAMETRE DU CRISTAL REALISATION D'UN LOGICIEL	29
3.1 Introduction.....	29

3.2	Formalisme théorique de la méthode de pesée pour le contrôle automatique du diamètre du cristal	30
3.2.1	Vitesse de cristallisation	30
3.2.2	Prise en compte des forces de capillarité.....	33
3.2.3	Forme de l'interface S/L.....	36
3.3	Paramètres de croissance.....	37
3.3.1	Paramètres géométriques.....	37
3.3.2	Paramètres de tirage et paramètres liés au matériau.....	38
3.3.3	Paramètres de régulation.....	38
3.4	Contrôle du four Cz sous LabVIEW.....	40
3.4.1	Le logiciel LabVIEW.....	40
3.4.2	Pilotage de la puissance de chauffage.....	50
3.4.3	Lecture du poids du cristal.....	51
3.5	Description du programme de pilotage de la machine de tirage.....	52
3.6	Algorithme de régulation PID.....	57
3.7	Conclusion.....	61
4	ELABORATION DE MONOCRISTAUX	62
4.1	Introduction.....	62
4.2	Description de l'appareillage utilisé.....	63
4.3	Tête de tirage modifiée.....	66
4.4	Procédé technologique d'élaboration de monocristaux de KCl.....	67
4.5	Croissance de NBW par procédé Czochralski.....	74
5	CARACTERISATION DES CRISTAUX DE KCL	80
5.1	Introduction.....	80
5.2	Principe de la technique DRX.....	80
5.3	Caractérisation des cristaux par DRX.....	84
5.4	Caractérisation des cristaux par transmission optique.....	86

REFERENCES

ANNEXS

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Fig. 1.1	Représentation schématique du Four Cz	12
Fig. 1.2	Four Bridgman à deux zones	13
Fig. 1.3	Schema d'un four HEM	15
Fig. 1.4	Vue intérieure du four HEM de l'UDTS.	16
Fig. 1.5	Lingot de silicium élaboré à l'UDTS.	16
Fig. 1.6	Méthode de Kyropoulos	18
Fig. 1.7	Principe de la méthode LHPG	19
Fig. 2.1	Mécanismes fondamentaux de transfert de chaleur dans la méthode Cz	21
Fig. 2.2	Schéma représentant les conditions aux limites du cristal	23
Fig. 2.3	Répartition des surfaces isothermes	27
Fig. 3.1	Représentation schématique de la relation niveau du bain/forme du cristal	30
Fig. 3.2	Courbure du ménisque	33
Fig. 3.3	Prise de poids du cristal sans tenir compte des forces de capillarité (trait plein) ; Prise de poids en en tenant compte (en pointillés)	35
Fig. 3.4	Phases de croissance d'un cristal	37
Fig. 3.5	Schéma de principe de la régulation du procédé	38
Fig. 3.6	Modèles de connecteurs	42
Fig. 3.7	Palette d'outils	43
Fig. 3.8	Boucles et structures	43
Fig. 3.9	Différents types de variables	44
Fig. 3.10	Exemples de chaînes de caractères	45
Fig. 3.11	Palette de fonctions numériques et de comparaison	45

Fig. 3.12	Commandes de la face avant	46
Fig. 3.13	Nœud de propriété pour une liaison série	46
Fig. 3.14	Palette d'E/S d'instruments	47
Fig. 3.15	Création d'une variable locale	48
Fig. 3.16	Sous-VI d'acquisition du poids sur la balance électronique	51
Fig. 3.17	Face avant du programme de contrôle automatique de diamètre	54
Fig. 3.18	Diagramme du VI – CAD (séquence de calcul de l'erreur)	55
Fig. 3.19	Diagramme du VI – CAD (séquence de la correction de l'erreur)	56
Fig. 3.20	illustration du diamètre réel du cristal, En comparaison avec le diamètre de référence	57
Fig. 3.21	Organigramme général du programme CAD.VI	59
Fig. 4.1	Représentation schématique du Four Cz	64
Fig. 4.2	Four Cz réalisé au laboratoire	65
Fig. 4.3	Tête de tirage modifiée pour la pesée du cristal	67
Fig. 4.4	Mise en contact du germe avec le bain	68
Fig. 4.5	Cristal en cour de la croissance	69
Fig. 4.6	Evolution de la Température de chauffage en fonction du temps	71
Fig. 4.7	Cristaux de différentes tailles du KCl élaborés par la technique Cz	73
Fig. 4.8	Spectre de diffraction X d'une poudre de NBW	75
Fig. .49	Dispositif de pesée du creuset	76
Fig. .410	Photo d'un monocristal de NBW élaboré avec l'assistance du programme CAD	78
Fig. .411	Prise de poids apparente lors de la trempe d'une tige en Pt	79
Fig. 5.1	Schéma du principe de fonctionnement de la DRX	82
Fig. 5.2	Spectre de DRX d'un cristal de KCl	85
Fig. 5.3	Spectre de transmission d'un cristal de KCl	86
Tableau.5.1	Angles de diffraction des plans (hkl) et distances inter-réticulaires	85

INTRODUCTION

Les matériaux monocristallins sont utilisés, du fait de leurs propriétés physiques spécifiques, dans de nombreux dispositifs en microélectronique, en optique et en photovoltaïque, comme :

- substrats pour circuits intégrés,
- scintillateurs pour la détection de rayonnements,
- cristaux piézoélectriques,
- milieux amplificateurs dans les lasers solides,
- doubleurs de fréquence,
- monochromateurs,
- fenêtres optiques pour lasers,...

La maîtrise des outils et des conditions de croissance cristalline s'avère primordiale pour l'obtention de cristaux de grande pureté et de haute qualité cristalline répondant aux critères recherchés. Dès lors, diverses techniques de croissance cristalline ont été développées afin de subvenir aux besoins de la recherche fondamentale et appliquée. Opter pour l'une de ces techniques pour l'élaboration d'un matériau donné est un choix difficile. Ce choix est cependant facilité par la connaissance précise des propriétés physico-chimiques du matériau.

Toute croissance cristalline, simple dans son principe, est rendue complexe par de nombreux paramètres interdépendants, et parfois incontrôlables, qui sont à l'origine d'imperfections dans le cristal élaboré. Nous avons donc pris en compte quelque uns de ces phénomènes dans le but de montrer comment leur maîtrise peut contribuer au contrôle de la perfection cristalline, de l'orientation et de la taille des cristaux. Les étapes répétées d'une caractérisation poussée, puis l'utilisation de l'information résultante pour améliorer les conditions de croissance, est le lot quotidien de celui qui entreprend pendant des années, l'optimisation d'un procédé, jusqu'à tendre vers le cristal parfait.

Notre travail s'est focalisé sur la méthode dite de Czochralski (Cz) ; il a pour principal objectif la mise en oeuvre expérimentale de la méthode de pesée pour l'obtention, de monocristaux de diamètre constant. Le Contrôle Automatique de Diamètre (CAD) du cristal en cours de tirage présente en effet un intérêt économique évident dans les domaines de la microélectronique, de l'optique et du photovoltaïque qui exigent comme substrats des plaquettes de dimensions normalisées. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des cristaux de tailles et de qualités appréciables avec des vitesses de croissance élevées ; cependant elle exige un contrôle rigoureux de nombreux paramètres influençant le procédé de croissance.

A ce stade du projet, nous sommes parvenus à réaliser un programme informatique de CAD sous environnement LABVIEW6.1 (National Instruments) ; celui-ci gère automatiquement, via le port série du PC, tous les instruments composant notre système de cristallogenèse (régulateur de température, balance électronique,...). Ce logiciel dirige avec précision la croissance du cristal, et atténue l'écart de diamètre à la consigne à partir de la mesure de la variation de la masse de bain fondu contenu dans le creuset ; ainsi, il corrige automatiquement cet écart en agissant régulièrement sur la température de chauffage.

Dans le cadre de ce travail, la méthode de pesée a été mise en oeuvre avec succès. Le mémoire de thèse est organisé de la manière suivante :

Le chapitre I décrit les principales techniques de croissance cristalline à partir de la phase fondue, en insistant sur les possibilités qu'offre la méthode Cz.

La description des mécanismes physiques qui gouvernent la technique Cz fait l'objet du chapitre II.

Le chapitre III décrit le principe de la méthode de régulation du diamètre du cristal (méthode de pesée) ainsi que l'algorithme que nous avons développé et mis en oeuvre.

Le chapitre IV décrit le protocole expérimental utilisé dans l'élaboration de monocristaux par la méthode Cz.

Dans le chapitre V sont présentées et discutées les caractérisations des cristaux obtenus.

Enfin, on termine par une conclusion générale sur notre travail.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DES PRINCIPALES METHODES DE CRISTALLOGENESE

1.1. Introduction

Les cristaux naturels ont toujours été appréciés par l'homme pour leur beauté. Mais ce n'est que lorsque leur utilité pour le développement de la connaissance scientifique et pour les besoins d'une société technologique a été reconnue que les spécimens naturels ont laissé une place de plus en plus grande aux monocristaux de synthèse.

Il est évidemment plus difficile de faire croître des monocristaux que des matériaux poly-cristallins, et l'effort supplémentaire n'est justifié que si les monocristaux ont des propriétés exceptionnelles. Leurs principaux mérites sont l'isotropie, l'uniformité de la composition et l'absence de joints de grains inévitablement présents dans les matériaux poly-cristallins.

Longtemps considérée comme un art, la croissance cristalline est devenu une discipline des sciences à part entière ; les bases théoriques des différents processus de croissance sont maintenant mieux comprises et l'obtention de cristaux parfaits, de dimensions et d'orientations désirées, plus maîtrisée.

De nombreuses méthodes, plus ou moins faciles à mettre en oeuvre, existent pour faire croître des cristaux. Elles peuvent être regroupées en quatre grandes familles, selon le type d'équilibre mis en jeu entre une phase solide et une phase fluide, susceptible d'être le siège de réactions physico-chimiques, et de mouvements hydrodynamiques : croissance à partir de la phase fondue, croissance en solution, croissance cristalline en phase solide, et enfin croissance à partir de la phase vapeur.

Parmi les nombreuses techniques, qui peuvent être classées suivant la nature des équilibres de phases mis en jeu pour réaliser la croissance, celles mettant en jeu la fusion du matériau sont les plus couramment utilisées pour préparer des monocristaux de grandes dimensions. Nous allons dans ce qui suit nous y intéresser.

1.2. Méthode de Czochralski (Cz)

Imaginée par le Pr. polonais *Jan Czochralski* dans le but d'étudier la vitesse de cristallisation des métaux [1], elle est très vite devenue la méthode de prédilection pour la croissance de nombreux matériaux stratégiques.

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à la croissance de semi-conducteurs. Elle est employée industriellement pour le tirage du silicium [2], du germanium, également certains oxydes ou fluorures minéraux à propriétés optiques ou optoélectroniques comme le niobate de lithium (LiNbO_3), les matrices lasers de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), de saphir,... Cette technique, dont la difficulté majeure est la maîtrise des hautes températures, a le gros avantage de permettre l'obtention de gros volumes monocristallins avec des vitesses de croissance élevées.

Le principe de la méthode Cz est simple. Elle consiste à faire cristalliser à partir d'un germe une substance en fusion contenue dans un creuset. La substance fondue est chauffée à une température légèrement supérieure à la température de fusion du matériau. Un germe animé d'une faible vitesse de rotation est amené lentement en contact avec la surface fondue ; si la température de fusion est à sa valeur optimale, le germe fond en partie ; il reste ainsi en contact avec le bain. Après un instant, le tirage peut commencer à une vitesse réduite, par soulèvement du germe. Le nouveau cristal doit d'abord croître avec un diamètre inférieur au diamètre du germe, afin de former un long col étroit (neck) stoppant ainsi la multiplication des dislocations qui se seraient formées lors du choc thermique initial entre germe froid et bain chaud [3]. La longueur de ce col varie avec le matériau et la direction de croissance. Après achèvement du col, la température de chauffage est diminuée lentement, ainsi le diamètre du cristal augmente. Lorsqu'on atteint le diamètre désiré, la température du bain est stabilisée en agissant sur la puissance d'alimentation du four. La croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à la longueur désirée. A la fin de la croissance, le four est lentement refroidi.

La figure 1.1 est une représentation schématique d'un four Cz [4].

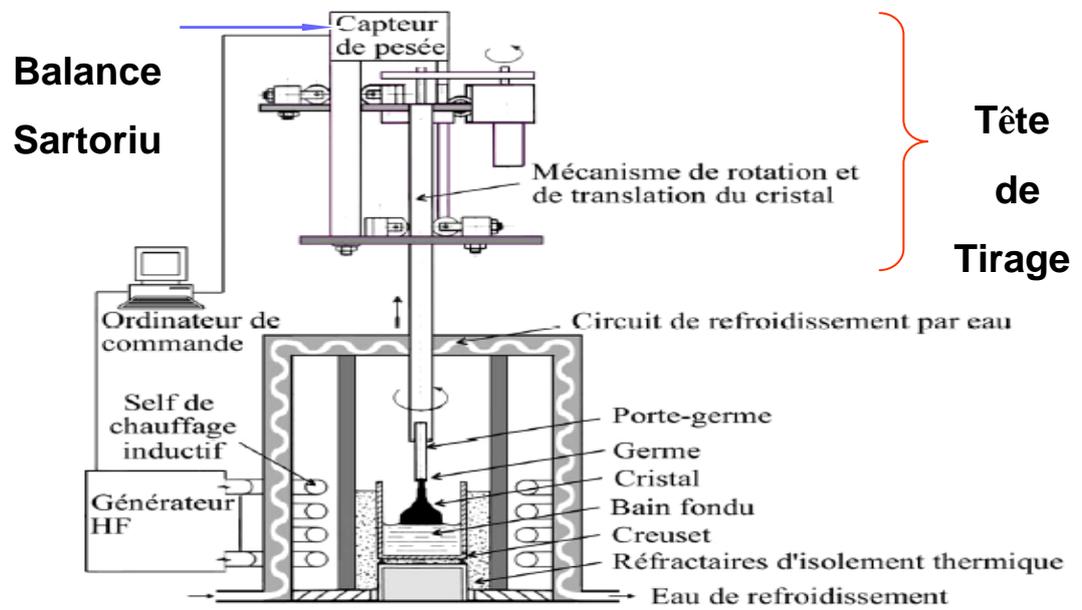


Figure 1.1 : Représentation schématique de la technique de pesée dans la méthode Cz

1.3. Méthode de Bridgman

Cette méthode de croissance cristalline repose également sur la technologie des hautes températures. Elle est utilisée pour les composés dont la phase fondue est toxique ou très réactive vis-à-vis de l'air, ou bien lorsqu'elle présente une forte tension de vapeur ; la croissance est alors réalisée dans une ampoule scellée, ce qui constitue une difficulté supplémentaire par rapport à la technique Cz [5].

La technique Bridgman est utilisée pour la croissance de certains semi-conducteurs technologiquement importants comme l'arséniure de gallium (GaAs) ainsi que pour les halogénures alcalins comme CaF_2 .

Dans la méthode Bridgman, le matériau sous forme de charge poly-cristalline ou en poudre est chargé dans une ampoule, généralement en silice, ensuite placé dans le four pour être fondu. Un gradient de température est établi ($T_1 < T_m < T_2$). L'ampoule descend lentement dans le gradient, la solidification commence au point le plus bas, le front de solidification se déplace alors très lentement vers le haut (figure 1.2). Les vitesses de déplacement sont le plus souvent comprises entre 0.1 et 30 mm/h.

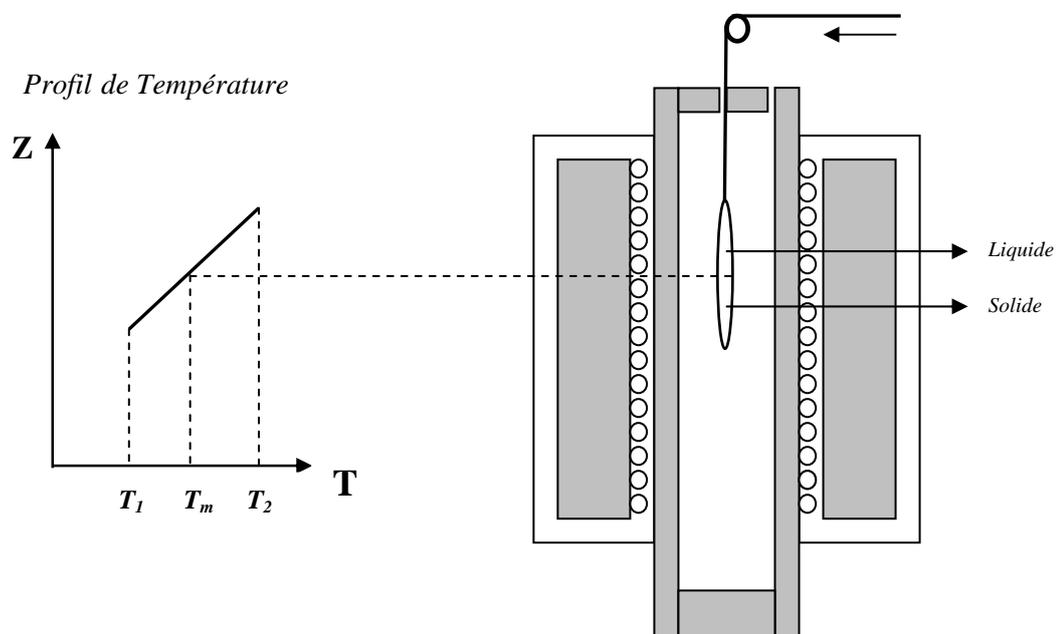


Figure 1.2 : Four Bridgman à deux zones

1.4. Méthode de l'échangeur thermique (HEM)

La méthode HEM permet d'effectuer une solidification dirigée ou une croissance à partir d'un germe, en créant un point froid à la base d'un creuset contenant le liquide à solidifier, maintenu dans une zone isotherme proche de la température de solidification. Elle présente des avantages par rapport aux techniques classiques telles que Bridgman et Cz : c'est un procédé de croissance dans lequel les gradients de température au sein du liquide et du solide sont indépendants de mouvements du creuset, du four ou de la zone chaude (aucune pièce mobile). Seule la présence d'un échangeur thermique de puissance contrôlée assurera le déplacement du front de solidification à partir d'un germe (figure 1.3) [6].

Par ailleurs, l'interface solide-liquide se trouve immergée ; dans ces conditions, les perturbations thermiques et mécaniques sont atténuées, d'où il en résulte des gradients de température uniformes à l'interface. De plus, le gradient thermique vertical au voisinage de l'interface est orienté vers le haut, ce qui minimise la convection naturelle. Ceci favorise une croissance uniforme qui présente une haute qualité cristalline et homogénéité chimique. A la fin du processus de croissance, le cristal est toujours dans la zone de chauffe et un recuit in-situ, engendrant une économie d'énergie, peut être programmé réduisant les défauts [7].

La technique HEM permet de produire des polycristaux de grande dimension (jusqu'à 30cm de diamètre pour des cristaux de saphir [8]), et de haute qualité. Elle a été récemment adaptée à la croissance de lingots de silicium multicristallins de plus de 200kg (figures 1.4 et 1.5).

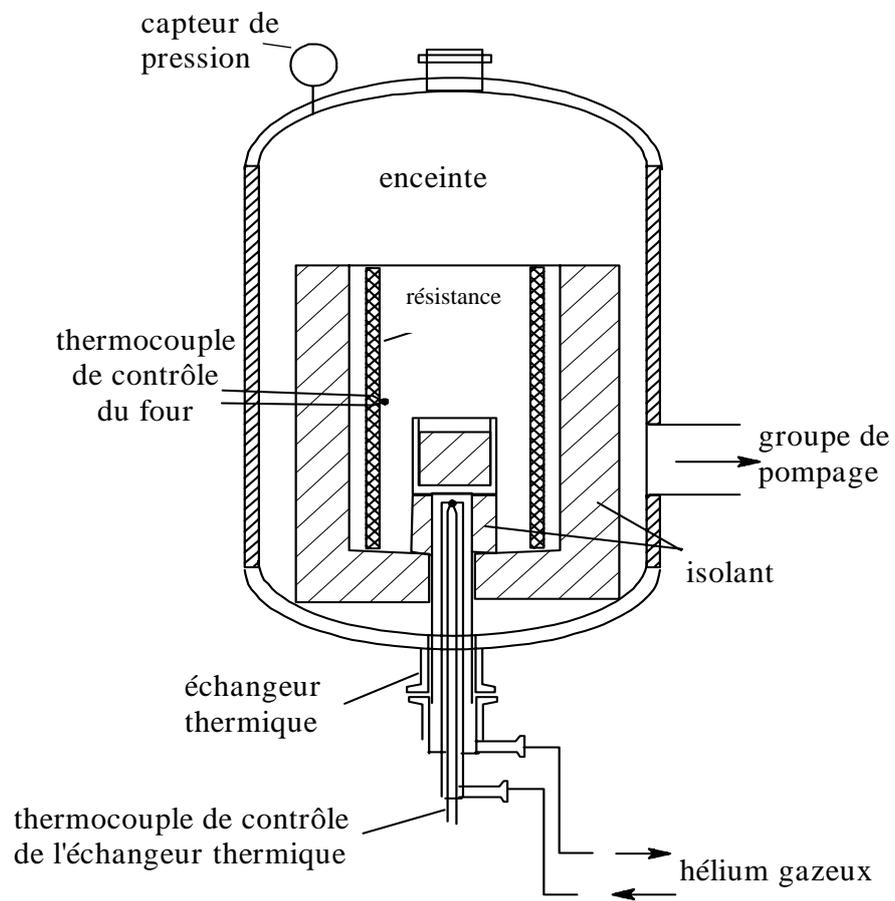


Figure 1.3: schéma d'un four HEM

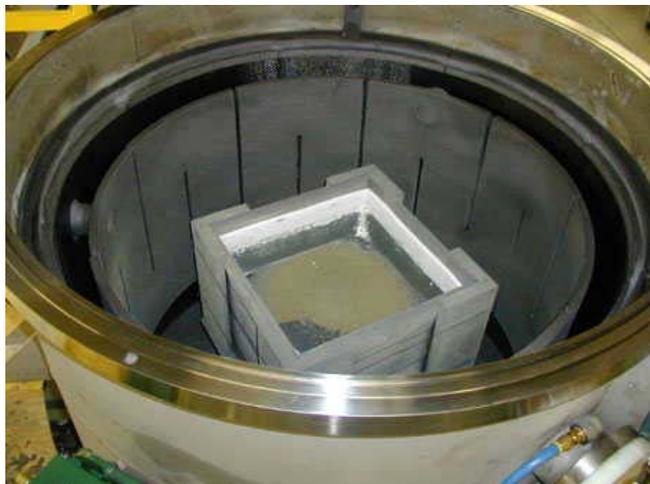


Figure 1.4: vue intérieure du four HEM de l'UDTS.



Figure 1.5: Lingot de silicium élaboré à l'UDTS.

1.5. Méthode de Kyropoulos

La méthode CZ se prête bien à la production de cristaux avec des rapports longueur/diamètre qui excèdent largement l'unité, et des diamètres de cristaux excédant rarement la moitié du diamètre du creuset. Toutefois, il existe des applications pour lesquelles le diamètre est plus important que la longueur (lentilles et autres composants optiques). Dans ce cas, on utilise la méthode Kyropoulos [9].

Le système de base ressemble à celui de la méthode CZ, mais la croissance s'effectue sur un germe en rotation en abaissant lentement la température du bain au lieu de le retirer. Pour un meilleur résultat, une partie seulement du germe est admise à fondre et un col étroit se forme. Après cela, le mouvement vertical du germe est stoppé et la croissance se fait par diminution de la puissance induite dans le bain fondu.

La figure 1.6 illustre le procédé dans un système correctement conçu : le cristal résultant épouse la forme du creuset, mais son diamètre est égal à 80 % environ de celui du creuset. Cette méthode est intéressante pour la croissance de cristaux destinés à des composants optiques.

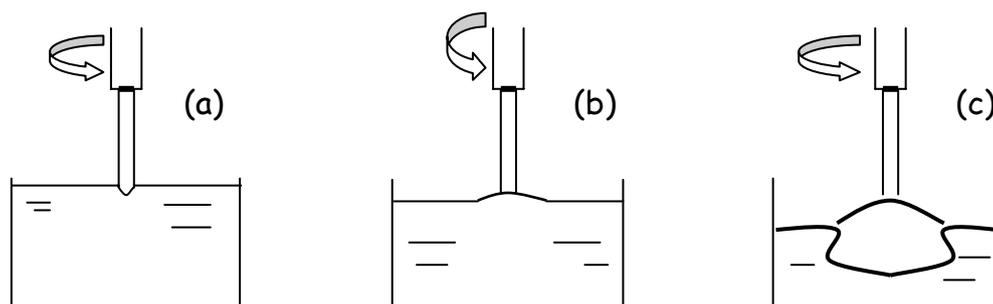


Figure 1.6 : Méthode de Kyropoulos ;

(a) le germe est mis en contact avec le matériau fondu.

Une petite quantité de germe fond et le refroidissement débute pour aboutir aux situations (b) et (c).

1.6. Laser Heated Pedestal Growth (LHPG)

C'est la méthode de la zone flottante chauffée par laser CO₂ : le faisceau laser est focalisé sur un barreau source au moyen d'un miroir parabolique. Un germe cristallin orienté est ensuite trempé dans la zone fondue, tiré vers le haut ainsi que le barreau source (figure 1.7) [10]. Le système est placé dans une enceinte de confinement permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée (azote, argon, oxygène, argon/hydrogène...) éventuellement jusqu'à 2 bars. Les avantages sont l'absence de creuset polluant et onéreux, l'obtention d'une composition homogène après une période transitoire, une croissance économique (avec peu de matière) et rapide (quelques heures suffisent). Cette méthode de croissance est bien adaptée aux matériaux réfractaires à point de fusion élevé (>1700°C).

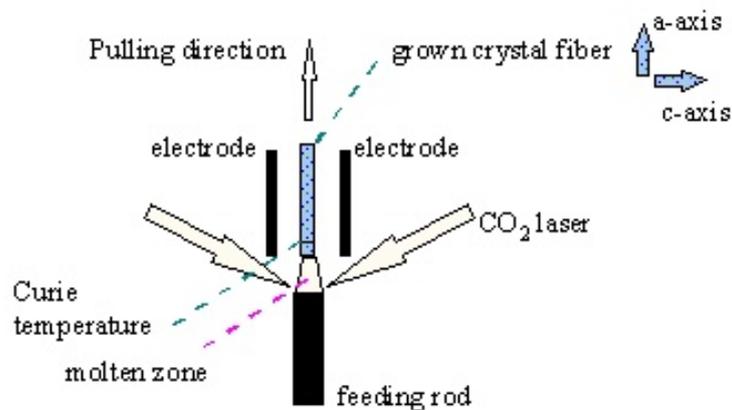


Figure 1.7 : Principe de la méthode LHPG

CHAPITRE 2

ETUDES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES
SUR LE MECANISME DE CROISSANCE SELON
LA METHODE CZOCHRALSKI

2.1. Introduction

Le four Czochralski (Cz) de croissance cristalline est un exemple édifiant où l'on rencontre tous les mécanismes fondamentaux de transfert de chaleur : par conduction, par convection et par rayonnement.

Ces mécanismes sont les suivants ; ils sont illustrés sur la figure 2.1:

1. *Transfert de chaleur par rayonnement à partir des éléments chauffants.*
2. *Transfert de chaleur par convection et conduction dans le bain.*
3. *Transfert de chaleur par conduction à travers l'interface S/L.*
4. *Transfert de chaleur par flux thermique associé à la chaleur latente de solidification libérée durant le changement de phase L/S.*
5. *Transfert de chaleur par conduction dans le cristal.*
6. *Echange de chaleur par convection entre le cristal et l'air ambiant.*
7. *Perte de chaleur par rayonnement à l'interface cristal/air.*
8. *Perte de chaleur par rayonnement à l'interface L/air.*

Nous analyserons, dans un premier temps le problème de l'évacuation de la chaleur à travers un cristal cylindrique. En particulier, nous supposons que le coefficient de conduction thermique est isotrope dans tout le cristal.

2.2. Problème de distribution de la température dans le cristal

Soit \vec{j} le vecteur courant de chaleur. La quantité de chaleur dQ transférée à travers un volume dv , pendant l'intervalle de temps dt , est donnée par [11]:

$$dQ = \vec{j} \cdot d\vec{s} \cdot dt = \text{div} \vec{j} \cdot dv \cdot dt$$

On peut considérer une génération de chaleur interne Q par unité de temps et de volume. Si K , ρ , c sont respectivement le coefficient de conduction thermique, la densité volumique et la chaleur spécifique du solide, l'équation rendant compte de la conservation d'énergie s'écrit :

$$dtv \vec{j} \cdot d\vec{s} \cdot dt - Q \cdot dv \cdot dt = -\rho c dv \cdot dT$$

Où T est la température. Puisque K est constant, l'équation devient :

$$\frac{K}{\rho c} \nabla^2 T + \frac{Q}{\rho c} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

Dans le cas d'un problème à géométrie cylindrique, l'équation différentielle de conduction de la chaleur sera donc :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

Avec : $a = K/(\rho c)$: coefficient de diffusivité thermique.

Brice a résolu l'équation (1) dans le cas stationnaire, pour un cristal de rayon R et de longueur L , en coordonnées axisymétriques (figure 2.2) [12].

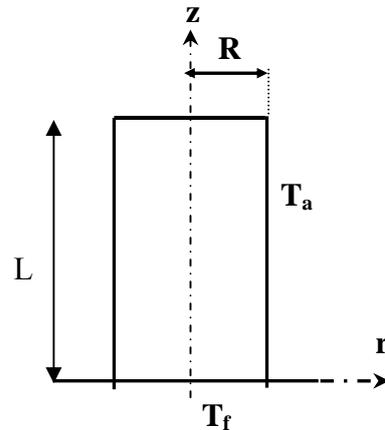


Figure 2.2 schéma représentant les conditions aux limites du cristal

On note θ la température réduite calculée par rapport à la température ambiante. Les conditions aux limites sont données par :

- le front de solidification est à la température de fusion réduite ($\theta_m = T_f/T_a$):

$$\theta = \theta_m \quad z = 0$$

- les pertes de chaleur à travers la surface supérieure et les surfaces latérales s'expriment par :

$$k \frac{\partial \theta}{\partial r} + \varepsilon \theta = 0 \quad r = R$$

$$k \frac{\partial \theta}{\partial z} + \varepsilon \theta = 0 \quad z = L$$

Où ε est le coefficient de refroidissement, k est la conductivité thermique.

La solution analytique de ce problème est donnée par [13]:

$$\theta = \theta_m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2h}{a(h^2 + \alpha_n)} \frac{J_0(r\alpha_n)}{J_0(\alpha_n)} \frac{\alpha_n \cosh(\alpha_n(L-z)) + \sinh(\alpha_n(L-z))}{\alpha_n \cosh(\alpha_n L) + \sinh(\alpha_n L)}$$

J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et 1, $h = \tilde{\varepsilon}k$ est le coefficient de transfert convectif, et les α_n sont solutions de l'équation :

$$-\alpha_n J_1(\alpha_n a) + h J_0(\alpha_n a) = 0$$

2.3. Conditions opératoires

Un des paramètres essentiels à contrôler pendant la croissance d'un cristal est la forme de l'interface solide/liquide. Il faut, en effet, que le gradient de température dans le bain au niveau de cette interface ne soit pas trop faible car les conditions de croissance sont alors instables et l'on peut avoir formation de dendrites. De plus, le bain ne doit pas être en état de surfusion. Ces deux principales conditions conduisent à la nécessité d'avoir une interface convexe par rapport au solide. La forme de cette interface n'est pas visible pendant la croissance, mais il est possible de la révéler ensuite dans des cristaux découpés. Cette visualisation est rendue possible grâce au phénomène de ségrégation des impuretés dans les cristaux dopés [14].

L'équation rendant compte de l'équilibre des échanges de chaleur entre solide et liquide au niveau de l'interface est la suivante :

$$K_S \cdot \text{Grad}_S(T) = V_P \rho_S L + K_L \cdot \text{Grad}_L(T) \quad (2)$$

Où K_S est la conductibilité thermique dans le solide (K_L dans le liquide), $\text{Grad}_S(T)$ est le gradient de température dans le solide, V_P est la vitesse de tirage, ρ_S la densité du solide et L la chaleur latente libérée pendant la cristallisation.

L'équation (2) montre que la vitesse de tirage est un paramètre essentiel puisque la quantité de chaleur latente à évacuer lui est directement proportionnelle. Le gradient thermique dans le liquide est naturellement lié à la géométrie du four, mais également à d'autres paramètres, plus difficiles à appréhender quantitativement, tels que les vitesses de rotation du cristal et du creuset.

Rôle joué par l'orientation du germe

Le germe a une importance dans l'obtention de bons cristaux. D'une part, par son orientation cristallographique, d'autre part par sa géométrie. Il est nécessaire, pour élaborer un monocristal, d'opérer à partir d'un germe de faible section (quelques mm de diamètre) et ayant une surface propre. Un germe présentant des cassures et une surface mise en contact avec le bain fondu non régulière, ne peut qu'entraîner l'élaboration d'une masse poly-cristalline.

La vitesse de croissance d'un cristal, même en bain fondu, dépend de la direction de croissance. Il y a donc avantage à ce que le germe, à partir duquel le cristal est tiré, soit parallèle à l'axe de symétrie (lorsqu'il existe) de degré le plus élevé. Dans le cas contraire, la forme du cristal tiré s'écarte beaucoup de la forme cylindrique, et des conditions stables de tirage risquent de ne pas être réalisées.

2.4. Etude des défauts cristallins

2.4.1. Tensions internes

Le principal reproche que l'on puisse faire à la méthode Cz est qu'il existe une différence de température importante entre l'interface S/L et l'extrémité du cristal en contact avec la tige de tirage. Il en résulte des tensions internes macroscopiques qui provoquent parfois des cassures. Les tensions s'éliminent en principe à l'aide d'un recuit suivi d'un lent refroidissement.

2.4.2. Stries de croissance

Il peut apparaître dans le cristal des stries, plus ou moins périodiques, perpendiculaires à l'axe de croissance. Ces stries sont dues au fait qu'un début de croissance dendritique commence à se produire. Le front de croissance ne demeure sensiblement pas plan, mais devient le siège de multiples protubérances. Parmi ces causes en a :

- Les vibrations provoquées par le moteur de tirage, qui ont pour effet de faire cesser la surfusion à l'interface S/L.
- Les fluctuations de température qui règnent dans le bain fondu.

Nous avons antérieurement fait l'hypothèse que celui-ci se trouve à une température constante T. En fait, il est toujours le siège de mouvements turbulents qui résultent du fait que la température du four de chauffage n'est pas uniforme, ou de ce que, lorsqu'on travaille par conduction, c'est principalement le creuset qui est chauffé. Des fluctuations périodiques de 5 à 6° peuvent avoir lieu ; Il en résulte que périodiquement la surfusion tolérable est dépassée.

2.5. Contrôle des conditions de croissance

Il est en principe possible de déterminer par le calcul, les conditions qui doivent être réalisées pour qu'en cours de tirage le cristal garde une forme cylindrique de diamètre arbitrairement fixé. Mais le problème est tellement compliqué qu'on ne peut lui apporter que des solutions approximatives, permettant de dégager le rôle qualitatif joué par divers paramètres : nature de préchauffage, température du bain, vitesses de rotation et de translation du cristal.

Supposons qu'un état stationnaire soit réalisé, au cours duquel une barre cylindrique de diamètre constant est tirée. L'interface solide/liquide se trouve certainement à une température T' supérieure à la température de cristallisation T_f , sans quoi la vitesse de croissance du solide serait nulle. Nous admettrons que dans les conditions usuelles où la vitesse de tirage est relativement faible, la température T' est assez proche de la température de cristallisation pour qu'on puisse la confondre avec T_0 . Nous admettrons en outre que la température du liquide contenu dans le creuset est uniforme égale à T .

T : température du bain

T' : température de l'interface S/L (ou la vitesse de croissance =0) $T' > T_f$

T_0 : température de l'interface S/L (ou la vitesse de croissance $\neq 0$) T_0 proche de T_f)

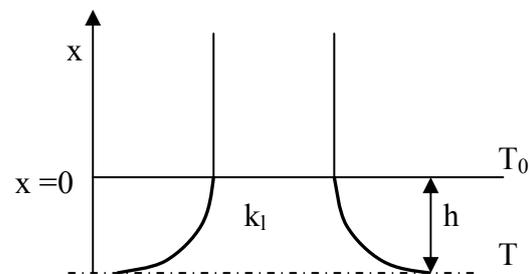
Nous verrons ultérieurement que ceci ne constitue qu'une première approximation tout particulièrement dans le cas d'un chauffage haute fréquence.

Au cours de sa rotation, la barre solide entraîne avec elle une mince couche de liquide qui n'est le siège d'aucun phénomène de convection, un gradient de température est ainsi réalisé entre la masse liquide contenue dans le creuset et le cristal.

Le cas le plus simple, ou du moins le cas qui correspond à une situation constante au cours du temps, est celui où le creuset est totalement rempli et où il n'existe pas de préchauffage. La tige solide est le siège d'un transport de chaleur par conduction ; par ailleurs elle échange avec le milieu ambiant par convection et par rayonnement.

On peut admettre ultérieurement, dans les conditions où nous nous trouvons, que l'échange de chaleur par rayonnement est le seul mécanisme que nous ferons intervenir. Une première approximation consiste à admettre que des surfaces isothermes, tant dans le liquide entraîné dans le mouvement de rotation du cristal que dans le solide, sont constitués par des surfaces planes perpendiculaires à l'axe de tirage. Il règne alors dans le liquide, au voisinage de l'interface S/L, un gradient de température qui est en valeur absolue, égal à $(T-T_0)/h$, et le vecteur flux de chaleur a un module égal à $k_l (T-T_0)/h$; où k_l est la conductivité thermique dans la phase liquide.

On peut montrer que la valeur absolue du gradient de température au voisinage du plan $x=0$ est égal à $(A/r)^{1/2}$; où r est le rayon du cristal, et $A=\sigma\varepsilon T^7/k$ [14].



ε : émissivité
 σ : Constant du Stefan-B

Figure 2.3 Répartition des surfaces isothermes

Il est alors possible d'établir l'équation de transport de chaleur au voisinage de l'interface en écrivant que la quantité de chaleur qui sort du plan $x=0$ situé dans la phase solide est la somme de la quantité de chaleur dégagée par la cristallisation, soit :

$$k_l \frac{T - T_0}{h} S dt + L V_p \rho S dt = K \left(\frac{A}{r} \right)^{1/2} S dt (*)$$

Il existe donc bien un rayon r qui correspond au régime permanent.

Ce traitement est certainement approximatif. En particulier, il ne tient pas compte de l'équation de continuité sur la surface latérale du cristal. Il présente cependant le mérite de mettre en évidence les paramètres dont dépend le diamètre du cristal. Ce sont : la vitesse de tirage, la vitesse de rotation du germe ainsi que la température du bain.

Etudions le rôle joué par chacun d'eux :

- 1) Supposons qu'on augmente la vitesse V_p , le second membre de l'équation (*) doit augmenter, donc r diminue. Le diamètre du cristal est d'autant plus faible que la vitesse de tirage est plus grande.
- 2) supposons qu'on augmente la vitesse de rotation du cristal. le film de liquide entraîné par le solide devient de plus en plus mince, et finit par avoir une épaisseur h constante. le diamètre du cristal est donc d'autant plus faible que la vitesse de rotation est plus grande, il tend cependant vers une limite à partir d'une certaine valeur de vitesse.
- 3) Supposons qu'on augmente la température T ; là encore, on constate que le rayon r du cristal diminue.

2.6. Conclusion

Compte tenu de l'étude du mécanisme de croissance que nous venons de présenter, on peut conclure que le paramètre fondamental sur lequel on peut agir le plus facilement, pour maintenir le diamètre du cristal constant durant le tirage, est incontestablement la température du bain fondu ; ceci bien entendu sans que la qualité de cristal soit altérée.

Dans le chapitre qui suit, nous allons développer une technique de contrôle automatique de diamètre basée sur l'évolution du poids du cristal en cours de tirage.

CHAPITRE 3

CONTROLE AUTOMATIQUE DU DIAMETRE DU CRISTAL REALISATION D'UN LOGICIEL

3.1. Introduction

Obtenir des cristaux ayant un diamètre nominal et une forme régulière est très important pour la qualité cristalline des matériaux, au même titre que les conditions thermiques de croissance. Cette amélioration entraîne une longueur utile du lingot plus grande et apporte aux industries microélectronique et photovoltaïque des avantages économiques évidents [15,16].

Les variations de diamètre en cours de croissance provoquent l'apparition de contraintes et de défauts au sein du cristal ; ces variations sont liées à des fluctuations de température à l'interface S/L. Il est en effet possible de montrer à l'aide d'arguments de thermique et de mécanique des fluides que le ménisque est instable dans la plupart des cas. Il est donc nécessaire d'exercer un contrôle constant sur le processus de cristallisation en jouant sur la température du creuset.

Cependant, faire croître un cristal dont le profil soit le plus régulier possible n'est pas une tâche aisée. Le premier type de système mis en œuvre dans cette optique consiste à mesurer la température du ménisque par pyrométrie optique [17]. Une autre approche est basée sur la visualisation de la région du ménisque par l'utilisation de caméras [18]. Cette technique est toutefois imprécise et peu sensible, car le cristal est vu de biais (le ménisque apparaissant de forme elliptique).

La méthode qui semble donner les meilleurs résultats consiste simplement à peser le cristal en cours de tirage [19-26]. L'utilisation d'un système de pesée suffisamment sensible permet alors d'obtenir des monocristaux parfaitement réguliers.

3.2. Formalisme théorique de la méthode de pesée pour le contrôle automatique du diamètre du cristal

Afin d'assurer une bonne correspondance entre la forme du cristal visée et celle obtenue, il faut tenir compte des paramètres importants liés au matériau : la vitesse de cristallisation, capillarité, la forme de ménisque et la forme de l'interface.

3.2.1. Vitesse de cristallisation

En effet, lors de la formation du cristal, cette vitesse résulte non seulement du relevage du germe, mais également de la baisse progressive du niveau du liquide dans le creuset, consommé au fur et à mesure de la croissance (figure 3.1) [27].

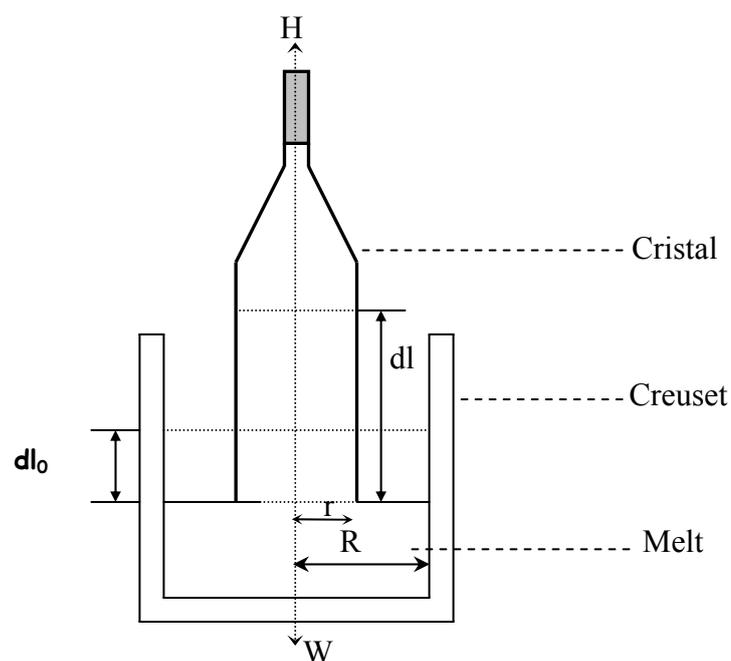


Figure 3.1 : Représentation schématique du cristal par la méthode Cz

Lorsqu'on procède, en cours de tirage, à la pesée du contenu du creuset posé sur un support solide d'une balance électronique, les relations suivantes s'établissent entre le diamètre du cristal et le poids mesuré :

$$W = W_0 - \int_0^l \rho_s \pi r_l^2 dl - \eta \quad (1)$$

$$\rho_s \pi r_l^2 dl = \rho_l \pi R^2 dl_0 \quad (2)$$

$$\frac{dl}{dt} = H + h, \quad \frac{dl_0}{dt} = h \quad (3) \text{ Où :}$$

$\frac{dl}{dt}$: la vitesse relative de la formation du cristal par rapport à la surface du bain

$\frac{dl_0}{dt}$: la vitesse d'abaissement de la surface du bain

W_0, W	:	masse initiale et finale respectivement
l	:	longueur du cristal
l_0	:	abaissement du niveau du bain
H	:	vitesse de tirage
h	:	vitesse de diminution du niveau du bain
ρ_s, ρ_l	:	densité du cristal et du bain respectivement
R, r	:	rayon du creuset et du cristal respectivement
η	:	composante capillarité

A partir de l'équation (1), on obtient:

$$\frac{dW}{dl} = \left(\frac{dl}{dt} \right)^{-1} \frac{dW}{dt} = - \rho_s \pi r_{(l)}^2 \quad (4)$$

$$\frac{dW}{dt} = - \rho_s \pi r_{(l)}^2 \cdot \frac{dl}{dt} \quad (5)$$

Quand le cristal est tiré en maintenant son diamètre constant, $\frac{dl}{dt}$ reste constant. Alors, l'équation (5) devient :

$$\frac{dW}{dt} = K \cdot r_{(l)}^2 \quad (6)$$

L'équation (6) veut dire que le diamètre du cristal est proportionnel à la racine carrée de la dérivée du poids par rapport au temps. Par ailleurs, la longueur du cristal tiré peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$l = \int_0^l dl = \int_0^t (H + h) dt = (H + h)t = H \left(1 + \frac{h}{H} \right) t \quad (7)$$

Où h/H peut être exprimé d'après les équations (2) et (3) :

$$\frac{h}{H} = \frac{1}{\frac{\rho_l R^2}{\rho_s r^2} - 1} \quad (8)$$

On déduit donc la relation entre la vitesse de cristallisation et de tirage:

$$V_c = \frac{V_p}{1 - \frac{\rho_l R^2}{\rho_s r^2}}$$

V_c et V_p sont les vitesses de cristallisation et de tirage respectivement.

L'accroissement théorique du poids du cristal ΔP_c durant l'intervalle de temps Δt , qui servira de consigne au programme de régulation, est alors directement accessible par:

$$\Delta P_c = \pi \rho_s r^2 V_c \Delta t$$

L'utilisateur choisit la vitesse de tirage en fonction du matériau qu'il souhaite élaborer; il doit également indiquer les durées totales des phases cône initial, corps du cristal et cône final.

3.2.2. Prise en compte des forces de capillarité

Au point triple S/L/air se concentrent des forces de capillarité. Il est facile de montrer que la force résultante sur le cristal est proportionnelle à sa circonférence. Si cette force n'intervient pas dans les phases où le diamètre du cristal reste constant, sa variation au cours de la formation de la tête ou du pied n'est pas négligeable. Cela est particulièrement visible lors de la dernière phase de la croissance.

L'évolution du profil du cristal en cours de croissance est donc déterminée par la géométrie du ménisque qui est situé au point triple. On va déterminer la formule exacte du volume du ménisque en fonction du rayon r du cristal et l'angle de contact θ_1 de l'interface S/L.

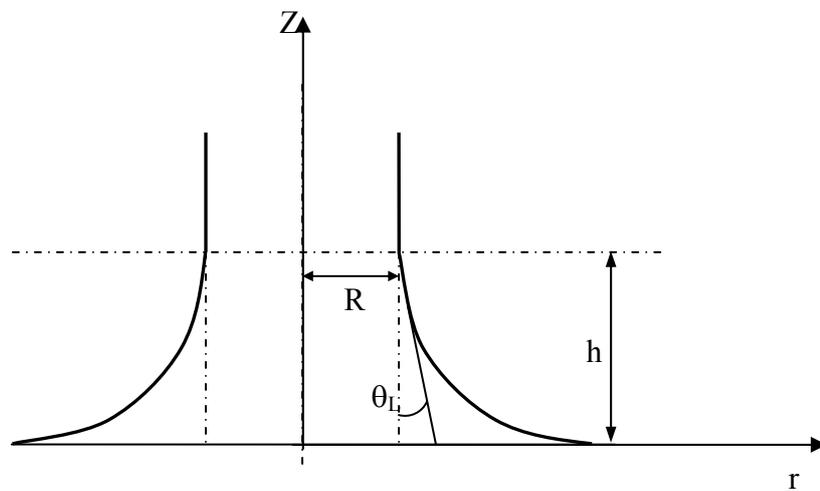


Figure 3.2 : La courbure du ménisque

La courbure du ménisque est donnée, en coordonnées axisymétriques, par la formule de Laplace-Young [28]:

$$z(r) = \frac{a^2}{2} \left[\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{r(1+z'^2)^{1/2}} \right]$$

$$a = \left(\frac{2 \sigma_{LG}}{\rho_L g} \right)^{1/2} : \text{ Constante de Laplace}$$

- ↳ Accélération de pesanteur
- ↳ Densité du liquide
- ↳ Tension de surface Liquide/Gaz

Les conditions aux limites sont: $r(z = h) = R$, $r(z = 0) = \infty$

La force que subit le cristal lors du tirage provient non seulement de l'effet de son poids, mais également de la force de capillarité due aux tensions de surface ; elle s'exprime sous la forme :

$$F = m_L g - \rho_L g h \pi R^2 - \sigma_{LG} 2\pi R \cos(\theta_L)$$

Le volume de la masse solide est égal au volume du bain diminué du volume contenu dans le ménisque (V_m) D'où:

$$V_m = \pi R^2 h + \pi a^2 R \cos(\theta_L)$$

La détermination de la valeur de cette force demande en théorie de connaître les énergies de surface des différentes interfaces concernées. Cela est bien sur extrêmement délicat dans le cas de matériaux à haut point de fusion. Il est donc bien plus aisé de recourir à une détermination expérimentale de ce paramètre.

En l'occurrence la méthode employée est extrêmement simple : comme il existe une relation de proportionnalité entre la force subie par le cristal et son diamètre, il suffit de relever l'accroissement de poids observé au moment où le germe entre en contact avec le bain.

Cette valeur est alors rapportée au diamètre (préalablement mesuré) du germe. Ce rapport est alors utilisé pour calculer la contribution de la force de capillarité durant la formation de la tête et du pied du cristal.

Durant ces deux phases, l'accroissement de poids est donné par [29]:

$$\Delta P_c = \pi/4 \rho_s (r(t+\Delta t)-r(t))^3/tg(\theta) + cap.(r(t+\Delta t)-r(t))$$

Avec :

$$r(t+\Delta t) = r(t) \pm V_c \Delta t tg(\theta)$$

θ est l'angle de tête ou du pied, *cap* le paramètre de capillarité.

Le signe (+) correspond à la tête du cristal (diamètre croissant), le signe (-) au cône final.

Il n'est pas rare d'observer une consigne de poids du cristal qui va en diminuant (figure 3.3) ; si l'on continue bien à former du matériau, la prise de poids correspondante ne suffit pas dans ce cas à compenser la diminution de la force de capillarité liée à la réduction du diamètre du cristal.

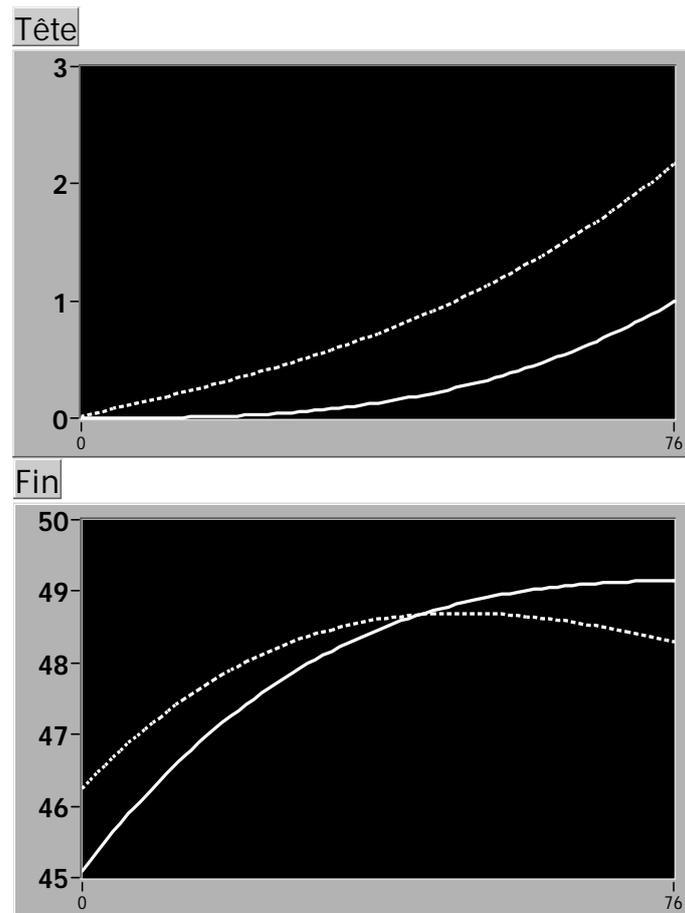


Figure 3.3 : Prise de poids du cristal sans tenir compte des forces de capillarité (Trait plein) ; Prise de poids en en tenant compte (en pointillés)

3.2.3. Forme de l'interface solide/liquide S/L

L'interface S/L peut être plane, concave ou convexe vers le bain, selon la forme des isothermes de température dans le bain.

Akiyama et coll. ont montré que l'interface était concave vers le bain en début de tirage, puis plane et enfin convexe vers le bain quand le lingot tiré atteint une certaine longueur [30].

Les courants de convection peuvent intervenir aussi sur la forme de l'interface S/L ; d'autre part les mouvements de rotations du creuset et/ou du cristal influent sur les courants de convection.

- La rotation seule du cristal pour des vitesses suffisantes, crée un contre-courant à celui causé par la convection naturelle due au gradient thermique. Ainsi le liquide qui monte du fond du creuset étant plus chaud, il tend donc à réduire la convexité de l'interface. Pour de plus grandes vitesses, la convection devient négligeable et l'interface s'aplanit un peu plus.
- La rotation du creuset seul amène, pour des vitesses suffisantes, une réduction de la convexité de l'interface plus faible que la rotation du cristal seul.
- Les deux rotations combinées dans le même sens influent de la même manière que lorsque la rotation seule du creuset est appliquée ; tandis que dans le sens contraire, la convection centrale devient plus stable.

Ce formalisme théorique simple que nous venons de développer nous permet d'avoir des notions sur la forme géométrique du ménisque qui est la base de la maîtrise de la forme des cristaux en cours de tirage.

3.3. Paramètres de croissance

Il convient d'identifier les paramètres nécessaires au bon déroulement de la croissance. En effet un programme informatique de régulation du procédé requiert, pour fonctionner, la connaissance d'un certain nombre de données.

Ces paramètres peuvent être classés en quatre catégories:

- Paramètres géométriques
- Données relatives aux conditions de tirage
- Grandeurs liées au matériau
- Paramètres de régulation.

3.3.1. Paramètres géométriques

La croissance d'un cristal se déroule en quatre étapes qui découlent de la forme d'un cristal typique illustrée sur la figure 3.4 :

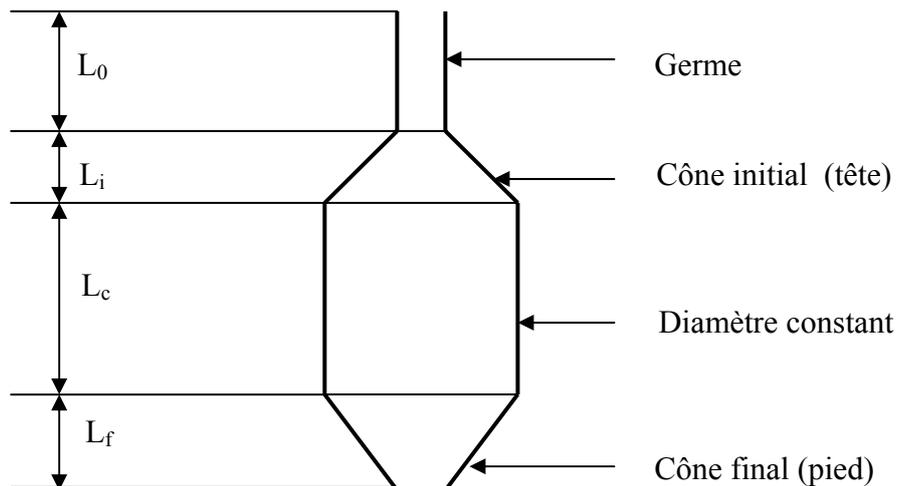


Figure 3.4 : Phases de croissance d'un cristal

L'ensemble des paramètres ainsi définis est nécessaire à l'utilisateur pour caractériser la forme du cristal visé. Le programme informatique aura pour rôle de les prendre en compte, de sorte que le cristal issu du tirage soit le plus proche possible de cette forme.

3.3.2. Paramètres de tirage et paramètres liés au matériau

Parmi les paramètres de tirage, les plus fondamentaux sont la vitesse de tirage du germe et le diamètre du creuset. Avec les données des densités du solide et du liquide, deux paramètres liés au matériau, ils permettent en effet de calculer la vitesse de cristallisation.

3.3.3. Paramètres de régulation

Le cœur du programme de pilotage de la machine de tirage est un régulateur, qui a pour tâche d'asservir la forme du cristal en train de se former à celle désirée par l'utilisateur. Afin de bien établir son fonctionnement, il est indispensable de bien identifier les différentes composantes mises en jeu (figure 3.5) [31]:

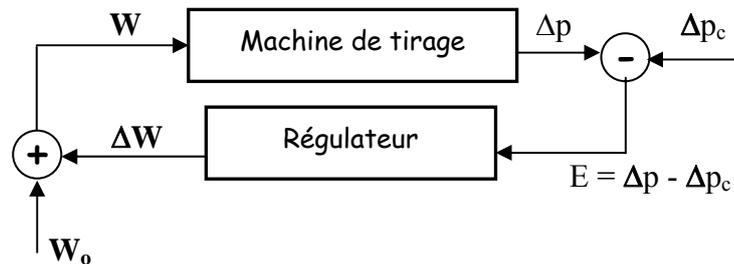


Figure 3.5: schéma de principe de la régulation du procédé

En premier lieu, le signal à asservir est la variation de poids Δp du cristal durant une certaine période (quelques dizaines de secondes, compte tenu de la précision de la pesée). Ce signal doit être comparé à une consigne ΔP_c , calculée comme décrit ci-dessus ; on obtient un écart E , qui constitue le signal d'entrée du régulateur. Son signal de sortie est une variation de la puissance de chauffage ΔW , donc de la température de consigne qui sera envoyée au régulateur-programmateur.

Pour réaliser cela, l'une des solutions les plus simples consiste à utiliser un régulateur de type proportionnel, caractérisé par un paramètre positif appelé P . Dans ce cas, la variation de puissance imposée au générateur est proportionnelle à l'écart entre accroissement de poids de consigne et réel, i.e.:

$$\Delta W(t) = p E(t)$$

On voit clairement que si la prise de poids est trop importante (écart positif), la variation de puissance va dans le sens d'un réchauffement, donc d'une réduction du diamètre du cristal.

Cependant, il est bien connu qu'un régulateur de type proportionnel présente l'inconvénient que, après un échelon de consigne, la grandeur à réguler tend vers une valeur légèrement différente de la nouvelle consigne. Une manière de remédier à cela est d'ajouter une contribution de type intégral et dérivée au régulateur, qui devient un régulateur PID.

$$\Delta W(t) = p \left(E(t) + I \int_0^t E(t) dt + D \frac{dE}{dt} \right)$$

Cela a pour effet de déstabiliser le système régulé. En général, l'ajout d'une composante dérivée permet de résoudre en partie ce problème : on parle alors de régulateur PID.

Ainsi, les paramètres que devront déterminer l'utilisateur sont les paramètres PID du régulateur contrôlant le bon déroulement de la croissance du cristal. Ces paramètres sont très dépendants des conditions de tirage, comme nous le verrons plus tard.

3.4. Contrôle du four Cz sous environnement LabVIEW

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le logiciel LabVIEW6.1 pour développer des applications d'acquisition de données et de pilotage d'appareillages.

Outre la facilité de gestion des ports d'entrées/sorties qu'il procure, ce langage présente la particularité de n'être pas fait de mots, mais d'icônes appelées *cadres connecteurs*. Grâce à ce langage convivial, un programme de gestion du four de tirage a été réalisé, puis appliqué à la croissance de cristaux.

3.4.1. Le logiciel LabVIEW

a) Présentation

LabVIEW est un environnement de développement de programmes tout comme les environnements de développement *BASIC* ou *C* modernes. Il diffère toutefois de ces applications sur un point important. En effet, alors que les autres systèmes de programmation emploient des langages textuels pour créer des lignes de code, *LabVIEW* utilise un langage de programmation graphique, le G, pour créer des programmes sous la forme de diagrammes [32].

LabVIEW, comme le langage *C*, est un système de programmation à usage général, avec des bibliothèques de fonctions étendues convenant à toute tâche de programmation. Ce logiciel comprend des bibliothèques pour l'acquisition de données, le contrôle d'instruments série et GPIB(General Purpose Interface Bus), ainsi que pour l'analyse, la présentation et le stockage de données. Il comprend également des outils d'élaboration de programmes traditionnels, de manière à pouvoir définir des points d'arrêt, animer l'exécution pour visualiser le transfert des données dans le programme, et exécuter pas à pas le programme pour faciliter la mise au point et le développement de celui ci.

b) Fonctionnement

Bien que LabVIEW soit un système de programmation à usage général, il comporte également des bibliothèques de fonctions et des outils de développement conçus spécifiquement pour l'acquisition de données et le contrôle d'instruments. Les programmes LabVIEW sont appelés VIs (pour Virtual Instruments – Instruments virtuels) en raison de leur apparence et de leur fonctionnement pouvant imiter ceux d'instruments réels. Ils sont cependant identiques aux fonctions des langages de programmation conventionnels.

Un VI comprend une interface utilisateur interactive (un diagramme de flux de données équivalent au code source) et des connexions entre icônes permettant au VI d'être appelé par des VIs d'un niveau supérieur. Plus précisément, les VIs sont structurés comme suit:

- L'interface utilisateur interactive d'un VI est appelée *face-avant*, en raison de sa ressemblance avec la face avant d'un instrument réel. La face-avant peut contenir des boutons rotatifs, des boutons poussoirs, des graphiques et d'autres commandes et indicateurs. Nous pouvons entrer les données à l'aide d'une souris et d'un clavier, et voir les résultats sur l'écran de l'ordinateur.
- Le VI reçoit des instructions d'un *diagramme*, que nous construisons en G. Le diagramme est une solution graphique à un problème de programmation. Il est également le code source du VI.
- Les VIs suivent un format modulaire hiérarchique. Nous pouvons les utiliser comme programmes principaux ou comme sous-programme au sein d'autres programmes. Un VI utilisé à l'intérieur d'un autre programme est appelé un *sous-VI*. L'*icône* et le *connecteur* d'un VI fonctionnent comme une liste graphique de paramètres permettant aux autres VIs de transmettre des données à un sous-VI.

c) Programmation en G

Le G est un langage de programmation convivial, à flux de données graphiques, sur lequel est fondé LabVIEW. Le G simplifie les calculs scientifiques, le contrôle et la commande de processus, ainsi que les applications d'essais et de mesures. Les concepts de base du G sont décrits dans la liste suivante :

➤ VI et sous-VI:

Les instruments virtuels possèdent trois éléments principaux: la face avant, le diagramme et l'icône/connecteur. La face-avant représente l'interface utilisateur du VI. Quant au diagramme, il s'agit du code exécutable que nous créons à l'aide des nœuds, des terminaux et des fils de liaison. L'icône/connecteur permet de personnaliser un VI et de l'utiliser en tant que sous-VI dans le diagramme d'un autre VI.

Les sous-VI sont des programmes qui sont appelés par le programme principal au moment opportun. Ils permettent une meilleure lisibilité du programme principal et une répartition des groupes de tâches à effectuer en fonction d'évènements définis.

Pour appeler un sous VI, on sélectionne Fonction, Sélection d'un VI (celui-ci doit déjà être créé). Une icône apparaît alors sur le diagramme, cependant on ne peut câbler les entrées/sorties. Pour cela, il faut aller sur la face avant du VI appelé. On fait un clic droit sur l'icône en haut à droite puis « Visualiser le connecteur ». On sélectionne le nombre d'entrées sorties ainsi que leurs emplacements en faisant de nouveau un clic droit puis Modèle. Une fois le modèle choisi, il suffit de relier chaque bouton utilisé au connecteur (figure 3.6).

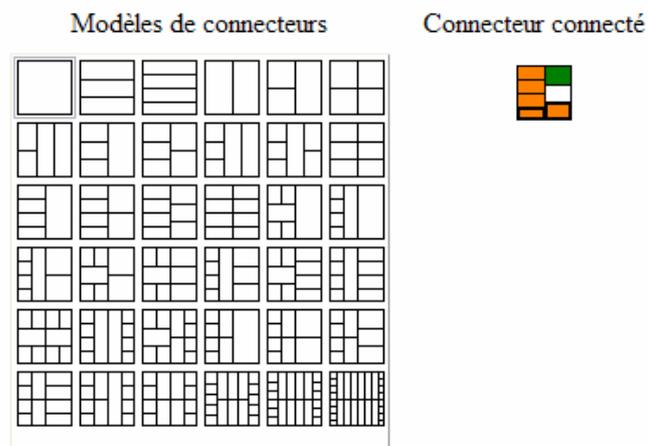


Figure 3.6 : Modèles de connecteurs

➤ Placement et connexions des données :

On transfère les données entre les objets du diagramme à l'aide de fils de liaison. Il est possible de tracer ces fils grâce à la palette d'outils représentée sur la figure 3.7 ci-dessous.



Figure 3.7 : palette d'outils

-La petite bobine est l'outil qui permet le câblage et donc de relier entre eux les éléments du diagramme.

-La main avec le doigt pointé permet l'affectation des données et l'activation des boutons de face avant.

-Le A majuscule est utilisé pour l'écrire des commentaires sur la face avant ou directement sur le diagramme.

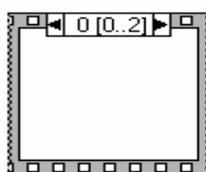
-La flèche permet de déplacer les objets.

➤ Boucles et structures:

Le G possède deux structures permettant de répéter l'exécution d'un sous diagramme: la boucle WHILE et la boucle FOR. La boucle While s'exécute aussi longtemps que la valeur du terminal conditionnel reste vrai. Quant à la boucle For, elle s'exécute un nombre défini de fois (figure 3.8).

La structure Condition est une structure de contrôle de branchement conditionnel qui exécute un sous diagramme basé sur une information d'entrée définie.

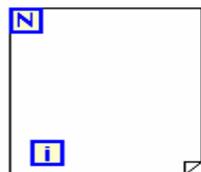
Une structure Séquence est une structure de contrôle de programme qui exécute ses sous diagrammes selon un ordre numérique.



Séquence



Condition



Boucle FOR



Boucle WHILE

Figure 3.8 : Boucles et structures

➤ Types de variables utilisées pour la programmation

Comme on l'a vu au début de cette partie, les éléments de la face avant se retrouvent sous forme de terminaux dans le diagramme. Ces terminaux ont une forme particulière, une étiquette permettant de reconnaître à quel élément il se réfère et surtout une représentation graphique particulière suivant qu'ils se réfèrent à une commande ou à un indicateur. Les commandes ont des bords épais (synonyme d'écriture) et les indicateurs ont des bords fins (synonyme de lecture). On peut observer ces divers détails sur la figure 3.9 ci-dessous :

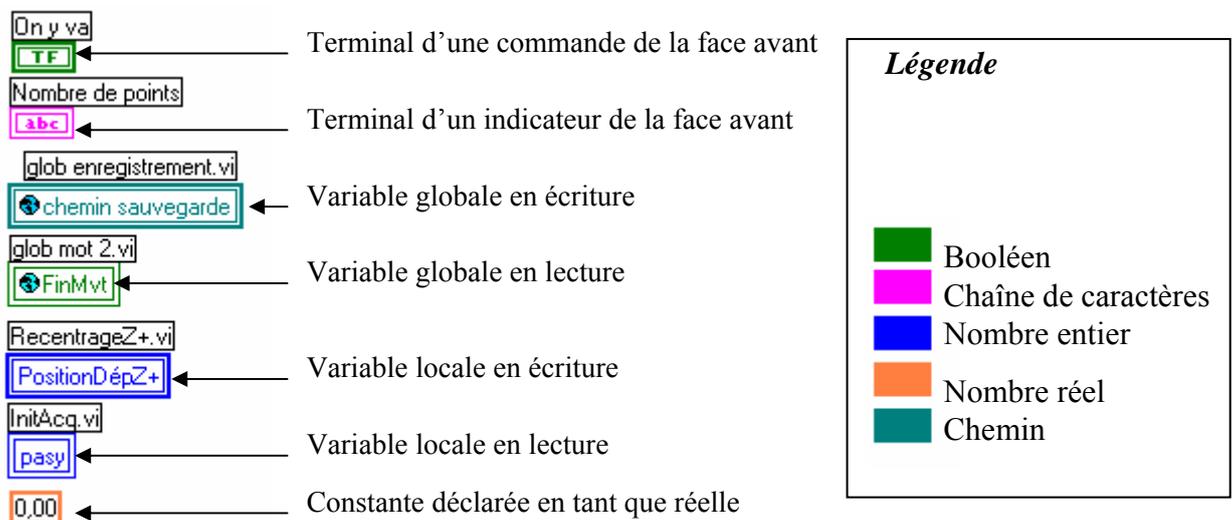


Figure 3.9 : différents types de variables

➤ Chaîne de caractères:

Une chaîne de caractères est un regroupement de caractères ASCII. Dans une commande d'instrument, nous pouvons transférer des données numériques comme des chaînes de caractères, puis les convertir en nombres. L'enregistrement de données numériques sur un disque peut également impliquer des chaînes de caractères. Pour enregistrer des nombres dans un fichier ASCII, on doit d'abord convertir les nombres en chaînes de caractères avant d'écrire les nombres dans un fichier sur le disque. Voici quelques exemples d'opérations sur les chaînes de caractères (figure 3.10) :

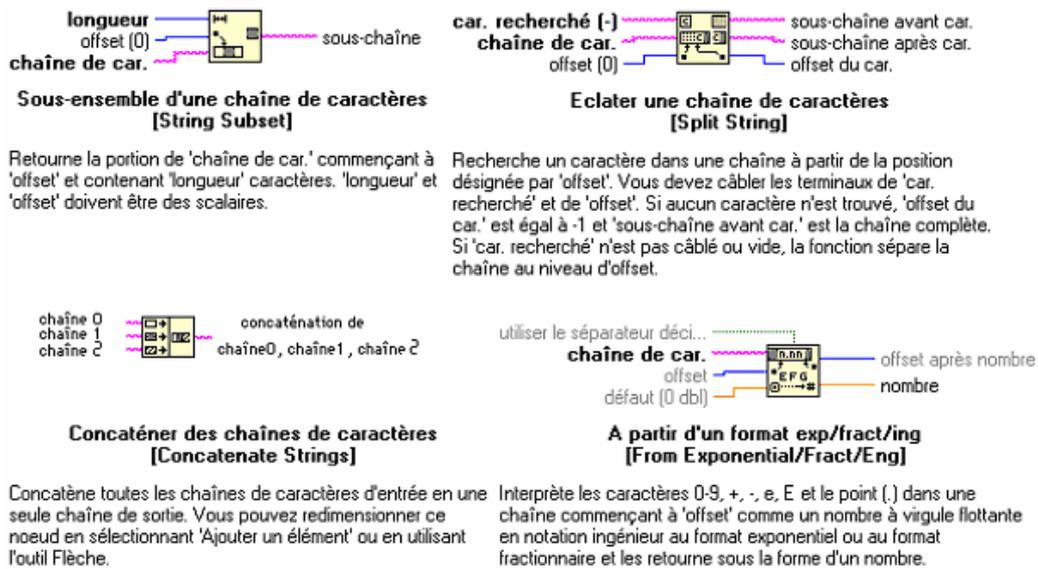


Figure 3.10 : exemples de chaînes de caractères

➤ Fonctions numériques, de comparaison:

Les fonctions numériques sont utilisées pour réaliser des opérations mathématiques complexes, logarithmiques, trigonométriques, des conversions et des opérations arithmétiques. La palette de fonctions numérique comprend également des constantes numériques supplémentaires (figure 3.11).

Les fonctions de comparaison sont utilisées pour comparer des données (supérieur à, inférieur à, etc.) et réaliser des opérations basées sur une comparaison (par exemple, trouver les gammes minimales et maximales pour un groupe ou un tableau de valeurs).

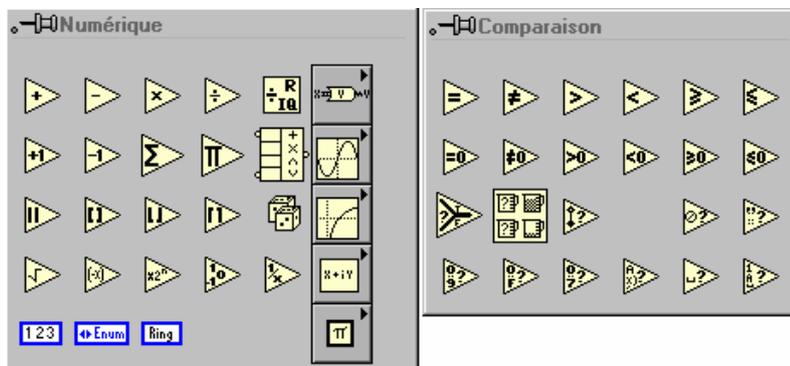


Figure 3.11 : palette de fonctions numériques et de comparaison

➤ Commandes de la face avant:

La face avant est une interface utilisateur du VI, elle peut contenir des graphes vus auparavant ainsi que des commandes ou des indicateurs de différentes sortes (figure 3.12).

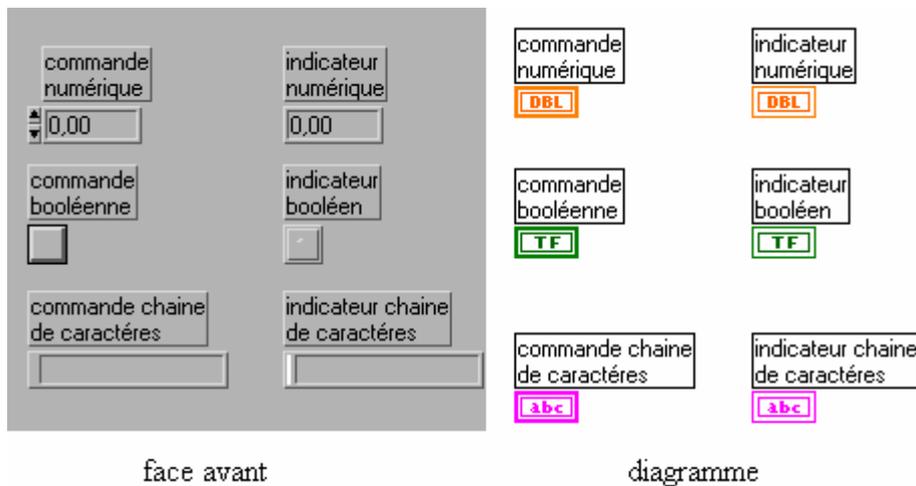


Figure 3.12 : commandes de la face avant

➤ Les nœuds de propriété

Ils permettent de conditionner l'action ou l'état des composants intégrés en face avant et ainsi de modifier ou non leur comportement à l'intérieur du diagramme. Par exemple, on peut rendre certains boutons visibles/invisibles quand d'autres sont actionnés, faire clignoter des LEDs, définir la taille des boutons en face avant, etc.

On voit sur la figure 3.13 ci-dessous que l'on utilise un nœud de propriété pour définir les différents paramètres spécifiques à une liaison série. Ici on initialise le port série suivant les indications du constructeur.



Figure 3.13 : nœud de propriété pour une liaison série

➤ E/S d'instruments:

Les VIs d'E/S d'instrument communiquent avec les instruments par le biais de communication GPIB, VISA ou série. On trouve tous les modes de communication sur la palette « *E/S d'instruments* » (figure 3.14).

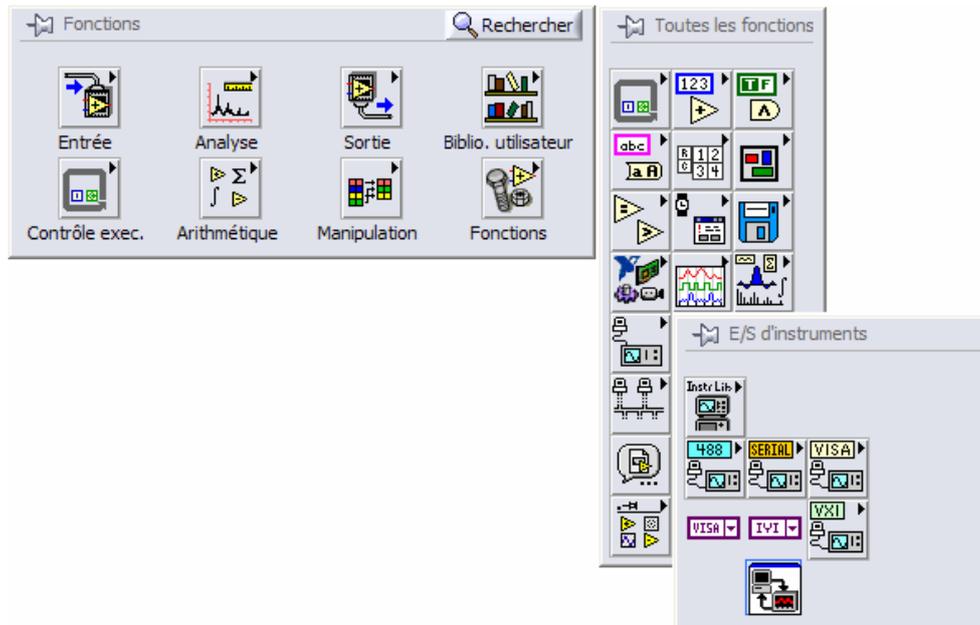


Figure 3.14 : palette d'E/S d'instruments

➤ Les VISA :

Ces fonctions permettent d'utiliser des protocoles de communication de type RS232, RS485... Ils se situent dans la palette « *E/S d'instruments* » et chacun contient une spécificité relative à la communication de type RS.

➤ Variables locales et globales :

Les variables locales permettent de créer la copie de l'état d'un paramètre placé en face avant et de les distribuer là où le câblage était auparavant impossible (par exemple récupération en continu de l'état d'un bouton à l'intérieur d'une boucle while alors que celui-ci est déjà câblé à l'extérieur de la boucle). Comme leur nom l'indique, elles sont locales et ne peuvent pas être utilisées dans d'autres sous-VI. Les variables globales peuvent quant à elles être lues par plusieurs programmes. Elles fonctionnent comme les variables locales mais elles peuvent passer les valeurs copiées à tous les sous-VI.

Les variables locales et globales effectuent des copies de tampons de données. Lorsque vous lisez l'une de celles-ci, vous créez un nouveau tampon pour les données depuis la commande associée. Si vous utilisez des variables locales et/ou globales pour transférer de grandes quantités de données d'un endroit du diagramme à un autre, vous utilisez généralement plus de mémoire et, par conséquent, la vitesse d'exécution est plus lente que si vous transférez des données en utilisant un fil de liaison.

Pour créer une variable locale, il faut se positionner sur la valeur à dupliquer (interrupteur, commande numérique, ...) puis clic droit, « Créer », « Variable locale » (figure 3.15). On peut paramétrer cette variable en lecture ou en écriture afin de récupérer une valeur ou lui en passer une.

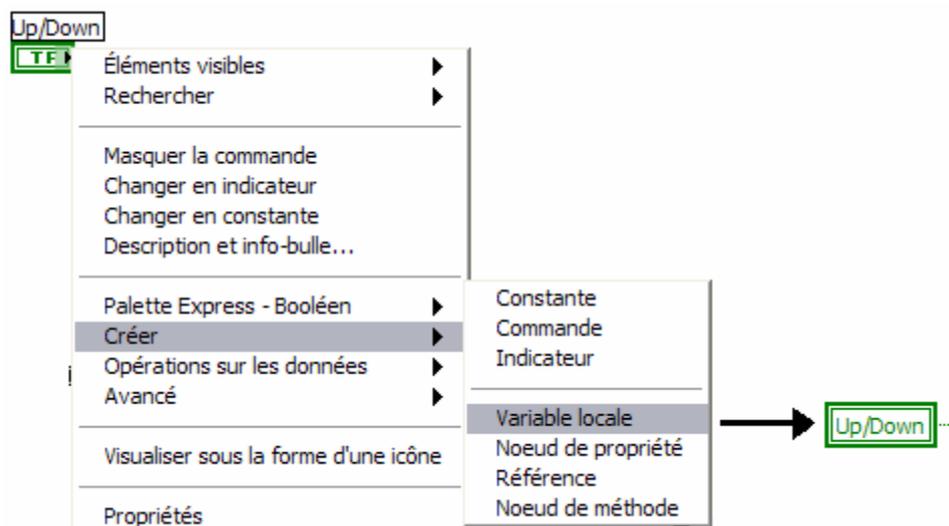


Figure 3.15 : Création d'une variable locale

➤ Registres à décalage

Grâce aux registres à décalage, on peut récupérer une valeur sortant d'un calcul et la réinjecter en début de programme. En effet, la valeur sortant d'un calcul est câblée dans le registre de droite puis est envoyée dans celui de gauche pour reprendre le calcul. On ne peut donc implanter ces registres que sur des boucles de type « While ». On peut également les initialiser à une valeur choisie en câblant celle-ci sur le registre de gauche. Ces registres peuvent être initialisés à un valeur définie : il suffit de câbler la valeur d'initialisation sur le registre de gauche et à l'entrée dans la boucle « While », celui portera la valeur câblée.

On voit dans l'exemple qui suit (annexes) qu'on compare les valeurs câblées avec leur état précédent grâce aux registres à décalage. Les registres sont tous initialisés avec les valeurs placées sur la gauche de cette image.

➤ Dialogue avec l'opérateur

Arrivé à un état spécifique, on peut avoir besoin de l'avis de l'opérateur. C'est pourquoi on peut générer des boites de dialogues paramétrables (nombre de boutons, texte à insérer...) (figure annexe) ; elles servent à mettre le programme en attente tant que l'utilisateur n'a pas validé de choix.

Maintenant que nous avons présenté en détail le logiciel LabVIEW, nous allons dans ce qui suit décrire les différents programmes que nous avons réalisé dans le cadre de notre étude.

3.4.2. Pilotage de la puissance de chauffage

Le pilotage de la puissance de chauffage du four de tirage consiste à communiquer au régulateur-programmateur *Eurotherm902P* la température de consigne. De même, ce programme collecte la puissance réellement appliquée à la résistance de chauffage.

Afin de communiquer avec le régulateur de température, nous avons écrit plusieurs VI's présentés ci-dessous (voir diagramme en annexe) :

- L'un d'eux permet de lire la température réelle du four, la consigne ainsi que la puissance grâce à des commandes sous forme de chaînes de caractères comprises par le régulateur ; à savoir *PV*, *SP* et *OP* respectivement [33].
- Un autre permet d'imposer une consigne de température au régulateur, grâce à la commande *SL*.
- Enfin, celui qui permet d'imposer une rampe de température au four, utile lorsqu'on veut monter rapidement en température, par exemple pour fusionner le matériau .

Durant la croissance, les principaux paramètres du process sont stockés dans un fichier, notamment: la masse du cristal, la température du four, la consigne de température, le diamètre mesuré ainsi que le taux de régulation.

Ces données sont ensuite rassemblées dans un VI qui permet à l'utilisateur de suivre en temps réel le comportement du four. Sa face avant contient notamment des graphes déroulant sur lesquels sont rapportées les températures du four et de consigne ainsi que la puissance de chauffage.

3.4.3. Lecture du poids du cristal

Le sous-VI de lecture du poids sur la balance électronique *SARTORIUS* est présenté sur la figure (3.16) Cela se fait par le simple envoi d'un ordre sous forme d'une chaîne de caractères, en l'occurrence P, auquel la balance répond en retournant une autre chaîne contenant la valeur instantanée du poids [34].

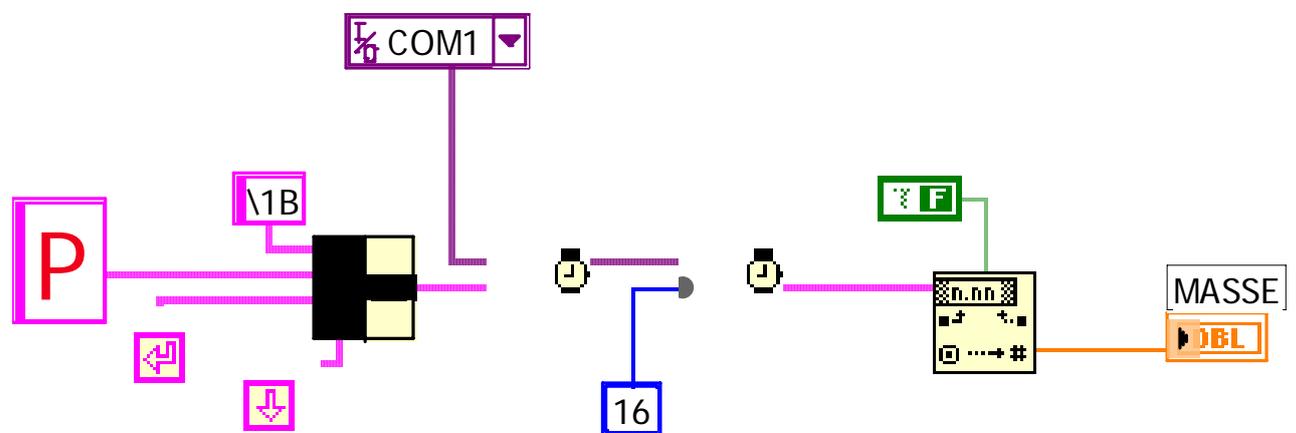


Figure 3.16 Sous-VI d'acquisition du poids sur la balance électronique

Afin de disposer de la meilleure précision possible sur la mesure du poids, plusieurs lectures de poids successives sont effectuées, puis leur moyenne est calculée. Cette lecture est répétée tant que le sous-VI retourne une valeur nulle. Cela permet d'éliminer d'éventuelles erreurs de communication, car la tare de la balance est réglée alors que la broche n'est pas en place ; en cours de croissance, la balance doit mesurer en permanence un poids positif. En effet, le protocole de communication fourni par le fabricant de la balance est simplifié, et ne comporte aucune protection en ce qui concerne les erreurs. Les lectures de poids sont ainsi répétées toutes les 200ms. Le nombre de mesures est fixé par l'utilisateur. Dans le programme général, ce nombre a été fixé à 15, puis le VI calcule la moyenne des valeurs ainsi collectées.

La moyenne calculée sera divisée par le pas de temps qui correspond à la durée d'une itération. Le résultat obtenu correspond à l'accroissement de poids du cristal par unité de temps, noté G_i , et affiché sur la face avant. De la même façon, G_{ref} correspond à l'accroissement de référence du poids du cristal, choisi de manière à approcher le diamètre réel du cristal au moment où la régulation automatique est actionnée. En utilisant ces deux valeurs, on déduit le diamètre expérimental et théorique.

3.5. Description du programme de pilotage de la machine de tirage

Tous les modules décrits ci-dessus se retrouvent dans le programme général, dont la face-avant (figure 3.17) rassemble les paramètres généraux de fonctionnement, comme les grandeurs liées au matériau, le rayon du creuset, la vitesse de tirage...

La structure du programme repose sur l'utilisation de boucles. Au départ du tirage, la conduite du four se fait manuellement donc sans régulation du diamètre. Ainsi, les phases d'affinage du germe et de cône initial sont conduites sans intervention du programme. L'accroissement du diamètre du cristal se produit par simple augmentation linéaire de la vitesse de tirage. Ce n'est qu'au moment où la phase cylindrique débute qu'on démarre le programme.

Les paramètres de forme (diamètre de référence ainsi que celui déduit à partir du taux de variation de la masse du cristal, l'évolution du poids, les températures) y figurent et sont affichés en temps réel. Le temps écoulé est comparé à la durée de la phase cylindrique qui est fournie par l'utilisateur ou calculée par le programme selon le cas, ce qui commande l'éventuel fin de programme. La face-avant comporte également le réglage des paramètres PID, ainsi que l'affichage de l'écart à la consigne, et enfin la correction appliquée à la puissance de chauffage.

L'organisation interne du programme (figure 3.18 , 3.19) reflète celle de la face avant, et suit une progression séquentielle. Dans un premier temps, les paramètres généraux sont utilisés pour réaliser toutes les initialisations nécessaires; le programme peut alors réellement démarrer, et se contente dans une première boucle de piloter la puissance de chauffage (par renouvellement de consigne ou par rampe), tout en affichant les données relatives au poids.

La régulation prend en compte une consigne d'accroissement de poids calculée dès le départ de la boucle et maintenue constante tout au long de la croissance. La mesure de l'accroissement de poids correspond à l'interpolation linéaire de neuf valeurs successives du poids du cristal. Ainsi la prise de poids mesurée correspond à une durée de croissance de l'ordre d'une minute. Cette boucle s'arrête lorsque le temps écoulé depuis sa mise en route dépasse la durée fixée par l'utilisateur.

Le suivi graphique des diamètres théorique et mesuré permet d'apprécier l'efficacité de la régulation ; s'il y'a dérive du diamètre par rapport la consigne, on modifie les paramètres PID.

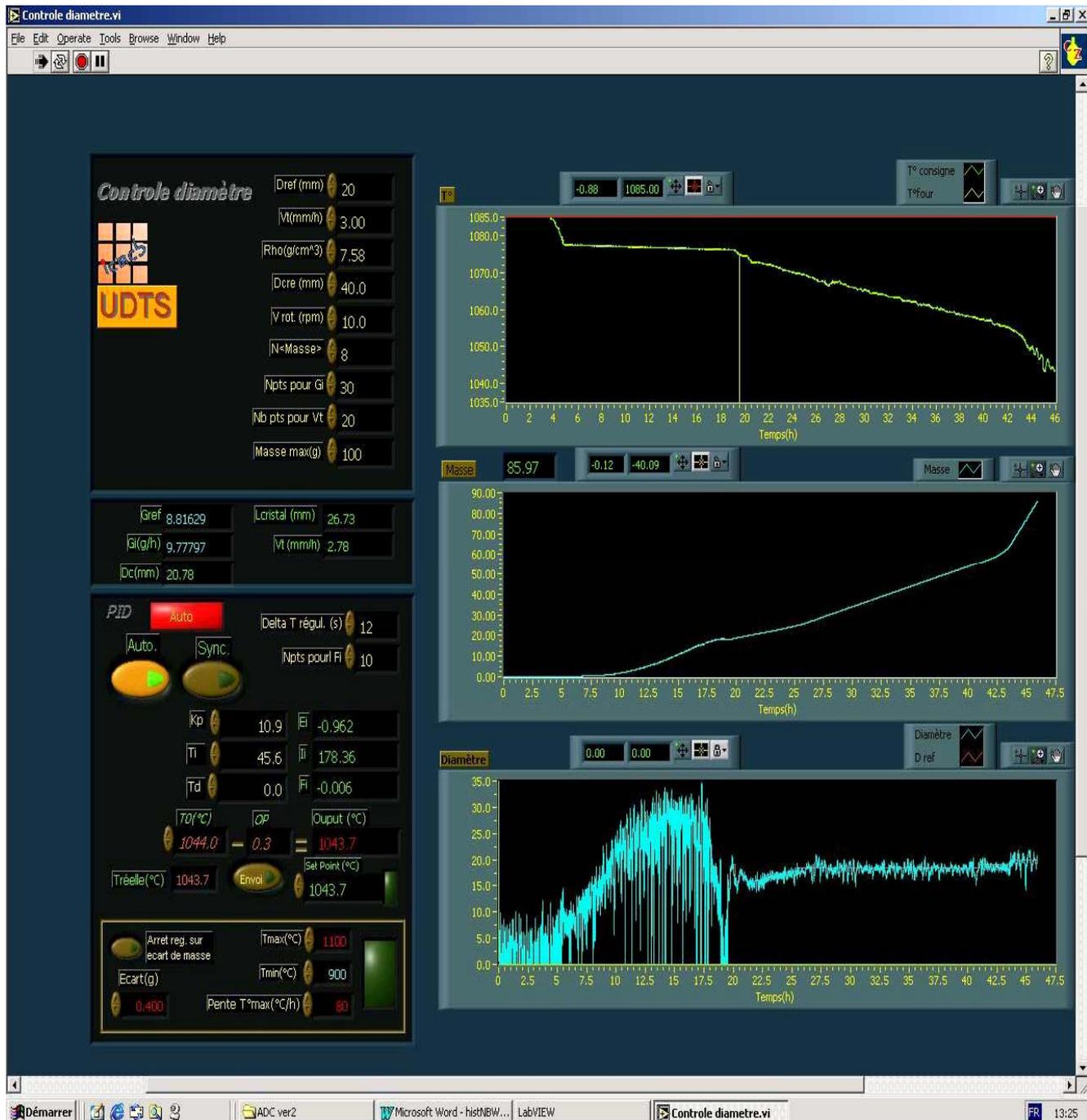


Figure 3.17: Face avant du programme de contrôle automatique de diamètre

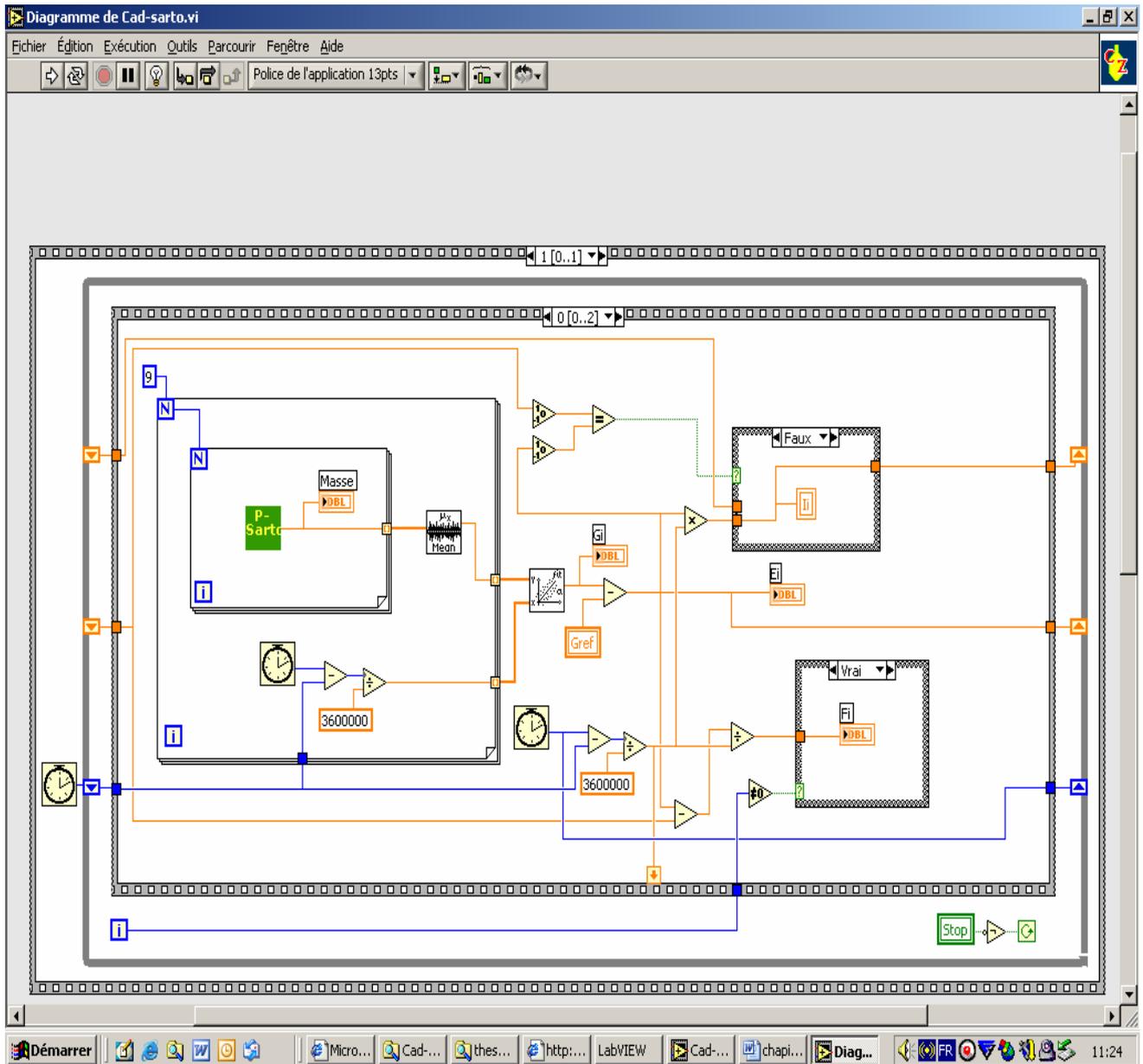


Figure 3.18: Diagramme du VI – CAD (séquence de calcul de l'erreur)

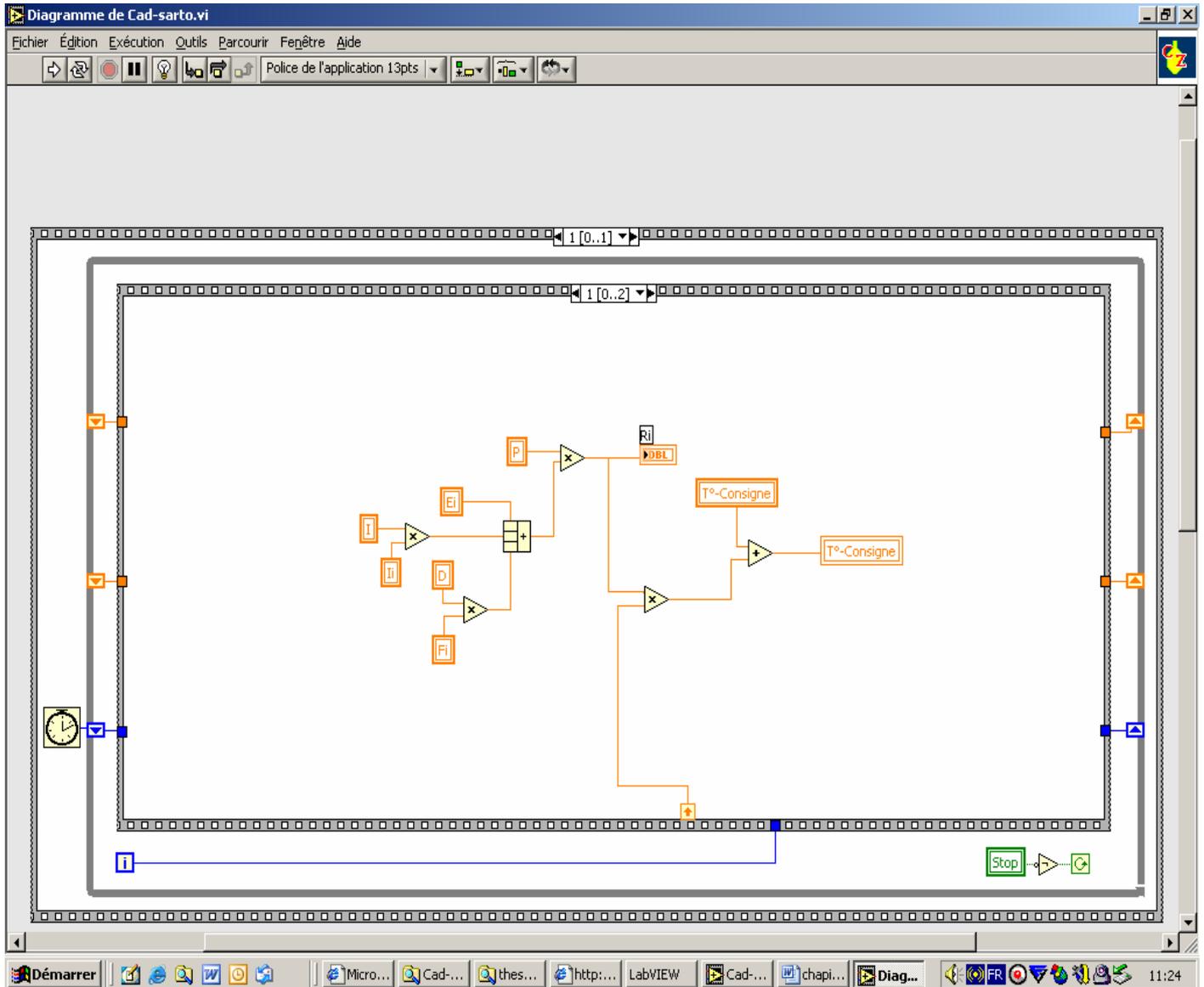


Figure 3.19: Diagramme du VI – CAD (séquence de la correction de l’erreur)

3.6. Algorithme de régulation PID

Le programme fait en sorte que le diamètre réel du cristal soit confondu avec le diamètre de référence ($D_{reel} = D_{ref}$) (figure 3.20).

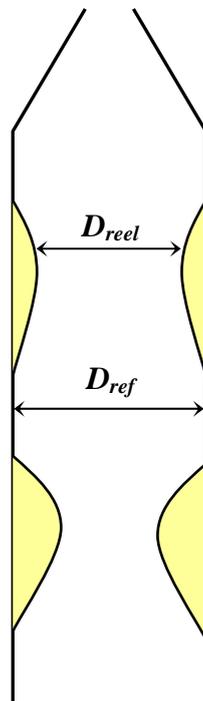


Figure 3.20 : illustration du diamètre réel du cristal,
En comparaison avec le diamètre de référence

Le programme fonctionne d'après l'algorithme suivant :

Tout d'abord est calculé le taux de croissance de référence, d'après la relation :

$$G_{\text{ref}} = 0.25 \pi \rho_s V_c D_{\text{ref}}^2$$

Ensuite sont calculés :

- G_i : pente moyenne prise sur les N derniers points de la courbe (T_i, m_i)

- Calcul de l'erreur: $E_i = G_{\text{ref}} - G_i$

- F_i : pente moyenne des M derniers points de la courbe (T_i, E_i)

- $I_i = E_i \Delta t + I_{i-1}$

- Enfin, on déduit le taux de régulation, recalculé à chaque itération :

$$OP = P (E_i + I_i / I + D F_i)$$

- Tout les Δt , le programme réajuste la température de consigne T_c de la manière suivante :

$$T_c = T_0 + OP * (T_{100} - T_0) / 100$$

NB : T_0 correspond à la température à laquelle le cristal est refondu.

Si : $D_{\text{reel}} < D_{\text{ref}} \Rightarrow E_i > 0 \Rightarrow OP > 0 ; \text{ i.e. } T_c(i) > T_c(i-1)$

Si : $D_{\text{reel}} > D_{\text{ref}} \Rightarrow E_i < 0 \Rightarrow OP < 0 ; \text{ i.e. } T_c(i) < T_c(i-1)$

L'organigramme du programme est présenté sur la figure 3.21:

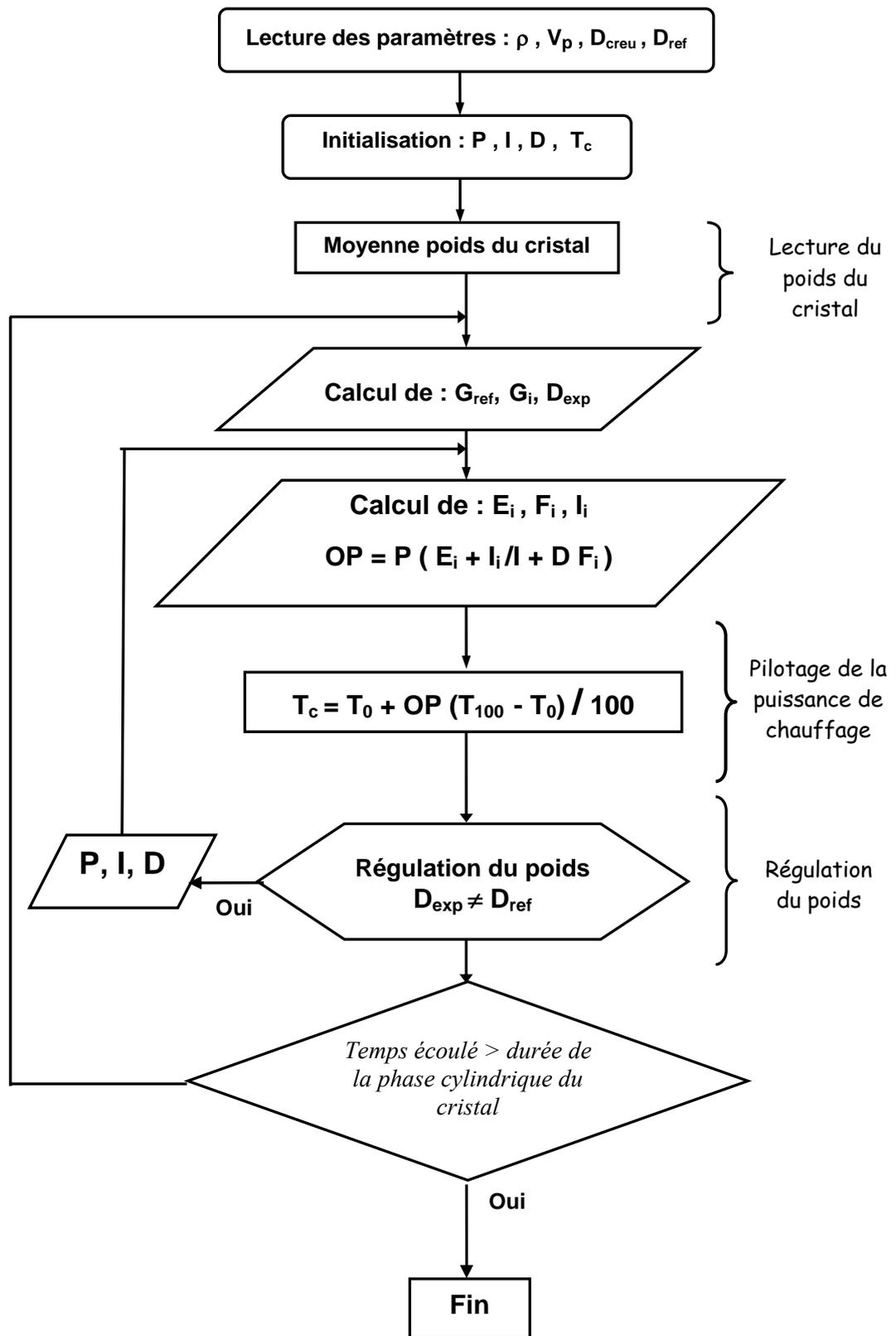


Figure 3.21 : Organigramme général du programme CAD.

Au début, le programme lit les paramètres physiques liés à la croissance du matériau : la densité, la vitesse de tirage, le diamètre du creuset et le diamètre du cristal désiré ; en même temps, il lit à chaque instant le poids du cristal tiré à l'aide du sous-Vi "*lecteur du poids*" qui commande la balance par liaison série RS232. Ensuite, le programme calcule la masse moyenne sur une certaine durée d'acquisition, puis l'affiche à la face avant, ainsi que les autres paramètres.

Les paramètres PID nécessaires à la régulation sont également introduits en commandes numériques. Le paramètre G_i , qui correspond au taux de croissance expérimental, est calculé à partir de plusieurs itérations.

Afin de déduire l'erreur sur le taux de croissance, le paramètre G_{ref} , calculé à partir du diamètre de référence D_{ref} , est nécessaire. La différence entre les deux taux de croissance correspond à E_i , à partir de laquelle on déduit F_i et I_i , respectivement par la dérivation et l'intégration de E_i par rapport au temps.

L'ensemble de ces fonctions, ainsi que les paramètres PID, déterminent en output le taux de régulation R_i par un simple calcul : $R_i = P.(E_i + I/I_i + D.F_i)$.

Ce dernier sera multiplié par le temps nécessaire au calcul de R_i , puis additionné à la température de consigne précédente afin de trouver la nouvelle température de consigne qui sera communiquée à l'*Eurotherm* par le sous-VI "*write-consigne*".

Si l'écart entre les diamètres réel et de référence devient important (>10%), alors il faut modifier les paramètres PID de telle façon à minimiser de nouveau cet écart (l'annuler dans le meilleur des cas).

La régulation sera neutralisée lorsque la durée de la croissance de la phase cylindrique, fixée au départ, sera atteinte.

3.7. Conclusion

La méthode Cz est une technique de choix pour élaborer des monocristaux d'excellente qualité optique. C'est pourquoi elle est parfaitement adaptée à la croissance de monocristaux destinés à des applications laser.

Cependant, sa mise en œuvre reste délicate. En particulier, la mise au point d'une machine de tirage performante nécessite une parfaite maîtrise du process.

Le point fort de cette machine réside dans sa souplesse d'utilisation. Celle-ci est grandement liée au fait qu'il a été possible de l'interfacer presque entièrement à un ordinateur. Ce dernier, moyennant la donnée d'un certain nombre de paramètres, est capable de réguler la croissance du cristal. L'utilisateur choisit la forme qu'il désire obtenir, donne des informations sur le matériau et les conditions de croissance, et l'ordinateur se charge du reste.

Pour parvenir à ce résultat, un programme informatique en langage LABVIEW a été développé. Ce programme permet à l'utilisateur de piloter la machine manuellement dans un premier temps, puis prend en charge la commande des opérations dans un second temps. L'utilisateur n'intervient alors que pour modifier les paramètres de régulation.

Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer ce programme, afin d'obtenir des cristaux dont la forme soit régulière.

CHAPITRE 4

ELABORATION DE MONOCRISTAUX

4.1. Introduction

Les monocristaux d'halogénures alcalins présentent un grand intérêt technologique, en optique ainsi qu'en optoélectronique. Pour leurs propriétés optiques dans l'infrarouge, ils sont largement utilisés comme filtres dans les lasers CO₂. Dopés aux centres colorés, ils offrent la possibilité d'émission laser continue accordable dans le visible [35]. De plus, les microcristaux de semi-conducteurs II-VI (CdS, ZnO, ...), lorsqu'ils sont introduits et répartis dans la matrice, modifient radicalement les propriétés physiques du matériau massif par l'introduction d'effets quantiques (confinement des porteurs) [36].

Comme matériau école, nous avons opté pour KCl qui présente une température de fusion compatible avec notre four de croissance. Afin d'élaborer le matériau matrice sous forme monocristalline, nous avons utilisé un système basé sur la méthode Cz développé au laboratoire [37]. Cette technique consiste à tirer progressivement un cristal à partir d'un germe plongé dans le bain du matériau fondu contenu dans un creuset.

4.2. Description de l'appareillage utilisé

Le dispositif réalisé est un petit four de croissance Cz (figure 4.1) de forme cylindrique de 180mm de diamètre et de 140mm de hauteur ; sa puissance est de 1,5 kW. Un bâti métallique à base carrée supporte cet ensemble.

La partie thermique comprend une enceinte en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau à circuit fermé. La résistance de chauffage en Kanthal-A1, noyée dans un ciment réfractaire, est enroulée en spirale et entourée par un premier ensemble d'isolants thermiques en laine de roche et un second ensemble d'isolants en feutre de graphite, ceci afin de minimiser les pertes de chaleur. Au centre du four est placé un creuset en porcelaine, inerte chimiquement, dont le nettoyage est facile et qui présente une bonne résistance aux chocs thermiques.

La régulation de température est primordiale car elle conditionne le bon déroulement de la croissance. Dans notre cas, elle est assurée par un régulateur de température de type *EUROTHERM AUTOMATION 902 P*, muni d'un gradateur de puissance de 25A qui permet de contrôler précisément la puissance fournie à la résistance de chauffage. Ce régulateur est piloté par PC. Ce système est muni d'un thermocouple de type K, placé près du creuset contenant le liquide en fusion.

Le diamètre de la résistance ne permet pas de monter à des températures élevées, ce qui nous limite à la croissance de matériaux à bas point de fusion ($T_f < 1000^\circ\text{C}$). Il existe à l'intérieur du four, le long de l'axe de tirage, un gradient de température, mesuré par un régulateur *STATICOR* et un thermocouple de type S.

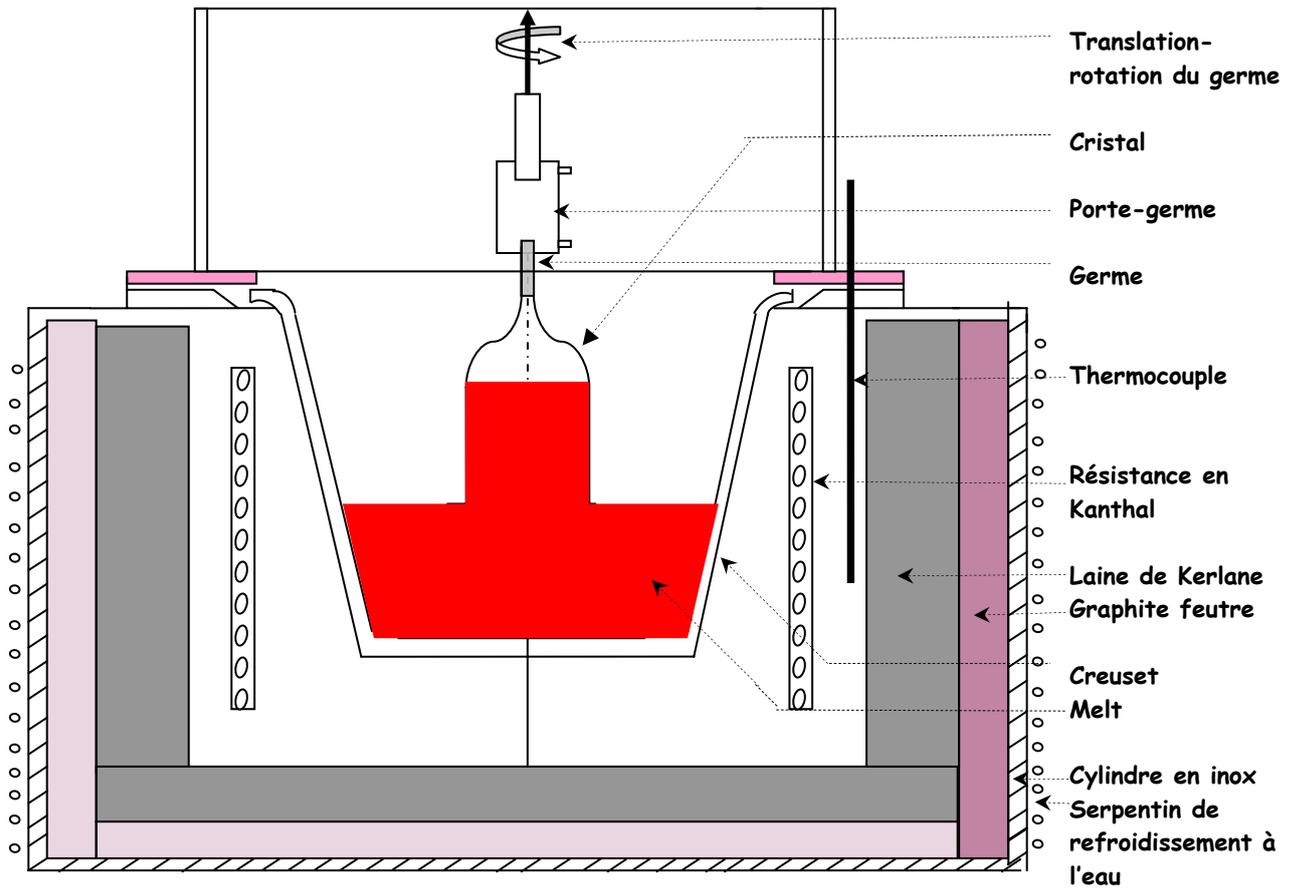


Figure 4.1: Représentation schématique du Four Cz

Ce four fonctionne en mode semi-automatique. Dans le cas du fonctionnement du four en mode automatique, le profil cylindrique du cristal en cours de croissance est maintenu à un diamètre constant en maintenant constante la vitesse de translation du germe et en agissant sur la température. Ce contrôle de température se fait automatiquement par l'intermédiaire d'un logiciel. Un second ensemble composé d'un mécanisme de rotation et de translation verticale du germe et d'un mécanisme de pesée du cristal composé d'étriers, de ressorts et d'un plateau pour la régulation du diamètre du cristal en cours de croissance ont été réalisés.

A l'aide de ce système, nous avons élaboré des cristaux de KCl. Dans tous les essais effectués, la vitesse de rotation de la tige porte germe a été fixée à 1 tr/min, alors que la vitesse de tirage est variable et peut être fixée entre 5 et 20 mm/h. L'optimisation des paramètres de croissance nous a permis d'élaborer des cristaux purs de différentes tailles. Leur transparence semblent indiquer une bonne cristallisation, du reste confirmée par l'analyse par diffraction des RX.



Figure 4.2: Four Cz réalisé au laboratoire

4.3. Tête de tirage modifiée

Le contrôle du diamètre du cristal en cours de croissance impose une modification de la tête de tirage. Celle-ci doit supporter une balance reliée à un logiciel de commande réalisé dans ce travail (Chap. III).

Compte tenu de tout cela, voici comment se présente la nouvelle tête de tirage réalisée par Mr Rahab (figure 4.3) : la balance repose sur une plaque en aluminium soutenue par un étrier à l'écrou de la vis sans fin. Ainsi lors du tirage, la balance se déplace également. Sur le plateau de la balance est fixé l'étrier, qui supporte le moteur de rotation, la tige porte germe et le cristal. Deux ressorts servant à compenser le poids de cet ensemble sont tendus entre le bas de cet étrier et la partie inférieure de la plaque en aluminium supportant la balance. Ainsi les ressorts contribuent à la stabilité mécanique de l'ensemble, en bloquant partiellement les mouvements de balancier de la tige porte germe.

L'allongement des ressorts est contrôlé par deux vis de réglage, cela permet de moduler la compensation de poids pour obtenir une charge à vide sur la balance nettement inférieure à 300g, correspondant à la charge maximale de la balance; de sorte que cinquante grammes correspondant à la croissance de notre cristal de KCl soit pesée dans la zone de meilleure sensibilité. La balance utilisée ici est une balance de précision 1mg de marque *SARTORIUS BA 310*.

Les vibrations transmises par le sol et les deux moteurs de translation et de rotation, le très faible mouvement de balancier pour une telle balance ont fait que le résultat pour le moment est non concluant. Pour y remédier, la qualité des ressorts ainsi que leur système de fixation doivent être revus.



Figure 4.3: Tête de tirage modifiée pour la pesée du cristal

4.4. Procédé technologique d'élaboration de monocristaux de KCl

Le procédé technologique pour l'élaboration de cristaux de KCl comprend plusieurs étapes décrites ci-dessous:

- Au départ, on met la charge, constituée par une certaine quantité de poudre de KCl pur, dans un creuset en porcelaine, lavé à l'eau déminéralisée et séché sous vide afin d'éliminer toutes les impuretés dues à la manutention.

- Un germe, qui sert à amorcer la croissance du lingot selon un axe cristallographique particulier (001), est fixé à une tige en inox dans la partie supérieure du système.

- On élève progressivement la température du four jusqu'à 850 °C environ

- Lorsque le KCl fond complètement, le germe est descendu lentement au contact du bain par le biais d'une petite manivelle, puis entraîné par rotation (figure 4.4). Une partie de ce cristal est amenée à se dissoudre dans le bain, ainsi sa surface extérieure, qui a pu subir des contraintes dues au choc thermique, est éliminée, et en contact avec le bain l'interface reste propre.

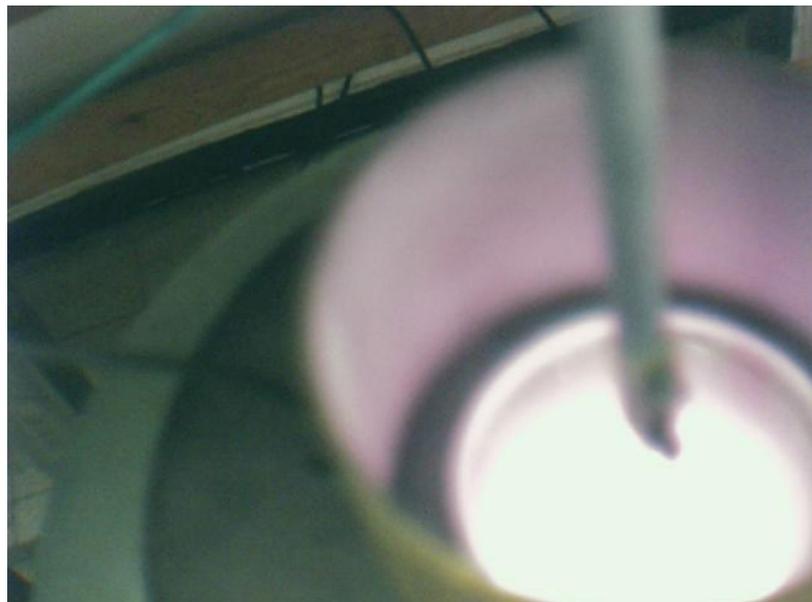


Figure 4.4 : Mise en contact du germe avec le bain

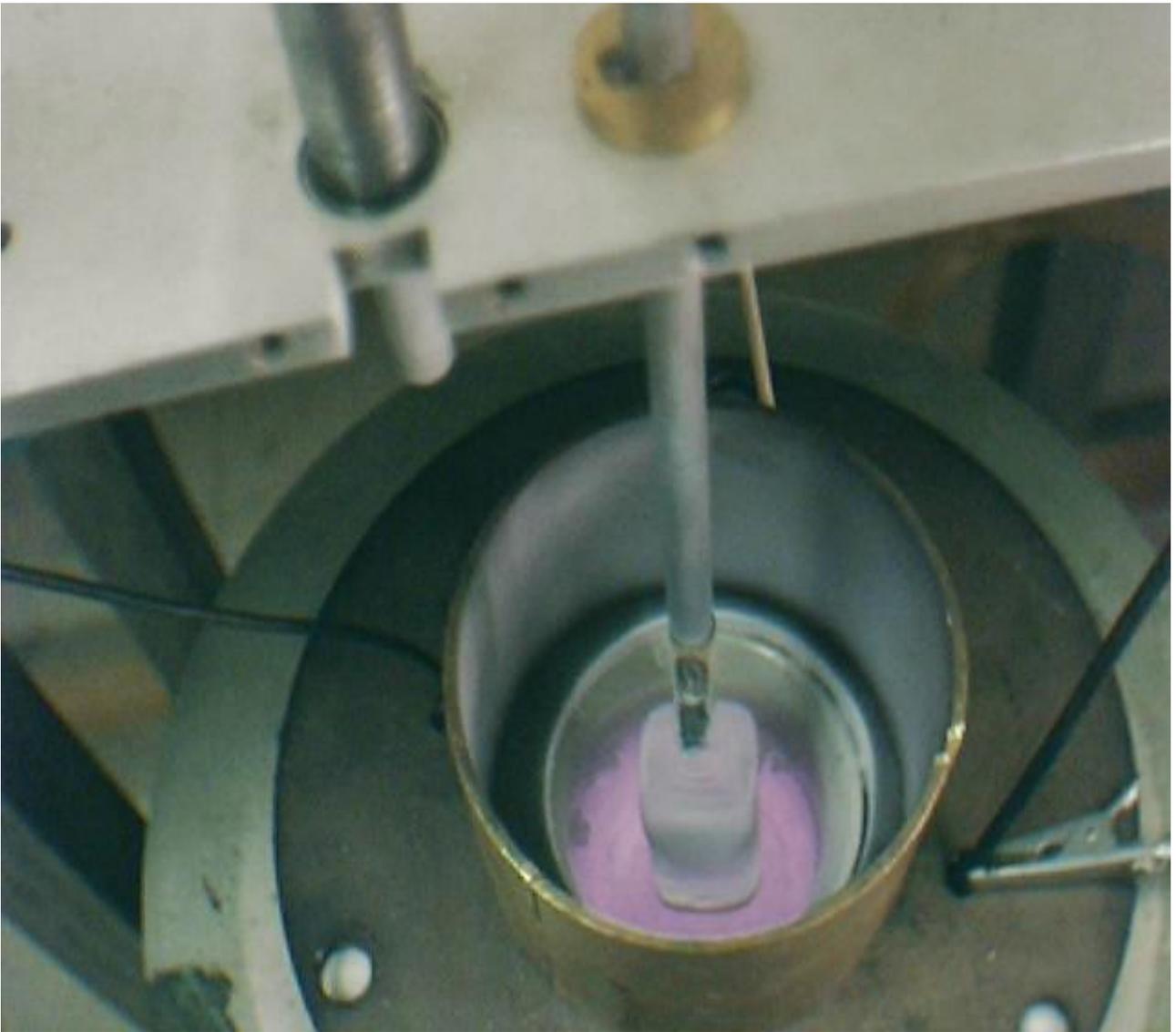


Figure 4.5 : cristal en cours de croissance

- Pour que le tirage soit possible, il faut que la température de la surface du bain soit proche de T_f . On continue à faire tourner le germe, puis on le tire à faible vitesse vers le haut. L'évacuation d'une partie de la chaleur par le germe froid provoque la cristallisation du bain par la formation d'un anneau circulaire brillant autour du germe. Dès qu'il atteint une taille appréciable, le tirage commence. La vitesse du mécanisme de tirage est asservie au diamètre du lingot désiré. Plus la vitesse de tirage est lente, plus le lingot est gros.
- En début de croissance, on abaisse régulièrement la température du four jusqu'à observer un début de cristallisation à la surface du bain. Cette température est appelée le zéro du bain et dépend de la pureté du matériau. La vitesse de tirage est choisie en fonction du "zéro du bain" et du diamètre désiré pour le lingot. Elle est maintenue inférieure ou égale à la vitesse de cristallisation sur le germe afin que l'interface S/L soit fixe.
- La puissance de chauffage, appliquée au bain à travers le creuset, est réduite selon un programme préétabli. Cette réduction de puissance est rendue nécessaire car la masse associée au bain diminue au fur et à mesure que le lingot croît (figure 4.5), ce qui fait que le maintien de la température du bain nécessite moins de puissance. L'interface ne se situera pas au niveau de la surface libre du bain, mais sera repoussée au-dessus formant ainsi le "ménisque" dont les propriétés déterminent la forme finale du lingot.

L'évolution de la température du creuset durant la croissance du cristal est présentée sur la figure 4.6

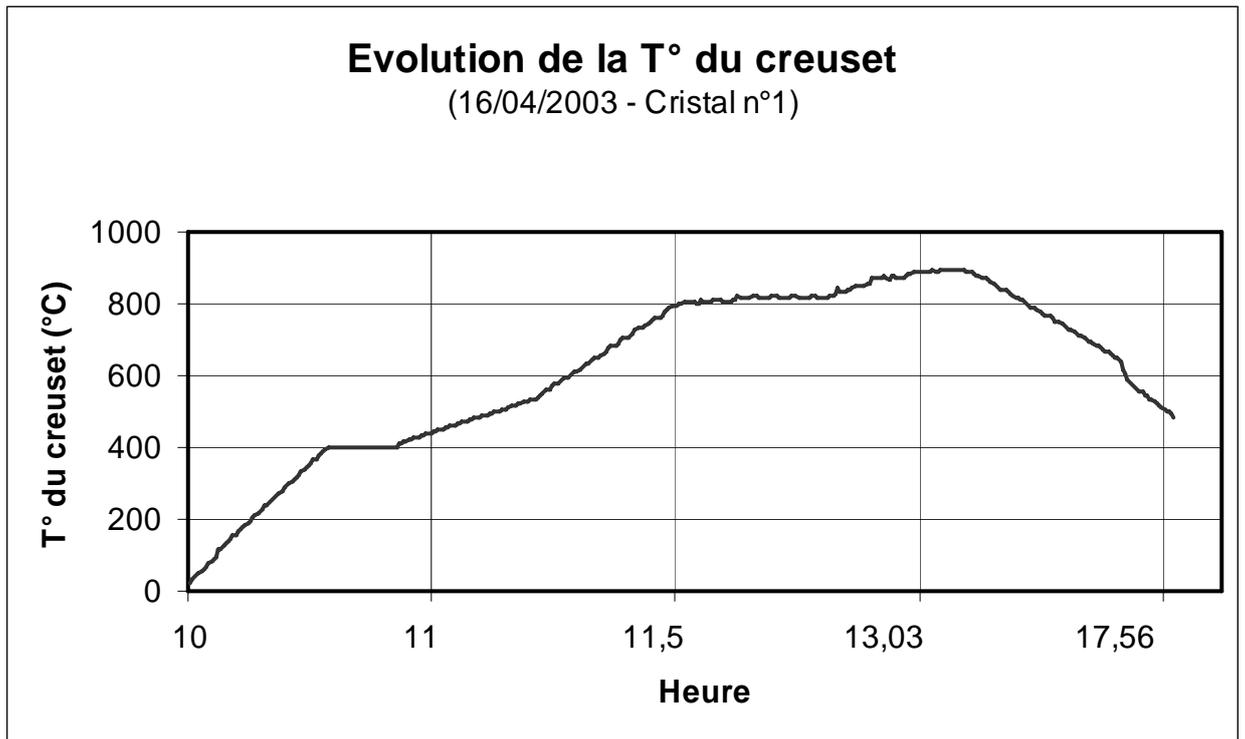


Figure 4.6: Evolution de la Température de chauffage en fonction du temps

- En maintenant des conditions de contrôle optimales sur la vitesse de tirage et la puissance de chauffage durant la croissance, le bain continue à adhérer au cristal déjà formé en épousant la structure cristalline du matériau solidifié.
- Au fur et à mesure que la croissance se fait, on diminue la température. Le contrôle de la croissance s'effectue visuellement en ajustant la température de chauffage ainsi que la vitesse de tirage.
- Lorsque le cristal atteint une longueur convenable, la croissance est interrompue en augmentant légèrement la vitesse de tirage et/ou la température de chauffage.
- Enfin, le refroidissement du cristal se fait par abaissement progressif de la température du four qui peut durer quelques heures afin d'éviter les chocs thermiques au cristal. Pour la même raison, le cristal est maintenu juste au-dessus du creuset, dans la partie encore chaude du four. La visualisation directe du processus de croissance permet de stopper à tout moment (ou la répéter) une croissance défailante.

Stries de croissance

Les cristaux de KCl élaborés (figure 4.7) présentent tous des stries, plus ou moins périodiques, perpendiculaires à l'axe de croissance. Ces stries sont dues au fait qu'un début de croissance dendritique commence à se produire. Le front de croissance ne demeure sensiblement pas plan, mais devient le siège de multiples protubérances. Les stries de croissance sont principalement dues aux causes suivantes [38]:

- Vibrations provoquées par les moteurs de tirage, qui ont pour effet de faire cesser la surfusion à l'interface liquide solide.

- Les fluctuations de température qui règnent dans le bain fondu. Nous considérons toujours que le bain se trouve à une température constante mais en fait, il est toujours le siège de mouvements turbulents qui résultent du fait que la température du four de chauffage n'est pas uniforme. Tous les cristaux élaborés ne présentent pas une forme cylindrique, leur base est carrée semblable aux cristaux de NaCl [39].

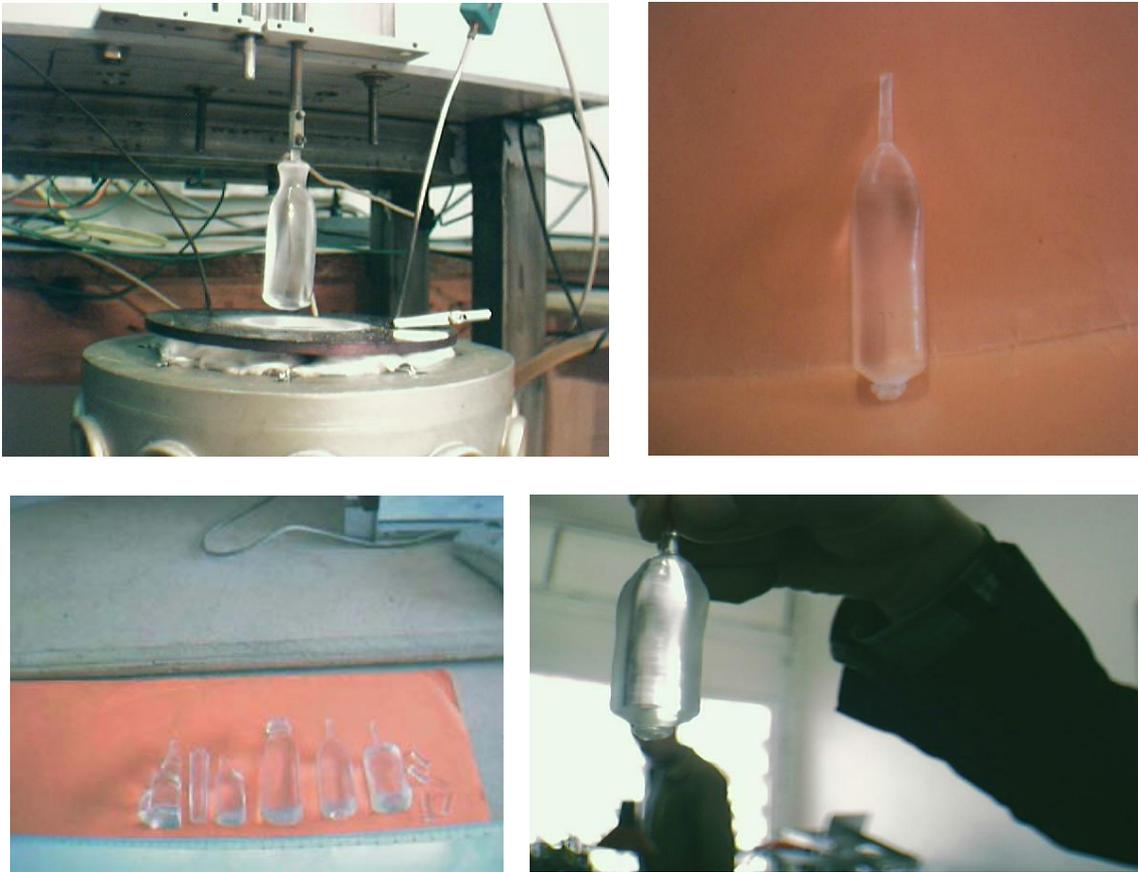


Figure 4.7: cristaux de différentes tailles du KCl élaborés par la technique Cz

4.5. Croissance de $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ par la technique Cz

(Travail réalisé à l'ICMCB/CNRS de Bordeaux, dans le cadre du projet CMEP 01 MDU 519)

Le tungstate double de bismuth et de sodium $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ (ou NBW) cristallise dans le système quadratique de groupe d'espace I4, de paramètres cristallins $a=b=5.28 \text{ \AA}$, $c=11.52 \text{ \AA}$; sa densité est élevée (7.58 g/cm^3) [40].

C'est un matériau scintillateur et structure hôte pour les ions terre rares en tant que laser [41]. Le NBW est à fusion congruente, son point de fusion mesuré par analyse thermique différentielle (ATD) est de 923°C ; il n'y a pas de transition de phase qui apparaît lors du refroidissement à la température ambiante; il peut donc en principe être élaboré par la méthode Cz.

Le $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ est préparé à partir de la réaction classique en phase solide :



La préparation de 100g de NBW nécessite donc : 63.724g de WO_3 , 32.017g de Bi_2O_3 et 8.011g de Na_2CO_3 . Ces trois produits sont mélangés ensuite broyés dans un mortier en Agathe, le produit obtenu est mis dans un creuset en Pt et introduit dans un four à moufle pour subir un traitement thermique.

Une fois la synthèse terminée, le creuset est vidé de son contenu encore une fois dans un mortier en porcelaine pour être broyé ; un échantillon de la poudre obtenue est soumis à la caractérisation aux rayons X afin de s'assurer de la formation de la phase poly-cristalline recherchée.

Le diffractogramme obtenu (figure 4.8) est bien celui d'une phase pure ; donc on peut conclure que la réaction en phase solide a bien eu lieu et que les produits ont bien réagi.

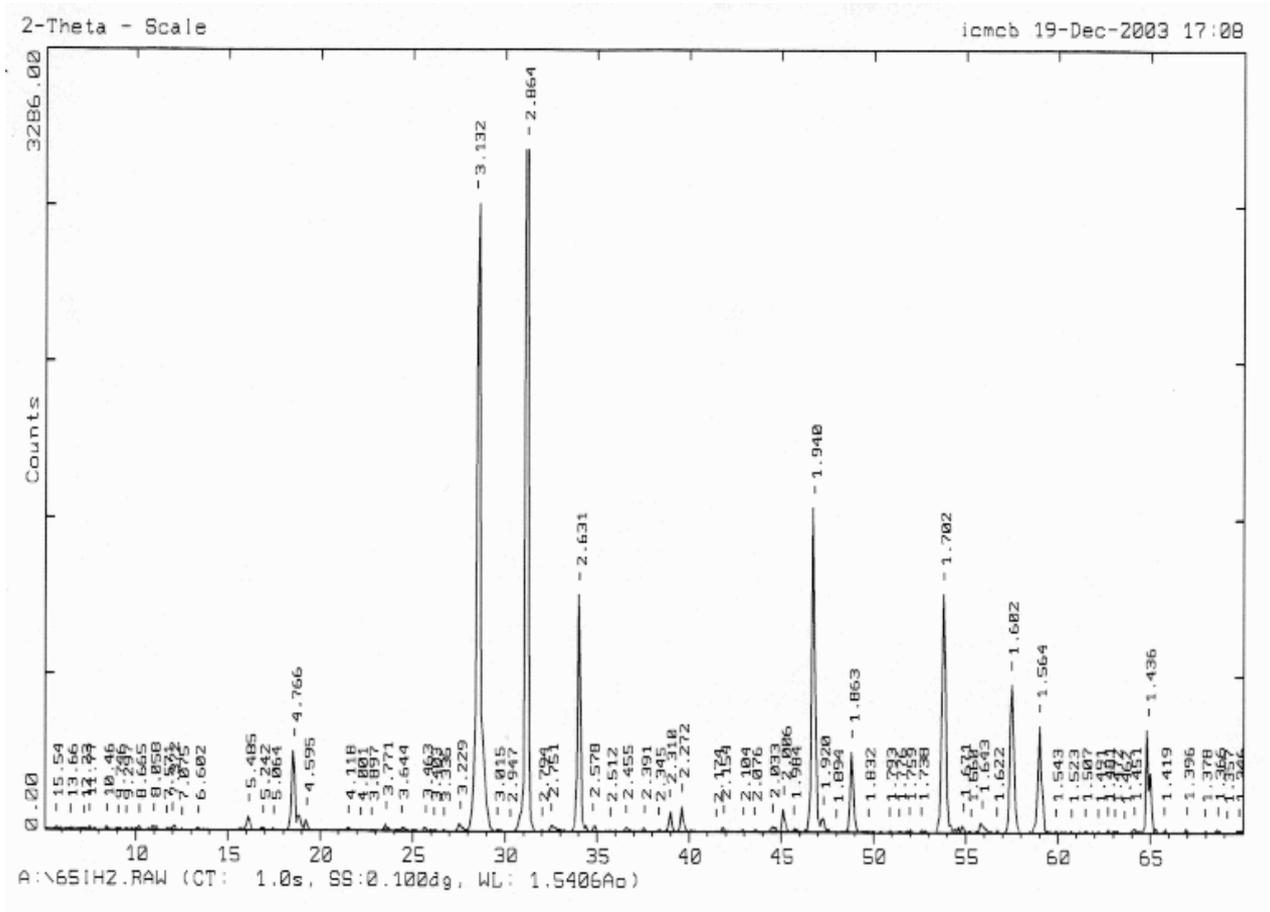


Figure .48 : spectre de diffraction X d'une poudre de NBW

Le creuset rempli de matériau poly-cristallin est pesé, ensuite placé dans le four jusqu'à la fusion totale de la charge. Dans notre cas, le germe, qui se présente sous la forme d'un fil de platine est mis en contact du bain. L'évacuation d'une partie de la chaleur par le fil froid provoque la cristallisation du bain par la formation d'un anneau circulaire. Le tirage commence et le diamètre du cristal est maintenu constant sur toute la longueur en agissant sur le régulateur de température. La pesée du creuset se fait grâce à un support en silice couplé à une balance de type METTLER 2200GS (figure 4.09).

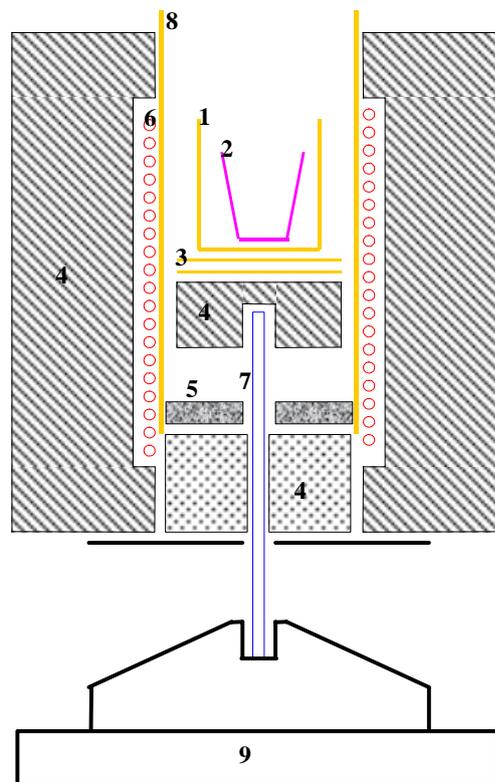


Figure .49 : Dispositif de pesée du creuset

- 1- creuset en alumine ; 2- creuset en Pt ; 3- disques d'alumine ; 4- Isolation thermique ;
 5- matériau réfractaire ; 6- résistance de chauffage ; 7- tube en silice ; 8- tube en alumine ;
 9- balance électronique

Le four contenant le creuset chargé de 100g de NBW est mis sous tension, sa température est contrôlée par un régulateur-programmateur de type Eurotherm902P ; une fois que la température du four atteint 1040°C, le matériau est complètement fondu ; à ce moment, plusieurs tentatives de faire croître un monocristal de NBW avec un diamètre constant sont menées ; chaque expérience nous révèle un problème à résoudre, parmi les problèmes on peut citer par exemple :

- le gradient du four qui est très important : à chaque fois il a fallu changer la disposition d'un écran en céramique positionné sur la partie haute du four afin d'avoir le gradient adéquat pour éviter la fonte du cristal en croissance.

- l'absence du germe nous a amené à utiliser une tige en platine ayant un diamètre de 1mm : une fois cette dernière introduite à l'intérieur du four, sous l'effet de la chaleur et du poids du cristal en croissance, elle ne tournait plus en rond, ce qui crée à chaque fois une asymétrie dans la forme du cristal.

Le meilleur résultat obtenu est un monocristal de 4,5cm de longueur et d'un diamètre nominal qui avoisine 16mm (voir photo de la figure.4.10). Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Vitesse de rotation : 20 tr/min
- Vitesse de translation : 0,3- 1,5 mm/h

Comme on peut le constater, sur certaines phases de la croissance nous avons pu faire fonctionner notre programme de contrôle automatique de diamètre, et constater qu'il donnait entière satisfaction.

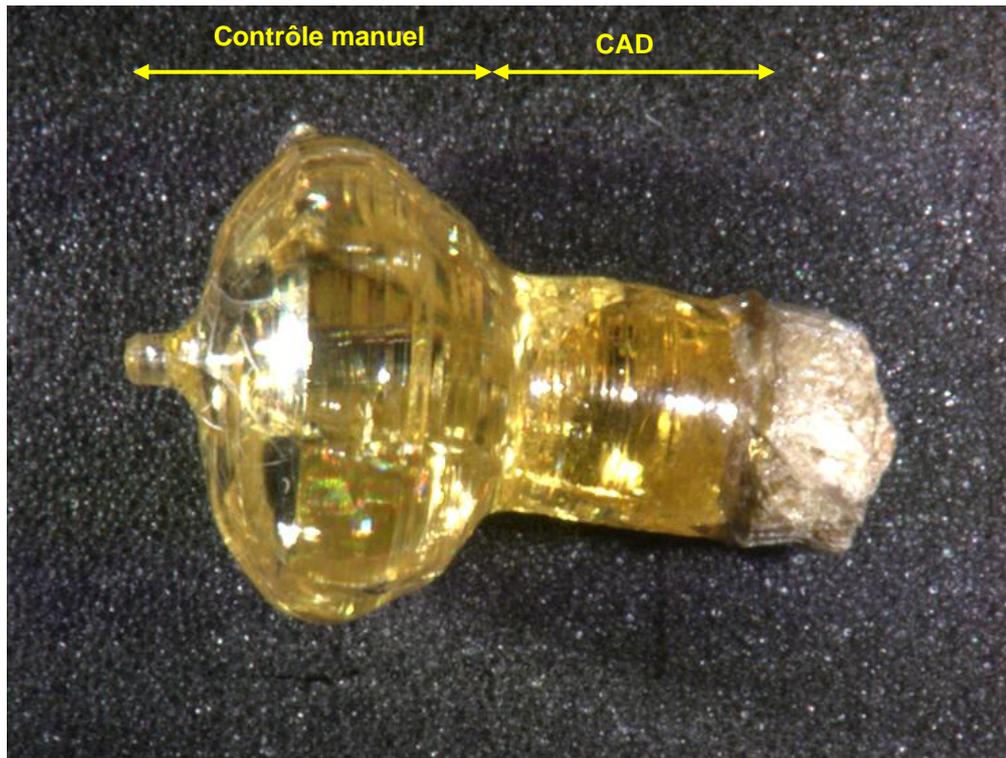


Figure .410 : Photo d'un monocrystal de NBW élaboré avec l'assistance du programme CAD

Un dernier paramètre lié au matériau doit être pris en compte pour assurer une bonne correspondance entre la forme du cristal visée et celle obtenue. En effet, la force que subit le cristal lors du tirage provient non seulement de l'effet de son poids, mais également de la force de capillarité due aux tensions de surface.

Il est facile de montrer que la force résultante sur le cristal est proportionnelle à sa circonférence. Si cette force n'intervient pas dans les phases où le diamètre du cristal reste constant, sa variation au cours de la formation de la tête ou du pied n'est pas négligeable.

On va donc appliquer cette méthode afin de déterminer le paramètre de capillarité du NBW : la prise de poids mesurée, au contact d'une tige en Pt de 1mm de diamètre, est de 55mg (figure 4.11). On en déduit donc une estimation du paramètre de capillarité pour le NBW : $cap \approx 0,5$.

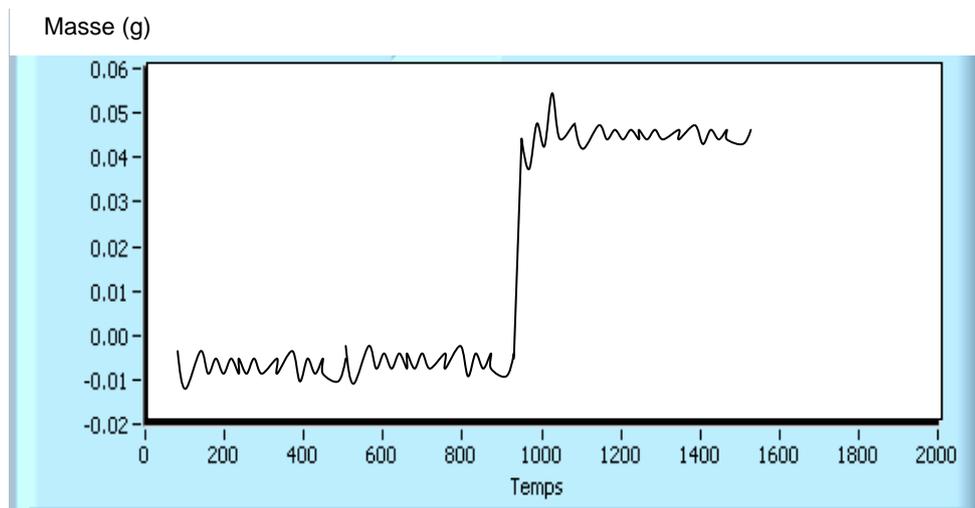


Figure 4.11 : Prise de poids apparente lors de la trempe d'une tige en Pt.

CHAPITRE 5

CARACTERISATION DES CRISTAUX DE KCl

5.1. Introduction

L'identification des structures cristallines par la technique de Diffraction des Rayons X (DRX) a conduit à des progrès spectaculaires qui ont permis la connaissance de la structure fondamentale des matériaux et leur caractérisation.

Un exemple typique est celui des silicates dont la chimie est entièrement liée à l'état cristallin ; la connaissance de leur structure remarquable a permis de comprendre leurs propriétés et d'établir une classification basée sur l'enchaînement des tétraèdres SiO_4 .

Afin de déterminer la qualité cristalline des échantillons de KCl élaborés, nous avons effectué une caractérisation basée sur la technique de Diffraction des Rayons X (DRX). De plus, comme ces cristaux sont essentiellement destinés à des applications en optique (filtres passe-bande dans les lasers à CO_2), il est opportun de mesurer également le spectre de transmission optique.

5.2. Principe de la technique DRX

La DRX est une méthode physique d'analyse utilisée essentiellement pour caractériser des substances cristallines.

C'est une technique qui utilise de courtes longueurs d'ondes de l'ordre des distances inter-atomiques. La technique est simple, rapide et non destructive couvrant un large domaine d'application dans la recherche et l'industrie. Son principe est basé sur la condition de Bragg en exploitant un rayonnement primaire monochromatique produit par un tube à rayons X [42].

Loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin(\theta)$

n : ordre de réflexion

λ : longueur d'onde (Å)

d : distance inter-réticulaire (Å)

θ : angle de diffraction (°)

Le tube à rayons X se compose d'un filament en tungstène et d'une anode constituée d'un métal massif, le passage du courant dans le filament provoque l'émission d'électrons qui sont accélérés par une haute tension.

Le bombardement électronique produit des rayons X par excitation des atomes de l'anode. Mais cet effet n'absorbe qu'une très faible proportion de l'énergie développée (<1%); le reste est converti en chaleur qui doit être éliminée par circulation d'eau ; le tube est sous vide de 10^{-6} mm de Hg ; les rayons X passent à l'extérieur par une fenêtre en béryllium d'environ 300 μm d'épaisseur.

Description de l'équipement

L'équipement, présenté sur la figure 5.1, se compose :

- d'un générateur haute tension
- d'un tube scellé de rayons X
- d'un spectrophotomètre composé d'une chambre d'un porte échantillon et d'un goniomètre (à chaque fois que le plan du porte échantillon fait un angle θ , le goniomètre fait un angle 2θ)
- d'une chaîne de mesure.

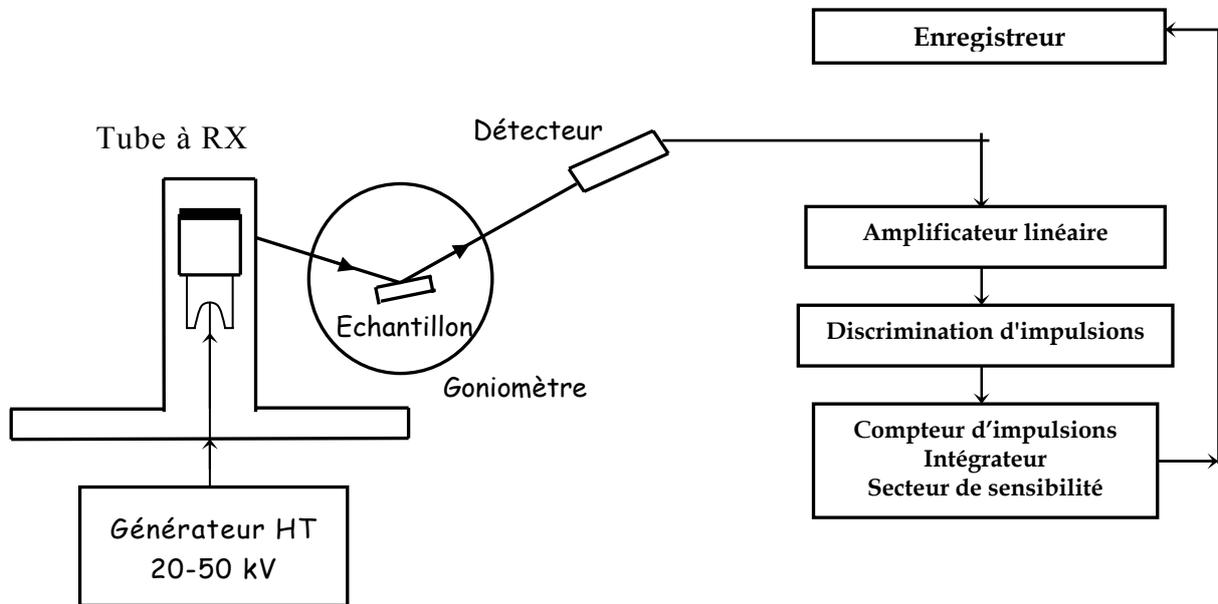


Figure 5.1 : Schéma du principe de fonctionnement de la DRX.

Procédure expérimentale

A. Préparations des échantillons

En pratique, l'échantillon est broyé dans un mortier en agate jusqu'à ce que la poudre commence à adhérer à la paroi du mortier; à ce stade, la poudre atteint une granulométrie moyenne de 10 à 50 μm . L'échantillon peut être aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

B. Analyse par la méthode ASTM (American Society for Testing Materials)

Le diagramme de poudre se compose d'un certain nombre de raies correspondant aux lois de diffraction des rayons X par un matériau, caractérisant sa structure cristalline et son identification. Les raies sont repérées par leurs sommets, par rapport à l'angle 2θ de diffraction. L'angle de diffraction est converti en distance inter-réticulaire (d_m) exprimée en (Å).

Quelque soit le montage employé, la méthode des poudres fournit une liste de valeurs mesurées (d_m) associé à des intensités (I_m). Pour la recherche d'une espèce minérale, on utilise une fiche ASTM comme référence en faisant correspondre les trois raies principales de la fiche.

C. Dépouillement des diagrammes

Le Dépouillement peut se faire de deux manières : manuel, ou bien automatique, par l'exploitation de la base de données.

- faire un diagramme de poudres et mesurer les d_m avec le plus de précision possible ; mesurer ensuite l'intensité relative I_m en posant $I_m = 100\%$.
- utiliser les 3 raies les plus intenses pour la recherche dans le répertoire (localiser le groupe d_1 , rechercher d_2 dans la 2^{ème} colonne, vérifier d_3 dans la 3^{ème} colonne ainsi que les intensités relatives).
- sortir de la fiche correspondante et comparer la liste d_m avec la liste $d(h,k,l)$ complète de la substance ; l'espèce n'est identifiée avec certitude que si les 2 listes concordent aux erreurs de mesure près.

5.3. Caractérisation des cristaux par DRX

L'analyse DRX a été effectuée au centre de recherche *COMENA/Frantz-Fanon* d'Alger.

Les diagrammes de DRX sont enregistrés sur un diffractomètre PHILIPS P.W.1820 à monochromateur arrière, en configuration de réflexion en θ - 2θ dite de Bragg-Brentano. La source utilisée est une anticathode de Cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$). L'appareil est piloté par un ordinateur équipé d'un logiciel pour l'enregistrement et le traitement des données. L'échantillon est broyé très finement dans un mortier en agate, et la poudre répartie sur une plaque très légèrement creusée. La fine couche obtenue est plane, et les grains qui la composent orientés de manière statistique.

Afin de déterminer le paramètre de maille, la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ est soustraite du diagramme, puis une recherche automatique des pics de diffraction effectuée.

Les valeurs obtenues, ainsi que l'indexation déduite de la fiche ASTM du composé (raies en rouge) sont traitées par le programme DIFFRACT. Ce programme met en oeuvre une méthode de moindres carrés pour déterminer les valeurs des paramètres de maille, par affinement de la position des raies.

Le spectre de diffraction obtenu sur une poudre provenant de l'un des cristaux broyé, est illustré la figure 5.2 : il montre clairement les principaux pics d'absorption caractéristiques d'un bon monocristal de KCl. Ces raies sont répertoriées dans les fiches ASTM [43].

A partir du spectre obtenu, nous avons déduit les distances inter-réticulaires ainsi que les angles de diffraction correspondants, rassemblés dans le tableau 5.1 ci-dessous.

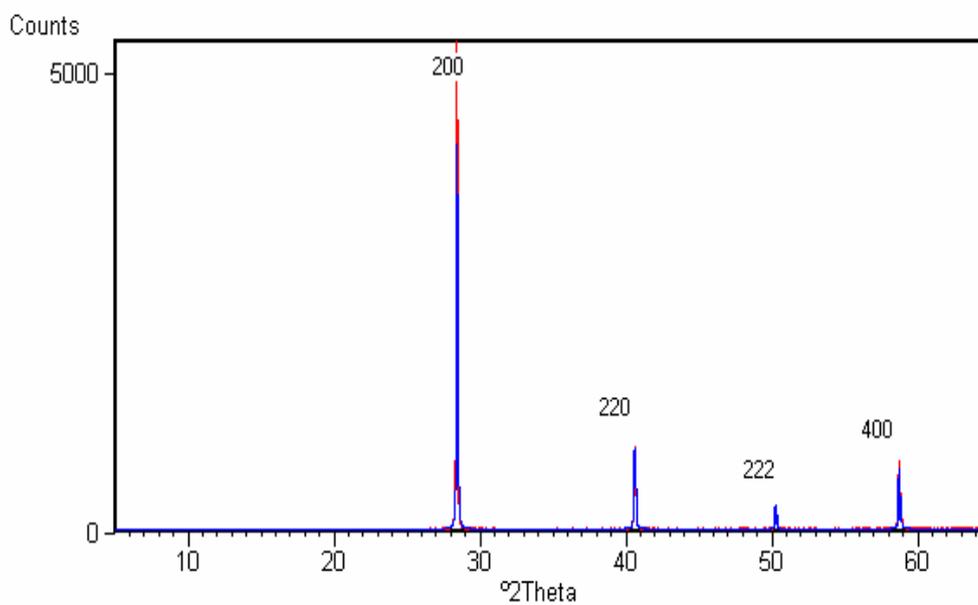


Figure 5.2 : Spectre de DRX d'un cristal de KCl (en bleu),
Spectre de référence (en rouge)

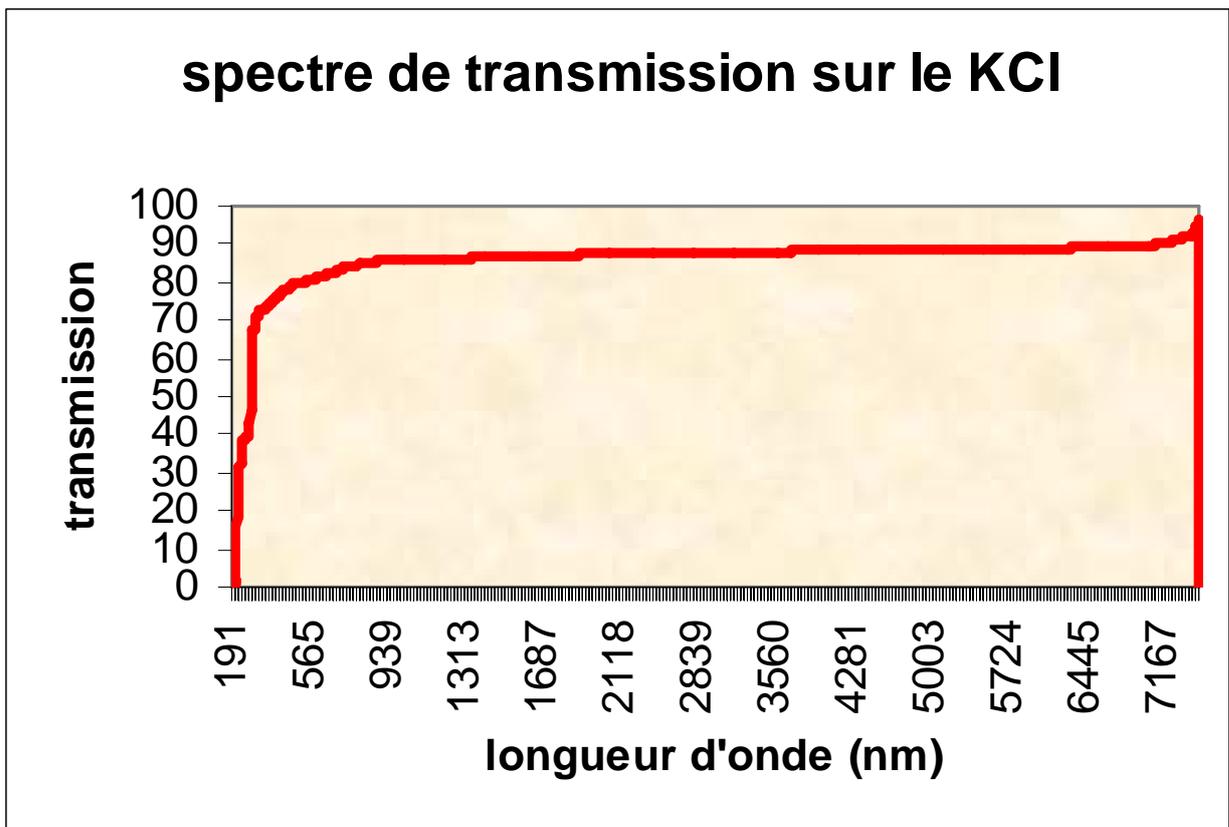
Tableau 5.1 : Angles de diffraction des plans (hkl) et distances inter-réticulaires

Pic N°	Angle 2θ (°)	d_{hkl} mesurée (Å)	d_{hkl} fiche ASTM (Å)
1	28,3	3,153	3,150
2	40,5	2,230	2,223
3	50,1	1,820	1,815
4	58,6	1,576	1,573

5.4. Caractérisation des cristaux par transmission optique

Une des principales caractéristiques des cristaux de KCl est la transmission optique dans un large domaine de transparence qui s'étend de 0.2 à 60 μm environ. Les mesures de transmission ont été réalisées sur deux spectrophotomètres, ce qui permet de couvrir la fenêtre de transmission dans sa totalité. Le premier est de type *VARIAN (CARY 2415)*, pour des mesures s'étendant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge; tandis que le second spectrophotomètre de type *PERKIN ELMER* couvre l'infrarouge.

A partir d'un cristal de KCl, on découpe une lamelle de 2mm d'épaisseur qui subit un polissage minutieux afin d'obtenir deux faces parallèles. Le spectre de transmission est présenté sur la figure 5.3. Le domaine de transparence est limité aux faibles longueurs d'onde par le bord de bande d'absorption électronique, et aux grandes longueurs d'onde par l'absorption bi-phonon. Longueur



CONCLUSION

Notre travail avait pour ambition de surmonter l'une des principales difficultés que pose la technique Cz qu'est la maîtrise du diamètre du cristal. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre une technique de contrôle automatique de diamètre, basée sur la méthode de pesée, nécessaire à l'obtention de monocristaux potentiellement utilisables dans de nombreux domaines.

Comme première étape, nous avons écrit un programme informatique sous environnement LABVIEW, permettant de conduire le four de cristallogénèse de manière automatique. Ensuite, nous avons réalisé un dispositif expérimental qui permet de peser précisément le creuset et son contenu en cours de tirage, et d'utiliser cette information pour la conduite de la régulation automatique du diamètre du cristal.

Afin de nous initier à la technique Cz, nous avons entrepris le tirage de monocristaux de KCl ainsi que leur caractérisation structurale et optique. Ensuite, le matériau NBW a été choisi afin de tester les possibilités du logiciel de pilotage réalisé. Ainsi, la croissance d'un cristal pur a pu être entreprise, et le contrôle automatique de diamètre s'est avéré efficace. Nous pouvons donc conclure que le principal objectif de notre travail a été atteint.

L'intégration de notre logiciel a permis l'automatisation complète du système de cristallogénèse du laboratoire, assurant ainsi une parfaite reproductibilité des expériences, en augmentant la fiabilité des résultats obtenus.

REFERENCES

1. J. Czochralski, Z. Physik Chemie, 92 (1917) 219
2. "Czochralski growth of silicon", Zulehner, J. Crystal Growth 65 (1983) 189
3. "Growth and perfection of crystals", W.C. Dash, Eds. Doremus, Robert & Turnbull, New-York- Wiley (1958) p. 361
4. : « Simulation numérique des échanges thermiques et application à la croissance des cristaux semi-conducteurs », P. Wouters, Thèse de PHD, Université Catholique de Louvain, Belgique (1985).
5. "Etude du procédé Bridgman vertical appliqué à la croissance de monocristaux Semi-conducteurs III-V grand diamètre", P. Boiton, thèse de doctorat, Université de Montpellier II (1996)
6. "Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de céramiques supra-conductrices orientées", A. Oçafrain, Thèse de l'Université Bordeaux I (1995).
7. Site web: <http://www.crystalsystems.com/>
8. F. Schmid, D. Viechnicki, J. Am. Cer. Soc. 53 (9) (1970) 528.
- 9.] "Contribution à l'étude de l'élimination des dislocations dans GaAs pendant la croissance Czochralski", M. Duseaux, Thèse de Doctorat, Université Paris 6 (1982).
- 10.] " Laser heated pedestal growth and spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped Gd₂O₃ single crystal fibre", A. Brenier, G. Boulon, J. Luminescence 82 (1999) 285.
11. " Initiation aux transferts thermiques ", J. F. Sacadura, Dunod Ed., 1982.
12. "Analysis of the temperature distribution in pulled crystals", J.C. Brice, J. of Crystal Growth, 2 (1968) 395.
13. "Simulation numérique des transferts thermiques pendant la croissance Czochralski du Silicium", Ali HARKATI, Thèse de Magister, USTHB (1998).
14. "Contribution à l'étude de la croissance des cristaux de NaCl en bain fondu par la méthode de Czochralski", R. Shasikante, thèse de 3e cycle, Sc. Marseille, 1971.
15. "Computer simulation and control growth of large diameter Cz silicon crystals", K.M. Kim, A. Kran, P. Smetana, G.H. Schwuttke, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, vol. 130, n°5 (1983) 1156-1160
16. D.T.J.Hurle, In *Crystal Pulling from the Melt*; Springer-Verlag, Berlin (1993) 87.
17. K.J. Gärtner, K.F. Rittinghaus, A. Seeger, W. Uelhoff, J. of Crystal Growth 13/14 (1972) 619-623.
18. T.G. Digges, R.H. Hopkins, R.G. Seidensticker, J. of Crystal Growth 29 (1975) 326-328.
19. W. Bardsley, G.W. Green, C.H. Holliday, D.T.J. Hurle, J. of Crystal Growth 16 (1972) 277-279.
20. R.C. Reinert, M.A. Yatsko, J. of Crystal Growth 21 (1974) 283-286.
21. "Diameter control of Czochralski crystals", A.J. Valentino, C.D. Brandle, Journal of Crystal Growth 26 (1974) 1-5

22. "On the theory of the Weighing Method for automatic crystal shape control in Czochralski growth", Tom H. Johansen, J. Crystal Growth, 80 (1987) 343-350
23. G.A. Satunkin, A.G. Leonov, J. of Crystal Growth 102 (1990) 592-608.
24. "Novel development of the Weighing Method for automatic Czochralski crystal growth of semiconductors", G.C. Joyce, D.T.J. Hurle, Q.A. Vaughan, J. of Crystal Growth 132 (1993) 1-19.
25. "Analyses of Crystal Shape Monitoring of LEC-Grown InP Crystals by using a Disc Approximation Approach", E.Kubota, Cryst. Res. Tech. 34 (1999) 539-548
26. A.K. Chauhan, Crystal Growth & Design 26 (2004) 135-139.
27. "Automatic control system for Czochralski growth of large diameter LiNbO₃ crystals", T. Satoh, J. Inui, H. Iwamoto, Fujitsu Scientific & Technical Journal (1976) 93-113.
28. "Synthesis, Crystal Growth and Characterization", Krishan Lal (Ed.) (1982).
Based on the Proceedings of the International School on Synthesis, Crystal Growth and Characterization of Materials for Energy Conversion and Storage (New-Delhi).
- 29.] "Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par Yb", Paul-Henri Haumesser, thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2000
30. Akiyama, Yamaguchi, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1899
31. P. Borne, G. Dauphin-Tanguy, J.P. Richard, F. Rotella et I. Zambettakis, « analyse et régulation des processus industriels » tome 1, Edition Technip (1993).
32. Manuel de l'utilisateur, LABVIEW (National Instruments). Édition de Janvier 2002, Référence 321190D-01
33. Manuel d'utilisation, Eurotherm Automation (2002)
34. Sartorius Balance Interface Description, réf. 98647-000-37
35. "Etude des centres colorés (F₂⁺)_{AH} à effet laser dans les cristaux de KCl dopés Na₂CO₃ et élaborés par la méthode Czochralski", S. Ghanemi, Thèse de Magister, Université de Constantine (1996).
36. "Etude des halogénures alcalins dopés aux agrégats de semi-conducteurs II-VI", B. Boudine, M. Sebais, M. Samah, R. Mouras, Congrès International sur le Génie des Matériaux (USTHB, Nov. 1999)
37. H. Rahab et coll. : Rapport final, projet PNR n° ME98/01/UDTS, Avril 2003
38. "Dispositif d'élaboration de monocristaux par la méthode Cz: Application au LiNbO₃", J.M.Haussonne, Bulletin de la société française de céramique, A 513 (1973) 33-54
39. "Contribution à l'étude de la croissance de cristaux de NaCl en bain fondu par la Méthode Czochralski", R.Shasikante, thèse 3e cycle, 1971.
40. "Czochralski pulling of scheelite-type NaBi(WO₄)₂ single crystals", V. Volkov, C. Zaldo, Journal of Crystal Growth, 206 (1999) 60-64.
41. V.A. Nefedov et coll., USSR Patent number 1817932.
42. C. Kittel, "Introduction à la Physique de l'état Solide", Dunod, 5^e édition (1983)
43. Fiche ASTM de référence 4-587.

Annexe I

Propriétés de Chlorure de Potassium (KCl)

Propriétés:

Optique

Domaine de Transmission	0.21 à 60 microns
Indice de réfraction (tableau ce dessous)	1.45644 a 10 microns
Taux de perte par Réflexion	8.3% at 11 microns (2 surfaces)
Coefficient d'Absorption	$1.22 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à $2.7\mu\text{m}$

Physiques

Densité	1.99 g/cm^3
Point de fusion	776°C
Conductivité thermique	$6.53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 322K
Coefficient de dilatation	$36 \times 10^{-6}/\text{K}$ at 300K
Hardness	Knoop 7.2 <110>, 9.3 <100> with 200g
Chaleur Spécifique	$690 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Constant Diélectrique	4.64 at 1MHz at 300K
Module de Young (E)	29.67 GPa
Coefficient d'élasticité	C11 = 39.8 C12 = 6.2 C44 = 6.25
Coefficient de Poisson	0.216

Chimiques

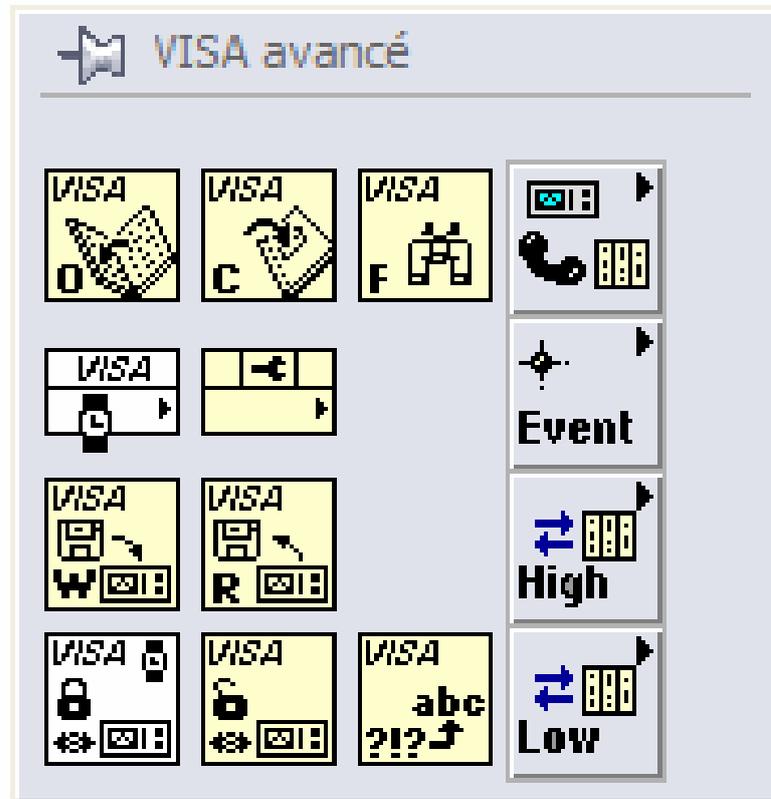
Solubilité	34.7g/100g eau
mass Moléculaire	74.55
Structure cristalline	Cubic CFC, NaCl, Fm3m, (100) cleavage

Indice de réfraction

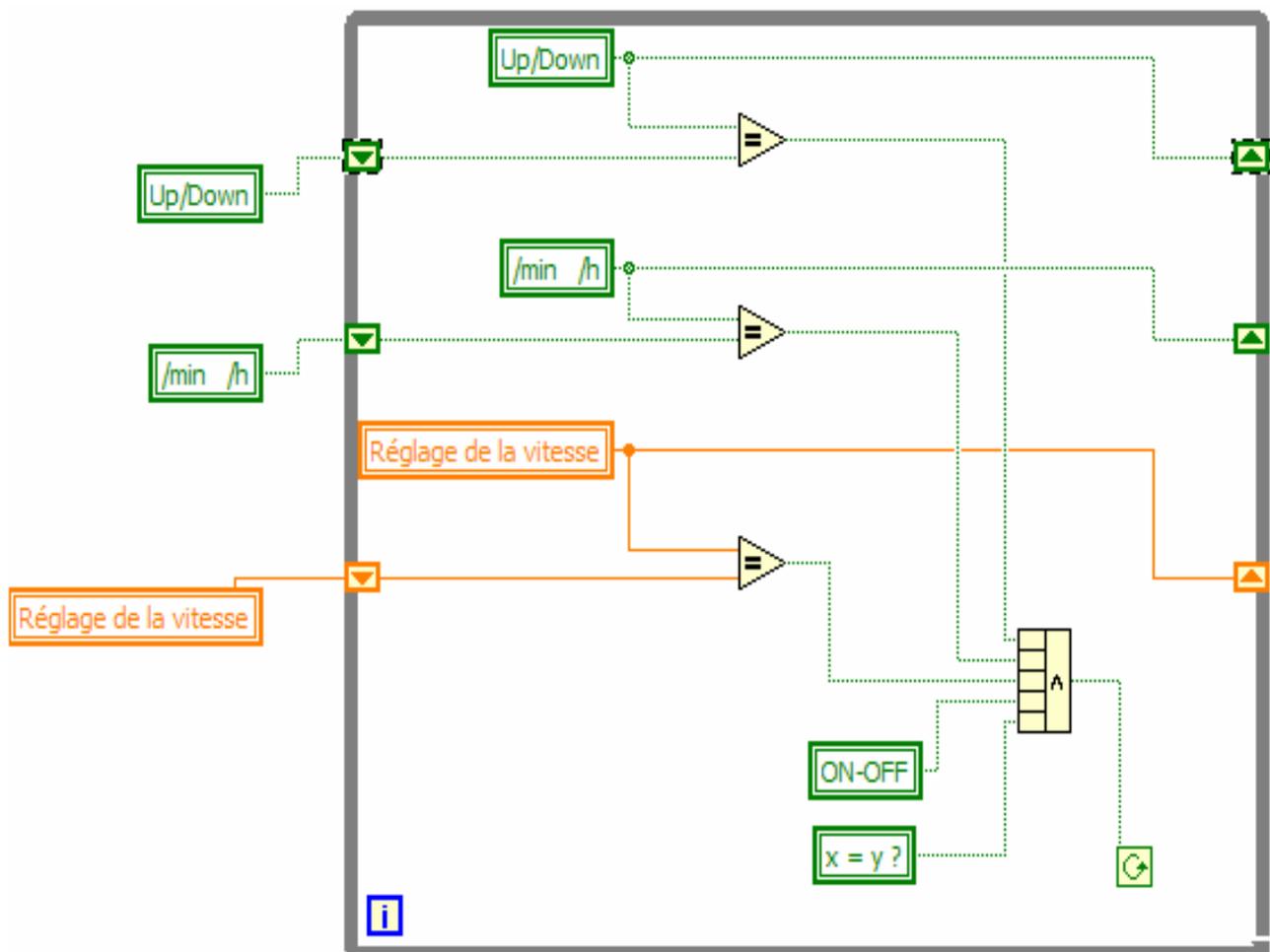
μm	I. R.								
0.185409	1.8271	0.308227	1.54136	0.67082	1.48669	8.000	1.4629	20.00	1.39469
0.19776	1.7312	0.340358	1.52726	0.76824	1.48377	9.000	1.46002	21.00	1.38538
0.200	1.7187	0.394415	1.51219	0.88308	1.48142	10.00	1.45644	22.00	1.37537
0.208216	1.68308	0.410185	1.50907	0.9822	1.48008	11.00	1.45244	23.00	1.36461
0.21445	1.66188	0.434066	1.50503	1.1786	1.47831	12.00	1.44801	24.00	1.35303
0.224	1.63612	0.467832	1.50044	2.3573	1.47475	13.00	1.44313	25.00	1.34059
0.23129	1.62043	0.486149	1.49841	2.9466	1.47383	14.00	1.43779	26.00	1.32721
0.250833	1.5897	0.508606	1.4962	3.5359	1.47305	15.00	1.43197	27.00	1.31281
0.2632	1.57483	0.5607	1.49218	4.7146	1.47112	16.00	1.42563	28.00	1.29731
0.274871	1.56386	0.58931	1.49044	5.000	1.47048	17.00	1.41877		
0.28164	1.55836	0.62784	1.48847	6.000	1.46842	18.00	1.41134		
0.291368	1.5514	0.656304	1.48727	7.000	1.466	19.00	1.40333		

Annexe II

Les outils de logiciel LabVIEW



palette d'E/S d'instruments type visa



Exemple d'utilisation d'un registre à décalage

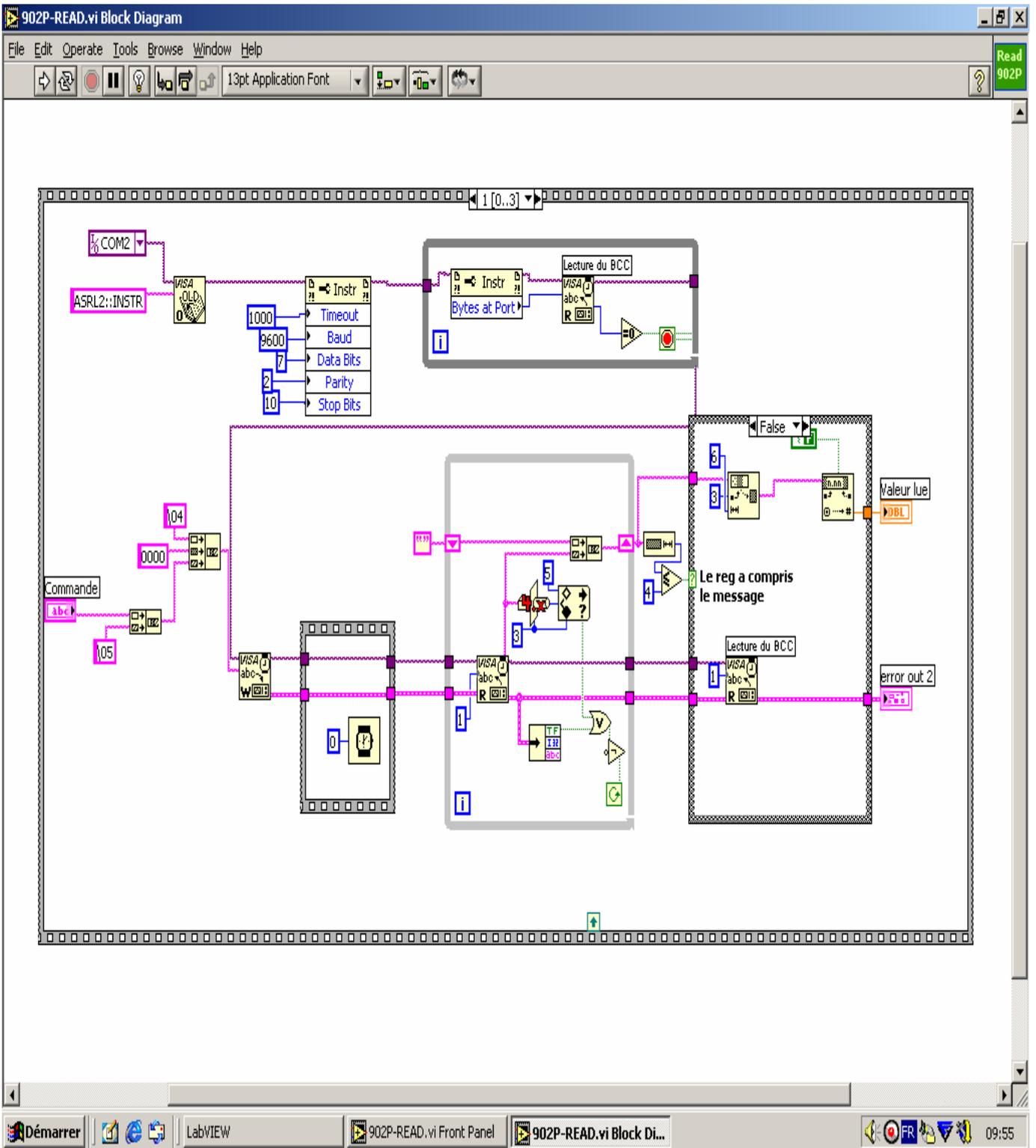


Diagramme du VI de lecture de la température et la puissance

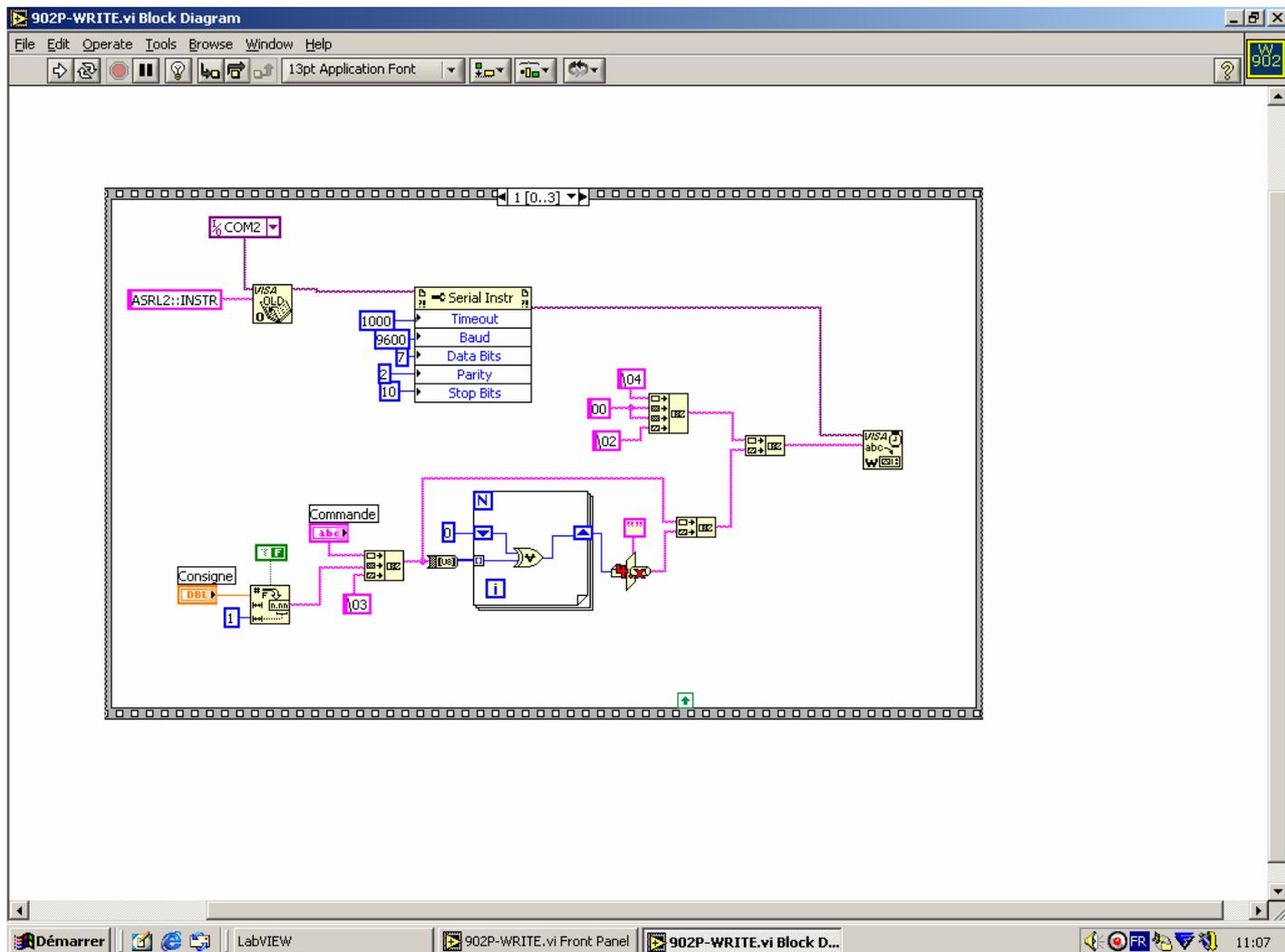


Diagramme du VI d'écriture d'une consigne.

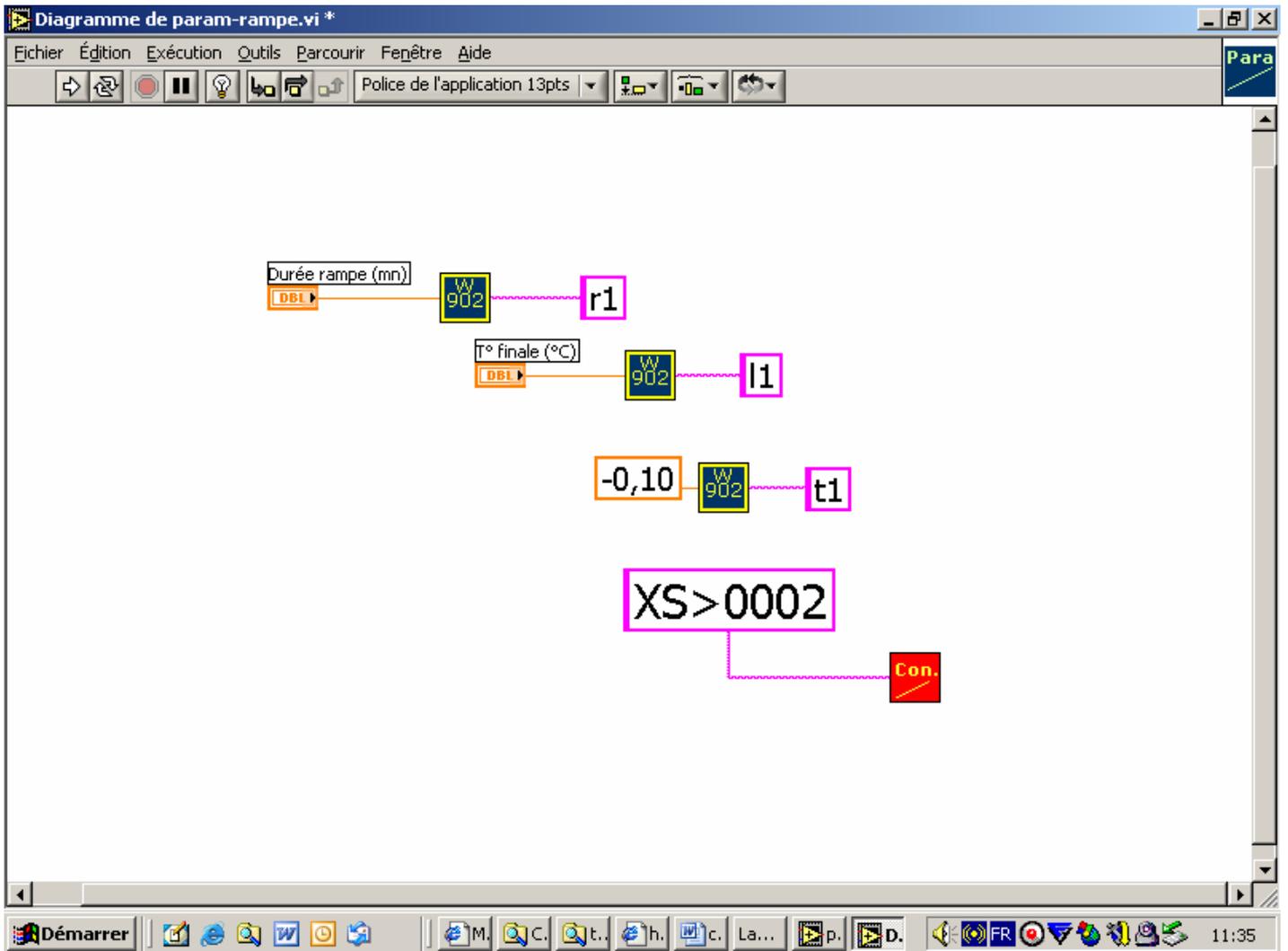


Diagramme du VI de rampe de température