

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

**Etude des défauts des monocristaux Langatates LGT  
élaborés par la méthode Czochralski.**

Présenté par :

KOUACI Khaled

Soutenu le 15 / 11 / 2020 devant le jury composé de :

Mr. M. DERBAL	Professeur. Université. Blida 1	Président
Mr. B. REKIK	MCA. Université Blida 1	Examineur
Mr. B. BOUTAHRAOUI	MCB. Université Blida 1	Encadreur

Blida 1-2019/2020-

---

## ملخص

تم تطوير بلورة LGT من التركيبة العامة  $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$  وهو أحد المواد الكهروضغطية من عائلة البلورات LGS (langasite) بواسطة تقنية النمو البلوري Czochralski لإنتاج احادية البلورات. على طول اتجاه Z وتحت جو النمو (الأرجون +  $O_2(0.01\%)$ ). لقد قمنا بدراسة أصل العيوب الموجودة في سبيكة LGT المسحوبة والتي تتشكل خلال مراحل النمو. تم فحص تحديد أصل حالات الخلل في بلورات LGT التي تم الحصول عليها من نمونا وحركية إنشائها من خلال قياسات الامتصاص البصري التي تظهر ثلاثة نطاقات امتصاص من 290 نانومتر و 360 نانومتر و 475 نانومتر ونطاقين انبعاث 426 نانومتر ، 452 نانومتر للتألق الضوئي. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن جودة البلور وأدائه مرتبطان ارتباطاً وثيقاً بجو النمو وبراعة التنظيم الحراري.

---

## Résumé

Le Cristal LGT de la composition générale  $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$  est l'un des matériaux piézoélectriques de la famille des cristaux LGS (langasite) a été élaboré par la technique de la croissance monocristalline Czochralski le long de la direction du tirage Z et sous l'atmosphère d'argon +  $O_2(0,01\%)$ . Nous avons réalisé l'étude de l'origine des défauts présents dans le lingot LGT tiré qui se forment lors des étapes de la croissance. L'identification de l'origine des défauts dans le cristal LGT obtenu de notre croissance et leurs cinétiques de création ont été étudiés par des mesures d'absorption optiques faisant apparaître trois bandes d'absorption autour de 290nm, 360 nm, 475nm et de deux bandes d'émission autour de 426nm, 452nm pour la photoluminescence. L'ensemble des résultats obtenus montre que la qualité et la performance du cristal sont intimement liées à l'atmosphère de la croissance et à la finesse de la régulation thermique.

---

## Abstract

Langatate crystal of the general composition  $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$  is one of the piezoelectric materials from LGS crystal family (Langasite) were grown by the Czochralski technique along Z direction under argon +  $(0,01\%)O_2$  atmosphere. We have performed the study of the origin of defects presents in grown crystal ingot that form during crystal growth stages. The identification of the origin of the defect states in the LGT crystal obtained from our growth and their creation kinetics have been studied by the optical absorption measurements showing three absorption bands of 290nm, 360nm, 475nm and two bands of 426nm, 452nm for photoluminescence. All the results obtained show that the crystal quality and performance strongly connected to the growth atmosphere and the finesse of thermal regulation.

## Mots clés

Croissance cristalline, technique Czochralski, Langatate(LGT), défauts, absorption.

## Remerciements

Mes remerciements à Dieu le grand puissant qui m'a guidé et accordé la patience et le courage pour achever ce travail dans de bonnes conditions.

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect, ma reconnaissance à mon encadreur Mr. BOUTAHRAOUI Belkacem et surtout sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a réservé tout en le remerciant profondément.

Je désire à exprimer vivement toute ma reconnaissance à monsieur Mourad DERBAL professeur à l'université de Blida 1 qui veille tout au long de ce parcours d'étude à nous transmettre son savoir et ces connaissances en la matière tout en étant très disponible et modeste et nous donner l'opportunité de travailler.

Je ne peux oublier tous les membres du laboratoire LASICOM tout en les remerciant profondément en l'occurrence Mr. Brahim REKIK, Mme. F. BOUAMRA, Mme S. OUIR, pour m'avoir dirigé et conseillé.

Je désire également exprimer mes remerciements aux membre du jury pour leur intérêt accordé à mon travail et d'avoir accepté l'observation et l'appréciation de cet ouvrage.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance également et remercier les enseignants, Mr. Zouhir MELIANI, Mr. Rachid BELLAL, Abderrahmane BENHAFFAF qui n'ont pas cessé de nous assister, aussi pour leur orientation, observation et leur apport scientifique très bénéfique.

Je remercie mes parents, ma sœur de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de ce cursus du début jusqu'à la fin.

-Résumé	
-Remerciements	
-Tables des matières	
-Introduction générale.....	9

Chapitre I

**Généralités et étude bibliographique.**

I.1 Historique.....	11
I.2 Structure cristallographique et Composition chimique.....	11
I.3 Les propriétés des monocristaux de type langasite.....	14
I.4 Synthèse de la famille des langasite.....	15
I.5 Comparaison avec le quartz et l'orthophosphate de gallium.....	16
I.6 Les équations et les tenseurs de la piézoélectricité.....	18
I.7 Le monocristal de langatate (LGT).....	19
I.8 Les défauts cristallin.....	20

Chapitre II

**Techniques expérimentales.**

II.1 Principe de la technique.....	22
II.2 Préparation de la charge.....	24
II.3 Diagramme de phase.....	25
II.4 Paramètres de la croissance.....	26
II.4.1 Les paramètres liées au matériau.....	26
II.4.2 Les paramètres du tirage.....	26
II.4.3 Paramètres géométrique.....	29

II.4.4 Les paramètres de régulation.....	30
II.4.5 Vitesse de rotation.....	30
II.5 Creuset.....	31
II.6 Atmosphère du tirage.....	31
II.7 Orientation de la croissance.....	34
II.8 les étapes du tirage Cz.....	32
II.9 Mesure d'absorption.....	33
II.10 Caractérisation par la photoluminescence .....	34

Chapitre III :

**Résultats et discussion**

III.1 Déroulement du tirage.....	36
III.2 Problèmes rencontrés.....	40
III.3 Monocristal langatate LGT obtenu .....	41
III.4 Les défauts dans le monocristal LGT obtenu .....	43
III.4.1 Dendrites.....	43
III.4.2 Inclusion.....	46
III.4.3 Bulles.....	47
III.4.4 Strangulation.....	47
III.5 Franges d'interférence .....	48
III.6 Spectre d'absorption.....	49
III.7 Photoluminescence du cristal LGT sous excitation UV.....	52
-Conclusion et perspective .....	55
-Références bibliographiques .....	67

## **Liste des tableaux**

Tableau I.1	Paramètres de maille et les sites occupés dans certains cristaux de la famille de langasite.	14
Tableau I.2	Coefficients piézoélectriques et permittivité diélectrique relative pour le quartz, LGS, LGT, et LGN et le quartz .	15
Tableau I.3	Comparaison entre quelques propriétés des matériaux piézoélectriques analogues.	17
Tableau III.1	Paramètres utilisés pour la croissance cristalline.	38
Tableau III.2	Paramètres géométrique du lingot tiré.	39
Tableau III.3	Paramètres de régulation utilisés dans l'étape de l'extraction du lingot LGT.	40
Tableau III.4	informations sur le lingot obtenu.	42

## Liste des figures

Figure I.1	Structure cristalline de $A_3BC_3D_2O_{14}$ ; Les sites occupés et les positions atomiques dans la maille des cristaux LGS	12
Figure I.2	La structure de $La_3Ga_5SiO_{14}$	13
Figure I.3	Modèle spatial de la structure cristalline des cristaux de la famille des langasites	14
Figure II.1	Schéma du montage du tirage vertical Czochralski.	23
Figure II.2	Profil du traitement thermique.	24
Figure II.3	Domaine d'existence de la phase LGT	25
Figure II.4	Représentation schématique du cristal par la méthode Cz.	27
Figure II.5	Forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation.	30
Figure II.6	Creuset en Iridium	31
Figure II.7	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	34
Figure II.8	Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence.	35
Figure III-1	Diffractogramme des rayons X sur poudre de $La_2O_3$	41
Figure III.2	Photo du cristal langatate élaborés par la technique Czochralski.	42
Figure III.3	Dendrites de galium $Ga_2O$ sur le monocristal LGT.	44
Figure III.4	Dépôts blancs collés sur le réchauffeur (afterheater)	45
Figure III.5	Propagation de défauts récurrents au cours de la croissance cristalline. Echantillons pris du corps du cristal LGT obtenu.	46
Figure III.6	Fluctuations de la puissance de sortie du générateur.	48
Figure III.7	Franges d'interférences dans les échantillons du cristal langatate tiré.	48
Figure III.8	Spectre d'absorption enregistré à 20 °C et entre 190-800 nm du Cristal LGT obtenu.	50
Figure III.9	Spectre de la photoluminescence de notre cristal LGT tiré sous atmosphère argon 0.01% O <sub>2</sub> .	52





## **Introduction générale**

Beaucoup de cristaux piézoélectriques ont été étudiés théoriquement et expérimentalement vu que la large gamme de leurs applications telles que la production d'énergie, l'exploration gazière et pétrolière, le nucléaire nécessitent des matériaux optimisés. De plus, bien souvent, de telles applications impliquent des environnements agressifs avec une haute pression, des vibrations, la déformation et la température au-dessus de 450 ° C jusqu'à 1500 ° C. La plupart de ces matériaux piézoélectriques à savoir le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), le tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ ), orthophosphate de galium ( $\text{GaPO}_4$ ) et le titanate de zirconate de plomb (PZT) ne peuvent pas être utilisés dans des applications à haute température en raison de la transition de phase d'où la dégradation du matériau et les pertes des propriétés piézoélectriques. Cependant, les monocristaux Langasite LGT qui font l'objet de notre travail à savoir leur élaboration appartenant à la famille des langasites sont piézoélectriques peuvent fonctionner à haute température et peuvent être utilisés pour des applications dans des environnements agressifs, ils peuvent conserver leur piézoélectricité jusqu'à 1450 ° C et ont un coefficient de couplage et des constantes piézoélectriques plus élevés que le quartz.

À partir du début des années 90, les monocristaux de type langasite attirent une grande attention en tant que matériaux piézoélectriques prometteurs pour les applications BAW et SAW. Ils possèdent un couplage piézoélectrique élevé, une stabilité en température et une faible perte acoustique. Il est très avantageux, des monocristaux de haute qualité disponibles de grande taille puissent être développés par la technique de croissance Czochralski conventionnelle. Les matériaux de type Langasite sont également intéressants comme supports laser et photo-réfractifs. Parmi les cristaux de type LGS, le LTG peut être le matériau le plus approprié pour les applications à haute température, mais Les défauts qui se forment pendant la croissance de ce cristal et les difficultés rencontrées durant le procédé constituent un obstacle sérieux à leur application potentielle en tant que laser ou cristal piézoélectrique.

Ce mémoire a pour objectif la discussion de la cause et l'origine des défauts les plus répandus lors de l'élaboration des cristaux de langasite par le procédé de croissance des monocristaux Czochralski.

Ce manuscrit s'organise en trois chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique de la famille des cristaux langasite ainsi que leurs caractéristiques qui sont présentées, une comparaison est faite avec d'autres matériaux piézoélectriques de même classe de symétrie que les langasite. Les propriétés de ces monocristaux sont également rappelées.

Le chapitre 2 décrit en détail les étapes de notre synthèse et le principe de croissance par le tirage de Czochralski avec la description des différents paramètres qui interviennent dans cette méthode de croissance avec la citation de ces principaux avantages. Puis nous exposons les techniques expérimentales de la mesure d'absorption et de la photoluminescence.

Le chapitre 3 concerne l'étude et la discussion des défauts rencontrés dans notre croissance par le tirage Czochralski du cristal langasite LGT afin de définir leur origine et leur effet sur le lingot LGT que nous avons réussi à obtenir, ensuite ces propriétés optiques seront étudiées à l'aide de la caractérisation par absorption optique dans le domaine UV-Vis et par la photoluminescence afin d'étudier les structures des défauts.

Enfin, en conclusion, l'essentiel des résultats obtenus de ce tirage du cristal LGT en croissance Czochralski sera rappelé et des perspectives de l'étude seront présentées.

## Chapitre I

### **Généralités et étude bibliographique.**

Dans ce chapitre, nous abordons les définitions et les propriétés relatives à la famille des Langasites. Nous commençons d'abord par un aperçu historique sur les cristaux piézoélectriques de la famille des Langasites et le cristal de langatate (LGT), objet de notre étude. Puis, nous rappelons les équations et les tenseurs de la piézoélectricité. Ensuite, nous citons les propriétés du cristal LGT qui assurent des applications intéressantes en acoustoélectronique. Enfin, nous décrivons sur les défauts les plus répandus lors de la croissance des langatates par la technique Cz.

#### **I.1. Historique**

Les monocristaux de la famille des langasite ont été découverts à l'Université d'Etat de Moscou (MSU). Le premier composé découvert a été le cristal de  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  (CGG) germanate de calcium-gallium en 1979 par la technique de croissance de Czochralski. Il a été suivi du cristal de langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  appelé LGS) en 1980 qui a donné le nom à cette famille de matériaux, la langasite, ou LGS, est l'oxyde mixte de lanthane, de gallium et silicium. Sa formule est  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . La langatate, ou LGT, est un dérivé de la langasite. Sa formule est  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ . La langasite, la langatate ainsi que la langanate, ou LGN ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ ), font partie de la famille dite des langasites.

La famille des langasites compte une centaine de composés synthétisés à ce jour. Historiquement, un intérêt particulier s'est porté sur ces matériaux pour leurs caractéristiques optiques [1] [2] et leur utilisation dans l'ingénierie du laser. Mais après investigation sur les propriétés physiques du cristal [3], il a été démontré que leurs caractéristiques piézoélectriques étaient aussi intéressantes.

#### **I.2 Structure cristallographique et Composition chimique**

La composition chimique de la maille des cristaux de la famille des langasites est  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ , dans laquelle : A représente le site dodécaèdre entouré par 8 atomes d'oxygène et B le site octaédrique entouré par 6 atomes d'oxygène. C et D représentent les sites tétraédriques

coordonnés par 4 atomes d'oxygène pour lesquels la taille de l'emplacement de D est légèrement plus petite que celle de l'emplacement de C.

La structure cristalline de la famille des langasites appartient au groupe spatial  $P32_1$  (numéro 150) et peut être décrite [5] en utilisant la formule générale  $A_3BC_3D_2O_{14}$  qui contient quatre sites cationiques y compris A qui est un site dodécaédrique entouré par 8 atomes d'oxygène et B représente le site octaédrique entouré par 6 atomes d'oxygène. C et D représentent des sites tétraédriques comme l'indique la figure I.2.

Dans le cas de la langasite [6], les sites A, B, C et D sont occupés par :

- A : des atomes de lanthane La.
- B, C et la moitié de D : des atomes de gallium Ga.
- La moitié de D : des atomes de silicium Si.

Dans le cas de la langatate, les sites A, B, C et D sont occupés par :

- A : des atomes de lanthane La.
- B, C et trois quarts de D : des atomes de gallium Ga.
- Un quart de D : des atomes de tantale Ta [5].

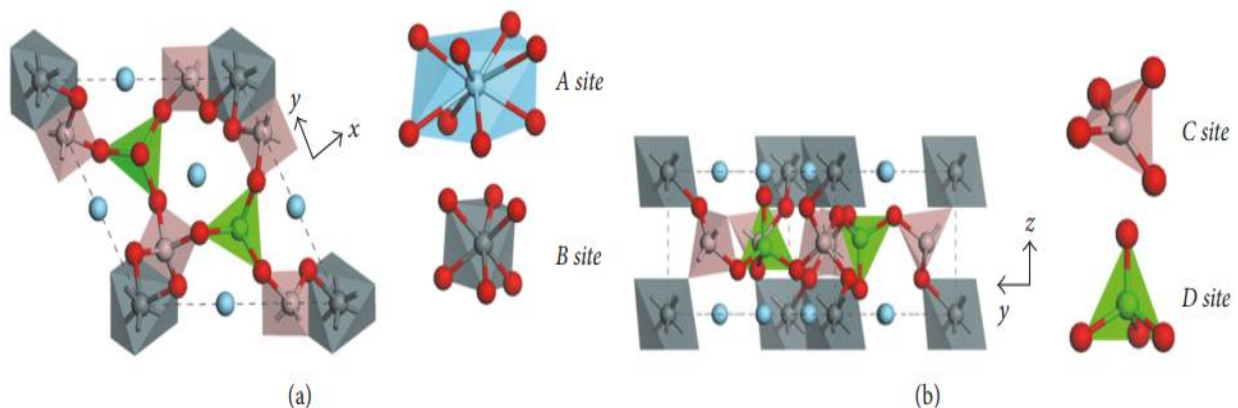


Figure I.1 : Structure cristalline de  $A_3BC_3D_2O_{14}$  (a) vu le long de l'axe c, (b)vu le long de l'axe a ; Les sites occupés et les positions atomiques dans la maille des cristaux LGS [5].

- (A) 3La : site dodécaédrique
- (B) 1Ga : site octaédrique
- (C) 1 Ga : site tétraédrique
- (D) 1Ga/1Si : site tétraédrique

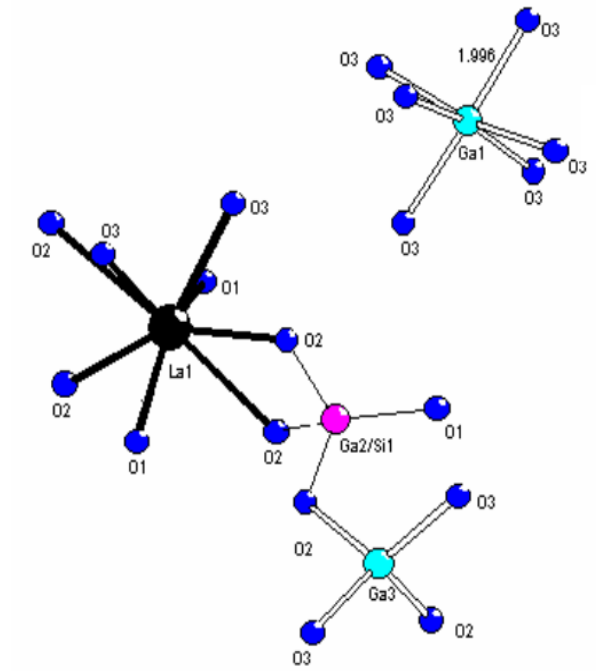


Figure I.2: La structure de  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ .

La représentation de ces groupes ioniques en tant que polyèdres simplifie grandement la description de cristaux complexes comme la Langasite et ses dérivés. L'organisation et la position des atomes difficiles normalement à décrire sont ainsi réduites à des formes géométriques simples liées entre elles par des sommets [7]. Par cette méthode chaque type de polyèdre peut être considéré comme indépendant du point de vue de son comportement en fonction d'une sollicitation (pression, température, ...), ce qui permet d'anticiper le comportement de chacun des polyèdres et de prédire la déformation du cristal.

La table suivante regroupe les données cristallographiques (les paramètres de maille, les sites occupés et leurs positions dans les couches) [8] de la famille de langasite :

Tableau I.1 : paramètres de maille et les sites occupés dans certains cristaux de la famille de langasite.

Composition	a (Å)	c (Å)	Dodécaédrique	Octaédrique	Tétraédrique	Tétraédrique
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	8.168	5.095	La	Ga	Ga	Ga, Si
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.228	5.124	La	Ga, Ta	Ga	Ga
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.235	5.129	La	Ga, Nb	Ga	Ga

Les monocristaux de la famille des Langasites appartiennent au système cristallin trigonal et à la classe cristalline (ou groupe ponctuel) 32. Leurs éléments de symétries sont :

- un axe de symétrie ternaire  $A_3$  suivant z, il s'agit de l'axe optique c.
- trois axes de symétrie binaire  $A_2$  dans le plan xOy, ils représentent les axes électriques a. La figure I.1 présente le modèle spatial de la structure des cristaux de la famille des Langasites.

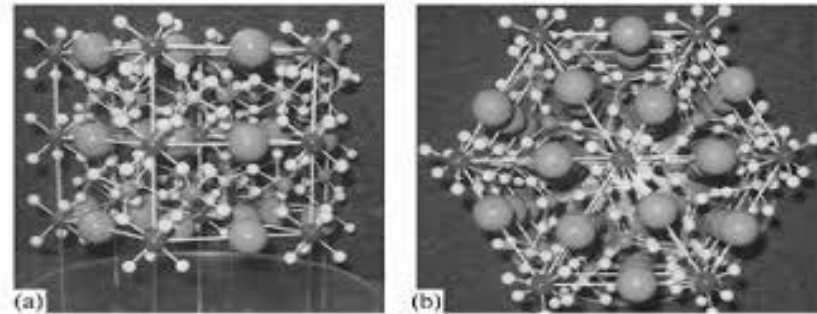


Figure I.3. Modèle spatial de la structure cristalline des cristaux de la famille des langasites :

(a) Vue parallèle à l'axe Z, (b) Vue perpendiculaire à l'axe Z[4].

### **I.3 Les propriétés des monocristaux de type langasite**

Les composés monocristallins de la famille de la langasite constituent depuis plusieurs années déjà une des voies de recherche puisque ces propriétés devraient permettre :

- ✓ De travailler à des températures plus élevées que dans le cas du quartz. En effet, le cristal de quartz présente une transition de phase  $\alpha$  vers  $\beta$  autour de 573°C, la phase  $\beta$  n'étant pas piézoélectrique. Au contraire, les cristaux de la famille de la langasite conservent leurs propriétés piézo-électriques jusqu'à la température de fusion qui est supérieure à 1200°C [9]
- ✓ Obtenir des dispositifs résonants à forts coefficients de couplage électromécaniques. Les coefficients piézo-électriques  $d_{11}$  et  $d_{14}$  sont respectivement 3 et 10 fois plus élevés que dans le cas de quartz [10] Les constantes diélectriques sont elles aussi plus élevées [11] comme l'indique la Table 2.

Tableau I.2: Coefficients piézoélectriques et permittivité diélectrique relative pour le quartz, LGS, LGT, et LGN [11] et le quartz.

Désignation	LGS	LGT	LGN	Quartz
$d_{11}$ ( $10^{-12}$ CN <sup>-1</sup> )	6.15	7.06	7.41	2.91
$d_{14}$ ( $10^{-12}$ CN <sup>-1</sup> )	-6.01	-4.32	-6.16	-0.73
$\epsilon_{11}/\epsilon_0$	19.2	19.6	20.7	4.53
$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	50.7	76.5	79.0	4.68
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	6126	5743	5908	2650

- ✓ Obtenir des résonateurs compensés en température (Coupe Y) à haut coefficient de qualité et pouvant fonctionner à haute fréquence ce qui est essentiel pour les applications Temps – Fréquence. On sait que le quartz est limité dans ces applications en haute fréquence donc en télécommunication en raison de ses pertes acoustiques intrinsèques.

#### **I.4 Synthèse de la famille des langasite**

Contrairement au quartz qui peut être naturel ou synthétique, la langasite et la langatate sont toujours synthétiques (obtenus par synthèse) ils ne nécessitent aucun cristal naturel pour être fabriqués. Sont des composés à point de fusion congruente dans les systèmes d'oxyde triples de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(LGS)et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(LGT).

L'absence de transitions de phase et le caractère congruent de la fusion du composé permet la croissance de monocristaux du groupe LGS à partir d'une fusion, le procédé de fabrication utilisé est celui de Czochralski. Connue depuis 1918 la cristallogenèse par la méthode Czochralski est le tirage vertical du cristal à partir d'un bain du matériau fondu. Elle fait partie des méthodes de cristallisation à partir de l'état fondu, à l'instar des méthodes Bridgman et Kyropoulos. L'industrialisation du procédé est facilitée dans les cas où le matériau a une fusion congruente, c'est-à-dire que liquide et solide obtenu par cristallisation ont la même composition. La méthode de tirage Czochralski se distingue des techniques Bridgman et Kyropoulos en ceci que l'interface liquide solide ne migre pas, mais le cristal formé est extrait progressivement du bain fondu [12] [11] [13] [14]. Dans le cas des matériaux (spécialement les oxydes) utilisés pour des applications laser, cette technique est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux (jusqu'à 25 mm de diamètre et 10 cm de long au Laboratoire) de qualité optique suffisante. Dans son principe, elle demeure simple. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un creuset. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium ou de platine) est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, formant un ménisque et créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre de 1 mm/h, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide [4]. L'opération se passe sous atmosphère neutre et contrôlée (argon ou azote) pour éviter les phénomènes d'oxydation [15].

### **I.5 Comparaison avec le quartz et l'orthophosphate de gallium**

Les isotopes du quartz telle que la famille de la langasite et l'orthophosphate de gallium sont des cristaux de même structure cristalline trigonale (classe de symétrie 32) ces cristaux possèdent un réseau hexagonal pour lequel  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $a = b \neq c$ .

Le tableau [15] suivant présente les valeurs caractéristiques des propriétés physiques des cristaux suivants :

- quartz ( $\text{SiO}_2$ )
- orthophosphate de gallium ( $\text{GaPO}_4$ )



- langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  : LGS)
- langatate ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  : LGT)

Tableau I.3 : Comparaison entre quelques propriétés des matériaux piézoélectriques analogues.

Matériau	Quartz $\text{SiO}_2$	Ortho-phosphate de gallium $\text{GaPO}_4$	LGS	LGT
Classe de symétrie	32	32	32	32
Point de fusion °C	1650	1670	1470	1510
Température de transition de phase, °C	573 Transformation $\alpha \rightarrow \beta$	933 Transformation $\alpha \rightarrow \beta_{\text{cristo}}$	Pas de Transition de phase	Pas de Transition de phase
Paramètres des mailles	a = b = 4,913 c = 5,406	a = b = 4,901 c = 11,048	a = b = 8,1685 c = 5,0920	a = b = 8,2470 c = 5,1303
Densité $\text{kg/m}^3$	2648,6	3570	5742,4	6126
Coefficient de Couplage électromécanique	10,9	14,5	16,6	16,7
$d_{11}$ , $10^{-12}\text{C/N}$	2,31	4,5	-6,36	-6,54
$d_{14}$ , $10^{-12}\text{C/N}$	-0,726	1,9	5,85	5,30

La langasite et la langatate ont l'avantage par rapport aux quartz et orthophosphate de gallium de pouvoir être utilisées à des températures élevées. En effet, le quartz perd ses propriétés piézoélectriques au-delà de sa température de transition de phase  $\alpha$  vers  $\beta$  autour de 573 °C (température de Curie), la phase  $\beta$  n'étant pas piézoélectrique. La langasite et la langatate n'ont pas de température de transition de phase et gardent quant à elles leurs propriétés piézoélectriques jusqu'à leur température de fusion [16] Ils permettent aussi d'obtenir des dispositifs résonnants

ayant de forts coefficients de couplage électromécanique. Les coefficients piézoélectriques  $d_{11}$  et  $d_{14}$  sont respectivement 3 et 10 fois plus élevés que ceux du quartz.

### I.6 Les équations et les tenseurs de la piézoélectricité

Les équations qui expriment le couplage électromécanique du matériau piézoélectrique sont :

$$S_{ij} = c_{ijkl}^E T_{kl} - d_{ijk} E_i \quad (\text{Eq1.1})$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad (\text{Eq1.2})$$

Avec  $i, j, k, l = 1, 2$  ou  $3$

Soient  $T_{ij}$  et  $S_{ij}$  les composantes des tenseurs des contraintes et des tenseurs des déformations respectivement et soient  $E_i$  et  $D_i$  les coordonnées du champ électrique et du déplacement électrique respectivement. On adopte les notations standards [17] et la convention de sommation d'Einstein.

Les  $d_{ijk}$  sont les coefficients piézoélectriques directs, les  $c_{ijkl}^E$  sont les coefficients de souplesse et les  $\varepsilon_{ij}^T$  sont les coefficients de permittivité.

Le quartz et ses isotypes : les cristaux de la famille des langasites, l'ortho-phosphate de gallium sont des matériaux piézoélectriques appartiennent à la même classe cristalline trigonale et au même groupe ponctuel 32.

Rappelons la forme des tenseurs pour un cristal de cette classe de symétrie :

Tenseur des constants élastiques  $C_{IJ}$  :

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{41} & c_{42} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & c_{66} \end{bmatrix}$$

Avec : 
$$c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$$

Tenseur des coefficients diélectriques :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Tenseur des constantes piézoélectriques :

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Tenseur des coefficients de souplesse :

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & -S_{14} & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{11} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{14} & -S_{14} & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 2S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{14} & S_{66} \end{bmatrix}$$

### I.7 Le monocristal de langatate (LGT)

Parmi les cristaux de type LGS, le cristal LGT ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) peut être le matériau le plus approprié et efficace pour les applications à haute température car son impédance est supérieure à celle du LGS par un ordre de grandeur [19] ainsi de sa haute qualité acoustique, de ses coefficients piézoélectriques élevés et de sa stabilité thermique. Cependant, les monocristaux LGT peuvent fonctionner à haute température et peuvent être utilisés pour des applications dans des environnements agressifs et peuvent conserver la piézoélectricité jusqu'à 1450 ° C et ont des orientations AW tel que les ondes acoustiques de surface (SAW) assurent la compensation [20] de la température en température ambiante.

La croissance des cristaux de langatate est obtenue par le procédé de Czochralski. Cependant, ces cristaux ne répondent pas encore aux exigences générales de production commerciale et de reproductibilité. Le grand processus de croissance LGT nécessite une sélection soignée de la composition fondue de départ comme le taux de croissance, taux de rotation, gradient thermique, atmosphère..., et cela pour augmenter le diamètre du lingot du cristal et réduire les défauts.

### **I.8 Les défauts cristallin**

Les défauts qui se forment pendant la croissance monocristalline du processus de croissance Czochralski [18] en particulier constituent un obstacle sérieux à l'application potentielle de  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) comme le laser ou un cristal piézoélectrique. Néanmoins, Actuellement la croissance de ces cristaux de synthèse n'est pas totalement maîtrisée à cause de ces nombreux défauts qui n'ont pas pu être pris en évidence en totalité. Cependant, en raison de ce problème on remarque des différences dans la qualité des matériaux.

Presque toutes les propagations de ces défauts génèrent des contraintes localisées dans le réseau cristallin, Les défauts cristallins sont généralement classés selon leur dimension :

- Défauts ponctuels (site vacants, impureté)
- Défauts linéaires (dislocation)
- Défauts de volume (inclusions, précipite)
- Défauts planaires (défauts d'empilement, bandes ou stries de croissance, limites du secteur de croissance)

La compréhension de l'origine de ces défauts cristallins dans les matériaux de type langasite est une exigence fondamentale pour la maîtrise de la croissance des cristaux de haute qualité adaptés aux applications.

Les difficultés de croissance des cristaux de langatate sont le résultat de plusieurs facteurs, parmi lesquelles se trouve : le décalage entre les compositions congruentes et stœchiométriques, violation de la stœchiométrie de fusion pendant la croissance, due à l'évaporation de l'oxyde de

gallium, la viscosité élevée du bain fondu, la différence entre la température de fusion des composants primaires et la température de fusion du cristal.

Cela conduit à la formation de défauts dans la structure [21] du langatate, les types de défauts proposés pour LGT sont les suivants:

-Lacunes de cations et d'anions ( $V_{La}^{-3}$ ,  $V_{Ga}^{3-}$ ,  $V_{O}^{2+}$ ).

-Oxygène interstitiel.

-Porteurs de charge capturés par les sites vacants.

-Contamination par les ion  $Ir^{3+}$  introduits à partir du creuset de croissance.

-L'apparition des fissures.

## Chapitre II

### **Techniques expérimentales**

La croissance des monocristaux langatate LGT est obtenue à partir des bains fondus par le procédé de czochralski, la croissance monocristalline de ce composé jusqu'à ce jour est renforcée par la discussion des principaux paramètres intervenant durant le tirage à cause des problèmes de particularités et de matériaux inhérents de ce processus de croissance Czochralski.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble du dispositif expérimental mis en œuvre pour le tirage des monocristaux de langatate LGT à partir du bain fondu par le procédé de Czochralski avec quelques bases théoriques intervenantes, les protocoles expérimentaux des techniques de caractérisation utilisés seront également exposés.

#### **II.1 Principe de la technique**

Contrairement aux autres méthodes de la croissance des monocristaux, la technique de croissance Cz est largement utilisée dans différents laboratoires à travers le monde pour le tirage de la langatate.

L'avantage de cette technique est principalement lié à la composition de départ de la matière première. Les cristaux de langatate étudiés dans ce mémoire sont développés par la technique Czochralski.

Cette méthode est adaptée pour les matériaux à fusion congruente, Elle consiste à faire croître un monocristal à partir de sa phase liquide. Sur un germe orienté placé dans un gradient thermique et fixé au bout d'une tige en iridium, reliée à un capteur de pesée et animée par un mécanisme combinant des moteurs de rotation et de translation.

Le matériau est fondu dans un creuset chauffé par induction, Ainsi, le germe animé d'un mouvement de rotation est amené à la surface du bain. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché. Une interface triple, liquide-solide-vapeur est ainsi créée. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple

est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe dû au gradient thermique. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. La figure suivante illustre le montage :

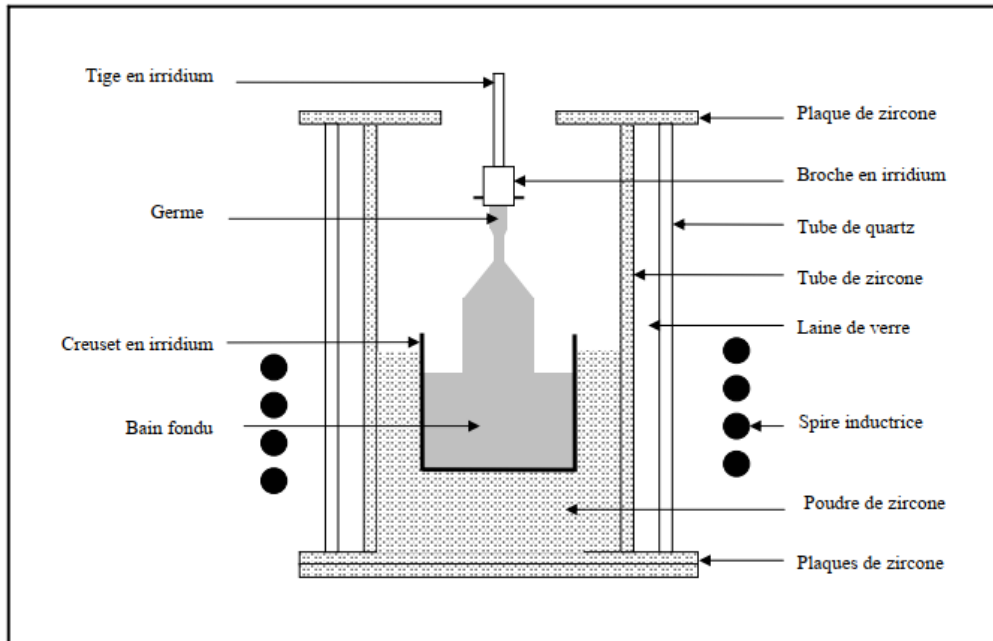


Figure II.1 : Schéma du montage du tirage vertical Czochralski.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux.
- Une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre directement la croissance.
- Une absence de contact entre le creuset et le cristal.
- Un dopage aisé des cristaux.
- Une vitesse relativement lente permis un contrôle de la croissance pendant le tirage.
- La possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique.

## II.2 Préparation de la charge

Avant de procéder à la croissance cristalline de langatate qui fait l'objet du prochain chapitre. L'échantillons envisagés été synthétisé par réaction à l'état solide. Cette méthode permet l'obtention rapide de composé "frittés", sur lesquels certaines caractérisation structural et physico-chimique peuvent être faites.

La croissance des monocristaux à partir du liquide impose un contrôle total de la composition du matériau de départ afin d'éviter la présence d'une phase secondaire qui pourrait dégrader la qualité du cristal formé.

Le solide de départ est constitué du composé déjà chimiquement formé ou le mélange de ses réactifs est les 3 oxydes en poudre :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99.99 %) de pureté.

Les poudres ont été mélangés dans des rapports stœchiométriques. La composition stœchiométrique  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  a été préparée par frittage du mélange à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'air.

La réaction à l'état solide est réalisée comme suit :



Suivi par un traitement thermique à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avec une rampe de montée et de descente en température de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$  comme indique sur la figure ci-dessous.

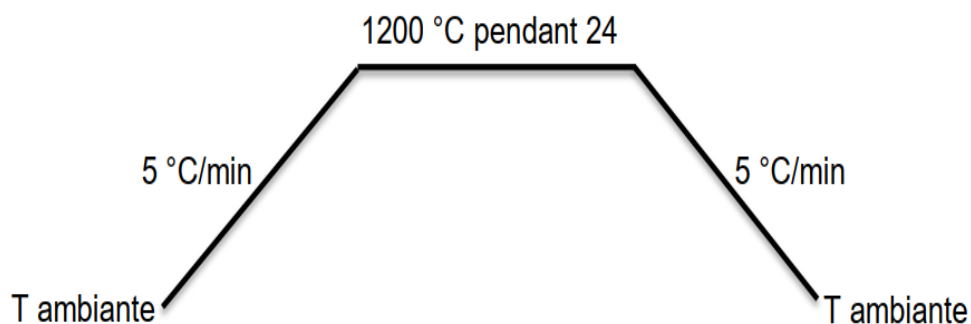


Figure II.2 : Profil du traitement thermique.



Environ de 1% de pertes ont été observé et il était difficile de limiter la décomposition du  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  lors de l'étape de chauffage.



Un excès de 1 à 2 % de l'oxyde en gallium a été ajouté pour compenser les pertes induites par l'évaporation lors les étapes de frittages.

### II.3 Diagramme de phase

Le langatate LGT est synthétisé à partir de trois oxydes (Lanthane-gallium-tantale) la figure 2.5 illustre le diagramme pseudo ternaire couvrant la solution solide LGT.

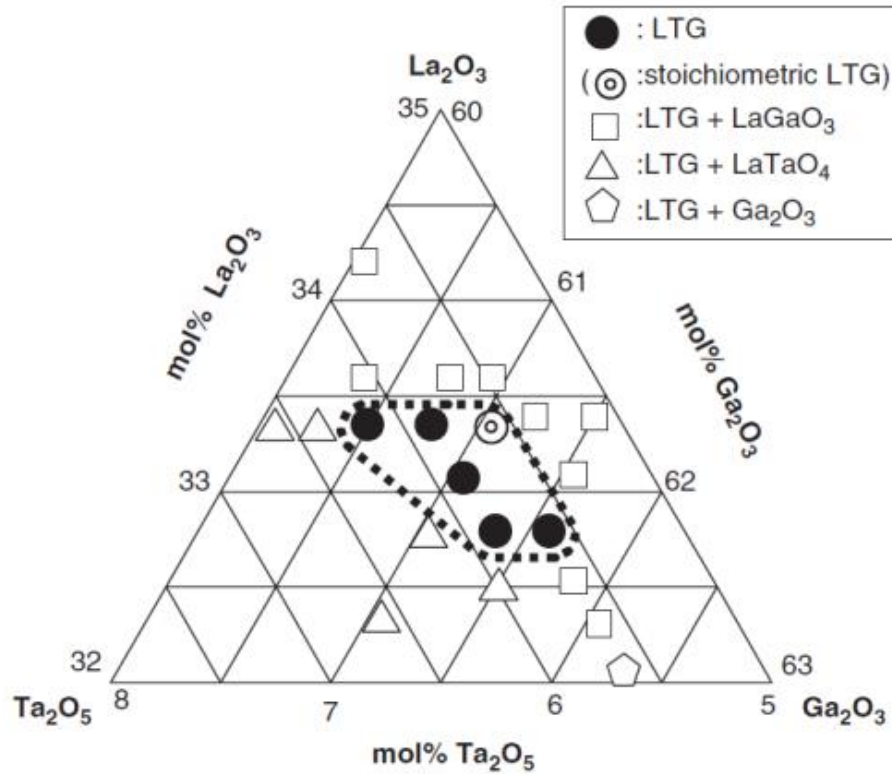


Figure II.3 : Domaine d'existence de la phase LGT.

La gamme de la solution solide LGT est très étroite le % molaire  $\text{La}_2\text{O}_3$  varie de 32,7 à 33,5 tandis que le % molaire de  $(\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$  varie de 67,3 à 66,5 de manière correspondant [23] [24]. En dehors de cette zone, trois phases autre que LGT à savoir :  $\text{LaGaO}_3$   $\text{LaTaO}_4$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

## **II.4 Paramètres de la croissance**

### II.4.1 Les paramètres liés au matériau

Ce sont la densité du liquide et du solide et l'intensité de la force de capillarité. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant quel est le niveau du bain liquide et d'en déduire la longueur du cristal extrait. La force de capillarité intervient dans la pesée du cristal. En effet, la valeur lue sur la balance est la somme du poids total de l'ensemble en rotation et de la force de capillarité qu'exerce le bain sur la partie du cristal située à l'interface triple. Il est possible de démontrer que cette force est proportionnelle à la circonférence de l'interface[25]. La force de capillarité varie donc avec le diamètre du cristal. Elle demeure constante durant l'affinage et le corps mais varie au cours de la croissance de la tête et du pied. Il faut donc en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied. Or, la force de capillarité dépend également du matériau considéré. Une bonne évaluation de cette force consiste à la mesurer lors de la mise en contact du germe avec le bain, connaissant la circonférence du germe.

### II.4.2 Les paramètres de tirage

Ce sont le diamètre du creuset et la vitesse de tirage. Ils permettent de calculer la vitesse de cristallisation à tout instant. Certains cristaux doivent croître très rapidement pour éviter la présence de défauts, d'autres au contraire exigent une croissance très lente pour être de bonne qualité. Or, la vitesse de cristallisation par tirage Czochralski dépend des vitesses de tirage de la broche et de baisse du niveau du bain liquide. L'accroissement théorique de poids pendant une période  $\Delta t$  dépend de cette vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide.

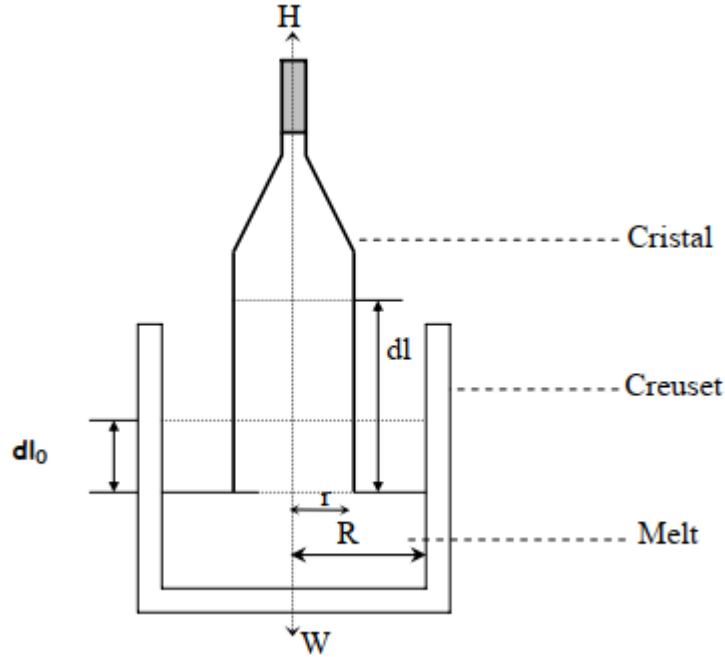


Figure II.4 : Représentation schématique du cristal par la méthode Cz.

Lorsqu'on procède, en cours de tirage, à la pesée du contenu du creuset reliés à une balance électronique [26], les relations suivantes s'établissent entre le diamètre du cristal et le poids mesuré :

$$w = w_0 - \int_0^l \rho_s \pi r^2 dl - \eta \quad (\text{equ.1})$$

$$\rho_s \pi r^2 dl = \rho_l \pi R^2 dl_0 \quad (\text{equ.2})$$

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

Où :  $dl/dt$  : la vitesse relative de la formation du cristal par rapport à la surface du bain.

$dl_0/dt$ : la vitesse d'abaissement de la surface du bain.

$W, W_0$  : masse initiale et finale respectivement.

$l$  : longueur du cristal.

$l_0$  : abaissement du niveau du bain.

$H$  : vitesse de tirage.

- h : vitesse de diminution de niveau du bain.
- $\rho_s, \rho_l$  : densité du cristal et du bain respectivement.
- R,r : rayon du creuset et du cristal respectivement.
- $\eta$  : composante de capillarité.

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

$$\frac{dw}{dt} = \left(\frac{dl}{dt}\right)^{-1} \frac{dw}{dl} = -\rho_s \pi r^2 \quad (\text{equ.4})$$

$$\frac{dw}{dt} = -\rho_s \pi r^2 \frac{dl}{dt} \quad (\text{equ.5})$$

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

$$\frac{dw}{dt} = K \cdot r^2 \quad (\text{equ.6})$$

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 :

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

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

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

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

$$v_c = \frac{v_p}{1 - \frac{\rho_s \cdot r^2}{\rho_l \cdot R_c^2}} \quad (\text{equ.9})$$

Où  $v_p$  et  $v_c$  sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation.

La forme de l'interface solide/liquide est aussi un des paramètres essentiels à contrôler pendant la croissance d'un cristal par la technique Cz.

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

$$K_s \cdot Grad_s(T) = v_p \rho_s L + k_l \cdot Grad_l(T) \quad (\text{equ.10})$$

Où  $K_s$  est la conductibilité thermique dans le solide ( $K_l$  dans le liquide),  $Grad_s(T)$  est le gradient de température dans le solide,  $L$  la chaleur latente libérée pendant la cristallisation.

L'accroissement théorique du poids du cristal  $\Delta P_c$  durant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , qui servira de consigne au programme de régulation, est alors directement accessible par:

$$\Delta P_c = \pi \rho_s r^2 v_c \Delta t \quad (\text{equ.11})$$

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 (tête), corps du cristal et cône final(pied).

#### II.4.3 Paramètres géométriques

Ce sont toutes les dimensions géométriques qui permettent de définir la forme du cristal généré. L'expérimentateur les fixe en fonction du volume de cristal utile dont il souhaite disposer, ces paramètres géométriques sont :

- diamètre d'affinage.
- demi-angle conique de la tête.
- diamètre du corps.
- demi-angle conique du pied.

Pour définir complètement la forme du cristal visée, il reste à imposer les longueurs de l'affinage et du corps. En fonction des diamètres des parties cristallines considérées et de la

vitesse de cristallisation, les grandeurs imposées dans la pratique sont les durées des phases d'affinage et de corps. Figure (5) la forme visée du cristal.

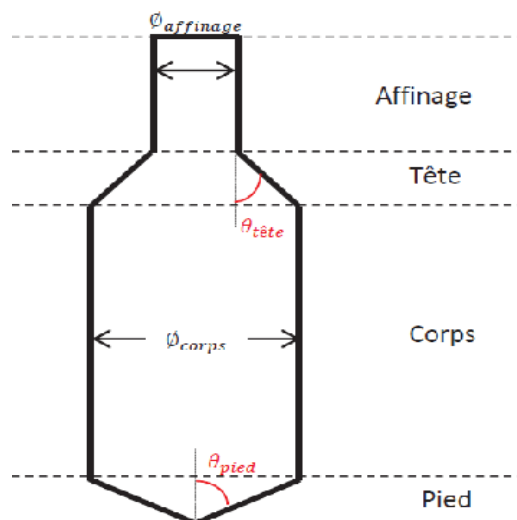


Figure II.5 : Forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation.

#### II.4.4 Les paramètres de régulation

La régulation consiste à faire coïncider la prise de poids  $\Delta P$  pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  et une consigne  $\Delta P_C$  en agissant sur la puissance de chauffe du générateur. Le régulateur est de type proportionnel – intégral (PI). C'est-à-dire qu'il comporte une partie proportionnelle à l'écart entre consigne et valeur réelle de prise de poids et une partie intégrale. La variation de puissance à imposer au générateur est la résultante de ces deux contributions. Les paramètres de la régulation sont les valeurs des grandeurs P et I pour chaque phase de croissance.

#### II.4.5 Vitesse de rotation

La vitesse de rotation du cristal influence fortement sur la qualité du cristal à venir et offre la possibilité d'exercer un contrôle direct sur l'ensemble du processus. Une bonne distribution des éléments constitutifs du cristal nécessite un apport de matière constant sur toute l'interface triple. La situation idéale à cet égard serait de former une interface plane. Or, un régime permanent diffusif entraîne une surface inférieure concave. Au contraire un régime

convectif (laminaire ou turbulent) suscité par la rotation du cristal favorise une interface convexe. En jouant sur la vitesse de rotation, il est donc possible de générer la forme d'interface que l'on désire.

## II.5 Creuset

Dans la chambre du four, le creuset utilisé pour contenir le bain doit à la fois posséder un point de fusion plus élevé que le cristal, être inerte chimiquement vis-à-vis du matériau et réaliser le couplage avec la spire inductrice. L'iridium (figure 4) satisfait tous ces critères puisque c'est un métal noble qui possède un point de fusion (2447°C) plus élevé que celui des langatates (1500°C) que nous avons élaboré.



Figure II.6 : Creuset en Iridium

## II.6 Atmosphère de tirage

Le choix de l'atmosphère de croissance est un problème considérable dans la croissance des cristaux de la famille des langasites. Il est requis d'utiliser une atmosphère neutre (Ar, N<sub>2</sub>) pour éviter l'oxydation du creuset, mais dans une atmosphère sans oxygène, la dissociation de la masse fondue et l'évaporation du sous-oxyde de gallium (réac.2) se produisent. Cette évaporation engendre un déficit en gallium et en oxygène. Par conséquent, le choix de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère [27] de croissance est un paramètre d'optimisation du processus de croissance des cristaux de langatate.



En fonction de l'atmosphère de tirage, la croissance des cristaux LGT s'est effectuée à partir d'une composition stœchiométrique de  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  [23] [24], ou à partir d'une composition riche en gallium [18] [28] pour compenser la perte induite par l'évaporation de l'oxyde de gallium, suivant la réaction (1).

## **II.7 Orientation de la croissance**

La direction cristallographique de la croissance joue un rôle critique dans la formation et la distribution des imperfections cristallines, La forme des cristaux développés varie selon la direction de croissance.

LGT a une forte tendance à former des facettes sur l'interface solide-liquide dans la croissance Czochralski, Selon la direction de croissance [14] , les facettes formées soit perpendiculaires ou parallèles à l'orientation de croissance.

## **II.8 Les étapes du tirage Cz**

Le tirage czochralski comporte sept étapes :

- Remplissage du creuset : à froid, le creuset est rempli du solide de départ peu dense. Une fois fondu, le matériau n'occupe pas tout le volume utile du creuset. On procède alors au remplissage à chaud du creuset par un complément de matériau que l'on verse directement dans le bain liquide.
- Mise en contact du germe : Le germe en rotation est ensuite approché lentement de la surface du matériau fondu. Le liquide monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque. Le germe crée un point froid sur lequel il y aura la cristallisation.
- Affinage : l'affinage consiste à faire croître un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe, de façon à éliminer les germes parasites qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide.
- Tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal. On obtient un tronçon conique.
- Corps : le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre duquel seront extraits les morceaux utiles.



- Pied : Le diamètre du cristal est progressivement réduit de façon à minimiser la zone de contact entre le liquide et le cristal lors du décrochage. En effet, au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu, le cristal subit un choc thermique d'autant plus important que la taille de l'interface est grande. Eventuellement, il peut y avoir un décrochage au cours de cette phase.
- Déconnection : si la déconnection n'est pas naturellement en lieu pendant la formation du pied, l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre cristal et bain. Ensuite, une rampe de refroidissement d'une journée permet à l'ensemble du système de regagner doucement la température ambiante.

## II.9 Mesure d'absorption

Pour réaliser les mesures d'absorption, nous enregistrons l'intensité du faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  avant et après son passage à travers l'échantillon étudié.

Le rapport de ces deux intensités (respectivement  $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$ ) dépend de l'épaisseur de l'échantillon, du nombre d'atomes qui peuvent absorber les photons incidents et la section efficace d'absorption suivant la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha d}$$

$$I(\lambda) = I_0e^{-\sigma Nd}$$

Où  $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$  représentent respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise.

$d$  : l'épaisseur de l'échantillon en (cm),  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume qui peuvent absorber le photon incident  $I_0$  (en atome/cm<sup>3</sup>) et  $\sigma$  est la section efficace d'absorption en (cm<sup>2</sup>).

Des matériaux transparents sont nécessaires afin d'obtenir des résultats expérimentaux de qualité. La grandeur accessible est la densité optique notée (OD) liée aux intensités incidentes  $I_0$  et émergentes  $I$  par la relation :

$$(OD) = -\text{Log}_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

Ces mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre à double faisceau (Perkin Elmer Lambda 900) qui nous a permis l'enregistrement et la mesure avec précision des spectres d'absorption de nos échantillons, l'instrument dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 2.9 comprend deux lampes permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 175 à 3300 nm. Le faisceau lumineux obtenu est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur, l'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparée à celle du faisceau de référence. Ces acquisitions sont effectuées sur un monocristal taillé et poli.

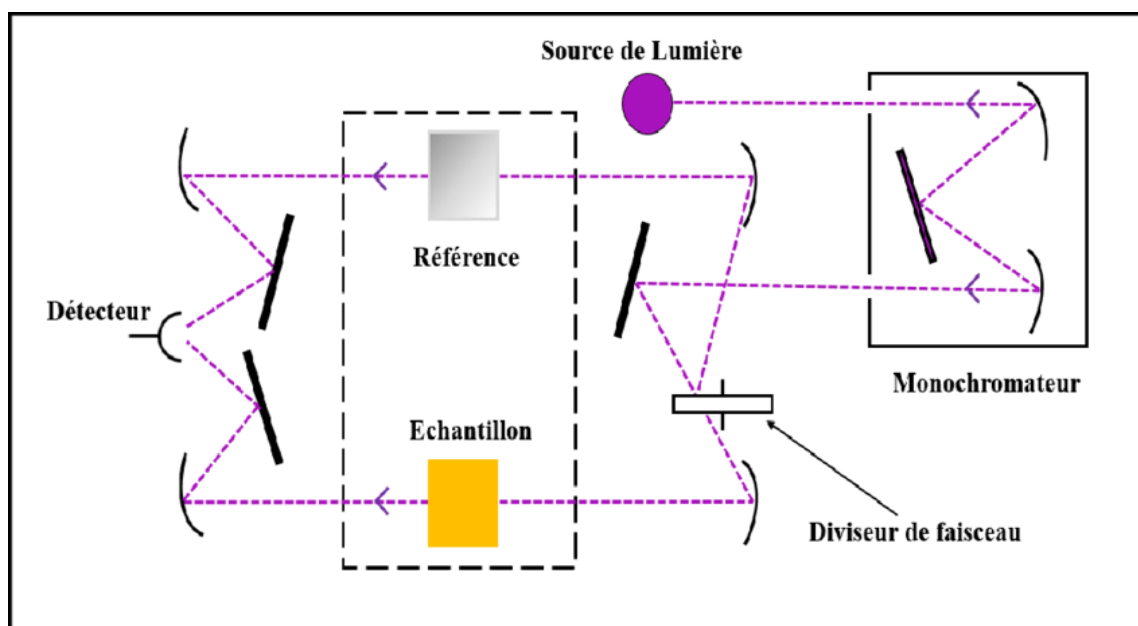


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

En exploitant les courbes obtenues de cette mesure et en utilisant les relations précédentes, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques de l'échantillon étudié; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite  $E_g$ .

## II.10 Caractérisation par la photoluminescence

Le but de cette expérience de photoluminescence est de mettre en évidence la présence de défauts dans l'échantillon qui se forme au cours de la croissance et d'essayer de déterminer

leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

Dans cette expérience nous avons déterminé les caractéristiques de luminescence d'un échantillon issu du cristal LGT élaboré pour mesurer le spectre de photoluminescence. Le schéma simplifié du montage expérimental de cette mesure est représenté sur la figure 2.10 suivante.

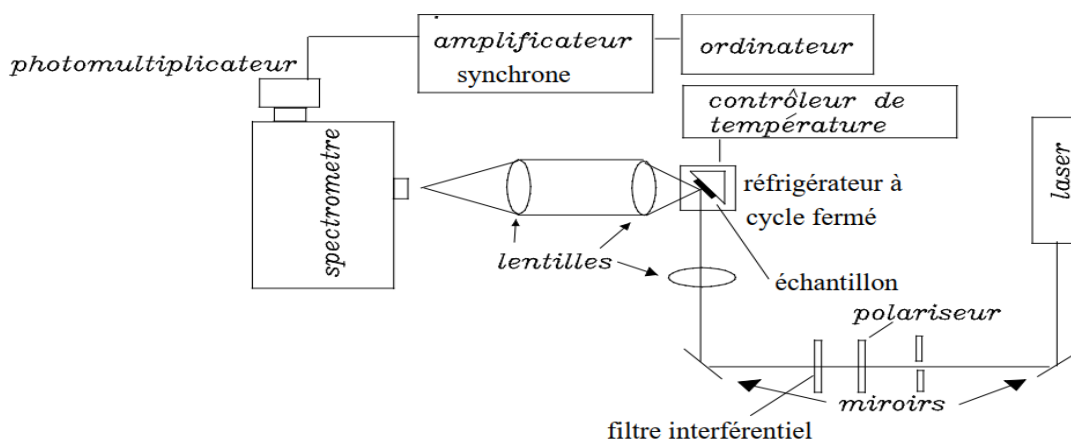


Figure II.8 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la photoluminescence

Nous avons utilisé un laser(argon) pour exciter l'échantillon, la lumière émise par ce dernier est recollée par un système de lentilles et focalisée sur l'entrée d'un spectromètre possédant un filtre qui élimine toute radiation ayant une longueur d'onde inférieure à 474.942 nm muni d'un photomultiplicateur, la longueur d'onde excitatrice étant fixée on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde.

Chapitre III :

**Résultats et discussion**

La qualité des cristaux langatate(LGT) élaborés par la technique de Czochralski dépend d'autant d'éléments, plusieurs paramètres interviennent lors de la croissance, ce qui rend les résultats plus complexes.

Le grand processus de la croissance Czochralski des LGT nécessite une sélection minutieuse de la composition de fusion de départ, vitesse de croissance, vitesse de rotation, gradient thermique et atmosphère de tirage, pour augmenter le diamètre du lingot de cristal et réduire les défauts.

Nous présentons dans ce chapitre les défauts les plus répandus dans la croissance des langatate par la méthode de tirage Cz. Ainsi les défauts rencontrés lors de notre élaboration seront discutés pour savoir leurs différentes origines et leurs conséquences sur le cristal obtenu et aussi pour sélectionner le choix des conditions de croissance des matériaux LGT afin d'atteindre un degré de qualité cristalline optimale.

**III.1 Déroulement du tirage**

Le monocristaux LGT a été tiré selon la technique Czochralski, la croissance du monocristal a été réalisée dans un appareil Czochralski conventionnel (Oxypuller 20-04, Cyberstar). La charge de départ de nature craquelée était fondue en plusieurs étapes dans un creuset en iridium cylindrique (60mm Ø x 70mm d'hauteur) avec une épaisseur de paroi de 1,5 mm équipé d'un (afterheater) en iridium et chauffé par un système de chauffage à induction bien adapté pour atteindre la gamme de température de fusion de la charge LGT.

Le contrôle du processus a été réalisé tout en contrôlant la puissance de sortie du générateur, le contrôle de l'augmentation différentielle du poids du cristal en croissance fourni par une balance électronique au cours du tirage.

Pour Le système de tirage du cristal, nous avons utilisé un germe de diamètre de 6mm et de masse de 9,91g, orienté suivant la direction Z et fixé au bout d'une tige en iridium descendant dans le creuset jusqu'au centre de la spire. Lors du contact germe-bain fondu, le germe en rotation s'approche lentement de la surface du bain, le liquide monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque, le germe crée une interface triple solide-liquide-vapeur sur lequel se développe la cristallisation.

Au cours du processus de la croissance, le comportement thermique et le comportement du fluide varient car la hauteur du cristal augmente et le niveau de fusion diminue. La régulation automatique a été adaptée pour suivre ce changement avec le contrôle du taux de croissance et de la puissance du générateur tout en affichant ces différents paramètres sur l'écran de contrôle de la machine Czochralski.

Le tirage a été effectué dans une enceinte en acier inoxydable parfaitement étanche et purifiée en effectuant un vide poussé ( $10^{-4}$  /  $10^{-5}$  Torr) avant d'établir et d'injecter une atmosphère Ar/O<sub>2</sub> qui règne dans la chambre Cz. L'isolation thermique est réalisée à l'aide d'un montage composé de poudre et de tubes en zircon, un tube en quartz et une laine d'alumine et aussi protégé par des couvercles céramiques.

Pendant le déroulement de notre tirage plusieurs étapes, conditions et paramètres ont été utilisés minutieusement afin de respecter le processus Czochralski. Ces paramètres et ces conditions que nous avons définis permettent l'élaboration du cristal LGT sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III.1 paramètres utilisés pour la croissance cristalline.

<i>Paramètre</i>	<i>Caractéristiques</i>	
	<i>Composition :</i>	<i>La<sub>3</sub>Ga<sub>5,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>O<sub>14</sub></i>
<i>Charge</i>	<i>Origine :</i>	<i>Craquelé</i>
	<i>Masse(g) :</i>	<i>895</i>
<i>Creuset</i>	<i>Nature :</i>	<i>Iridium</i>
	<i>Diamètre(mm) :</i>	<i>60</i>
	<i>Epaisseur(mm) :</i>	<i>1,5</i>
	<i>Hauteur(mm) :</i>	<i>70</i>
<i>Montage thermique</i>	<i>Chauffage inductif :</i>	<i>Bobine de section circulaire</i>
<i>Isolation thermique</i>	<i>Tubes cylindriques :</i>	<i>Aluminium, Zircone</i>
<i>Atmosphère</i>	<i>Ar + (0.01%)O<sub>2</sub></i>	
<i>Germe</i>	<i>Masse(g) :</i>	<i>9.91</i>
	<i>Diamètre(mm) :</i>	<i>6</i>
	<i>Orientation :</i>	<i>L'axe Z</i>
	<i>Nature :</i>	<i>Langatate</i>

Suivant les différentes étapes de la formation, le monocristal obtenu à la fin de tirage est constitué des parties suivantes :

- Tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal.

- Corps : le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre auquel seront extraits les morceaux utiles.
- Pied : au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu, le cristal subit un choc thermique d'autant plus important que la taille de l'interface soit grande. Eventuellement, il peut y avoir un décrochage au cours de cette phase avec sortie du bain fondu automatiquement.
- Déconnection : si la déconnection n'est pas naturellement eu lieu pendant la formation du pied, l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre cristal et bain.

Les conditions d'élaboration de ces parties géométriques sont regroupées dans le tableau 3.2 :

Tableau III.2 : Paramètres géométrique du lingot tiré.

<i>Tirage</i>	<i>Langatate</i> <i>LGT(La<sub>3</sub>Ga<sub>5,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>O<sub>14</sub>)</i>	
<i>Affinage</i>	<i>Longueur(mm)</i>	5
	<i>Diamètre(mm)</i>	6
<i>Tête</i>	<i>Longueur(mm)</i>	35
<i>Corps</i>	<i>Longueur(mm)</i>	40
	<i>Diamètre(mm)</i>	35
<i>Pied</i>	<i>Longueur(mm)</i>	15
	<i>Diamètre(mm)</i>	3
<i>V<sub>R</sub>(tr/min)</i>	<i>10-30</i>	
<i>V<sub>p</sub>(mm/h)</i>	<i>1-3</i>	

Nous avons regroupé sur le tableau 3.3 les paramètres de régulation utilisés pour l'extraction du lingot LGT : hauteur et vitesse d'extraction, les rampes de la puissance à partir d'une puissance  $P_0$  de la déconnexion, les consignes de puissance  $s_1$  et  $s_2$  lors du refroidissement et les durées des deux rampes  $D_1$  et  $D_2$ .

Tableau III.3 : paramètres de régulation utilisés dans l'étape de l'extraction du lingot LGT.

<i>Paramètre d'extraction</i>	<i>Puissance d'extraction (%)</i>	<i>Hauteur d'extraction (mm)</i>	<i>Vitesse d'extraction (mm/min)</i>	<i>S1(%)</i>	<i>S2(%)</i>	<i>D1(h)</i>	<i>D2(h)</i>
<i>Régulation utilisée</i>	9	15	0,5	4	0	48	40

### III.2 Problèmes rencontrés

Pendant l'opération de la croissance, des problèmes, difficultés et des obstacles ont été rencontrés au cours du déroulement de notre tirage à savoir :

- Le comportement non congruent de la composition stœchiométrique  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  ; le solide et le liquide n'ont pas la même composition.
- Le caractère hygroscopique du composé  $\text{La}_2\text{O}_3$  fait apparaître la carbonatation et l'hydratation de celui-ci. Cet élément réagit fortement avec l'atmosphère ce qui modifie fortement sa structure cristalline [29], le diffractogramme des rayons x sur poudre de l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  montre la présence de la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  selon la fiche JCPDS 01-075-1900 comme indique sur la figure 3.1 [22].



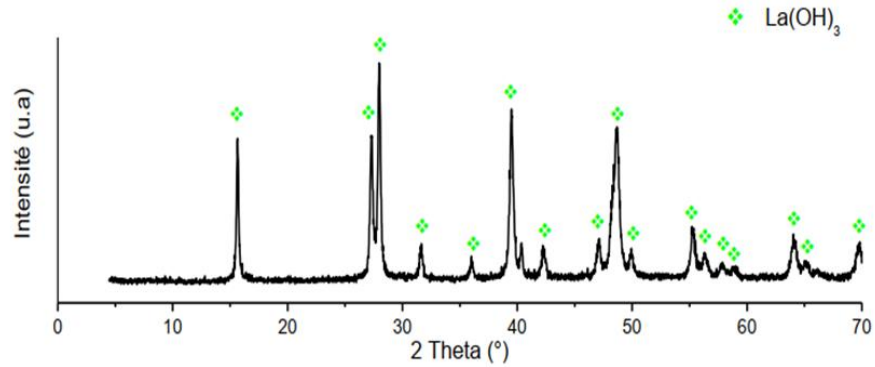


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X sur poudre de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- La décomposition de l'oxyde de galium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en libérant de l'oxygène selon la réaction :  

$$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{S}) \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
- Le domaine d'existence de la phase LGT vers 1300-1350 °C occupe une petite surface avec une marge d'excès ne dépassant pas 1% en moles de TaO GaO. Cette phase est située dans une région riche en Ta et Ga par rapport à la composition stœchiométrique. En dehors de cette zone, trois phases autres que la LTG, à savoir, LaGaO<sub>3</sub>, LaTaO<sub>4</sub> et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, coexistent avec LGT comme indiqué sur la figure 2.3.

### III.3 Monocristal langatate (LGT) obtenu

Le monocristal langatate LGT que nous avons réalisé par la technique de croissance Czochralski est représentée sur la figure III.2. avec une couleur orange foncée pesant 346g avec germe et 336g sans germe et présentant des défauts macroscopiques avec absence de fissures visibles dont le tableau suivant regroupe ces caractéristiques :

Tableau III.4 : informations sur le lingot obtenu.

<i>Lingot (LGT)</i>	<i>Masse(g)</i>	<i>Couleur</i>	<i>Recuit après tirage</i>	<i>Etat</i>
<i>Caractéristiques</i>	<i>Avec germe : 346</i>	<i>Orange opaque</i>	<i>Non</i>	<i>-Pas de fissures.</i>
	<i>Sans germe : 336</i>			<i>Présence de dendrites. -présence des facettes.</i>



Figure III.2 : photo du cristal langatate élaboré par la technique Czochralski.

Une fois le tirage achevé, nous avons constaté sur le monocristal tiré les points suivants :

- Une présence de dendrites collés sont constatés au niveau du réchauffeur passif iridium(afterheater) et aussi au niveau du pied et à la fin du corps.
- Dans la croissance Czochralski du cristal LGT, il existe une forte tendance au formation des facettes sur l'interface solide-liquide, ce qui a un impact non seulement

sur l'aspect extérieur du cristal obtenu, mais aussi évidemment a une forte relation avec la création des imperfections cristallines.

- Une couleur foncée est constatée au niveau de la tête et du début du corps de notre cristal obtenu.
- Une forte strangulation périphérique est constatée au niveau du début du corps.

#### **III.4 Les défauts dans le monocristal LGT obtenu**

En observant la forme du lingot tiré de notre croissance cristalline élaboré par la technique de Czochralski, il est clair que LGT a une forte tendance à former des facettes sur l'interface solide-liquide, selon la direction de croissance Z, nous avons remarqué une forte facette formée perpendiculairement à l'axe z de l'orientation de notre croissance au niveau de l'épaule, qui tronque la forme cylindrique de ce dernier. Le cristal obtenu apparait avec une couleur orange sans fissures et avec des parties exploitables, mais il est clair que la présence des imperfections cristallines liées aux contraintes thermiques qui sont très nuisibles à la qualité du cristal trouvent leur origine dans les gradients thermiques. Elles sont susceptibles de provoquer la fracture du cristal au cours des opérations d'usinage et de polissage ainsi que la dégradation des performances piézoélectriques auquel le cristal est reconnu par cette propriété.

On va porter des constatations sur ces imperfections que nous avons rencontrées dans notre tirage en croissance Cz suivant les différents défauts observés sur le lingot LGT tirés et d'autres qui ne sont pas visibles à l'œil nu.

Le problème majeur rencontré dans cette croissance du cristal LGT c'est la difficulté de limiter la décompositions du  $Ga_2O_3$  lors des étapes de chauffage du tirage, la masse résultante par l'évaporation de cet oxyde va être entraîné par la convection naturelle et créer une origine commune des défauts d'inclusions et des défauts des cristallisations dendritiques qui seront interprétés ci-dessous.

##### III.4.1 Dendrites

La pression de la vapeur saturante de  $Ga_2O$  dans le bain fondu étant très grande, Cela entraîne l'évaporation de manière continue de ce composé qui s'accumule sur la surface du cristal pendant

le tirage. Après le décrochage du cristal LGT élaboré, des dépôts blancs sont observés sur le lingot tiré (figure3.2), sur le réchauffeur en iridium(figure3.3) et sur la broche, des dendrites blanches sont observées sur le lingot au niveau du pied et à la fin du corps, ce phénomène s'explique par l'effet de l'atmosphère de tirage. La croissance des cristaux de langatate est très sensible à l'atmosphère de tirage. L'atmosphère que nous avons choisie pour le déroulement de notre tirage est Ar + (0.01%)O<sub>2</sub>. Cela provoque l'évaporation de l'oxyde de galium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant les étapes de chauffage et de la croissance à des températures supérieures à 1200 °C par la réaction :

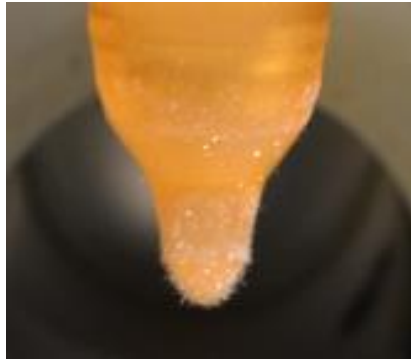


Figure III.3 : Dendrites de galium Ga<sub>2</sub>O sur le monocristal LGT.

Cette décomposition thermique perturbe le processus de la croissance d'où une volatilité trop importante du bain qui provoque une perte de masse très importante par évaporation.

On suppose que les dendrites Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées sur le réchauffeur passif en iridium figure (3. 4) a une certaine masse critique qui tombe dans la masse fondue par l'effet de gravitation. Connaissant La température de fusion du Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 1900 ° C, la dendrite reste solide et peut être entraînée par la convection naturelle vers l'interface de cristallisation.

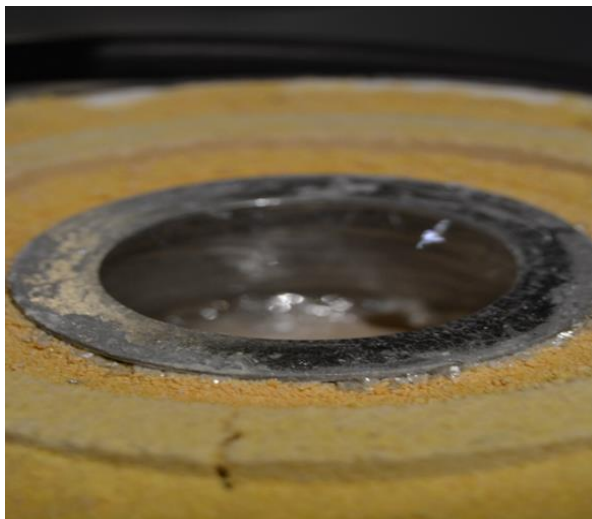


Figure III.4 : dépôts blancs collés sur le réchauffeur (afterheater)

Cela peut initier une graine de parasite faisant apparaître des inclusions et peut provoquer facilement des fissures sur les côtés du cristal. De plus, l'évaporation de l'oxyde de  $Ga_2O_3$  va modifier la composition dans le diagramme d'équilibre ternaire  $La_2O_3-Ga_2O_3-Ta_2O_5$  provoquant un appauvrissement en oxyde de  $Ga_2O_3$ .

Dans les échantillons bien coupés et polis pris du lingot obtenu on peut facilement distinguer ces impuretés qui apparaissent au cours de la croissance cristalline des cristaux langatate, la figure 3.5 présente des échantillons tranchés du cristal tiré contenant des défauts récurrents (inclusion bulles).

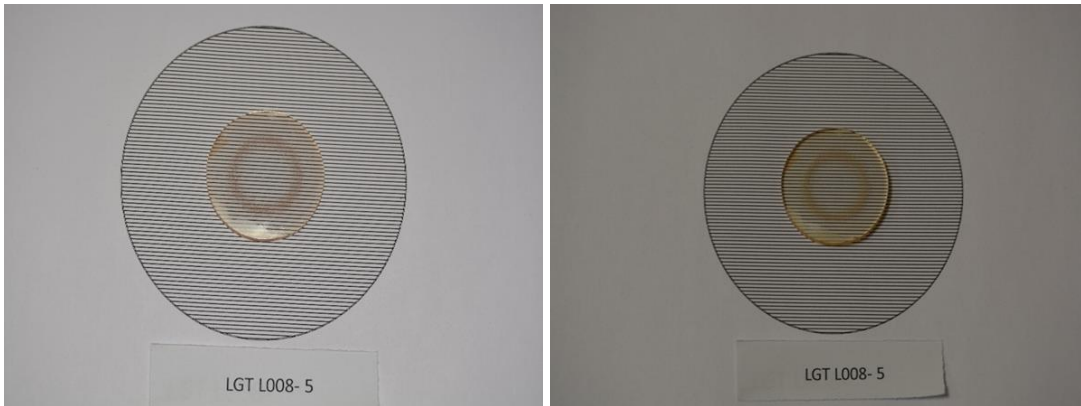


Figure III.5 : Propagation de défauts récurrents au cours de la croissance cristalline.

De nombreuses tâches sont localisées au niveau de ces deux échantillons pris du lingot tiré. Dans la zone intermédiaire entre le centre et la périphérie les défauts commencent à se propager à partir des facettes. Ces tâches seraient soit des bulles soit des phases secondaires qui se sont formées pendant le tirage.

#### III.4.2 Inclusions

Une conséquence néfaste sur la qualité du cristal est le changement de la composition du bain du fait que le monoxyde  $Ga_2O$  qui résulte de la réaction de la décomposition précédente est très volatil qui provoque un transport de masse indésirable des zones chaudes vers les zones froides de la chambre de croissance,

Ceci est probablement dû à un problème de fusion, en effet les oxydes fondus dans la composition de langatate LGT offrent des conditions idéales pour de telles difficultés. Cependant, des problèmes accrus d'évaporation de l'oxyde de gallium et donc des changements de composition de fusion. Ainsi la surchauffe du bain peut conduire à des phases secondaires. Comme indiqué au paragraphe précédent la masse indésirable qui est provoquée par cette évaporation peut être transportée par la convection naturelle vers le bain fondu induisant la propagation des inclusions dans le cristal.

### III.4.3 Bulles

Les bulles possèdent une symétrie cylindrique provoquées sans doute par le gradient thermique en raison de la différence de température entre la périphérie et le centre du notre cristal LGT en croissance. Ceci est dû à un mauvais contrôle de la forme de l'interface triple liquide-solide-vapeur qui dépend fortement de la vitesse de rotation. L'interface triple solide-liquide-vapeur est instable [30], si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple qui modifie le diamètre du lingot extrait et provoque l'apparition de défaut de bulles et de contraintes dans la masse cristalline.

En fonction de la vitesse de rotation et le gradient de température, cette interface peut être modifiée en convexe, en plan puis en concave. Dans le cas de faible vitesse de rotation le liquide chaud remonte le long des parois du creuset et migre vers le centre où il se refroidit et de ce fait la forme de l'interface devient convexe.

Lorsque la vitesse de rotation est fortement élevée, on observe des mouvements des lignes de courants de la convection forcée, ce qui induira une interface concave et facilitera la propagation des bulles au cours du processus de la cristallisation LGT, l'interface de cristallisation tend à les rejeter vers le liquide puis elles peuvent pénétrer le long de la direction de croissance comme les gaz d'argon et d'oxygène ou un liquide en surfusion et peuvent être emprisonnés dans le cristal conduisant forcément à la distribution des défauts des bulles macroscopiques et microscopiques dans le lingot LGT que nous avons tiré.

### III.4.4 Strangulation

Une strangulation est formée6 perpendiculairement à l'axe Z de l'orientation du germe, cela est dû essentiellement au problème lié à la régulation que nous avons rencontré (figure3.1) au cours de cette croissance en tirage Czochralski précisément dans le début du corps tel qu'on a observé les fluctuations de la masse sur l'écran d'affichage et sur la balance de la machine Cz ainsi des fluctuations de la puissance de la sortie sur celle du générateur, ces fluctuations provoquent une forte strangulation sur cette partie du lingot LGT tiré comme indique la figure 3.5.

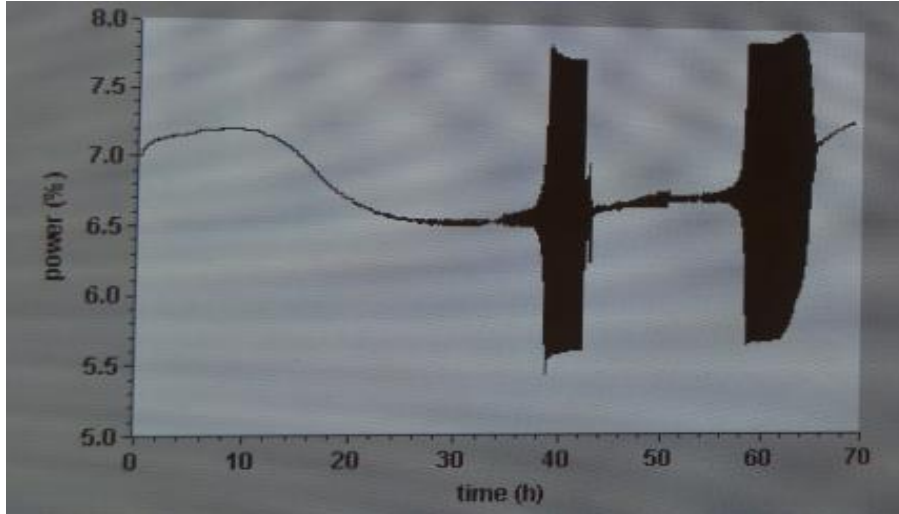


Figure III.6 : Fluctuations de la puissance de sortie du générateur.

### III.5 Franges d'interférence

Pour vérifier et déterminer la qualité cristalline et la qualité de notre Cristal langatate LGT, nous avons utilisé l'interféromètre de Fizeau, c'est une méthode non destructive basé sur l'examinassions des échantillons coupés de chaque partie géométrique de notre cristal LGT tiré sur un montage optique d'interférométrie. La figure 6 présente les franges d'interférences dans ces échantillons de notre cristal LGT tiré suivant Z.

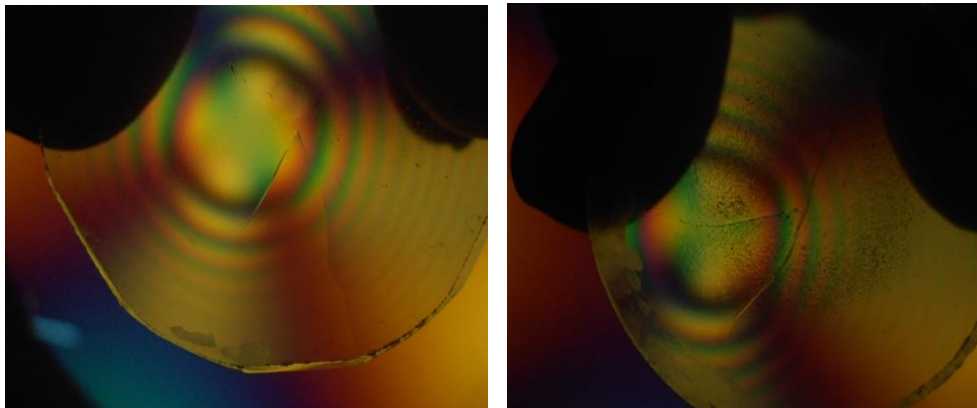


Figure III.7 : franges d'interférences dans les échantillons du cristal langatate tiré.



L'échantillon pris de la tête du lingot obtenu par tirage Cz suivant la direction de la croissance Z de 3 mm d'épaisseur montre que les cercles des anneaux d'interférences sont uniformes indique la qualité cristalline élevée de notre cristal LGT élaboré, la présence d'une grande fissure ayant une forme presque triangulaire et aussi observée avec quelques imperfections. L'échantillon pris du corps de lingot obtenu de 3 mm d'épaisseur montre également que les anneaux des franges d'interférences sont uniformes avec la présence de plusieurs taches noires qui sont des inclusions introduites au cours de la croissance, les fissures sont également constatées au niveau de tous les échantillons.

Ceux-ci, démontre bien que les échantillons que nous avons examinés pour ce montage optique ne sont pas d'une mauvaise qualité, les défauts qu'on a constatés tels que les inclusions, les fissures, les bulles n'influent pas sur l'indice de réfraction de notre cristal LGT obtenu puisque le tirage de ce dernier se déroule suivant la direction Z de croissance.

Lors de cet examen, les fissures sont très remarquables et presque tous les échantillons présentent des fissures qui étaient invisibles avant ce montage optique. Cela est peut-être dû au germe qu'on a utilisé, nous pensons que sa surutilisation a conduit à des fissures lors du découpage après plusieurs tirages.

À cause du gradient thermique élevé durant le tirage du cristal LGT on a constaté plusieurs imperfections cristallines dans les échantillons provoqués par les contraintes thermiques au cours de notre croissance qui résulte à des inclusions et des bulles subies par le cristal LGT au cours de notre tirage en croissance Czochralski. Ces inclusions sont amorphes et se sont avéré d'avoir presque la même composition que la matrice cristalline environnante dans ce montage. Ainsi, ils sont très probablement dus à un problème de fusion dû à ces contraintes thermiques.

### **III.6 Spectre d'absorption**

Il s'agit ici d'étudier les structures des défauts responsables des bandes d'absorption à travers la mesure d'absorbance de la lumière par nos échantillons en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption est réalisé par transmission à travers les échantillons décrits précédemment taillés à partir du monocristal LGT obtenu, ce spectre est mesuré dans la gamme de longueur d'onde UV-VIS comme illustré sur la figure 3.6. Le spectre mesuré dans la gamme de la

longueur d'onde de 190 nm à 800 nm (Figure 3.6) montre une limite d'absorption intrinsèque mesurée à :  $\lambda = 263$  nm à partir duquel l'absorption devient significative, cette limite détermine la largeur de la bande interdite qui est égale à  $E_g=4,7$  eV qui confirme que le cristal LGT que nous avons développé appartient à la classe des matériaux isolants. Cette valeur est comparable à celle calculée par C.Y. Chung et al [31] pour un cristal LGT parfait en utilisant la méthode (first principles calculation), l'énergie de la bande interdite d'un cristal LGT parfait  $E_g$  est égale à 5,279 eV [31].

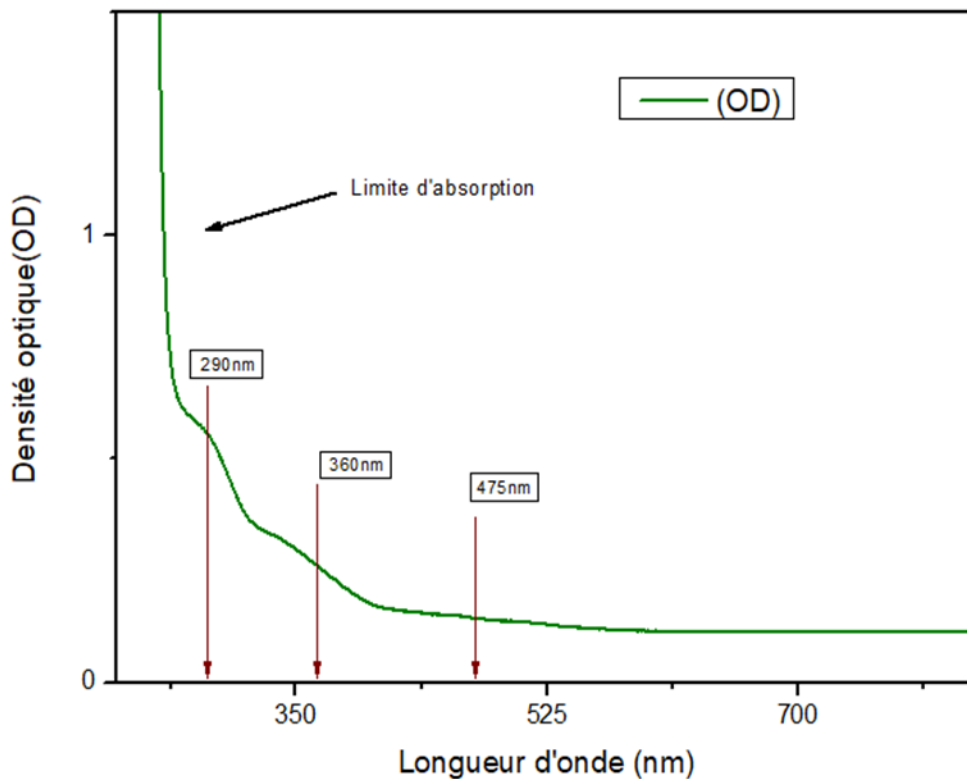


Figure III.8 : Spectre d'absorption enregistré à 20 °C et entre 190-800 nm du Cristal LGT obtenu.

D'autre part, le spectre d'absorbance que nous avons enregistré sur l'échantillon préparé à partir du cristal issu de la charge  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  met en évidence trois bandes d'absorption, une bande intense autour de 290 nm, une autre à 360 nm et une bande de faible intensité à 475 nm, ces bandes ont été aussi enregistrées par les auteurs [21][32][33] dans les spectres UV-Vis des cristaux

langatate LGT dont la première bande observée à 290 nm était attribuée par Spassky, D. A., et al [21] aux défauts liés aux lacunes d'oxygène en se basant sur le calcul effectué par un calcul *ab-initio* permettant une prédiction raisonnable des positions de niveau d'énergie des lacunes d'oxygène et attribuent cette bande d'absorption au centre  $V_o$ .

On suppose que l'évaporation de l'oxyde de gallium pourrait résulter l'augmentation de la quantité de vapeur du bain fondu lors de la croissance du cristal. L'absorption 290 nm devient plus forte dans ce cas et évidemment cette bande peut être liée à des lacunes d'oxygène.

Concernant la bande d'absorption observée à 360 nm, elle peut être interprétée par les défauts en relation avec les lacunes des cations  $V_{Ga}^{3-}$  ou  $V_{La}^{3-}$  en étudiant l'influence de recuit thermique [21] sur leur concentration. L'intensité de la bande d'absorption à 360 nm ne change pas avec le recuit sous vide ou dans l'air, cela permet d'attribuer la bande correspondante aux sites vacants des cations.

La coloration du cristal LGT est causée principalement par la présence de la large bande d'absorption centrée dans le bleu 475 nm de la gamme visible du spectre mesuré [32]. La faible quantité de la teneur en oxygène de l'atmosphère de croissance diminue l'intensité de la coloration et entraîne aussi la diminution de l'intensité de cette bande d'absorption située à 475 nm. Le défaut n'est pas stable car la bande d'absorption peut être complètement disparaître lors du recuit sous vide ou sous atmosphère d'argon [21]. La bande à 490 nm est corrélée à la présence d'impureté iridium à l'état de charge  $Ir^{4+}$ . Cependant, il ne peut pas être directement attribué aux impuretés Ir. Selon [34] les cristaux de LGT élaborés dans des creusets en platine-rhénium démontrent également cette bande d'absorption. Evidemment, les mêmes centres de défauts se forment aux deux méthodes de croissance et des traces d'iridium à l'état de charge  $Ir^{4+}$  n'indiquent que la présence des défauts, qui sont responsables de la bande d'absorption.

Nous supposons provisoirement la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans le réseau cristallin LGT qui sont responsables de la bande à 490 nm. La présence d'oxygène interstitiel dans le cristal coloré obtenu nécessite une compensation de charge qui transforme une partie de l'impureté iridium.

### III.7 Photoluminescence du cristal LGT obtenue sous excitation UV

Le spectre de photoluminescence mesuré sur les échantillons de notre cristal LGT est représenté dans la figure 3.8 sous une longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 250$  nm et à température ambiante.

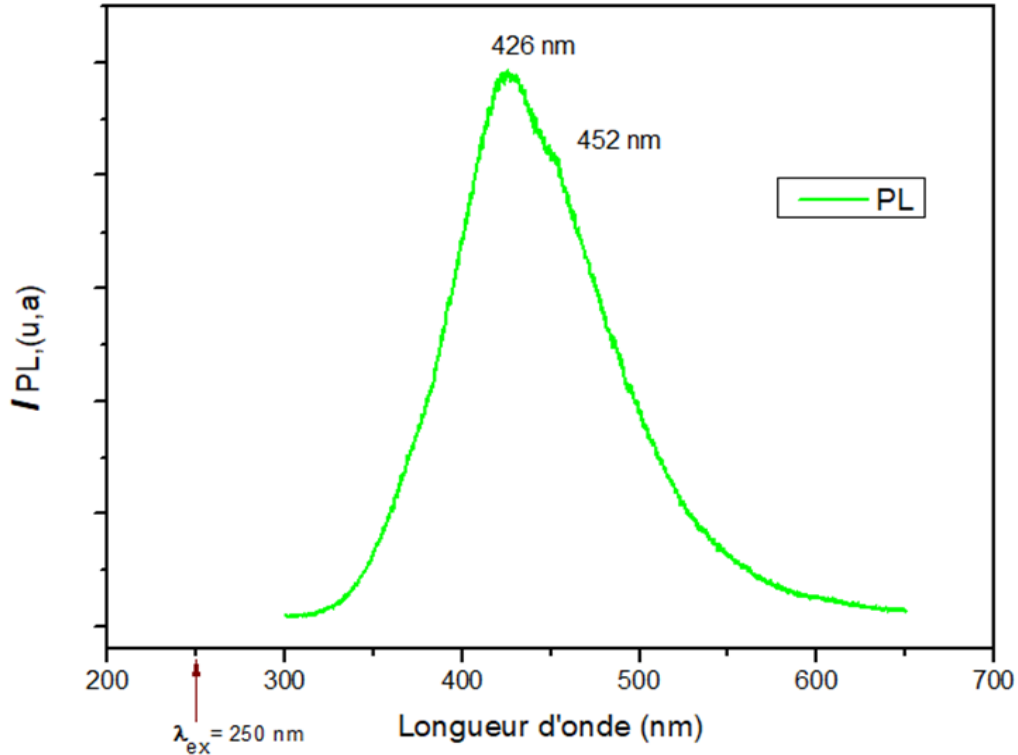


Figure III.9 : Spectre de la photoluminescence de notre cristal LGT tiré sous atmosphère : argon 0.01% O<sub>2</sub>.

La luminescence du cristal LGT que nous avons tiré sous atmosphère d'argon + (0.01%) O<sub>2</sub> était observée sur une large région spectrale de 300nm-700nm avec un maximum de luminescence principale proche de 430nm.

Le spectre de photoluminescence du cristal fait apparaître deux bandes d'émission d'intensité importante centrées dans la région spectrale bleue chevauchées les unes aux autres, une

large bande à 426 nm et une bande localisée à 452 nm ont déjà été constatées par les auteurs [21] [33] [32] dont la première bande à 426 nm est intensément induite au voisinage du bord d'absorption fondamental révélant la nature extrinsèque, le type de défauts le plus probable est celui des défauts d'anti sites. Ceci est cohérent avec le fait que la bande d'émission à 426nm dépend légèrement de l'atmosphère de croissance [32] contrairement à l'autre bande d'émission observée.

La présence des niveaux de défauts dans la bande interdite peut également piéger les porteurs de charge, celles-ci est confirmée par la présence des bandes d'absorptions dans la région de transparence du cristal LGT.

L'influence de l'atmosphère de croissance sur les propriétés luminescentes suggère que les défauts responsables de l'intensité de la photoluminescence du cristal LGT ont une origine structurale plutôt que les défauts causés par des impuretés involontaires au cours de la croissance. Ces défauts peuvent être liés aux lacunes des cations ou des anions dans la structure LGT.

Selon les auteurs [35,19], le rapport des ions  $Ga^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  en coordination octaédrique n'est pas égal à un dans les cristaux LGT tirés. La teneur en  $Ga^{3+}$  est supérieure à la teneur en  $Ta^{3+}$  et le rapport  $Ga/Ta$  peut dépendre de l'atmosphère de croissance. L'écart de ce rapport à l'unité ( $Ga : Ta \neq 1$ ) (il faut noter que ces ions ont une valence différente) perturbe l'électro-neutralité du cristal et nécessite une compensation de charge, la compensation peut être fournie par les sites vacants d'oxygène. Le type de défauts le plus probable est le défaut anti site  $Ta_{Ga}$  qui emprisonne les excitons dans LGT et donne naissance à la bande d'émission à 426 nm. Cependant, on ne peut pas totalement exclure la présence de l'impureté d'iridium dans le cristal qui peut être introduite dans le cristal à partir du creuset et être responsable du piégeage de l'exciton.

La seconde bande localisée à 452nm était attribuée aux défauts électroniques intrinsèques associés au mécanisme de luminescence des excitons auto-piégés au niveau des complexes moléculaires. Cette interprétation est également confirmée par une étude précédente de la luminescence LGT [33]. L'origine des centres d'émission intrinsèques est généralement déterminée par la filiation des états électroniques qui forment le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

La bande de valence est principalement formée par les états 2p d'oxygène hybridés avec les états 5d de Ta(Tantale) et La(lanthane), la contribution des états 4s de Ga(gallium) sont également hybridés avec les états 2p d'oxygène et sont concentrés au fond de la bande de valence.

Le bas de la bande de conduction est principalement composé par les états 5d de Ta avec un certain mélange des états 4s de Ga.

## **Conclusion et perspectives**

L'objectif de ce travail c'est de procéder l'étude des défauts pendant l'élaboration du matériau piézoélectrique LGT qui appartient à la famille des langasites par la méthode de la croissance cristalline Czochralski et de faire l'identification des différents facteurs critiques impliqués lors du tirage en croissance par la machine Czochralski afin d'estimer leurs rôles dans l'apparition des contraintes et des défauts au sein du cristal.

Bien que les difficultés rencontrés lors de notre élaboration de ce cristal tels que le comportement non congruent de la composition stœchiométrique  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  à l'état fondu, le caractère hygroscopique du composé  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui a montré au sein de la synthèse par l'apparition de carbonatation et l'hydratation de celui-ci sous forme chimique  $\text{La}(\text{OH})_3$ , le problème de régulation au cours du tirage précisément dans le début de la formation du corps ce qui nous a obligé à aborder la régulation manuelle; malgré toutes ces difficultés énumérés, Le monocristal LGT a été tiré avec succès à partir du bain fondu par le tirage en croissance Cz le long de la direction Z sous atmosphère argon + 0,01%  $\text{O}_2$ , le cristal obtenu de couleur orange contient des parties exploitables sans défauts macroscopiques apparents et d'autres non exploitables qui constituent presque la majorité du volume de notre lingot tiré et présentent des défauts récurrents (fissures, inclusions, bulles, dendrites) et aussi une strangulation au niveau de début de corps.

La caractérisation optique du cristal obtenu a permis l'identification des structures des défauts par la constatation des spectres mesurés dans la gamme UV-Vis. Le spectre de la densité optique est caractérisé par l'apparition d'une limite d'absorption à 263nm, l'énergie de la bande interdite correspondante à cette limite est déterminée à une valeur de  $E_g = 4.7\text{eV}$  accompagnée de trois bandes d'absorption autour de 290 nm, 360 nm et 475nm, ces bandes sont dues à des niveaux de défauts dans la bande interdite. À propos du spectre de photoluminescence et sous l'excitation UV(250nm) le spectre enregistré se compose de deux bandes d'émission, une bande à 426nm était attribuée aux défauts d'anti site  $\text{Ta}_{\text{Ga}}$  l'autre localisée à 452nm attribuée aux défauts de structures électroniques intrinsèques liées au mécanisme du luminescence d'un exciton auto-piéagé.

D'autre part ces résultats ouvrent des perspectives concernant beaucoup d'améliorations de la qualité du monocristal LGT piézoélectrique promoteur pour la reproductibilité et les dispositifs de la plus haute qualité. La performance du matériau piézoélectrique langatate LGT réalisé pour les capteurs et les systèmes électroniques est intimement liée au grand processus de croissance LGT en tirage Czochralski et ses régulations thermiques.

Avec le contrôle de l'atmosphère de croissance, les fissures peuvent être limitées, la qualité et la performance du cristal peuvent être fortement améliorées ainsi avec le contrôle de la forme de l'interface solide-liquide, la formation des facettes peut être limitée, l'uniformité et la perfection des cristaux peuvent être aussi améliorées.



## **Références bibliographiques**

- [1] Nikolajsen, Thomas, and Per Michael Johansen. "Low-temperature thermal fixing of holograms in photorefractive  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Pr}^{3+}$  crystal." *Optics letters* 24.20 (1999): 1419-1421.
- [2] Dubovik, M. F., I. A. Andreyev, and Yu S. Shmaly. "Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) an optical piezoelectric: growth and properties." *Proceedings of IEEE 48th Annual Symposium on Frequency Control*. IEEE, 1994.
- [3] Allani, Maroua. Effets des propriétés physico-chimiques du cristal LGT ( $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$ ) sur les performances des résonateurs piézoélectriques. L'université de Bourgogne Franche-Comté, 2018. Thèse de doctorat.
- [4] Kugaenko, O. M., et al. "Basic thermophysical parameters of langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), langatate ( $\text{La}_3\text{Ta}_0.5\text{Ga}_5.5\text{O}_{14}$ ), and catangasite ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) single crystals in a temperature range of 25 to 1000°C." *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 76.11 (2012): 1258-1263.
- [5] H. Lan, F. Liang, Z. Lin, H. Yu, H. Zhang, and J. Wang, "Langasite Family Midinfrared Nonlinear Optical Oxide Materials: Structure, Property, and Applications," *Int. J. Opt.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/2980274.
- [6] Chai, B. H. T., A. N. P. Bustamante, and M. C. Chou. "A new class of ordered langasite structure compounds." *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No. 00CH37052)*. IEEE, 2000.
- [7] Mariam, AKIL. "Contribution à l'étude de l'attaque chimique du cristal de Langasite." Université de Franche-Comté (2007).
- [8] Mill, Boris V., and Yury V. Pisarevsky. "Langasite-type materials: from discovery to present state." *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No. 00CH37052)*. IEEE, 2000.

- [9] Sakharov, S., et al. "New data on temperature stability and acoustical losses of langasite crystals." Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium). IEEE, 1995.
- [10] Dieulesaint, Eugène, and Daniel Royer. "Ondes élastiques dans les solides-Tome 1: Propagation libre et guidée." édition Masson (1996).
- [11] Bohm, J., et al. "Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_0.5\text{O}_{14}$  (LGN) and  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$  (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties." Journal of Crystal Growth 216.1-4 (2000): 293-298.
- [12] Bohm, J., et al. "Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_0.5\text{O}_{14}$  (LGN), and  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$  (LGT): Part I." Journal of crystal growth 204.1-2 (1999): 128-136.
- [13] Kong, Haikuan, et al. "Growth and characterization of  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$  crystal." Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography 39.8 (2004): 686-691.
- [14] Luo, J., et al. "The Czochralski growth of large-diameter  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$  crystals along different orientations." Journal of crystal growth 287.2 (2006): 300-304.
- [15] Douchet, Gabrielle. Contribution à l'étude des matériaux piézoélectriques de synthèse LGS et LGT pour des applications micro-résonateurs basse fréquence. L'Université de Franche-Comté. Paris, 2010.
- [16] Sakharov, S., et al. "New data on temperature stability and acoustical losses of langasite crystals." Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium). IEEE, 1995.
- [17] ANSI/IEEE Standard 176–1987. "Standard on Piezoelectricity." (1988).
- [18] Klemenz, C., et al. "Defect structure of langasite-type crystals: a challenge for applications." Proceedings of the 2002 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition (Cat. No. 02CH37234). IEEE, 2002.
- [19] Kuz'Micheva, G. M., Oksana Zaharko, E. A. Tyunina, V. B. Rybakov, I. A. Kaurova, E. N. Domoroshchina, and A. B. Dubovsky. "Point defects in langatate crystals." Crystallography reports 54, no. 2 (2009): 279-282.

- [20] Nehari, A., G. Alombert-Goget, O. Benamara, H. Cabane, M. Dumortier, P. Jeandel, I. Lasludji et al. "Czochralski crystal growth and characterization of large langatate ( $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ , LGT) crystals for SAW applications." *CrystEngComm* 21, no. 11 (2019): 1764-1771.
- [21] Spassky, D. A., et al. "Study of the defects in  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_5.5\text{O}_{14}$  single crystals." *Journal of Luminescence* 180 (2016): 95-102.
- [22] Belkacem, Boutahraoui. Croissance cristalline, propriétés structurales et piézoélectriques d'oxydes de métaux de langatates. L'université de Saad Dahleb Blida, juin 2018.
- [23] Khodzhabagyan, G. G., and B. V. Mill. "Systems of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ." *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* 32.2 (1987): 444-448.
- [24] Kimura, Hiromitsu, Satoshi Uda, and Xinming Huang. "Relationship between incongruent-melting langatate ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_5.5\text{O}_{14}$ ) and associated phases in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ." *Journal of crystal growth* 295.1 (2006): 36-43.
- [25] Aron, Astrid. Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires  $\text{M}_4\text{R}(\text{BO}_3)_3\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}$ , et  $\text{R} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ) dopés par les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et/ou  $\text{Er}^{3+}$ . Diss. 2002.
- [26] Brahime, Rekik. Cristallogenèse de monocristaux par procédé czochralski: mise en œuvre de la régulation automatique du diamètre du cristal par pesée. L'université de Saad Dahleb Blida, janvier 2005.
- [27] Buzanov, O. A., E. V. Zabelina, and N. S. Kozlova. "Optical properties of lanthanum-gallium tantalate at different growth and post-growth treatment conditions." *Crystallography Reports* 52.4 (2007): 691-696.
- [28] Kuz'micheva, G. M., et al. "X-ray diffraction study of  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  langasite-type single crystals." *Inorganic materials* 41.4 (2005): 412-419.
- [29] Bernal, S., Botana, F. J., Garcia, R., & Rodriguez-Izquierdo, J. M. (1993). Thermal evolution of a sample of  $\text{La}_2\text{O}_3$  exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta*, 66(1-3), 139-145.
- [30] Hurle, Donald T.J. "Future Developments." In *Crystal Pulling from the Melt*, pp. 137-138. Springer, Berlin, Heidelberg, 1993.).
- [31] Chung, Chan-Yeup, et al. "First principles calculation of  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_5.5\text{O}_{14}$  crystal with acceptor-like intrinsic point defects." *Journal of Applied Physics* 108.11 (2010): 113505.
- [32] Spassky, D. A., et al. "Luminescent, optical and electronic properties of  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_5.5\text{O}_{14}$  single crystals grown in different atmospheres." *Journal of Luminescence* 177 (2016): 152-159.

- [33] Itoh, Minoru, et al. "Luminescence properties of piezoelectric single crystals with langasite structure." *Journal of luminescence* 122 (2007): 205-207.
- [34] Yokota, Yuui, et al. "Crystal growth of  $\text{Ca}_3\text{Nb}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  piezoelectric single crystals with various Al concentrations." *Materials* 8.9 (2015): 5597-5605.
- [35] Dudka, A. P., B. V. Mill, and Yu V. Pisarevsky. "Refinement of the crystal structures of the  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  compounds." *Crystallography Reports* 54.4 (2009): 558-567.

