

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté des sciences

Département de physique

THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : matériaux et composants

**CROISSANCE CRISTALLINE, PROPRIETES STRUCTURALES ET
PIEZOELECTRIQUES D'OXYDES DE METAUX LANGATATES**

Par

Belkacem BOUTAHRAOUI

Devant le jury composé de :

R. KHELIFI	Professeur, U.S.D.Blida 1	Président
B. REKIK	Maitre de conférence A, U.S.D.Blida 1	Examineur
S. BELKAHLA	Professeur, U.B.M. Annaba	Examineur
L. GUERBOUS	Directeur de recherche, CRNA, Alger	Examineur
M. DERBAL	Professeur, U.S.D.Blida 1	Directeur de thèse
K. LEBBOU	Directeur de recherche, ILM, Lyon, France	Co-directeur de thèse
A. NEHARI	Docteur (CRNS), U.C.B.Lyon1, France	Invité
M. TABLAOUI	Maitre de recherche A, CRTSE, Alger	Invité

Blida, juin 2018

ملخص

يستخدم احادي البلور لانغاتات (لتج، $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) على نطاق واسع كمادة استكشاف في تطبيقات درجة الحرارة العالية بسبب خصائص كهروضغطية مستقرة حراريا ولا تحول للمادة حتى تصل إلى نقطة الانصهار.

هذه البلورات معقدة نضام مكون من ثلاثة عناصر، ومجال ذوبان المتجانس، إذا كان موجودا فهو صغير جدا. تركيبة السائل صعب جدا التحكم فيها. وعلاوة على ذلك، السائل يتبخر انتقائيا وتكوينه يتغير مع مرور الوقت فإنه يدخل العيوب في البلور و يقلل من فعاليته.

تم نمو البلورات لانغاتات على طول المحاور X و Z بواسطة تقنية تشوكرالسكي في جو من الأرجون و جو مختلط من الأرجون مع اكسجين. لون وفعالية بلورات لانغاتات ترتبط بقوة إلى التركيب الكيميائي الابتدائي وجو النمو. أي انحراف عن تركيبة الأمثل يولد العيوب العيانية مثل الشقوق مما يتسبب في تدهور هذه البلورات.

وقد تم تحليل هذه البلورات بتقنيات مختلفة، بما في ذلك تحليل حيود الأشعة السينية ، الطيف الضوئي و التحليل الحراري. تم إجراء التحليل الحراري التفاضلي لدراسة التحولات الاطوار المرتبطة بالتفاعل يوتكتيك و بيريتكتيك. واستنادا إلى النتائج التي تم الحصول عليها، استنتج أن لتج هو مركب سائل غير متناسق وله علاقة بيريتكتيك مع LaGaO_3 .

RESUME

La langatate (LTG, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) monocristalline a été largement utilisée comme un capteur dans des applications à haute température en raison de ses propriétés piézoélectriques thermiquement stables et de l'absence de transformation de phase jusqu'au point de fusion.

Ces cristaux sont des systèmes complexes à trois éléments, le domaine de la fusion congruente, s'il existe, est très petit. Le contrôle de la composition du bain est le paramètre le plus critique à ajuster. De plus, le bain fondu a une petite évaporation sélective et la composition change avec le temps. Il introduit des inclusions et limite la qualité du cristal.

Des cristaux de langatate ont été tirés le long des axes X et Z par la technique de Czochralski sous atmosphères argon et argon / O_2 . La coloration et la performance des cristaux de langatate sont fortement liées à la composition chimique de départ, à l'atmosphère gazeuse et aux paramètres de croissance. Toute déviation par rapport à la composition optimale de LGT génère des défauts macroscopiques tels que des fissures et des joints de grains entraînant une détérioration de la performance des cristaux.

Ces cristaux ont été caractérisés par différentes techniques, à savoir l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie optique et la TG-ATD. Une analyse thermique différentielle a été réalisée pour étudier les transitions de phase associées aux réactions eutectiques et péritectiques. Sur la base des résultats obtenus, il a été conclu que le LTG est un composé à fusion non congruente et a une relation péritectique avec LaGaO_3 .

ABSTRACT

Single crystalline langatate (LTG, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) has been widely used as a sensor material in high temperature applications because of its thermally stable piezoelectric properties and no phase transformation up to melting point.

These crystals are complex three component systems, the field of congruent melting, if exists, is very narrow. Melt composition control is the most critical parameter to adjust. Moreover, the melt has a small selective evaporation and the composition does change with time, it induces inclusions and limits the crystal yield.

Langatate crystals were grown along X and Z axes by means of Czochralski technique in argon and mixed argon with O_2 atmospheres. The coloration and the performance of langatate crystals were strongly connected to the starting chemical composition, the gas atmosphere and the growth parameters. Any deviation from the optimal LGT generates macroscopic defects such cracks and grains boundary causing a deterioration of the crystals performance.

These crystals were characterized by different techniques, including X-ray diffraction analysis (XRD), optical spectroscopy and TG-DTA. Differential thermal analysis was carried out to study the phase transitions associated with eutectic and peritectic reactions. On the basis of the results obtained, it was concluded that LTG is an incongruent-melting compound and has a peritectic relation to LaGaO_3 .

REMERCIEMENTS

Ce travail s'est déroulé au sein de l'Institut Lumière Matière de l'Université Claude Bernard Lyon 1, France, en collaboration avec le laboratoire LASICOM de l'université Saad Dahlab Blida 1, Algérie.

Je remercie sincèrement Mme Marie-France Joubert, directrice du laboratoire ILM, pour m'avoir accueilli dans son institut.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Mourad Derbal, professeur à l'université Blida1, directeur de thèse et directeur du laboratoire LASICOM, pour m'avoir dirigé et conseillé pour la réalisation de cette thèse. Je le remercie aussi pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à Mr Kheirredine Lebbou co-directeur de thèse, directeur de recherche au CNRS et responsable de l'activité cristallogénèse à l'ILM, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire. Je le remercie aussi pour m'avoir donné l'opportunité de m'intégrer dans son équipe et de m'apprendre à manipuler la technique Cz. Mr Lebbou m'a fait l'honneur de co-diriger cette thèse avec un grand sérieux doublé de gentillesse en me donnant des conseils avec soutien durant toute la période de mon séjour à l'ILM.

J'adresse également mes remerciements aux personnes ayant contribué à la caractérisation et mise en forme des échantillons, en l'occurrence les chercheurs suivants : H. Cabane, M. Dumortier, R. Vera, E. Romeo, L. Grosvalet et G. Panczer.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Khelifi Rachid, président de mon jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce travail.

Je suis très reconnaissant aux membres examinateurs, messieurs Soliman Belkahla Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, Brahim Rekik, Maître de conférences A à l'Université Blida 1, Lakhdar Guerbous directeur de recherche au CRNA d'Alger, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit de thèse.

Je ne saurais oublier les invités, Mr Nehari Abdeldjelil ainsi que Mr Tablaoui Meftah pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je suis très honoré de bénéficier de l'expérience et du point de vue critique très avisés des membres du jury portés sur ce travail.

J'adresse également mes remerciements aux chercheurs que j'ai côtoyés au laboratoire ILM, et en particulier, messieurs Benamara Omar, Djebli Abdelghani et Guillaume Alombert.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire LASICOM, de l'Université Saad Dahlab Blida 1: A. Benhaffaf, A. Boumedienne, S. Haireche, A. Ali-Messaoud, S. Ouir et F. Bouamara.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont formé, conseillé, guidé et aidé durant toute cette thèse.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	15
1. GENERALITES ET ETAT DE L'ART	19
1.1 Rappel historique	19
1.2 L'oscillateur	21
1.3 Notion de la piézoélectricité	25
1.3.1 Classe cristalline de la piézoélectricité	26
1.3.2 Repère et coupes cristallines	27
1.3.3 Les dispositifs BAW (Bulk Acoustic Wave)	31
1.3.4 Les dispositifs SAW (Surface Acoustic Waves)	32
1.3.5 Modèle du résonateur de BUTTERWORTH-VAN DYKE	34
1.3.6 Les paramètres physiques	35
1.3.7 Les équations de la piézoélectricité	36
1.4 Les nouveaux matériaux piézoélectriques	36
1.5 Propriétés structurales des familles LGS	38
1.6 Composantes tensorielles caractéristiques de LGS	40
1.7 Qualité structurale des cristaux langasites	42
1.8 Comparaison avec d'autres matériaux piézoélectriques	44
1.9 Caractéristique d'un matériau piézoélectrique	45
1.10 Diagramme de phase du système ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$	46
1.11 Techniques de croissance cristalline	49
1.11.1 Méthode de Verneuil 1904	49
1.11.2 Méthode de Czochralski	50
1.11.3 Méthode de Bridgman-Stockbarger	54
1.11.4 Méthode de croissance LHPG	55
1.11.5 La croissance de cristaux préformés	56
1.11.6 Méthode micro-pulling down $\mu\text{-PD}$	57
1.12 Cristallogenèse de LGT par différentes méthodes	58
1.12.1 Méthode de la zone flottante (FZ)	59
1.12.2 Méthode de Bridgman	59
1.12.3 Méthode $\mu\text{-PD}$	59
1.12.4 Méthode de Czochralski	60

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	61
2.1 Technique de croissance monocristalline Cz	61
2.1.1 Principe de la technique	63
2.1.2 Importance de la régulation thermique	63
2.1.3 Paramètres de croissance	63
2.2 Fondements théoriques	68
2.2.1 Dynamique du chauffage du bain	68
2.2.2 Morphologie du ménisque	69
2.2.3 Contrôle automatique du rayon du cristal	71
2.2.4 Force mesurée par la balance	72
2.3 Synthèse du composé LGT	73
2.4 Préparation de la chambre du four	74
2.5 Préparation d'un tirage	76
2.6 Techniques d'analyse et de caractérisation	77
2.6.1 Diffraction des rayons X	77
2.6.2 Découpage et polissage des cristaux	78
2.6.3 Spectroscopie d'absorption	79
2.6.4 Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR)	81
2.6.5 Microscopie optique	82
2.6.6 Mesure de la forme du faisceau laser	84
2.6.7 Caractérisation par technique TG-ATD	85
2.6.8 Mesure de la masse volumique	87
3. RESULTATS ET DISCUSSION	89
3.1 Analyse par diffraction des rayons X des composés de base	89
3.2 Analyse par diffraction des rayons X de LGT fritté	91
3.3 Application de la croissance cristalline par la méthode Czochralski aux monocristaux LGT	92
3.3.1 Déroulement d'un tirage	92
3.3.2 Problèmes rencontrés	94
3.3.3 Conditions de croissance	94
3.3.4 Dimensions et mise en place du creuset	94
3.3.5 Paramètres pris en compte dans le processus de régulation	96
3.4 Résultats obtenus	98
3.5 Défauts dans les cristaux tirés	101
3.6 Discussion des résultats obtenus	103
3.7 Optimisation des conditions de croissance	105
3.8 Caractérisation structurale par DRX	110
3.9 Analyse thermique TG-ATD	114
3.9.1 Résultats obtenus	114

3.9.2	Discussion des résultats TG-ATD	117
3.10	Qualité cristalline des monocristaux	122
3.11	Spectre de transmission UV-Vis	124
3.11.1	Echantillons de 400µm d'épaisseur	124
3.11.2	Echantillons de 3 mm d'épaisseur	125
3.12	Spectre d'absorption IR	128
	CONCLUSION	130
	REFERENCES	132

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation en a) de la répartition des ventes en 2008 par secteur d'activité des oscillateurs de l'entreprise TXC Corporation [19] et en b) la répartition des ventes des oscillateurs en 2007 évaluées par Dedalus [20].	22
Figure 1.2	Marché des dispositifs piézoélectriques [21]	23
Figure 1.3	a) Fonctionnalités contenues dans un véhicule automobile. b) Oscillateurs à quartz présents dans un téléphone portable [22].	24
Figure 1.4	Hierarchie des solides cristallins [25]	27
Figure 1.5	Repère cristallographique (a_1a_2c) et repère cartésien (XYZ) ou ($x_1x_2x_3$)	28
Figure 1.6	Lame sans rotation	29
Figure 1.7	Lame à simple rotation	30
Figure 1.8	Lame à double rotation	31
Figure 1.9	Résonateur BAW	31
Figure 1.10	Schéma d'un transducteur inter-digité	34
Figure 1.11	Schéma d'un dispositif SAW de type « ligne à retard »	34
Figure 1.12	Schéma équivalent du résonateur (modèle BVD)	35
Figure 1.13	Illustration de la structure de type langasite observée selon les directions a) [010] et b) [001] [53]	39
Figure 1.14	Relation de phase des solidus dans le système La_2O_3 - Ga_2O_3 - Ta_2O_5 dans la gamme de température de 1300-1350 °C. Les compositions d'échantillons frittés sont désignées par « o ». Lignes continues: [74]; lignes pointillées: [73].	47
Figure 1.15	Domaine de solutions solides de LTG [74].	48

Figure 1.16	Image (électrons rétrodiffusés) montrant la phase stœchiométrique LGT en présence de précipités LaGaO ₃ [74].	48
Figure 1.17	Principe de la méthode Verneuil [75]	50
Figure 1.18	Illustration représentant la première expérience de croissance par J. Czochralski en 1916.	50
Figure 1.19	Premier appareil de tirage développé en 1918 par Jan Czochralski [78].	51
Figure 1.20	Principe de la méthode de tirage Czochralski	53
Figure 1.21	Principe de la méthode de tirage Bridgman	54
Figure 1.22	Monocristaux de BaF ₂ obtenus par méthode Bridgman	55
Figure 1.23	Principe de la méthode LHPG	56
Figure 1.24	a) Principe de la méthode EFG [87], b) Élaboration de monocristaux en forme de plaques et de tubes de saphir par méthode EFG.	57
Figure 1.25	a) Principe de la méthode μ -PD. b) Contact germe-goutte pendante [90]	58
Figure 1.26	Fibres monocristallines YAG dopé Ce ³⁺	58
Figure 2.1	Machine Czochralski utilisée pour le tirage de monocristaux LGT	61
Figure 2.2	Paramètres géométriques définissant la forme du cristal	65
Figure 2.3	Représentations schématiques des mouvements de convection ayant lieu lors d'une croissance Czochralski dans le cas d'une vitesse de rotation trop lente (gauche), optimale (milieu) et trop rapide (droite).	67
Figure 2.4	Représentation schématique du ménisque	69
Figure 2.5	Angle de conicité du cristal en croissance	72
Figure 2.6	Profil du traitement thermique	74
Figure 2.7	Creuset en Iridium.	75

Figure 2.8	Schéma du montage du four de Czochralski utilisé pour le tirage de monocristaux de LGT.	76
Figure 2.9	Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre Bruker D8 Advance.	78
Figure 2.10	Scie à fil diamanté	78
Figure 2.11	Polisseuse mécanique	79
Figure 2.12	Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption	80
Figure 2.13	Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 UV / VIS / NIR.	81
Figure 2.14	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et microscope auto-image	82
Figure 2.15	Le microscope optique utilisé dans cette thèse	83
Figure 2.16	Banc optique pour l'analyse de la qualité intrinsèque	85
Figure 2.17	SETSYS ^{evolution} TG-DTA	86
Figure 1.18	Forces sur un corps immergé	87
Figure 1.19	Balance hydrostatique de mesure de masse volumique	88
Figure 3.1	Diffractogramme des rayons X de Ga ₂ O ₃ poudre	90
Figure 3.2	Diffractogramme des rayons X de Ta ₂ O ₅ poudre	90
Figure 3.3	Diffractogramme des rayons X de La ₂ O ₃ poudre	90
Figure 3.4	Diffractogramme des rayons X de LGT fritté à 1200°C	91
Figure 3.5	Diffractogramme des rayon X de LGT fritté à 1350 °C	91
Figure 3.6	Ecran de contrôle du tirage au cours de la cristallization, courbe prise de masse en début de la croissance.	93
Figure 3.7	Représentation de la phase de refroidissement	98

Figure 3.8	Cristal LGT1, inchangé avant et après le recuit	100
Figure 3.9	Cristaux sans recuit : a) LGT2, b) LGT3, c) LGT4, d) LGT6 et e) LGT7	100
Figure 3.10	Cristal LGT5 a) avant recuit, b) après recuit sous air.	101
Figure 3.11	Propagation de défauts récurrents au cours de la croissance cristalline.	102
Figure 3.12	Imagerie par microscopie optique, pénétration des inclusions d'iridium dans les cristaux langatate.	103
Figure 3.13	Croissance cristalline stable du monocristal de LGT	108
Figure 3.14	Cristaux élaborés après l'optimisation des conditions de tirage, a) LGT8, b) LGT9 et c) LGT10.	108
Figure 3.15	Diffractogramme des rayons X des cristaux LGT : a) LGT2, b) LGT4 et c) LGT10.	110
Figure 3.16	Paramètres de maille a et c en fonction de la masse volumique ρ	112
Figure 3.17	Masse volumique en fonction de la fraction solidifiée	113
Figure 3.18	Courbe TG en fonction de la température enregistrée de la poudre frittée.	115
Figure 3.19	Courbe ATD en montée de température (l'échantillon monocristallin).	115
Figure 3.20	Courbe ATD en fonction de la température lors du refroidissement (échantillon monocristallin).	116
Figure 3.21	Courbe ATD en montée de température (échantillon poudre frittée).	117
Figure 3.22	Courbe ATD en fonction de la température lors du refroidissement (échantillon poudre frittée).	117
Figure 3.23	Processus de transformation de phases en cours de fusion (échantillon poudre frittée)	118

Figure 3.24	Diagramme de phases du système pseudo-binaire [74]	119
Figure 3.25	Processus de transformation de phases en cours de refroidissement (échantillon poudre frittée)	119
Figure 3.26	Processus de transformation de phases en cours de fusion (échantillon monocristallin)	120
Figure 3.27	Processus de transformation de phases en cours de refroidissement (échantillon monocristallin)	121
Figure 3.28	Photos des échantillons a) échantillon contenant des défauts b) échantillon sans défauts.	122
Figure 3.29	Faisceau laser transmis avec le profil gaussien : a) sans échantillon b) échantillon avec défaut c) échantillon exempt de défaut.	123
Figure 3.30	Spectres en transmission UV-Vis des échantillons d'épaisseur 400 μm .	124
Figure 3.31	Effet du recuit à 1200 $^{\circ}\text{C}$ sur les spectres en transmission des échantillons d'épaisseur 400 μm .	125
Figure 3.32	Spectres de transmission des échantillons de 3 mm d'épaisseur tirés sous Ar et sous atmosphère Ar + 0,1 % O_2 avant et après recuit sous Ar.	126
Figure 3.33	Echantillons de 3 mm d'épaisseur tranchés d'un cristal tiré sous atmosphère Ar + 0,1 % O_2 après recuit sous Ar à 1300 $^{\circ}\text{C}$.	126
Figure 3.34	Effet de recuit sous air sur le spectre de transmission d'un échantillon de 3 mm d'épaisseur tranchés du cristal tiré sous atmosphère Ar.	127
Figure 3.35	a) Echantillon après recuit à 1200 pendant 24 h, b) Spectre d'absorption Infrarouge.	128

Tableau 1.1	Liste des fréquences d'oscillation et précisions fréquentielles pour les oscillateurs utilisant les protocoles et applications associés [24]	25
Tableau 1.2	Paramètres de maille des cristaux LGS, LGT et LGN	40
Tableau 1.3	Constantes élastiques linéaires de souplesse de la LGT (en $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$).	43
Tableau 1.4	Sensibilité thermique des constantes élastiques de souplesse de la LGT (au premier ordre).	43
Tableau 1.5	Sensibilité thermique des constantes élastiques de souplesse de la LGT (au deuxième ordre).	43
Tableau 1.6	Composantes de permittivité relative de la LGT.	43
Tableau 1.7	Coefficients piézoélectriques inverses (en C/m^2) de la LGT.	44
Tableau 1.8	Coefficients piézoélectriques directs de la LGT ($10^{-12} \text{ C}/\text{N}$).	44
Tableau 1.9	Coefficients de dilatation au premier (en $10^{-6}/^\circ\text{C}$) et au second ordre (en $10^{-9}/^\circ\text{C}^2$) de la LGT.	44
Tableau 1.10	Comparaison des propriétés du quartz à celles d'autres matériaux piézoélectriques analogues.	45
Tableau 3.1	Paramètres de croissance cristalline fixés dans tous les tirages des cristaux de LGT.	94
Tableau 3.2	Position du creuset et la construction céramique au cours du tirage des cristaux de LGT.	95
Tableau 3.3	Vitesse de tirage, vitesse de rotation et la charge dans le creuset	96
Tableau 3.4	Paramètres géométriques des cristaux tirés	97
Tableau 3.5	Paramètres de tirage pendant l'extraction	98
Tableau 3.6	Résultats de cristallogenèse obtenus	99

Tableau 3.7	Vitesse de tirage, vitesse de rotation et la charge dans le creuset après optimisation.	106
Tableau 3.8	Paramètres géométriques des cristaux tirés après optimisation	107
Tableau 3.9	Paramètres de tirage pendant l'extraction après optimisation	107
Tableau 3.10	Paramètres de maille du lingot LGT10	111
Tableau 3.11	Paramètres de maille, volume de maille et densité calculée des différents cristaux	112
Tableau 3.12	Mesure de masse volumique du cristal LGT1.	113
Tableau 3.13	Masses initiales utilisées pour TG-ATD	114

INTRODUCTION GENERALE

Le mot cristal a pour étymologie « glace » en grec ancien (κρυσταλλος), puisque les cristaux de quartz observés dans la nature étaient alors assimilés à de l'eau refroidie si fortement qu'elle restait gelée à jamais. Depuis lors, les cristaux naturels ne cessent de fasciner en raison de leurs formes géométriques et de leurs couleurs, et nombre de vertus leurs sont attribuées. Ainsi, au moyen-âge, l'évêque Marbode de Rennes rédige un lapidaire qui connaît un véritable succès sur les propriétés médicinales de certaines gemmes naturelles [1] : « l'agate trompe la soif et est bonne pour la vue » ; « le saphir rajeunit le corps, met à l'abri de l'erreur, rassure les âmes et apaise la colère du ciel » ; « l'améthyste évite l'ébriété»...

À partir du 18e siècle, les premières observations scientifiques des minéraux permettent à Romé de l'Isle et Haüy de poser les bases d'une nouvelle science : la cristallographie. Au 19e siècle, la notion de réseau et de symétrie apparaît alors avec Bravais, puis la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 permet l'essor de cette science. La compréhension des structures cristallines et le développement d'appareils de mesure de diffraction des rayons X a pu voir le jour notamment avec les contributions apportées par Laue, Bragg (père et fils), Debye et Scherrer, Mauguin, Patterson, Rietveld...

Parallèlement à l'essor de la cristallographie, plusieurs méthodes de croissance cristalline ont été progressivement développées (Verneuil, Czochralski, Bridgman-Stockbarger, Kyropoulos ...) puis automatisées dans le but d'élaborer différents types de monocristaux : gemmes synthétiques pour la joaillerie, semi-conducteur pour l'industrie électronique... La découverte de l'effet laser dans un cristal de rubis, puis de la conversion de fréquence dans un cristal de quartz pompé par un laser rubis, ont initié une période très prolifique pour la synthèse de nouvelles phases cristallines (composés iono-covalents et ioniques) présentant des propriétés optiques luminescentes et/ou non linéaires.

Depuis une trentaine d'années, les dispositifs à base de matériaux piézoélectriques, que ce soit pour les ondes élastiques de volume BAW (Bulk Acoustic Waves) ou bien les ondes élastiques de surface SAW (Surface Acoustic Waves) sont abondamment employés dans l'industrie des télécommunications,

pour la réalisation de filtres et de résonateurs fonctionnant à des fréquences allant de quelques dizaines de Mégahertz à quelques Gigahertz. Ils sont, à titre d'exemple, indispensables à l'élaboration des téléphones mobiles, et sont fabriqués à plusieurs milliards d'unités par an.

Du fait de leur grande sensibilité aux conditions environnementales, ils ont également fait l'objet, ces vingt dernières années, de nombreuses études portant sur leur utilisation comme capteurs, pour la mesure des températures, des pressions, des déformations, des concentrations d'espèces chimiques ou biologiques ...

Les applications typiques incluent la production d'énergie, les moteurs à combustion et les turbomachines. Les capteurs de pression piézoélectriques ou accéléromètres sont largement utilisés lorsqu'il s'agit de mesurer avec précision la pression dans la chambre de combustion des moteurs ou des structures de surveillance soumises à de fortes vibrations. La qualité des capteurs est largement définie par les performances à haute température et la stabilité à long terme des éléments sensibles.

Le quartz est, jusqu'à présent, le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans les dispositifs BAW et SAW ; mais ce matériau présente certains défauts pouvant limiter son domaine d'application, en raison de faible couplage piézoélectrique (difficile de construire larges filtres passe-bande) et notamment des transitions de phases apparaissant à haute température (573 °C). Afin de palier à ce genre de problème et dans le souci d'améliorer encore plus les domaines d'applications de ces types de dispositifs, de nouveaux matériaux piézoélectriques font l'objet, à l'heure actuelle, d'intenses recherches, en particulier les matériaux de la famille de langasite de formule chimique $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et en abrégé LGS, la langasite montre, entre autre, une grande stabilité à haute température jusqu'à la fusion (1470 °C).

Les matériaux LGS ont été synthétisés en 1980, pour la première fois, à l'Université d'Etat de Moscou (MSU) par B. V. Mill et al [2]. En premier lieu, un intérêt particulier a été porté à ces matériaux pour leurs caractéristiques optiques et son utilisation dans l'ingénierie du laser [3-4]. D'autres études complémentaires ont mis en évidence le caractère piézoélectrique de ces matériaux pouvant les placer en concurrence avec ceux présents sur le marché (comme le quartz). Leurs

caractéristiques piézoélectriques sont conservées même à haute température en raison de l'absence de transition de phase (point de Curie). L'intérêt industriel pour la réalisation de nouveaux résonateurs et de filtres ayant un facteur de qualité élevé a poussé les laboratoires à élaborer des cristaux LGS à large bande BAW et SAW par rapport à ceux déjà existants [5-7].

Les cristaux langatate (LGT) de composition $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, sont de la famille dérivée de celle des langasites, obtenus par substitution du silicium par le tantale et peuvent être synthétisés à l'échelle industrielle. Néanmoins, la croissance de ces cristaux est difficile à maîtriser mais présente certaines propriétés physiques meilleures que la LGS. Le but de ce travail de thèse est principalement orienté vers le choix des conditions de croissance de ces matériaux LGT afin d'atteindre un degré de qualité cristalline optimale. On peut citer comme qualités la taille des cristaux et l'absence de défauts. La qualité de chaque cristal est en général corrélée avec la couleur de celui-ci, et il est prouvé que cette dernière a une relation directe avec les éventuels défauts présents dans les cristaux [8-10]. La coloration peut être reliée à l'atmosphère utilisée lors de la croissance. Un autre paramètre pouvant agir sur la coloration des cristaux est l'écart à la stoechiométrie du produit de base [11].

Les cristaux LGT, élaborés à partir de la phase liquide par la méthode de Czochralski (Cz), sont liés à la pureté des constituants de base (oxydes de métaux) qui ont un impact direct sur la qualité du cristal résultant, ainsi que sur les défauts internes éventuels (bulles d'air, inclusions, macles, dislocations...)[11] :

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre du manuscrit recensera tout d'abord quelques exemples d'applications nécessitant l'utilisation des matériaux piézoélectriques. Puis un état de l'art sur les langasites en motivant le choix de la langatate à travers une étude comparative entre les différents matériaux piézoélectrique disponible sur le marché.

Le deuxième chapitre est consacré aux principales techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail. Nous décrirons en particulier la technique Cz utilisé pour les tirages en définissant

les différents paramètres de croissance intervenant dans la régulation et le contrôle du diamètre des lingots monocristallins.

Le troisième chapitre de ce manuscrit détaille les résultats obtenus en premier lieu concernant la cristallogenèse des lingots LGT, tirés en fonction des conditions de croissance optimales de régulation ainsi que les conditions liées aux différentes atmosphères utilisées. En deuxième, nous présentons les résultats des différentes analyses et de caractérisations structurales, thermiques, spectroscopique (absorption UV-Visible et infrarouge) ainsi que la qualité intrinsèque des matériaux et la mesure de leur densité.

Chapitre 1

GENERALITES ET ETAT DE L'ART

La piézoélectricité se trouve dans l'industrie informatique (mémoire non volatile), dans l'industrie médicale (bio-capteurs), dans les applications MEMS [12-13] et dans de nombreux capteurs (vapeurs, température, humidité, pression). Parmi les secteurs utilisateurs, celui des communications est le plus gros consommateur de circuits piézoélectriques hautes fréquences tels que : filtres, duplexeurs, VCO... En effet les communications sans fils sont devenues aujourd'hui un enjeu économique et industriel incontournable. Les applications nécessitant ce type de composants sont innombrables et ne cessent de se développer. L'application la plus répandue est bien sûr la téléphonie sans fil qui, avec le téléphone portable, est devenue un bien de consommation courant accessible à tous. À elle seule, la téléphonie mobile ne consomme pas moins de trois milliards de filtres acoustiques par an [14]. Nous débutons ce chapitre par un bref rappel historique sur la piézoélectricité.

1.1 Rappel historique

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont des phénomènes connus depuis un peu plus d'un siècle. L'apparition de charges par l'application d'une contrainte mécanique sur un cristal fut observée pour la première fois par l'Abbé R.J. Haüy en 1817 sur le spath d'Islande [15], alors appelée électricité de pression. Il s'agissait en fait de l'effet piézoélectrique direct. Cet effet fut étudié de manière plus rigoureuse par les frères Pierre et Jaques Curie en 1880 [16] sur des cristaux de quartz, de topaze ou encore de sel de Rochelle. En 1881, Lippmann prévoit l'existence de l'effet piézoélectrique inverse, qui est immédiatement observé par les frères Curie [17]. C'est également en 1881 qu'Hermann Hankel suggéra l'utilisation du terme piézoélectricité du grec piézein signifiant presser, appuyer.

La première application de cette propriété, proposée par les frères Curie, et encore utilisée aujourd'hui dans des bâtis de dépôt de couches minces, est celui de la balance à quartz. Cette balance utilise la fréquence de vibration d'un cristal

modifiée par effet d'inertie d'une masse déposée à sa surface, et permet donc de mesurer cette masse directement.

Les premières véritables utilisations de composants piézoélectriques n'eurent lieu qu'à partir de la première guerre mondiale. Paul Langevin mit au point un générateur d'ondes ultrasonores pour la détection sous-marine fondé sur l'emploi du quartz : c'est l'invention du Sonar (fréquence de résonance : 40 kHz). Le principe du Sonar a ensuite été étendu aux ondes électromagnétiques, donnant lieu à l'invention du Radar dans les années 1930. Une exploitation intensive de ce nouveau moyen de détection aura lieu pendant la deuxième guerre mondiale. Pour fournir une source de haute stabilité comme référence, l'oscillateur à quartz s'avère alors la solution la plus efficace et accessible industriellement.

Parmi les matériaux piézoélectriques de synthèse, les céramiques piézoélectriques ont été élaborées à partir des années 1940. Elles ont permis un net élargissement des applications de l'effet piézoélectrique, et en particulier les céramiques du titanate de baryum (BaTiO_3) ainsi que les solutions solides de zircono-titanate de plomb (PZT) dont les coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de cent fois supérieurs à ceux des matériaux naturels.

Les fréquences de fonctionnement alors atteintes sur ce type de matériaux étant limitées par des pertes importantes, de nouveaux matériaux piézoélectriques ont été synthétisés pour pallier à ce problème, entre autre les monocristaux de niobate de lithium LiNbO_3 et le tantalate de lithium LiTaO_3 . Des solutions alternatives ont par ailleurs été testées durant les années 1980 pour répondre aux objectifs de montée en fréquence, fondées sur l'utilisation des couches minces piézoélectriques déposées sur divers substrats. Le nitrure d'aluminium AlN constitue une solution viable à hautes fréquences pour les ondes de volume et a été exploitée récemment pour les filtres radiofréquences.

Le matériau piézoélectrique le plus utilisé, à ce jour, a longtemps été le monocristal de quartz, comme résonateur, et ce grâce à sa très bonne stabilité en fréquence ainsi que sa longévité. L'application la plus connue du quartz concerne les horloges.

Récemment, le monocristal LiTaO_3 de coupe (YXI)/42° [18], est abondamment utilisé pour les filtres radio fréquence RF des téléphones portables et représente à ce titre le matériau le plus utilisé pour les composants à ondes élastiques de surface. Le composant de base permettant de produire un signal RF est un oscillateur décrit ci-après.

1.2 L'oscillateur

Un oscillateur est un système autonome auto-entretenu capable de générer un signal périodique dans le temps. En métrologie, on demande aux oscillateurs d'être stables, c'est-à-dire d'engendrer un signal de fréquence la plus constante possible au cours du temps. Dans sa plus simple configuration, un oscillateur est composé d'un résonateur et d'un amplificateur.

L'oscillateur est à l'image du corps humain le cœur de la plupart des circuits électroniques. Il permet la génération d'un signal périodique dont la fréquence détermine la vitesse d'exécution de l'information. C'est un composant indispensable dans l'électronique grand public comme les réseaux de télécommunication, ordinateurs, téléphones portables. . .

Les applications scientifiques comme la métrologie, les programmes spatiaux, les tests de physiques fondamentales... requièrent également des fonctions oscillateurs à performance beaucoup plus élevées. Chacune de ces applications peut contenir plusieurs oscillateurs nécessaires aux fonctionnements des différentes fonctionnalités aujourd'hui de plus en plus nombreuses au sein d'un même produit. Nous distinguons deux grandes familles d'oscillateurs :

- l'oscillateur générant la fréquence de la porteuse en radiocommunication,
- l'oscillateur générant l'horloge pour les systèmes numériques.

Les grandes compagnies Epson Toyocom, NDK, TXC, Kyocera et Vectron sont les principaux leaders du marché. Estimé à environ quatre milliard d'euro le marché des oscillateurs est en constante évolution de 10% par an. En 2008, plus de 45% des fonctions oscillateurs vendues par l'entreprise TXC concernent les secteurs de la téléphonie mobile et des réseaux de communications (figure 1.1(a)). C'est un marché conséquent qui est principalement détenu par les

industries du quartz (82.4%), les composants piézoélectriques à onde acoustique de surface (9.2%) et les céramiques (5.6%). Une étude de marché conduite par « Dedalus consulting » en 2007 révèle la répartition mondiale des ventes d'oscillateurs.

Le plus important, le quartz est soit utilisé comme un cristal unique (37.2%) soit au sein d'oscillateurs de type TCXO (20%), XO (12.7%), OCXO (6.4%), et VCXO (6.1%) (figure 1.1(b)).

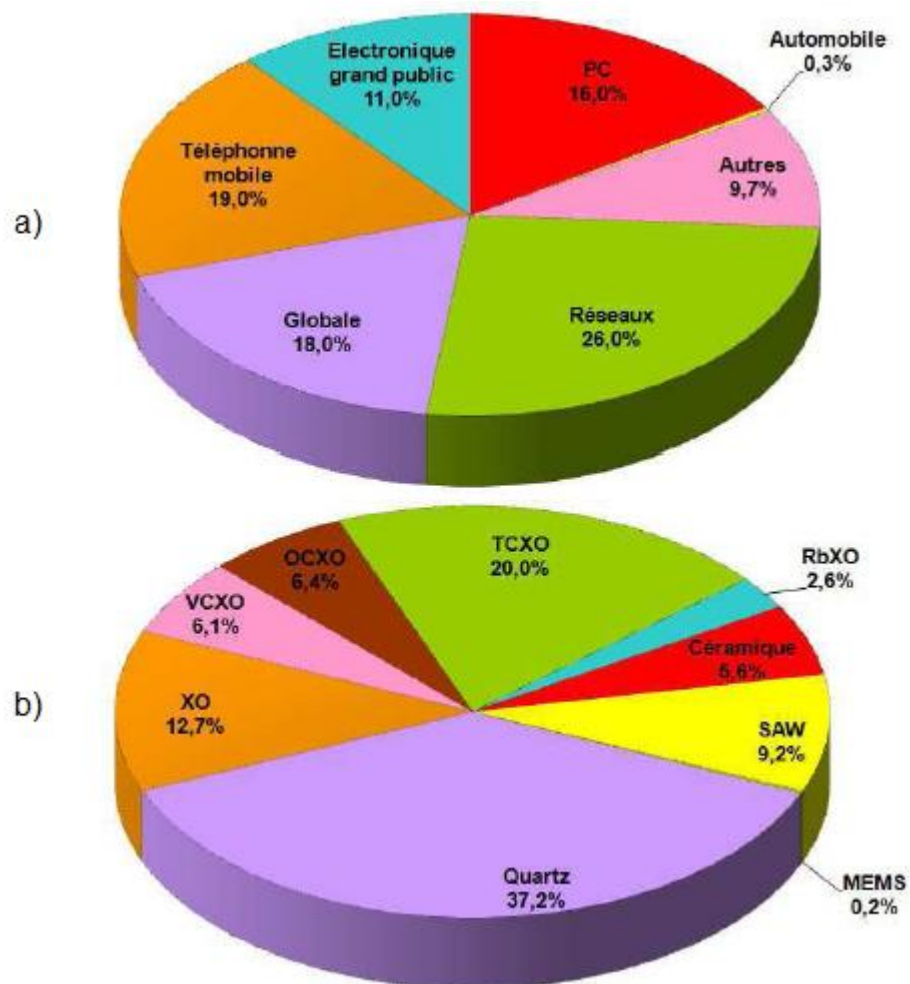


Figure 1.1 : Représentation en a) de la répartition des ventes en 2008 par secteur d'activité des oscillateurs de l'entreprise TXC Corporation [19] et en b) la répartition des ventes des oscillateurs en 2007 évaluées par Dedalus [20].

Les prévisions concernant le marché des matériaux piézoélectriques ont été établies en 2014 par Innovative Research and Products (iRAP), Inc. Ces prévisions représentent l'actif de 2012 et la projection en 2017, comme indiqué sur

le diagramme de la figure 1.2. Sur ce diagramme sont indiquées les applications des différents composants électroniques.

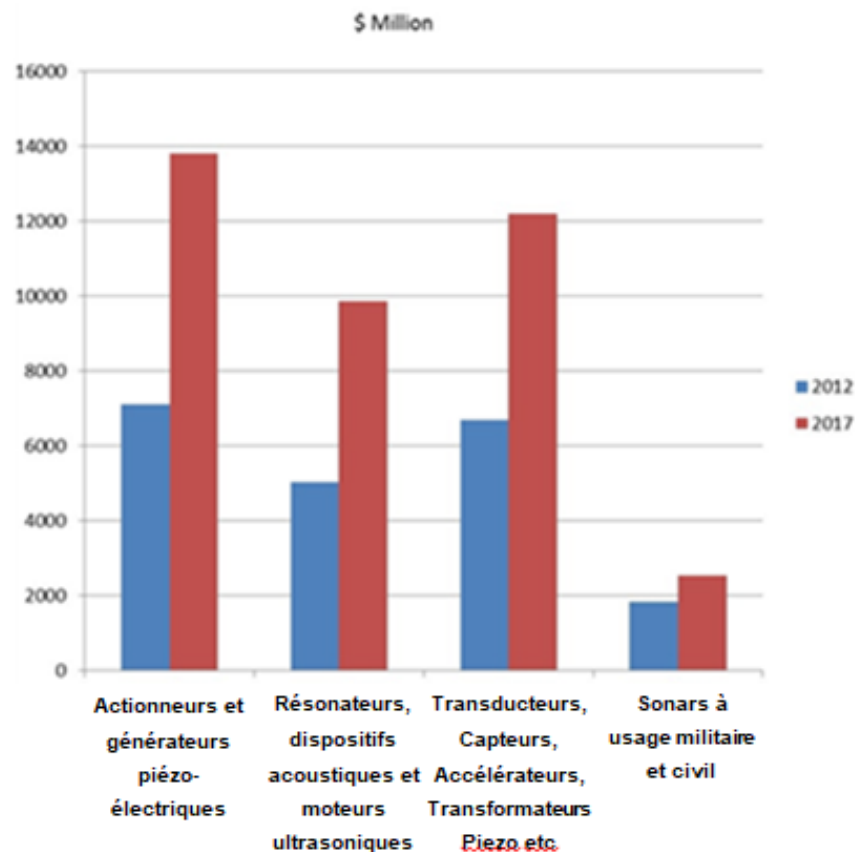


Figure 1.2 : Marché des dispositifs piézoélectriques [21]

Deux domaines d'applications nous renseignent sur la richesse très variée des fonctions oscillateurs : l'automobile et la téléphonie mobile.

Ces fonctions à forte valeur ajoutée font leur entrée dans des applications de domaines de fréquences différents. Il est aisé de constater de nos jours que les voitures sont constituées de plus en plus de systèmes électroniques permettant l'amélioration du confort et de la sécurité de conduite (figure 1.3 a)). Ces nouvelles fonctionnalités (capteur de pression de pneu, caméra à vision nocturne, GPS, ESP. . .) ont besoin de communiquer avec l'utilisateur par l'intermédiaire, par exemple, des bandes de fréquence 433 ou 868MHz en Europe ; donc nécessite l'emploi de fonctions oscillateurs. La téléphonie mobile n'est pas en reste. A contrario de l'automobile, les oscillateurs utilisés dans la téléphonie doivent peu consommer d'énergie et prendre peu de place. Dans un I-Phone, il existe actuellement pas moins de cinq oscillateurs dont deux de type TCXO à 33 et

26MHz (figure 1.3 b)). Le nombre de fonctionnalités ne cesse d'augmenter, combinant au sein d'un même téléphone portable des applications multimédias, plusieurs standards de communications, GPS et dernièrement des capteurs de mouvement.

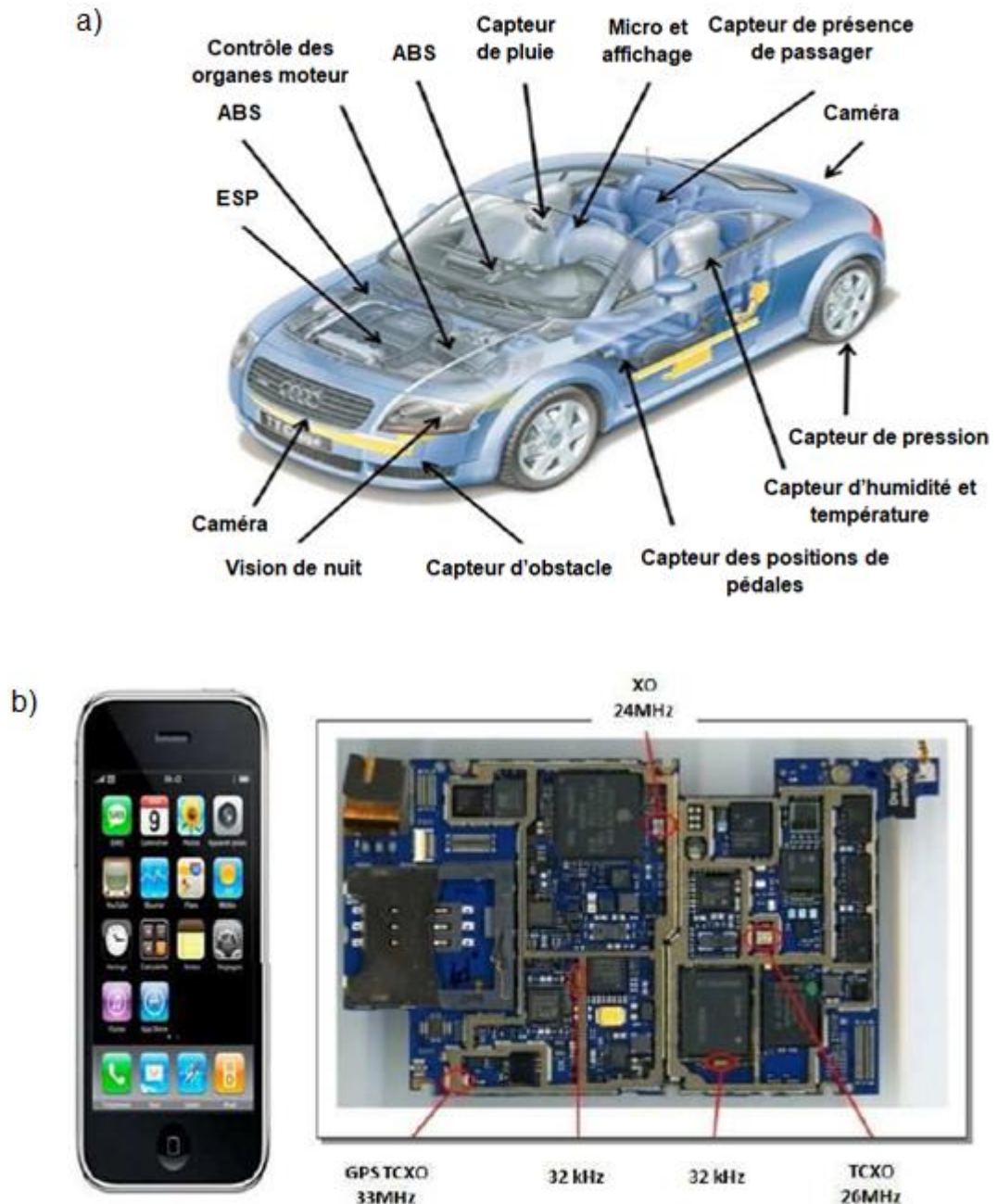


Figure 1.3 : a) Fonctionnalités contenues dans un véhicule automobile. b) Oscillateurs à quartz présents dans un téléphone portable [22].

Ces différentes applications reposent sur des spécifications électriques définies par des standards de communications. En fonction de la fréquence d'oscillation et

de la stabilité thermique d'un oscillateur, on liste les principaux domaines d'applications (tableau 1.1). Hormis les protocoles de communication RF (Ethernet, Bluetooth, GSM..), les applications utilisent en général des oscillateurs dont la précision (dépendante de la température) est de l'ordre de quelques centaines de *ppm* (*variation relative de la fréquence d'oscillation*).

Dans le cas des protocoles de communication RF (précisions inférieures à ± 25 *ppm*) les composants contenant des oscillateurs ont des tailles de plus en plus réduites. Néanmoins, le quartz reste le matériau piézoélectrique le plus utilisé à ce jour dans les fonctions oscillateurs de dimension millimétrique.

L'augmentation des bandes passantes des standards de télécommunication, par exemple le LTE (Long Term Evolution), nécessite l'emploi de fréquence de fonctionnement supérieure à la centaine de mégahertz [23]. Cette augmentation en fréquence conduit au développement de nouvelles techniques de fabrication voir à l'élaboration de nouvelles technologies de réseau de communication. De plus, dans une idée de compétitivité, elles devront présenter un niveau d'intégration supérieure aux dispositifs existants.

Tableau 1.1 : Liste des fréquences d'oscillation et précisions fréquentielles pour les oscillateurs utilisant les protocoles et applications associés [24]

Protocole	Application	fréquence	Stabilité en température de la fréquence [ppm]
Ethernet	Communication de donnée	50 MHz	± 25
GSM	Téléphonie	20 MHz	± 25
USB 2.0	Ordinateur (PC) Produit électronique (CE)	13 MHz	± 5
SATA Gen 1 à 3	Communication de donnée	20 MHz	± 25
PCI/PCIe	Ordinateur (PC)	33/66 MHz	± 300
Microprocesseur enterré	Ordinateur (PC)	≈ 100 MHz	± 100 à ± 300
Interface Apple : Firewire [®]	Ordinateur (PC) Produit électronique (CE)	29,152 MHz	± 100
CAN/Bus Lin	Automobile	\approx kHz	± 1500 à ± 15000
ASK / TPMS	Automobile	9,838 MHz	± 238

1.3 Notion de la piézoélectricité

Toute force appliquée à la surface d'un solide piézoélectrique va le déformer et donner naissance à une tension électrique mesurable entre ses faces. L'effet réciproque existe, à savoir que l'application d'un champ électrique alternatif entre les faces d'un solide piézoélectrique va exciter une onde acoustique dans le solide. Cette onde acoustique est la résultante d'une déformation mécanique du réseau cristallin qui oscille alors à une fréquence donnée, dite fréquence de résonance.

En pratique, la piézoélectricité est utilisée de deux façons :

- Soit par l'excitation d'une onde acoustique transversale,
- soit par l'excitation d'une onde acoustique longitudinale.

On parle d'onde longitudinale lorsque la direction de propagation de l'onde est parallèle au déplacement des atomes du réseau cristallin. Dans le cas transverse, la direction de propagation de l'onde est perpendiculaire au déplacement des atomes.

1.3.1 Classe cristalline de la piézoélectricité

L'effet piézoélectrique a été mis en évidence principalement dans les solides cristallins [25]. Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie dont 20 classes cristallines présentent l'effet piézoélectrique. Dans ces 20 classes, 10 présentent une polarisation électrique spontanée en l'absence d'un champ électrique extérieur elles sont dites polaires. La polarisation électrique ne peut être observée directement car elle est annulée par des charges libres à l'intérieur ou à la surface du cristal. Cependant lorsque la température varie, la mesure de l'écoulement des charges dans un circuit fermé permet de mettre en évidence la variation de polarisation. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés pyroélectriques. Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques pour lesquels le sens de la polarisation peut être réorienté ou renversé sous l'action d'un champ électrique externe. Cette polarisation s'annule pour une température appelée " température de Curie" (la permittivité passe par un maximum) au-dessus de laquelle le cristal

possède une structure non polaire appelée paraélectrique, il ne présente plus alors l'effet piézoélectrique.

Le diagramme ci-dessous (figure 1.4) précise la place qu'occupent les matériaux piézoélectriques dans la hiérarchie des solides cristallins.

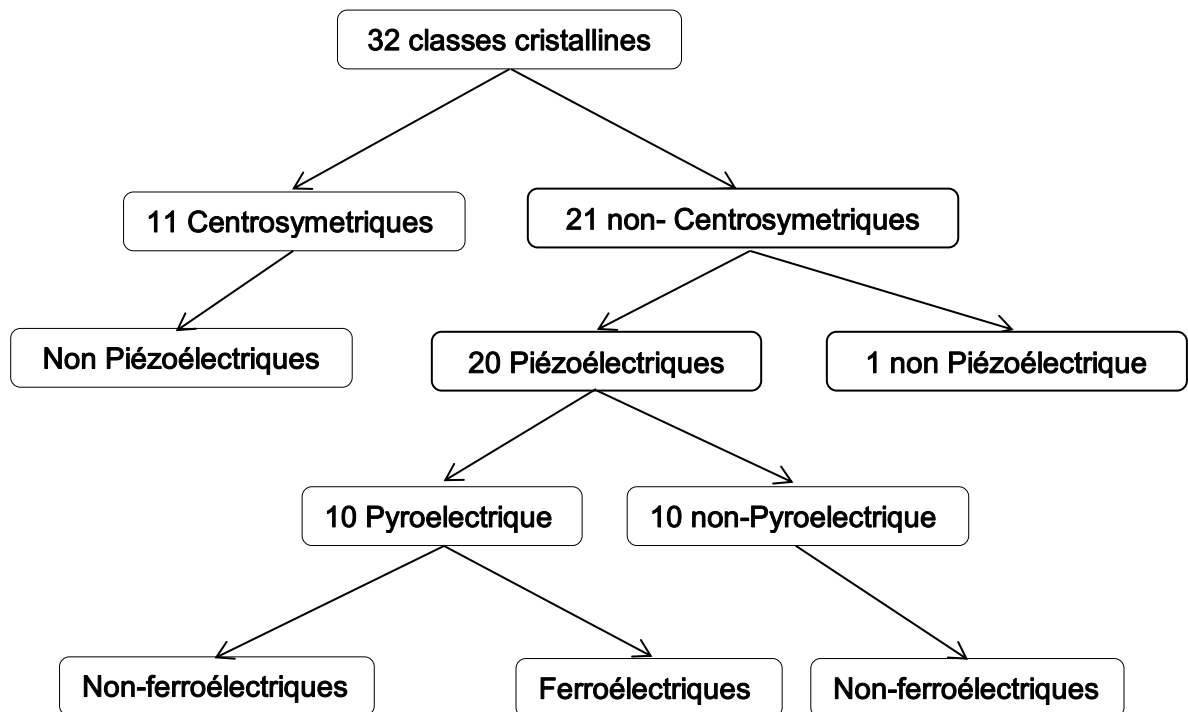


Figure 1.4 : Hiérarchie des solides cristallins [25]

Les cristaux étant anisotropes vis-à-vis de la plupart des propriétés physiques, la donnée des constantes physiques n'a de sens que si la position des axes de référence est précisée par rapport aux éléments de symétrie. Le trièdre orthonormé de référence est représenté sur figure 1.5. La notation XYZ des cristallographes est souvent remplacée par la notation $x_1x_2x_3$, plus commode pour le calcul tensoriel.

1.3.2 Repère et coupes cristallines

Pour déterminer la mise en forme de nos matériaux en rapport avec leurs propriétés physiques, il est nécessaire de définir un repère dans lequel sera découpé le matériau. Nous utilisons dans notre cas un système d'axes cartésien (XYZ) ou $(x_1x_2x_3)$, tel que (figure 1.5) :

- ✓ L'axe Z est confondu avec l'axe d'ordre 3 ;
- ✓ L'axe X coïncide avec un axe binaire ;

- ✓ L'axe Y est perpendiculaire à Z et à X pour former un trièdre direct (X, Y, Z). il forme ainsi un angle de 30° avec l'axe cristallographique a_2 .

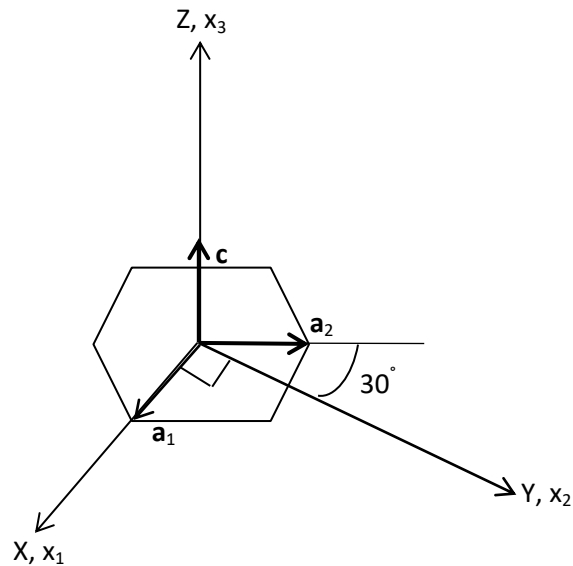


Figure 1.5 : Repère cristallographique (a_1a_2c) et repère cartésien (XYZ) ou ($x_1x_2x_3$)

La langasite est un matériau anisotrope dont les propriétés physiques changent avec l'orientation. Il est donc nécessaire de définir l'orientation d'une lame à l'aide des angles de coupes. Pour les matériaux piézoélectriques, il est usuel d'adopter les conventions spécifiées dans l'IEEE Standard on piezoelectricity [26]. Une coupe de lame du cristal peut avoir une orientation quelconque par rapport aux trois axes orthogonaux X, Y et Z. Le symbole de rotation fournit une manière dans laquelle une lame d'orientation arbitraire peut être spécifiée. Le symbole de rotation utilise comme référence de départ l'une des trois lames hypothétiques avec l'épaisseur le long X, Y ou Z, puis on oriente cette lame par rotations successives autour d'axes de coordonnées, fixés dans la lame de référence, pour atteindre l'orientation finale.

Etant donné que les lames rectangulaires sont fréquemment utilisées, les symboles l, w et t représente la longueur, la largeur et l'épaisseur de la lame. Ces trois symboles désignent les coordonnées orthogonales de référence. Le symbole de rotation est défini par la convention telle que la première lettre (X, Y ou Z) indique la direction principale initiale de l'épaisseur de la lame hypothétique et la deuxième lettre (X, Y ou Z) indique la direction principale initiale de la longueur de celle-ci. Les lettres restantes du symbole de rotation indiquent les axes successifs de la lame hypothétique utilisée comme axes de rotation successifs. Ainsi, la

troisième lettre (l, w, ou t) indique laquelle des trois coordonnées orthogonales des axes de la lame hypothétique est l'axe de la première rotation, la quatrième lettre (l, w, ou t) l'axe de la deuxième rotation, la cinquième lettre (l, w, ou t) est l'axe de la troisième rotation. Par conséquent, si une rotation suffit pour décrire l'orientation finale de la lame, il n'y a que trois lettres dans le symbole, et si deux rotations suffisent, il existe quatre lettres dans le symbole. De toute évidence, pas plus de cinq lettres sont toujours nécessaires pour préciser l'orientation la plus générale d'une lame par rapport aux axes du cristal au moyen du symbole de rotation. Le symbole est suivi d'une série d'angles de rotation φ , θ , Ψ , chaque angle correspond à un axe de rotation successif dans l'ordre. Les angles de rotation négatifs consistent à la valeur de l'angle précédé d'un signe moins. Un angle est positif si la rotation est dans le sens antihoraire. Ainsi, par exemple, du symbole de rotation pour le type le plus général de rotation peut être (YXlwt) $\varphi / \theta / \Psi$ ce qui veut dire que d'abord l'épaisseur et la longueur de la lame hypothétique sont le long des axes Y et X, respectivement, la première rotation de la quantité φ est autour de l'axe l, la deuxième rotation d'une quantité θ autour de l'axe w, et la troisième rotation d'une Ψ autour de l'axe t. nous présentons comme cas particulier les exemples suivants :

✓ Coupe d'une lame sans rotation

La figure 1.6 montre deux exemples de coupes sans rotation. Dans ce cas seules deux lettres sont nécessaires dans la symbolique de rotation (XY ou bien YZ).

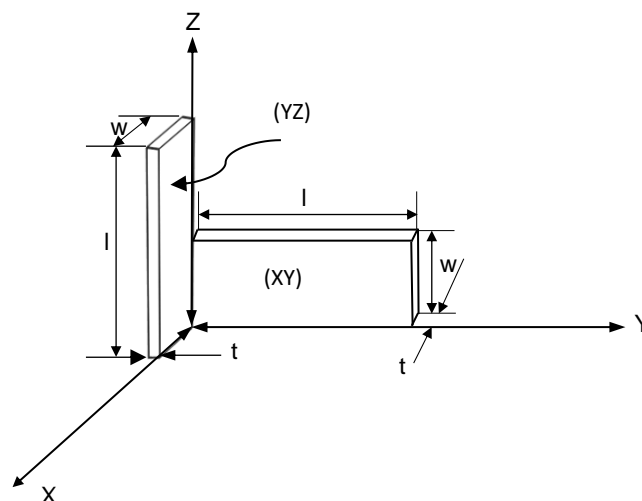


Figure 1.6 : Lame sans rotation

✓ Coupe d'une lame à simple rotation

La figure 1.7 montre l'exemple d'une lame orientée avec une rotation unique d'angle -35° autour de la longueur qui est parallèle à l'axe X dans ce cas le symbole de rotation (YXI) -35° .

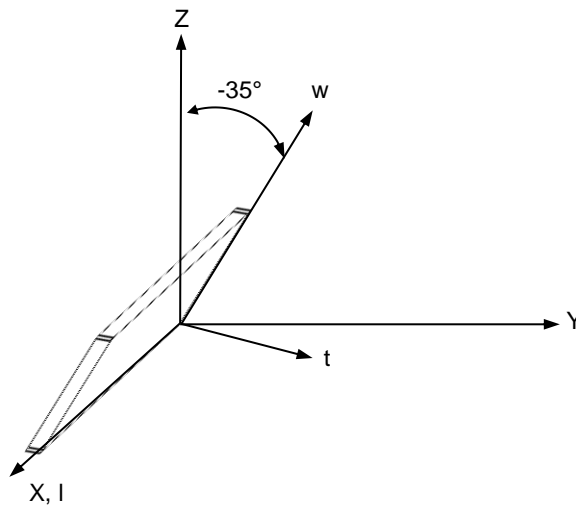


Figure 1.7 : Lame à simple rotation

✓ Coupe d'une lame avec double rotation

La figure 1.8 montre un exemple d'une lame doublement orientée. Dans ce cas de figure la symbolique de rotation est représentée par quatre lettres suivies de deux valeurs d'angles : (YXlt) $-51^\circ / -45^\circ$. Les valeurs d'angles -51° et -45° sont les rotations respectives autour de la longueur (parallèle à l'axe X) et l'épaisseur (parallèle à l'axe Y)

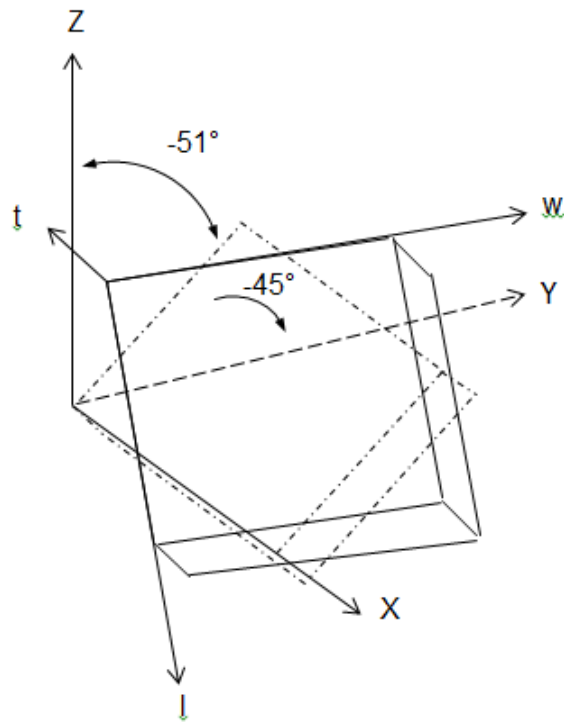


Figure 1.8 : Lame à double rotation

1.3.3 Les dispositifs BAW (Bulk Acoustic Wave)

Le phénomène de la piézoélectricité a été largement mis à profit pour la fabrication de structure oscillante, telles que des résonateurs, des transducteurs... Le cristal piézoélectrique le plus usité à ce jour est sans aucun doute le quartz. Le résonateur à quartz se présente sous forme d'un cristal massif que l'on taille en fonction de la fréquence de résonance voulue. Dans le cas d'une excitation longitudinale, le résonateur est pris en sandwich entre deux électrodes métalliques (figure 1.9)

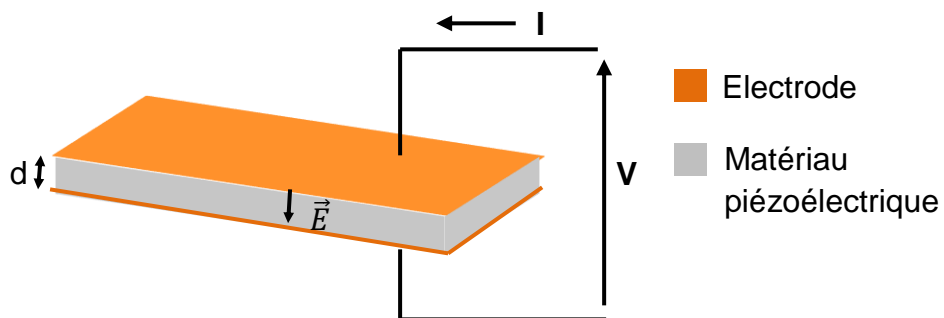


Figure 1.9 : Résonateur BAW

Dans cette configuration la fréquence de résonance est inversement proportionnelle à l'épaisseur d du quartz.

Les électrodes étant de faibles épaisseurs par rapport à celle du quartz, elles ont très peu d'effet sur la fréquence de résonance. Ce type de résonateur est appelé BAW ce qui signifie que l'onde acoustique se propage librement comme dans un milieu infini. Les résonateurs à quartz entrent dans cette catégorie parce que les réflexions de l'onde aux interfaces ne modifient pas sa nature.

On comprend facilement qu'une montée en fréquence nécessite une diminution de l'épaisseur d . L'utilisation de cristaux massifs permet de couvrir une gamme de fréquence qui s'étend du kHz à la centaine de MHz. Pour des fréquences de l'ordre du GHz, l'épaisseur du cristal s'amenuise à quelques microns.

1.3.4 Les dispositifs SAW (Surface Acoustic Waves)

Il existe un type d'ondes particulières, dites ondes acoustiques de surface, SAW. Ces ondes, découvertes par Lord Rayleigh, sont guidées le long de la surface du matériau. Leur amplitude décroît rapidement sur une distance normale à la surface, elles sont non dispersives et de configuration longitudinale ou transversale. D'autres ondes de surface peuvent ainsi être générées telles que les ondes de Bleustein-Gulyaev, dont l'amplitude décroît exponentiellement à l'intérieur du volume. Les ondes de Stoneley (propagation à l'interface de deux matériaux) et les ondes de Love (ondes transverses horizontales piégées dans une couche déposée sur un matériau) peuvent être générées dans un milieu inhomogène. Lorsque l'épaisseur du matériau est inférieure à la longueur d'onde, l'onde générée est une onde de plaque (par exemple, les ondes de Lamb) pouvant se propager en mode symétrique et asymétrique (les composantes transversales sont opposées).

Créés en 1965 par White et Voltmer [27], les dispositifs à ondes élastiques de surface ou dispositifs SAW ont rapidement été mis en application, notamment dans le domaine militaire où ils ont été utilisés pour les radars et les systèmes de communications. Ces dispositifs se sont ensuite rapidement étendus au domaine civil, en tant que filtres, résonateurs et lignes à retard dans les appareils de communication tels que les postes de télévision dans les années 1975 et les téléphones mobiles depuis les années 1990 jusqu'à aujourd'hui. On notera que

ces résonateurs et ces filtres peuvent fonctionner sur des plages de fréquences comprises entre quelques dizaines de mégahertz à quelques gigahertz [28].

La technologie des dispositifs SAW se base sur deux découvertes importantes de la physique à la fin du 19ème siècle : la piézoélectricité et les ondes de Rayleigh.

Un dispositif SAW se compose d'un substrat piézoélectrique et de deux électrodes en forme de peignes inter-digités, nommées « transducteurs inter-digités » (IDTs). Les transducteurs inter-digités sont réalisés à partir de films minces métalliques, généralement en aluminium, d'une épaisseur de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. En effet, malgré la nécessité d'une faible résistance électrique, les électrodes ne peuvent pas être trop épaisses, afin de limiter l'amortissement des ondes se propageant sur le dispositif SAW. Cette nécessité de limiter l'amortissement des ondes implique également de choisir un matériau qui soit peu dense tout en étant disponible sur le marché, le moins coûteux possible et résistant aux conditions environnementales auxquelles seront exposés les IDTs. La géométrie de base d'un transducteur inter-digité est représentée sur la figure 1.10. Cette géométrie (épaisseur, nombre de doigts, largeur et longueur des doigts, espacement entre les doigts...) est également très importante puisqu'elle permet de sélectionner le type de filtrage réalisé par le dispositif SAW [28]. Ainsi, si l'on nomme p la période spatiale des IDTs et v_{SAW} la vitesse de propagation des ondes élastiques de surface sur le substrat, le signal électrique en entrée du dispositif doit avoir une fréquence f telle que $f = \frac{v_{SAW}}{p}$. En effet, en première approximation on peut considérer l'IDT comme une succession de sources d'ondes situées entre les doigts de cet IDT. Par conséquent, toute fréquence différant de la fréquence f est considérablement affaiblie par les interférences entre les différentes sources d'ondes, permettant ainsi aux dispositifs SAW de produire un filtrage en fréquence.

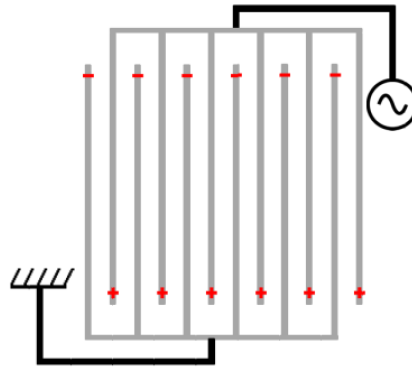


Figure 1.10 : Schéma d'un transducteur inter-digité

Les électrodes sont obtenues par photolithographie d'une couche mince métallique préalablement déposée sur le substrat.

Afin de réaliser des lignes à retard, tels que représentés sur la figure 1.11 et dont le fonctionnement est le suivant. La première électrode, sous l'effet d'une tension électrique alternative, stresse mécaniquement la surface du substrat piézoélectrique qui émet alors des ondes de Rayleigh. C'est l'application de l'effet piézoélectrique inverse. Ces ondes se propagent ensuite à la surface du substrat, grâce à l'élasticité de celui-ci, jusqu'à atteindre l'électrode réceptrice où la piézoélectricité du substrat transforme le signal mécanique en signal électrique par un effet piézoélectrique direct [28].

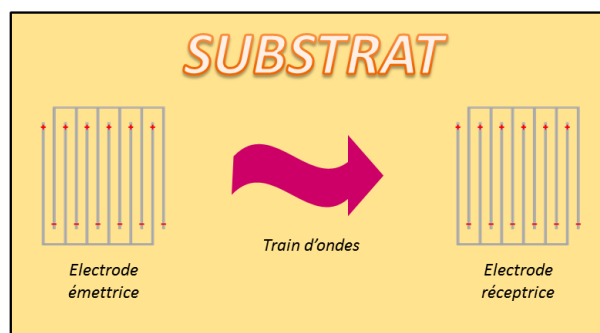


Figure 1.11 : Schéma d'un dispositif SAW de type « ligne à retard »

1.3.5 Modèle du résonateur de BUTTERWORTH-VAN DYKE

Un résonateur piézoélectrique SAW ou BAW a été modélisé par Butterworth-Van Dyke [29] sous forme d'un circuit électrique résonant (figure 1.12). Ce modèle n'est valable qu'autour de la fréquence de résonance. Le résonateur se traduit par une capacité fixe C_0 (comportement électromagnétique),

associée en parallèle avec une branche R, C et L en série qui représente le comportement acoustique (vibratoire) du résonateur (R : pertes mécaniques).

Le schéma électrique équivalent du résonateur devient :

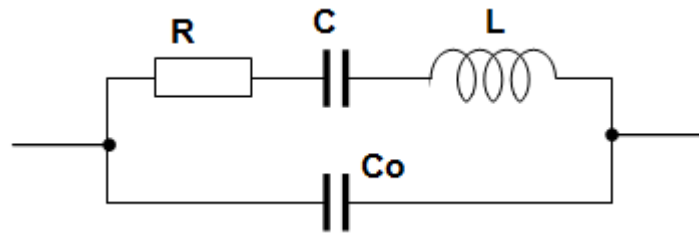


Figure 1.12 : Schéma équivalent du résonateur (modèle BVD)

1.3.6 Les paramètres physiques

Les performances d'un résonateur piézoélectrique sont conditionnées par plusieurs critères auxquels doit satisfaire la couche piézoélectrique [30].

- ✓ Le carré du coefficient de couplage électromécanique k_t^2 : il détermine le degré d'échange d'énergie entre le domaine mécanique et le domaine électrique. Une couche piézoélectrique avec un coefficient de couplage trop faible ne permettra pas de faire des filtres avec la bande passante requise pour les applications de téléphonie mobile.
- ✓ La constante diélectrique ϵ_r : le niveau de l'impédance du résonateur est déterminé par la taille des électrodes, par l'épaisseur de la couche piézoélectrique et par la constante diélectrique. Plus cette dernière sera grande, et plus la taille des résonateurs sera réduite.
- ✓ La vitesse longitudinale du son v_a : un matériau avec une petite vitesse acoustique nécessitera une plus faible épaisseur de couche.
- ✓ Les pertes intrinsèques, mécaniques $tg\delta_m$ et diélectriques $tg\delta_d$
- ✓ Le coefficient de température : La couche piézoélectrique étant la pièce maîtresse de la résonance, la dérive en température de ses propriétés physiques aura une grande influence sur le maintien de la fréquence de résonance.

D'autres paramètres physiques ont une influence indirecte sur les performances des résonateurs :

- ✓ Une forte conductivité thermique σ_t permet une bonne tenue en puissance du matériau piézoélectrique.
- ✓ Un environnement humide peut dégrader les performances de la structure.

- ✓ La tension de claquage est aussi un paramètre déterminant. Elle est liée à la bande interdite du diélectrique ainsi qu'au défaut de densité de la couche.

Le choix final du matériau piézoélectrique dépend avant tout de l'environnement technologique dans lequel il va être intégré. Les résonateurs et filtres piézoélectriques industriels seront fabriqués dans des centrales technologiques destinées aux matériaux semiconducteurs. Il faut de ce fait écarter tout risque de contamination provenant de la couche piézoélectrique. Le Zinc, le Zirconium et Plomb sont des matériaux à fort risque de contamination du fait de leur influence néfaste sur la diminution de la durée de vie des porteurs, et sont donc proscrits des salles d'intégration CMOS.

1.3.7 Les équations de la piézoélectricité

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 [31] et la convention de sommation d'Einstein. Les équations constitutives de la piézoélectricité s'écrivent alors :

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{ijk} E_k \quad (1.1)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad (1.2)$$

Les d_{ikl} sont les coefficients piézoélectriques directs, les s_{ijkl}^E sont les coefficients de souplesse et les ε_{ij}^T sont les coefficients de permittivité.

Ces équations expriment le couplage électromécanique du matériau piézoélectrique.

1.4 Les nouveaux matériaux piézoélectriques

Les substrats traditionnellement utilisés dans les applications SAW (télécommunication), sont limités en température. En particulier, pour le quartz, ces applications électroacoustiques, ne peuvent pas dépasser 573°C en raison d'un changement de phase [32].

Le niobate et le tantalate de lithium, subissent quant à eux une décomposition chimique vers 300°C [33]. Au-delà de cette température, une détérioration importante et rapide de ces composants, attribuée au phénomène de pyroélectricité, entraînant la destruction des électrodes.

Pour pallier à ce type de problèmes, il est nécessaire de se tourner vers des substrats plus performants et plus résistants en température.

Parmi les nouveaux matériaux piézoélectriques, on peut citer la langasite de formule $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) et l' (ortho) phosphate de gallium (GaPO_4), dont les résultats sont très prometteurs. Signalons également l'existence de 2 autres matériaux piézoélectriques, dérivés de la langasite, présentant des qualités physiques équivalentes. Il s'agit de la langanite et la langatate, de formules respectivement $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGN) et $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT). Si le premier n'a pas encore fait l'objet de recherche intense, le second intéresse de plus en plus les domaines d'application SAW/BAW [34-35].

Le phosphate de gallium, quant à lui, présente le même phénomène de transition de phase vers 930°C [36] que le quartz et reste donc limité à une température de travail inférieure à 700°C [37-41].

Comparativement à ce type de matériaux, nous nous sommes intéressés à la famille des langasites (LGS), synthétisés et mis au point au début des années 80 [42]. Ces matériaux ne présentent pas de changement de phases en dessous de la température de fusion (1470°C) [43]. Ces matériaux pourraient constituer une alternative au quartz pour des applications SAW à température ambiante. En effet, le coefficient de couplage électromécanique de ces matériaux est 3 à 4 fois plus grand que celui du quartz. De plus, sa vitesse SAW relativement réduite par rapport à celle du quartz permettrait de réaliser, à fréquence fixée, des dispositifs plus petits [44]. Précisons également que les constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques de la langasite, ainsi que leurs coefficients de variation en température sont connus jusqu'au 2^{ème} ordre [45-46].

La langasite a fait l'objet, ces vingt dernières années, d'un très grand nombre de publications portant sur les applications SAW à très haute température. Celles-ci ont permis de mettre en avant son potentiel exceptionnel dans ces applications, comme l'illustre les quelques résultats ci-dessous :

- aucune publication (à une exception près très récente [47] n'a mis en évidence une quelconque détérioration d'un substrat de langasite après exposition à des températures élevées.
- un signal SAW a été mesuré jusqu'à 1085°C sur un dispositif à base de langasite. Les auteurs ont souligné que cette limite n'était pas liée à la LGS, mais plutôt au packaging utilisé [32].

- des dispositifs SAW basés sur la langasite ont été continuellement testés pendant 5 mois et demi à 800°C, montrant une stabilité permettant d'envisager des applications [48].
- les substrats de LGS ont également subi avec succès des tests de chocs thermiques jusqu'à 700°C [47]. A notre connaissance, aucune investigation n'a été menée à des températures supérieures.

1.5 Propriétés structurales des familles LGS

La langasite, ou LGS, est l'oxyde mixte de lanthane, de gallium et silicium, appelés selon une terminologie russe « Langasite » de formule $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

La famille de langasite compte une centaine de composés à ce jour, ils peuvent être classés en 13 groupes [2]. Les cristaux de langasite (LGS), langatate (LGT) et langanate (LGN) sont actuellement ceux qui suscitent le plus grand intérêt, tant ils semblent en effet combiner au mieux les qualités acoustiques et piézoélectriques. Contrairement au quartz qui peut être naturel ou synthétique, la langasite et la langatate sont toujours synthétiques. Les monocristaux utilisés sont élaborés en utilisant la méthode de croissance Czochralski (Cz) [49-51] décrite dans le paragraphe 1.11.2.

L'ensemble des propriétés d'un cristal (morphologie, propriétés mécaniques, électriques, optiques...) dépend étroitement de l'organisation de la matière qui constitue et des symétries qui en résultent. L'étude de cette organisation est indispensable pour la compréhension des phénomènes physiques dont les cristaux sont le siège et de l'influence des défauts (inclusions, impuretés chimiques, dislocations...) sur ces mêmes propriétés.

Les structures cristallines des composés inorganiques peuvent être décrites en terme de cations entourés par des anions (de l'oxygène dans le cas des oxydes). Le groupe formé par ce cation entouré de ces anions représente une forme polyédrique régulière dans laquelle les anions se placent aux différents sommets de structure tétraédriques, octaédriques ou encore plus simplement cubiques [4]. La représentation de ces groupes ioniques en tant que polyèdres simplifie grandement la description de cristaux complexes comme les langasites.

L'organisation et la position des atomes, difficiles normalement à décrire, sont ainsi réduites à des formes géométriques simples, liées entre elles par les

sommets. 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. En réalité, cette hypothèse est sujette aux types et aux forces des liaisons interpolyèdres. En général, les polyèdres sont liés entre eux par leurs sommets (un anion en commun), leurs arêtes (deux anions en commun) ou encore par leurs faces (plusieurs anions en commun). Néanmoins, la force des liaisons interpolyèdres est faible dans de nombreux cas. La composition chimique de la famille des langasites est constituée de quatre genres d'emplacements de cations (A, B, C, D) avec la formule chimique $A_3BC_3D_2O_{14}$ dans laquelle A représente le site dodécaédrique entouré par 8 atomes d'oxygènes, B le site octaédrique entouré par 6 atomes d'oxygènes, C le site tétraédrique et D représente les site pyramidale trigonale coordonnés par 4 atomes d'oxygène, la taille de l'emplacement de D étant légèrement plus petite que celle de l'emplacement de C [52].

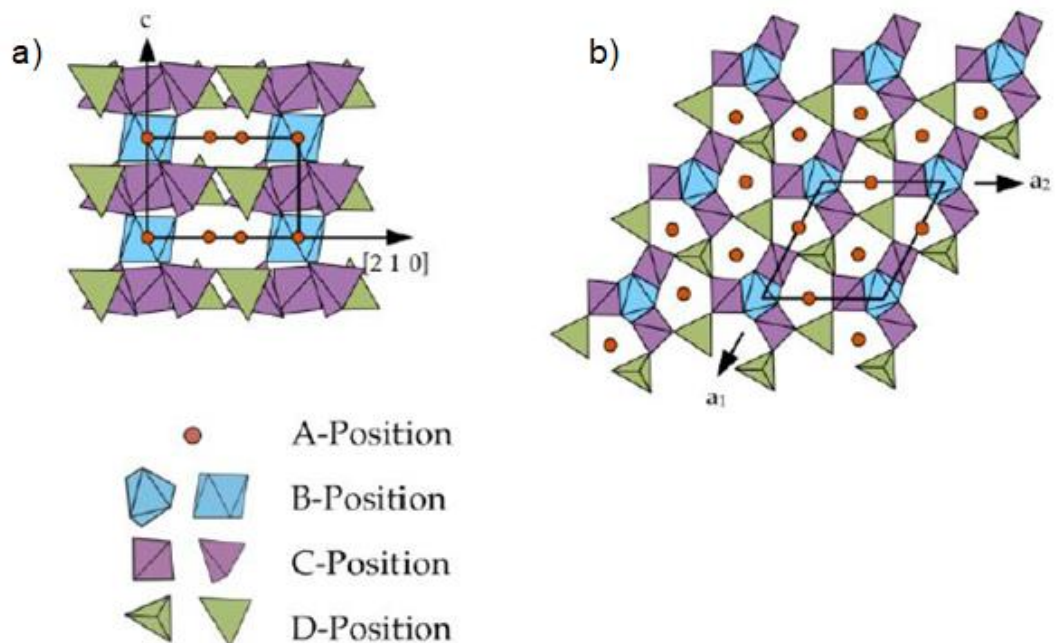


Figure 1.13 : Illustration de la structure de type langasite observée selon les directions a) [010] et b) [001] [53]

Dans le cas de la langasite, 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 ;
- C, D et la moitié de B : des atomes de gallium Ga ;
- La moitié de B : des atomes de tantale Ta.

Les cristaux LGS ont une structure lamellaire (figure 1.13), avec des couches de $(\text{Ga}, \text{Si})\text{O}_4$ tétraédrique perpendiculaire à l'axe cristallographique c [49], les tétraèdres étant reliés par les sommets comme le montre la figure 1.13.

La langasite et ses dérivées appartiennent au système cristallin trigonal et à la classe cristalline 32, elles appartiennent au groupe d'espace P321. Elles possèdent un réseau hexagonal tel que : $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma=120$ et $a = b \neq c$. ces matériaux possèdent un axe de symétrie ternaire noté Z (axe optique c), et trois axes de symétrie binaire noté X (axe électrique a_1).

Le tableau 1.2 regroupe les données cristallographiques de la famille de langasite.

Tableau 1.2 : Paramètres de maille des cristaux LGS, LGT et LGN

Cristal	a (Å)	c (Å)	références
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	8,1632 (5)	5,0968 (4)	[54]
$\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$	8,228 (2)	5,124 (2)	[2]
$\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$	8,227	5,1261	[2]

1.6 Composantes tensorielles caractéristiques de LGS

Le quartz, les langasites et le GaPO_4 sont des cristaux appartenant à la classe 32. Dans ce paragraphe nous rappellerons les grandeurs tensorielles caractéristiques de ce type de matériaux [31] :

Tenseur des coefficients de raideur

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{bmatrix}$$

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

Tenseur de souplesse :

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

Avec $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$

Tenseur piézoélectrique inverse et direct :

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

$$[d_{ij}] = \begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Tenseur diélectrique :

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

Tenseur de dilatation d'ordre k :

$$[\alpha_{ij}^k] = \begin{bmatrix} \alpha_{11}^k & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11}^k & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33}^k \end{bmatrix}$$

1.7 Qualité structurale des cristaux langasites

Selon les fabricants, on remarque des différences dans la pureté des matériaux LGS [55]. On peut constater par exemple que la couleur de ceux-ci varie de l'orange foncé au vert-jaune. La coloration est liée en partie à la présence de certaines impuretés [11, 56–57], en particulier à celle du rhodium contenu dans le creuset platine/rhodium (Pt/Rh). Cet élément, une fois incorporé dans le réseau cristallin pourrait être responsable de la coloration rouge-orangé. La coloration des cristaux peut aussi être provoquée par un excès d'oxygène lors de la synthèse de ces matériaux [58-59].

Il existe d'autres défauts ou impuretés pouvant entraîner des altérations de la qualité de LGS, tels que les inclusions, les fissures, les variations de la composition, les dislocations, et les macles [60].

La langasite étant un matériau dur et fragile ainsi qu'un mauvais conducteur de chaleur, les conditions de température lors de la croissance du matériau peuvent engendrer la formation de fissures résultant des contraintes internes [61].

Cette diversité de défauts présents dans la langasite entraîne une incertitude sur la reproductibilité de leur comportement. Les grandeurs physiques de ces matériaux varient d'un fabricant à l'autre.

Les Tableaux ci-après donnent, à titre indicatif, les différentes composantes tensorielles des cristaux LGT famille de la LGS.

Tableau 1.3 : Constantes élastiques linéaires de souplesse de la LGT (en 10^{-12} m²/N).

S_{11}^E	S_{12}^E	S_{13}^E	S_{14}^E	S_{33}^E	S_{44}^E	S_{66}^E	réf
9,13	-4,47	-1,838	-3,597	5,271	21,47	27,21	[46]
9,81	-3,756	-3,099	-3,626	6,856	21,45	27,13	[62]

Tableau 1.4 : Sensibilité thermique des constantes élastiques de souplesse de la LGT (au premier ordre).

Premier ordre : T_s^1 ($10^{-6}/^{\circ}C$)							réf
S_{11}^E	S_{12}^E	S_{13}^E	S_{14}^E	S_{33}^E	S_{44}^E	S_{66}^E	
1,192	-75,76	66,02	-405,34	89,76	-89,414	-24,128	[46]
-43,3	-209	151	-515	136	-101	-97,7	[63]

Tableau 1.5 : Sensibilité thermique des constantes élastiques de souplesse de la LGT (au deuxième ordre).

Deuxième ordre : T_s^2 ($10^{-9}/^{\circ}C$)							réf
S_{11}^E	S_{12}^E	S_{13}^E	S_{14}^E	S_{33}^E	S_{44}^E	S_{66}^E	
921,18	2124,33	-686,875	2951,15	-227,82	430,43	1316,9	[46]
231	428	29,2	827	70,2	318	296	[63]

Tableau 1.6 : Composantes de permittivité relative de la LGT.

$\varepsilon_{11}^S/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	réf
18,271	78,950	19	78,95	[46]
18,5	60,9	-	-	[62]
19	52	-	-	[64]

Tableau 1.7 : Coefficients piézoélectriques inverses (en C/m²) de la LGT.

e_{11}	e_{14}	Réf
-0,456	0,094	[46]
-0,54	0,07	[62]

Tableau 1.8 : Coefficients piézoélectriques directs de la LGT (10⁻¹²C/N).

d_{11}	d_{14}	ref
-6,54	5,3	Calculés d'après [46]
-7,58	5,42	Calculés d'après [62]

Tableau 1.9 : Coefficients de dilatation au premier (en 10⁻⁶/°C) et au second ordre (en 10⁻⁹/°C²) de la LGT.

α_{11}^1	α_{33}^1	α_{11}^2	α_{33}^2	réf
6,087	3,827	4,736	5,03	[46]
6,17	3,93	4,77	4,01	[65]

1.8 Comparaison avec d'autres matériaux piézoélectriques

Les matériaux tels que la langasite et la langatate ont l'avantage par rapport au quartz de pouvoir être utilisés à des températures élevées. En effet, le quartz perd ses propriétés piézoélectriques au-delà de sa température de transition de phase autour de 573 °C (température de Curie), d'un état piézoélectrique à un état non piézoélectrique.

La langasite et la langatate n'ont pas de température de transition de phase et gardent quant à elles leur propriétés physiques jusqu'à leur température de fusion [66]. 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 (tableau 1.10).

Tableau 1.10 : Comparaison des propriétés du quartz à celles d'autres matériaux piézoélectriques analogues.

Matériau	Quartz SiO ₂	Ortho-phosphate de gallium GaPO ₄	Langasite La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	Langatate La ₃ Ga _{5,5} Ta _{0,5} O ₁₄
Classe de symétrie	32	32	32	32
Point de fusion, °C	1650	1670	1470	1500
Température de transition de phase, °C	573 $\alpha \rightarrow \beta$	933 Transformation $\alpha \rightarrow \beta$	Pas de transition de phase	Pas de transition de phase
Paramètre de maille, Å	a=b= 4,913 c=5,406[67]	a=b= 4,901 c=11,048	a=b= 8,1685 c=5,0920	a=b= 8,2470 c=5,1303 [9]
Densité, kg/m ³	2648,6	3570	5742,4	6126
Coefficient de couplage électromécanique pour des poutres issues de coupes X vibrant en extension selon y, %	10,9	14,5	16,6	16,17
d_{11} , 10 ⁻¹² C/N	2,31 [69]	4,5 [70]	-6,36 [68]	-6,54 [46]
d_{14} , 10 ⁻¹² C/N	-0,726 [69]	1,9 [70]	5,85 [68]	5,30 [46]

Quartz : α (système trigonal) \rightarrow β (système hexagonal)

Ortho-phosphate de gallium : Transformation α (système trigonal) \rightarrow β (système cubique)

1.9 Caractéristique d'un matériau piézoélectrique

Un matériau piézoélectrique idéal doit posséder les quatre propriétés suivantes:

- (1) Couplage piézoélectrique élevé
- (2) Faible perte acoustique (Q élevé),
- (3) Compensation en température
- (4) Capable de produire de gros cristaux à faible coût.

Trouver un cristal qui peut répondre à toutes ces exigences est un véritable défi. Actuellement de nombreux laboratoires ont testé les propriétés piézoélectrique de

la LGS et de ses isomorphes (LGN et LGT) et ont montré que ces matériaux peuvent satisfaire toutes les exigences énumérés précédemment [62,66].

Les cristaux LGS ont trouvé leurs applications dans le domaine des ondes acoustiques de volume (BAW) et de surface (SAW), pouvant fonctionner à des températures allant de l'ambiante à des températures élevées. En fait, LGS a été utilisé depuis plusieurs années en tant que matériau de substrat piézo-électrique pour les filtres SAW, qui ont été utilisés dans les stations de base des systèmes de communications mobiles de troisième génération [71]. Une autre application prometteuse de ces matériaux est un capteur de température ou de pression sans fil fonctionnant à des températures élevées.

Parmi les cristaux LGS, LGT peut être le matériau le plus approprié pour les applications de haute température, car son impédance est supérieure à celle de LGS par un ordre de grandeur [49] et sa constante piézo-électrique est stable dans une large plage de température [72].

1.10 Diagramme de phase du système ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Les relations de phase dans le système ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ont été obtenues grâce à l'identification des phases des échantillons frittés par analyse DRX. Les lignes reliant chaque phase ont été dessinées. Nous avons constaté que trois phases, LaGaO_3 , LaTaO_4 et Ga_2O_3 pourraient coexister avec LTG. Les lignes tracées précédemment [73] sont représentées par des lignes en pointillés sur la figure 1.14. Ces lignes ont été présumées sur la base de l'analogie au système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

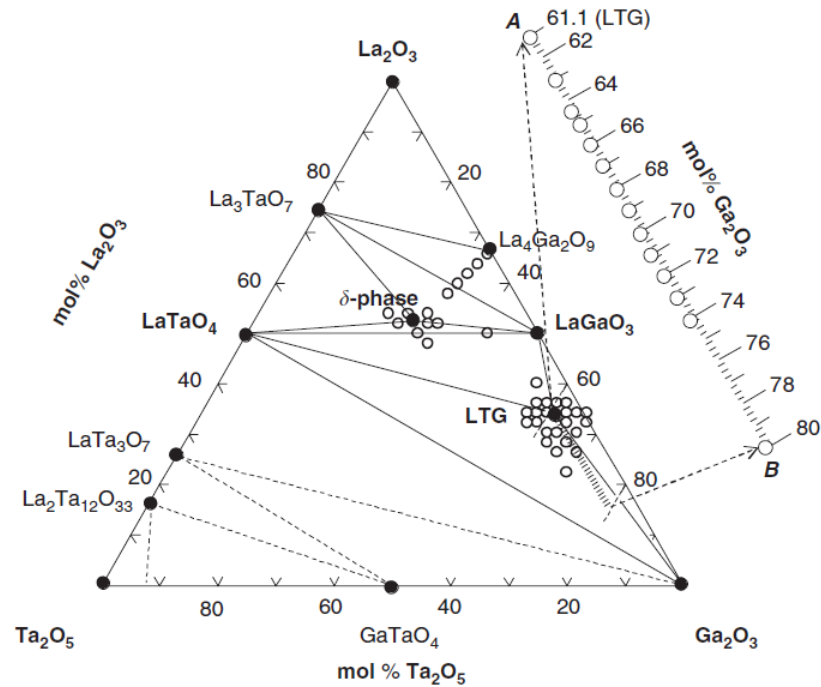


Figure 1.14 : Relation de phase des solidus dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dans la gamme de température de 1300-1350 °C. Les compositions d'échantillons frittés sont désignées par « o ». Lignes continues: [74]; lignes pointillées: [73].

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 LGT, à savoir, LaGaO_3 , LaTaO_4 et Ga_2O_3 , coexistent avec LGT comme indiqué sur la figure 1.15.

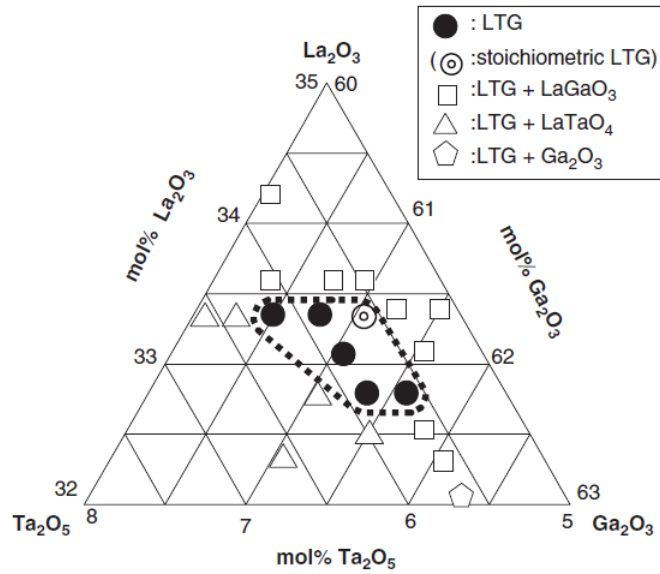


Figure 1.15 : Domaine de solutions solides de LTG [74].

La non congruence de la LGT a été étudiée par Kumura et al [74] en examinant la phase primaire précipitant à partir du bain fondu en utilisant l'image par électrons rétrodiffusés (BEI).

La figure 1.16 montre un échantillon trempé de composition stœchiométrique. Sur ce cas de figure, la phase primaire LaGaO_3 apparaît avant la phase stœchiométrique LGT. La phase LGT est le résultat d'une réaction péritectique entre la phase liquide et la phase pérovskite LaGaO_3 .

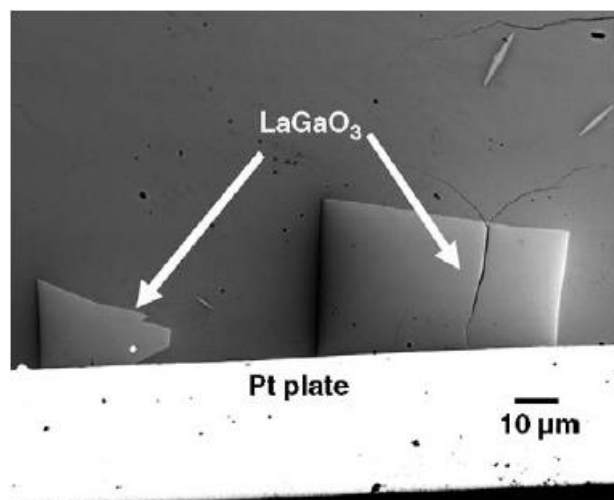


Figure 1.16 : Image (électrons rétrodiffusés) montrant, la phase stœchiométrique LGT, en présence de précipités LaGaO_3 [74].

1.11 Techniques de croissance cristalline

Il existe de nombreuses techniques de croissance cristalline pouvant faire croître des monocristaux de différentes compositions chimiques. Chacune a ses avantages et ses inconvénients et il faut en pratique adapter la technique de croissance au type du matériau.

La contrainte principale, mais inhérente à toutes les méthodes, réside dans l'optimisation des nombreux paramètres de croissance afin d'obtenir des monocristaux de très bonnes qualités physiques.

De façon générale, la plupart de ces techniques exigent l'utilisation d'un germe de croissance. En effet, même si pour disposer du germe il faut en pratique avoir réussi à synthétiser une première fois le cristal, son utilisation améliore très souvent la qualité physico-chimique du cristal obtenu. De plus, la possibilité d'orienter le germe, et donc le futur cristal, permet de faciliter les étapes d'orientation et de mise en forme ultérieures pour les applications.

A titre indicatif, les différentes techniques de croissance relativement rapides usuelles (de quelques mm/h à quelques cm/h) sont représentées dans les paragraphes suivants.

1.11.1 Méthode de Verneuil 1904

Le procédé consiste à l'utilisation d'une flamme de la fusion de matériau comme l'avait décrit A. Verneuil au début du 20^e siècle. Ses avantages sont liés à l'absence de creuset, à la possibilité d'obtenir de très hautes températures (> 2000° C) et à sa simplicité qui lui a conféré un exceptionnel développement industriel. La poudre du matériau à cristalliser est fondue dans la flamme d'un chalumeau oxygène-hydrogène (figure 1.17).

La vitesse de croissance d'une boule de quelques dizaines de millimètres de diamètre est de l'ordre du cm/h, ce qui entraîne des contraintes importantes dans le cristal et une qualité cristalline pas toujours excellente. Ce sont surtout les forts gradients thermiques qui génèrent des contraintes et les inclusions de gaz qui expliquent la mauvaise qualité cristalline. Néanmoins dans l'industrie des lasers solides, les lasers à rubis et saphir-titane utilisent couramment des monocristaux d' Al_2O_3 dopé (Cr^{3+} ou Ti^{3+}), obtenus par méthode Verneuil.

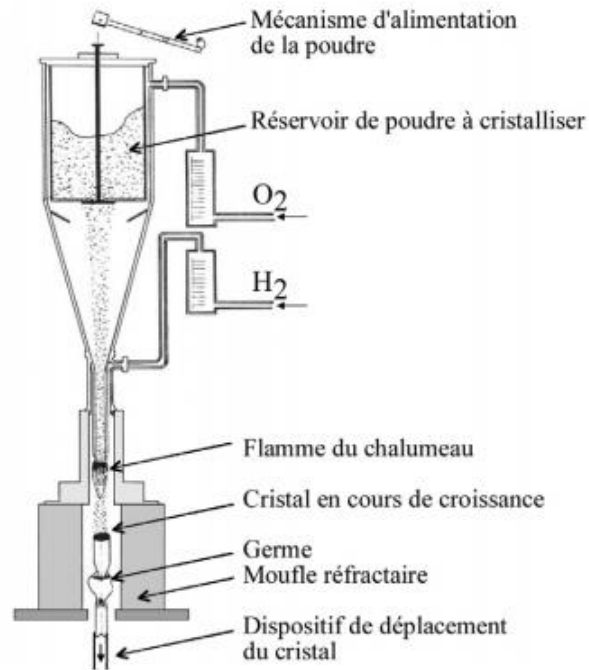


Figure 1.17 : Principe de la méthode Verneuil [75]

1.11.2 Méthode de Czochralski

La méthode de tirage Czochralski, aujourd'hui largement utilisée, aussi bien en laboratoire qu'en milieu industriel, porte le nom de son inventeur : Jan Czochralski (1885-1953).

Ce métallurgiste pose les bases de la croissance cristalline lors de son expérience de 1916 [76] (figure 1.18). En trempant une plume à écrire dans un bain fondu d'étain, il réussit à tirer un fil de métal présentant des parties monocristallines a priori de bonne qualité (vérifiées par diffraction aux rayons X).



Figure 1.18 : Illustration représentant la première expérience de croissance par J. Czochralski en 1916.

Il développe alors (figure 1.19) issue de [77] et [78] une première version d'une machine de tirage, véritable ancêtre des fours de croissance actuels qui fonctionnent sur le même principe, mais avec un apport technologique conséquent qui permet un bien meilleur contrôle de la croissance et une plus grande liberté vis-à-vis des types de cristaux qu'on peut obtenir.

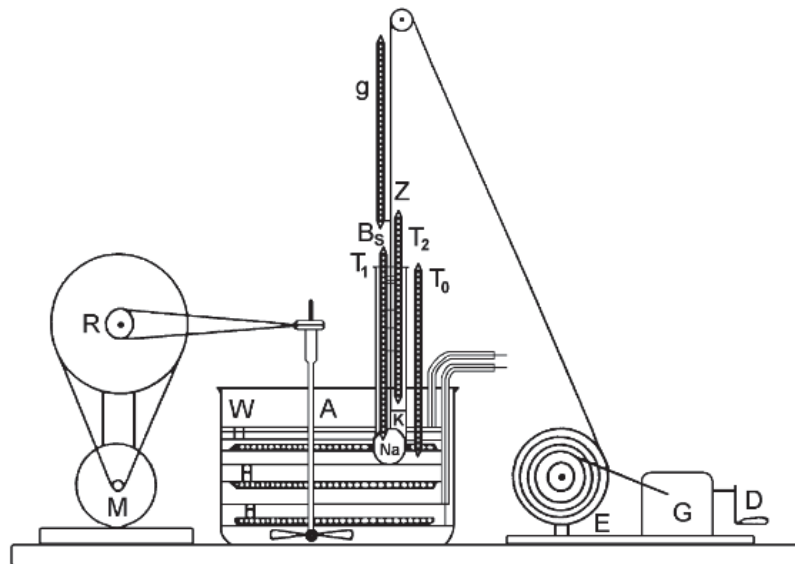


Figure 1.19 : Premier appareil de tirage développé en 1918 par Jan Czochralski [78].

- A - Mélangeur
- B - Jonction
- D – Manivelle
- E – Roues de transmission
- G – Mécanisme de lecteur de disque
- K - Xylène
- M - Moteur
- S – Echelle
- T0, T1, T2 – Thermomètres
- W – Bain de paraffine
- Z – Aiguille (germe)

Fort de cette expérience, il conçoit un appareillage rudimentaire qui est l'ancêtre des machines de tirages actuelles: la plume y est remplacée par un capillaire accroché à un fil. Par la suite, plusieurs améliorations seront apportées, comme l'utilisation d'un bain thermostaté ou celle d'une enceinte de confinement pour élaborer des cristaux de métaux très oxydables tels que le sodium. Une autre

avancée sera l'utilisation de germes monocristallins en remplacement du capillaire.

Cette méthode de croissance a connu un véritable essor lors du développement de l'industrie des semi-conducteurs. En effet, ce sont les métallurgistes du Bell Telephone Laboratories G.K. Teal et J.B. Little qui ont su adapter la technique de croissance Czochralski aux matériaux non métalliques, et notamment le silicium et le germanium [79]. Les matériaux obtenus étaient alors d'une grande pureté et de très bonne qualité cristalline.

Après la découverte du laser, en 1960, la méthode se révèle très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents tels que le rubis ou YAG [80]. Cette technique, est facilitée dans les cas où le matériau a une fusion congruente, c'est-à-dire que solide et liquide ont la même composition, permet en effet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique, condition indispensable pour obtenir de bons rendements laser [80].

Cette technique consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir (figure 1.20). Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal.

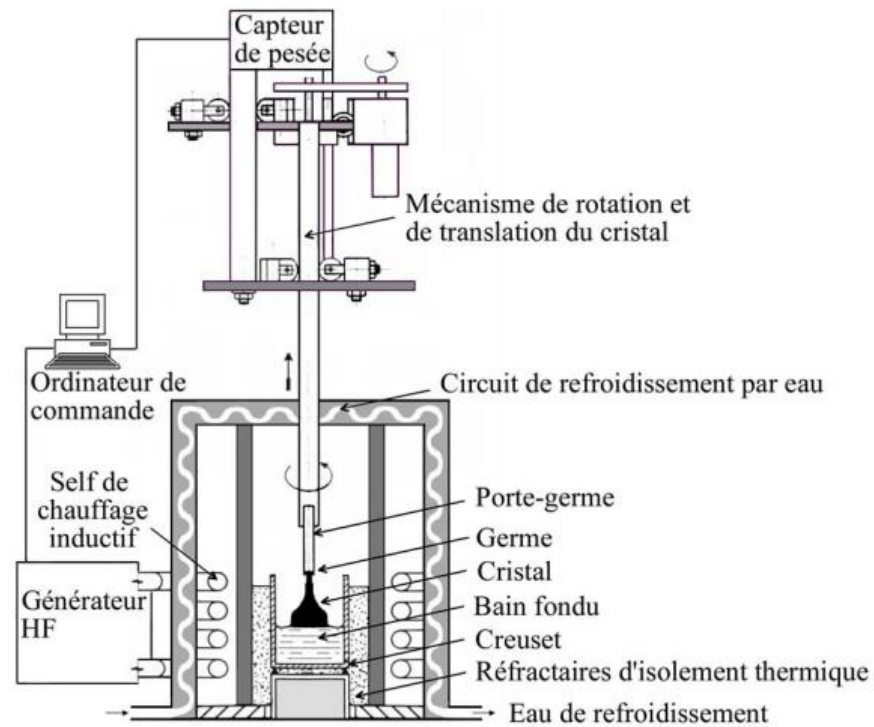


Figure 1.20 : Principe de la méthode de tirage Czochralski

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 en directe la croissance.
- un dopage relativement aisé des cristaux
- une vitesse de croissance relativement élevée
- 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.

Pour la croissance de certains matériaux qui doivent être obtenus en grand diamètre, une méthode Czochralski modifiée a été mise au point, c'est la méthode Kyropoulos 1926. Le concept de base est le même que pour le Czochralski mais après démarrage de la croissance, la translation est stoppée et le contrôle de la croissance est réalisé par une diminution de la puissance du générateur à haute fréquence. Cette méthode est essentiellement utilisée pour la croissance de gros cristaux d'halogénures alcalins (NaI, CsI...).

1.11.3 Méthode de Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide (figure 1.21). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures.

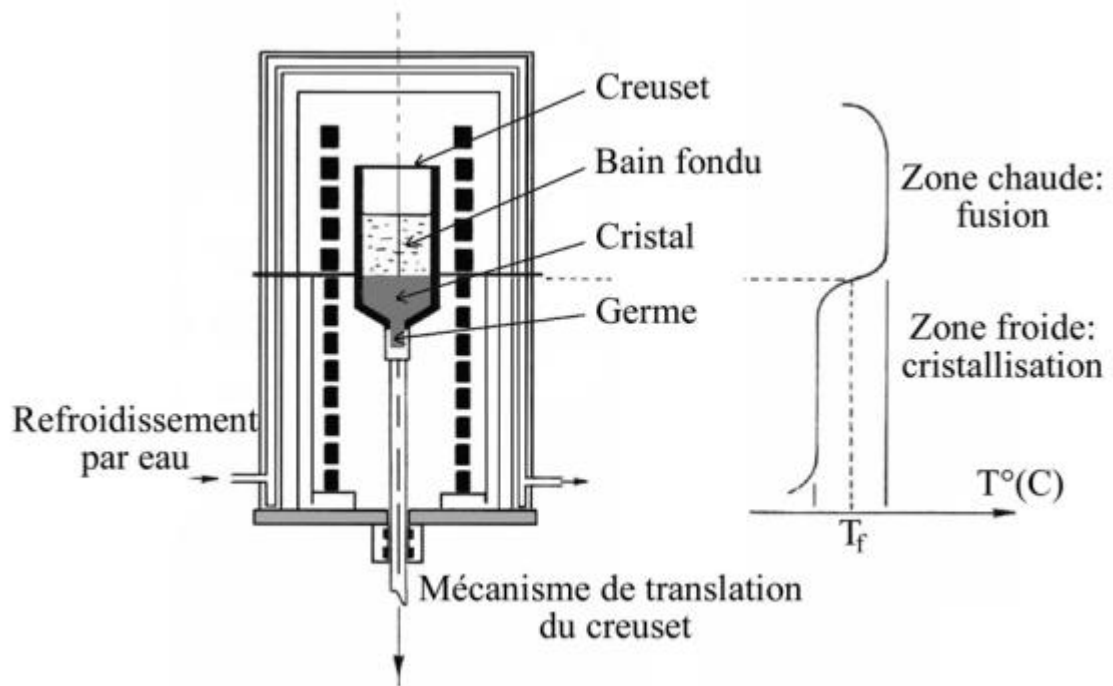


Figure 1.21 : Principe de la méthode de tirage Bridgman

Le matériau à cristalliser dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (T_f) est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des

matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle pour les gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément (figure 1.22).

Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 ...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par méthode Bridgman (YAlO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Y_2O_3 ...).



Figure 1.22 : Monocristaux de BaF_2 obtenus par méthode Bridgman.

1.11.4 Méthode de croissance LHPG

Parmi les techniques de croissance de fibres monocristallines, la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), dérivant de la méthode de fusion de zone, a été mise au point par Feigelson au début des années 80 [82] [83]. Une zone fondue est créée au sommet d'un barreau source de composition déterminée au moyen d'un rayon laser CO_2 dans la gamme infrarouge, de forte puissance. Le faisceau laser est dispersé puis focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Un germe est alors mis en contact avec cette zone fondue qui est maintenue par les seules forces de tension superficielle ; une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, c'est à dire lorsque l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est parfaitement plane, le tirage peut alors entamer. Le tirage se fait en translatant à vitesse constante le germe hors de la zone chaude, ce qui entraîne la

cristallisation du monocristal (figure 1.23). La zone fondue doit être constamment alimentée par le déplacement du barreau source.

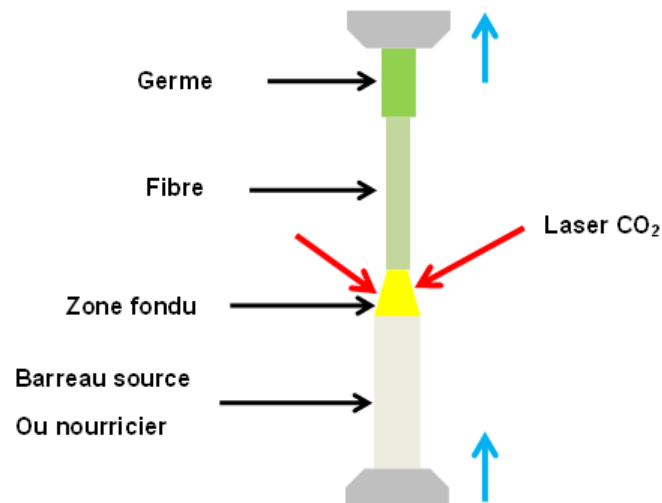


Figure 1.23 : Principe de la méthode LHPG.

Cette méthode convient mieux pour la croissance de matériaux réfractaires ayant un haut point de fusion comme les sesquioxydes. L'inconvénient majeur de cette technique est la longueur des fibres élaborées.

1.11.5 La croissance de cristaux préformés

Le préformage est né sous l'appellation Edge-defined Film fed Growth (EFG) [84]. Il permet l'élaboration de formes creuses, minces et très allongées dans des matériaux durs et fragiles, tel que le saphir, en utilisant le phénomène de capillarité. Pour obtenir des cristaux préformés par technique de tirage, il faut mettre en place un jeu de filières. Cette méthode dérive directement de la méthode de croissance Cz, dont Stepanov [85] est le premier qui a pallié à l'instabilité de la méthode Cz en utilisant une filière flottante sur le bain (wetting die) qui fixe les dimensions du cristal [86]. Enfin, pour certaines pièces la croissance capillaire vient directement concurrencer les techniques de moulage sans l'inconvénient du contact avec le creuset, ni le problème de dilatation. On réalise couramment en préformage des pièces avec une précision de l'ordre de 0,1 mm (figure 1.24 a)).

Enfin, cette technique de croissance permet l'élaboration de formes simples comme les tubes, les plaques et les barreaux (figure 1.24 b)).

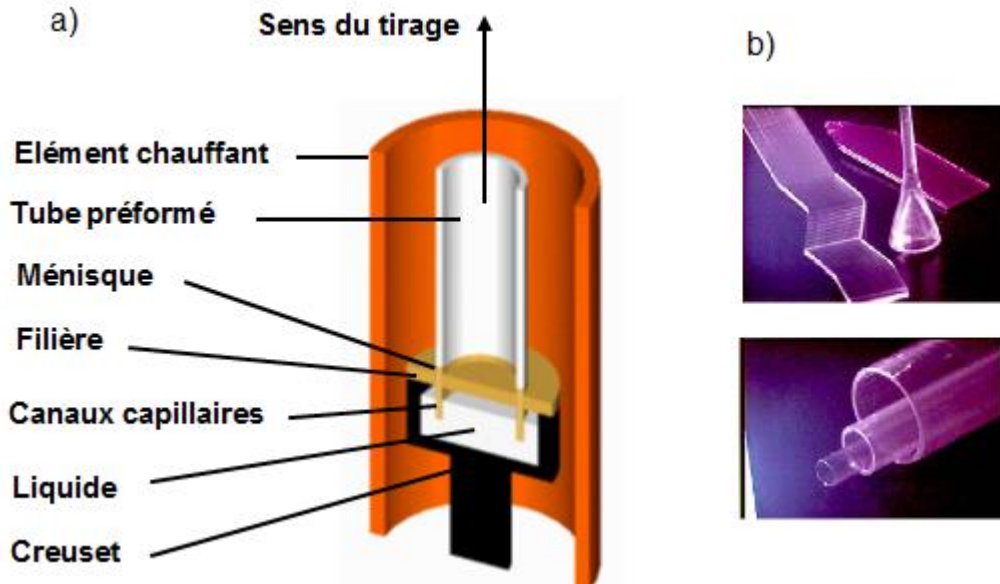


Figure 1.24 : a) Principe de la méthode EFG [87], b) Élaboration de monocristaux en forme de plaques et de tubes de saphir par méthode EFG.

1.11.6 Méthode micro-pulling down μ -PD

La technique micro-pulling down dérive de la méthode de la goutte pendante développée par Ricard et al. A la fin des années 60 [88]. Cette méthode, reprise et améliorée par le Professeur Fukuda de l'Université Tohoku de Sendai (Japon) [89] permet de faire croître vers le bas des fibres monocristallines de formes contrôlées à partir d'un bain fondu. La matière première est fondue dans un creuset par chauffage résistif (ou inductif), puis passe par un canal capillaire au fond du creuset. Le tirage est amorcé après contact d'un germe orienté avec le bain fondu au fond du creuset dans le canal capillaire, et la température du bain fondu est ajustée pour obtenir la forme de ménisque désiré, la forme de la section de la fibre étant celle du capillaire. La figure suivante représente le schéma de principe de la méthode en figure a) avec l'amorçage du tirage en figure b)

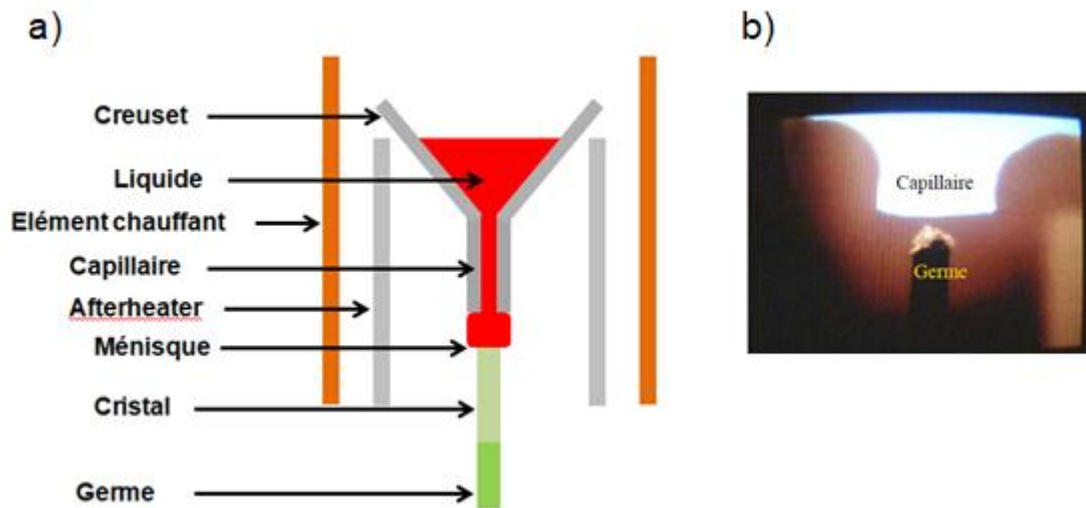


Figure 1.25 : a) Principe de la méthode μ -PD. b) Contact germe-goutte pendante [90]

Les fibres monocristallines obtenues par cette technique à l'Institut Lumière Matière ILM au niveau de l'équipe de Dr. K. Lebbou sont représentées sur la figure suivante :

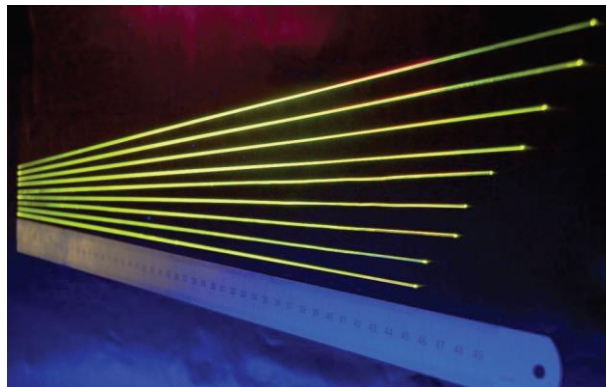


Figure 1.26 : Fibres monocristallines YAG dopé Ce³⁺

1.12 Cristallogenèse de LGT par différentes méthodes

En général, la nature du cristal à élaborer conditionne pour une grande part le choix de la technique de croissance appropriée. En effet, les propriétés des matériaux élaborés sont en relation directe avec les protocoles de croissance. Nous allons, à ce sujet, présenter quelques méthodes ayant été utilisées pour le tirage des monocristaux LGT à partir du bain fondu.

1.12.1 Méthode de la zone flottante (FZ)

La croissance de monocristaux LGT par le procédé FZ [91] nécessite l'utilisation d'un germe LGT orientée selon la direction X, et avec une composition stœchiométrique. Les cristaux LGT ont été tirés à une vitesse de 3 mm/h sous pression partielle d'O₂ de 1 atm et 10⁻⁶ atm. Les cristaux obtenus étaient presque cylindriques, bien que LGT ait une forte tendance à former des facettes parallèles ou perpendiculaires à l'orientation de la croissance. Après le processus de séparation, des fissures ont été initiés à la limite séparée et propagée vers le centre du cristal. Le grand gradient de température a également induit une contrainte thermique dans le cristal. La forme de l'interface de croissance devient concave pour 1 atm et presque plate à 10⁻⁶ atm. La couleur du cristal pour ces deux atmosphères est jaune clair pour la première et transparente (incolore) pour la deuxième.

1.12.2 Méthode de Bridgman

La langatate (LGT) a été tirée par la méthode de Bridgman vertical (VB) le long de l'axe X [92]. Des monocristaux LGT, de diamètre 1 pouce, ont été obtenus avec succès, à la fois sous air et sous atmosphère Ar. Les cristaux tirés sous air et sous atmosphère Ar sont respectivement de couleur orange et vert pâle. Les lingots tirés par ces auteurs [92], montrent la présence de phases secondaires telles que LaTaO₄ en périphérie pour une composition stœchiométrique, et LaGaO₃ pour une composition riche en Ga.

1.12.3 Méthode μ -PD

La croissance cristalline de monocristaux LGT préformés ont été tirés par la méthode μ -PD [93], à partir de matériaux synthétisé de composition stœchiométrique. Les tirages sont effectués sous air en utilisant un germe orienté soit dans la direction X soit dans la direction Z. Les fibres LGT tirées sont de couleur orange brûlé. Cependant, quelques phases secondaires sont présentes dans la partie de la zone périphérique de la section transversale perpendiculaire à la direction de croissance. Ces phases secondaires sont constituées par le système La-Ta- O.

1.12.4 Méthode de Czochralski

Contrairement aux méthodes citées précédemment, la technique de croissance Cz a été largement utilisée par différents laboratoires pour le tirage de la langatate. L'avantage de cette technique est principalement lié à la composition de départ de la matière première. En effet, même un léger écart à la composition stœchiométrique pour le couple (Ta, Ga) Influence peu la composition du monocristal LGT tiré, dont la composition reste stœchiométrique [94].

Pour cette technique, tous les cristaux sont tirés soit sous atmosphère inerte (Ar ou N₂), soit sous atmosphère mixte Ar/O₂. Pour des compositions stœchiométriques ou bien riche en Ga, les lingots tirés ont des surfaces latérales lisses avec la présence de facettes hexagonales. Les lingots sont, soit transparents (atmosphère inerte), soit jaune clair (Ar/O₂).

Pour une composition riche en Ta, les lingots sont, en fonction de l'atmosphère, soit transparents, soit jaune foncée. Néanmoins, de nombreuses fissures et inclusions sont observées.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X pour une composition riche en Ta montre la présence de phases secondaires, qui sont inexistantes pour une composition stœchiométrique ou riche en Ga.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail. Nous commencerons par décrire la technique Cz en définissant les différents paramètres intervenant dans la régulation et permettant le contrôle du diamètre du cristal tiré, ensuite le diffractomètre de rayons X, les spectromètres d'absorption et infrarouge, microscope optique, la qualité optique intrinsèque, l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (TG-ATD) et enfin la mesure de la densité par une balance hydrostatique.

2.1 Technique de croissance monocristalline Cz

La technique utilisée se présente sous la forme d'une machine de tirage Czochralski (Cz) (figure 2.1), de marque Cyberstar Oxypuller 20-04, installée à l'Institut Lumière Matière (ILM) de l'Université Claude Bernard Lyon1 sous la responsabilité du Dr. K. LEBBOU.

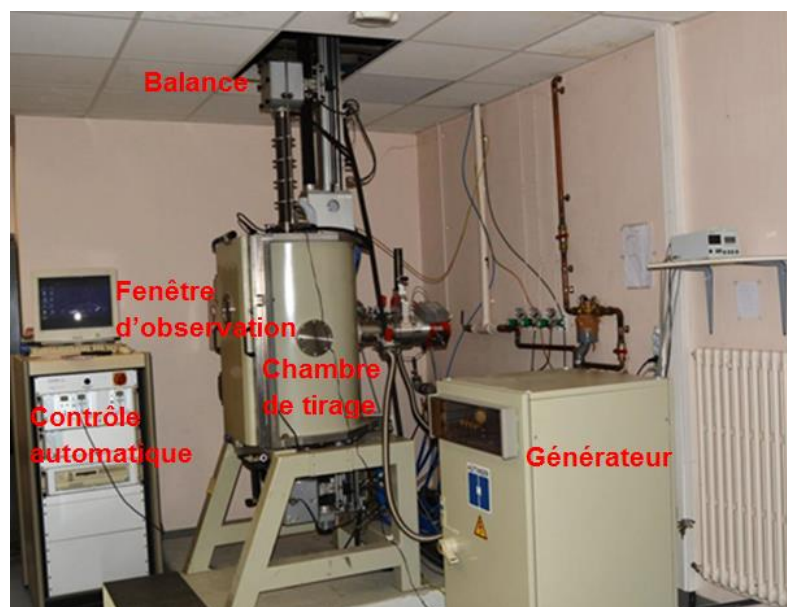


Figure 2.1 : Machine Czochralski utilisée pour le tirage de monocristaux LGT

Cette machine de tirage Cz est équipée d'un système de chauffage à induction radio fréquence, permettant d'atteindre des températures de fusion très élevées allant jusqu'à 2600 °C. Le four dispose d'une balance sensible permettant une régulation par pesée pendant la croissance. Le contrôle précis de la variation de la température lors du tirage est rendu possible grâce au contrôle fin de la puissance délivrée à la spire.

L'enceinte de tirage, est en acier inoxydable de forme cylindrique avec une double paroi refroidie à l'eau, l'enceinte est composée d'une partie fixe au fond de laquelle est placée une spire d'induction alimentée par un générateur Huttinger de 40 kW. Une tige amovible permet de placer le creuset au centre de la spire. Le système de pompage raccordé à l'enceinte permet de réaliser un vide poussé.

Le système de tirage est placé au-dessus de l'enceinte de croissance. Il se compose d'une tige descendant dans le creuset jusqu'au centre de la spire, et d'un ensemble mécanique assurant la translation et la rotation de la tige. Le moteur de translation permet une élévation lente et régulière de cette tige. Toute variation de la vitesse de tirage est, en effet, susceptible de générer des défauts au sein du cristal. Les vitesses de translation et de rotation sont assurées par un système mécanique.

La balance utilisée, est précise à 0.01g pour une charge maximale de 20 kg. Les vibrations occasionnées par la rotation de la tige peuvent perturber le signal de pesée, c'est pourquoi la tête de tirage est installée dans un étrier qui supprime tout mouvement de balancier. La chaleur provenant du bain fondu est susceptible d'élever la température de la balance et des ressorts en cours de tirage, et donc de modifier le signal de pesée. Mais l'ensemble du dispositif est placé suffisamment haut pour que cette influence soit faible.

Les matériaux élaborés dans cette étude sont des langatates dont la température de fusion est voisine de 1500 °C. Le chauffage par induction de la machine utilisée est bien adapté pour atteindre cette gamme de température.

2.1.1 Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur.

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. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusionnel, le cristal serait difforme, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. La convection influence également l'homogénéité du cristal comme nous le verrons par la suite.

2.1.2 Importance de la régulation thermique

La position de l'interface solide-liquide-vapeur est dépendante de la température [95], si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple. En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait et provoque l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. Celle-ci peut être mise-en-œuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille du dit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau en modifiant éventuellement la puissance calorifique délivrée au bain en cours de manipulation.

2.1.3 Paramètres de croissance :

Ce sont les paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage Czochralski. Parmi ces grandeurs susceptibles d'influencer la

régulation thermique, certaines sont imposées par le matériau, d'autres peuvent être ajustées par l'expérimentateur en fonction de son objectif et de la faisabilité du cristal.

2.1.3.1 Les paramètres physiques liés au matériau :

La densité du liquide et du solide ainsi que l'intensité de la force de capillarité sont les principaux paramètres liés au matériau qui interviennent lors de la croissance. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant 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.

Cette force est proportionnelle à la circonférence de l'interface et par conséquent change 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 en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied.

La force de capillarité dépend également du coefficient de mouillabilité 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.

2.1.3.2 Les paramètres de tirage :

Les paramètres de tirages 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. Dans l'hypothèse de raccordement plan liquide-solide et en négligeant l'effet de capillarité,

L'accroissement théorique de poids pendant une période Δt peut donc être évaluée à partir de la vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide.

2.1.3.3 Paramètres géométriques :

Ces paramètres 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, mais également en fonction de ce qu'il connaît du matériau. En effet, si le risque de générer différentes directions de croissance est grand pour un matériau, il faut alors imposer un diamètre d'affinage petit. Au contraire, s'il existe des plans de clivage, en particulier si ceux-ci sont normaux à la direction de croissance, il convient d'augmenter le diamètre d'affinage et de limiter le poids total du cristal en fin de croissance de façon à ce qu'aucune fracture n'occasionne la chute du cristal dans le bain. Les paramètres géométriques sont donc :

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

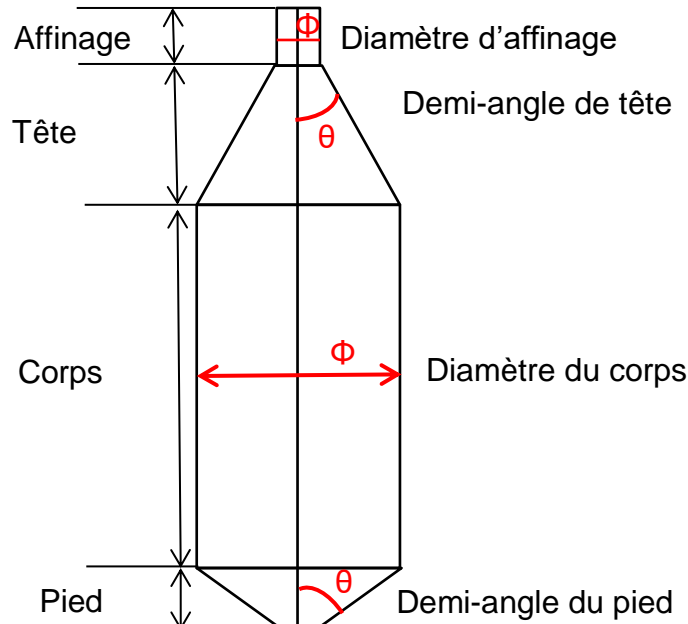


Figure 2.2: Paramètres géométriques définissant la forme du cristal

Pour définir complètement la forme visée du cristal (figure 2.2), 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.

2.1.3.4 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.

En premier lieu, le signal à asservir est la variation de poids ΔF 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 ΔF_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.:

$$\Delta W(t) = P E(t) \quad (2.1)$$

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.

$$\Delta W(t) = P \left[E(t) + I \int_0^t E(t) dt + D \frac{dE(t)}{dt} \right] \quad (2.2)$$

Ainsi, les paramètres à déterminer par l'utilisateur pour un bon déroulement de la croissance du cristal reposent sur le choix des paramètres PID du régulateur.

2.1.3.5 La vitesse de rotation :

Un dernier paramètre n'intervient pas dans la régulation thermique mais influence fortement la qualité du cristal à venir : il s'agit de la vitesse de rotation du cristal qui influence également l'homogénéité du cristal.

Imposer une vitesse de rotation permet de générer une symétrie cylindrique ou pseudocylindrique.

La vitesse de rotation va quant à elle influencer sur la nature de l'interface de croissance, dans la mesure où le cristal en rotation entraîne une partie du liquide dans son mouvement, et modifie donc les mouvements de convection. Trois situations extrêmes sont ainsi représentées en figure 2.3 [96].

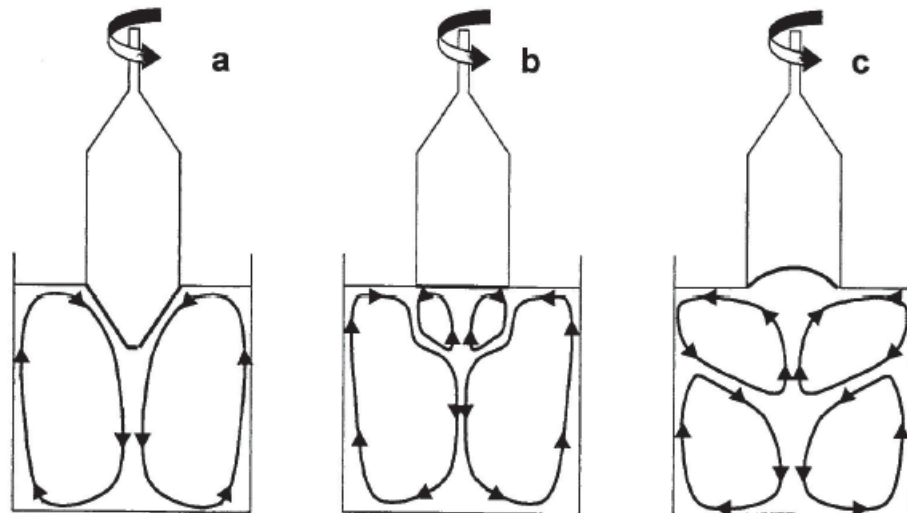


Figure 2.3 : Représentations schématiques des mouvements de convection ayant lieu lors d'une croissance Czochralski dans le cas d'une vitesse de rotation trop lente (gauche), optimale (milieu) et trop rapide (droite).

En l'absence de toute rotation, ou dans le cas de faibles vitesses de rotation (figure 2.3 gauche), le liquide chaud remonte le long des parois du creuset et migre vers le centre où il se refroidit. Étant plus dense, il va retomber au fond, puis lorsqu'il sera plus chaud, remontera le long des parois. Le profil du cristal sera donc convexe [97].

Lorsque la vitesse de rotation augmente, on observe des mouvements de convection forcés qui s'opposent à la convection naturelle. Le liquide entraîné par le cristal en rotation remonte à la surface, et est éjecté tangentiellement à la

surface du cristal. Pour une certaine vitesse de rotation, les mouvements de convection forcés et naturels s'opposent parfaitement, ce qui a pour conséquence d'avoir une interface de croissance plane (figure 2.3 milieu). En général, c'est une condition optimale pour avoir un cristal de très bonne qualité physique [97]. Il est possible d'estimer cette valeur critique de rotation au moyen de la simulation [98-99], mais il reste préférable de se baser plutôt sur l'expérience, tant il est délicat d'estimer correctement l'ensemble des gradients thermiques au sein du système. Si la vitesse de rotation augmente trop, alors la convection forcée l'emporte sur la convection naturelle et cela se traduit par une interface concave (figure 2.3 droite). Ce cas de figure est à éviter dans la mesure où la possibilité d'incorporer dans le cristal des bulles de gaz ou des impuretés est plus grande.

2.2 Fondements théoriques

Initialement, le matériel de tirage des cristaux a été conçu de façon purement empirique, mais, à mesure que l'industrie a pris de l'importance et que la taille des cristaux a augmenté, on a tenu compte de l'optimisation et du contrôle du procédé. Cela a mené à orienter la recherche fondamentale pour établir des modèles mathématiques pour comprendre et contrôler les différents processus liée à la croissance cristalline.

Un contrôle amélioré du diamètre peut produire des cristaux chimiquement homogènes, de contrainte thermique réduite et d'une densité de dislocation plus faible. Pour optimiser les paramètres de tirage, une compréhension approfondie de la dynamique du processus est nécessaire.

2.2.1 Dynamique du chauffage du bain

Le système de contrôle est basé en premier lieu sur la relation entre la puissance délivré par le générateur ($W(t)$) et la température au bas du ménisque (T_B), comme établi dans l'équation (2.3) la température (T_B) est liée à la hauteur du ménisque ainsi qu'au rayon du cristal au cours du tirage.

Le transport de chaleur de la spire (chauffage RF) au bain fondu se fait à travers la paroi du creuset. L'énergie $W(t)$ est équilibrée par la perte de chaleur rayonnée plus la vitesse de changement de la chaleur stockée [100]:

$$W(t) = \sigma [\varepsilon_h A_h + \varepsilon_L \pi (R^2 - r^2)] [T_B^4(t) - T_{amb}^4] + (m_h C_h + m_L C_L) \frac{dT_B}{dt} \quad (2.3)$$

Où ε_h et ε_L sont les émissivités de l'élément de chauffage et du bain fondu, A_h la surface rayonnante de l'élément de chauffage et σ est la constante de Stefan. T_{amb} est la température ambiante à laquelle le système rayonne, m_h et m_L sont les masses de l'élément de chauffage et du bain fondu, C_h et C_L les chaleurs spécifiques de la spire (résistance) et du bain fondu et R et r sont les rayons du creuset et du cristal.

2.2.2 Morphologie du ménisque

Dans le but d'écrire l'expression de la force mesurée par la cellule de pesage (balance), nous devons d'abord considérer les propriétés du ménisque. Il est nécessaire de connaître la hauteur du ménisque et sa dépendance à l'angle de contact à la limite triphasée solide/liquide/gaz θ_L et au rayon cristallin r . Une relation analytique approchée est dérivée à cet effet [101].

$$h = \sqrt{\beta (1 - \sin \theta_L) + \left[\frac{\beta \cos \theta_L}{4r} \right]^2} - \frac{\beta \cos \theta_L}{4r} \quad (2.4)$$

Où $\beta = \frac{2\sigma_{LG}}{\rho_L g}$ est la constante de Laplace

ρ_L : Densité du liquide

σ_{LG} : Tension superficielle

g : Accélération de la pesanteur

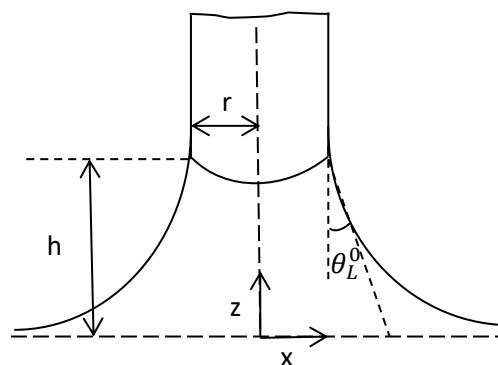


Figure 2.4 : Représentation schématique du ménisque.

La morphologie du ménisque agit sur le processus de tirage. La forme du cristal est déterminée par l'angle auquel le ménisque entre en contact θ_L avec celui-ci à la limite triphasée.

La position et la forme de l'interface solide-liquide seront conformes à celle de l'isotherme correspondant à la température de solidification du cristal (qui sera en général proche du point de fusion à l'équilibre du matériau). Une augmentation (diminution) de la hauteur du ménisque provoquée par une augmentation (diminution) de la chaleur fournie au bain fondu entraînera une diminution du diamètre (augmentation). Il existe une hauteur unique de ménisque, correspondant à une entrée thermique unique, pour laquelle le cristal croitra comme un cylindre circulaire droit de rayon r donné.

La vitesse de croissance du cristal est couplé aux taux d'élimination de la chaleur latente par le flux de chaleur à l'interface solide / liquide [100]

$$L v = k_S G_S - k_L G_L \quad (2.5)$$

Où k_S et k_L et G_S et G_L sont les conductivités thermiques et les gradients de température dans le cristal et le bain fondu respectivement. L est la chaleur latente par unité de volume de cristal. Le cristal perd de la chaleur par rayonnement et par convection de sa surface cylindrique et la vitesse du refroidissement du cristal et G_S dépendent en fonction du rayon de cristal (r). De même, le gradient de température dans le bain fondu est déterminé par la température du bas du ménisque (T_B) et par la hauteur du ménisque [100]

$$G_L = \frac{(T_B - T_M)}{h} \quad (2.6)$$

Où T_M est le point de fusion du matériau.

La vitesse de tirage contrôle la vitesse de libération de la chaleur latente à l'interface.

Nous voyons que la vitesse de croissance a la dépendance fonctionnelle suivante [100] :

$$v = v(r, h, T_B) \quad (2.7)$$

La vitesse de cristallisation est lié à la vitesse de tirage (v_p) par [100] :

$$v = v_p - \dot{H} \quad (2.8)$$

Où \dot{H} est la vitesse de chute du niveau du bain dans le creuset,

De l'équation (2.8), on aboutit à l'expression de la vitesse de cristallisation [95] :

$$v = \frac{v_p}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{r^2}{R_c^2}} \quad (2.9)$$

Où v_p et v sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation, ρ_s et ρ_l sont les densités du matériau à l'état solide et liquide respectivement, r est le rayon de cristal en cours de croissance et R_c est le rayon du creuset. Cette relation fait partie de l'optimisation du rayon du cristal lors de la régulation.

Enfin, si nous voulons contrôler certains paramètres tels que le rayon cristallin, la vitesse de croissance instantanée, le gradient de température dans le cristal de refroidissement, la forme de l'interface etc..., alors nous devons avoir des capteurs qui déterminent les valeurs de ces paramètres et alors nous devons agir sur le système pour ajuster leurs valeurs. Nous allons nous limiter ici sur le contrôle d'une seule variable; le rayon du cristal.

2.2.3 Contrôle automatique du rayon du cristal

Une des techniques de contrôle de diamètre du cristal que nous avons utilisée est celle développée par Bardsley et al [102]. Cette méthode nécessite des cellules de charge robustes et capable de fonctionner de manière fiable dans un environnement de pression et de température élevées. La cellule de charge permet de mesurer l'augmentation de poids du cristal, ainsi que la diminution du poids du liquide dans le creuset. À condition qu'il n'y ait pas de perte par évaporation à partir du bain fondu, ces deux approches sont équivalentes. Le principal problème posé par la pesée est que les effets de tension de surface compliquent la mesure.

2.2.4 Force mesurée par la balance

La force mesurée par la balance pendant la pesée des cristaux renseigne non seulement du poids statique de la tige de tirage et du cristal, mais aussi des contributions résultant de la tension superficielle du bain fondu ainsi que du poids du ménisque.

L'équation (2.10) indique l'expression de la force mesurée par la balance [102] :

$$F(t) = m_0 g + \int_0^t \rho_s \pi r^2 g v dt + \pi r^2 \rho_L g h + 2\pi r (\gamma_0 - \gamma_\theta \theta_s) \quad (2.10)$$

Où m_0 est la masse de la tige du tirage plus le cristal à $t = 0$, ρ_s et ρ_L sont respectivement les densités du cristal et du bain fondu, g est l'accélération de la pesanteur; $\gamma_0 = \sigma_{LG} \cos \theta_L^0$ et $\gamma_\theta = \sigma_{LG} \sin \theta_L^0$, σ_{LG} la tension superficielle, θ_L angle de contact, r le rayon du cristal et h la hauteur du ménisque (figure 2.4)

Un cristal tiré sous forme conique de demi-angle θ_s , entraîne un ménisque faisant un angle θ_L avec le cristal tel que (figure 2.5):

$$\theta_L = \theta_s + \theta_L^0 \quad (2.11)$$

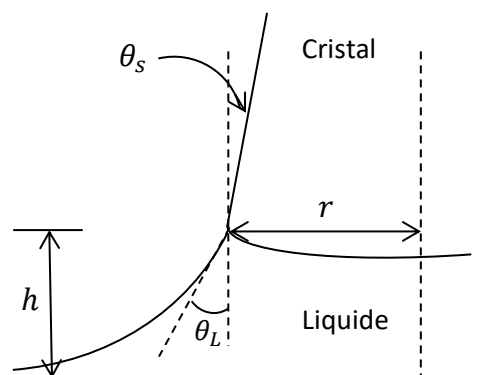


Figure 2.5: Angle de conicité du cristal en croissance

L'angle de conicité du cristal en croissance (θ_s) est lié au temps de changement de rayon r par la relation géométrique [102]:

$$\dot{r} = v \tan(\theta_s) \quad (2.12)$$

Si le cristal est tiré à un cylindre droit du rayon requis r_0 , les deux derniers termes de l'éq. (2.10) sont indépendants du temps. L'écart du poids par rapport à sa valeur attendue sera $F - F_0$ et sa normalisation est $E = \frac{F - F_0}{2 \pi g r_0 v \rho_s}$ et après approximation au premier ordre de l'équ (2.10) nous aboutissons à l'expression suivante donnant le signal d'erreur du poids [102].

$$E = \int_0^t a dt + \eta a - \lambda \dot{a} \quad (2.13)$$

Où $a = r - r_0$ l'écart du rayon de la valeur désirée, η et λ dépendent des propriétés physiques du matériau.

Si l'on dérive l'équation (2.13), on obtient [102]:

$$\dot{E} = a + \eta \dot{a} - \lambda \ddot{a} \quad (2.14)$$

En utilisant l'équation (2.14) on obtient un signal d'erreur traité stable.

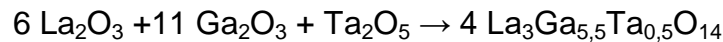
Par intégration des équations précédentes nous obtenons $a = a(\dot{E}, t)$. A partir du signal d'erreur du poids nous obtenons l'erreur sur le rayon a et cette erreur est utilisée sur l'effet du système asservi. En réalité, on fait varier l'apport de puissance au bain, le cristal compensant la différence en générant plus ou moins de chaleur latente de solidification, donc en modifiant son diamètre.

2.3 Synthèse du composé LGT

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. La fusion d'une composition inhomogène peut entraîner la formation d'inclusions susceptibles d'affecter les performances du cristal formé. Dans un premier temps nous avons procédé à la synthèse par réaction à l'état solide du composé de formule chimique $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ LGT. Cette étape est très importante pour élaborer la matière première destinée au tirage de monocristaux par la technique Cz. La synthèse consiste à mélanger et broyer les composés de base au moyen d'un mortier en agate, puis, faire un recuit pour initier la formation de la phase.

Les pesées sont effectuées avec précision ($\pm 0,1$ mg) dans les proportions stœchiométriques avec toutefois un excès de 1 mol% en Ga_2O_3 pour compenser les pertes par évaporation lors de la croissance cristalline. L'oxyde de lanthane étant très fortement hygroscopique, chaque pesée de La_2O_3 est précédée d'un traitement thermique à 800°C .

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



Dans un premier temps nous avons fait un traitement thermique à 1200°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.

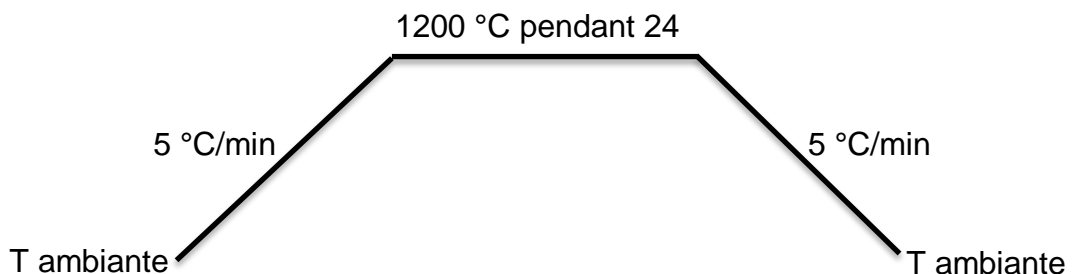


Figure 2.6 : Profil du traitement thermique

Dans un deuxième temps nous avons synthétisé la phase frittée LGT en utilisant un traitement thermique à 1350°C avec les mêmes rampes de chauffage et de refroidissement.

2.4 Préparation de la chambre du four

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 2.7) 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 2.7 : Creuset en Iridium.

Afin d'assurer une isolation thermique maximale du bain, il est nécessaire de limiter les gradients thermiques radiaux dans le bain. Pour cela, sur une plaque de zircone (Figure 2.8) est positionnée un tube constitué de quartz à l'extérieur, de zircone à l'intérieur et dont l'interstice est comblé par de la laine d'alumine. Le tout est centré par rapport à la spire. Le fond est rempli de poudre de zircone, et le creuset est placé au-dessus, bien au centre du tube de façon à obtenir un couplage optimal. De la poudre de zircone est alors versée de façon à combler l'espace entre le creuset et le tube. Un « after heater » est placé au-dessus du creuset dans le but de réduire le gradient de température. Enfin, on rajoute des écrans thermiques en zircone ou en alumine fermés par des couvercles en demi-lune permettant le passage du système broche-canne portant le germe. Tout ce montage à base de matériaux réfractaires vise à isoler thermiquement le creuset de l'extérieur, minimiser les pertes calorifiques et augmenter la sensibilité du système aux variations de puissance.

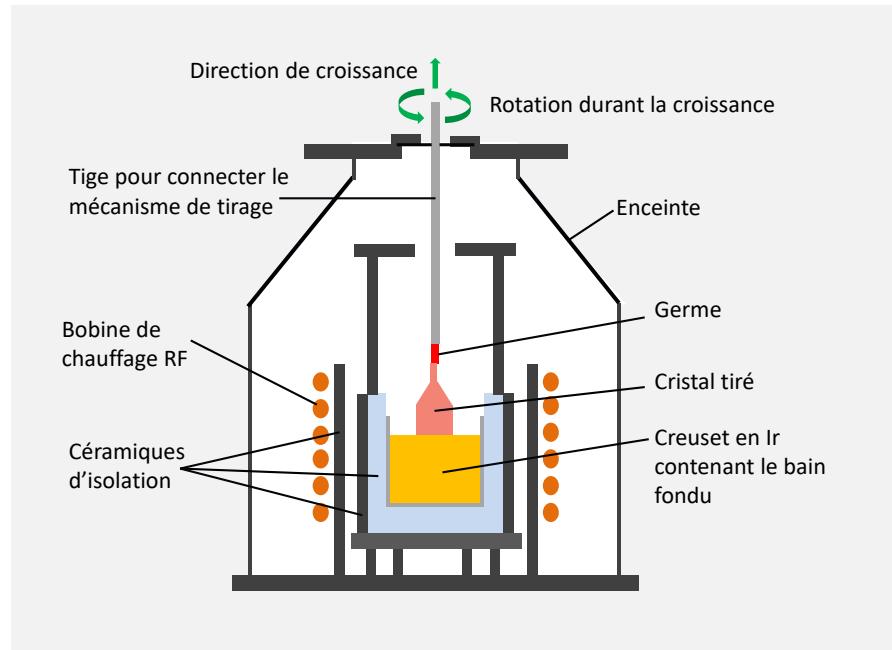


Figure 2.8 : Schéma du montage du four de Czochralski utilisé pour le tirage de monocristaux de LGT.

2.5 Préparation d'un tirage

Le tirage d'un monocristal de langatate se déroule selon les étapes suivantes :

- ✓ Remplissage du creuset : le creuset est rempli de polycristaux LGT (poudre frittée et/ou craquelé), ensuite placé au centre de la bobine dans la chambre du four.
- ✓ Utilisation d'un germe LGT orienté
- ✓ Fixation, centrage et course du germe
- ✓ mise à niveau du haut du creuset (référence du niveau 0)
- ✓ Alignement de la canne porte-germe avec l'axe du creuset.
- ✓ Ecran d'Alumine
- ✓ Ecrans céramiques (centrage par rapport à l'alumine)
- ✓ Couvercles céramiques
- ✓ Vide primaire et secondaire dans l'enceinte ($\sim 9 \cdot 10^{-4}$ mbar)
- ✓ Injection de l'argon (~ 1 atm)
- ✓ Programmation de chauffage (fusion)
- ✓ Mise en route de la balance
- ✓ Tarage de la balance

- ✓ Connexion manuelle germe-bain fondu
- ✓ Lancement automatique du tirage.

2.6 Techniques d'analyse et de caractérisation

2.6.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de vérifier les structures et déterminer les paramètres de maille. Les mesures ont été réalisées au Centre Commun de Diffractométrie H.-Longchambon (Univers. C. Bernard). Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE muni d'une anticathode de cuivre fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre : $\lambda_{Cu} (K\alpha_1) = 1,5406 \text{ \AA}$ (figure 2.9). L'échantillon, broyé finement, est réparti de façon à former une surface plane. Les poudres sont éventuellement tamisées afin de limiter les orientations préférentielles des microcristallites lorsqu'elles sont étalées sur la surface plane. La source de rayons X est fixe et lorsque l'échantillon subit une rotation de θ , le détecteur tourne de 2θ , de façon à collecter l'intensité diffractée en position de Bragg. L'angle 2θ variant entre 10 et 70°. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la loi de Bragg suivante:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (2.15)$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ .

Le diffractomètre est couplé à un ordinateur via un logiciel d'enregistrement et de traitement des données (EVA).

Les échantillons élaborés, ont été caractérisés par l'identification des phases qui a été effectuée par la comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation d'un programme adapté pour micro-ordinateur pour calculer les diffractogrammes de rayons X.

Connaissant le groupe d'espace du composé et des valeurs initiales des paramètres, le programme EVA fournit une liste de raies théoriques. L'affinement

de la position des raies, obtenu par une méthode des moindres carrés, permet finalement d'extraire les paramètres de maille effectifs du composé.

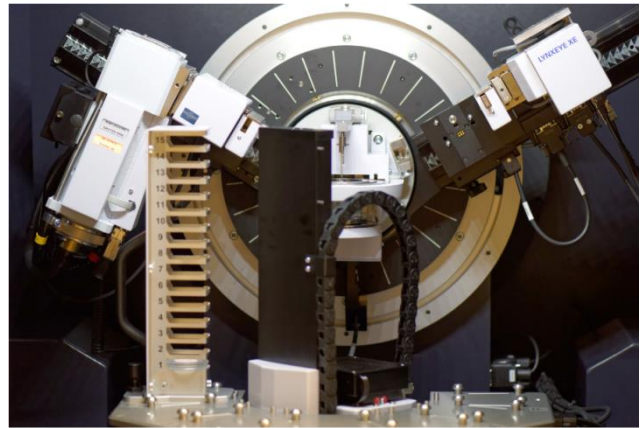


Figure 2.9 : Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre Bruker D8 Advance.

2.6.2. Découpage et polissage des cristaux

Les monocristaux obtenus après tirage ne sont pas encore utilisables en l'état pour les caractérisations, car ils doivent être au préalable découpés au moyen d'une scie à fil diamanté de type Well 3241 (figure 2.10).



Figure 2.10 : Scie à fil diamanté

Les cristaux découpés sont d'abord fixés sur un porte échantillon métallique au moyen d'une colle ensuite polis mécaniquement à l'aide d'une polisseuse automatique tournant à une vitesse de 60 tours par minute (figure 2.11).

Le polissage est nécessaire car tout procédé de découpe laisse un taux de défauts superficiels considérable, et dont l'objet est de rendre lisse, uniforme et brillant les parties utiles à l'étude des matériaux.



Figure 2.11 : Polisseuse mécanique

La procédure de polissage consiste à utiliser différentes granulométries de papier émeri allant de 500 jusqu'à 1200 avec une lubrification à l'eau pour un polissage grossier. Cette opération est suivie d'un polissage de finition sur un papier feutre enduit d'une pâte diamantée de différents calibres (9 μ m, 6 μ m et 3 μ m). Une fois le poli miroir atteint sur une face, la même procédure est reproduite sur l'autre face. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau puis nettoyés avec de l'acétone et soigneusement séchés par du papier absorbant.

2.6.3. Spectroscopie d'absorption

Les mesures d'absorption consistent à comparer l'intensité (I_0) d'un faisceau lumineux incident de longueur d'onde donnée avec l'intensité (I) après son passage à travers le milieu étudié. Le rapport de ces deux intensités dépend de l'épaisseur (L) de l'échantillon et du coefficient d'absorption de la matière et obéit à la loi de Beer-Lambert:

$$e^{-\alpha L} = \frac{I}{I_0} \quad (2.16)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité de la lumière sortante, α est le coefficient d'absorption (l'unité est cm^{-1}), L est l'épaisseur de l'échantillon (l'unité est cm). Il est important de mentionner que dans les mesures d'absorption, le faisceau émis par la source traverse l'échantillon après avoir quitté le sélecteur

de longueur d'onde. La source de rayonnement la plus couramment utilisée pour les mesures dans le visible et l'infrarouge proche est la lampe à filament de tungstène dont le spectre continu de l'UV à l'IR est étalonné. Les filtres et les monochromateurs pour obtenir des bandes de rayonnement étroites ont été principalement utilisés comme sélecteurs de longueur d'onde. Les monochromateurs ont l'avantage de faire varier en continu la longueur d'onde sur une plage spectrale étendue.

Le spectrophotomètre est le dispositif qui permet de mesurer avec précision l'absorbance en fonction des différentes longueurs d'onde. L'absorbance A (sans unité) pour les matériaux transparents est calculée par la formule:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.17)$$

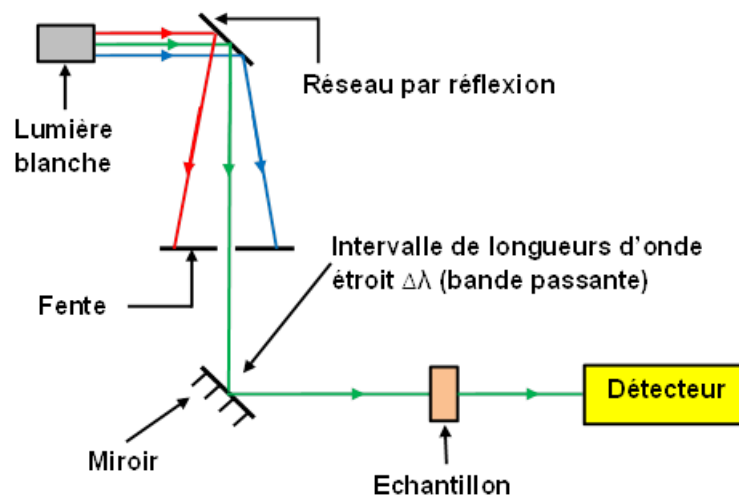


Figure 2.12 : Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption

La plupart de ces spectromètres comprennent quatre parties comme indiqué dans la figure ci-dessus:

- Une source stable d'énergie rayonnante.
- Un sélecteur de longueur d'onde qui permet d'isoler une zone limitée.
- Un détecteur de rayonnement ou un transducteur qui transforme l'énergie rayonnante en un signal mesurable (généralement électrique)
- Un dispositif de traitement et d'affichage de signal.

Dans cette étude, un spectrophotomètre à double faisceau Perkin Elmer Lambda 900 (figure 2.13) a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de nos échantillons. L'instrument comprend deux lampes permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 175 à 3300 nm. Une lampe au deutérium est utilisée pour l'ultraviolet et une lampe halogène pour l'émission visible et infrarouge. 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. Il convient également de noter que le changement automatique des lampes provoque une légère discontinuité dans les spectres obtenus.

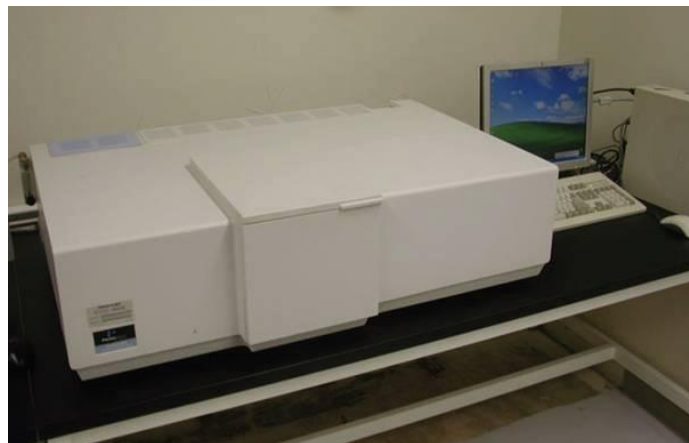


Figure 2.13: Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 UV / VIS / NIR.

2.6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Le spectromètre infrarouge utilisé dans ce travail est un spectroscope interférentiel à interféromètre de Michelson, de marque Perkin Elmer GX-FT-IR, commandé par le logiciel « Spectrum » pour les mesures macroscopiques et « Auto Image » pour les mesures sous microscope. La figure 2.14 décrit la photographie d'un spectromètre à transformée de Fourier.

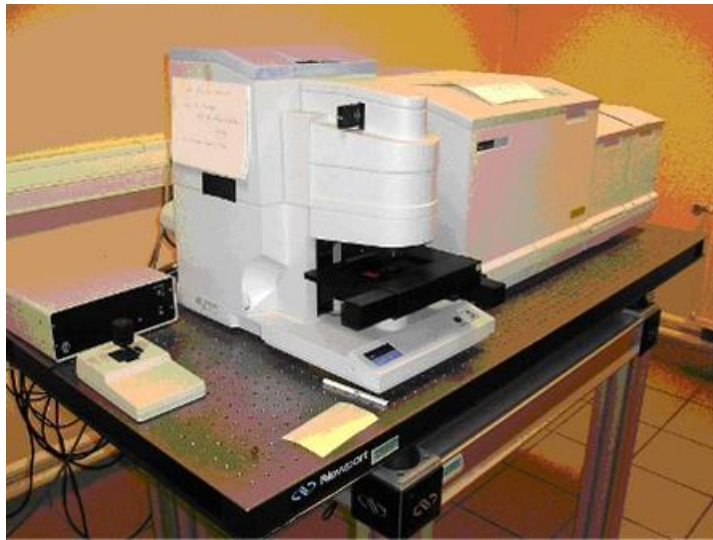


Figure 2.14 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et microscope auto-image

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'étudier les modes de vibration des liaisons entre atomes. En effet, chaque type de liaison vibre à un nombre d'onde caractéristique de la liaison (les équipements permettent généralement de balayer les longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 25 μm). [103].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

2.6.5. Microscopie optique

La microscopie optique est une méthode permettant d'obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation, cette onde est captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui

créée une image. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stockée sur ordinateur pour traitement. Les techniques de révélation permettent d'identifier de façon précise toutes sortes de défauts et les analyser qualitativement et quantitativement (taille, nombre et emplacement des éléments observés).

Le principe est le suivant, l'objet est éclairé par une lampe, la lumière émise est focalisée sur l'objet et la traverse. Selon l'intensité de la coloration, la lumière sera plus ou moins absorbée et l'endroit apparaîtra plus ou moins sombre. Le principe est basé sur le fait que les structures ont un indice de réfraction différent. Cette technique permet d'observer des échantillons sans coloration.

Le microscope utilisé dans ce travail est Leica DFC295 (figure 2.15), l'appareil est binoculaire et équipé de cinq objectifs de grossissements $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$. Il n'est pas nécessaire que l'objet soit translucide, car il est possible d'avoir deux sources lumineuses, la transmission microscopique et la réflexion. Pour le matériau opaque nous avons une vision de surface.

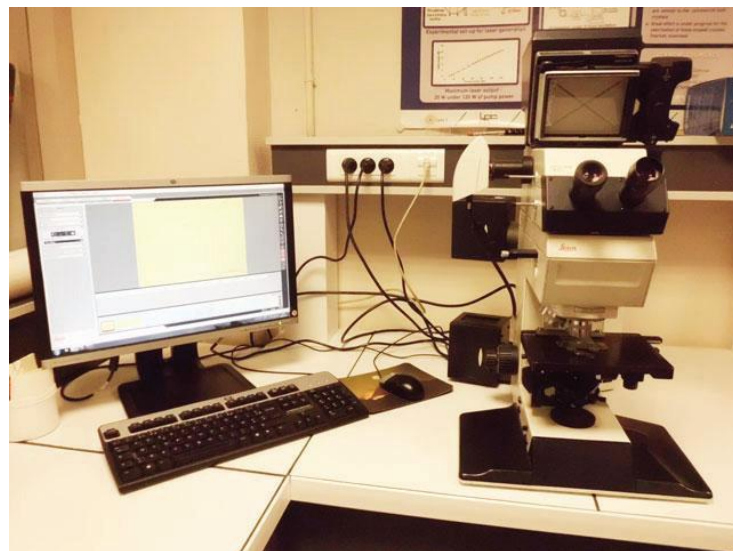


Figure 2.15 : Le microscope optique utilisé dans cette thèse

Le système utilisé est constitué d'une caméra vidéo et un logiciel Leica d'acquisition et de traitement d'image. Le logiciel Leica Application Suite (LAS) commercialisé par la société Leica permet la calibration du microscope et ensuite effectuer les différentes mesures. Il comprend une partie de base qui inclut

l'environnement et les Workflows configurer, acquérir, parcourir et traiter. Il s'agit des outils essentiels pour affiner, acquérir et présenter des images prises par microscope. La partie principale Core fournit le logiciel de base pour la configuration et la commande du microscope, ainsi que pour l'acquisition, l'analyse et le traitement d'images numériques de haute qualité. Les composants de Core comprennent:

- Configuration du microscope et de la caméra numérique et commande entièrement intégrée.
- Réglages de l'exposition automatique et manuelle pour obtenir des conditions d'imagerie optimisées.
- Calibration de l'image basée sur les données lues à partir du microscope caméra Leica.
- Affichage sur l'image Live de l'échelle indiquant la taille de l'image.
- Acquisition d'images numériques dans l'arborescence familière de l'explorateur d'images et de la structure en dossiers. Il existe un module en option à inclure dans la base de données d'archives.
- La galerie des images acquises pour une consultation simple et rapide.
- Les outils Texte, échelle et distance pour une annotation directe de l'image.

2.6.6. Mesure de la forme du faisceau laser

Afin de visualiser l'effet des bulles ou autres défauts macroscopiques sur la qualité intrinsèque des cristaux de langatate, une méthode d'analyse non destructive a été appliquée. Comme on le voit sur la figure ci-dessous, on a utilisé un laser He / Ne à 633 nm (Z-laser ZM18) de puissance 1mw, le faisceau laser a été focalisé et envoyé à travers l'échantillon, l'intensité de sortie a été enregistrée avec une caméra numérique CCD connectée à un ordinateur, le logiciel dataray est utilisée pour analyser les informations enregistrées de forme du faisceau laser. La figure du faisceau laser transmis sans échantillons (dans l'air) ou passant par la région exempte de défauts de l'échantillon montre le profil gaussien, alors que pour la région contient des défauts, le profil du faisceau est non gaussien et perturbé. Une plus grande densité de bulles ou plus de défauts macroscopiques dans la région mesurée, la forme du faisceau laser transmis est plus perturbée et déformée.

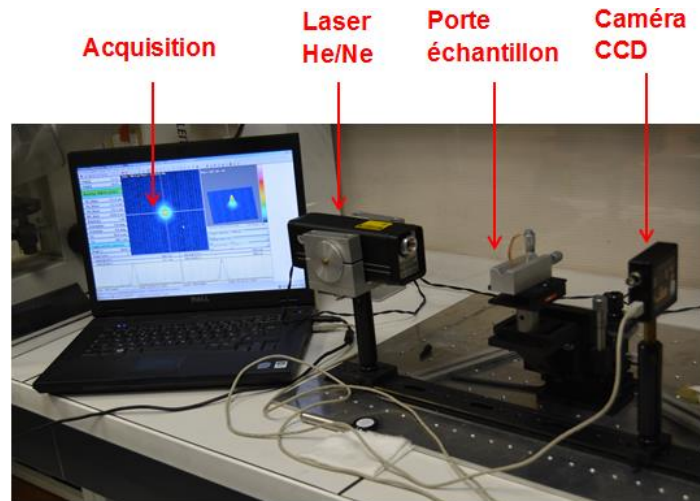


Figure 2.16 : Banc optique pour l'analyse de la qualité intrinsèque

2.6.7. Caractérisation par technique TG-ATD

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de détecter un événement thermodynamique sur une substance que l'on soumet à un traitement thermique choisi. En l'occurrence, cette technique sert à détecter la présence d'éventuelles transformations allotropiques et à caractériser le comportement du composé par passage à la fusion.

L'objet de cette analyse a été étudié, à l'aide de la technique TG-ATD, le comportement thermique de divers échantillons avec notamment l'identification de leur température de fusion lorsqu'ils sont soumis à un profil de température spécifique.

Le Setsys est un analyseur thermique équipé d'une thermobalance de très grande sensibilité qui peut être associée à un capteur DTA ou DSC. Il est alors possible de déterminer la différence en température ou de flux thermique entre un échantillon et la référence. Différents types de détecteurs et de creusets sont disponibles en fonction de la gamme de température.

La température mesurée sur le creuset de référence permet de connaître avec précision la température imposée aux deux creusets. La différence de potentiel entre les deux thermocouples (potentiel de l'échantillon – potentiel de référence) est nulle si aucun événement thermodynamique ne survient au sein de l'échantillon, elle devient négative si une transformation endothermique a lieu et

positive dans le cas d'une transformation exothermique, puis elle s'annule à nouveau quand la transformation est complète. Le signal correspondant en fonction de la température de référence est un pic dont la surface est directement proportionnelle à la chaleur totale de la transformation.



Figure 2.17 : SETSYS^{evolution} TG-DTA

La thermobalance a été utilisée avec les options suivantes :

- Canne TG-ATD tricouples de type B (jusqu'à 1750°C)
- Thermocouple four de type B permettant de réguler jusqu'à 1750°C

Chaque échantillon a été pesé et inséré dans un creuset en platine. En référence, un creuset en platine vide a été utilisé afin de soustraire sur le signal flux thermique la contribution du creuset échantillon.

Le profil thermique suivant a été utilisé :

- ✓ 50°C jusqu'à 1620°C à 10°C/minute
- ✓ atmosphère : Argon + 0.3% Oxygène (20mL/min)
- ✓ creuset en platine

Afin de soustraire au signal thermogravimétrique TG la contribution de la Poussée d'Archimède, une mesure dite à blanc (deux creusets vides) a été enregistrée dans les mêmes conditions opératoires, et les courbes présentées sont corrigées de la ligne de base obtenue.

2.6.8. Mesure de la masse volumique

Nous avons fait des mesures de la masse volumique de nos échantillons LGT, au moyen d'une balance hydrostatique (figure 2.19). Le principe de cette mesure est basé sur la poussée d'Archimède ; un solide plongé dans un liquide subit une force verticale dirigée vers le haut et égale (en intensité) au poids du volume de liquide déplacé. Le poids apparent p_{app} d'un solide complètement immergé (figure 2.18) :

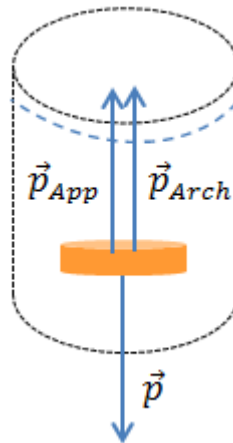


Figure 2.18 : Forces sur un corps immergé

$$\vec{p}_{App} = \vec{p} - \vec{p}_{Arch} = m_0 \vec{g} - \rho_{liq} V_{sol} \vec{g} = m_1 \vec{g} \quad (2.18)$$

Où

m_0 : Masse en grammes de l'échantillon avant immersion

m_1 : Masse en grammes de l'échantillon en immersion

\vec{g} : Accélération de la pesanteur

V_{liq} : Volume de l'échantillon solide

Pendant la pesée de l'échantillon solide immergé dans le liquide, il faut veiller à éliminer les bulles d'air par agitation du liquide d'immersion.

La masse volumique de l'échantillon est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_{sol} = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \rho_{liq} \quad (2.19)$$

ρ_{liq} : Masse volumique du liquide en grammes par centimètre cube



Figure 2.19 : Balance hydrostatique de mesure de masse volumique

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus et les discussions de ces résultats pour les différents matériaux langatate (LGT) élaborés. Les résultats d'analyse par diffractions des rayons X, analyse thermique différentielle et gravimétrie (TG-ATD) et de caractérisation par mesure de qualité intrinsèque, spectroscopie d'absorption et infrarouge et mesure de la densité seront détaillés dans les paragraphes suivants. Nos matériaux LGT étudiés ont été élaborés soit par réaction à l'état solide (voie sèche) soit par la méthode de tirage Czochralski Cz.

3.1. Analyse par diffraction des rayons X des composés de base

Nous avons analysé par diffraction des rayons X les composés de base de haute pureté (> 99,99%) suivants : Ga_2O_3 , Ta_2O_5 et La_2O_3 . L'identification de leur structure a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS. Les résultats de l'analyse sont les suivants :

- Ga_2O_3 : sur la figure 3.1 les pics indiquent la présence de la phase monoclinique Ga_2O_3 (fiche JCPDS 04-007-1397).
- Ta_2O_5 : sur la figure 3.2 l'indexation des pics de diffraction, les pics indiquent la présence de la phase orthorhombique Ta_2O_5 (fiche JCPDS n° 00-025-0922).
- La_2O_3 : sur la figure 3.3 le caractère hygroscopique de ce composé fait apparaître la carbonatation et l'hydratation de celui-ci sous la forme chimique $\text{La}(\text{OH})_3$. Cet élément réagit fortement avec l'atmosphère ce qui modifie fortement sa structure cristalline [104], (fiche JCPDS 01-075-1900).

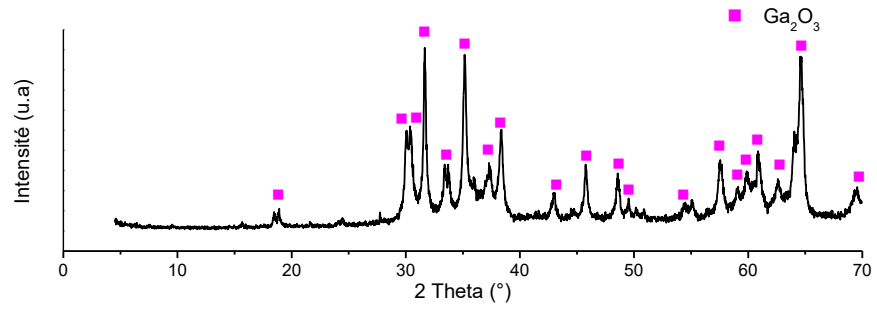


Figure 3.1 : Diffractogramme des rayons X de Ga₂O₃ poudre

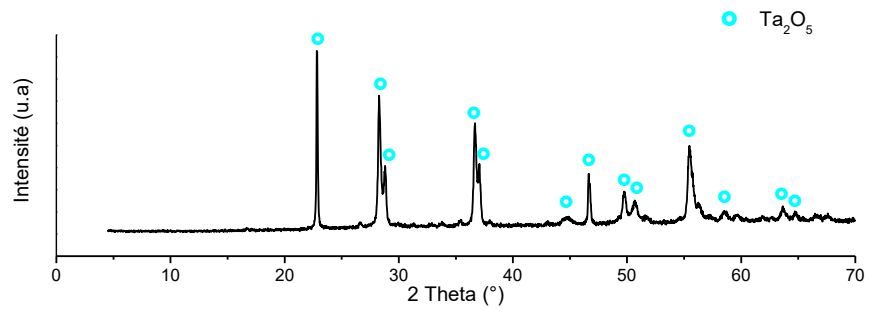


Figure 3.2 : Diffractogramme des rayons X de Ta₂O₅ poudre

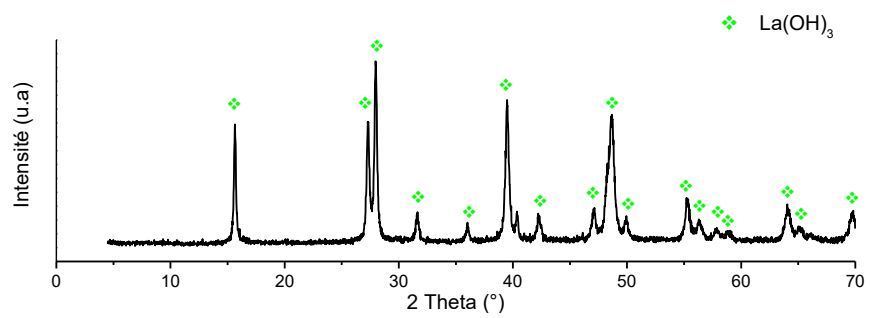


Figure 3.3 : Diffractogramme des rayons X de La₂O₃ poudre

3.2. Analyse par diffraction des rayons X de LGT fritté

LGT fritté à 1200°C :

Les résultats de la diffraction X montrent alors la présence des phases suivantes, à savoir : la phase LGT, la phase pérovskite LaGaO_3 , la phase LaTaO_4 et la phase Ga_2O_3 (figure 3.4)

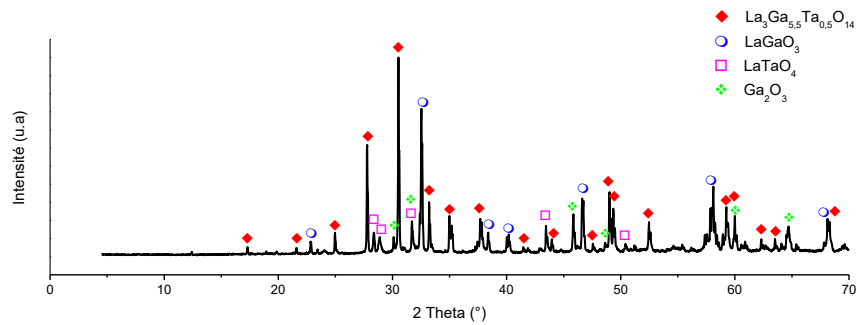


Figure 3.4 : Diffractogramme des rayons X de LGT fritté à 1200°C

LGT fritté à 1350°C :

L'analyse du diffractogramme de rayons X de la poudre synthétisé à 1350 °C révèle la présente des phases suivantes : la phase LGT et la phase pérovskite LaGaO_3 comme indiqué sur la figure 3.5.

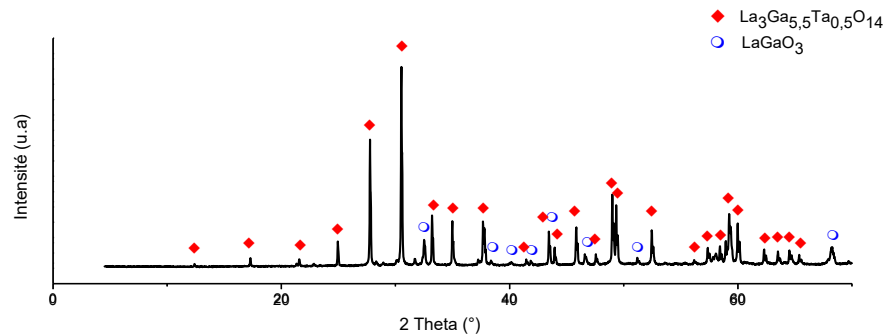


Figure 3.5 : Diffractogramme des rayon X de LGT fritté à 1350 °C

3.3 Application de la croissance cristalline par la méthode Czochralski aux monocristaux LGT

3.3.1 Déroulement d'un tirage

Compte tenu de la forte réactivité de l'Iridium avec l'oxygène, le tirage doit s'effectuer dans une enceinte parfaitement étanche et purifiée en effectuant un vide poussé ($10^{-4} / 10^{-5}$ Torr) avant d'établir une atmosphère Ar ou Ar/O₂, et porter le bain à fusion et d'effectuer le tirage.

Lors du contact germe-bain fondu, le germe en rotation est approché lentement de la surface du bain. Si la température du bain est trop élevée, le germe fond jusqu'à ce qu'il y ait rupture du contact entre lui et le bain. Si, au contraire, la température est trop basse, il y aura cristallisation rapide autour du germe initial avec création de nouveaux germes induisant une croissance polycristalline. Ce dernier cas peut être évité de façon relativement aisée car, avant la mise en contact, il y a formation d'une peau en surface de bain facilement visible. On cherche donc à imposer au bain une température intermédiaire. Dans ce cas, 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.

La figure 3.6 représente l'évolution de la masse en début de la croissance, le premier saut est la prise de masse de la balance à la connexion, ce saut résulte à cause des forces de la tension superficielle du bain fondu agissant sur le germe, ensuite la fusion d'une très faible quantité du germe et enfin le début de la cristallisation du liquide sur le germe.

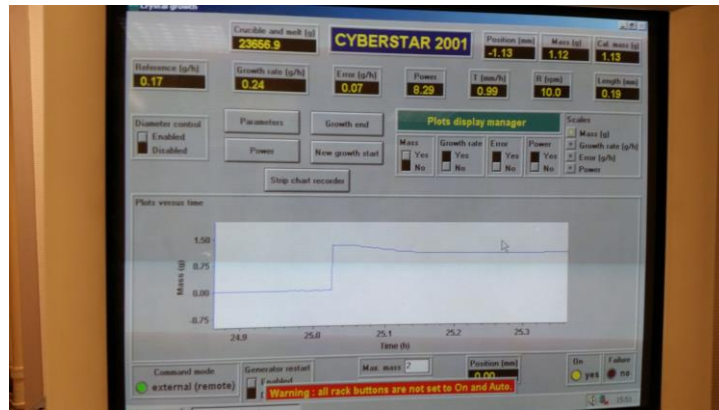


Figure 3.6 : Ecran de contrôle du tirage au cours de la cristallization, courbe prise de masse en début de la croissance.

Une fois le tirage enclenché, un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe apparaît appelé affinage. Il permet d'éliminer les germes parasites qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide. 10 mm d'affinage sont généralement suffisants.

Le monocristal obtenu à la fin du tirage est constitué des parties suivantes :

Tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre souhaité. 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 extraites les pièces utiles.

Pied : cette étape est le pendant de la tête. Le diamètre du cristal est progressivement réduit de façon à minimiser la zone de contact entre le liquide et le cristal jusqu'à la déconnexion. En effet, au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu. Eventuellement, il peut y avoir une déconnexion au cours de cette étape.

A la fin de la croissance cristalline l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre le cristal et le bain, opération appelée décrochage ou déconnexion. Des rampes de refroidissement permettent à l'ensemble du système d'atteindre lentement la température ambiante. Cette opération peut aussi se faire en automatique sur un programme bien défini.

3.3.2 Problèmes rencontrés

A haute température, en présence d'oxygène l'iridium s'oxyde très facilement. Il faudra donc travailler dans une enceinte sous atmosphère inerte (azote ou argon) pour préserver ce creuset extrêmement coûteux.

L'ensemble creuset/bain/cristal est maintenu sous atmosphère inerte d'argon grâce à une circulation continue de ce gaz. Il a été montré que le sesquioxyde de gallium Ga_2O_3 a tendance à se décomposer en suboxyde Ga_2O [105]. En libérant de l'oxygène selon la réaction



Une autre conséquence néfaste sur la qualité du cristal est le changement de la composition du bain du fait que le suboxyde Ga_2O est très volatil. En effet, La pression de 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.

3.3.3 Conditions de croissance

Les monocristaux de LGT, sont élaborés par la méthode Cz en utilisant deux germes LGT : l'un de diamètre 6 mm, de masse 9,91 g et orienté suivant l'axe X, et l'autre de diamètre 6 mm, de masse 10,42 g, orienté suivant l'axe Z. Les deux germes ont été nettoyé chimiquement avec du H_2PO_4 pendant une heure.

Pour le chauffage inductif, nous avons utilisé deux bobines, l'une de section carrée et l'autre de section circulaire.

3.3.4 Dimensions et mise en place du creuset

Dans ce travail nous avons utilisé un creuset en Iridium dont les dimensions et les positions relatives par rapport à la bobine de chauffage ainsi que les différentes configurations d'isolation thermique sont indiqués dans les tableaux 3.1 et 3.2 :

Tableau 3.1 : Paramètres de croissance cristalline fixés dans tous les tirages des cristaux de LGT.

Densité du solide	Densité du liquide	Diamètre du creuset	Hauteur du creuset	Épaisseur de paroi	Masse du creuset
6,13 g/cm ³	5,65 g/cm ³	60 mm	70 mm	1,5 mm	560 g

Tableau 3.2 : Position du creuset et la construction céramique au cours du tirage des cristaux de LGT.

Tirage N°	Position creuset /bobine inductive	Isolation thermique du creuset
LGT1	0	Cheminée interne (tube d'alumine 11 cm de longueur) Cheminée externe (3 tubes de zircon) Couvercles céramiques
LGT2	0	Trois tubes de zircon Couvercles céramiques
LGT3	0	Tube d'alumine 11 cm Trois tubes de zircon Couvercles céramiques
LGT4	-5 mm	Tube d'alumine 17 cm Trois tubes de zircon Couvercles céramiques
LGT5	+10 mm	Tube d'alumine 22 cm Trois tubes de zircon Couvercles céramiques
LGT6	+13 mm	Tube d'alumine 22 cm Deux tubes de zircon Deux couvercles céramiques + fenêtre de saphir
LGT7	+13 mm	Tube d'alumine 22 cm Deux tubes de zircon Deux couvercles céramiques + fenêtre de saphir et l'addition de la laine d'alumine

Les positions relatives du creuset ont été optimisées en fonction du nombre, de la nature, de la forme et des positions des écrans thermiques utilisés. Parmi ces configurations, certaines nous ont permis de minimiser les gradients thermiques axiaux et radiaux.

3.3.5 Paramètres pris en compte dans le processus de régulation

Dans le but d'optimiser la croissance cristalline du LGT, nous avons introduit un certain nombre de paramètres liés à la régulation thermique de la machine Cz, à savoir : les densités solide et liquide du matériau, les paramètres géométriques du lingot, le diamètre du creuset, les vitesses de tirage et de rotation, l'étape de déconnexion du lingot, le processus de refroidissement ainsi que la rampe de chauffage. Nous avons regroupé l'ensemble de ces paramètres dans les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 :

Tableau 3.3 : Vitesse de tirage, vitesse de rotation et la charge dans le creuset

Tirage N°	Vitesse de tirage (mm/h)	Vitesse de rotation (rpm)	Charge fritté ou craquelé (g)	Masse du lingot tiré (g)
LGT1	1	10	828 (origine : Craquelé)	610,5
LGT2	1-1,3	10	821 (531 Craquelé + 290 semi-fritté)	597
LGT3	1	10	818,78 (223,78 Craquelé + 595 fritté)	610
LGT4	1	6	940,74 (506,74 Craquelé + 368 fritté + 66 semi fritté)	617,34
LGT5	1-1,3	10	442 (Craquelé)	324
LGT6	1	10	999,8 (fritté)	458,21
LGT7	1-2	12	999 (861 Craquelé + 138 Fritté)	448,63

Dans le tableau 3.4, nous avons représenté les paramètres géométriques indiquant l'affinage, la tête, le corps et le pied de chacun des lingots tirés; ces différents paramètres sont détaillés sur la figure 2.2.

Tableau 3.4 : Paramètres géométriques des cristaux tirés

Tirage N°		Affinage	Tête	Corps	Pied
LGT1	Longueur (mm)	10	23	90	12
	Diamètre (mm)	6		35	6
LGT2	Longueur (mm)	10	23	90	12
	Diamètre (mm)	6		35	6
LGT3	Longueur (mm)	12	23	90	12
	Diamètre (mm)	6		35	6
LGT4	Longueur (mm)	10	23	90	12
	Diamètre (mm)	6		35	10
LGT5	Longueur (mm)	10	30	75	12
	Diamètre (mm)	6		30	10
LGT6	Longueur (mm)	10	32	83	12
	Diamètre (mm)	6		30	10
LGT7	Longueur (mm)	5	32	83	12
	Diamètre (mm)	6		30	5

Le demi-angle de tête doit être petit ($<45^\circ$), de sorte que la tête soit allongée. Une telle forme laisse peu de chance à de nouvelles germinations périphériques de voir le jour. La tête fait partie de la zone utile dans laquelle nous pourrions extraire des wafers à tailler. Le diamètre du corps du lingot est en moyenne moitié moins grand par comparaison avec le diamètre du creuset. Le demi-angle de pied du lingot étant élevé ($>45^\circ$), il permet de diminuer le diamètre du cristal le plus rapidement possible sans risquer une déconnexion brutale.

Les paramètres utilisés dans la phase d'extraction du lingot LGT sont regroupés sur le tableau 3.5 : la hauteur d'extraction, la vitesse d'extraction, les rampes de la puissance à partir d'une puissance P_0 de la déconnexion. Nous avons indiqué les consignes de puissance S1 et S2 lors du refroidissement ainsi que les durées D1 et D2 des deux rampes sur la figure 3.7.

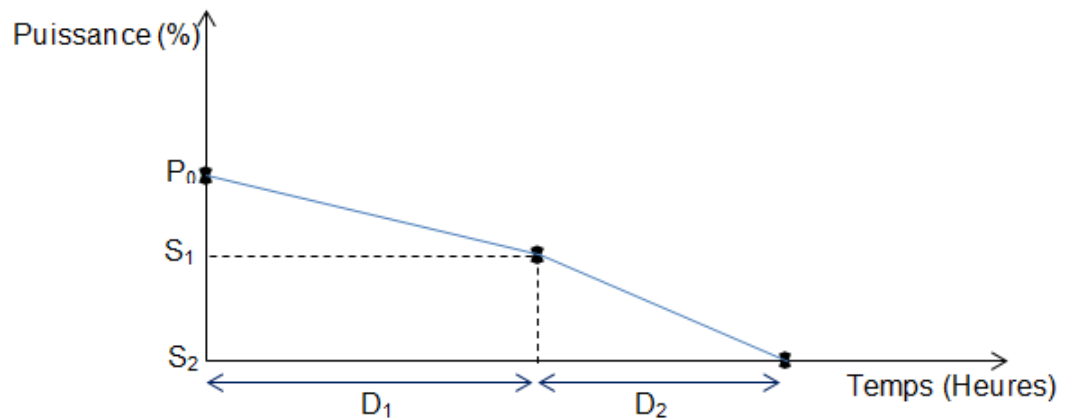


Figure 3.7 : Représentation de la phase de refroidissement

Tableau 3.5 : Paramètres de tirage pendant l'extraction

Tirage N°	Puissance de connexion (%)	Hauteur d'extraction (mm)	Vitesse d'extraction (mm/min)	S1 (%)	S2 (%)	D1 (heures)	D2 (heures)
LGT1	7,9	10	1	4	0	48	20
LGT2	8,1	10	1	6	0	24	25
LGT3	8	15	1	6	0	24	25
LGT4	8	8	0,5	6	0	24	25
LGT5	10,3	8	0,5	6	0	35	25
LGT6	9,9	8	0,4	6	0	35	30
LGT7	8,8	8	0,4	6	0	35	30

3.4 Résultats obtenus

Nous avons tiré nos monocristaux de la famille de la langatate en utilisant plusieurs protocoles afin d'optimiser la qualité de nos lingots. Les protocoles utilisés consistent à faire varier les paramètres suivants :

- Orientation X et Z du germe
- Atmosphère Ar ou Ar / O₂
- Configuration d'isolation thermique
- Vitesses de translation et de rotation

Les résultats obtenus montrent que certains cristaux non traités thermiquement sont incolores et d'autre de couleur orange, mais présentent des défauts liés aux contraintes thermiques. Nous avons procédé à des recuits post tirage sous air pour les lingots LGT1 et LGT5. Le lingot LGT1 est resté de même couleur orange alors que le lingot LGT5 d'incolore, il est devenu de couleur orangé.

Les lingots LGT2, LGT3, LGT4, LGT6 et LGT7 n'ont pas subi de recuit post tirage en raison des fissures observés sur l'ensemble des lingots. Dans le tableau 3.6, nous avons regroupé les résultats des tirages avant et après recuit :

Tableau 3.6 : Résultats de cristallogénèse obtenus

Tirage N°	germe	Atmo	Couleur sans recuit	Recuit après le tirage	Couleur avec recuit	Etat du lingot
LGT1	Z	Ar + 1%O ₂	Orange	Air 1400 °C 24 h	Orange	Moitié haute lisse moitié basse rugueuse
LGT2	Z	Ar	Incolore	Non	Incolore	Fissuré à moitié pendant la croissance
LGT3	Z	Ar	Incolore	Non	Incolore	Fissuré entièrement pendant la déconnexion
LGT4	Z	Ar + 1%O ₂	Orange	Non	orange	Fissuré à moitié pendant le refroidissement
LGT5	X	Ar	Incolore	Air 1200 °C 24 h	orange	Non fissuré De couleur orange après le recuit
LGT6	X	Ar	Incolore	Non	Incolore	Fissuré complètement pendant le refroidissement
LGT7	X	Ar	Incolore	non	Incolore	Fissuré complètement pendant le refroidissement

Nous avons reproduit les photographies des lingots LGT1, LGT2, LGT3, LGT4, LGT5, LGT6 et LGT7 sur les figures 3.8, 3.9 et 3.10 :



Figure 3.8 : Cristal LGT1, inchangé avant et après le recuit





Figure 3.9 : Cristaux sans recuit : a) LGT2, b) LGT3, c) LGT4, d) LGT6 et e) LGT7

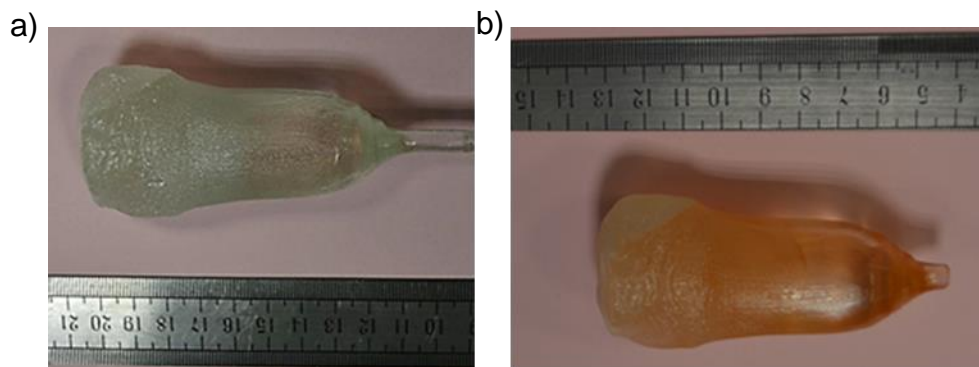


Figure 3.10 : Cristal LGT5 a) avant recuit, b) après recuit sous air.

3.5 Défauts dans les cristaux tirés

Les contraintes :

Les contraintes, généralement d'origine thermique, sont très nuisibles à la qualité des cristaux. Elles sont, en effet, responsables de l'apparition de défauts qui peuvent avoir de graves conséquences, allant jusqu'à la dislocation complète du cristal. Elles sont susceptibles de provoquer la fracture des cristaux au cours des opérations d'usinage et de polissage ainsi que la dégradation des performances piézoélectriques. Ces contraintes trouvent leur origine dans les gradients thermiques subits par le cristal au cours de la croissance puis lors de son refroidissement. Les défauts qu'elles génèrent sont l'apparition de fractures qui

peuvent être dues à l'apparition de dislocations dans le cristal afin de relaxer localement les contraintes.

Les inclusions :

Les inclusions sont fortement liées à la forme locale de l'interface de cristallisation si elle est déstabilisée ou facettée, un corps étranger (éclat d'iridium ou inclusion) peut alors pénétrer à l'intérieur du cristal provoquant des germinations parasites et la perte de la cristallinité (devient polycristal).

Les bulles :

Ces défauts volumiques sont généralement visibles à l'œil nu dans le cristal. Cela est lié à leur taille plus importante que celle des inclusions. L'origine de ces bulles se situe dans la couche de liquide adjacente au cristal. L'interface de cristallisation tend à les rejeter vers le liquide et il se forme une couche de liquide qui peut être sursaturée. Des bulles de gaz apparaissent de la décomposition du liquide en surfusion ou bien à partir des gaz d'argon ou d'oxygène et peuvent être emprisonnées dans le cristal selon un mécanisme similaire à celui de la capture d'inclusions solides.

Les échantillons de la figure 3.11 présentent des défauts récurrents (fissures, inclusions et bulles) qui apparaissent au cours de la croissance cristalline des cristaux langatate.

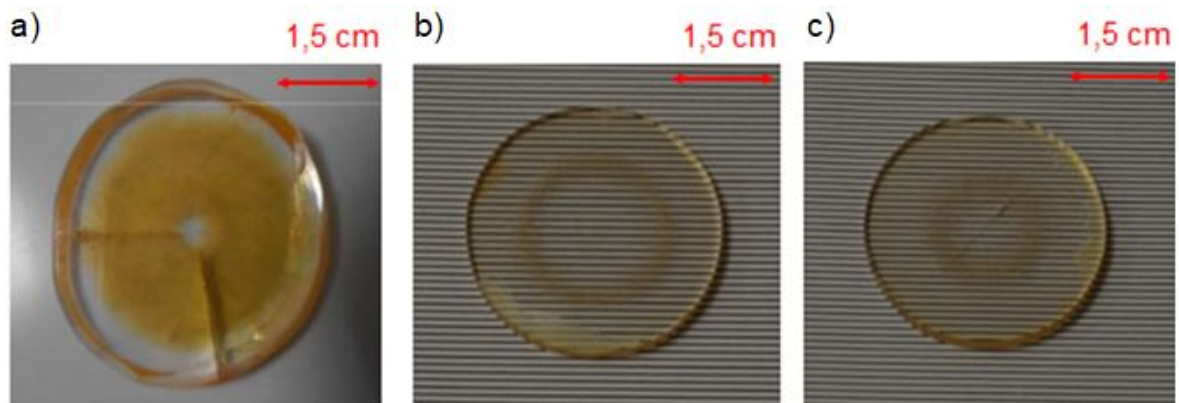


Figure 3.11 : Propagation de défauts récurrents au cours de la croissance cristalline a) tête du LGT4, b) et c) pris du corps du LGT1.

Les deux photographies de la figure 3.12 ont été prises par un microscope optique avec des grossissements respectifs x50 et x100 de deux échantillons bien polis de l'épaule du cristal LGT1 (orange) tiré sous atmosphère Ar/1% O₂. Des zones allant du centre vers la périphérie ont été examinées.

Dans ces zones intermédiaires les défauts commencent à se propager à partir des facettes. On distingue la présence de deux sortes de taches, noires et blanches. Les taches noires, qui n'ont pas une forme bien déterminée, seraient des inclusions d'Iridium. Quant aux taches blanches, elles seraient soit des bulles soit des phases secondaires qui se sont formées pendant le tirage, telles que la phase pérovskite LaGaO₃ ou le monoxyde de gallium Ga₂O qui s'est formé suite à la décomposition de Ga₂O₃. La raison en est que l'apport de matière par le cristal est beaucoup plus rapide pour les gros lingots et que le taux de diffusion à l'interface cristal-liquide devient plus critique. En d'autre terme, à moins que la composition du bain fondu ne soit correcte, il est très facile de former des défauts. L'inclusion blanche opaque est toujours associée à un mauvais contrôle de la composition à l'état fondu.

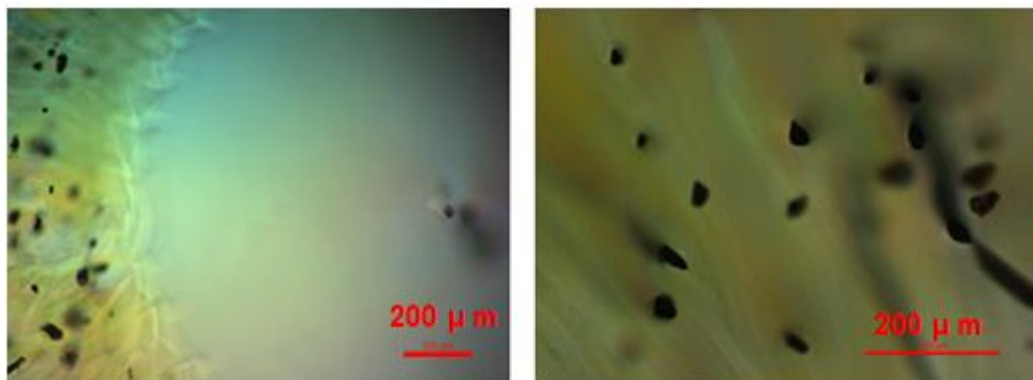


Figure 3.12 : Imagerie par microscopie optique, pénétration des inclusions d'iridium dans les cristaux langatate.

3.6 Discussion des résultats obtenus

Les monocristaux LGT2 et LGT3, tirés selon la direction Z, sous atmosphère Ar, ont un diamètre égal à 35 mm légèrement supérieur à la moitié du diamètre du creuset (60 mm). Le cristal LGT2 présente une légère striction dans le corps du lingot due à la fluctuation de l'erreur relativement rapide et amplifiée de la régulation. Ceci est probablement provoqué par la non planéité de l'interface de cristallisation. La régulation thermique peut être instable en raison de la différence

de température entre la périphérie et le centre du cristal, qui doit être très faible dans un tirage stable.

Nous avons observé sur le cristal LGT3 des fissurations pendant la déconnexion et non pas au cours de la croissance. Nous avons attribué ce phénomène à la rapidité de déconnexion qui a probablement provoqué la propagation de contrainte thermique, et cela, avant la formation totale du monocristal.

Les monocristaux LGT6 et LGT7, tirés suivant la direction X et sous atmosphère Ar, ont un diamètre de 30 mm égal à la moitié du diamètre du creuset. Durant toute la période de tirage les monocristaux ont présenté une morphologie cristalline sans défauts apparents jusqu'au moment du retrait de l'échantillon de l'enceinte du four Cz, où nous avons observé les fissures propagées le long du cristal. Nous avons attribué l'apparition de ce crack dans la phase de refroidissement aux choix des durées des pentes de refroidissement égales respectivement à 35 et 30 heures. Ces durées ne semblent pas suffisantes pour atteindre l'état d'équilibre en cours de refroidissement; cet équilibre thermique pourrait agir sur la dilatation thermique anisotrope ($\alpha_a=6,17 \cdot 10^{-6}/K$ et $\alpha_c=4,05 \cdot 10^{-6}/K$) provoquant des fissures à partir de l'épaule, première partie du cristal qui subit la variation thermique.

Le monocristal LGT5 a été tiré à partir d'une charge relativement faible (400 g) par rapport aux autres lingots, ce qui a entraîné un élargissement de la base du lingot (figure 3.10), et ce, probablement à cause de la faible quantité de liquide restant dans le creuset. Afin d'exploiter au maximum le liquide restant dans le creuset, nous avons opté au pilotage manuel pour déconnecter le cristal.

Les monocristaux LGT1 et LGT4 ont été tirés suivant la direction Z et sous atmosphère Ar + 1%O₂. Les vitesses de rotation utilisées pour ces cristaux sont de 6 tr/min pour LGT4 et de 10 tr/min pour LGT1. Les deux lingots obtenus ont un diamètre de 35 mm (plus de la moitié du diamètre du creuset 60 mm). Nous n'avons observé aucune fluctuation de la régulation thermique durant la croissance, ce qui indique une bonne stabilité avec les conditions de croissance choisies.

Parmi tous les cristaux tirés, seuls les lingots LGT1 et LGT4 présentent un dégagement de Ga₂O₃ négligeable durant la croissance, ce qui nous laisse conclure que l'atmosphère Ar + 1% O₂ permet d'éviter l'écart à la stœchiométrie.

Néanmoins, le choix de ce type d'atmosphère avec 1% O₂ a provoqué l'oxydation du creuset Iridium, les goupilles, le porte germe, ainsi que l'after heater.

Du point de vue qualité de la cristallinité des lingots, nous avons observé des inclusions noirâtres attribuées à la présence d'Iridium à l'intérieur des cristaux (figure 3.12). Le lingot LGT4 présente des fissures au niveau de l'épaule mais pas au niveau du corps ni au niveau du pied. Ces fissures, apparues pendant la période de refroidissement et après déconnexion, sont probablement dues aux choix des durées de refroidissement D1 (24 heures) et D2 (25 heures) qui semblent ne pas être suffisantes par rapport aux durées D1 et D2 choisies pour le lingot LGT1 (respectivement 48 h et 24 h).

Un facteur supplémentaire qui nous semble important au cours de la connexion et de la déconnexion est la tension superficielle du bain fondu qui varie en fonction de l'atmosphère de croissance. Sous atmosphère Ar, la prise de masse de la balance est supérieure à celle enregistrée sous atmosphère Ar + 1%O₂. De même, nous avons remarqué que la déconnexion sous Argon est réalisée pour des hauteurs d'extraction plus grande. Cela nous a obligé, pour les cristaux LGT6 et LGT7, à passer en mode manuel pour terminer l'opération de déconnexion. Les cristaux tirés dans l'atmosphère pure d'argon sont incolores et contiennent des joints de grains et des fissures. La surface à l'extrémité de l'épaule était plutôt rugueuse et ceci est lié à la vaporisation du Ga qui est réactive au cristal.

3.7 Optimisation des conditions de croissance

Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'optimisation des conditions de croissance cristalline de ce matériau ainsi que le contrôle des différents paramètres de tirage (vitesse, température, composition, gradient de température...) pour obtenir les monocristaux limpides.

Afin d'éviter l'évaporation de l'oxyde de gallium et l'oxydation du creuset d'iridium et d'obtenir des monocristaux d'une plus grande qualité piézoélectrique, les conditions de croissance peuvent être améliorées. En effet, plusieurs modifications ont été apportées :

Chambre de tirage : La croissance a lieu dans la même chambre de tirage décrite auparavant avec toutefois un changement : L'ensemble réfractaire est modifié et se compose, cette fois, d'éléments en alumine et en zircone. Par ailleurs, afin de mieux limiter les gradients thermiques radiaux dans le bain et longitudinaux dans

le four, le creuset est disposé au centre d'une construction en zircone composée de plusieurs éléments.

Atmosphère de croissance : Au lieu d'élaborer des monocristaux de langatate sous atmosphère contrôlée d'Ar, afin de minimiser la pression de vapeur saturante qui est plus élevée, le tirage a été réalisé sous atmosphère d'Ar + 0,01 O₂. Toutefois avec un excès 1% mol d'oxyde de gallium pour compenser les pertes par évaporation de Ga₂O₃ pendant la croissance. La chambre de croissance est remplie d'Ar + 0,01 O₂ et la charge est portée à fusion. Le bain est maintenu à cette température pendant 5 à 6 heures afin de stabiliser le bain fondu.

Un autre facteur permettant de réduire les contraintes est le refroidissement à l'issue de la croissance. Le refroidissement utilisé à la fin des premiers tirages durait 49-68 heures. En refroidissant plus lentement, soit pendant 80 heures, cette opération pourrait diminuer les contraintes internes dans le cristal et par conséquent éliminer la formation de fractures liées aux contraintes mécaniques, nous avons augmenté les durées des pentes dans la phase de refroidissement ; D₁ est égale à 45 heures et D₂ est égale à 35 heures. Nous avons regroupé l'ensemble des paramètres de régulation après optimisation dans les tableaux 3.7, 3.8 et 3.9 :

Tableau 3.7 : Vitesse de tirage, vitesse de rotation et la charge dans le creuset après optimisation.

Tirage N°	Vitesse de tirage (mm/h)	Vitesse de rotation (rpm)	Charge fritté ou craquelé (g)	Masse du lingot tiré (g)
LGT8	1	12	970 (420 Craquelé + 550 masse restante dans le creuset)	270,73
LGT9	1	12	979 (280 Craquelé + 669 masse restante dans le creuset)	312
LGT10	1	12	960 (420 Craquelé + 540 masse restante dans le creuset)	264

Tableau 3.8 : Paramètres géométriques des cristaux tirés après optimisation

Tirage N°		Affinage	Tête	Corps	Pied
LGT8	Longueur (mm)	5	35	40	15
	Diamètre (mm)	6		30	3
LGT9	Longueur (mm)	5	35	50	15
	Diamètre (mm)	6		30	3
LGT10	Longueur (mm)	5	35	40	15
	Diamètre (mm)	5		30	3

Tableau 3.9 : Paramètres de tirage pendant l'extraction après optimisation

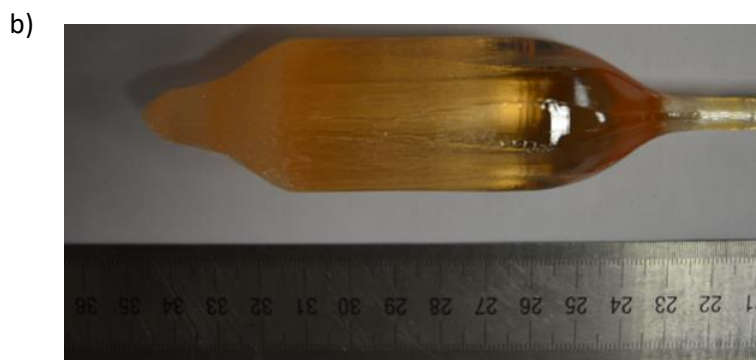
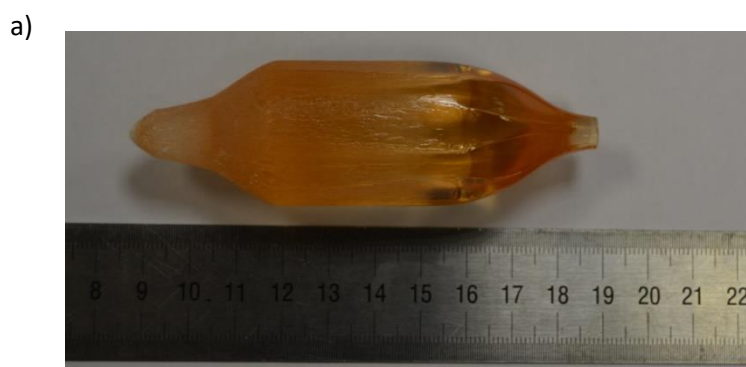
Tirage N°	Puissance de connexion (%)	Hauteur d'extraction (mm)	Vitesse d'extraction (mm/min)	S1 (%)	S2 (%)	D1 (heures)	D2 (heures)
LGT8	6,8	10	0,17	4	0	45	35
LGT9	6,8	10	0,17	4	0	45	35
LGT10	6,95	10	0,17	4	0	45	35

La photographie de la figure 3.13 représente un monocristal LGT durant la croissance sous le régime stationnaire de croissance par la méthode de tirage Cz, le régime hydrodynamique dans le bain fondu influe fortement sur la hauteur du ménisque, la forme et la stabilité de l'interface solide-liquide ainsi que la qualité du cristal. L'interface légèrement convexe maintenue durant la croissance pour assurer la formation des cristaux de qualité élevée mais la hauteur du cône est limitée pour ne pas approcher à la partie inférieure du creuset et casser le gradient provoquant la fissuration. La forme de l'interface dépend de la vitesse de rotation du cristal immergé dans le liquide (convection forcée) et le gradient de température.



Figure 3.13 : Croissance cristalline stable du monocristal de LGT.

L'optimisation des conditions de croissance des monocristaux de langatate et après modification des conditions de tirage, comme décrit précédemment. Ainsi, les monocristaux massifs de langatate de la Figure 3.14 a), b) et c), obtenu sous les nouvelles conditions de croissance, sont de bonne qualité.



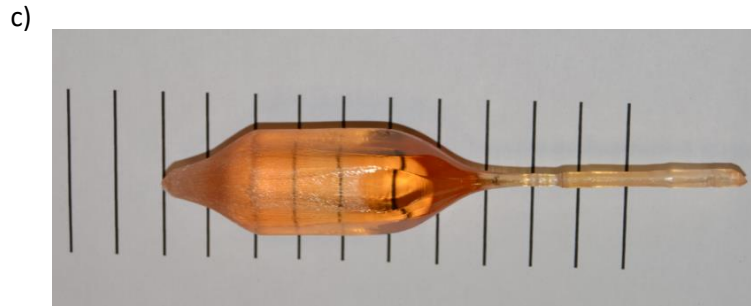


Figure 3.14 : Cristaux élaborés après l'optimisation des conditions de tirage, a) LGT8, b) LGT9 et c) LGT10.

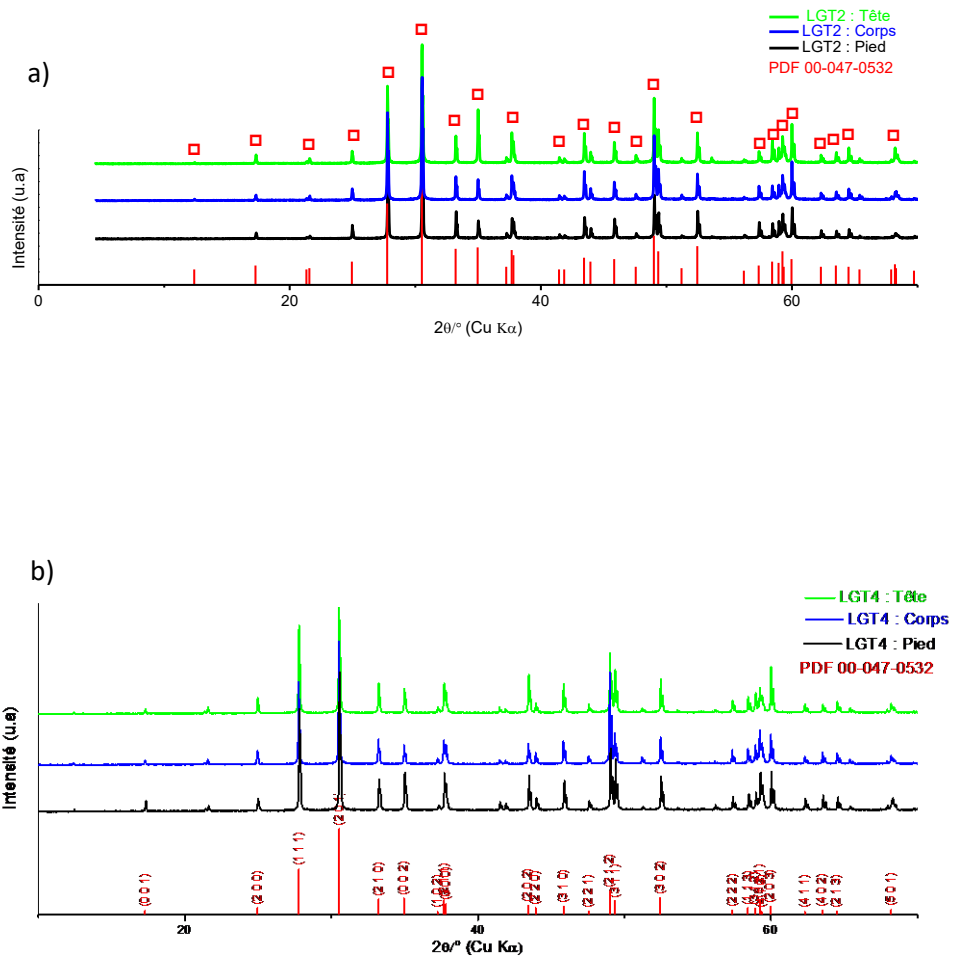
Des cristaux LGT (LGT8, LGT9 et LGT10) typiques pesant 250-350 g ayant un diamètre d'environ 30 mm et une longueur de 95-105 mm ont été tirés à partir du bain fondu par la technique de Czochralski. En fonction de la vitesse de tirage, la durée totale moyenne du processus, y compris l'installation du creuset, la fusion de la charge, la croissance et le refroidissement du cristal est d'environ deux semaines. La géométrie du fond (fin) des cristaux tirés et la longueur du pied dépendent du programme de paramètres de croissance sélectionné dans le logiciel de tirage [106] Les cristaux ont été principalement tirés selon la direction Z. Les lingots ont montré un aspect symétrique régulier compatible avec leur symétrie cristalline, le long de la circonférence de la partie cylindrique du lingot ainsi que dans la région de l'épaule, six facettes ($10\bar{1}0$) sont visibles, ce résultat de croissance était tout à fait cohérent avec les résultats de croissance de LGT rapportés par d'autres groupe [49] et [51] Le profil des cristaux tirés est cylindrique avec une bonne symétrie et une bonne uniformité. Le profil cylindrique a été ajusté en faisant varier les paramètres de tirage des cristaux, telles que la puissance de chauffage et la vitesse de tirage sont modifiés. D'autre part, les cristaux tirés dans le mélange Ar + O₂ (0.1%) sont transparents de couleur orange. Aucun défaut apparent, telles que fissures, joints de grains et inclusions, n'a été observé dans le cristal tiré dans l'atmosphère mixte Ar + O₂ (0,1%). La coloration de LGT tiré dans l'atmosphère Ar + O₂ (0,1%) confirme l'impact de l'oxygène sur la coloration des cristaux LGT. L'utilisation d'un mélange de gaz oxygène avec de l'argon minimisera la décomposition de Ga₂O₃ et limitera l'évolution de la composition dans le diagramme d'équilibre ternaire La₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅. Si l'atmosphère de croissance contient plus de 1% d'oxygène, le creuset Ir a été oxydé et de petites

particules d'iridium ont été observées dans la surface du cristal et le bain fondu solidifié.

3.8 Caractérisation structurale par DRX

Nous avons analysé par diffraction des rayons X les poudres LGT (cristaux broyées) à température ambiante et pour 2 θ compris entre 10 et 70°. Ces analyses ont révélé l'existence de la seule phase LGT stœchiométrique sans aucune phase secondaire conformément à la fiche JCPDS : 00-047-0532.

La figure 3.15 a), b) et c) représente les diffractogrammes des différentes parties des lingots tirés (LGT2, LGT4 et LGT10), à savoir, tête, corps et pied de chacun des cristaux tirés. Nous avons remarqué une homogénéité quasi parfaite des lingots par rapport à la fiche JCPDS, ce qui atteste la bonne qualité cristalline et structurale pour la suite de notre étude.



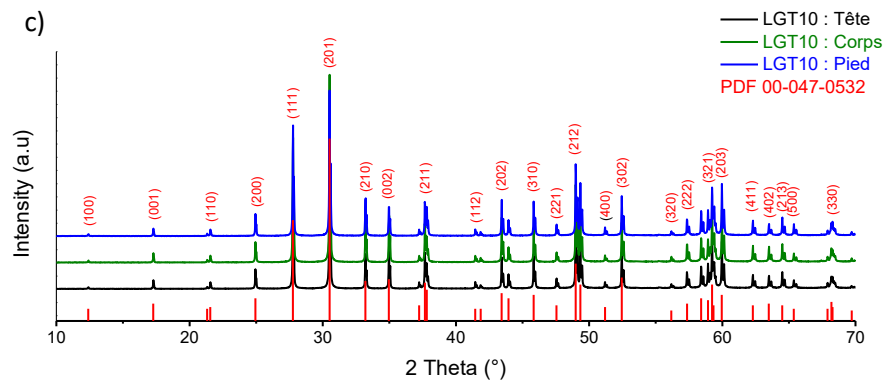


Figure 3.15 : Diffractogramme des rayons X des cristaux LGT : a) LGT2, b) LGT4 et c) LGT10.

Le tableau 3.10 résume les paramètres de maille a et c pour les différentes parties du lingot LGT10 (tête, corps et pied) tiré sous atmosphère Ar + 0,1% O₂. Ces valeurs indiquent l'homogénéité de nos cristaux.

Tableau 3.10 : Paramètres de maille du lingot LGT10

Position du cristal	a (Å)	c (Å)
Tête	8,23467(4)	5,12711(5)
Corps	8,23437(6)	5,12689(4)
Pied	8,23437(7)	5,12705(8)

Dans le tableau suivant, nous avons regroupé en plus des paramètres de maille, le volume et la masse volumique (par la méthode semi empirique basée sur le calcul des paramètres de mailles a et c puis le volume de la maille) de plusieurs lingots tirés. L'évolution de ces paramètres en fonction des conditions de tirage est représentée sur la figure 3.16.

Tableau 3.11 : Paramètres de maille, volume de maille et masse volumique calculée des différents cristaux.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ρ (g/cm ³)
LGT1	8,22981	5,12438	300,574596	6,1571
LGT2	8,23155	5,12544	300,762988	6,1532
LGT4	8,23428	5,12596	300,993372	6,1485
LGT8	8,23272	5,12565	300,861295	6,1512
LGT9	8,23335	5,12610	300,934229	6,1497
LGT10	8,23467	5,12711	301,090139	6,1465

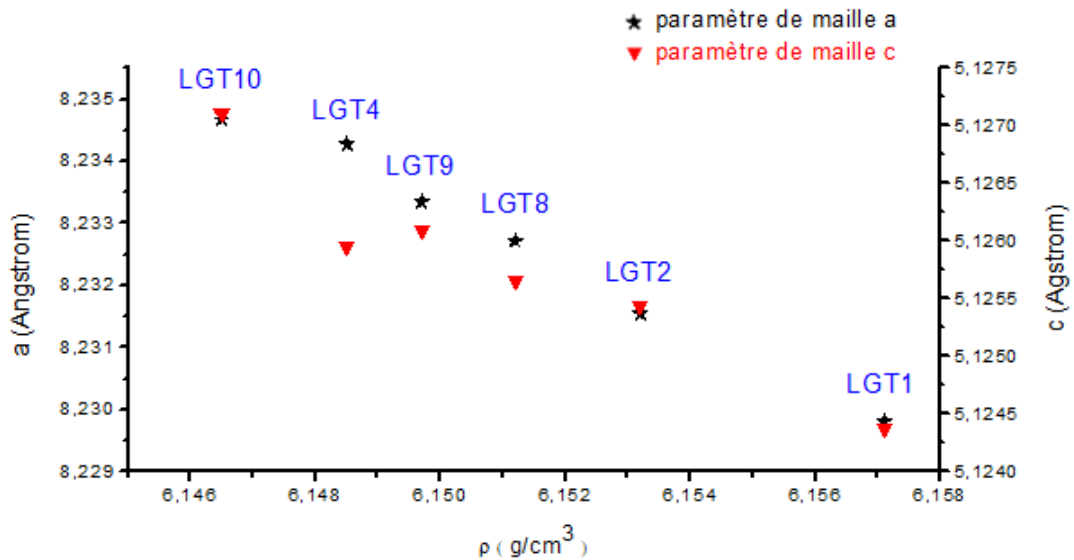


Figure 3.16 : Paramètres de maille a et c en fonction de la masse volumique ρ

Selon la qualité de nos cristaux tirés ; LGT8, LGT9 et LGT10 sont de meilleure qualité, la valeur moyenne de la masse volumique de ces monocristaux est $\rho = 6,1491 \text{ g/cm}^3$.

Afin de comparer les résultats semi-empiriques et ceux empiriques dans la mesure de la masse volumique des cristaux LGT, pour la mesure empirique, nous avons utilisé un pycnomètre basé sur le principe d'Archimède à la température $T=21,5^{\circ}\text{C}$. Nous avons regroupé sur le tableau 3.12 les résultats de la mesure.

Tableau 3.12 : Mesure de masse volumique du cristal LGT1.

Echantillon	Début de la croissance	Corps du lingot (échantillon 1)	Corps du lingot (échantillon 2)
Fraction solidifiée	0,0298	0,5117	0,588
Masse (g)	32,5785	43,4884	44,4697
Incertitude sur m (g)	0,0004	0,0003	0,0022
Masse volumique (g/cm^3)	6,1373	6,1364	6,1382
Incertitude sur ρ (g/cm^3)	0,0014	0,0014	0,0026

Sur la figure ci-dessous nous avons constaté que la masse volumique est presque constante en fonction de la fraction solidifiée.

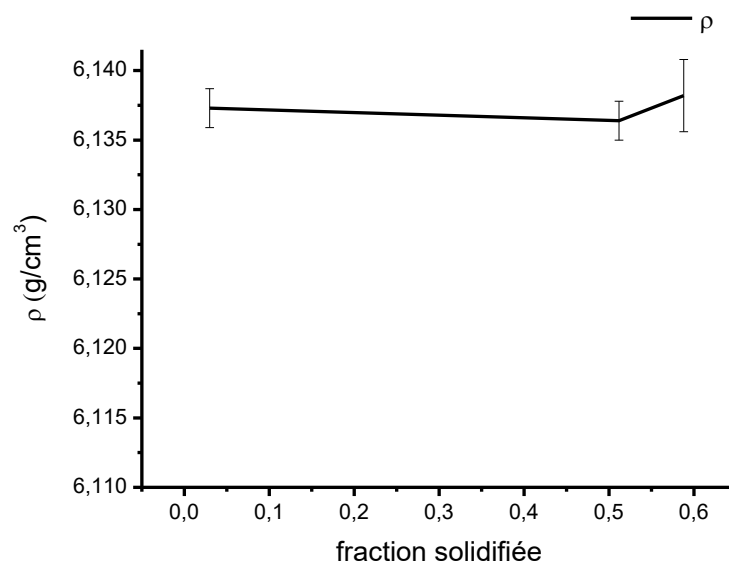


Figure 3.17 : Masse volumique en fonction de la fraction solidifiée

Nous avons calculé la valeur moyenne de la masse volumique empirique de trois de nos échantillons qui a pour valeur $\rho_m = 6,1373 \text{ g/cm}^3$ avec un écart-type de $0,0007 \text{ g/cm}^3$. Nous constatons que la valeur semi empirique $\rho = 6,1491$ est une valeur parfaite par rapport à la mesure empirique $\rho_m = 6,1373$ plus réaliste.

3.9 Analyse thermique TG-ATD

3.9.1 Résultats obtenus

Nous avons procédé à l'analyse thermique TG-ATD sur deux types d'échantillons : l'un monocristallin et l'autre poudre frittée. Cette analyse nous a permis de caractériser la nature de la fusion de ces échantillons ainsi que l'hygroscopie de ces derniers. Les échantillons soigneusement pesés sont mis dans un creuset en platine, et en référence, un creuset en platine vide est utilisé afin de soustraire le signal thermique. Les masses initiales utilisées sont répertoriées dans le tableau 3.13 ci-dessous.

Tableau 3.13 : Masses initiales utilisées pour TG-ATD

Echantillon	Masse initiale (mg)
monocristal	120.83
poudre frittée	128.64

Aucune variation de masse significative n'a été enregistrée sur les courbes TG, pour l'échantillon poudre fritté, comme indiqué sur la figure 3.18. Cela nous a permis de confirmer que ce composé n'est pas hygroscopique.

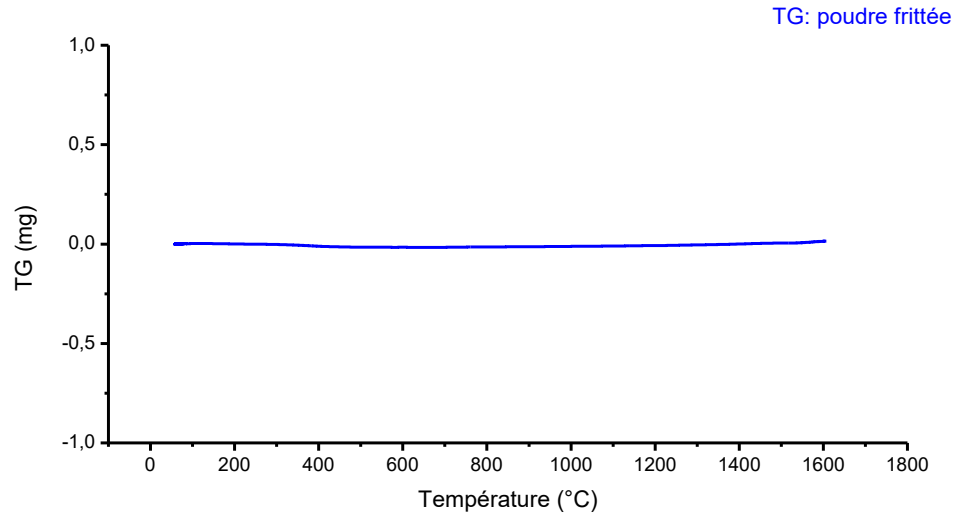


Figure 3.18 : Courbe TG en fonction de la température enregistrée de la poudre frittée.

3.9.1.1 Echantillon monocristallin

L'enregistrement ATD de l'échantillon monocristallin, en montée de température, est représenté sur La figure 3.19. La courbe est représentée en fonction de la température de 50 °C à 1620 °C, avec une rampe de 10 °C/min et sous atmosphère Ar + 0,3 % O₂ (20mL/min). La température de début de fusion (T_{onset}) a été déterminée est vaut : T_{onset} : 1493.6 °C. La température de fusion totale est donnée par T_{max} = 1511,98°C.

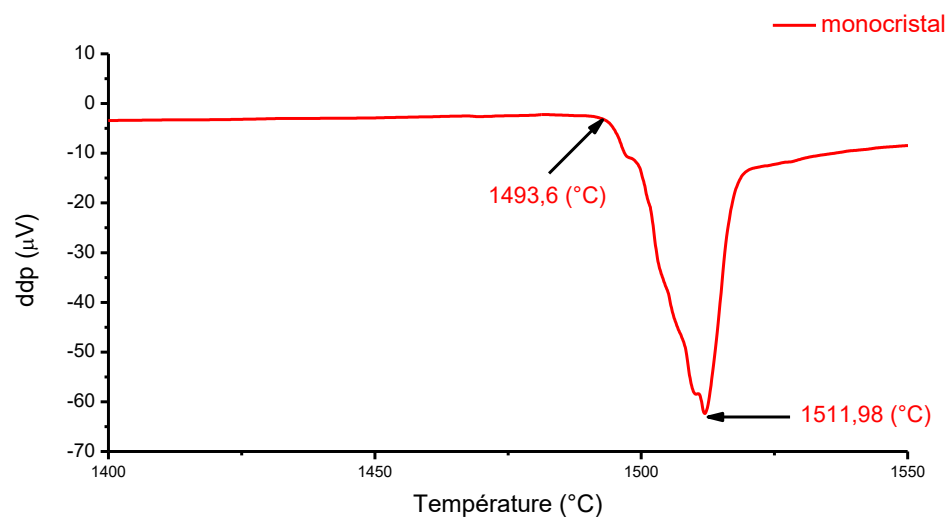


Figure 3.19 : Courbe ATD en montée de température (l'échantillon monocristallin).

La figure 3.20 représente l'enregistrement de la courbe ATD de l'échantillon monocristallin en fonction de la température au cours du refroidissement avec la même rampe. Nous avons remarqué sur cette courbe la présence de réactions exothermiques au nombre de quatre autour des températures suivantes : 1110.4°C, 1260.8°C, 1322.7 °C et 1480.9 °C.

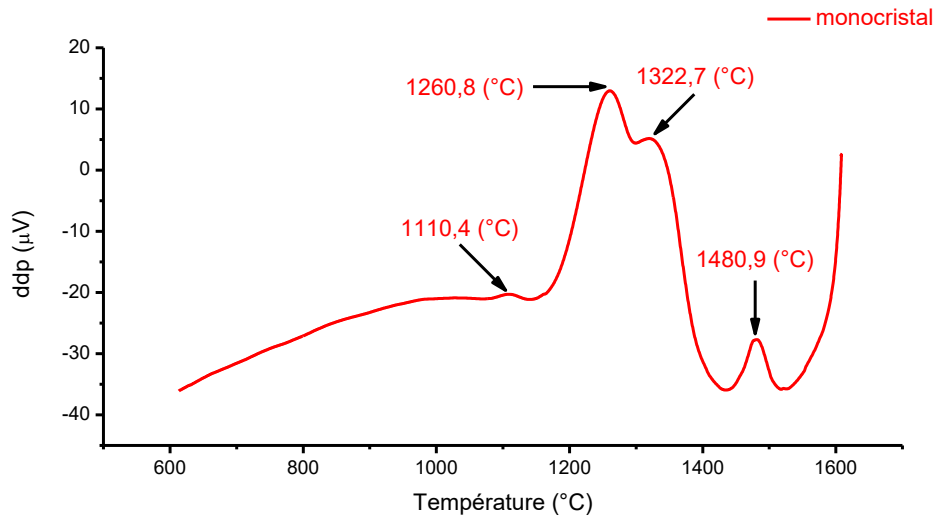


Figure 3.20 : Courbe ATD en fonction de la température lors du refroidissement (échantillon monocristallin).

3.9.1.2 poudre frittée

L'ATD de la poudre frittée en montée de température, de 50 °C à 1620 °C, de rampe 10 °C/min et sous atmosphère Ar + 0,3 % O₂ (20mL/min) est représentée sur La figure 3.21. Nous avons remarqué la présence de deux pics endothermique l'un centré à 1430.9°C et l'autre 1443.4 °C. La température de début de fusion (T_{onset}) a été déterminée est vaut : T_{onset} : 1489.5 °C. La température de fusion totale est donnée par $T_{\text{max}} = 1507.8^{\circ}\text{C}$.

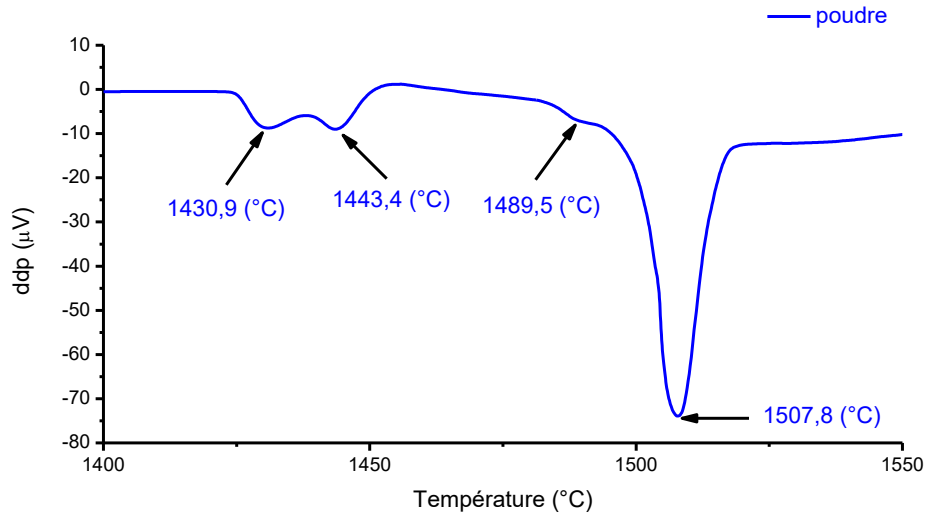


Figure 3.21 : Courbe ATD en montée de température (échantillon poudre frittée).

Sur La figure 3.22 nous avons enregistré la courbe ATD du même échantillon au cours du refroidissement avec la même rampe. Nous avons remarqué la présence de pics exothermiques, au nombre de quatre, centrés autour des températures suivantes : 1109.2°C, 1257.6°C, 1315.1 °C et 1477.4 °C.

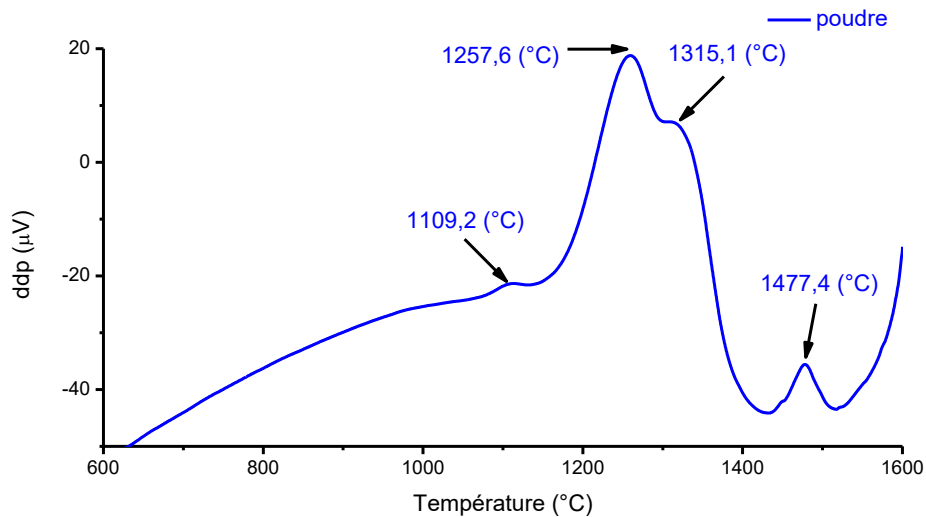


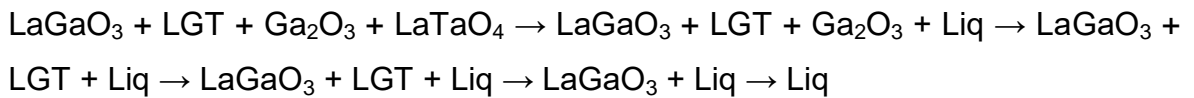
Figure 3.22 : Courbe ATD en fonction de la température lors du refroidissement (échantillon poudre frittée).

3.9.2 Discussion des résultats TG-ATD

Dans le cas de l'analyse TG, aucune variation de poids n'a été enregistrée sur toute la plage de mesure comme indiqué sur la figure 3.18. On pourrait

conclure que le matériau n'est pas hygroscopique et qu'aucune évaporation de Ga_2O_3 n'a été détectée, probablement à cause de la faible masse mise en jeu (128 mg).

La courbe ATD en montée de température de l'échantillon poudre frittée figure 3.21 présente deux transformations endothermiques vers 1430 °C et 1443 °C et un pic centré vers 1507 °C présentant deux épaulements autour de 1489 °C et 1502 °C. Ces transformations de phases peuvent être attribuées aux changements de phases suivantes :



Afin de montrer les transformations de phases observées (figure 3.23), nous avons représenté deux courbes ATD l'une à l'échelle 1 et l'autre agrandie sur lesquelles nous avons indiqué chaque domaine d'existence de ces phases.

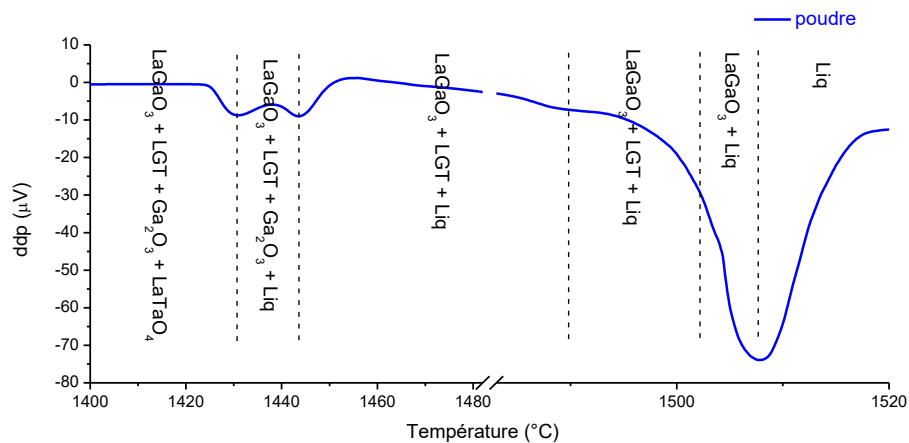


Figure 3.23 : Processus de transformation de phases en cours de fusion (échantillon poudre frittée)

Nous avons proposé ce schéma de réaction endothermique sur la base des travaux de [74]. Qui a proposé un diagramme de phases pseudo-binaire du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ à 5,5 mol% Ta_2O_5 sur la plage de composition allant de 61 à 85 mol% Ga_2O_3 (figure 3.24).

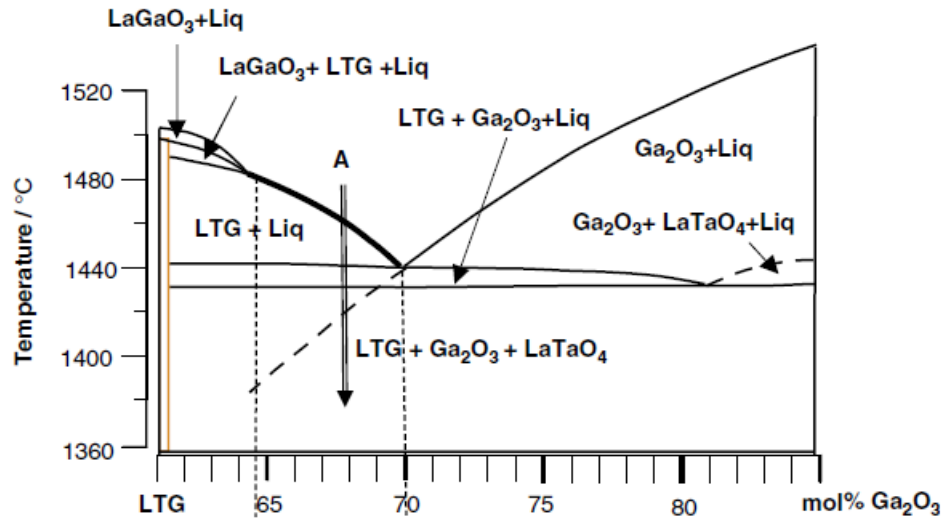


Figure 3.24 : Diagramme de phases du système pseudo-binaire [74]

Dans notre étude nous avons analysé par DRX la poudre frittée et synthétisée à la température 1200 °C. L'analyse du diffractogramme de la figure 3.4 présente l'existence des phases suivantes : LaGaO_3 , Ga_2O_3 , LaTaO_4 et LGT.

Nous avons noté un excès de LaGaO_3 par rapport aux phases citées par [74] pendant toute la phase en montée de température bien que cette phase-là se transforme et disparaît en cours de refroidissement, comme indiqué sur la figure, selon le schéma suivant :

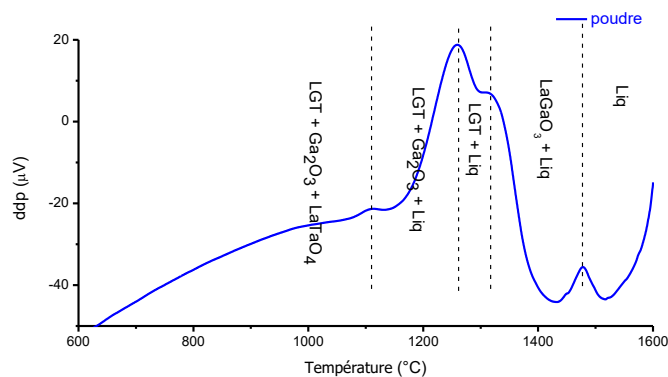
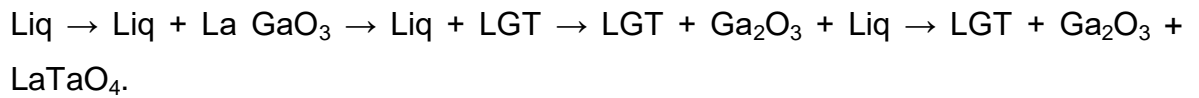


Figure 3.25 : Processus de transformation de phases en cours de refroidissement (échantillon poudre frittée)

La courbe ATD de la poudre frittée de la figure 3.25 présente quatre pics exothermiques au cours de refroidissement, chaque pic est lié à un type de transformation tel que proposé comme suit :



Nous remarquons que la phase LaGaO_3 n'existe qu'à haute température avant 1315°C et n'apparaît plus jusqu'à la température ambiante. La disparition de la phase LaGaO_3 pourrait être attribuée à la réaction péritectique vers 1315°C selon la transformation $\text{Liq} + \text{LaGaO}_3 \rightarrow \text{LGT}$.

La figure 3.26 présente la courbe ATD en montée de température d'un échantillon monocristallin.

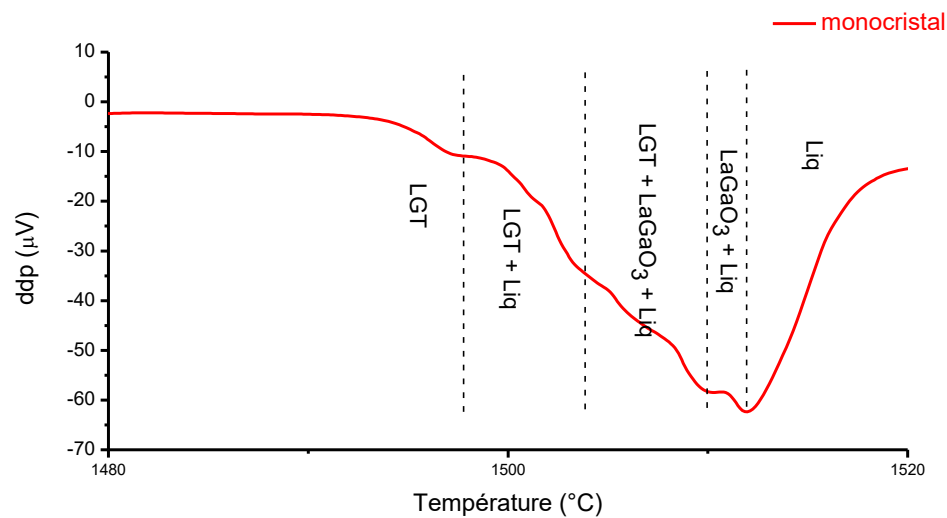


Figure 3.26 : Processus de transformation de phases en cours de fusion (échantillon monocristallin)

Nous avons enregistré un pic endothermique centré autour de 1511°C comportant des épaulements autour des températures suivantes : 1497°C , 1500°C , 1503°C , 1506°C et 1509°C . Nous avons proposé le schéma de transformation de phases suivant pour expliquer ces épaulements : $\text{LGT} \rightarrow \text{LGT} + \text{Liq} \rightarrow \text{LGT} + \text{LaGaO}_3 + \text{Liq} \rightarrow \text{LaGaO}_3 + \text{Liq} \rightarrow \text{Liq}$. Ces discussions sont en adéquation aux travaux publiés par [74], bien que pour les faibles épaulements

aux températures 1500 et 1506 °C nous n'avons pas pu déterminer ces types de transformation par rapport au diagramme de phase de la figure 3.24.

L'enregistrement de la courbe ATD au cours de refroidissement est représenté sur la figure 3.27.

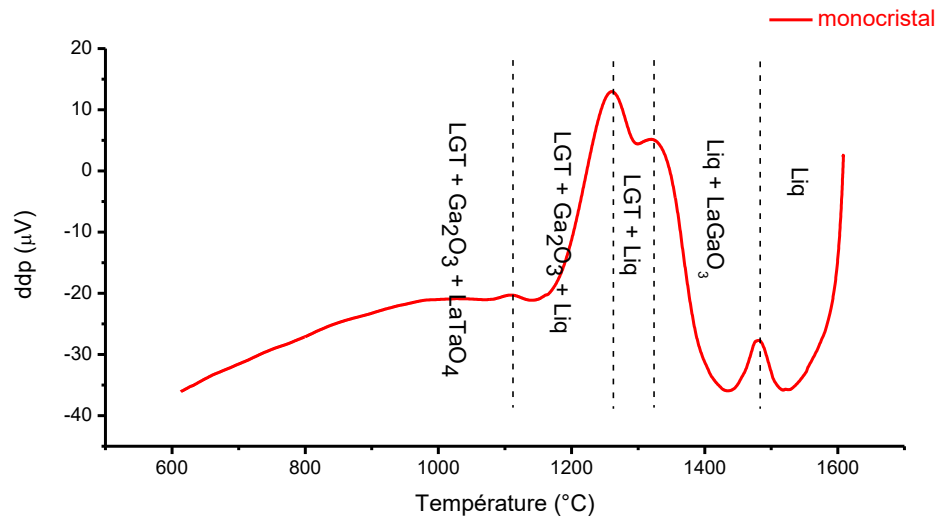


Figure 3.27 : Processus de transformation de phases en cours de refroidissement (échantillon monocristallin)

On peut remarquer la présence de quatre pics exothermique aux températures 1110.4°C, 1260.8°C, 1322.7 °C et 1480.9 °C. Ces températures sont légèrement décalées par rapport à la courbe ATD de la poudre frittée (figure 3.25) nous avons attribué le schéma de transformation de phases que celui de la poudre frittée, à savoir :

$Liq \rightarrow Liq + La GaO_3 \rightarrow Liq + LGT \rightarrow LGT + Ga_2O_3 + Liq \rightarrow LGT + Ga_2O_3 + LaTaO_4$.

Les courbes ATD sont représentées sur les figures 3.19, 3.20, 3.21 et 3.22 dont les procédés de chauffage et de refroidissement nous renseignent sur le point de fusion du LGT qui se situe autour de 1510 °C. A la composition stœchiométrique, nous avons remarqué l'apparition et la disparition de la phase LaGaO₃ au cours de la réaction péritectique $LaGaO_3 + liq \rightarrow LGT$. Les résultats ATD, aussi bien

pour la poudre frittée que pour le monocristal LGT, montrent que ce matériau est à fusion non congruente. Bien que la poudre frittée peut contenir les phases supplémentaires Ga_2O_3 , LaTaO_4 et parfois LaGaO_3 , il est tout à fait possible de faire croître un monocristal à partir du bain fondu en utilisant un germe LGT monocristallin, à condition que le bain soit en surfusion favorable pour éviter la nucléation de la phase primaire LaGaO_3 sur le germe. Mais cette surfusion doit toutefois être favorable à la nucléation et croissance de la phase LGT.

3.10 Qualité cristalline des monocristaux

Afin d'évaluer la qualité intrinsèque des échantillons prélevés sur les cristaux tirés, nous avons utilisé une méthode non destructive utilisant un faisceau laser He / Ne (633 nm) [107]. En mesurant l'intensité et la forme du faisceau laser traversant le cristal, on peut qualitativement les comparer avec celles du faisceau de référence. Dans cette étude tous les échantillons ont été analysés avec les dimensions de 30 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. L'intensité de sortie a été enregistrée avec une caméra numérique CCD connectée à un ordinateur. Nous avons représenté sur les figures 3.29 a), b) et c) les résultats obtenus pour deux types d'échantillons l'un avec défauts et l'autre exempt de défauts. Les échantillons étudiés sont représentés sur les photographies de la figure 3.28. L'échantillon possédant une qualité cristalline élevée conserve l'allure gaussienne du faisceau libre (figure 3.29 c)) ce qui confirme l'absence de défauts tels que les inclusions, les bulles, les fissures (photographie de la figure 3.28 b)). La figure 3.29 b) montre une allure gaussienne déformée à cause de la présence des défauts comme le montre la photographie de la figure 3.28 a).

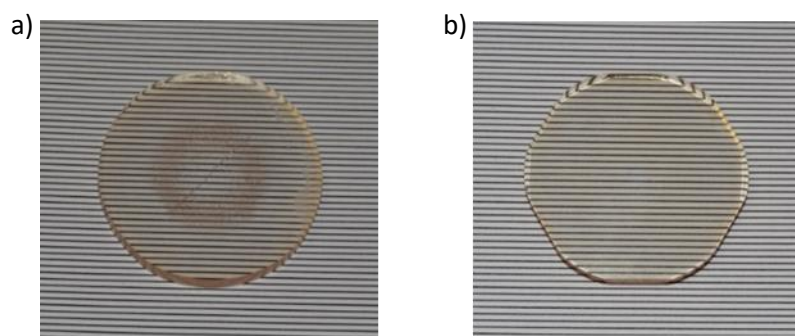


Figure 3.28 : Photos des échantillons a) échantillon contenant des défauts b) échantillon sans défauts.

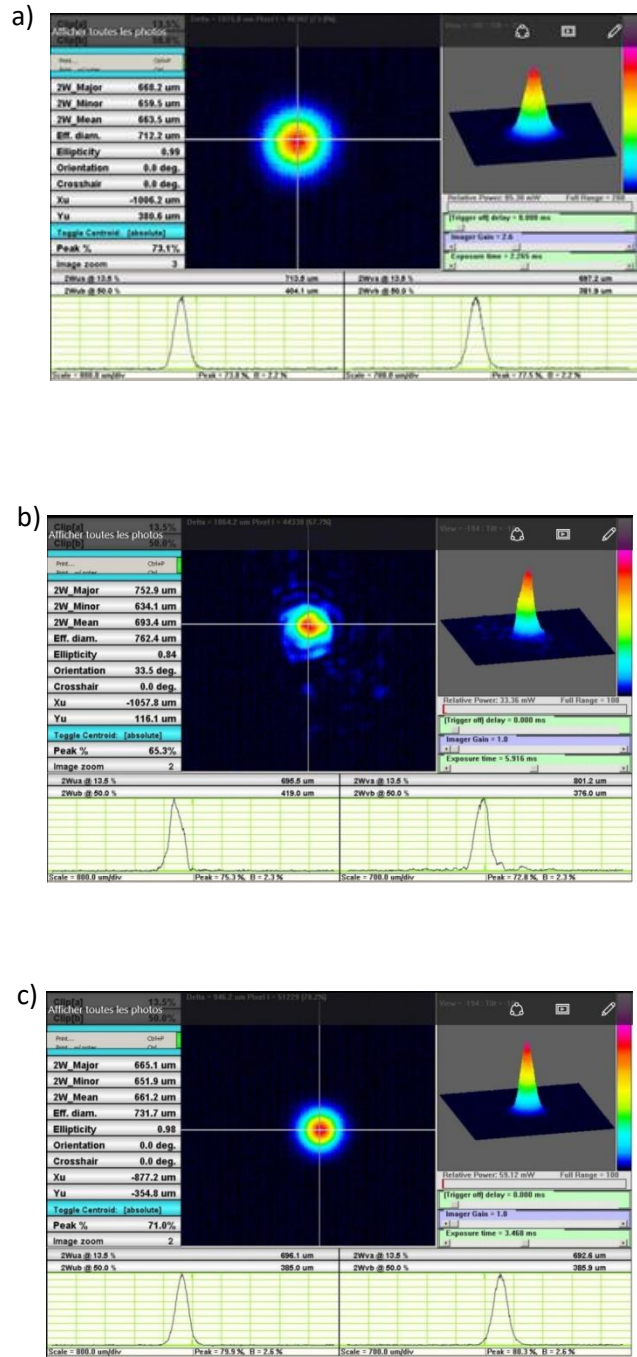


Figure 3.29 : Faisceau laser transmis avec le profil gaussien : a) sans échantillon b) échantillon avec défaut c) échantillon exempt de défaut.

Tous les échantillons exempts de défauts présentent une allure gaussienne similaire à celle de la figure 3.29 c), alors que tous les échantillons contenant des défauts présentent une allure gaussienne plus ou moins déformées comme celle de la figure 3.29 b).

3.11 Spectre de transmission UV-Vis

3.11.1 Echantillons de 400 μm d'épaisseur

Nous avons effectué l'enregistrement des spectres de transmission UV-Vis des échantillons d'épaisseur 400 μm , l'un tiré sous atmosphère Ar (incolore) et l'autre sous atmosphère Ar + 1 % O_2 (orange). Les deux échantillons ont été polis sur les deux faces en plan-parallèle. Nous avons représenté sur la figure 3.30 les deux spectres. Pour le monocristal tiré sous atmosphère Ar, on a observé une seule bande d'absorption autour de 290 nm, alors que pour le cristal tiré sous Ar + 1% O_2 le spectre de transmission présente deux bandes d'absorption, centrées vers les longueurs d'onde 290 et 360 nm.

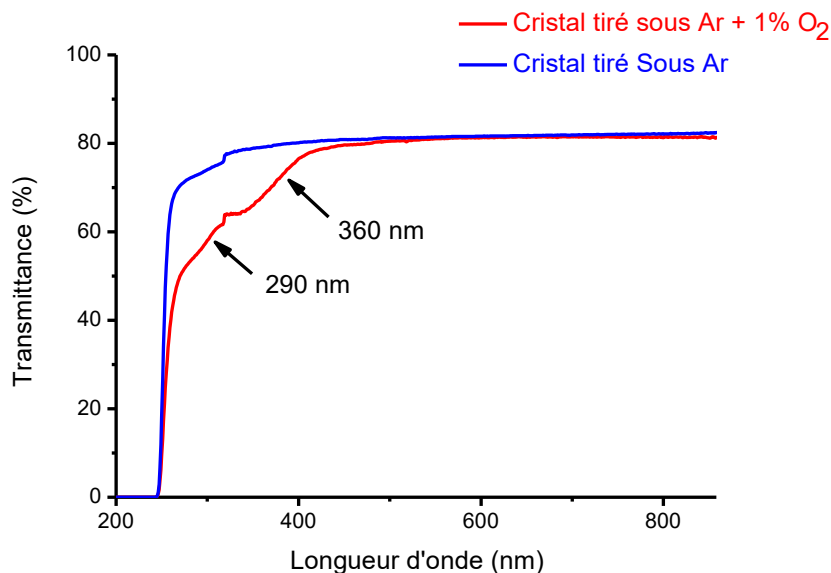


Figure 3.30 : Spectres en transmission UV-Vis des échantillons d'épaisseur 400 μm .

Nous n'avons enregistré aucun changement des bandes d'absorption sous atmosphère Ar avec ou sans recuit sous O_2 ou sous air, comme indiqué la figure 3.31. Cela nous permet de dire que le cristal tiré sous atmosphère Ar est stable.

Notre travail est conforté par les résultats publiés par [108]

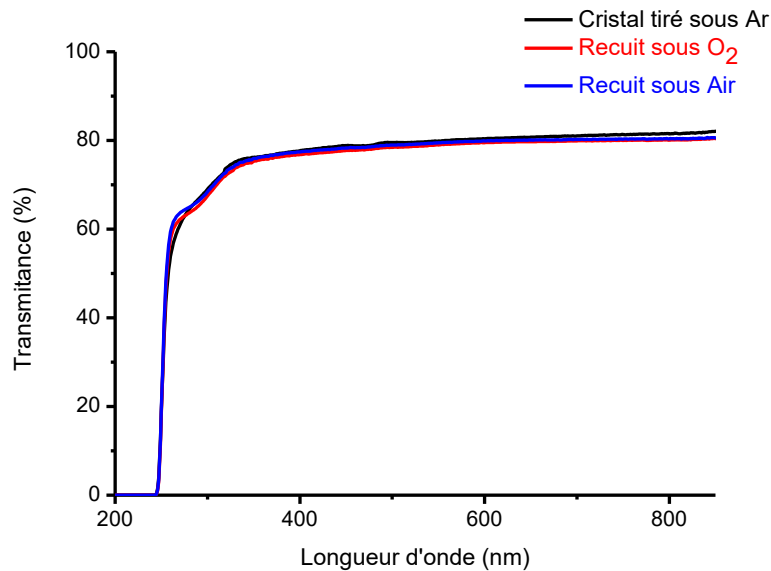


Figure 3.31 : Effet du recuit à 1200 °C sur les spectres en transmission des échantillons d'épaisseur 400 μm .

3.11.2 Echantillons de 3 mm d'épaisseur

Les spectres de transmission des échantillons de 3 mm d'épaisseur (tirés sous argon (incolore) et sous atmosphère Ar + 0,1% O₂ (orange)), polis sur les deux côtés en plan-parallèle, sont représentés sur la figure 3.32. Une seule bande d'absorption autour de 290 nm est observée pour l'échantillon tiré sous atmosphère argon. Cette bande est présente sur tous les spectres en transmission avec ou sans recuit et quel que soit l'atmosphère utilisé en cours de croissance ou pendant le traitement thermique. Ce résultat laisse penser que la présence des lacunes d'oxygène est responsable de cette bande. Sur cette figure Les spectres en transmission des échantillons tirés sous atmosphère Ar + 0,1% O₂ et recuit sous Ar présentent toutes les deux trois bandes d'absorption autour de 290 nm, 360 nm et 480 nm. L'apparition de la bande à 480 nm est probablement due à la différence de l'épaisseur (0,4 et 3 mm) entre les échantillons étudiés sur la figure 3.32.

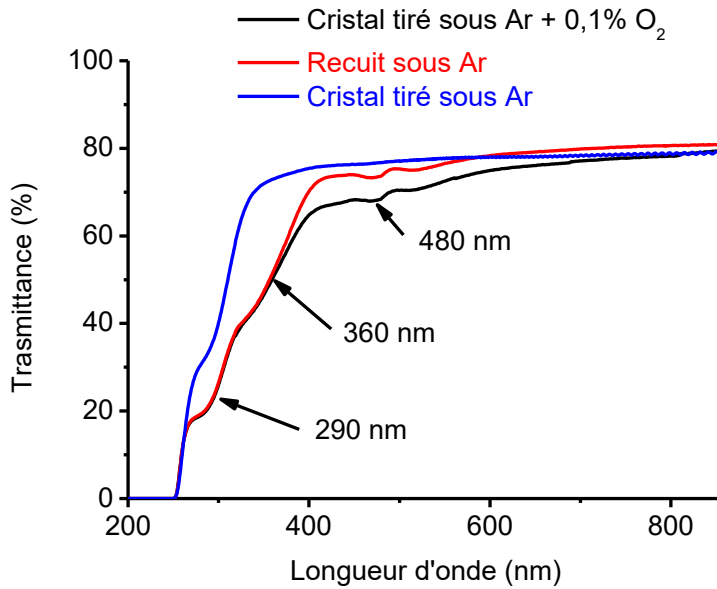


Figure 3.32 : Spectres de transmission des échantillons de 3 mm d'épaisseur tirés sous Ar et sous atmosphère Ar + 0,1 % O₂ avant et après recuit sous Ar.

Les figures 3.33 (a) et 3.33 (b) mettent en évidence le changement de coloration du monocristal tiré sous atmosphère Ar + 0,1 % O₂ après un recuit à 1300 °C pendant 24 heures. Nous avons observé un passage de la couleur l'orange vers un état incolore. Nous avons aussi remarqué une augmentation relative de la transparence du cristal recuit par rapport au cristal sans recuit tiré sous atmosphère Ar + 0,1% O₂. Toutefois le cristal tiré sous Ar présente une meilleure transparence avec une seule bande d'absorption à 290 nm.

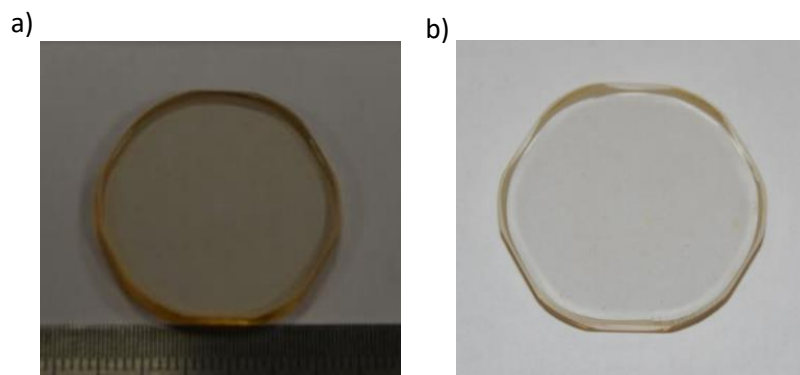


Figure 3.33 : Echantillons de 3 mm d'épaisseur tranché d'un cristal tiré sous atmosphère Ar + 0,1 % O₂ après recuit sous Ar à 1300 °C.

Nous avons étudié l'effet du recuit sous air d'un échantillon tiré sous atmosphère Ar, et nous avons obtenu un spectre présentant une bande plus intense autour de

290 nm et l'apparition de deux bandes centrées autour de 360 et 480 nm comme indiqué sur la figure 3.34. Nous avons attribué le changement de coloration d'incolore vers l'orange du cristal à l'apparition de ces deux bandes. La bande à 480 nm serait la conséquence d'un changement dans la nature des défauts ponctuels puisque cette bande est disparait pour les cristaux incolores.

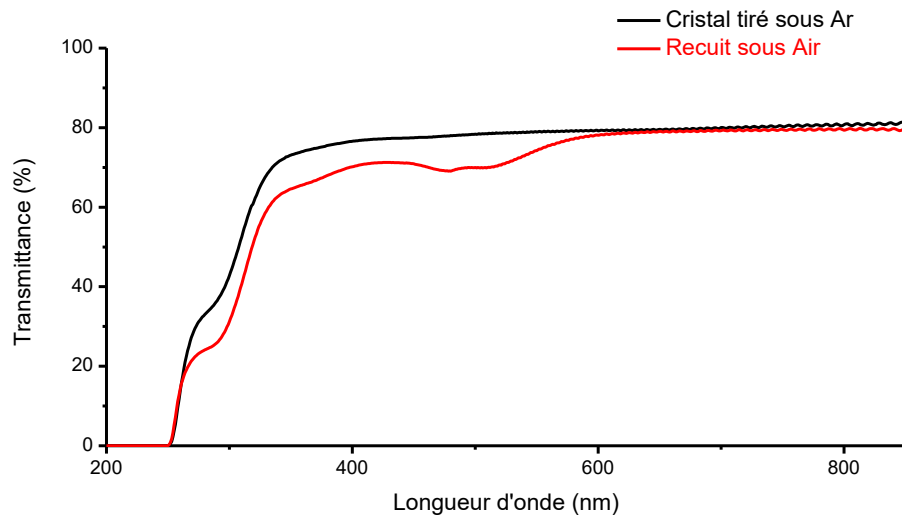


Figure 3.34 : Effet de recuit sous air sur le spectre de transmission d'un échantillon de 3 mm d'épaisseur tranchés du cristal tiré sous atmosphère Ar.

Selon ces résultats, le seuil d'absorption dans la gamme 245-255 nm (l'énergie de gap de LGT est 4,965 eV), le cristal tiré sous atmosphère Ar est de bonne qualité optique et le nombre de bandes d'absorption dépend de l'atmosphère de croissance (pression partielle de O₂) ou de l'atmosphère de recuit. On peut donc considérer que l'augmentation du taux d'O₂ est à l'origine du nombre de bande d'absorption ainsi qu'à leur élargissement. Des travaux similaires sur les langatates par tirage micro pulling down, sous air, ont montré l'existence d'une large bande d'absorption allant de 350 à 550 nm [109] selon [110]. Il est probable que la formation de centres colorés dans les cristaux LGT implique non seulement des lacunes d'oxygène, mais aussi des processus liés à la création de lacunes de cations ainsi que le transfert de charges vers ces cations. La bande autour de 480 nm, responsable de la coloration du monocristal, peut être due à la réduction du tantale de Ta⁵⁺ à Ta³⁺ [111].

On pourrait suggérer que plus la teneur en oxygène est importante dans l'atmosphère de croissance, plus le nombre de cations Ta^{5+} qui se réduisent en cations Ta^{3+} augmente, créant ainsi la coloration du cristal se traduisant par l'apparition d'une bande d'absorption autour de 480 nm.

3.12 Spectre d'absorption IR

Le lingot LGT5 incolore à l'origine, a été tiré sous atmosphère Ar puis recuit sous air à 1200 °C. Après recuit nous avons noté la présence de coloration légèrement orange sur des coupes transversales effectuées sur le cristal comme indiqué sur la figure 3.35 a. pour essayer d'expliquer ce changement de coloration nous avons procédé à l'enregistrement d'un spectre infrarouge de notre échantillon. Nous avons ciblé les zones suivantes : centre, zone colorée et zone transparente comme indiqué sur la figure 3.35 a) la figure 3.35 b) montre les spectres enregistrés selon les zones ciblées. Pour les deux premières zones, nous avons noté la présence d'un pic autour de 3425 cm^{-1} correspondant à l'énergie de vibration de groupements OH, alors qu'il est absent pour la troisième zone.

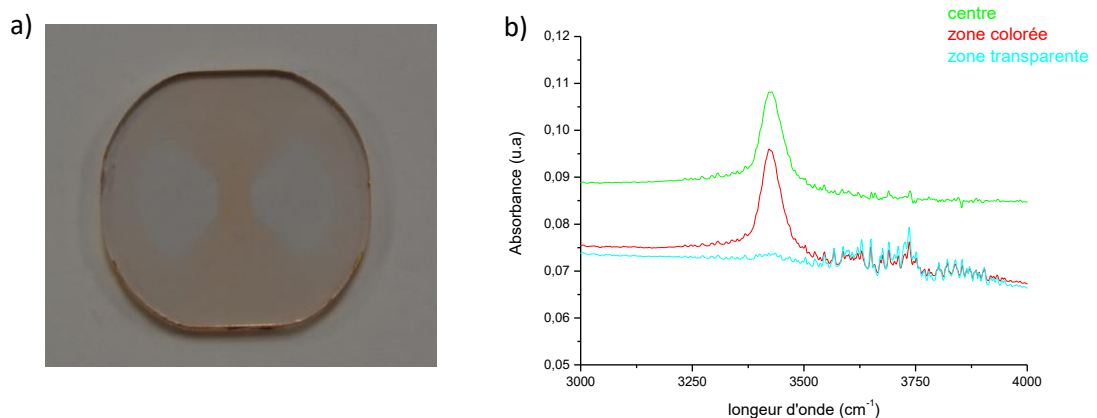
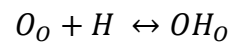
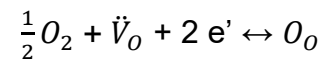


Figure 3.35 : a) Echantillon après recuit à 1200 pendant 24 h, b) Spectre d'absorption Infrarouge.

Selon ce spectre, la présence de groupement OH est mise en évidence pour les zones de couleur orange, ce qui nous permet de supposer que l'atmosphère de recuit (air) a introduit les défauts supplémentaires ayant provoqué le changement de couleur partielle de l'échantillon. Afin d'expliquer l'apparition de défauts OH, nous avons proposé le schéma suivant d'après [112] :



Ce résultat conforte le fait que la présence d'oxygène dans l'atmosphère du four peut provoquer la coloration des cristaux tirés.

CONCLUSION

Les monocristaux de langatate (LGT) ont été tirés avec succès en utilisant le tirage à partir du bain fondu par la technique de croissance cristalline Czochralski. Dans un premier temps nous avons utilisé deux types d'atmosphère : argon et argon + O₂ (1%). Cette étude a été réalisée en raison de l'action de l'atmosphère utilisée sur la qualité des cristaux obtenus.

Nous avons constaté que l'utilisation de l'atmosphère inerte d'argon a donné lieu à des monocristaux incolores présentant des défauts macroscopiques visibles tels que des fissures et des joints de grains, et de surcroît, la surface à l'extrémité de l'épaulement était plutôt rugueuse.

Par contre, Les tirages qui ont été réalisés sous atmosphère argon + O₂ (1%) ont donné des lingots de couleur orange, présentant des défauts tels que des inclusions d'iridium, et la présence de phases secondaires.

Dans un deuxième temps et après optimisation des conditions de croissance cristalline de ce matériau LGT ainsi que le contrôle des différents paramètres de tirage tels que la vitesse de translation, la vitesse de rotation, la composition, le gradient de température et le refroidissement à l'issue de la croissance, nous avons réalisé des tirages des monocristaux en présence d'atmosphère argon + O₂ (0,1%). Ces conditions ont permis l'obtention de monocristaux LGT de haute qualité, et sans défauts macroscopiques apparents tels que des fissures ou des inclusions. Ces monocristaux sont teintés de couleur orange.

Nous avons attribué le changement de couleurs des monocristaux LGT d'orange à incolore au type d'atmosphère utilisée lors de la croissance cristalline.

Les diffractogrammes des rayons X effectués sur nos cristaux LGT montrent l'existence unique de la phase LGT, et cela conformément à la fiche JCPDS répertoriée sous le numéro 00-047-0532.

L'analyse thermique différentielle a été réalisée pour analyser et attribuer les différentes transitions de phases enregistrées sur les courbes ATD. Nous avons associé ces transformations aux réactions soit eutectiques ou péritectiques de nos composés. Sur la base des résultats obtenus, nous avons conclu que le matériau LGT est un composé à fusion non congruente et que la réaction péritectique se réalise en premier par le biais de la phase LaGaO_3 .

Les spectres d'absorption optique réalisés d'un spectrophotomètre ont montré l'existence de bandes d'absorption autour des longueurs d'ondes 290, 360 et 420 nm. Nous avons remarqué que l'apparition de ces bandes dépendait de l'atmosphère de croissance cristalline utilisée.

REFERENCES

1. Khaled, Federico Nabil. Cristaux optiques non linéaires dopés ytterbium: un challenge pour la miniaturisation ultime des lasers solides verts. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
2. Mill, B. V., & Pisarevsky, Y. V. (2000). Langasite-type materials: from discovery to present state. In Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International (pp. 133-144). IEEE.
3. 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.
4. Dubovik, M. F., Andreyev, I. A., & Shmaly, Y. S. (1994, June). Langasite ($\text{La}_3/\text{Ga}_5/\text{SiO}_{14}$) an optical piezoelectric: growth and properties. In Frequency Control Symposium, 1994. 48th., Proceedings of the 1994 IEEE International (pp. 43-47). IEEE.
5. Sato, M. I. T. S. U. R. U., Moroishi, K. I., Ishigami, S., Sakharov, S. A., & Medvedev, A. V. (1996, June). Filter and resonator using langasite. In Frequency Control Symposium, 1996. 50th., Proceedings of the 1996 IEEE International. (pp. 379-383). IEEE.
6. Jen, S., Teng, B. C., Chou, M. M., Chai, B. H., Lee, T. T., & Gwo, J. (2002). Experimental investigation of the BAW device potentials of singly rotated Y-cut ordered langasite-structure crystals. In Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2002. IEEE International (pp. 307-310). IEEE.
7. Ansorge, Erik, et al. "Evaluation of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) as a material for high temperature microsystems." *Sensors and Actuators A: Physical* 130 (2006): 393-396.
8. Gheorghe, L., Georgescu, S., Constantinescu, S., Mateescu, I., Diamandescu, L., & Borca, E. (2002, October). Synthesis, growth and characterisation of langasite crystals. In Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings. 2002 IEEE (Vol. 1, pp. 965-968). IEEE.
9. Klemenz, C., Berkowski, M., Deveaud-Pledran, B., & Malocha, D. C. (2002). Defect structure of langasite-type crystals: a challenge for applications. In Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2002. IEEE International (pp. 301-306). IEEE.

10. Roshchupkin, D. V., et al. "Investigation of structural perfection and acoustic properties of La₃Ga₅SiO₁₄ crystals by high resolution x- ray diffraction, topography, and microfluorescence analysis." *Crystallogr. Rep* 49.suppl 1 (2004): S80-S88.
11. Uda, S., et al. "Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals." *Journal of crystal growth* 237 (2002): 707-713.
12. Park, J. Y., Yee, Y. J., Nam, H. J., & Bu, J. U. (2001, May). Micromachined RF MEMS tunable capacitors using piezoelectric actuators. In *Microwave Symposium Digest, 2001 IEEE MTT-S International* (Vol. 3, pp. 2111-2114). IEEE.
13. Kueppers, H., Leuerer, T., Schnakenberg, U., Mokwa, W., Hoffmann, M., Schneller, T., ... & Waser, R. (2002). PZT thin films for piezoelectric microactuator applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 97, 680-684.
14. Lakin, K. M. (1999). Thin film resonators and filters. In *Ultrasonics Symposium, 1999. Proceedings. 1999 IEEE* (Vol. 2, pp. 895-906). IEEE.
15. Gaboriaud, Eric. Etude des résonateurs piézoélectriques dans le domaine microondes: application au filtrage. Diss. Limoges, 2004.
16. Curie, Jacques. "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées." *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 3 (1880): 90.
17. Curie, Jacques, and Pierre Curie. "Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées." *Compt. Rend* 93 (1881): 1137-1140.
18. Salut, Roland. Etude des moyens de lithographie haute résolution pour la fabrication de résonateurs à ondes élastiques de surface: application aux sources embarquées. Diss. Université de Franche-Comté, 2011.
19. TXCcorp. Rapport trimestriel Q2 2008. 2008
20. Dedalus. MEMS Oscillators - Global Markets, Technology and Competitors : 2007-2012 Analysis and Forecasts. Dedalus consulting, 2007
21. Innovative Research and Product (iRAP), Inc, 2014, Piezoelectric Ceramic, Polymer, and Ceramic/Polymer Composite Devices – Types, materials, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets.
22. Petit, David. Caractérisation et modélisation thermique des résonateurs BAW en vue de leur intégration dans des architectures d'oscillateurs à fréquence stable. Diss. Doc'INSA-INSA de Lyon, 2010.

23. Wenzel, D. (2007, October). System architectures in multi-mode mobile terminals. In *Wireless Technologies, 2007 European Conference on* (pp. 16-19). IEEE.
24. M.S. McCorquodale. The race to replace quartz. *Mobius microsystems, 2007*
25. Royer, Daniel. "Ondes élastiques dans les solides vol. 2." (1996).
26. IEEE Standards on Piezoelectricity, IEEE, New York, (1978), pp 15-27
27. White, R. M., and F. W. Voltmer. "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves." *Applied physics letters* 7.12 (1965): 314-316.
28. Aubert, Thierry. "Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000 C), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface: Choix des matériaux constitutifs." Ph. D. dissertation, Ecole Doctorale EMMA, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 2010.
29. Rosenbaum, J. "Bulk Acoustic Wave Theory and Devices (Norwood, MA: Artech House)." (1988).
30. Aigner, R. (2003, September). High performance RF-filters suitable for above IC integration: film bulk-acoustic-resonators (FBAR) on silicon. In *Custom Integrated Circuits Conference, 2003. Proceedings of the IEEE 2003* (pp. 141-146). IEEE.
31. ANSI/IEEE, "Standard 176-1987," 1987
32. Hornsteiner, J., Born, E., Fischerauer, G., & Riha, E. (1998, May). Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications. In *Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International* (pp. 615-620). IEEE.
33. Hauser, R., Reindl, L., & Biniash, J. (2003, October). High-temperature stability of LiNbO₃/based SAW devices. In *Ultrasonics, 2003 IEEE Symposium on* (Vol. 1, pp. 192-195). IEEE.
34. Davulis, Peter M., and Mauricio Pereira Da Cunha. "High-temperature langatate elastic constants and experimental validation up to 900° C." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 57.1 (2010).
35. Bourquin, Roger, and Bernard Dulmet. "Thermal sensitivity of elastic coefficients of langasite and langatate." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 56.10 (2009): 2079-2085.

36. Krempl, P., G. Schleinzer, and W. Wallno. "Gallium phosphate, GaPO₄: a new piezoelectric crystal material for high-temperature sensorics." *Sensors and Actuators A: Physical* 61.1-3 (1997): 361-363.
37. Fachberger, René, et al. "Applicability of LiNbO₃, langasite and GaPO₄ in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 51.11 (2004): 1427-1431.
38. Buff, W., Binhack, M., Klett, S., Hamsch, M., Hoffmann, R., Krispel, F., & Wallnofer, W. (2003, October). SAW resonators at high temperatures. In *Ultrasonics, 2003 IEEE Symposium on* (Vol. 1, pp. 187-191). IEEE.
39. Hamidon, Mohd Nizar, et al. "Fabrication of high temperature surface acoustic wave devices for sensor applications." *Sensors and Actuators A: Physical* 123 (2005): 403-407.
40. Hamidon, Mohd Nizar, et al. "High-temperature 434 MHz surface acoustic wave devices based on GaPO₄." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 53.12 (2006).
41. Krempl, P. W., Reiter, C., Wallnofer, W., & Neubig, J. (2002, October). Temperature sensors based on GaPO₄. In *Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings. 2002 IEEE* (Vol. 1, pp. 949-952). IEEE.
42. Kaminskii, A. A., Mill, B. V., Khodzhabagyan, G. G., Konstantinova, A. F., Okorochkov, A. I., & Silvestrova, I. M. (1983). Investigation of trigonal (La_{1-x}Nd_x)₃Ga₅SiO₁₄ crystals. I. Growth and optical Properties. *physica status solidi (a)*, 80(1), 387-398.
43. Hornsteiner, J., E. Born, and E. Riha. "Langasite for high temperature surface acoustic wave applications." *physica status solidi (a)* 163.1 (1997).
44. Thiele, J. A., & Da Cunha, M. P. (2003, October). High temperature LGS SAW devices with Pt/WO₃ and Pd sensing films. In *Ultrasonics, 2003 IEEE Symposium on* (Vol. 2, pp. 1750-1753). IEEE.
45. Bungo, A., Jian, C., Yamaguchi, K., Sawada, Y., Kimura, R., & Uda, S. (1999, October). Experimental and theoretical analysis of SAW properties of the langasite substrate with Euler angle (θ /spl deg/, 140 /spl deg/, ϕ /spl phi/). In *Ultrasonics Symposium, 1999. Proceedings. 1999 IEEE* (Vol. 1, pp. 231-234). IEEE.

46. Malocha, D. C., Da Cunha, M. P., Adler, E., Smythe, R. C., Frederick, S., Chou, M., ... & Zhou, Y. S. (2000). Recent measurements of material constants versus temperature for langatate, langanite and langasite. In Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International (pp. 200-205). IEEE.
47. Bardong, J., Bruckner, G., Kraft, M., & Fachberger, R. (2009, September). Influence of packaging atmospheres on the durability of high-temperature SAW sensors. In Ultrasonics Symposium (IUS), 2009 IEEE International (pp. 1680-1683). IEEE.
48. Da Cunha, M. P., Lad, R. J., Moonlight, T., Bernhardt, G., & Frankel, D. J. (2008, November). High temperature stability of langasite surface acoustic wave devices. In Ultrasonics Symposium, 2008. IUS 2008. IEEE (pp. 205-208). IEEE.
49. Bohm, J., Heimann, R. B., Hengst, M., Roewer, R., & Schindler, J. (1999). 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), 128-136.
50. Bohm, J., Chilla, E., Flannery, C., Fröhlich, H. J., Hauke, T., Heimann, R. B., ... & Straube, U. (2000). 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), 293-298.
51. Luo, J., Shah, D., Klemenz, C. F., Dudley, M., & Chen, H. (2006). 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), 300-304.
52. Chai, B. H. T., Bustamante, A. N. P., & Chou, M. C. (2000). A new class of ordered langasite structure compounds. In Frequency Control Symposium and Exhibition, 2000. Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International (pp. 163-168). IEEE.
53. Iwataki, T., Ohsato, H., Tanaka, K., Morikoshi, H., Sato, J., & Kawasaki, K. (2001). Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 1409-1412.
54. Werner, S., Maximov, B., Schulz, H., Molchanov, V., Vigdorichik, A., & Pisarevskii, Y. (2002). Lattice parameters of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ as a function of hydrostatic pressure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 217(9), 460-463.

55. Imbaud, Joël. Evaluation des potentialités des matériaux du type langasite pour la réalisation d'oscillateurs ultra-stables. Etude et réalisation préliminaires d'un oscillateur cryogénique. Diss. Université de Franche-Comté, 2008.
56. Kaminskii, A. A., Silvestrova, I. M., Sarkisov, S. E., & Denisenko, G. A. (1983). Investigation of trigonal (La_{1-x}Nd_x)₃Ga₅SiO₁₄ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties. *physica status solidi (a)*, 80(2), 607-620.
57. Sato, H., Kumatoriya, M., & Fujii, T. (2002). Control of the facet plane formation on solid-liquid interface of LGS. *Journal of crystal growth*, 242(1-2), 177-182.
58. Dubovik, M. F., Katrunov, K. A., & Korshikova, T. I. (1995). The nature of langasite crystal's coloration. In *Frequency Control Symposium, 1995. 49th., Proceedings of the 1995 IEEE International* (pp. 638-641). IEEE.
59. Kuzmicheva, G. M., Domoroschina, E. N., Rybakov, V. B., Dubovsky, A. B., & Tyunina, E. A. (2005). A family of langasite: growth and structure. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2), e715-e719.
60. M. Assoud, "Mineralisation et usinabilité des matériaux de la famille des langasites," Thèse UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, UFR de Chimie Appliquée de l'Université Hassan II Mohammedia N° d'ordre 1207, 2006
61. Chai, B., Lefaucheur, J. L., Ji, Y. Y., & Qiu, H. (1998, May). Growth and evaluation of large size LGS (La₃Ga₅SiO₁₄) LGN (La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄) and LGT (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) single crystals. In *Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International* (pp. 748-760). IEEE.
62. Pisarevsky, Y. V., Senyushenkov, P. A., Mill, B. V., & Moiseeva, N. A. (1998, May). Elastic, piezoelectric, dielectric properties of La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄/single crystals. In *Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International* (pp. 742-747). IEEE.
63. Bourquin, R., & Dulmet, B. (2006, March). New sets of data for the thermal sensitivity of elastic coefficients of langasite and langatate. In *Frequency and Time Forum (EFTF), 2006 20th European* (pp. 26-32). IEEE.
64. Smythe, R. C. (1998, May). Material and resonator properties of langasite and langatate: a progress report. In *Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International*(pp. 761-765). IEEE.

65. Malocha, D. C., François-Saint-Cyr, H., Richardson, K., & Helmbold, R. (2002). Measurements of LGS, LGN, and LGT thermal coefficients of expansion and density. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 49(3), 350-355.
66. Sakharov, S., Senushencov, P., Medvedev, A., & Pisarevsky, Y. (1995). New data on temperature stability and acoustical losses of langasite crystals. In *Frequency Control Symposium, 1995. 49th., Proceedings of the 1995 IEEE International* (pp. 647-652). IEEE.
67. B. V. Mill, A.V. Butashim, G.G. Khodzhabagyan, E.L. Belokoneva and N.V. Belov, (1982), "Luminescence properties of piezoelectric single crystals with langasite structure", *Dokl. Nauk SSSR* 264, pp 1385-1387
68. Kosinski, J. A., Pastore, R. A., Bigler, E., Da Cunha, M. P., Malocha, D. C., & Detaint, J. (2001). A review of langasite material constants from BAW and SAW data: Toward an improved data set. In *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE International*(pp. 278-286). IEEE.
69. Bechmann, R. "Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz." *Physical review* 110.5 (1958): 1060.
70. Palmier, D. "Optimisation de la cristallogénèse et de la caractérisation des propriétés piézoélectriques du phosphate de gallium (GaPO₄)- Généralisation des relations structures propriétés pour les matériaux de type quartz," Université Montpellier II Thèse de doctorat, 1996
71. Solie, L. P., & Bracewell, J. M. (2001). A SAW basestation filter on langasite. In *Ultrasonics Symposium, 2001 IEEE* (Vol. 1, pp. 305-309). IEEE.
72. H. Takeda, S. Tanaka, S. Izukawa, H. Shimizu, T. Nishida, T. Shiosaki, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 560 (2005).
73. Khodzhabagyan, G. G., and B. V. Mill. "Systems of La₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂, N₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂ and La₂O₃-Ga₂O₃-Nb₂O₅." *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* 32.2 (1987): 444-448.
74. Kimura, Hiromitsu, Satoshi Uda, and Xinming Huang. "Relationship between incongruent-melting langatate (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) and associated phases in the system La₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅." *Journal of crystal growth* 295.1 (2006): 36-43.
75. Ferrand, B. (2003). Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique. In *Collection de la Société Française d'Optique*(Vol. 8, pp. 3-21). EDP Sciences.

76. Spiesser, M., & Czochralski, J. (1999). la méthode du tirage des cristaux. Bulletin GFCC (Mai 1999).
77. Czochralski, J. "Garlicka W." O szybkości krystalizacji sodu oraz o związku między atomowym ciepłem krzepnięcia i szybkością krystalizacji pierwiastków, Wiad. Inst. Met. Met 3.1 (1936): 39-44.
78. Czochralski, Jan. "Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle." Zeitschrift für physikalische Chemie 92.1 (1918): 219-221.
79. Bond, W. L., Mason, W. P., McSkimin, H. J., Olsen, K. M., & Teal, G. K. (1950). The elastic constants of germanium single crystals. Physical Review, 78(2), 176.
80. M. R. Kotka, "Czochralski growth of oxides laser crystals" Mat. Res. Soc. Symp. Proc.329, (1994) 33
81. Willis, J. B., and M. Dixon. "Assessment and control of imperfections in crystals for laser devices." Journal of Crystal Growth 3 (1968): 236-240.
82. Fejer, M. M., Nightingale, J. L., Magel, G. A., & Byer, R. L. (1984). Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers. Review of scientific instruments, 55(11), 1791-1796.
83. Feigelson, R. S., Kway, W. L., & Route, R. K. (1984, October). Single crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method. In Infrared Optical Materials and Fibers III (Vol. 484, pp. 133-144). International Society for Optics and Photonics.
84. LaBelle Jr, H. E. "EFG, the invention and application to sapphire growth." Journal of Crystal Growth 50.1 (1980): 8-17.
85. Tsivinskii, S. V., and A. V. Stepanov. "The Production of Germanium Single Crystals of Predetermined Shape." SOVIET PHYS SOLID STATE 7.1 (1965): 148-152.
86. Tatarchenko, V. A. "Capillary shaping in crystal growth from melts: I. Theory." Journal of Crystal Growth 37.3 (1977): 272-284.
87. Théodore, Fred. Préformage de cristaux de saphir optique-Optimisation de la croissance hors fissuration par simulation numérique du problème thermomécanique. Diss. Thèse de doctorat de l'INPG, 30 septembre, 1998.
88. Ricard, Jean, and Charles Excoffon. "Processes for deposition of thin films of crystalline silicon on graphite." U.S. Patent No. 4,233,338. 11 Nov. 1980.

89. Yoon, Dae-Ho, and Tsuguo Fukuda. "Characterization of LiNbO₃ micro single crystals grown by the micro-pulling-down method." *Journal of crystal growth* 144.3-4 (1994): 201-206.
90. El Hassouni, Abdeselem. Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de la famille des niobates Li Nb O₃ (LN), Ba₂ Na Nb₅ O₁₂ (Bnn) et Sr_x Ba_{1-x} Nb₂ O₆ (SBN) à propriétés non linéaires. Diss. Lyon 1, 2004.
91. Kimura, H., Uda, S., Buzanov, O., Huang, X., & Koh, S. (2008). The effect of growth atmosphere and Ir contamination on electric properties of La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ single crystal grown by the floating zone and Czochralski method. *Journal of Electroceramics*, 20(2), 73-80.
92. Taishi, T., Bamba, N., Hoshikawa, K., & Yonenaga, I. (2008). Single crystal growth of langataite (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) by vertical Bridgman (VB) method along [2 1 1 0] in air and in an Ar atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, 311(1), 205-209.
93. Yokota, Y., Sato, M., Futami, Y., Tota, K., Yanagida, T., Onodera, K., & Yoshikawa, A. (2012). Crystal growth and physical properties of shape-controlled La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ single crystals by micro-pulling-down method. *Journal of Crystal Growth*, 352(1), 147-150.
94. Jung, I. H., Ko, J. M., Shim, K. B., Fukuda, T., & Auh, K. H. (2000). Influence of starting melt composition on La₃(TaxGa_{1-x})Ga₅O₁₄ crystals grown by Czochralski method. *Journal of crystal growth*, 220(3), 275-280.
95. D. J. T. Hurle, "Crystal pulling from the melt" Springer Verlag (1993)
96. Miyazawa, Shintaro. "Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals." *Journal of Crystal Growth* 49.3 (1980): 515-521.
97. F. Dupret, N. Van Den Bogaert, "Handbook of Crystal Growth", North-Holland, vol. 2, pp 874-876, 1994
98. Nikolov, V., K. Iliev, and P. Peshev. "Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals: I. Determination of the critical crystal rotation rate from physical simulation data on free and forced convections." *Journal of crystal growth* 89.2-3 (1988): 313-323.

99. Asadian, M., Seyedein, S. H., Aboutalebi, M. R., & Maroosi, A. (2009). Optimization of the parameters affecting the shape and position of crystal–melt interface in YAG single crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 311(2), 342-348.
100. Hurle, D. T. J., Joyce, G. C., Ghassempoory, M., Crowley, A. B., & Stern, E. J. (1990). The dynamics of Czochralski growth. *Journal of Crystal Growth*, 100(1-2), 11-25.
101. Boucher, E. A., and T. G. J. Jones. "First-and second-integral approximations for holm meridians and their application." *Journal of Colloid and Interface Science* 87.2 (1982): 581-583.
102. Bardsley, W., Cockayne, B., Green, G. W., Hurle, D. T. J., Joyce, G. C., Roslington, J. M., ... & Healey, M. (1974). Developments in the weighing method of automatic crystal pulling. *Journal of Crystal Growth*, 24, 369-373.
103. Blog de M. Borella, disponible en juillet 2013 à l'adresse suivante : <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>
104. Bernal, S., Botana, F. J., Garcia, R., & Rodriguez-Izquierdo, J. M. (1993). Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta*, 66(1-3), 139-145.
105. Allibert, M., Chatillon, C., Mareschal, J., & Lissalde, F. (1974). Étude du diagramme de phase dans le système Gd₂O₃-Ga₂O₃. *Journal of Crystal Growth*, 23(4), 289-294.
106. Li, H., Ghezal, E. A., Nehari, A., Alombert-Goget, G., Brenier, A., & Lebbou, K. (2013). Bubbles defects distribution in sapphire bulk crystals grown by Czochralski technique. *Optical Materials*, 35(5), 1071-1076.
107. Lebbou, K., Perrodin, D., Chani, V. I., Brenier, A., Tillement, O., Aloui, O., ... & Gorges, P. (2006). Fiber Single-Crystal Growth from the Melt for Optical Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1), 75-80.
108. Kawanaka, H., Takeda, H., Shimamura, K., & Fukuda, T. (1998). Growth and characterization of La₃Ta_{0.5}Ga₅O₁₄ single crystals. *Journal of crystal growth*, 183(1-2), 274-277.
109. Yokota, Y., Sato, M., Futami, Y., Tota, K., Yanagida, T., Onodera, K., & Yoshikawa, A. (2012). Crystal growth and physical properties of shape-controlled La₃Ta_{0.5}Ga₅O₁₄ single crystals by micro-pulling-down method. *Journal of Crystal Growth*, 352(1), 147-150.

110. Buzanov, O. A., Zabelina, E. V., & Kozlova, N. S. (2007). Effect of Growth and Postgrowth Treatment Conditions on the Optical Properties of Lanthanum Gallium Tantalate Crystals. *Kristallografiya*, 52(4), 716-721.
111. Boutahraoui, B., Nehari, A., Boy, J., Vacheret, X., Allani, M., Cabane, H., ... & Lebbou, K. (2017). LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_5 \cdot 5\text{TaO}_3 \cdot 5\text{O}_2$) langatate bulk crystal grown from the melt by Czochralski technique and characterization. *Optical Materials*, 65, 103-105.
112. Alani, M., Batis, N., Laroche, T., Nehari, A., Cabane, H., Lebbou, K., & Boy, J. J. (2017). Influence of the growth and annealing atmosphere on the electrical conductivity of LTG crystals. *Optical Materials*, 65, 99-102.