

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ



Effets des propriétés physico-chimiques du cristal langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ sur les performances des résonateurs piézoélectriques

■ Maroua ALLANI

SPIM

Thèse de Doctorat

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ



THESE présentée par

Maroua ALLANI

pour obtenir le

Grade de Docteur de l'Université de
Bourgogne Franche-Comté

Spécialité : **Sciences pour l'ingénieur**

Effets des propriétés physico-chimiques du cristal langatate
 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ sur les performances des résonateurs
piézoélectriques

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
l'Université de Franche-Comté (France) et l'Institut National des Sciences Appliquées et de
Technologie (Tunisie) dans les unités de recherche Institut Femto-st et EMNA

Soutenue publiquement le 30/09/2017 à Tunis devant le Jury composé de :

M. Ilyes KHEDHER	Président du jury	Professeur, INSAT, Tunis, Tunisie
M. Abdessalem BEL HAJ AMARA	Rapporteur	Professeur, Faculté des sciences de Bizerte, Tunisie
M. Philippe VEBER	Rapporteur	Ingénieur de Recherche, HDR CNRS, Université de Bordeaux 1
M. Kheirreddine LEBBOU	Examineur	Ingénieur de Recherche, HDR CNRS, Université C. Bernard Lyon1
M. Jean-Jacques BOY	Directeur de thèse	Ingénieur de Recherche, HDR ENSMM, Besançon
Mme. Narjès BATIS	Directrice de thèse	Professeur, INSAT, Tunis, Tunisie
M. Hugues CABANE	Invité	Ingénieur R&D, Cristal Innov, Montmélián

J'offre ce travail en témoignage de l'amour, de l'amitié et de la reconnaissance que je porte à :

Mes grands-parents Mahmoud et Aicha,

Mes parents Faycel, Chakib et Amel,

Mon oncle Sahbi,

Mon mari Mohamed,

Mes sœurs : Rim et Dorra, mon frère Amine,

Ma famille,

Mes enseignants et professeurs du primaire à l'université et

Mes amis.

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit d'une convention de cotutelle entre l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (INSAT), relevant de l'Université de Carthage et l'Université de Franche-Comté. La présente étude a été réalisée au sein du laboratoire Etude des Nano Matériaux et leurs Applications (EMNA) à l'INSAT du côté tunisien et au département temps-fréquence de l'Institut FEMTO-ST à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques du côté français.

Je tiens à remercier vivement M. Jean-Jacques Boy, ingénieur de recherche HDR à l'ENSMM, pour avoir dirigé ces travaux de thèse et m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet. Je lui en suis infiniment reconnaissante. Ses connaissances, ses conseils et sa disponibilité durant toutes ces années m'ont permis de découvrir et de me familiariser avec le monde de la piézoélectricité. Ses qualités humaines de générosité et de tolérance m'ont permis de surmonter les difficultés.

J'exprime toute ma gratitude envers Mme Narjès Batis, professeur à l'INSAT, pour son encadrement, l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués au cours de ces années. Elle a mis à profit son expérience et ses connaissances dans le domaine de la chimie du solide pour m'éclairer. Je tiens à la remercier infiniment pour son soutien et ses encouragements continus.

J'adresse mes remerciements à M. Philippe Veber, ingénieur de recherche HDR au CNRS et à M. Abdessalem BEL HAJ AMARA, professeur de physique à la faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie), qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir être rapporteurs de cette thèse. Je souhaite remercier M. Kheirreddine Lebbou, ingénieur de recherche HDR au CNRS, et M. Hugues Cabane, ingénieur de recherche et développement à Cristal Innov pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie les membres du jury pour les remarques et les discussions fructueuses.

Un grand merci à M. Xavier Vacheret, ingénieur d'étude à l'ENSMM, pour son aide, en particulier lors des préparations des échantillons (rodage, polissage, métallisation...). Ton expérience m'a été d'une grande aide tout le long de cette thèse.

Je remercie bien évidemment Mme. Patricia Jeandel, M. Hugues Cabane et M. Marc Dumortier de la plateforme technologique Cristal Innov et Mrs Kheirreddine Lebbou et Abdeldjelil Nehari de l'Institut Lumière Matière (Université Claude Bernard de Lyon) pour m'avoir fait découvrir le monde de la cristallogénèse. Malgré la distance, nos échanges et nos conversations m'ont permis de surmonter les difficultés.

Je tiens à remercier Dr. Christine Klemenz-Rivenbark pour ses discussions enrichissantes sur la croissance cristalline, en particulier celle du cristal langatate, et sur les techniques de caractérisations des défauts cristallins.

Je voudrais remercier également toutes les personnes qui ont contribué activement par leurs compétences à l'avancement de ce travail : Dr. Bernard Gauthier-Manuel, Chargé de Recherches à l'institut Femto-ST, pour son aide très précieuse à l'étude spectroscopique UV-Vis, M. Olivier Cambon, Professeur à l'Université de Montpellier, pour les analyses par EPMA et DRX, Mme Corine Reibel, ingénieure à l'Université de Montpellier, pour l'analyse RPE, Dr. Christophe Pecheyran, Ingénieur de Recherche HDR à l'Université de Pau, pour l'analyse fs LA-ICP-MS, Dr. Thierry Laroche, responsable R&D à Freq|n|sys, pour les mesures de conductivité électrique, Pr. Latifa Bergaoui, INSAT (Tunisie), pour les analyses ATD/ATG et Pr. Habib Batis, Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie), pour ses conseils didactiques et ses discussions constructives sur les défauts ponctuels dans un cristal.

J'adresse aussi mes remerciements à Pr. Thérèse Leblois, directrice de l'école doctorale SPIM, Pr. Hajer Guissouma Helali, directrice de l'Ecole Doctorale EDSTI, Pr. Latifa Bergaoui, présidente de la commission de thèse de doctorat, M. Taher Jallouli, directeur de l'université de Carthage, Mme. Alexandrine Vieillard, Gestionnaire de l'école doctorale SPIM, Mme Fabienne Cornu et Mme Sarah Djaouti, gestionnaires administratives au département temps-fréquence, qui m'ont aidée et ont mis à ma disposition les moyens nécessaires au bon déroulement de la procédure administrative pour la préparation de ma thèse.

Je souhaite également remercier les personnes qui ont permis de faciliter cette thèse par leur convivialité. Merci tout d'abord à Pr. Bernard DULMET et Dr Thomas Baron surtout pour le séjour à Denver-Colorado, USA afin de participer à la conférence IFCS/EFTF. Merci aux thésards et anciens thésards pour tous les bons moments passés ensemble.

Mes derniers remerciements vont à mes grands-parents, mes parents Fayçal, Chakib et Amel et mon oncle Sahbi pour leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années d'étude. Un grand merci à mon mari qui sans ses sacrifices et sans ses encouragements je n'aurais jamais pu effectuer ce travail. Merci à mon frère Amine et mes deux sœurs Rim et Dorra pour tous ces bons souvenirs et ceux à venir malgré la distance qui nous sépare. Enfin, un grand merci à toute ma famille pour son soutien, à mes amis en particulier Isra, Safa, Nesrine et Imen et aux anciens étudiants de l'INSAT pour tous les superbes moments vécus durant ma vie étudiante qui se termine à présent.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etude bibliographique	4
Introduction	4
1. Cristaux de la famille Languisite	4
2. Cristal Languisite.....	5
3. La piézoélectricité.....	7
3.1 Phénomène macroscopique de la piézoélectricité.....	7
3.2 Phénomène microscopique de la piézoélectricité	7
3.3. Applications techniques de la piézoélectricité	8
3.4. Mise en équation de la piézoélectricité	9
4. Caractéristiques des matériaux piézoélectriques	11
4.1. Le coefficient de couplage électromécanique k.....	11
4.2. Les pertes acoustiques.....	11
4.3. Les coupes cristallines compensées	11
5. Propriétés du cristal Languisite	11
6. Applications du cristal Languisite	12
6.1 L'oscillateur ultra-stable et ses applications	13
6.2. Résonateur piézoélectrique à onde de volume	14
6.3 Réponse fréquentielle d'un résonateur piézoélectrique.	15
6.4 Modélisation d'un résonateur piézoélectrique	18
6.5. Les pertes dans les résonateurs à onde de volume	19
6.6. Facteur qualité Q du résonateur	20
6.7. Les pertes liées au matériau piézoélectrique.....	21
6.7.1 Pertes électriques.....	21
6.7.2 Pertes mécaniques	21
6.7.3 Pertes piézoélectriques	22
6.8. Qualité des cristaux de la famille languisite.....	23
7. Cristallogénèse : méthode de croissance Czochralski	24
7.1 Principe	24
7.2. Déroulement d'un tirage	25
8. Paramètres critiques de la croissance Czochralski du cristal LGT de haute qualité	26
8.1. Préparation de la charge.....	26
8.1.1 Pureté de la matière première.....	26
8.1.2 Composition chimique de la charge	27

8.1.3 Structure chimique/Traitement de la charge	28
8.2. Paramètres de tirage	28
8.2.1 Creuset.....	28
8.2.2 Atmosphère de tirage.....	28
8.2.3 Direction cristallographique de croissance (germe).....	29
8.2.4. Gradients de température	29
8.2.5 Vitesse de rotation du cristal	30
8.3 Traitement thermique post-croissance (recuit)	31
9. Défauts cristallins	32
9.1. Défauts ponctuels.....	32
9.1.1. Impuretés	33
9.1.2 Stœchiométrie.....	33
9.2. Dislocations.....	34
9.3. Stries de croissance	36
9.4. Inclusions	39
9.5. Les défauts, leurs origines, leurs paramètres effectifs et leurs effets.....	39
Conclusion	42
Chapitre II Techniques de caractérisation	44
Introduction	44
Partie 1. Caractérisations des cristaux LGT	44
1. Echantillons.....	44
2. Préparation des échantillons.....	45
2.1. Découpe et vérification de l'orientation.	45
2.2 Mise en forme.....	48
2.3. Traitement mécanique de surface : Rodage et polissage des deux faces planes et mise à l'épaisseur	49
2.4 Nettoyage	53
2.5. Métallisation sous vide.....	53
3. Caractérisations chimiques des cristaux	55
3.1. Eléments chimiques à analyser	55
3.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif ICP-AES.....	55
Mise en solution par voie humide	57
Mise en solution par voie sèche	57
3.3. Ablation laser femtosecond couplée à l'ICP-MS	59
3.4. Microanalyse par sonde électronique EPMA.....	62

3.5. Analyse par Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)	63
4. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	64
4.2 Protocole expérimental.....	65
5. Techniques spectroscopiques UV-Vis-IR.....	65
5.1. Spectres de transmission	65
5.2 Spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV)-visible	66
5.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	67
6. Résonance paramagnétique électronique	69
6.1 Principe.....	69
6.2 Protocole expérimental.....	70
7. Révélation des défauts de structure par attaque chimique	71
7.1 Principe.....	71
7.2 Protocole expérimental.....	72
8. Conductivité électrique	72
8.1 Principe.....	72
8.2 Préparation des échantillons.....	73
8.3 Mesures de conductivité.....	73
Partie 2. Fabrication des résonateurs LGT BAW	74
1. Fabrication des résonateurs LGT BAW	74
2. Détermination du facteur qualité Q.....	74
2.1 Approche du circuit équivalent	75
2.2 Approche de la bande passante	75
Conclusion	76
Chapitre III Résultats et discussion	78
Introduction	78
Partie 1 Caractérisation des cristaux LGT	78
1. Echantillons.....	78
2. Stœchiométrie	81
2.1 Comparaison entre les résultats des différentes techniques d'analyse chimique	81
3. Impuretés.....	86
3.1 Les résultats des différentes techniques d'analyse chimique	86
3.2 La distribution des impuretés	87
4. Analyse structurale.....	89
5. Spectroscopie UV-Visible	91

5.1 Effet de l'atmosphère de croissance	92
5.2 Effet du recuit.....	94
5.3 Effet de l'irradiation	95
6. Spectroscopie Infrarouge	97
6.1 Origines des bandes d'absorption infrarouge.	98
6.2 Effet de l'atmosphère de croissance.....	100
6.3 Effet du recuit.....	100
6.4 Effet de l'irradiation	101
7. Résonance paramagnétique électronique	103
8. Conductivité électrique	104
9. Révélation des défauts de structure par attaque chimique	104
Partie 2. Performances des résonateurs LGT BAW	106
1. Paramètres motionnels des résonateurs LGT BAW à la température ambiante	106
2. Variation des paramètres motionnels avec la température.....	107
3. Effet du recuit sous air	108
Partie 3 Origines de la coloration des cristaux langatate.....	110
1. Impuretés.....	110
2. Transfert de charge.....	111
3. Centres colorés	112
4. Transitions interbandes	114
5. Conclusion des origines de la coloration du cristal langatate	115
Conclusion	116
Conclusion générale	117
Références bibliographiques	119
Liste des figures	127
Liste des tableaux	131
Annexes	132
Liste des publications relatives à ces travaux.....	135

Introduction générale

L'oscillateur est un dispositif de contrôle de fréquence et le résonateur en est le composant de base. En 1921, Walter Cady a réalisé le premier oscillateur comportant un résonateur à quartz en se basant sur la propriété piézoélectrique de ce cristal. Pendant la seconde guerre mondiale, cinquante millions de résonateurs à quartz ont été produits aux États-Unis. En 2006, $\sim 3 \cdot 10^9$ oscillateurs à quartz ont été fabriqués avec un marché mondial de quatre milliards de dollars. Les applications spatiales de localisation précise/altimétrie, la navigation et les sciences nécessitent des stabilités de fréquence (à court, moyen et long terme) et des puretés spectrales de plus en plus grandes, pour atteindre les objectifs de missions retenues. Par exemple, la navigation sera d'autant plus précise que la mesure du temps le sera. Les stabilités de fréquence recherchées nous permettent de parler d'oscillateurs ultrastables (OUS). Pour les oscillateurs à quartz de type OCXO (Oven Controlled Crystal Oscillator), la stabilité court-terme, $\sigma_y(\tau)$ (τ compris entre 1 et 10s), doit être égale ou meilleure que 10^{-12} et la stabilité long-terme (vieillessement/an) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9}$.

Un oscillateur stable à court terme est obtenu en utilisant un résonateur avec des pertes acoustiques minimales et ainsi un facteur de qualité élevé. Jusqu'à maintenant le quartz remplit cette exigence. Les cristaux piézoélectriques de la famille langasite et le cristal de langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) en particulier, semblent avoir de meilleures propriétés. Ces cristaux présentent une atténuation acoustique inférieure à celle du quartz et ainsi un facteur de qualité plus élevé. Ils ne présentent pas de transition de phase jusqu'à leurs températures de fusion 1470°C permettant ainsi leur utilisation dans les applications à hautes températures. Ils offrent de plus un couplage électromécanique plus élevé que le quartz. En plus, ces cristaux comportent des coupes dont une fréquence de résonance est compensée en température (c'est-à-dire de faible amplitude dans le domaine qui nous intéresse : $[-55, +60^\circ\text{C}]$).

Des travaux antérieurs, menés notamment dans notre département temps-fréquence à FEMTO-ST, ont montré que la qualité des cristaux de langatate était très variable d'un fournisseur à l'autre et que les performances des résonateurs ayant le même processus de fabrication ne sont pas reproductibles.

Pour étudier l'effet de la qualité du matériau piézoélectrique sur les performances des résonateurs (essentiellement à ondes de volume) et pouvoir classer les échantillons avant la réalisation des résonateurs, nous devons mettre au point un protocole de caractérisation du cristal. En plus, la caractérisation et la compréhension de l'origine des défauts cristallins sont

des exigences fondamentales pour la croissance de cristaux de haute qualité adaptés à des applications d'ondes acoustiques reproductibles.

Pour cela, nous avons, dans un premier temps, sélectionné des cristaux langatate fournis par des fournisseurs de Russie et des Etats-Unis. En France, nous avons tissé des liens avec la plateforme technologique Cristal Innov et l'Institut Lumière Matière (ILM de l'Université Claude Bernard Lyon 1) qui développent le cristal de langatate par la technique de Czochralski. Nous avons analysé ces échantillons par différentes techniques de caractérisation, tant physiques que chimiques, disponibles dans notre département et dans plusieurs laboratoires partenaires. Dans une seconde étape, nous avons fabriqué des résonateurs à onde de volume à partir des différents échantillons sélectionnés.

Ce mémoire est ainsi divisé en trois chapitres. Le premier présente l'étude bibliographique. Elle concerne les généralités sur le cristal de langatate, la piézoélectricité et les résonateurs piézoélectriques à onde acoustique de volume, ainsi que la description de la technique de croissance de Czochralski, les défauts cristallins, leurs origines et leurs effets dans le cristal de langatate.

Le second chapitre décrit les préparations des échantillons et les techniques physico-chimiques d'analyse appliquées à la caractérisation des différents cristaux de langatate sélectionnés telles que les techniques de diffraction des rayons X, de spectroscopie et d'analyse chimique, puis les étapes de fabrication des résonateurs ainsi que les mesures du facteur qualité de la fréquence de résonance sélectionnée.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats des analyses, qui ont constitué une base de discussion des défauts de structure du cristal de langatate développé par la technique Czochralski, des effets des propriétés de ce cristal sur les performances des résonateurs et des origines de sa coloration.

Nous essayerons enfin de conclure sur les critères de qualité pour classer et sélectionner les lingots de Langatate et sur le rôle que pourrait jouer ce cristal dans les applications du domaine du Temps-Fréquence tout en ouvrant des perspectives.

Chapitre I Etude bibliographique

Chapitre I Etude bibliographique

Introduction

Cette étude est subdivisée en plusieurs paragraphes incluant des définitions et des propriétés relatives à la famille des Languasites. Nous commençons d'abord par définir les cristaux piézoélectriques de la famille des Languasites et le cristal de langatate (LGT), objet de notre étude. Puis, nous rappelons les définitions de la piézoélectricité. Ensuite, nous citons les propriétés du cristal LGT qui assurent des applications intéressantes en acoustoélectronique. Nous nous intéressons plus particulièrement aux applications dans le domaine temps-fréquence et en particulier aux résonateurs à ondes de volume ultra-stables. Ces applications nécessitent des cristaux de haute qualité. En effet, la qualité des cristaux LGT diffère d'un fournisseur à un autre. La compréhension de l'origine des défauts cristallins dans les cristaux de langatate est une exigence fondamentale pour la croissance de cristaux de haute qualité adaptés à des applications utilisant des ondes acoustiques reproductibles. Pour cela, nous décrivons la technique de croissance cristalline Czochralski et nous présentons les facteurs critiques de la croissance d'un cristal LGT de haute qualité par cette technique. Enfin, nous décrivons les différents défauts de structure, leurs origines et leurs effets.

1. Cristaux de la famille des Languasite

Les monocristaux de la famille des languasite ont été découverts à l'Université d'Etat de Moscou (MSU). Le premier composé découvert a été le cristal de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG) en 1979. Il a été suivi du cristal de languasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ appelé LGS) en 1980 qui a donné le nom à cette famille de matériaux. La famille des languasites compte une centaine de composés synthétisés à ce jour. Historiquement, un intérêt particulier s'est porté sur ces matériaux pour leurs caractéristiques optiques [1,2] et leur utilisation dans l'ingénierie du laser. Mais après investigation sur les propriétés physiques du cristal, il a été démontré que leurs caractéristiques piézoélectriques étaient aussi intéressantes.

Les monocristaux de la famille des Languasites appartiennent au système cristallin trigonal et à la classe cristalline (ou groupe ponctuel) 32.

Leurs éléments de symétries sont :

- un axe de symétrie ternaire A_3 suivant z , il s'agit de l'axe optique c .
- trois axes de symétrie binaire A_2 dans le plan xOy , ils représentent les axes électriques a .

La figure I.1 présente le modèle spatial de la structure des cristaux de la famille des Languasites.

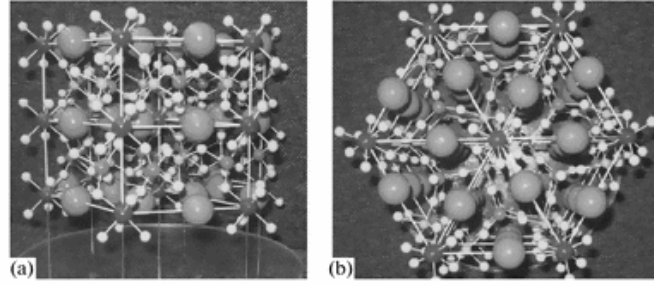


Figure I.1. Modèle spatial de la structure cristalline des cristaux de la famille des langasites :
(a) Vue parallèle à l'axe Z, (b) Vue perpendiculaire à l'axe Z [3]

La composition chimique de la maille des cristaux de la famille des langasites est $A_3BC_3D_2O_{14}$, dans laquelle A représente le site décaèdre entouré par 8 atomes d'oxygène et B le site octaédrique entouré par 6 atomes d'oxygène. C et D représentent les sites tétraédriques coordonnés par 4 atomes d'oxygène, pour lesquels la taille de l'emplacement de D est légèrement plus petite que celle de l'emplacement de C (figure I.2) [4].

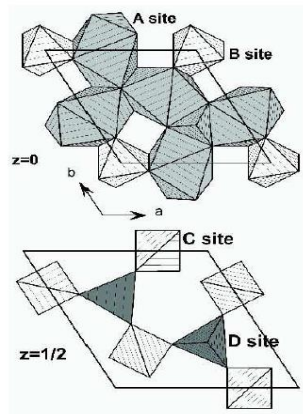


Figure I.2. Sites cationiques dans la maille des cristaux de la famille des langasites



2. Cristal de langatate

Dans notre étude, nous nous intéressons en particulier au cristal piézoélectrique de Langatate $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) appartenant à la famille des Langasites. Le monocristal de langatate a été développé pour la première fois en 1997 en utilisant la méthode de Czochralski par Takeda et al. [5].

La structure de LGT a été décrite par Takeda et al [5]. Dans la maille de LGT $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14} = La_3(Ga_{0.5}Ta_{0.5})Ga_3Ga_2O_{14}$, La occupe l'emplacement A, Ga occupe entièrement les emplacements C et D et la moitié des emplacements B et Ta occupe l'autre moitié de l'emplacement B (figure I.3).

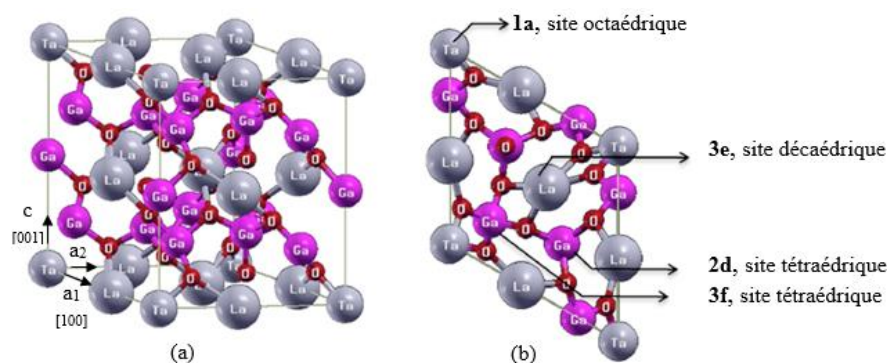


Figure I.3. (a) Structure LGT ($a=8.222 \text{ \AA}$ et $2c= 10.272 \text{ \AA}$), (b) vue le long de l'axe c [001][6].

Les sites occupés et les positions atomiques dans la maille du cristal LGT sont présentés dans le tableau I.1 [5].

Tableau I.1. Sites occupés et positions atomiques de LGT, d'après la référence [5].

Atome	Site	occupation	x	y	z
La	3e	1	0.4249	0	0
Ga1	1a	0.54	0	0	0
Ga2	2d	1	1/3	2/3	0.4689
Ga3	3f	1	0.7617	0	1/2
Ta	1a	0.46	0	0	0
O1	2d	1	1/3	2/3	0.8222
O2	6g	1	0.4569	0.3090	0.6941
O3	6g	1	0.2195	0.0788	0.2411

Bohm et al. [7] ont déterminé les paramètres structuraux des échantillons LGT et LGS par la technique de diffraction des rayons X (tableau I.2).

Tableau I.2. Paramètres structuraux du LGT, LGS et quartz.

Propriété	LGS [7]	LGT [7]	Quartz [8]
Formule	$\text{LaGa}_5\text{SiO}_{14}$	$\text{LaGa}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$	SiO_2
Système cristallin	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Classe de symétrie	32	32	32
Groupe d'espace	P321 : Pas de mouvement hélicoïdal Le long de l'axe optique c		P3 ₁ 21 P3 ₂ 21
Paramètres de la maille ($\text{\AA}$)	$a = b = 8.161$ $c = 5.091$	$a = b = 8.234$ $c = 5.125$	$a = b = 4.913$ $c = 5.406$
$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	5754	6151	2648.6
Nombre d'unités formulaires, Z	1	1	3

3. La piézoélectricité

3.1 Phénomène macroscopique de la piézoélectricité

Le préfixe < piézo > provient d'un mot grec signifiant < pression >. Certains cristaux naturels (quartz, tourmaline, topaze, sel de Rochelle...) ou synthétiques (PZT, Tantalate de Lithium, Orthophosphate de Gallium, famille des langasites...) ont la propriété de se polariser sous l'influence d'une contrainte mécanique et de produire une charge électrique en fonction de cette contrainte. C'est l'effet piézoélectrique direct découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880.

L'effet piézoélectrique étant réversible, lorsque ces cristaux sont soumis à un champ électrique, ils se déforment. C'est l'effet piézoélectrique inverse prédit par Gabriel Lippmann en 1881, par un raisonnement thermodynamique, et prouvé ensuite expérimentalement par les frères Pierre et Jacques Curie (figure I.4).



Effet direct : On applique une force, on recueille une tension

Effet inverse : On applique une tension, on recueille une déformation

Figure I.4. Phénomène macroscopique de la piézoélectricité.

3.2 Phénomène microscopique de la piézoélectricité

Le phénomène piézoélectrique n'est présent que dans les classes cristallines qui ne possèdent pas de centre de symétrie (sur les 32 classes cristallines 20 présentent l'effet piézoélectrique). Dans ce cas, l'application d'une contrainte mécanique va déplacer le centre des charges positives et négatives. Ce changement va alors entraîner l'apparition d'une tension (figure I.5).

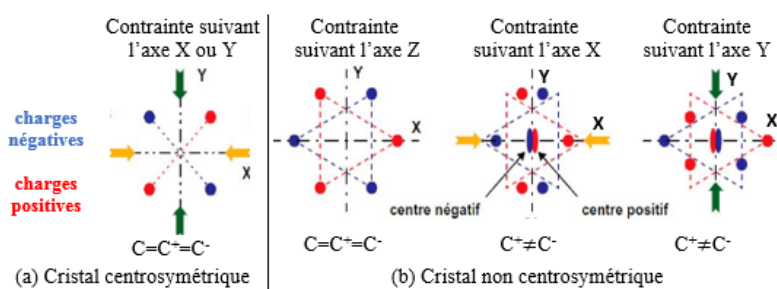


Figure I.5. Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [9]

Le matériau étant anisotrope, la direction suivant laquelle il faut appliquer une contrainte mécanique afin d'observer le phénomène piézoélectrique dans un cristal est déterminée par la symétrie de sa maille élémentaire. Le langatate appartient à la classe cristalline 32 et possède la symétrie A_3A_2 . L'application d'une contrainte suivant l'axe A_3 (z) n'entraîne pas de polarisation car suivant cette direction, LGT possède un centre de symétrie alors que suivant A_2 (x) ou perpendiculairement à A_2 (y), les barycentres des ions positifs et négatifs ne coïncident plus.

3.3. Applications techniques de la piézoélectricité

Jusqu'à la Première Guerre Mondiale, la piézoélectricité était principalement un sujet d'étude et de recherche. C'est en 1917 que Paul Langevin a appliqué ce principe et a développé un dispositif de génération d'ondes ultrasonores à l'aide d'une lame de quartz excitée par un signal alternatif pour l'émission et la détection sous-marine (développement du tout premier sonar). En 1921, Walter Cady a réalisé le premier oscillateur à quartz et a relancé l'intérêt pour cette technologie. Avec la seconde guerre mondiale, le domaine de la piézoélectricité est entré dans l'ère de l'industrie avec cinquante millions de résonateurs à quartz produits aux États-Unis. C'est aussi à cette période, que des études sur des céramiques ont été réalisées et ont ouvert d'autres domaines d'application de l'effet piézoélectrique. Au fil des ans, le nombre de dispositifs utilisant la piézoélectricité ne cesse d'augmenter. L'effet direct est utilisé dans les générateurs de tension par exemple les briquets électroniques. Il sert également à l'élaboration de capteurs (de température, de pression ...). L'effet inverse permet la transformation des signaux électriques en signaux acoustiques et sert à l'élaboration des actionneurs très précis (figure I.6).

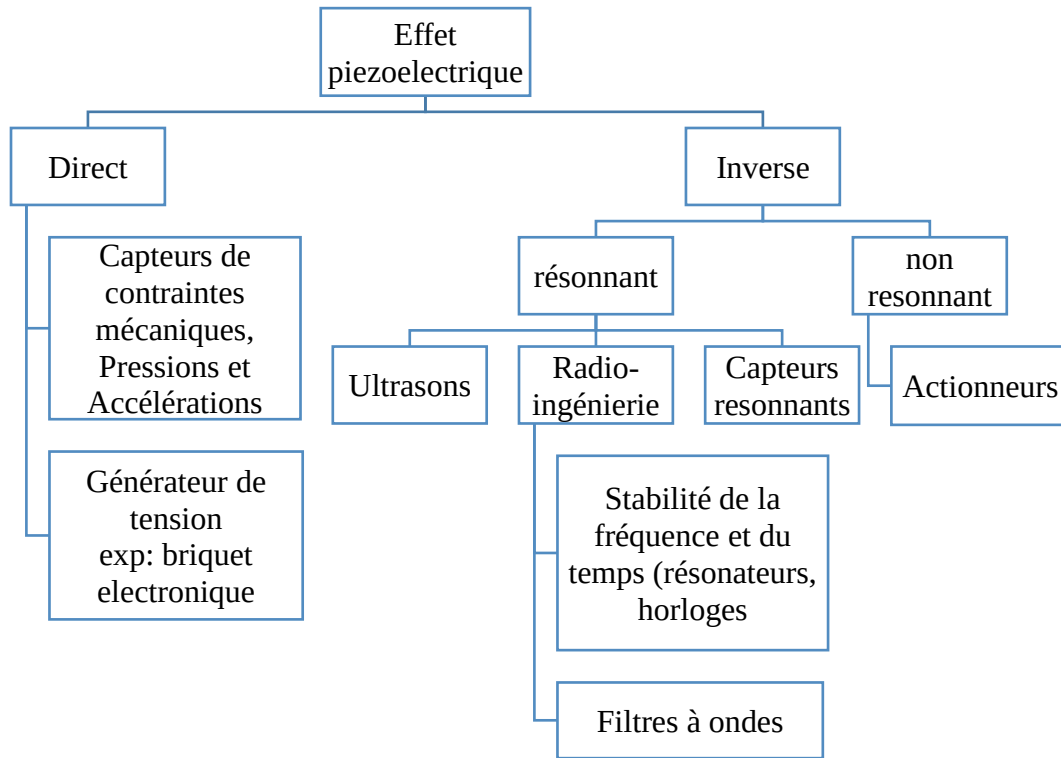


Figure I.6. Applications techniques de la piézoélectricité [10].

3.4. Mise en équation de la piézoélectricité

Le couplage électromécanique d'un matériau piézoélectrique est exprimé par le couple des équations I.1 et I.2 :

$$\mathbf{T}_{jk} = \mathbf{c}_{jklm}^E \mathbf{S}_{lm} - \mathbf{e}_{ijk} \mathbf{E}_i \quad \text{Eq I.1}$$

$$\mathbf{D}_i = \mathbf{e}_{ijk} \mathbf{S}_{jk} + \epsilon_{ij}^S \mathbf{E}_j \quad \text{Eq I.2}$$

avec $i, j, k, l, m = 1, 2 \text{ ou } 3$

$\mathbf{T}_{jk}$ en (N/m^2) et $\mathbf{S}_{jk}$ sont respectivement les termes des tenseurs des contraintes et des déformations relatives.

$\mathbf{D}_i$ en (C/m^2) et $\mathbf{E}_i$ en (V/m) sont respectivement les composantes des vecteurs induction (ou déplacement électrique) et champ électrique.

$\mathbf{c}_{jklm}^E$ en (N/m^2) sont les différents termes des tenseurs des constantes élastiques à champ électrique constant.

$\mathbf{e}_{ijk}$ en (C/m^2) sont les différents termes des tenseurs des constantes piézoélectriques inverses.

ϵ_{ij}^S en (F/m) sont les termes des tenseurs de permittivité électrique à déformation constante

L'écriture tensorielle peut être simplifiée par la contraction d'indices en appliquant l'approche décrite en détails dans [11, 12] :

$$\mathbf{T}_m = \mathbf{c}_{mn}^E \mathbf{S}_n - \mathbf{e}_{im} \mathbf{E}_i \quad \text{Eq I.3}$$

$$\mathbf{D}_i = \mathbf{e}_{im} \mathbf{S}_m + \varepsilon_{ij}^E \mathbf{E}_j \quad \text{Eq I.4}$$

avec $i, j = 1, 2, 3$ relatifs aux grandeurs électriques et $m, n = (j, k) = 1, \dots, 6$ correspondants aux grandeurs mécaniques.

Le tenseur piézoélectrique est un tenseur d'ordre 3. Comme les tenseurs des rigidités et des permittivités, il possède une forme particulière en fonction de la symétrie de la maille élémentaire du cristal. En effet, les conditions de symétries de la maille élémentaire du matériau imposent une invariance des composantes du tenseur piézoélectrique suivant certaines directions voire leur nullité.

Les matériaux piézoélectriques langatate, phosphate de gallium et α -quartz appartiennent à la même classe cristalline trigonale et au même groupe ponctuel 32. Par conséquent, leurs propriétés électromécaniques peuvent être décrites par un seul modèle physique.

L'équation I.5¹ présente la forme des tenseurs des rigidités, des permittivités et des constantes piézoélectriques des cristaux appartenant au système cristallin trigonal et au même groupe ponctuel 32. Les valeurs numériques des coefficients de la matrice pour le langatate ont été déterminées par Pisarevski et al. [13] et sont présentées en Annexe A.

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{c} & \mathbf{E}^T \\ \hline \mathbf{e} & \boldsymbol{\varepsilon} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|cccccc|cccc|} \hline \mathbf{c}_{11} & \mathbf{c}_{12} & \mathbf{c}_{13} & \mathbf{c}_{14} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{e}_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{c}_{12} & \mathbf{c}_{11} & \mathbf{c}_{13} & -\mathbf{c}_{14} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\mathbf{e}_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{c}_{13} & \mathbf{c}_{13} & \mathbf{c}_{33} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{c}_{14} & -\mathbf{c}_{14} & \mathbf{0} & \mathbf{c}_{44} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{e}_{14} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{c}_{44} & \mathbf{c}_{14} & \mathbf{0} & -\mathbf{e}_{14} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{c}_{14} & \mathbf{c}_{66} & \mathbf{0} & -\mathbf{e}_{11} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{e}_{11} & -\mathbf{e}_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{e}_{14} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\varepsilon}_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\mathbf{e}_{14} & -\mathbf{e}_{11} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\varepsilon}_{11} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \boldsymbol{\varepsilon}_{33} \\ \hline \end{array} \quad \text{Eq I.5}$$

avec $\mathbf{c}_{66} = 1/2 (\mathbf{c}_{11} - \mathbf{c}_{12})$.

¹L'indice T indique la matrice transposée.

4. Caractéristiques des matériaux piézoélectriques

4.1. Le coefficient de couplage électromécanique k

Le coefficient de couplage électromécanique k^2 (appelé coefficient k) traduit la capacité du matériau piézoélectrique à convertir l'énergie électrique (E_E) qui lui est fournie en énergie mécanique (E_M), et vice-versa (Eq I.6). Cette caractéristique dépend non seulement des propriétés du matériau utilisé mais aussi du type d'onde produite (surface ou volume), de la polarisation (L ou T), de l'orientation cristalline et du mode de vibration du cristal (compression, cisaillement, flexion, torsion...).

$$k^2 = \frac{E_M}{E_M + E_E} \quad \text{Eq I.6}$$

4.2. Les pertes acoustiques

Les pertes acoustiques d'un cristal ne dépendent pas du coefficient électromécanique k mais sont déterminées à partir de la valeur du coefficient de qualité Q du cristal à la résonance. Plus le coefficient Q est grand à la résonance, plus les pertes acoustiques sont faibles.

4.3. Les coupes cristallines compensées

Une coupe compensée est une orientation cristalline particulière pour laquelle la fréquence de résonance du piézoélectrique ne varie pas en fonction de contraintes extérieures (température ou pression) et pour laquelle la valeur du coefficient de couplage est grande. En température, les coupes compensées du quartz portent le nom de coupe AT ou de coupe SC pour lesquelles la variation relative de fréquence n'est que de l'ordre de 10^{-6} dans le domaine compris entre -20 et +60 °C.

5. Propriétés du cristal de langatate

Le langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ possède une densité (6.149 g/cm³), une permittivité diélectrique ($\epsilon_{11}/\epsilon_0 = 19.9$, $\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 77.2$) et des coefficients de couplage électromécaniques ($k_{12} = 0,168$, $k_{26} = 0,187$) les plus élevés parmi les cristaux de la famille des langasites. Ce cristal a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières années pour ses qualités acoustiques et piézoélectriques. Il est considéré comme un matériau prometteur pour substituer le quartz SiO_2 , qui est le matériau principal utilisé dans les dispositifs piézoélectriques d'ondes acoustiques de volume (BAW) et d'ondes acoustiques de surface (SAW) vu que ses caractéristiques de fréquence-température sont très stables.

LGT présente un coefficient de couplage électromécanique supérieur à celui du quartz. De plus, il présente de plus faibles vitesses acoustiques, ce qui permet la miniaturisation, et de faibles pertes acoustiques dont la conséquence est un facteur de qualité élevé, environ deux fois supérieur à celui du quartz. L'efficacité des cristaux de LGT est également liée à l'existence de coupes compensées en température. La particularité la plus attractive des cristaux de la famille des langasites est qu'ils maintiennent leurs propriétés piézoélectriques jusqu'à leur température de fusion, variable d'un matériau à un autre mais supérieure à 1200°C, palliant ainsi les limites du quartz qui subit une transition de phase α vers β à 573°C, la phase β n'étant pas piézoélectrique. Le tableau I.3 regroupe les propriétés de LGS et LGT et les compare à celles du quartz.

Tableau I.3. Comparaison entre les propriétés de LGS, LGT et le quartz.

Propriété	SiO ₂ [8, 10]	LGS [7, 14]	LGT [7, 14]
Classe de symétrie	32	32	32
Point de Fusion (°C)	1610 -1650	1470	1510
Température de transition de phase (°C)	573 $\alpha \rightarrow \beta$	Pas de transition de phase	Pas de transition de phase
k %	8.8 (coupe AT)	16 (coupe Y)	22 (coupe Y)
e_{11} (C/m ²)	-0.171	-0.402	-0.456
e_{14} (C/m ²)	-0.041	0.130	0.094
$V_{\text{acoustique, t}}$ [X/Y](m/s) [15]	3750	2386	2258
Coefficient de qualité Q (10 ⁶) à 10 MHz	1.4	0.3 [18]	2.9 [16]

6. Applications du cristal de langatate

Les matériaux piézoélectriques permettent de convertir un signal hyperfréquence en une onde acoustique progressive. La structure du résonateur et celle du mode d'excitation déterminent la manière dont cette onde se propage. Pour une propagation sur la surface du matériau piézoélectrique, l'onde est appelée « onde de surface » (SAW : Surface Acoustic Wave). Pour une propagation suivant l'épaisseur, l'onde est appelée « onde de volume » (BAW : Bulk Acoustic Wave).

Les propriétés intéressantes du cristal de langatate suggère son utilisation dans les dispositifs à onde acoustique de surface (SAW), tels que les filtres, et à onde acoustique de volume (BAW), tels que les capteurs (température, pression, gaz ...) [15] et les applications dans le domaine temps-fréquence en particulier les oscillateurs ultra-stables [16, 17].

De plus, vue sa stabilité thermique, LGT est un matériau prometteur pour les applications à haute température [18].

Dans notre étude, nous nous intéressons aux applications dans le domaine temps-fréquence et, en particulier, à l'utilisation du cristal LGT dans les oscillateurs ultra-stables.

6.1 L'oscillateur ultra-stable et ses applications

Les premiers circuits oscillateurs utilisant le cristal de quartz comme résonateur (élément résonnant) ont été développés par Walter G. CADY en 1921.

Les oscillateurs ultra-stables (OUS) sont utilisés dans plusieurs domaines tels que :

- les télécommunications,
- la métrologie,
- le positionnement / navigation,
- le domaine spatial en général.

Les oscillateurs permettent de mesurer le temps avec une grande précision dès lors que leurs fréquences restent stables dans un intervalle de température donné et dans le temps. Par exemple, les oscillateurs à quartz OCXO (Oven Controlled Crystal Oscillator) ont une stabilité relative à court-terme $\sigma_y(\tau)$ (τ compris entre 1 et 10 s) meilleure que 3×10^{-13} et une stabilité long-terme (vieillessement/jour ou /an) égale à 3×10^{-11} / jour.

La construction des oscillateurs de bonne stabilité à court terme requiert deux conditions [19] :

- la fabrication d'un résonateur ayant un facteur de qualité élevé,

- l'adjonction d'un thermostat pour « caler » précisément le résonateur à sa température d'inversion (optimum courbe $f_r=f(T)$).

D'après la littérature [16, 20] et des travaux antérieurs menés dans notre département temps-fréquence [17, 21, 22] , les valeurs du produit $Q.f$ des résonateurs BAW sont les plus élevées parmi les trois cristaux LGS, LGN et LGT [16] et nettement supérieures à la valeur classique pour le quartz coupe AT [17, 20-22]. Ainsi, le cristal LGT est un matériau prometteur pour construire des oscillateurs de bonne stabilité.

Le résonateur à onde acoustique de volume qui est le composant de base d'un oscillateur, sa réponse fréquentielle et sa modélisation seront décrits ci-après. Les facteurs qui affectent les pertes dans les résonateurs BAW et diminuent leur facteur qualité et en particulier les pertes liées aux propriétés intrinsèques du matériau piézoélectrique qui sont l'objet de notre étude, seront aussi cités.

6.2. Résonateur piézoélectrique à onde de volume



Figure I.7. Résonateur à ondes acoustiques de volume de type plaque.

Le résonateur piézoélectrique à onde de volume est le composant de base d'un oscillateur. Il est constitué d'un cristal piézoélectrique, taillé suivant un axe cristallographique particulier et placé entre deux fines électrodes métalliques adhérentes ou non à ses surfaces (figure I.7).

L'application d'une tension alternative entre les électrodes excite le cristal qui se met à vibrer. Une onde acoustique est alors générée et se propage suivant l'épaisseur de la couche piézoélectrique. Les interfaces matériau-air constituent des miroirs acoustiques naturels sur lesquels l'onde se réfléchit. L'énergie acoustique reste alors confinée dans le résonateur. Ce système possède une fréquence particulière très précise appelée : « fréquence de résonance » pour laquelle les multiples réflexions aux interfaces se recombinent de manière constructive et donnent naissance à une onde stationnaire. La polarisation de cette onde détermine le mode de vibration du résonateur (figure I.8).

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire portent sur des résonateurs en cisaillement d'épaisseur. Le cisaillement d'épaisseur correspond à une vibration dans le plan où les couches atomiques se déplacent les unes par rapport aux autres formant ainsi un mouvement d'ensemble dans l'épaisseur de la pièce.

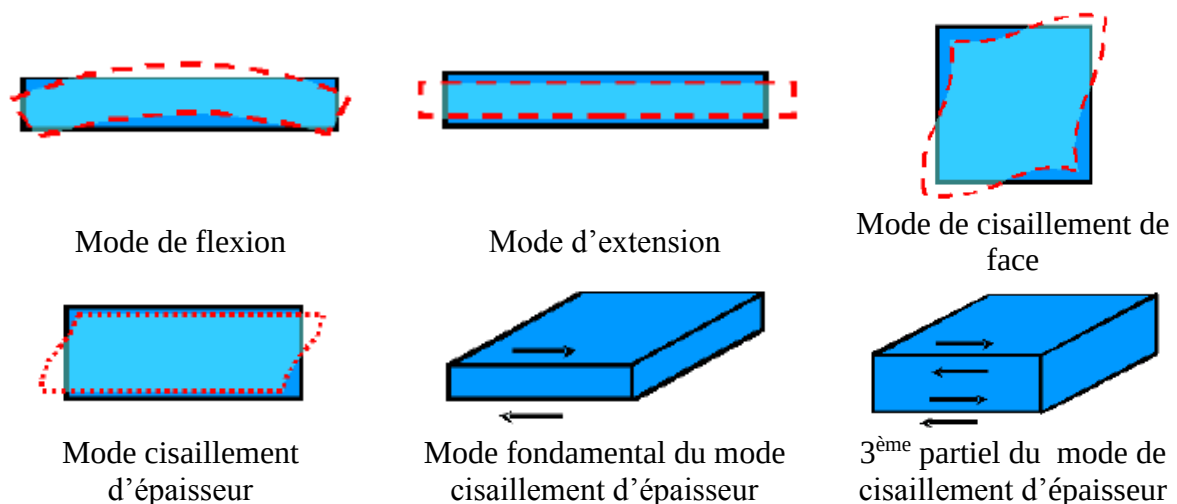
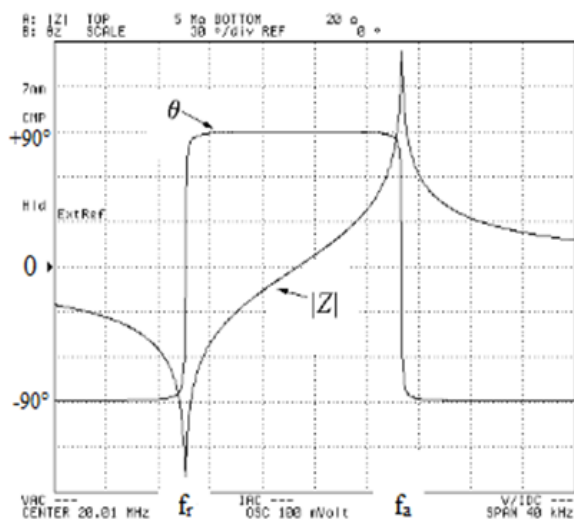


Figure I.8. Principaux modes de vibration des résonateurs BAW [23]

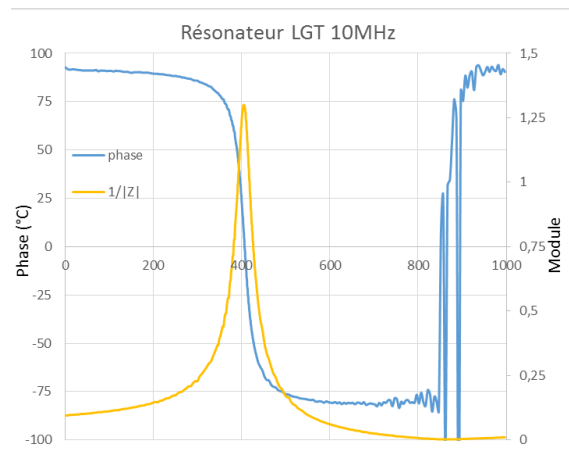
6.3 Réponse fréquentielle d'un résonateur piézoélectrique.

L'excitation électrique appliquée entre les électrodes d'un résonateur BAW crée une onde acoustique qui se réfléchit aux interfaces matériau-air.

À certaines fréquences, ces multiples réflexions se recombinent en phase ou en opposition de phase. Dans le premier cas, l'interférence est constructive et donne naissance à une onde stationnaire dont le déplacement mécanique est maximum. Cette fréquence particulière appelée : « fréquence de résonance » ou « fréquence de résonance série » est notée f_r . L'impédance électrique du résonateur passe alors par un minimum. Dans le second cas, l'interférence est destructive et l'impédance électrique est maximale puisque le déplacement mécanique et la polarisation électrique sont en opposition de phase. Cette fréquence est appelée : « fréquence d'anti-résonance » ou « fréquence de résonance parallèle » et notée f_a (figure I.9). On remarque qu'aux alentours de ces deux fréquences f_r et f_a , la phase de l'impédance θ change rapidement de signe. Vers f_r , θ passe de -90° à $+90^\circ$ et inversement au niveau de f_a . Lorsqu'on parle de manière générale de fréquence de résonance d'un résonateur, il s'agit toujours de la fréquence série.



(a)



(b)

Figure I.9. Module et phase de l'impédance des résonateurs BAW :

(a) impédance d'un quartz 20 MHz [24], (b) admittance d'un LGT 10 MHz.

Un résonateur possède de nombreuses fréquences de résonance (figure I.10) exprimées par la relation suivante (Eq I.7) :

$$f_{\text{résonance}, n} = \frac{n}{2h} v_{\text{acoustique}} \quad n = 1, 3, 5... \quad \text{Eq I.7}$$

$$f_{\text{résonance}, n} = \frac{n}{2h} \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}}, \quad n = 1, 3, 5...$$

$$f_{\text{résonance}, n} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}}$$

avec **n** numéro du partiel, **h** épaisseur de la couche piézoélectrique, $v_{\text{acoustique}}$ vitesse de propagation de l'onde acoustique dans ce matériau, c_{ij} constante élastique du matériau associée à l'onde acoustique, ρ masse volumique du matériau, et λ la longueur d'onde acoustique.

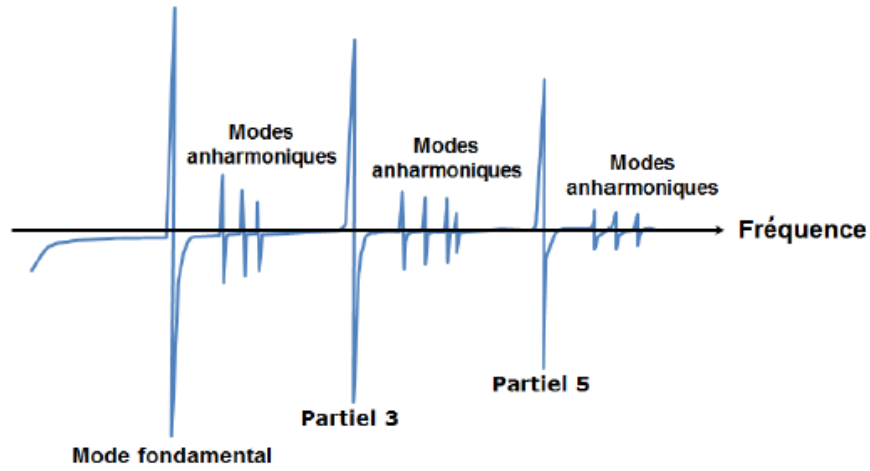


Figure I.10. Spectre radiofréquence [23].

Le premier mode excité est appelé fondamental (ou 1er partiel). La résonance du mode fondamental s'établit lorsque la demi-longueur d'onde acoustique correspond à l'épaisseur totale du résonateur (figure I.11). Ensuite, Les résonances harmoniques s'établissent pour des multiples impairs de la demi-longueur d'onde dans l'épaisseur du résonateur (figure I.11). Le terme de partiel est employé car la piézoélectricité décale les fréquences de résonance par rapport aux harmoniques.

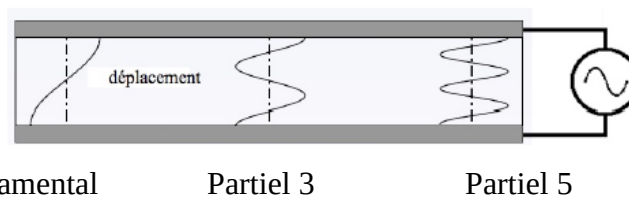


Figure I.11. Cisaillement d'épaisseur du résonateur BAW en fonction du rang de partiel.

Par ailleurs, la géométrie du résonateur (forme lenticulaire et diamètre d'électrodes plus petit que celui du résonateur) génère des modes de vibration appelés anharmoniques (ou parfois modes parasites). Ils ont été modélisés pour la première fois par H.F. Tiersten [25] et peuvent être calculés à l'aide de l'équation I.8 ci-dessous :

$$w_{nmp}^2 = \frac{n^2 \pi^2}{4h_0^2 \rho} c_{66}^* \left[1 + \frac{1}{n\pi} \sqrt{\frac{2h_0}{R_c}} \left\{ (2m+1) \sqrt{\frac{c_{55}}{c_{66}^*}} + (2p+1) \sqrt{\frac{c_{33}}{c_{66}^*}} \right\} \right] \quad \text{Eq I.8}$$

dans laquelle :

- les différents modes de vibration sont repérés par les 3 indices n, m et p qui représentent le nombre de nœuds de vibration dans les 3 directions y, x et z, respectivement. Ainsi, la fréquence correspondant au mode de vibration noté (n,0,0) est celle du partiel n,
- w_{nmp}^2 est la pulsation du mode de vibration décrit par (n, m, p)
- et R_c est le rayon de courbure de la lame vibrante.

La figure I.12 ci-dessous présente le spectre radiofréquence d'un résonateur LGT de coupe Y autour du mode (5, 0, 0) situé à environ 10 MHz.

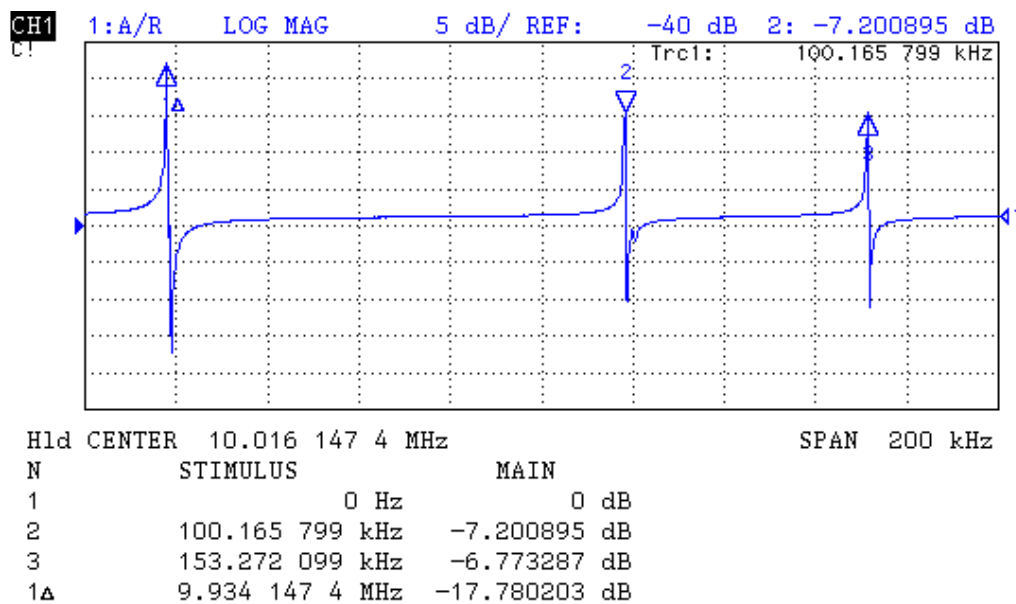


Figure I.12 Spectre radiofréquence d'un résonateur LGT de coupe Y autour du mode (5, 0, 0) situé à environ 10 MHz.

Nous observons 2 résonances au-dessus du mode « principal », le (5, 0, 0). Elles sont notées 2 et 3 et sont à +100 kHz et +153 kHz du mode (5, 0, 0). Elles représentent les modes (5, 2, 0) et (5, 0, 2) respectivement.

Le coefficient de couplage électromécanique k^2 (appelé coefficient k) est déterminé à partir des valeurs des fréquences de résonances (f_r) et d'antirésonance (f_a) du mode fondamental par l'expression suivante (Eq.I.9) :

$$k^2 = \frac{E_M}{E_M + E_E} = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{f_r - f_a}{f_r} \quad \text{Eq I.9}$$

6.4 Modélisation d'un résonateur piézoélectrique

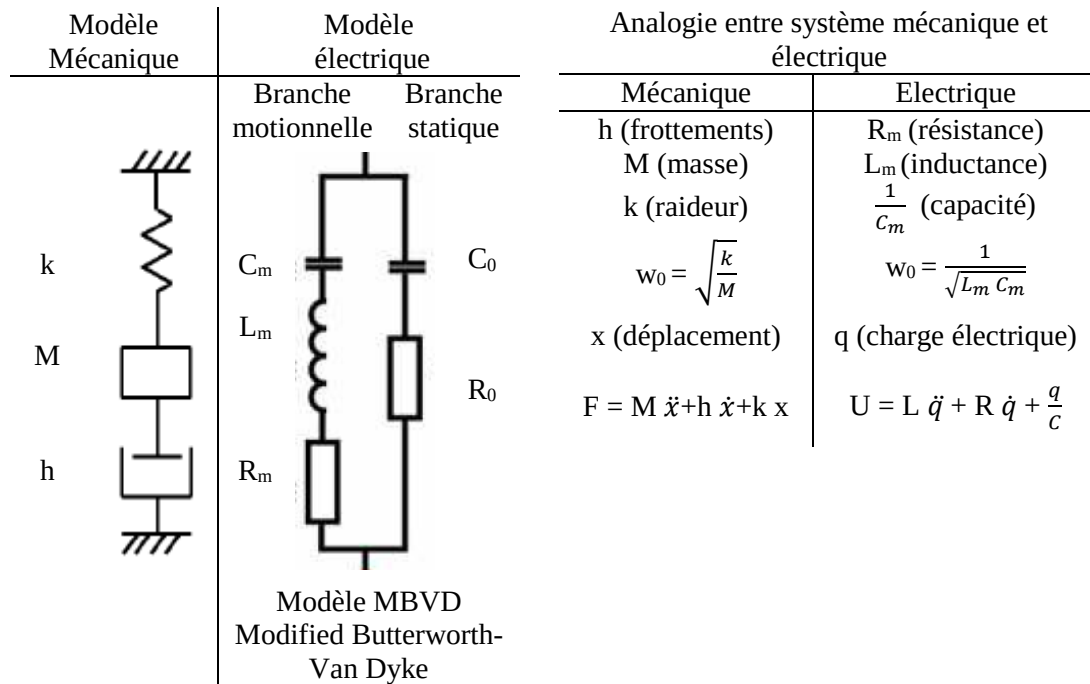


Figure I.13. Modélisation d'un résonateur piézoélectrique autour de la fréquence de résonance [26].

En 1914, Butterworth était le premier qui a représenté un système vibrant mécaniquement par un circuit électrique équivalent [27]. En se basant sur ce circuit, K. S. Van Dyke, en 1925, a modélisé un résonateur en quartz autour de la fréquence de résonance par un schéma électrique appelé Modèle Butterworth-Van Dyke (figure I.13) [28, 29].

Le comportement électrique du résonateur est représenté par une capacité statique C_0 formée par les deux électrodes déposées de part et d'autre du matériau piézoélectrique.

Le comportement mécanique du système est illustré par une branche dite motionnelle comprenant le circuit $R_m L_m C_m$. La résistance R_m modélise les pertes mécaniques dans la couche piézoélectrique.

Le matériau piézoélectrique possède une permittivité non nulle et se comporte comme un diélectrique. Pour tenir compte des pertes diélectriques, une résistance R_0 est ajoutée au modèle appelé Modified Butterworth- Van Dyke (figure I.13).

En dehors des fréquences de résonance, le résonateur se comporte comme une capacité.

Le schéma équivalent de Butterworth-Van Dyke étant assez simple, nous pouvons déduire grâce à ses composants ces différentes fréquences :

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m C_m}} \quad \text{Eq I.10}$$

$$f_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m \frac{C_m C_0}{C_m + C_0}}} \quad \text{Eq I.11}$$

En 1928, Van Dyke et Butterworth ont exprimé les éléments du circuit électrique BVD en fonction des paramètres physiques et géométriques du matériau piézoélectrique intégré dans le résonateur [30]

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad \text{Eq I.12}$$

$$R_m = \frac{\pi \eta \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{8 k_t^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v_a} \quad \text{Eq I.13}$$

$$L_m = \frac{\pi^3 \cdot v_a}{8 \omega_r^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot S \cdot k_t^2} \quad \text{Eq I.14}$$

$$C_m = \frac{8 k_t^2}{\pi^2} C_0 \quad \text{Eq I.15}$$

$$R_0 = \frac{tg \delta}{\omega} C_0 \quad \text{où } tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{et } \varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad \text{Eq I.16}$$

$$\eta = \frac{\rho d^2}{\pi^2} \frac{R_m}{L_m} \quad \text{Eq I.17}$$

avec ε_0 et ε_r la permittivité du vide [F/m] et la permittivité relative du quartz à déformation constante [sans dimension], S la surface de la métallisation [m²], d l'épaisseur du résonateur [m], η la viscosité du quartz [Pa.s], ρ sa densité [Kg/m³], k_t le coefficient de couplage électromécanique du système [sans dimension], v_a la vitesse de l'onde [m/s] et ω_r la pulsation propre du résonateur [rad/s]. Les valeurs de résistance, self et capacité sont données respectivement en Ohm [Ω], Henry [H] et Farad [F].

6.5. Les pertes dans les résonateurs à onde de volume

La description d'un résonateur nécessite la prise en compte de pertes d'origines différentes. Les facteurs qui affectent la perte comprennent [12, 23] :

- Propriétés intrinsèques du matériau piézoélectrique telles que :
 - la viscosité : perte viscoélastique
 - le transport électronique et ionique,
 - la diffusion interstitielle,

- les dislocations,
 - Conception et procédé de fabrication du résonateurs tels que :
- la géométrie du résonateur (contour, rapports dimensionnels),
- la géométrie des électrodes,
- l'état de surface et phénomène d'absorption et désorption (interactions avec l'électrode),
 - Conditions de fonctionnement telles que :
- les contraintes de montage,
- la température,
- la puissance d'excitation,
- le numéro du partiel,
- la viscosité du milieu environnant et
- le rayonnement ionisant.

6.6. Facteur qualité Q du résonateur

Les résonateurs sont généralement évalués par le facteur de qualité Q qui reflète la perte. Il est défini par le rapport énergie stocké E_s et énergie dissipée E_D multiplié par 2π (Eq I.18). Plus le coefficient Q est élevé à la résonance, plus les pertes acoustiques sont faibles et plus le résonateur est de haute qualité.

$$Q = 2\pi \frac{E_s}{E_D} \quad \text{Eq I.18}$$

Le facteur de qualité Q correspond à la résolution spectrale du résonateur (Eq I.19).

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} \quad \text{Eq I.19}$$

Ainsi, un résonateur de haute qualité aura une réponse spectrale très fine centrée sur la fréquence de résonance. Cette propriété est intéressante pour les applications piézoélectriques du type télédétection.

La valeur de Q peut être affectée par divers paramètres tels que : les pertes viscoélastiques du matériau, les pertes à travers les fixations, le couplage de mode [31] mais également l'état de surface, les électrodes ainsi que les défauts et impuretés du quartz [23]. C'est pourquoi on distingue deux facteurs de qualité :

- facteur de qualité intrinsèque : lié uniquement aux pertes du matériau,
- facteur de qualité global : qui prend en compte toutes les pertes [32].

On peut donc noter :

$$1/Q = 1/Q_{int} + 1/Q_{elec} + 1/Q_{fix} + 1/Q_{air} + \dots \quad \text{Eq I.20}$$

où Q est le facteur de qualité global, Q_{int} : le facteur de qualité intrinsèque, Q_{elec} : le facteur de qualité lié aux électrodes, Q_{fix} : le facteur de qualité lié aux fixations, Q_{air} le facteur de qualité lié à l'atmosphère...

Des travaux menés dans notre département [17, 21, 22] ont optimisé la conception et le procédé de fabrication des résonateurs langatate BAW. Dans ce travail, nous étudions l'effet de la qualité du matériau piézoélectrique sur les performances du résonateur BAW en particulier le facteur qualité Q. Nous présentons par la suite les pertes dans les résonateurs BAW liées au matériau piézoélectrique.

6.7. Les pertes liées au matériau piézoélectrique

6.7.1 Pertes électriques

Un matériau piézoélectrique se comporte en dehors des fréquences de résonance et d'anti-résonance comme un diélectrique. Il possède donc un courant de fuite et un temps de relaxation diélectrique dus aux imperfections du milieu et caractérisés par la tangente de l'angle de pertes électriques $\tan \delta_e$. Ce terme se rajoute à l'expression de la permittivité qui devient complexe (Eq I.21) :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{avec } \omega : \text{fréquence angulaire et } \sigma : \text{conductivité électrique} \quad \text{Eq I.21}$$

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon''$$

$$\varepsilon = \varepsilon' (1 - j \tan \delta_e) \quad \text{avec } \delta_e \approx \tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

6.7.2 Pertes mécaniques

Le matériau présente une certaine viscosité qui a tendance à dissiper l'énergie mécanique et à atténuer les ondes élastiques qui s'y propagent. Un terme proportionnel à la viscosité et à la dépendance de la déformation en fonction du temps est donc introduit dans la loi de Hooke (Eq I.22) :

$$T = c S + \eta \frac{\partial S}{\partial t} \quad \text{Eq I.22}$$

où η représente le coefficient viscosité (Pa.s), c le coefficient de rigidité (Pa), T la contrainte (Pa) et S la déformation.

En régime sinusoïdal on obtient :

$$\mathbf{T} = (\mathbf{c} + \mathbf{j} \omega \boldsymbol{\eta}) \mathbf{S} \quad \text{Eq I.23}$$

On peut donc introduire un coefficient de rigidité complexe :

$$\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{c} \left(1 + \mathbf{j} \frac{\omega \boldsymbol{\eta}}{c}\right) \quad \text{avec } \omega : \text{la fréquence angulaire et } \boldsymbol{\eta} : \text{le coefficient viscosité} \quad \text{Eq I.24}$$

$$\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{c} (1 + \mathbf{j} \omega \boldsymbol{\tau}) \quad \text{avec } \boldsymbol{\tau} \text{ (s) : la constante de temps mécanique}$$

$$\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{c} (1 + \mathbf{j} \tan \delta_m) \quad \text{avec } \delta_m \approx \tan \delta_m : \text{la tangente de l'angle de pertes mécaniques}$$

La constante de temps τ s'exprime en seconde et représente le temps de relaxation mécanique. Cette grandeur est caractéristique de chaque matériau. Elle est reliée, au premier ordre, à l'atténuation α d'une onde acoustique se propageant à la vitesse $v_{\text{acoustique}}$ par la relation:

$$\alpha \text{ (dB/m)} \approx 8.686 \frac{\omega^2 \tau}{2 v_{\text{acoustique}}} \quad \text{Eq I.25}$$

Elle permet aussi de définir le facteur de qualité mécanique, Q_m :

$$\tau = \frac{\boldsymbol{\eta}}{c} = \frac{1}{2 \pi f Q_m} \quad \text{Eq I.26}$$

Ces pertes acoustiques représentent la majeure partie des pertes dans les résonateurs BAW et déterminent le coefficient de qualité (Q). Plus ce dernier est élevé, plus la sélectivité du résonateur est importante.

6.7.3 Pertes piézoélectriques

Les pertes diélectriques ne tiennent compte que des phénomènes mis en jeu directement par l'excitation électrique. L'énergie mécanique générée par cette excitation peut se reconvertir en énergie électrique par effet piézoélectrique. On observe alors une atténuation des ondes acoustiques et un couplage électromécanique moins important. Ces pertes sont qualifiées de piézoélectriques et rajoutent une partie imaginaire sur le coefficient de couplage piézoélectrique. Cependant, ce phénomène de « rétro conversion » est relativement lent et s'exprime très peu, à hautes fréquences.

Finalement, la dissipation de l'énergie dans les résonateurs BAW est majoritairement liée aux pertes mécaniques.

6.8. Qualité des cristaux de la famille des langasites

Des cristaux LGT de taille (2"-3") ont été développés par la technique Czochralski par plusieurs entreprises et laboratoires notamment aux USA, en Russie, en France et au Japon.

Des travaux antérieurs, menés dans notre département temps-fréquence à FEMTO-ST [22], ont montré que la qualité des cristaux LGT était très variable d'un fournisseur à l'autre. Des cristaux LGT de diverses provenances ont été sélectionnés et de chacun de ces cristaux, un couple de résonateurs a été réalisé, avec le même procédé de fabrication. Les résultats sont résumés dans le tableau I.4. Les mesures ont été réalisées sous vide secondaire. Il a été noté qu'il existe une différence de produits $Q \times f$ sur le partiel 5 suivant les différents fournisseurs, allant jusqu'à un facteur 15 [22].

Tableau I.4. Paramètres des résonateurs langatate en fonction de leur provenance d'origine [22].

Provenance	Fournisseur /echantillon	Q (en 10^3)	Fréquence (MHz)	Produit $Q \times f$ (en 10^{12})
USA	Crystal photonic n°1	753	9.7	7.29
	Crystal photonic n°2	746	9.7	7.22
Russie	Fomos n°1	41	9.6	0.40
	Fomos n°2	67	9.6	0.65

Il apparaît donc comme indéniable que les performances des résonateurs fabriqués, avec un même procédé, à partir des cristaux LGT de différents fournisseurs sont non reproductibles, à cause de la qualité variable des cristaux LGT. En effet, lors du procédé de la croissance cristalline et du traitement post-croissance, des défauts cristallins se forment en fonction des paramètres de croissance et de traitement post-croissance.

La caractérisation et la compréhension de l'origine des défauts cristallins est une exigence fondamentale pour la croissance de cristaux de haute qualité adaptés à des applications d'ondes acoustiques reproductibles.

Nous décrivons, dans ce qui suit, la technique de croissance cristalline Czochralski et nous présentons les facteurs critiques de la croissance d'un cristal LGT de haute qualité cristalline par cette technique. Enfin, nous décrivons les différents défauts de structure, leurs origines et leurs effets.

7. Cristallogenèse : méthode de croissance Czochralski

7.1 Principe

Cette méthode consiste à faire croître un monocristal à partir de sa phase liquide sur un germe orienté placé dans un gradient thermique. Elle est adaptée pour les matériaux à fusion congruente.

Le matériau est fondu dans un creuset chauffé par induction. Le germe monocristallin est fixé au bout d'une tige en iridium reliée à un capteur de pesée et animée par un mécanisme combinant des moteurs de rotation et de translation, le tout placé au-dessus du creuset.

Ainsi, le germe animé d'un mouvement de rotation est amené à la surface du bain. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché. Une interface triple, liquide-solide-vapeur est ainsi créée.

Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe dû au gradient thermique. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal.

L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusif, 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.

Le tirage est contrôlé par la pesée du cristal et du creuset.

Tout le montage en zircone (matériau réfractaire) vise à isoler thermiquement le creuset de l'extérieur et minimiser ainsi les pertes calorifiques.

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.

Les cristaux de langatate étudiés dans cette thèse sont développés par la technique Czochralski.

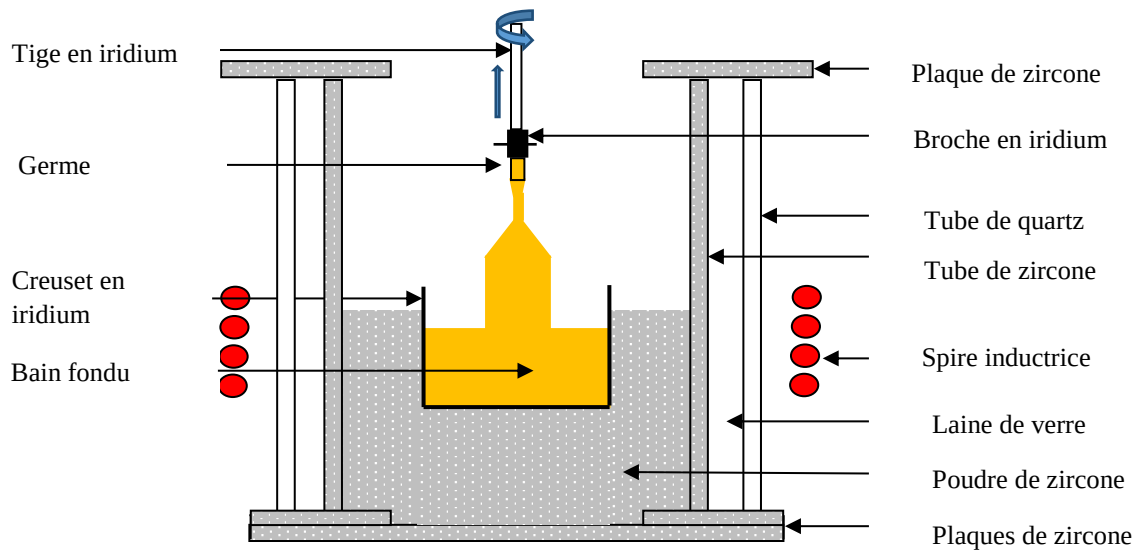


Figure I.14. Schéma du montage d'une machine de tirage Czochralski.

7.2. Déroulement d'un tirage

Le solide de départ est constitué du composé déjà chimiquement formé ou du mélange de ses réactifs; les 3 oxydes La_2O_3 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 pour LGT.

Chaque tirage comporte sept étapes:

- 1- Remplissage du creuset : à froid, le creuset est rempli du solide de départ peu dense. Une fois fondu, le matériau n'occupe pas tout le volume utile du creuset. On procède alors au remplissage à chaud du creuset par un complément de matériau que l'on verse directement dans le bain liquide.
- 2- Mise en contact du germe : Le germe en rotation est ensuite approché lentement de la surface du matériau fondu. Le liquide monte autour du germe par capillarité et forme un ménisque. Le germe crée un point froid sur lequel il y aura la cristallisation.
- 3- Affinage : l'affinage consiste à faire croître un cristal cylindrique de diamètre inférieur ou égal à celui du germe, de façon à éliminer les germes parasites qui peuvent apparaître lors de la mise en contact avec le bain liquide (figure I.13).
- 4- Tête : cette étape consiste à augmenter progressivement le diamètre du cristal pour atteindre la valeur du diamètre nominal. On obtient un tronçon conique.
- 5- Corps : le diamètre est maintenu constant durant toute cette phase de croissance de façon à obtenir un cylindre duquel seront extraits les morceaux utiles.
- 6- Pied : Le diamètre du cristal est progressivement réduit de façon à minimiser la zone de contact entre le liquide et le cristal lors du décrochage. En effet, au moment où le contact entre le cristal et le bain est rompu, le cristal subit un choc thermique d'autant plus important que la

taille de l'interface est grande. Eventuellement, il peut y avoir un décrochage au cours de cette phase.

7- Décrochage : si le décrochage n'a pas naturellement eu lieu pendant la formation du pied, l'opérateur augmente manuellement la vitesse de translation jusqu'à rupture du contact entre cristal et bain. Ensuite, une rampe de refroidissement d'une journée permet à l'ensemble du système de regagner doucement la température ambiante.

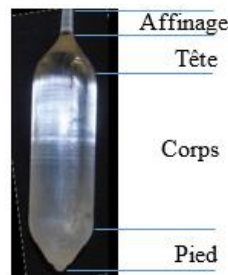


Figure I.15. Forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation.

8. Paramètres critiques de la croissance Czochralski du cristal LGT de haute qualité

L'obtention de cristaux par la méthode Czochralski passe par trois grandes étapes :

- préparation de la charge : c'est une étape très importante dans la mesure où elle est la première dont va dépendre le reste du processus. Elle permet de préparer les poudres qui seront fondues pour la croissance et elle garantira la stœchiométrie du bain ou tout au moins une stabilité de la composition,

- la mise au point des paramètres de croissance : cette étape est essentielle. Pour s'assurer d'une méthode reproductible, il s'agit de définir les paramètres qui vont permettre la croissance des cristaux: les gradients de température, la température de la surface du bain, le type de germe, les vitesses de tirage et de rotation ainsi que la vitesse de refroidissement.

- le traitement post-croissance.

8.1. Préparation de la charge

8.1.1 Pureté de la matière première

La pureté de la matière première est un facteur influent sur la qualité cristalline du LGT. En effet, les impuretés de la matière première peuvent diffuser de la phase liquide (bain) à la phase solide (cristal), incorporer le réseau cristallin et altérer la qualité du cristal. Ainsi, des oxydes de haute pureté 99.999% doivent être utilisés pour la préparation de la charge.

8.1.2 Composition chimique de la charge

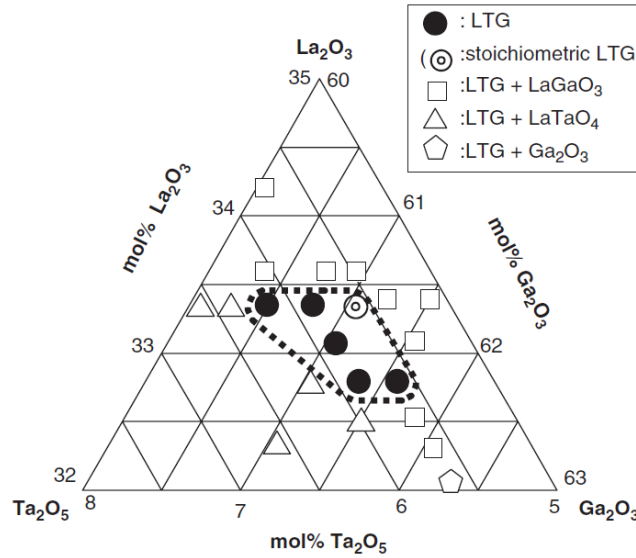
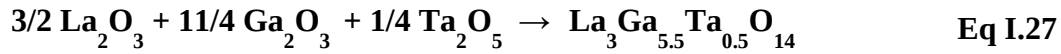


Figure I.16. Domaine de la solution solide de LGT [33].

Le langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ est synthétisé à partir de trois oxydes ; l'oxyde de lanthane, l'oxyde de gallium et l'oxyde de tantale (Eq I.27).



La figure I.16 illustre le diagramme pseudo-ternaire couvrant la solution solide de LGT. La ligne de démarcation différencie les compositions ne produisant que la phase langatate de celles qui produisent des phases autres que la langatate. Ces phases supplémentaires sont Ga_2O_3 , LaGaO_3 et LaTaO_4 . La composition congruente se trouve dans cette région interne qui donne une idée de la gamme de solution solide de langatate: le % molaire La_2O_3 varie de 32.7 à 33.5 tandis que le % molaire ($\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$) varie de 67.3 à 66.5, de manière correspondante.

On sait pratiquement que le langatate a une gamme de solutions solides très étroite.

En fonction de l'atmosphère de tirage, la croissance des cristaux LGT s'est effectuée à partir d'une composition stœchiométrique de $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, [34, 35] ou à partir d'une composition riche en gallium [20, 36] pour compenser la perte induite par l'évaporation du suboxyde de gallium, suivant la réaction suivante (Eq I.28) :



8.1.3 Structure chimique/Traitement de la charge

La croissance de LGT peut s'effectuer à partir du LGT déjà chimiquement formé [37, 38] ou directement à partir du mélange des trois oxydes sans synthèse préalable [20].

Dans la perspective d'obtention de cristaux de langatate de bonne qualité, différentes méthodes de préparation de la charge ont été expérimentées, I. A. Kaurova et al [37] ont tiré des monocristaux à partir d'un LGT polycristallin synthétisé par réaction en phase solide et à partir d'un monocristal LGT broyé.

I. A. Kaurova et al [39] ont constaté que l'utilisation d'une charge monocristalline amène à des cristaux structurellement meilleurs et ils ont conclu que si le cristal tiré est broyé et retiré, sa composition sera probablement homogénéisée et il sera de meilleure qualité.

8.2. Paramètres de tirage

8.2.1 Creuset

Le creuset utilisé pour contenir le bain doit à la fois posséder un point de fusion plus élevé que le cristal, être de haute pureté, être inerte chimiquement vis-à-vis du matériau et réaliser le couplage avec la spire inductrice. L'iridium satisfait tous ces critères puisque c'est un métal noble, et qu'il possède un point de fusion élevée (2446°C). Cependant, à haute température, l'iridium s'oxyde très facilement. Il ne faut donc pas travailler en atmosphère riche en oxygène.

Les cristaux de famille des langasites ont été généralement développés par la technique Czochralski en utilisant un creuset en iridium [2, 21, 34, 36]. Des cristaux LGT sont aussi cultivés dans un creuset en platine Pt [40].

8.2.2 Atmosphère de tirage

Le choix de l'atmosphère de croissance est un problème considérable dans la croissance des cristaux de la famille des langasites. Il est requis d'utiliser une atmosphère neutre (Ar, N₂) pour éviter l'oxydation du creuset [7], mais dans une atmosphère sans oxygène, la dissociation de la masse fondue et l'évaporation du sous-oxyde de gallium (Eq I.28) se produisent [41]. Cette évaporation engendre un déficit en gallium et en oxygène. Par conséquent, le choix de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de croissance est un paramètre d'optimisation du processus de croissance des cristaux de la famille des langasites.

Diverses recherches proposent diverses atmosphères de croissance : un mélange d'azote et d'oxygène [20], air [40], argon [41, 43], azote [43] et un mélange d'argon et d'oxygène

[5, 35, 40, 42, 44, 45]. Pour les cristaux de la famille des langasites, la dernière atmosphère mentionnée est la plus fréquemment utilisée.

Il a été constaté que l'atmosphère de croissance influe sur la structure, la coloration et les propriétés optiques des cristaux LGT.

Les cristaux développés sous différentes atmosphères ont significativement des couleurs différentes : ceux cultivés sous Ar [40, 42] et sous N₂ [43] sont incolores et présentent des propriétés optiques optimales, alors que ceux cultivés sous Ar + O₂ sont orange [35, 40, 44] [45] et de toutes les nuances de jaune [5, 42]. Les auteurs [42, 47] ont suggéré que l'oxygène présent dans l'atmosphère est responsable de la coloration des cristaux reliée par les auteurs [38, 39, 46] à la présence de vacances d'oxygène dans la structure. D'après Buzanov et al. [40], les centres colorés dans LGT sont dus non seulement aux vacances d'oxygène, mais aussi aux vacances cationiques et au transfert de charge entre les cations.

8.2.3 Direction cristallographique de croissance (germe)

La forme des cristaux cultivés varie selon la direction de croissance choisie. Les monocristaux de langatate cultivés dans la direction $\langle 0001 \rangle$ prennent la forme de prismes hexagonaux tandis que les monocristaux développés dans la direction $\langle 2-1-10 \rangle$ sont de forme elliptique cylindrique [20].

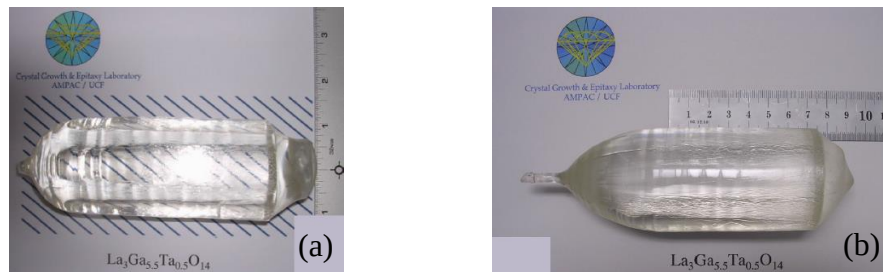


Figure I.17. Cristaux LGT développés le long de (a) l'axe Z (b) l'axe X [48].

8.2.4. Gradients de température

Les gradients thermiques sont liés aux transferts de chaleur dans le bain liquide, dans le cristal et dans l'atmosphère environnante.

Les gradients thermiques au-dessus et dans le bain liquide appelés les gradients longitudinaux ou axiaux favorisent l'évacuation de la chaleur et la cristallisation du liquide sur le germe.

Les gradients de température et de densité dans le bain appelés gradients thermiques transversaux ou radiaux créent des mouvements de *convections spontanés* depuis le bord du creuset vers son centre (figure I.18). En effet, la température croît du centre vers l'extérieur du

creuset et le liquide est plus chaud au contact des parois du creuset que dans la partie centrale du bain.

L'isolation thermique due à la céramique autour du creuset a un effet sur les gradients thermiques radiaux. Si elle est insuffisante, une grande partie de la chaleur est évacuée à l'extérieur du montage, et il est indispensable de chauffer davantage le creuset pour maintenir le bain à l'état fondu.

La distorsion du réseau cristallin de LGT est attribuée à des perturbations liées au gradient de température. Des gradients de température transversaux provoquent des contraintes thermo-mécaniques qui induisent des défauts dans les cristaux [49].

8.2.5 Vitesse de rotation du cristal

La rotation du cristal permet un contrôle direct du processus de cristallisation.

Sa première utilité est de s'affranchir des inévitables écarts à la symétrie de révolution de la thermique du système [50]. La symétrie de révolution du système s'en trouve donc renforcée et cela conduit à des cristaux de section circulaire.

La seconde raison est que le cristal en rotation entraîne le liquide dans son mouvement; et à partir de certaines vitesses de rotation, de nouveaux mouvements de *convection forcée* s'imposent sous le cristal. Ces mouvements partent du centre vers les bords du creuset. Cela perturbe localement les mouvements de convection naturelle, ce qui a pour effet de considérablement modifier l'interface solide-liquide en fonction de la vitesse de rotation [39]. En augmentant la vitesse de rotation du cristal, l'interface de cristallisation du côté du liquide passe de convexe à concave (figure I.18).

Il est recommandé d'ajuster la vitesse de rotation de telle sorte que l'interface soit la plus plate possible, afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations et pour minimiser la formation des facettes [51].

S. Uda et al. [52] ont publié la photographie d'une coupe longitudinale de la partie supérieure 'tête' d'un lingot de LGS développé par la technique Czochralski à partir d'un germe orienté selon Z. Au cours de la croissance de la partie conique, la forme de l'interface de cristallisation, délimitée par les stries, est inversée de convexe à concave (figure I.19).

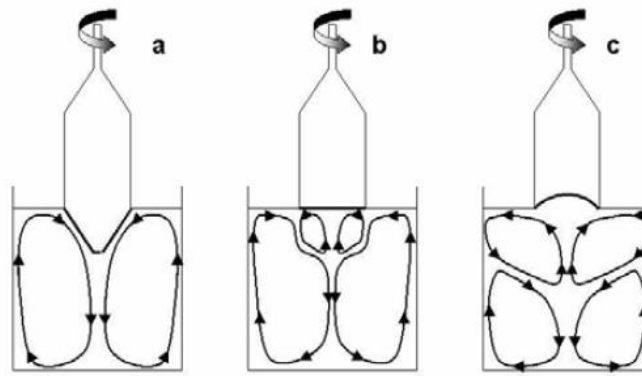


Figure I.18. Schéma des courants de convection dans le bain fondu [53].

(a) rotations lentes, interface convexe.

(b) rotations idéales, interface plane.

(c) rotations rapides, interface concave.

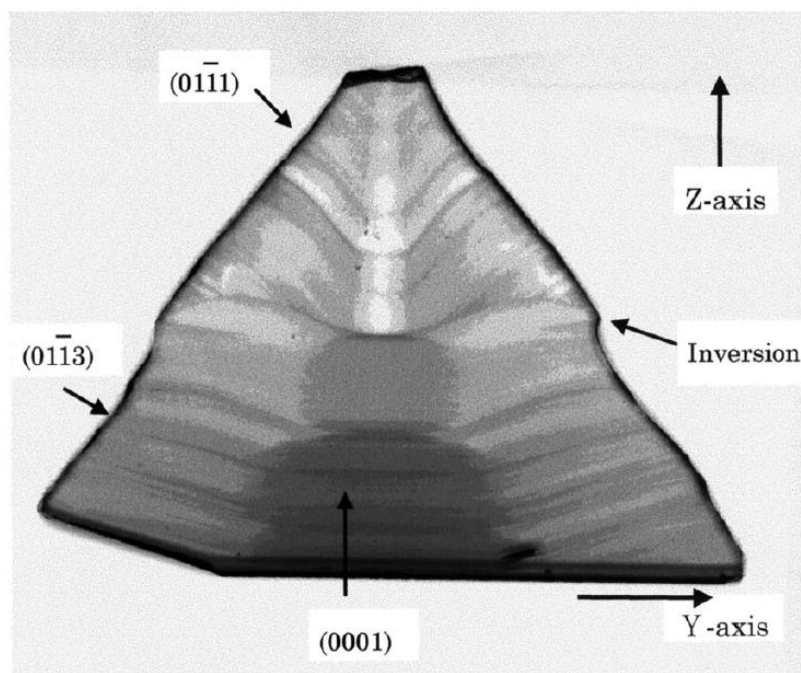


Figure I.19. Section longitudinale polie de la partie conique d'une boule de LGS tirée le long de l'axe Z, après attaque chimique par HCl. La flèche montre l'inversion de l'interface de convexe à concave [52].

8.3 Traitement thermique post-croissance (recuit)

Le recuit post-croissance permet de libérer les contraintes mécaniques engendrées par les défauts de structure et les gradients thermiques [20].

Diverses recherches ont étudié le recuit post-croissance sous différentes températures et atmosphères, sous vide [37-39, 46] sous air [37-39], pour étudier l'influence des conditions de traitement sur les propriétés structurales et optiques (y compris la couleur) des cristaux LGT.

Il a été observé [37, 38, 45] que le recuit sous vide décolore les cristaux (du jaune à incolore) et le recuit sous air intensifie la coloration (du jaune à orangé).

En parallèle, le recuit sous air et sous vide conduisent, respectivement, à la diminution et à l'augmentation de la concentration des vacances d'oxygène [38, 46, 47].

I. A. Kaurova et al. [37] ont corrélié la résistivité électrique et la microdureté des cristaux de LGT à la concentration de vacances d'oxygène ; elles diminuent toutes deux avec l'augmentation de la concentration en vacances d'oxygène.

9. Défauts cristallins

Il existe plusieurs types de défauts cristallins (défauts d'arrangement des atomes) dans les matériaux cristallins réels. Cette rupture de l'ordonnement a un effet sur les propriétés d'usage du matériau. Certains de ces défauts sont liés à la mise en œuvre du procédé de cristallisation et on peut tenter de les éliminer ou les réduire en contrôlant les conditions expérimentales de tirage. Les défauts cristallins sont généralement classés en fonction de leurs dimensions comme suit :

- défaut ponctuel (0 D) (lacune, atome interstitiel, antisite, impureté substitutionnelle, impureté interstitielle, centre paramagnétique) ; Pour décrire les défauts ponctuels dans un solide cristallin, la notation Kröger-Vink est utilisée (Annexe B).

- défaut linéaire (1 D) (dislocation) ;

- défaut plan (2 D) (défaut d'empilement, macule, bande de croissance) ;

- défaut de volume (3 D) (inclusion solide ou liquide, précipité).

Presque tous les défauts génèrent des contraintes localisées dans le réseau cristallin autour desquelles on trouve une zone cristalline distordue.

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux défauts les plus répandus pendant la croissance des lingots de langatate.

9.1. Défauts ponctuels

Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique. Il existe trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels, les atomes en substitution.

La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même

9.1.1. Impuretés

Ce sont les atomes étrangers au réseau cristallin, qui peuvent être incorporés dans celui-ci, soit à partir des oxydes utilisés pour la croissance (matière première) ou en provenance du creuset. On peut savoir les impuretés qui peuvent être incorporées dans le réseau cristallin, en ayant juste une idée sur les impuretés qui se trouvent dans les oxydes utilisés comme matière première pour la synthèse des cristaux. Pour minimiser cette contamination, des oxydes dont la pureté est de 99.999% sont généralement utilisés.

9.1.2 Stœchiométrie

Dans la structure de $\text{La}_3(\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})$ (1) Ga_3 (2) Ga_2 (3) O_{14} , décrite pour la première fois par Takeda et al. [5], les atomes de La, (Ga, Ta) (1), Ga (2) et Ga (3) occupent respectivement les sites dodécaédriques, octaédriques, tétraédriques et pyramidaux trigonaux (figure I.3). Plusieurs études [35, 38, 39] ont déterminé la composition des sites cristallographiques dans la structure des cristaux LGT par les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons sur des monocristaux et des échantillons en poudre.

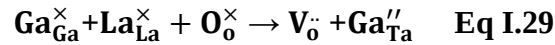
Selon les données de diffraction des rayons X (XRD), faites sur des cristaux LGT développés par la technique Cz sous atmosphère $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$ à partir d'une charge de composition stœchiométrique, le site octaédrique (Ga, Ta) (1) peut avoir des rapports Ga / Ta différents, $\text{Ga} > \text{Ta}$, Ga''_{Ta} , [35] ou $\text{Ga} < \text{Ta}$ Ta_{Ga} [38, 47] ce qui a peu d'effet sur les paramètres de la maille du matériau. L'électroneutralité était assurée par des vacances de cations et des vacances d'oxygène pour $\text{Ga} < \text{Ta}$ et seulement par des vacances d'oxygène pour $\text{Ga} > \text{Ta}$. D'après Kuz'micheva et al. [35], LGT contient des ions Ta^{5+} et Ta^{3+} sur les sites Ga (1) et Ga (2), respectivement.

De plus, l'analyse des données de la littérature montre que les atmosphères de croissance et de recuit [35, 38, 47] influencent la composition des sites cristallographiques dans la structure des cristaux LGT.

Les études faites sur LGT ont montré que la quantité de l'oxygène présente dans l'atmosphère de croissance influence la composition des sites cristallographiques dans la structure des cristaux LGT. Ils ont trouvé que la croissance dans une atmosphère qui contient moins d'oxygène diminue le contenu en oxygène et engendre des vacances d'oxygène dans la structure.

Les auteurs [35, 38, 47] ont constaté que le recuit sous vide des cristaux LGT augmente la concentration des vacances d'oxygène alors que le recuit sous air la diminue

G. M. Kuz'micheva et al [35] ont noté que le recuit sous vide produit des lacunes d'oxygène et réduit la teneur en Ta de LGT, avec Ta seulement dans le site octaédrique Ga (1) selon la réaction quasi-chimique :



9.2. Dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires qui jouent un rôle très important dans la déformation plastique des solides cristallins.

Il existe deux types principaux de dislocations : dislocation vis et dislocation coin. Chaque dislocation est définie par sa direction et son vecteur de Burger (b) qui correspond à une translation du réseau. Le vecteur de Burger est perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin et lui est parallèle dans le cas d'une dislocation vis.

Les dislocations apparaissent pendant la croissance des lingots. Elles peuvent être générées durant la solidification, les traitements thermiques post-croissance (le refroidissement), les découpages ou par des endommagements dus aux procédés de manipulation d'un point de vue plus général.

En général, les dislocations sont générées :

- par la présence d'une concentration notable de défauts ponctuels qui favorisent, par différents mécanismes, l'apparition de dislocations,
- par les gradients de températures transversaux provoquant des contraintes thermomécaniques qui génèrent des dislocations à haute température [49] ou
- pendant la croissance de la partie conique, en augmentant le diamètre, la convection forcée devient dominante et l'interface est inversée de convexe à concave (figure I.19). Cette inversion a lieu de façon drastique et accompagne la refonte de l'interface convexe qui avait été précédemment formée. Cette discontinuité était si remarquable que les dislocations étaient intensivement générées. Ces dislocations ne restent pas limitées dans la partie conique du cristal mais sont transférées dans la partie cylindrique du cristal. Nous devrions certainement éviter une telle inversion drastique [52].

Lorsque le cristal est à la température ambiante, chaque dislocation est entourée d'une zone distordue présentant des contraintes élastiques, appelées des contraintes résiduelles [49].

M. Dudley [54] a caractérisé les défauts de structure des lames LGT par la topographie aux rayons X synchrotron-faisceau blanc (Synchrotron White Beam X-ray Topography

SWBXT) en transmission (figure I.20). La topographie aux rayons X est une technique d'imagerie des défauts cristallins, qui utilise la diffraction des rayons X par les cristaux et la différence du pouvoir diffractant entre le cristal parfait et les régions distordues par la présence de défauts.

La figure I.20 représente une topographie enregistrée en transmission à partir d'une lame LGT de coupe Z coupée à partir d'un crystal LGT synthétisé par tirage selon l'axe Z. Cette topographie révèle la présence de stries de croissance droites, fissures, et dislocations indiquées respectivement par les lettres K, C et D [54].

J. Bohm et al. [7] ont attaqué par une solution d'acide phosphorique à chaud (140°C) deux sections transversales de coupe Z et de faces polies l'une de la partie supérieure et l'autre de la partie inférieure d'un ligot LGS. J. Bohm et al. [7] ont examiné au microscope les nombreux puits d'attaque 'etch pits' formés et ils les ont associés aux faisceaux de dislocations (figure I.21). Ils ont noté que l'échantillon de la partie supérieure du lingot présente une densité élevée de 'etch pits' de $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ alors que celle de l'échantillon de la partie inférieure est plus faible de $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ainsi la densité de dislocations diminuent pendant la croissance.

Les canaux d'attaque sont de deux types: triangulaires ou à six faces (figure I.21). Il n'est pas encore clair si ces deux types de canaux de gravure indiquent deux caractères distincts de dislocations (par exemple, dislocation vis et dislocation coin) [7].

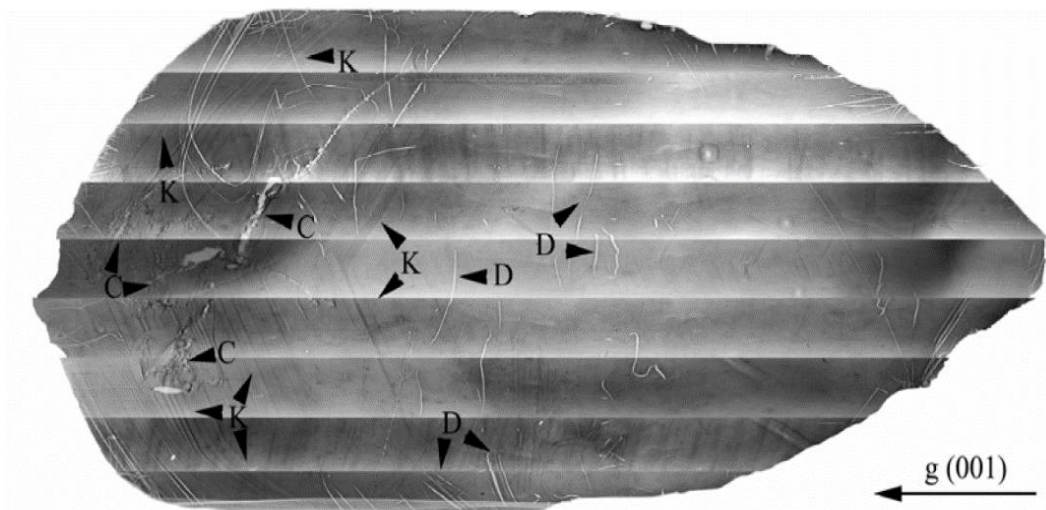


Figure I.20. Topographie aux rayons X synchrotron (SWBXT) en transmission enregistrée à partir d'une lame LGT de coupe Z. Notez les stries droites, K, indicatives de facettes.

C indique les fissures, D dislocations [54].

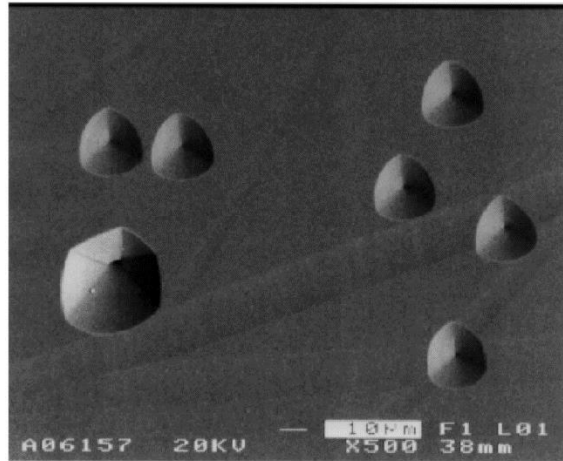


Figure I.21. Les ‘etch pits’ sur une lame LGS polie de coupe Z après attaque chimique dans H_3PO_4 à chaud [7].

9.3. Stries de croissance

Les bandes ou ‘striés’ de croissance sont des régions où des variations des conditions de croissance ont induit une augmentation de la concentration des impuretés, ou une variation de la stœchiométrie [55]. On doit distinguer entre les changements continus de la composition du liquide et les variations à courte distance, comme les striés [34].

La périodicité, le motif et l’orientation des striés dans un cristal dépendent des paramètres de croissance et ils sont spécifiques d’une lame donnée et de son orientation. Les striés peuvent apparaître comme des bandes transversales, parfois avec des directions différentes (sur la même lame), et aussi comme des anneaux concentriques [34] .

Dans les langasites, les striés de croissance sont dues à la solubilité solide de Ga: Si dans LGS et Ga: Ta dans LGT, c’est-à-dire aux remplacements mineurs des atomes des solutés solides Ga et Ta dans le cas de LGT [56].

Les striés sont causées par des fluctuations de température à l’interface de croissance, conduisant à des variations du taux de croissance du cristal [34] .

Dans les langasites (LGS, LGT, LGN...), toute variation de la vitesse de croissance, de l’épaisseur de la couche limite de diffusion ou de la composition du liquide (bain fondu) conduira à des striés de composition, problème particulièrement accentué lorsque la composition du mélange de départ (charge) n’est pas ajustée à la composition congruente [34].

Ces striés induisent des oscillations périodiques des paramètres du réseau de l’ordre de $\Delta x / x = 10^{-3}$ - 10^{-4} [57, 58] (x = paramètres du réseau a et c) .

R. Fachberger et al [59] ont constaté que les striés dans LGS et LGT induisent des variations de vitesse des ondes acoustiques de surface (SAW) et ainsi des changements de fréquence, dont l’amplitude dépend de l’orientation des striés par rapport à la direction de

propagation de l'onde acoustique. Il a été également constaté [60] que la valeur du facteur qualité Q est affectée par ces stries et leur périodicité.

C. Klemenčič a identifié les défauts de structure d'un cristal LGT développé à partir d'un germe d'orientation Z et elle a révélé, par microscopie à force atomique (AFM), la présence des stries de croissance sur une lame de coupe X, après acidification [61]. Les stries ont une périodicité (espacement) d'environ 5 μm (figure I.22).

La figure I.23 représente une topographie enregistrée en transmission à partir d'une lame LGT de coupe Z coupée perpendiculairement à l'axe de croissance. Cette topographie représente clairement le contraste bien défini des anneaux de striation plus ou moins concentriques [54].

M. Dudley [54] a noté que les stries concentriques indiquent que l'interface de croissance est concave ou convexe, plutôt que plane et témoignent de la présence de légères fluctuations des paramètres du réseau au cours du processus de croissance des cristaux. La périodicité de ces configurations de stries est indicative de la périodicité des fluctuations de croissance qui les ont provoquées. M. Dudley [54] a noté que l'asymétrie observée dans ces anneaux de striation plus ou moins concentriques révèle une asymétrie dans le champ thermique à l'intérieur de la chambre de croissance.

Sur la topographie enregistrée à partir d'une lame LGT de coupe Z (figure I.20), les bandes ou 'stries' de croissance droites indiquent la présence de facettes de croissance planes [54].

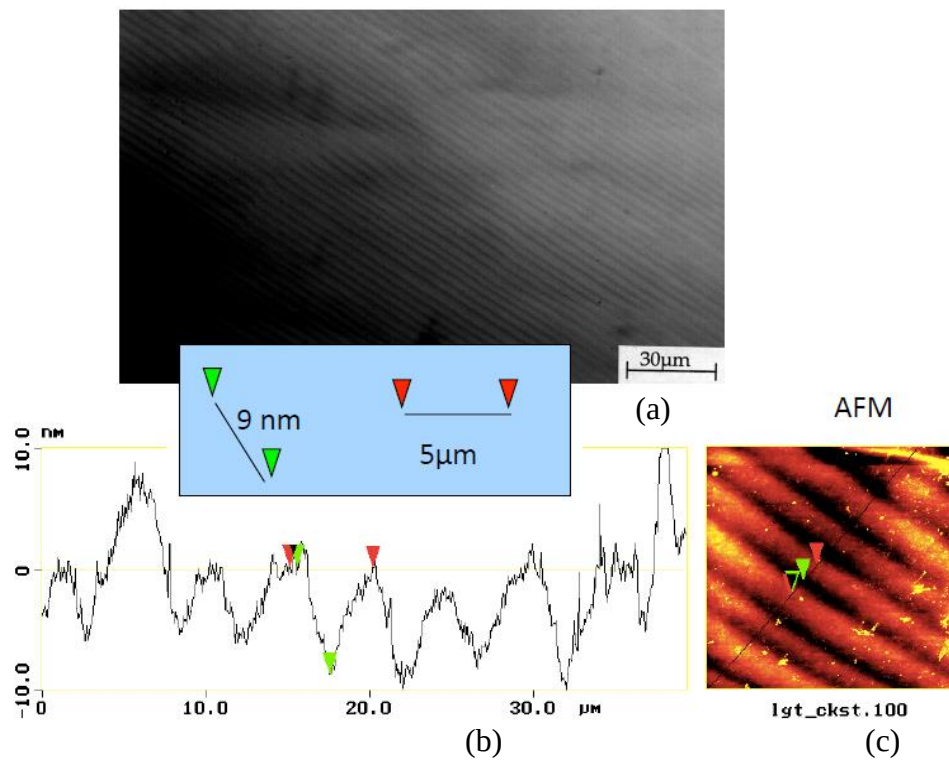


Figure I.22. Striations sur une lame LGT de coupe X après attaque chimique dans H_3PO_4 à chaud. En haut: microphotographie Nomarski, en bas: profil AFM [61].

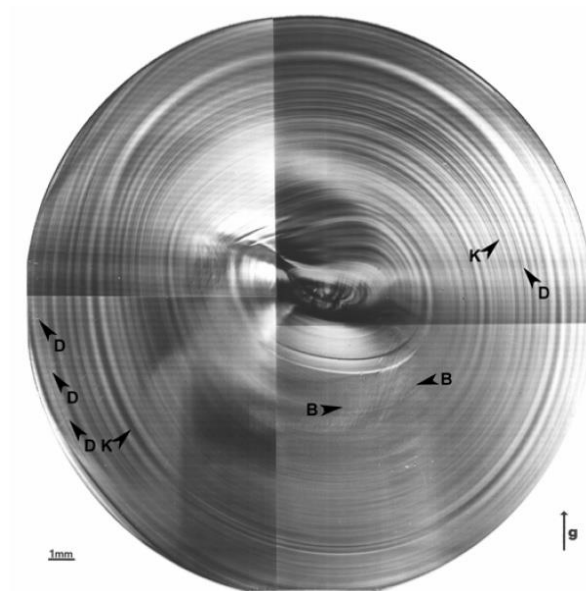


Figure I.23. Topographie aux rayons X synchrotron (SWBXT) en transmission enregistrée à partir d'une lame LGT de coupe Z [54] .

9.4. Inclusions

C. Klemenzen et al. [34] ont rapporté que tous les cristaux et les lames LGS, LGT et LGN étudiés contenaient des inclusions. Parfois, une forte variation de la densité d'inclusion a été observée, comme sur une même lame LGT, où leur densité varie de quelques à $10^6/\text{cm}^3$. La majorité de ces inclusions avaient une taille de 500 nm à quelques μm , et aucune forme typique. C. Klemenzen et al. [34] ont rapporté que les mesures EDAX ne montrent aucune différence dans leur composition par rapport à celle du cristal environnant, ce qui indique clairement un problème de fusion. En fait, les fondus des langasites offrent des conditions idéales pour de telles difficultés : la température de fusion des oxydes de départ est élevée, alors que la température de croissance est plutôt faible (1450 °C pour LGS) et ces masses fondues sont très visqueuses. Par conséquent, la fusion est difficile, et de longues périodes de trempage sont nécessaires. Cependant, un long trempage signifie également des problèmes accrus d'évaporation d'oxyde de gallium et donc des changements de composition en fusion. La surchauffe à l'état fondu peut conduire à des phases secondaires (bien connues dans le cas de la fonte des grenats) ainsi qu'à des modifications de la structure en fusion et doit donc être évitée.

9.5. Les défauts, leurs origines, leurs paramètres effectifs et leurs effets

Fondamentalement, l'optimisation du procédé de croissance peut se résumer comme étant la gestion des défauts incorporés dans le cristal, en prenant en considération le facteur rendement (augmentation de la vitesse de croissance et la taille des cristaux).

Le tableau I.5 résume les principaux défauts triés par classe selon leurs dimensions, leurs origines, les paramètres de croissance cristalline qui influent sur leur occurrence et leurs effets. Évidemment, la solution du problème est de corrélérer les paramètres de croissance aux défauts. Cependant, on peut voir dans ce tableau que des défauts différents ont des origines communes et qu'un défaut donné peut avoir différentes origines. En effet, il serait difficile d'établir clairement des relations dans ce sens. En outre, il est expérimentalement bien connu qu'un paramètre de croissance, avec une valeur fixe, peut être bénéfique au début de la croissance et nuisible à la fin.

Tableau I.5. Origine des différents défauts de réseaux cristallins.

Défaut	Type		Exemples dans LGT	Origine	Paramètres influents	Effets	Mise en évidence	
Ponctuel	Intrinsèque	Lacune	$V_{La}''' , V_{O}'' , V_{Ga}''' \dots$	Stœchiométrie	- Composition de la charge - Evaporation de l'oxyde de gallium - Atmosphère de croissance et de recuit	- Coloration -Bandes d'absorption - Conductivité électrique -Propriétés mécaniques	- Diffraction des rayons X [35, 62] - Diffraction des neutrons[37, 63] - EPMA [33, 64]	
		Atome interstitiel	O_I''					
		Antisite	Ta_{Ga}''					
	Extrinsèque	Impureté substitutionnelle	$Ir^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} \dots$	Pollution	- Pureté des oxydes de base - Frittage de la charge dans l'alumine - Creuset			- ICP-AES [64] - EDS [64]
		Impureté interstitielle	$Na^+ , Li^+ , H^+ \dots$					
		Centre paramagnétique	$Fe^{3+} , (V_O'', 1e)^{\cdot}$					- RPE [65]
Linéaire	Dislocation		Densité de 'etch pits' (10^3 - $10^4 cm^{-2}$) [7]	- Défauts ponctuels - Contraintes thermomécaniques - Instabilité de l'interface de solidification	- Gradients de température - Vitesse de rotation et de tirage	Contraintes résiduelles	- Attaque chimique [7], - Topographie des rayons X [54]	

Défaut	Type	Exemples dans LGT	Origine	Paramètres influents	Effets	Mise en évidence
Plan	Bandes ou stries de croissance	Bandes compositionnelles	- Instabilité de la vitesse de croissance -Variation de la composition du liquide	- Fluctuations de température à l'interface de croissance - Incongruence de la charge	- Oscillations périodiques des paramètres du réseau cristallin [57-59] - Variation de la vitesse des ondes acoustiques de surface [59] - Diminution du facteur qualité [60]	- Attaque chimique [34] - Topographie des rayons X [54]
Volume	Inclusion	- de même composition que le cristal déterminée par EDAX [34] - densité varie de quelques à $10^6/\text{cm}^3$ [34] - taille varie de 500 nm à quelques μm [34]	Thermique : problème de fusion	- La température de fusion des oxydes de départ est élevée et supérieure à la température de croissance. - Le bain fondu est très visqueux.	- Générer des contraintes localisées dans le réseau cristallin [34] - Constituer une source de dislocations [34]	Microscope polarisant éclairé en plus avec une forte source de lumière [34]

Conclusion

Nous avons recensé dans ce premier chapitre l'essentiel de ce que l'on peut trouver dans la littérature sur le cristal de langatate, ses propriétés, ses applications et sa croissance cristalline.

Les rappels que nous venons de faire nous ont permis, en les développant :

- d'avoir une vision globale sur les conditions d'application du LGT dans les oscillateurs ultra-stables,
- de déterminer les paramètres critiques de la croissance de LGT par la technique Czochralski et
- de définir les principaux défauts de structure caractéristiques dans le cristal LGT.

Des travaux antérieurs, menés notamment dans notre département Temps-Fréquence à FEMTO-ST, ont montré que la qualité de ces cristaux était très variable d'un fournisseur à l'autre. Ainsi, pour connaître l'influence de la qualité du matériau sur les performances des résonateurs (essentiellement à ondes de volume), nous devons mettre au point un protocole de caractérisation du cristal proprement dit. En plus, la caractérisation des défauts cristallins et la compréhension de leurs origines est une exigence fondamentale pour la croissance de cristaux de haute qualité adaptés à des applications d'ondes acoustiques reproductibles.

Pour cela, nous utiliserons différentes techniques de caractérisation, tant physiques que chimiques, disponibles dans plusieurs laboratoires partenaires.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation utilisées, leurs principes et leurs protocoles expérimentaux.

Le troisième chapitre de la thèse présente les résultats des techniques de caractérisations, la discussion des origines de la coloration dans les cristaux LGT, et les mesures des performances des résonateurs LGT BAW.

Chapitre II Techniques de caractérisation

Chapitre II Techniques de caractérisation

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble du dispositif expérimental mis en œuvre pour la caractérisation des échantillons LGT et l'étude de la qualité du cristal sur les performances des résonateurs BAW.

La première partie concerne les caractérisations des échantillons LGT. Tout d'abord les préparations des échantillons nécessaires pour réaliser les techniques d'analyses seront décrites. Ensuite, les bases théoriques et les protocoles expérimentaux des techniques de caractérisation utilisées seront développées.

La deuxième partie concerne la fabrication et les mesures des performances des résonateurs LGT BAW.

Partie 1. Caractérisation des cristaux LGT

Des travaux antérieurs, menés notamment à FEMTO-ST, ont montré que la qualité de ces cristaux était très variable d'un fournisseur à l'autre. Ainsi, dans nos objectifs, nous avons mis l'accent sur la mise au point d'un protocole de caractérisation du cristal proprement dit. Il est donc prévu d'utiliser différentes techniques de caractérisation, tant physiques que chimiques, disponibles dans plusieurs laboratoires partenaires.

1. Echantillons

Plusieurs échantillons LGT, lingots et wafers jusqu'à 3'' de diamètre, développés dans différents laboratoires aux USA (Université centrale de Floride, UCF) et en Russie (société Fomos-Materials), ont été étudiés. En outre, afin d'étudier en détail les défauts de structure dans LGT liés à la croissance, nous avons tissé des liens avec l'Institut Lumière Matière (ILM) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) et la plateforme technologique Cristal Innov (émanation de l'UCBL) créée en janvier 2011, qui s'est notamment lancée dans la fabrication de « boules » de LGT.



CK3 2''



FOMOS 3''



Cristal Innov M52 2''



ILM L28 2''

Figure II.1 Lingots LGT de différents fournisseurs.

2. Préparation des échantillons

Pour réaliser les différentes analyses, nous devons prévoir la préparation d'échantillons adaptés à chaque technique. Ces réalisations nécessitent des opérations de mise en forme qui vont du sciage au polissage de surfaces généralement planes, en passant par l'orientation cristalline, le débordage (dite aussi opération de « mise au rond »), le rodage et l'usinage chimique.

2.1. Découpe et vérification de l'orientation.

Convention d'orientation des cristaux

Dans une maille hexagonale, les axes cristallographiques a et b forment un angle de 120° . Les axes X et Z d'un repère cartésien sont confondus avec les axes cristallographiques a (axe de symétrie d'ordre 2) et c (axe de symétrie d'ordre 3). L'axe Y perpendiculaire à X et Z forme un angle de 30° avec l'axe b . Par convention, une lame X est orientée perpendiculairement à l'axe X et une lame Y est orientée perpendiculairement à l'axe Y (figure II.2).

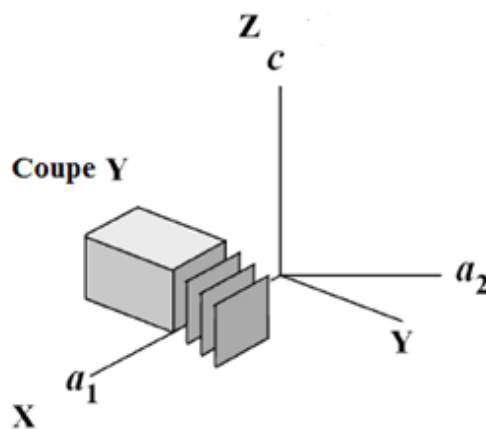


Figure II.2 Représentation d'une coupe Y.

Après avoir planifié le plan de découpe adéquat à l'étude, les blocs de LGT sont découpés en lames par la scie annulaire (figures II.3 et II.4) suivant les orientations cristallines appropriées, (figure II.2), en suivant les étapes suivantes :

- découpe de la première lame,
- vérification de l'orientation par un goniomètre aux rayons X (figure II.5),
- correction éventuelle,
- découpe des lames,
- vérification de l'orientation au goniomètre, (tableau II.1).

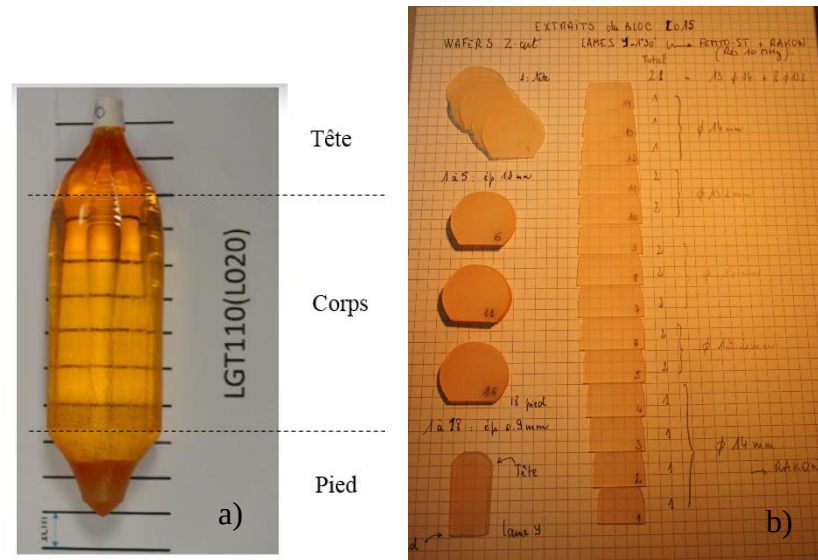


Figure II.3 a) lingot LGT de direction de croissance Z b) Découpe à partir du lingot des échantillons destinés aux différentes techniques d'analyse.

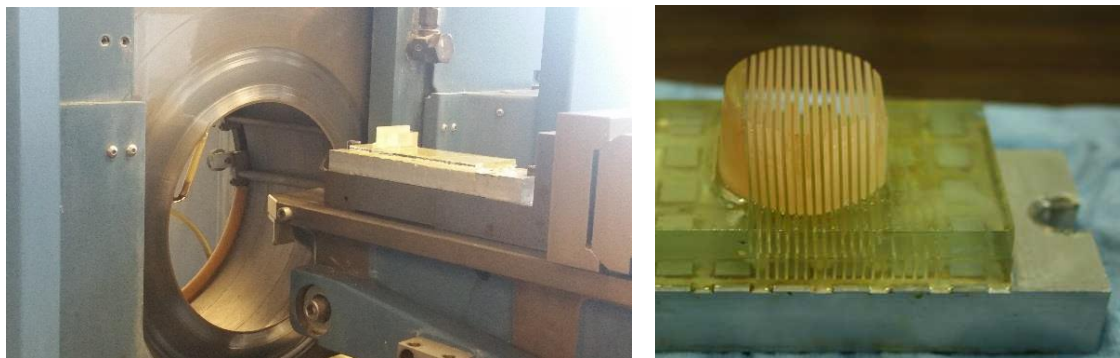


Figure II.4. Découpe des lames Y dans un bloc LGT par la scie annulaire Burger et Meyer TS23 (au Département Temps-Fréquence).

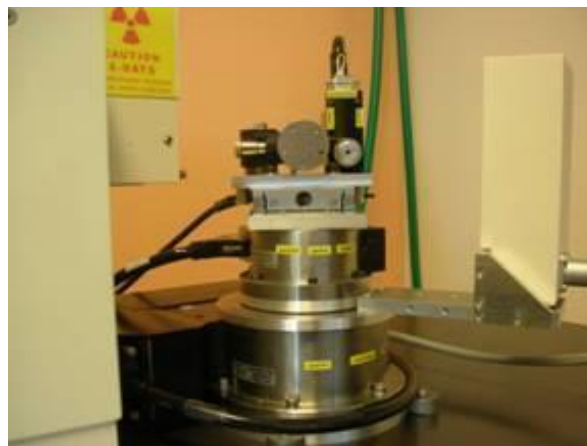


Figure II.5. Goniomètre aux rayons X, prototype Département Temps-Fréquence [66].

Goniomètre à rayons X

L'orientation des échantillons cristallins peut être contrôlée à l'aide d'un goniomètre à rayons X (figure II.5), utilisant la loi de Bragg. Si la précision absolue est de l'ordre d'une demi-minute d'angle, la répétabilité de la mesure est de 10" d'arc. La seule condition est que l'échantillon ait deux faces parallèles et soit inscrit dans un volume dont toutes les dimensions sont inférieures à 20 mm [66], sauf éventuellement les wafers de 3'' de diamètre et de faible épaisseur.

Tableau II.1. Exemple de mesures d'une coupe Y dont l'angle de Bragg du plan Y est de 12 ;47°.

Echantillon	θ_1 (°) "0"	θ_2 (°) "1000"	Moyenne suivant la verticale	θ_3 (°) "500"	θ_4 (°) "1500"	Moyenne suivant l'horizontale
	$\theta_{B [010]} = 12.47^\circ$					
M19 01-Y	10.465	14.591	12.528	12.928	12.25	12.589
M19 02-Y	14.65	10.4	12.525	12.15	12.73	12.615
M19 03-Y	14.65	10.388	12.519	12.19	12.75	12.470
M19 05-Y	10.455	14.623	12.539	12.85	12.315	12.583
M19 07-Y	14.64	10.395	12.518	12.172	12.80	12.518

Où : θ_B est l'angle de Bragg du plan Y et

θ_1 à θ_4 sont les 4 positions de l'échantillon après rotation de n fois 90° (n = 1 à 4) autour de son axe.

Le tableau II.1 concerne la mesure d'échantillons de coupe Y, suivant la verticale puis l'horizontale. Nous pouvons ensuite apprécier l'écart entre la valeur « théorique » de l'angle de Bragg pour le plan [01.0] qui est de 12.47° et les valeurs moyennes mesurées. L'échantillon est positionné avec l'axe X vertical, puis tourné de 180° (correspondant à la 3° colonne notée "1000"), puis rotation de +/- 90° pour mesurer l'écart par rapport à [01.0] avec l'horizontale.

2.2 Mise en forme

Les résonateurs sont fabriqués à partir des disques de LGT obtenus soit par rectification cylindrique des lames (figure II.6), soit par usinage par ultrasons (figure II.7).



Figure II.6. Rectification cylindrique de la lame.

Usinage par ultrasons

L'usinage par ultrasons est une technique d'abrasion utilisant des grains abrasifs libres mis en mouvement par un corps vibrant à fréquence ultrasonore (**sonotrode**). Les grains sont transportés par un fluide (de l'eau en général) et projetés sur la pièce par les vibrations de la sonotrode outil : la matière est enlevée par action mécanique des grains ou par érosion de cavitation due au fluide. Cette technique est principalement utilisée pour usiner des matériaux durs et fragiles : verres, céramiques, quartz, pierres précieuses, semi-conducteurs... Elle présente aussi un intérêt pour finir les surfaces, par polissage ultrasonore [67].

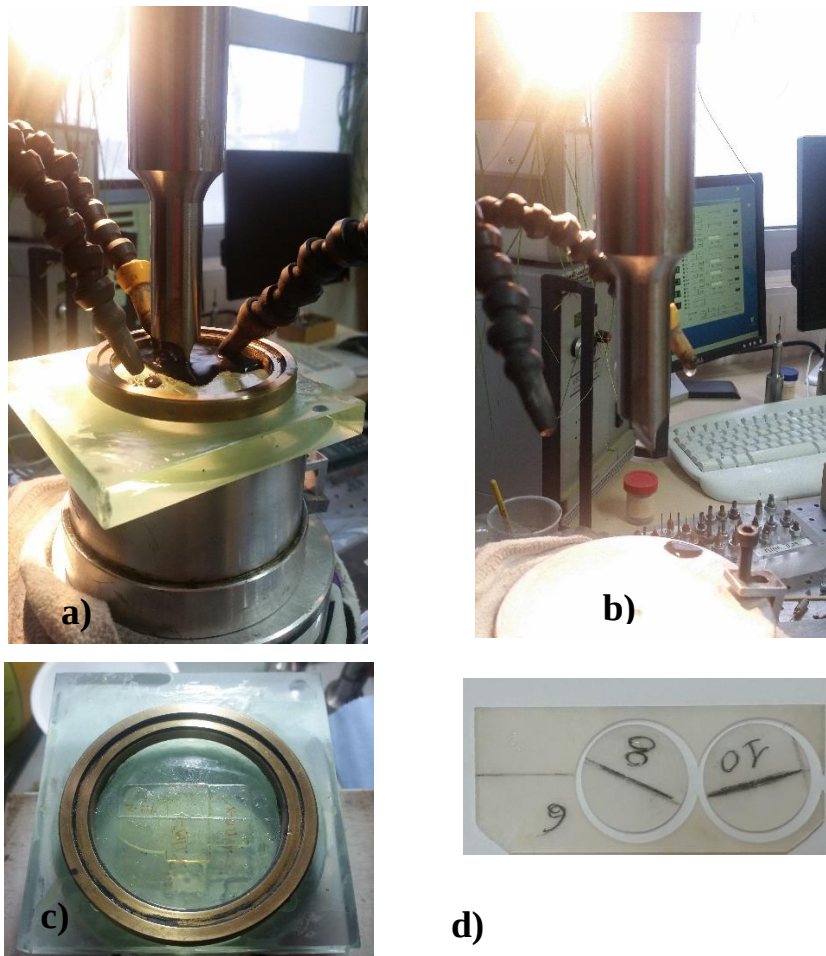


Figure II.7 Usinage par ultrasons : a) usinage par ultrasons b) sonotrode c) lames LGT collées sur support d) échantillons LGT collés sous forme cylindrique usinés par ultrasons.

2.3. Traitement mécanique de surface : Rodage et polissage des deux faces planes et mise à l'épaisseur

Certaines techniques de caractérisation telles que les spectroscopies UV-Vis et IR nécessitent des échantillons avec des faces polies pour atteindre la transparence. En plus, l'état de surface de la lame (R_a de l'ordre de 1 à 3nm) est un paramètre important dans la fabrication des résonateurs. Ainsi avant d'être analysées, les faces sciées des lames LGT doivent être rodées et polies.

2.3.1. Rodage

Pour chaque nature de surface à roder (quartz, Langasite...), il faut trouver la bonne combinaison entre le triplet : matériau à roder, rodoir (verre, fonte, étain,...), grains d'abrasifs (SiC , Al_2O_3 , diamant,...) en étudiant la dureté, les tailles des particules et la réactivité.

Après sciage, les lames subissent 2 opérations de rodage successives, avec différentes tailles de grains de carbure de silicium SiC (tableau II.2) sur un disque tournant (rodoir) en fonte (figure II.8). En passant d'une opération de rodage à une autre avec des grains de plus petit diamètre, il faut rincer les surfaces à l'eau désionisée sous ultrasons pendant 15 min pour éliminer les grains d'abrasif résiduels et il faut diminuer l'épaisseur des échantillons à environ deux fois la taille des grains d'abrasifs précédents sur chacune des faces pour éliminer les rayures et les traces de ces derniers.



(a)



(b)

Figure II.8. Outillage rodage/polissage (a) Rodoir en fonte
(b) Plateau recouvert par un disque de polissage en fibre naturelle.

Avant de commencer le polissage, il faut nettoyer les échantillons rodés dans un bain d'isopropanol chaud à 65 / 70°C sous ultrasons permettant d'éliminer les traces de doigts et les grains abrasif résiduels.

Tableau II.2. Tableau récapitulatif de l'épaisseur minimale à enlever à chaque étape pour obtenir un *Ra en amélioration* constante

Type d'abrasif	Ø nominal des grains (µm)	Epaisseur mini enlevée par face (µm)	Rugosité Ra* (µm)	Rugosité Rt** (µm)
Sciage diamant	100	-	0.823	10.843
SiC	9	100	0.425	4.457
SiC	5	21	0.251	2.603
Diamant liquide	3	10	0.003	0.042

*(*Ra* = profondeur moyenne arithmétique de rugosité obtenue par palpéage mécanique sur une ligne).

** (*Rt* = écart total. C'est la dénivellation la plus importante entre le plus haut sommet et le fond du creux le plus bas).

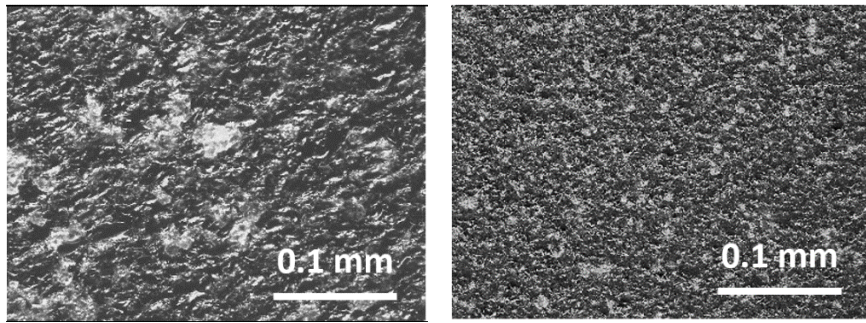


Figure II.9. Face LGT M19 coupe-Y vue au microscope grossissement 20 (à gauche) état initial (à droite) après rodage SiC 5 μm .

2.3.2 Polissage

Les opérations de rodage sont suivies par un polissage sur un disque tournant recouvert par un film de polissage en fibre naturelle (figure II.8) avec le diamant liquide (tableau II.2). Le diamètre de ces grains d'abrasif est de 3 μm , et une épaisseur de 10 μm est enlevée sur chacune des faces. Tout le matériel utilisé pour le rodage est interdit d'utilisation pour le polissage.

Une fois le polissage achevé, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'isopropanol chaud à 60°C sous ultrasons afin d'éliminer les contaminations éventuelles (poussière, graisse, particules abrasives...) résultant de la préparation mécanique.

2.3.3 Contrôle

Rugosité : l'état de surface résultant du rodage et du polissage est mesuré à l'aide d'un rugosimètre (figure II.10). L'échantillon est placé sur un support parfaitement plat. Le palpeur se déplace parallèlement à la surface à caractériser. Le convertisseur électromécanique transforme les déplacements verticaux du palpeur, causés par le relief de la surface de l'échantillon, en une grandeur électrique. A partir de celle-ci, un Logiciel (MAHR Perthometer concept) donne accès au profil de la surface (figures II.11-II.13) suivant une ou plusieurs lignes.

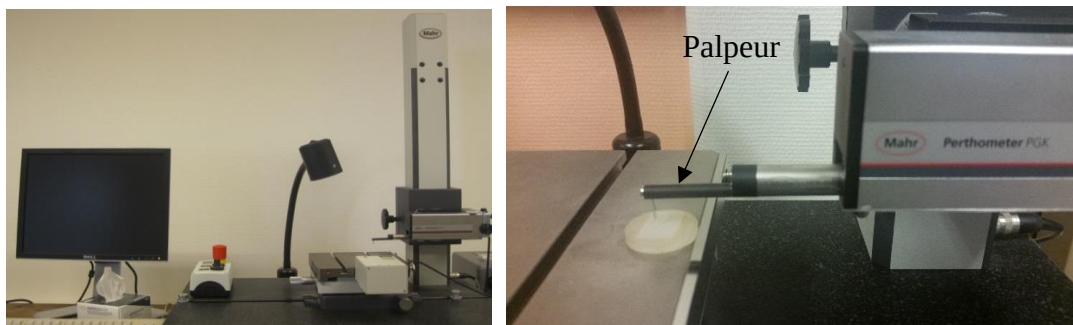


Figure II.10. Rugosimètre MAHR (PERTHOMETER).

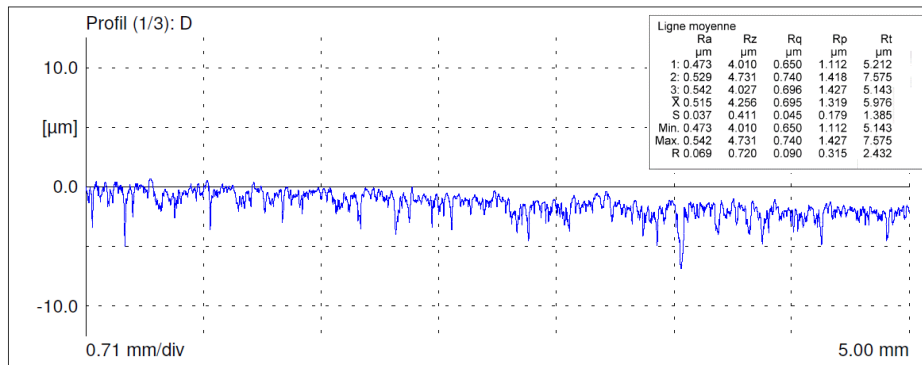


Figure II.11. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y état initial.

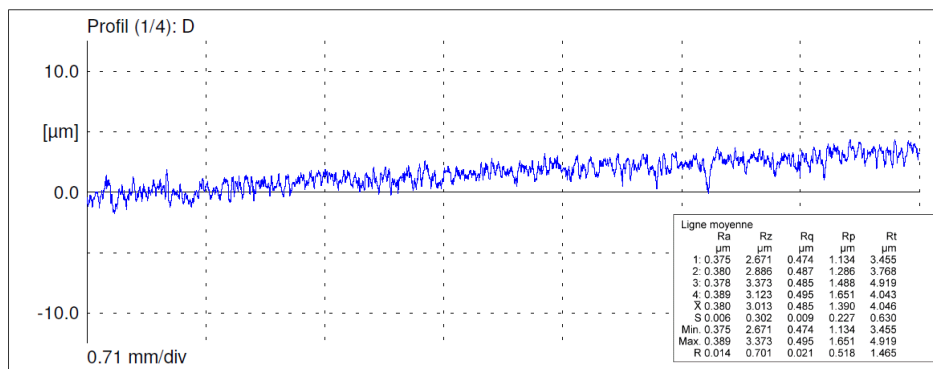


Figure II.12. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y rodage CSi 9μm.

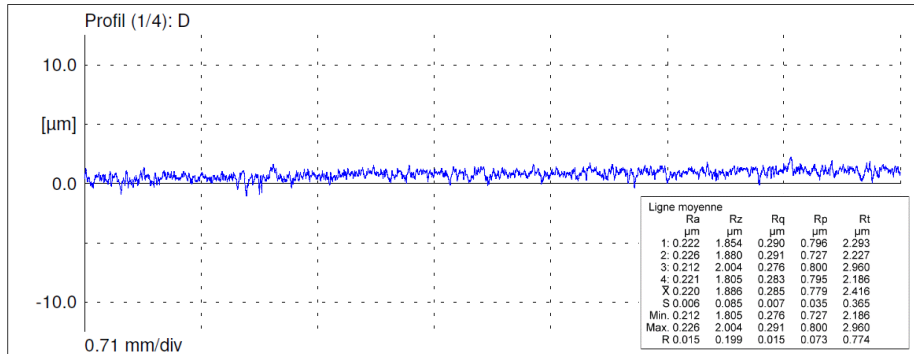


Figure II.13. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y rodage CSi 5μm.

Planéité : le rodage diamant LAM PLAN fournit une surface suffisamment brillante pour le contrôle direct de la planéité. Cette dimension géométrique est mesurée par méthode optique au moyen d'une lampe monochromatique et d'un calibre optique.

Enlèvement de la matière : l'enlèvement de matière est conditionné par la taille du grain d'abrasif, la dureté du plateau, la charge appliquée sur les pièces et le temps de cycle. Les trois premiers paramètres étant verrouillés par des essais préalables et une méthode, seule la durée de l'opération de rodage fera varier l'enlèvement de matière. Cette valeur sera mesurée à l'aide d'une colonne de mesure.

L'épaisseur enlevée est un paramètre à prendre en compte surtout dans la fabrication des résonateurs dont la fréquence de résonance est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche piézoélectrique. Il faut donc contrôler en même temps l'état de surface et l'épaisseur enlevée.

2.4 Nettoyage

Un nettoyage ultrasonique est nécessaire pour éliminer les impuretés organiques (empreintes de doigts, graisses, ...) et minérales (grains abrasifs, métaux,...) qui ont contaminé les surfaces des lames lors des étapes de préparation mécanique (sciage, rodage, polissage).

Le nettoyage sous ultrasons est effectué successivement par :

- un liquide de nettoyage fortement alcalin deconex OP 140 composé par des alcalis, agent complexant, agent séquestrant (des ligands qui forment des complexes chimiques avec les ions métalliques), agent de solubilisation, tensioactif : 5 mL dans 200 mL d'eau, 30 min à 60°).
- 3 bains d'eau désionisée : 80°C, 20 min
- Isopropanol : 80°C, 20 min
- Ethanol
- Rinçage à l'eau désionisée.

2.5. Métallisation sous vide

2.5.1 Principe du dépôt par évaporation

Cette technique consiste à provoquer l'évaporation d'un métal (Cr, Au...) dans le vide en le chauffant jusqu'à sa température d'ébullition. Les atomes métalliques se propagent alors jusqu'à la surface plus froide de l'objet à traiter. Le vide doit être suffisamment poussé pour qu'ils ne rencontrent pas de particules pendant leur trajet jusqu'à la surface.

Pour cela, il faut que le libre parcours moyen soit supérieur à la distance qui réside entre la source d'or et la surface à traiter.

Les atomes ainsi projetés dans le vide suivent des trajectoires "balistiques". Ils obéissent naturellement aux lois de la chute des corps.

Plusieurs méthodes permettent de réchauffer le métal à évaporer :

- Le filament de tungstène : On dépose quelques cavaliers constitués avec le métal à évaporer sur de robustes filaments en tungstène. Ceux-ci sont chauffés par un courant électrique qui les traverse (effet Joule). Quand la température de fusion des cavaliers est atteinte leur métal "mouille" le filament et se répand sur la surface de celui-ci avant de s'évaporer. On choisit le tungstène pour constituer ces filaments, car ce corps a une haute température de fusion. La

surface à traiter est placée en dessous le filament. Après quelques évaporations, les filaments deviennent cassants et il faut donc prévoir de les remplacer, régulièrement.

- La nacelle (ou creuset) : On place le métal dans un creuset. C'est un petit récipient réchauffé par un courant électrique qui le traverse (effet Joule). La surface à traiter est placée au-dessus de ce dispositif. Le creuset doit être changé régulièrement (toutes les deux ou trois évaporations).

- Le canon à électrons : Un échantillon du métal à évaporer est soumis à un intense faisceau d'électrons qui le réchauffe jusqu'à l'évaporation. La surface à traiter est placée au-dessus. Avec cette méthode, il n'y a pas de pollution du métal à évaporer avec les parois du creuset.

Nous disposons le chrome et l'or dans une nacelle en tungstène placée sous l'échantillon.

2.5.1 Protocole expérimental

La métallisation d'échantillons utilisés pour la mesure de la résistivité (figure II.14) est effectuée comme suit :

- Nettoyage des lames,
- Création de vide secondaire : 1 jour,
- Dépôt d'électrodes de chrome puis d'or de 9 mm de diamètre sur les surfaces des échantillons de 15 mm de diamètre à l'aide d'un masque métallique. Les épaisseurs typiques obtenues sont de l'ordre de 20 nm pour le chrome et de 200 nm pour l'or,
- Recuit à 400°C sous vide pendant une heure.

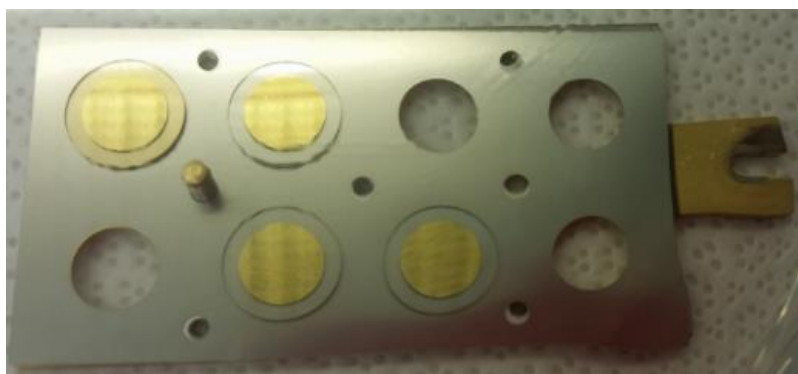


Figure II.14 Métallisation des échantillons LGT.

3. Caractérisations chimiques des cristaux

3.1. Eléments chimiques à analyser

Tableau II.3 Eléments chimiques à analyser.

Eléments chimiques	famille	Remarques
La, Ga, Ta	La ³⁺ : Lanthanides Ga ³⁺ : Métaux pauvres Ta ⁵⁺ : Métaux de transition	Les majeurs
S ²⁻	Non métal	Impureté des oxydes de base
Na ⁺ , K ⁺	Métaux alcalins	Compensation de déficit de charges positives
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Métaux alcalino-terreux	Compensation de déficit de charges positives dû aux lacunes cationiques
Al ³⁺	Métaux pauvres	Substitution de Ga (même groupe dans le tableau périodique)
Si ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	Métalloïdes	Impureté des oxydes de base
Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, W, Zn	Métaux de transition	Impureté des oxydes de base
Zr	Métaux de transition	Matériau réfractaire du four : oxyde de zirconium
Pt, Rh, Ir	Métaux de transition	Le creuset qui diffère d'un fournisseur à l'autre
Ce, Pr, Nd, Sm	Lanthanides	Impureté de l'oxyde de Lanthane

3.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif ICP-AES

3.2.1 Principe

Cette méthode sert à quantifier le taux d'impuretés. Les impuretés sont ionisées à une température comprise entre 5000 et 10000K sur la torche à plasma. Les atomes sont excités et lorsqu'ils reviennent à l'état fondamental, il y a une émission caractéristique de l'élément qui sera reconnue par le détecteur. Dans cette analyse la démarche analytique est très importante et déterminante pour l'obtention de résultats précis.

La spectroscopie d'émission atomique, utilisant la technique du plasma d'argon induit à hautes fréquences (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ICP- AES) comme source d'ionisation et d'excitation, a connu un essor considérable ces trente dernières années. Aujourd'hui, cette méthode analytique multi élémentaire est largement diffusée et employée en routine dans de nombreux laboratoires, dans des domaines extrêmement variés.

Le terme plasma désigne des gaz partiellement ionisés, macroscopiquement électriquement neutres. La source ICP apparaît comme une flamme blanche, brillante et très intense. Sa température ($> 5000\text{ K}$) plus élevée que celles des flammes chimiques (3000 K) est à l'origine de l'intérêt qu'elle a suscité en analyse. En effet, à ces températures, non seulement la plupart des espèces moléculaires sont parfaitement dissociées, mais les rendements en atomes excités et/ou ionisés sont bien supérieurs. Ceci permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments avec une très bonne sensibilité (obtention de limite de détection dans l'eau de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ pour beaucoup d'éléments).

Comme la plupart des techniques physico-chimiques, c'est une méthode comparative : les concentrations élémentaires de l'échantillon inconnu sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées quotidiennement avec des solutions contenant des quantités connues d'éléments à doser.

La principale application de la spectrométrie d'émission atomique est l'analyse d'échantillons liquides. Ceux-ci sont pompés et convertis en aérosols (ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux) par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est desolvaté, vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. Les atomes et ions excités émettent des radiations caractéristiques des éléments en présence qui sont séparés par un spectromètre. Ces radiations sont détectées puis traitées en information pour l'analyste. Un appareil ICP-AES classique comprend donc les éléments suivants :

- un système d'introduction d'échantillon qui permet d'amener l'échantillon au plasma,
- une torche,
- un générateur haute fréquence,
- un système optique qui analyse le spectre émis,
- des systèmes de détection et de traitement du signal qui permettent les déterminations qualitatives et quantitatives à partir du rayonnement émis.

3.2.2 Protocole expérimental

La mise en solution est une méthode destructive de l'échantillon qui s'effectue le plus souvent en deux étapes car elle nécessite un changement de milieu, d'abord la désagrégation proprement dite de l'échantillon, appelée encore l'attaque, qui demande un milieu très agressif, ensuite la reprise ou solubilisation du résidu d'attaque qui permet d'obtenir un milieu compatible avec l'appareillage et les méthodes analytiques. L'attaque peut s'effectuer soit par des acides (mise en solution par voie humide), soit par des fondants (mise en solution par voie sèche).

Mise en solution par voie humide

L'attaque par des acides, appelée encore mise en solution par voie humide, est utilisée pour les matériaux solubles dans les acides. L'utilisation d'acides forts concentrés et à chaud est le processus le plus général. Les reprises s'effectuent soit par des acides dilués à partir du résidu sec, soit par simple dilution dans l'eau avant le dosage.

Un dosage chimique a été effectué, au laboratoire d'analyses élémentaires de référence CREALINS à Genay – France, pour déterminer la composition des cristaux LGT par ICP-AES. Dans cette étude, les échantillons LGT ont été dissouts par voie humide par un mélange d'acide nitrique HNO_3 et d'acide sulfurique H_2SO_4 (schéma II.15) les résultats obtenus ont montré que la dissolution a été incomplète.

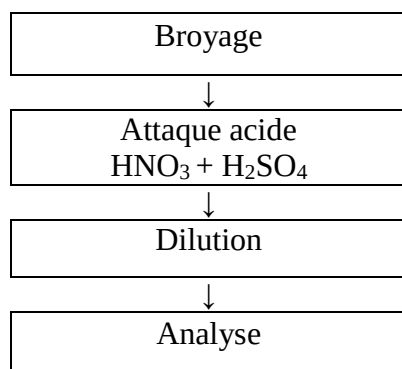


Schéma II.15. Mode opératoire pour la dissolution de LGT par voie humide.

Mise en solution par voie sèche

L'attaque par des fondants, appelée la mise en solution par voie sèche, a d'abord été utilisée pour les matériaux quasiment insolubles dans les acides. Mais avec l'avènement des méthodes comme la SAA (la spectrométrie d'absorption atomique), l'ICP-AES et l'ICP-MS, la fusion avec les borates alcalins a tendance à se généraliser. Les fondants permettent de transformer l'échantillon en un produit soluble soit dans l'eau, soit dans un acide dilué.

La méthode de mise en solution par fusion aux borates de lithium a été proposée en 1964 par Ingamells [68] comme une méthode d'analyse rapide pour la préparation de solutions de silicates et autres roches. Nous pouvons utiliser séparément ou en mélange les métaborates et tétraborates de lithium. La différence entre le métaborate $(\text{LiBO}_2)_2$ qui fond à 845°C et le tétraborate $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ qui fond à 915°C se trouve dans l'acidité plus élevée du tétraborate. Un point essentiel est la température qui est un facteur important de réussite dans la mise en solution des matériaux résistants ou réfractaires. Hall recommande une température de 1100°C pendant une heure pour attaquer des minéraux comme la cassitérite, un des plus résistants. En général, les températures utilisées vont de 950°C à 1100°C [69].

L'avantage déterminant de cette méthode d'attaque plus efficace que les attaques acides est sa quasi-universalité. Les borates alcalins sont capables de dissoudre la plupart des roches ou minéraux pour donner une masse vitreuse transparente, facilement soluble dans les acides dilués. Aussi, à partir de la même attaque, on peut déterminer tous les éléments majeurs et les éléments en traces. La présence d'un excès de lithium et d'ions borates en solution est un autre avantage important pour les méthodes d'analyse actuelles car elle est la cause de la stabilité des solutions et d'un effet tampon qui corrige les interférences dues à la matrice. Les autres avantages sont d'ordre pratique. La fusion au four avec reprise par HCl ou HNO₃ et agitation magnétique pour la dissolution se prête bien à l'analyse en série. La mise en œuvre est simple, il n'y a pas de réactif dangereux comme HF ou HClO₄, ni de danger d'explosion soit par HClO₄, soit par les attaques en milieu fermé.

L'analyse des échantillons LGT par ICP-AES a été effectuée au laboratoire d'analyses élémentaires de référence CREALINS à Genay – France. Cette fois-ci, vue que la dissolution par attaque acide a été incomplète, les échantillons LGT ont été dissouts avec succès par voie sèche par un mélange de fondants dans un rapport de 1:4 pour rendre la mise en solution plus efficace (schéma II.16).

Le schéma II.16 représente les différentes étapes de la dissolution de LGT par voie sèche. Avant toute dissolution, les échantillons sont nettoyés avec l'isopropanol puis avec l'éthanol sous ultrasons et pour finir par un rinçage à l'eau ultra-pure. Le langatate est broyé et mélangé dans un mortier avec le métaborate de lithium et le tétraborate de lithium, puis on le porte à 1100°C. Après 45 min, on récupère une perle qu'on dissout dans l'acide nitrique.

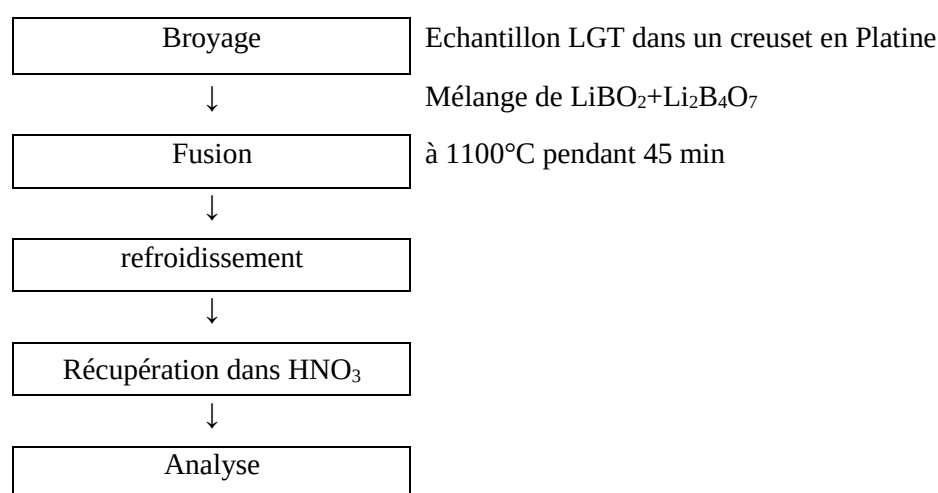


Schéma II.16. Mode opératoire pour la dissolution de LGT par voie sèche.

3.3. Ablation laser femtosecond couplée à l'ICP-MS

3.3.1 Principe

L'analyse chimique par LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ou en français Ablation Laser couplée au Spectrométrie de Masse à Couplage Inductif) est une technique combinant trois étapes : l'ablation de l'échantillon par un faisceau laser, l'ionisation de l'échantillon pulvérisé par torche à plasma, et l'analyse chimique proprement dite des ions par spectrométrie de masse, comme schématisé (figure II.17).

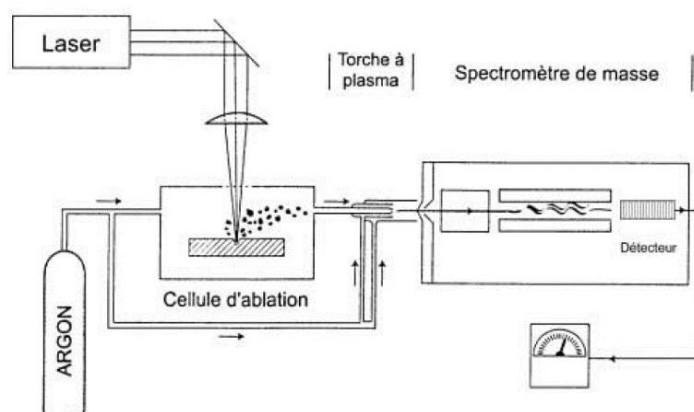


Figure II.17. Schéma de principe du spectromètre de masse à torche à plasma à couplage inductif et ablation laser [70].

L'ablation laser est réalisée en focalisant un faisceau laser intense à la surface de l'échantillon à analyser, placé dans une chambre à ablation. L'aérosol généré, comprenant tous les éléments constituant l'échantillon, est emporté par un flux de gaz (Argon) qui balaye la chambre d'ablation en permanence. Ce flux chargé de matière à analyser est dirigé sur une torche à plasma générée par un champ magnétique induit par une bobine parcourue d'un courant alternatif de haute fréquence. Les particules à analyser sont atomisées et ionisées dans ce plasma de haute température (6000 à 10 000 K). Ces ions sont entraînés vers le spectromètre de masse qui est sensible aux différentes masses des éléments et même aux différences de masse des isotopes d'un même élément. L'entrée des éléments dans le spectromètre de masse se fait par une interface conique qui permet le passage de la pression atmosphérique à une pression plus faible de 10^{-2} Pa régnant dans le spectromètre de masse. Cette interface provoque la perte d'une grande partie des particules, d'autant plus forte que les éléments sont légers. Ce fractionnement doit donc être pris en compte dans le comptage. Le flux d'ions est propulsé dans un analyseur

de masse quadripolaire (figure II.18) constitué de quatre barreaux parallèles alimentés électriquement par paires opposées.

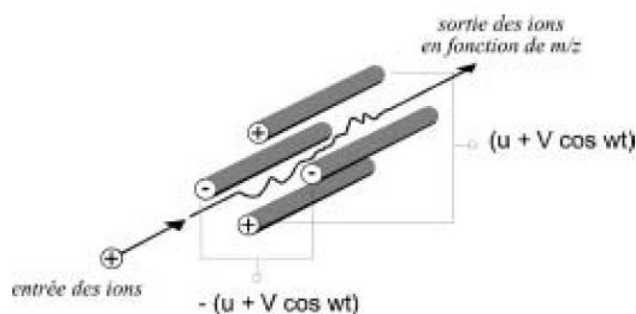


Figure II.18. Schéma de principe de l'analyseur de masse quadripolaire. Les quatre barreaux, de section hyperbolique du côté des ions, sont alimentés en courant de façon à ne laisser passer qu'une seule masse pour chaque courant. Tous les autres suivent une trajectoire hélicoïdale et vont s'écraser contre les barreaux [71].

Le courant appliqué comprend une composante continue et une composante alternative: sur le schéma, deux barreaux opposés subissent un courant :

$$-(u + V \cos \omega t)$$

et les deux autres barreaux opposés le courant :

$$+(u + V \cos \omega t).$$

Les ions, caractérisés par leur masse et leur charge, suivent une trajectoire hélicoïdale induite par les barreaux, plus ou moins prononcée en fonction du courant. Seul un type d'ion a une trajectoire rectiligne pour un champ électrostatique donné : les barreaux servent de "piège" pour tous les ions sauf celui choisi à analyser qui va traverser le piège sans encombre et venir percuter le détecteur (multiplicateur d'électrons), alors que tous les autres se seront écrasés sur les barreaux. En faisant varier le champ électrostatique, on change l'ion à analyser. Le changement est très rapide, et en très peu de temps on fait défiler tous les éléments à analyser simplement en variant ce champ électrostatique. Ainsi, tous les éléments de Li à U sont analysables en moins de 100 ms.

3.3.2 Protocole expérimental

Les mesures par fs LA-ICP-MS ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-inorganique et Environnement (LCABIE) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Toutes les mesures ont été réalisées sur un instrument ICP-MS quadripolaire DRC2 (Perkin Elmer) couplé à un système d'ablation par laser femtoseconde d'Alfamet (Nexeya SA,

Canéjan, France). Cette machine laser est équipée d'une source laser cristalline Yb:KGW (Cristaux de Tunsgstate de Gadolinium Potassium Dopé à l'Ytterbium) pompée par diode (HP1, Amplitudes Systèmes, Pessac, France) fournissant des impulsions de 360 fs à 1030 nm. Le faisceau laser est focalisé avec un objectif de 25 mm fournissant une taille de spot de 15 μm de diamètre. D'autres détails d'un précédent modèle similaire de ce système d'ablation laser sont décrits ailleurs [73, 74]. La zone finale ablatée est de 500 μm x 500 μm en 50 s.

Pour étudier la distribution des impuretés, chaque échantillon LGT a été ablaté 10 fois en différentes zones dans ces conditions.

Pour le cristal LGT L15, les distributions de la stœchiométrie et des impuretés le long de l'axe de tirage ont été étudiées par ablation d'un barreau de 5 mm de largeur et 30 mm de longueur coupé le long de l'axe de tirage (figure II.19). Le barreau LGT L15 a été ablaté 2 fois en différentes zones dans ces mêmes conditions.

Les conditions de mesure ont été ajustées en fonction de la sensibilité maximale, de la stabilité et de la robustesse du plasma en utilisant un verre transparent certifié comme matériau de référence (NIST 612) [74].

Les concentrations de traces métalliques ont été déterminées après étalonnage du couplage fs LA / ICPMS en utilisant des références en verre certifié (NIST 612 et NIST 610). Afin de contrebalancer le biais de rendement de l'ablation du verre à LGT, ainsi que le transport de l'échantillon, un standard interne (La) a été utilisé ici considérant que le pourcentage de masse du Lanthane dans LGT est de 37,4%.

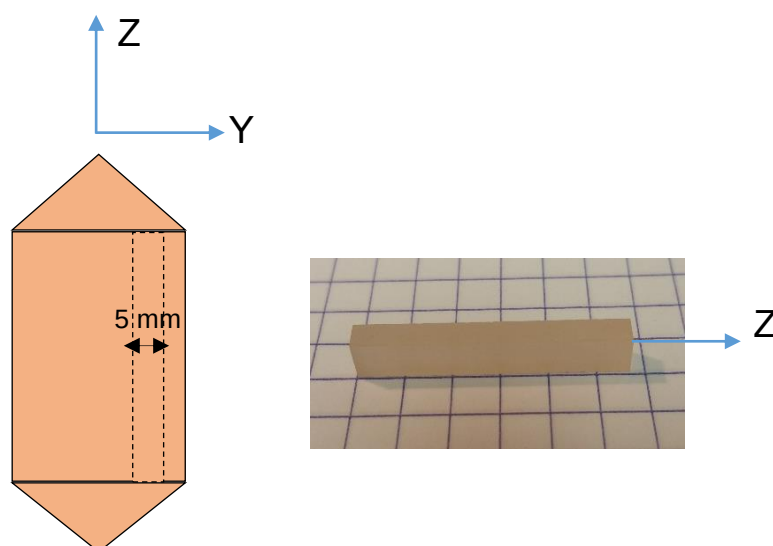


Figure II.19. Découpe d'un barreau LGT le long de l'axe de tirage

3.4. Microanalyse par sonde électronique EPMA

3.4.1 Principe

Nous avons analysés la stœchiométrie des cristaux LGT sélectionnés par la technique microsonde électronique ou EPMA (Electron Probe Micro Analysis) au sein de l'institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier 2.

Cette technique s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et les éléments qui constituent l'échantillon analysé. Elle permet de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du μm^3 avec une sensibilité d'environ 100ppm [76, 77].

3.4.2 Protocole Expérimental

La microanalyse par sonde électronique (EPMA) permet de déterminer les compositions atomiques des échantillons. Cette microanalyse est réalisée avec de petits échantillons (quelques centaines de μm^2) d'environ 50 μm d'épaisseur, possédant une surface plane et polie optiquement. Ces échantillons sont collés sur un support métallique ou un support de résine (figure II.20). Une métallisation avec une couche de carbone (250 Å d'épaisseur) est effectuée par le laboratoire d'analyse Microsonde Sud à Montpellier afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil.

Les échantillons ont été analysés sur un dispositif CAMECA SX100 avec cinq spectromètres de dispersion de longueur d'onde.

Les cristaux monochromateurs sont en fluorure de lithium pour Ga ($K\alpha$), en pentaérythritol pour La ($L\alpha$) et en phtalate d'acide thallium pour Ta ($M\alpha$). Les étalons utilisées sont les GaAs pour le gallium, le verre REE3 contenant des terres rares (Y, La, Ce, Pr) pour le lanthane et le Ta pur pour le tantale. Chaque mesure correspond à la moyenne de quelques dizaines de points analysés. La zone scannée par le faisceau a un diamètre de 9 microns.

On pourra donc comparer la masse des majors analysée par EPMA et l'ablation laser fs couplée à l'ICP-MS (tableau III.3).



Echantillon LGT CI sur support de résine

Epoxy de $\varnothing = 1$ pouce



Echantillon LGT CK sur support métallique

Al collé avec de l'indium



Echantillon LGT FOMOS sur support

métallique collé avec de la laque d'argent

Figure II.20. Echantillons pour l'EPMA

3.5. Analyse par Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)

3.5.1 Principe

Le principe de la GDMS est la création d'un plasma d'argon sous faible pression qui par pulvérisation permet l'ionisation du matériau à analyser (figure II.21).

De l'argon ultra pur 99,9999% est introduit dans la cellule. Une tension continue de 1 kV est appliquée entre l'anode (corps de la cellule) et la cathode (échantillon) afin d'amorcer le plasma. Les ions Ar^+ ainsi formés vont bombarder la surface de l'échantillon. Les particules extraites de l'échantillon sont ensuite ionisées pour former des espèces simples. Ces ions sont accélérés par une différence de potentiel, puis séparés par un champ magnétique selon leur rapport masse/charge.

La GDMS permet donc d'analyser tous les éléments de la table périodique à l'exception de C, N, O et H, les éléments instables ainsi que les gaz nobles). La haute résolution de l'appareil permet de séparer la plupart des interférences ce qui permet à cette technique de mesurer des concentrations de l'ordre du pourcent jusqu'à l'ultra-trace (ppb) avec une incertitude de mesure de $\pm 20\%$. Les limites de détection typiques sont de l'ordre de quelques ppb massique (ng/g) [77].

La technique GDMS permet l'analyse directe des échantillons solides (massif et en poudre), ainsi les cristaux LGT sont analysés directement sans dissolution préalable.

L'analyse des cristaux LGT par GDMS a été effectuée au laboratoire d'analyses élémentaires de référence CREALINS, Genay - France.

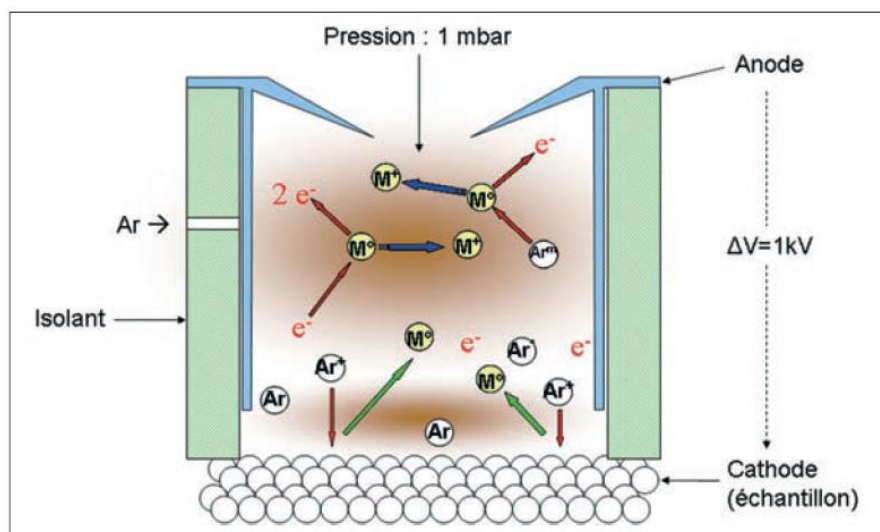


Figure II.21. Représentation des processus de pulvérisation et d'ionisation dans la décharge lumineuse.

4. Analyse structurale par diffraction des rayons X

4.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation de la matière utilisée pour l'identification de phases cristallines ou l'analyse quantitative. Elle permet de déterminer la structure de cristaux (paramètres de maille, positions atomiques).

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu cristallin, il interagit avec le nuage électronique des atomes et les différentes ondes diffusées interfèrent entre elles. La périodicité du cristal est à l'origine d'interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées par les atomes. Les directions pour lesquelles l'intensité est maximale correspondent aux pics de diffraction (ou pics de Bragg). Les conditions d'interférences constructives d'un faisceau de longueur d'onde λ par un cristal sont données par la loi de Bragg (Eq II.1) :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Eq II.1}$$

d_{hkl} étant la distance entre les plans de la famille (hkl) , dite interréticulaire, θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et les plans réticulaires et n un nombre entier.

La position et l'intensité des pics permettent une identification des phases cristallines connues mais aussi la détermination des données structurales (paramètres de maille et positions atomiques).

4.2 Protocole expérimental

L'analyse structurale des cristaux LGT par diffraction des rayons X sur monocristal est réalisée dans l'institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2.

Les données de diffraction sur monocristal ont été collectées à température ambiante avec le programme CrysAlis CCD sur un diffractomètre à quatre cercles Oxford Diffraction Xcalibur équipé d'un détecteur 2D CCD et d'un monochromateur en graphite (figure II.22). Les rayons X proviennent de la raie $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$).

Les échantillons ont été préparés à partir de lames d'une épaisseur d'une cinquantaine de microns polie sur les deux faces. Ces lames ont ensuite été découpées au laboratoire à la scie à fil pour obtenir des plaquettes dont l'épaisseur varie entre 40 et 80 μm présentant des faces assez régulières. Après sélection sous binoculaire, les échantillons ont été collés sur un capillaire de silice pour l'acquisition des données de DRX.

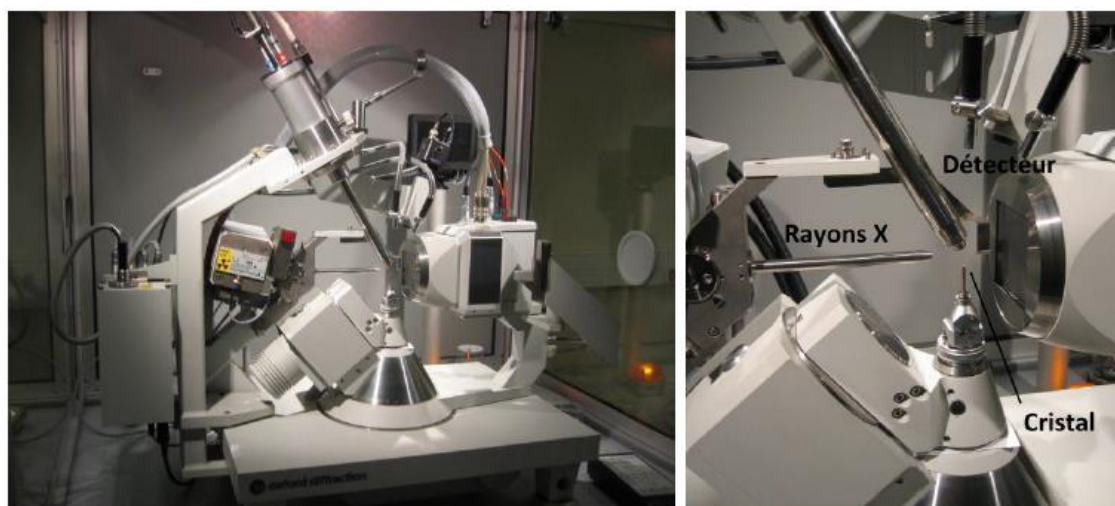


Figure II.22 Diffractomètre Oxford Diffraction Xcalibur.

5. Techniques spectroscopiques UV-Vis-IR

5.1. Spectres de transmission

Les mesures de transmission consistent à comparer l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde avant et après son passage à travers l'échantillon étudié.

Le rapport de ces deux intensités respectivement I_0 et I_1 dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de son coefficient d'absorption à cette longueur d'onde suivant la loi de Beer-Lambert (Eq II.2) :

$$A_\lambda = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l = \alpha \cdot l \quad \text{Eq II.2}$$

A_λ , l'absorbance et T , transmittance à une longueur d'onde λ (sans unité)

I_0 , l'intensité de la lumière incidente et I_1 , l'intensité de la lumière sortante

ϵ_λ , l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

C , la concentration molaire dans l'échantillon (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et α , le coefficient d'absorption (cm^{-1})

l , est la longueur du trajet optique parcouru en traversant l'échantillon, elle correspond à l'épaisseur de l'échantillon (en cm).

Le spectrophotomètre est l'appareil qui permet d'enregistrer le spectre de transmission c'est-à-dire qui fait précisément les mesures de transmission en fonction des différentes longueurs d'onde. La plupart de ces spectrophotomètres sont constitués de cinq parties:

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

5.2 Spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV)-visible

La spectroscopie UV-visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert).

Dans ces travaux de thèse, un spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 a été utilisé pour enregistrer les spectres de transmission UV-Visible des échantillons LGT de 5 mm d'épaisseur ayant des faces polies. L'instrument contient deux lampes permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 175 à 3300nm. Une lampe au deutérium est utilisée pour l'ultraviolet et une lampe halogène pour le visible et l'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 comparé à celle du faisceau de référence.

5.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La gamme en terme de nombre d'onde, associée à ces transitions est : 500 cm^{-1} à 12500 cm^{-1} .

5.3.1 Principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

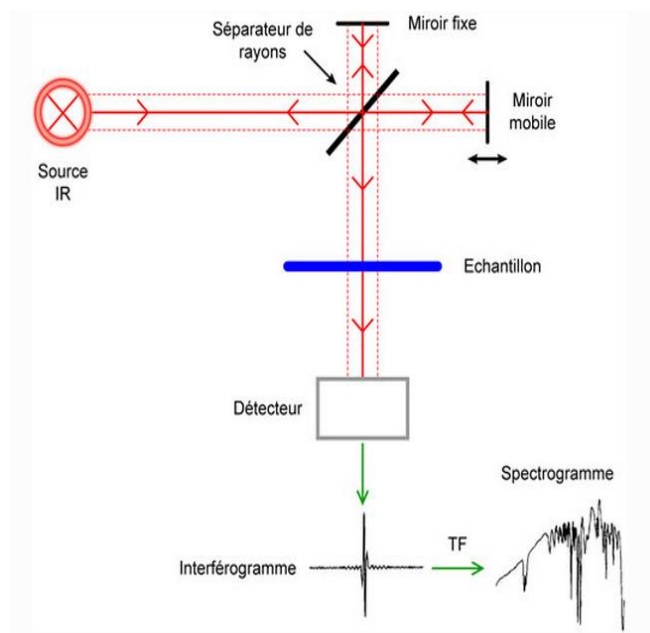


Figure II.23. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

La figure II.23 représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source émet dans le proche et moyen infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr ou CaF_2) est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

5.3.2 Description de l'appareillage

L'appareillage est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier NICOLET modèle Magna 750 FT-IR (figure II.24), qui peut opérer avec une résolution de 0.125 cm^{-1} .

Le domaine spectral couvert va de 7000 à 400 cm^{-1} et avec un détecteur PbSe et une séparatrice CaF_2 on peut travailler dans le domaine du proche infrarouge. Le spectre "blanc", spectre mono-faisceau obtenu sans échantillon est réalisé avant chaque mesure. L'acquisition des résultats, comme le contrôle du spectromètre, sont faits par ordinateur en utilisant un logiciel propre au spectromètre NICOLET, appelé OMNIC. Ce logiciel permet l'obtention des résultats par transmittance ou par absorbance et fournit le positionnement des bandes d'absorption. Les spectres des échantillons ont été obtenus à température de l'azote liquide (78K) avec le faisceau infrarouge incident non polarisé. Les échantillons sont alors placés dans une cellule cryogénique (figure II.25).



Figure II.24. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ; analyse à température de l'azote liquide

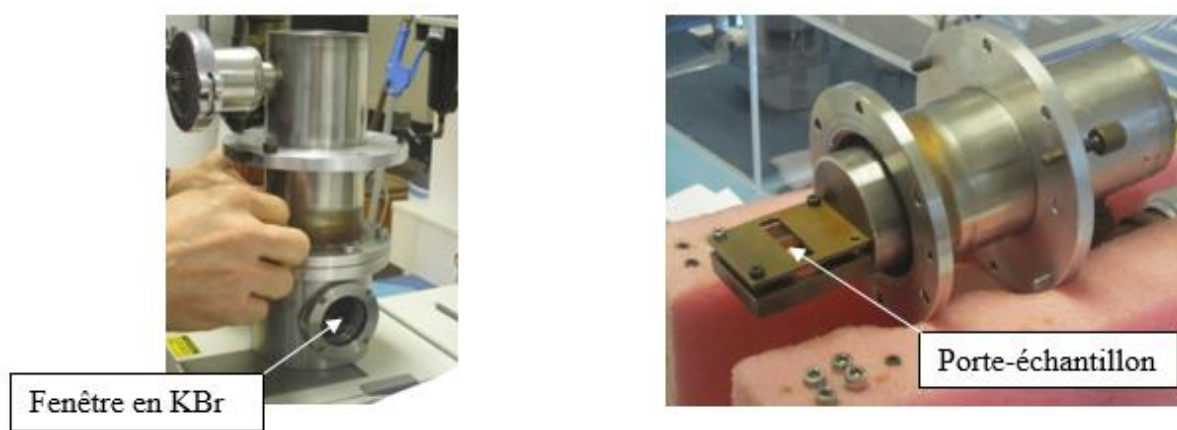


Figure II.25. Cellule cryogénique.

Tableau II.4. Configuration du spectromètre IRTF

Source	Filament de Nernst : mélange d'oxyde de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube chauffé à 1900°C, émission maximale vers 7000 cm ⁻¹ .
Séparatrice	KBr (Moyen Infrarouge) 4000-400 cm ⁻¹ CaF ₂ (Proche Infrarouge)
Détecteur	PbSe
Résolution	4 cm ⁻¹

5.3.3 Conditions opératoires

Les cristaux LGT sont transparents dans un grand domaine de longueurs d'onde s'étendant de l'ultraviolet (33300 cm⁻¹) jusqu'au proche infrarouge (4000 cm⁻¹) ce qui justifie leur utilisation dans les dispositifs optiques.

En dessous de 1500 cm⁻¹, les cristaux LGT absorbent fortement la lumière ce qui correspond aux vibrations fondamentales du réseau cristallin.

La présence d'impuretés au sein de ces cristaux fait apparaître de nouvelles bandes d'absorption dans des régions normalement transparentes pour des cristaux ultra purs. Ainsi, nous avons choisi d'effectuer l'analyse par spectroscopie IR dans le domaine entre 7000 et 2500 cm⁻¹.

Les spectres des échantillons LGT, de 5 mm d'épaisseur et ayant de faces polies, sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR Magna 750 FT-IR à la température de l'azote liquide (~77 K), ce qui contribue considérablement, à cause du refroidissement, à la diminution de l'agitation thermique et permet d'accéder ainsi à certaines vibrations invisibles à température ordinaire.

6. Résonance paramagnétique électronique

6.1 Principe

Lorsqu'un électron libre non apparié de spin électronique $S=1/2$ est placé dans un champ magnétique $\mathbf{B}$, la dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux moments magnétiques de spin $m_s = \pm 1/2$ est levée par effet Zeeman et conduit à deux niveaux d'énergie distincts $\pm \frac{1}{2} g_e \beta B$, où β est le magnéton de Bohr de l'électron ($9,27 \cdot 10^{-4} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$) et g_e est une constante égale à 2,0023 caractéristique de l'électron libre (figure II.26).

Une onde électromagnétique (micro-onde) de fréquence ν induit la transition entre les deux niveaux d'énergie de spin, lorsque $h\nu = g\beta B$. Les énergies de transition mises en jeu étant faibles (10^{-19}J).

La RPE est une technique non destructive. Elle est aussi très sensible : la quantité minimale de spins détectables est de l'ordre de 10^{11} spins/mm³ (par exemple, MgO dopé au MnO (0,1% pds) possède 2.10^{17} spins/mm³).

En RPE, la fréquence, ν , est fixe et la résonance est obtenue en faisant varier le champ magnétique. Les spectromètres commerciaux fonctionnent soit à 9,5 GHz, soit à 35 GHz.

Le spectromètre RPE délivre le signal de première dérivée du signal d'absorption (figure II.26).

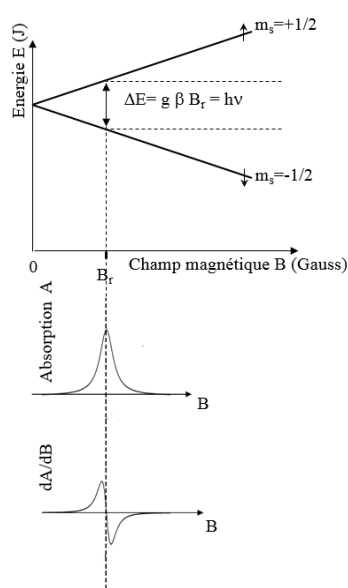


Figure II.26. Principe de l'enregistrement d'un spectre RPE.

6.2 Protocole expérimental

Les spectres RPE ont été enregistrés à l'institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2, à l'aide d'un spectromètre Bruker ER100 travaillant en bande X, c'est-à-dire dans un domaine de fréquence centré à environ 9.5 GHz, à 9.8 GHz avec une plage de champ magnétique accessible comprise entre 100 et 9100 G.

Les échantillons de LGT ont été d'abord broyés dans un mortier en agate. Ensuite, chaque échantillon en poudre a été transféré dans un tube en quartz spécifique pour l'analyse RPE. Un matériau de référence constitué du cristal Diphenylpicrylhydrazil DPPH, avec un signal ESR à $g = 2.00$, est utilisé principalement pour le contrôle des performances du système.

Chaque tube a ensuite été placé le long de l'axe du résonateur frontal du spectromètre (figure II.27).



Figure II.27. Spectromètre RPE Bruker ER100.

7. Révélation des défauts de structure par attaque chimique

7.1 Principe

La dissolution chimique anisotrope a longtemps été utilisée, soit pour vérifier l'orientation d'une surface cristalline lors de la découpe des cristaux, soit pour révéler la présence de défauts de structure, notamment de dislocations, lors d'un diagnostic de qualité du cristal [34]. Puis, le procédé d'attaque chimique a pris un essor plus important avec le développement de la microélectronique. Les parties mécaniques des capteurs (diaphragmes des capteurs de pression) sont généralement fabriquées par attaque chimique des matériaux piézo-électriques.

L'attaque chimique est la méthode la plus simple pour révéler les défauts de structure et les inhomogénéités de composition, basée sur la variation des vitesses d'attaque manifestée respectivement par des trous d'attaque appelés 'etch pits' et la variation des épaisseurs enlevées. Cela est déterminé par l'étude profilométrique de la surface de la lame LGT attaquée.

Certaines solutions d'attaque chimique attaquent de manière préférentielle les zones cristallines distordues autour des défauts de structure tels que les dislocations et les inclusions. En effet, les défauts de structure génèrent des contraintes localisées dans le réseau cristallin qui influent sur les longueurs des liaisons chimiques et ainsi leurs énergies (forces) ; plus la liaison chimique est distordue plus son énergie sera faible et plus l'énergie requise pour la briser est faible et son attaque est plus rapide. En plus, ces contraintes constituent une source de dislocations. Au niveau des dislocations, les liaisons chimiques sont brisées. Ainsi, un faisceau de dislocations peut se manifester en des creux d'attaque appelés 'etch pits'.

La vitesse de la réaction chimique dépend de la quantité des réactifs présents. Une variation de la composition chimique engendre une variation des vitesses d'attaque et des épaisseurs enlevées. Ainsi, une solution d'attaque peut spécifiquement modifier la vitesse de

gravure en fonction de la concentration locale des espèces chimiques. Certains bains attaquent de manière préférentielle des régions distordues. Ainsi, pour être efficace pour résoudre les striations compositionnelles, l'agent de gravure doit également être inefficace pour révéler d'autres défauts de cristaux.

7.2 Protocole expérimental

Différents agents de gravure et méthodes de polissage ont démontré leur efficacité pour le quartz ont été testés et appliqués aux langasites par différents groupes [55, 79]. Cependant, les langasites ont plus de similitudes cristallographiques avec les grenats (formule générale $A_3B_5O_{12}$), que la solution d'attaque de choix est l'acide orthophosphorique chaud [34]. C. Klemenz et al. [34] ont noté qu'en attaquant des lames LGS et LGT pendant 2-3 heures dans H_3PO_4 à 130 °C, les striations peuvent être rendues visibles.

La révélation des défauts de structure dans des lames LGT est réalisée par attaque chimique dans une solution de H_3PO_4 , 2h, 130°C.

Avant chaque usinage chimique un nettoyage très soigné des lames doit être entrepris. Après l'attaque chimique, les photographies des trois faces X, Y et Z ont été prises par microscope optique et les profils de surface des 3 faces X, Y et Z ont été caractérisés par un rugosimètre.

8. Conductivité électrique

8.1 Principe

Les monocristaux LGT sont cultivés selon la méthode de Czochalski. Les propriétés physico-chimiques de ce matériau et les spécificités de ce processus de croissance induisent des défauts de structure. La structure LGT en couches avec quatre sites cationiques distincts permet l'incorporation d'impuretés d'ions métalliques en substitution et / ou en interstitiel. LGT est un matériau non congruent. Les dérivations stœchiométriques de la composition à l'état fondu génèrent une inhomogénéité chimique dans le cristal LGT qui sont généralement compensées par la formation de vacances cationiques ou anioniques ($V_{O^{\cdot\cdot}}$, V_{La}''' ...).

Ces défauts ponctuels peuvent réagir comme des porteurs de charge ioniques ($V_{O^{\cdot\cdot}}$, V_{La}''' , Fe_I''' ...) et électroniques (e^- , h^+). L'équation suivante décrit la conductivité électrique (Eq II.3) :

$$\sigma = \sum_i C_i q_i \mu_i \quad \text{Eq II.3}$$

où C_i , q_i et μ_i sont la concentration, la charge et la mobilité du porteur de charge i , respectivement.

8.2 Préparation des échantillons

Les échantillons avaient la forme cylindrique de diamètre $\varnothing = 15$ mm et d'épaisseur finale 0.75 mm avec deux faces polies. D'abord, après le nettoyage, nous avons placé sur les deux côtés de l'échantillon une électrode Au / Cu. Métallisation de 9 mm de diamètre car il faut s'éloigner des bords pour éviter les courants de fuite. Puis, un recuit à 500°C pendant une heure a été effectué. Finalement, le collage des fils conducteurs en cuivre et le séchage dans le four 20 min à 150°C ont été effectués (figure II.28).

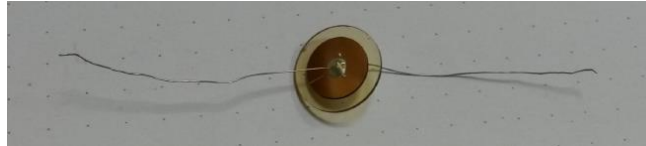


Figure II.28. Echantillon LGT préparé pour les mesures de conductivité électrique.

8.3 Mesures de conductivité

La résistivité électrique des échantillons LGT a été mesurée à température ambiante. Les deux électrodes sont reliées à une alimentation continue et au picoampèremètre.

Le circuit est polarisé dans un sens sous une tension de 50V pendant 5 minutes à la fin desquelles l'intensité est lue une première fois. La polarisation est ensuite inversée pour 5 minutes supplémentaires. Une nouvelle lecture de l'intensité est effectuée à cette échéance. Ce processus est réitéré cinq fois. Cette méthode permet de saturer tous les porteurs de charges mobiles et de s'affranchir des problèmes d'offset. Nous obtenons donc un ensemble de point pour les deux polarisations. Ces deux ensembles permettent de calculer une ligne de base de l'intensité en faisant la moyenne pour chaque temps des deux ensembles. Nous pouvons ainsi accéder à l'intensité réelle parcourant les échantillons. La résistance R est directement calculée (Eq II.4) :

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq II.4}$$

La résistivité ρ est ensuite déduite de la résistance R en fonction de l'épaisseur de l'échantillon e et de la surface des électrodes S (Eq II.5).

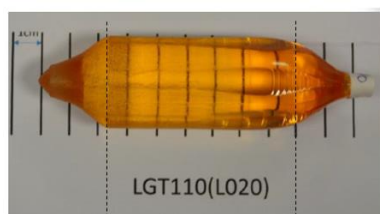
$$\rho = R \frac{S}{e} \quad \text{Eq II.5}$$

Partie 2. Fabrication des résonateurs LGT BAW

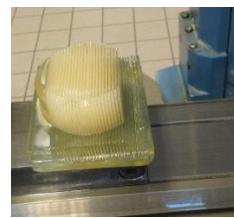
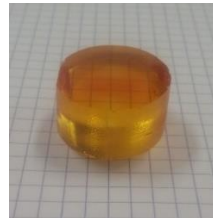
1. Fabrication des résonateurs LGT BAW

Pour chaque provenance de matériau, avec un même procédé de fabrication (figure II.29) des résonateurs ont été réalisés avec les paramètres suivants : une coupe $Y-1^\circ$ (lame à faces parallèles quasi-perpendiculaire à l'axe Y), un rayon de courbure de 100 mm sur une face, un diamètre extérieur de 13,2 mm, un diamètre de métallisation de 7 mm et enfin une fréquence approximative de 10 MHz sur le partiel 5 (correspondant à une épaisseur de résonateur de $\sim 690 \mu\text{m}$). La désorientation de 1° par rapport à l'axe Y est due au fait que nous voulons positionner le point d'inversion de la courbe fréquence vs température entre 70 et 80°C.

Les mesures des paramètres motionnels ont été réalisées sous vide secondaire.



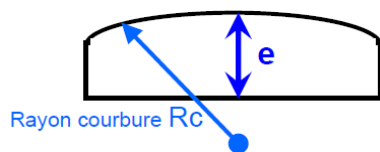
Orientation et découpe du bloc
(= wafer de 15 mm d'épaisseur) dans le cristal



Orientation de
l'angle ($Y-1^\circ$) et
découpe d'un
ensemble de lames



Découpe ultrasons
des cylindres



Rodage et polissage des faces
plane et convexe / mise à
l'épaisseur



Métallisation et
collage du
résonateur sur son
embase



Encapsulation dans
un boîtier HC40
(18 mm de diamètre)

Figure II.29. Les grandes étapes de fabrication d'un résonateur à partir d'une « boule » avec axe de tirage suivant Z.

2. Détermination du facteur qualité Q

Cette propriété reflète les pertes acoustiques et peut être déterminée de différentes façons, comme :

- la mesure des paramètres motionnels du circuit équivalent ou
- la mesure de la bande passante

2.1 Approche du circuit équivalent

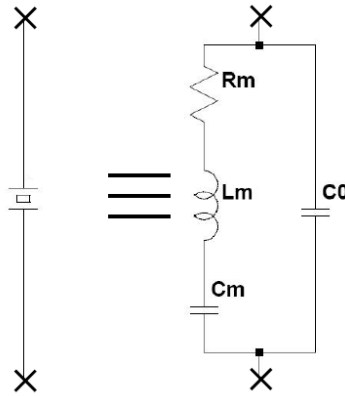


Figure II.30 Modèle électrique équivalent Butterworth - Van Dyke (BVD) d'un résonateur piézoélectrique autour de la fréquence de résonance

Dans le cadre du modèle statique conventionnel; c'est-à-dire sans la résistance statique R_0 dans le bras statique (figure II.30); les expressions de l'énergie sont :

$$E_S = \frac{I_m L_m}{2} \text{ et } E_D = 2 \pi \sqrt{L_m C_m} \frac{I_m R_m}{2} \quad \text{Eq II.6}$$

qui nous permettent d'exprimer le facteur de qualité Q de la manière suivante :

$$Q = 2\pi \frac{E_S}{E_D} = \frac{L_m \omega_{r,a}}{R_m} = \frac{1}{R_m C_m \omega_{r,a}} = \sqrt{\frac{L_m}{C_m}} \frac{1}{R_m} \quad \text{Eq II.7}$$

2.2 Approche de la bande passante

Le facteur de qualité Q du résonateur est généralement défini par rapport à la fréquence de résonance f_r par :

$$Q = f_r / \Delta f_{-3dB} \quad \text{Eq II.8}$$

où Δf est la largeur de bande à -3dB , ce qui correspond aussi à la largeur de la bande à la moitié du maximum de pic de conductance $G_{\max}/\sqrt{2}$ (figure II.31).

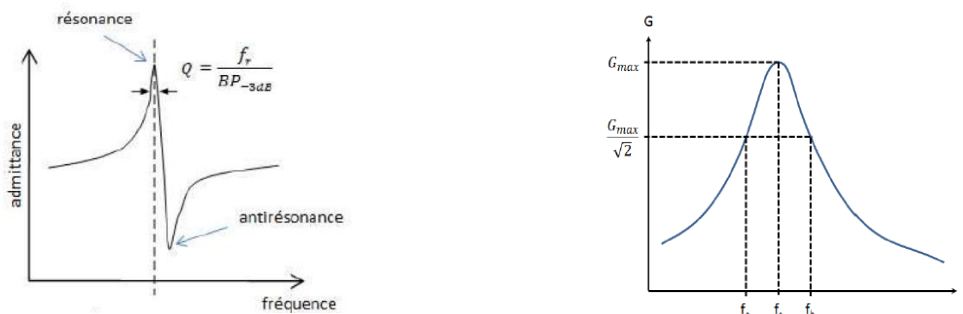


Figure II.31. Méthode graphique pour déterminer le facteur de qualité Q [32].

Conclusion

Dans ce chapitre, la première partie a été consacrée à la présentation des techniques d'analyses et des préparations des échantillons correspondants utilisés pour étudier la qualité des échantillons LGT de différents fournisseurs. Dans la deuxième partie, nous résumons les étapes de fabrication des résonateurs BAW et les méthodes de détermination du facteur de qualité.

Les résultats des techniques d'analyses et des mesures du facteur de qualité des résonateurs LGT seront exposés et exploités dans le chapitre suivant.

.

Chapitre 3 Résultats et discussion

Chapitre III Résultats et discussion

Introduction

Après avoir exposé les techniques de caractérisation utilisées dans le deuxième chapitre, ce dernier chapitre présente les résultats de ces techniques et les discussions.

Dans la première partie, les résultats des analyses sont corrélés et exploités pour la mise en évidence et la classification de la qualité des différents échantillons LGT et ils constitueront, ensuite, une base de discussions. La deuxième partie montre l'effet de la qualité du matériau piézoélectrique sur les performances des résonateurs BAW. Enfin, la dernière partie discute les origines de la coloration des cristaux langatate.

Partie 1 Caractérisation des cristaux LGT

1. Echantillons

Nous avons sélectionné des lingots des LGT de différents fournisseurs et un de LGS. Les détails de la croissance (germe, atmosphère), les conditions de recuit et la couleur sont présentés dans le tableau III.1. Nous distinguons deux étapes de recuit : recuit du lingot et recuit du bloc ou des lames taillées dans le lingot.

A partir du lingot CI6, deux blocs ont été coupés. Nous désignons par 'CI6 ba' le bloc qui n'a subi aucun recuit (ba='before annealing') et par 'CI6 aa' le bloc recuit (aa='after annealing'). De même pour le lingot M40.

Les deux lingots M43 et M44 ont été développés dans les mêmes conditions de croissance (composition de charge, germe, atmosphère). Le lingot M44 n'a pas été recuit et le lingot M43 a été recuit sous air. Les lames coupées du lingot M44 sont désignées par 'M44 non recuit' si elles n'ont pas subi du recuit et par 'M44 recuit air' si elles ont été recuites sous air. Les lames coupées du lingot M43 sont désignées par 'M43 recuit lingot' si elles n'ont pas subi du recuit et par 'M44 recuit lame' si elles ont été recuites sous air.

La figure III.1 présente des photos d'échantillons LGT coupés à partir des lingots.

A partir des lingots, on prépare les échantillons appropriés à chaque technique de caractérisation. Les échantillons sont désignés par la nomenclature du bloc ou du lingot à partir duquel ils ont été coupés.

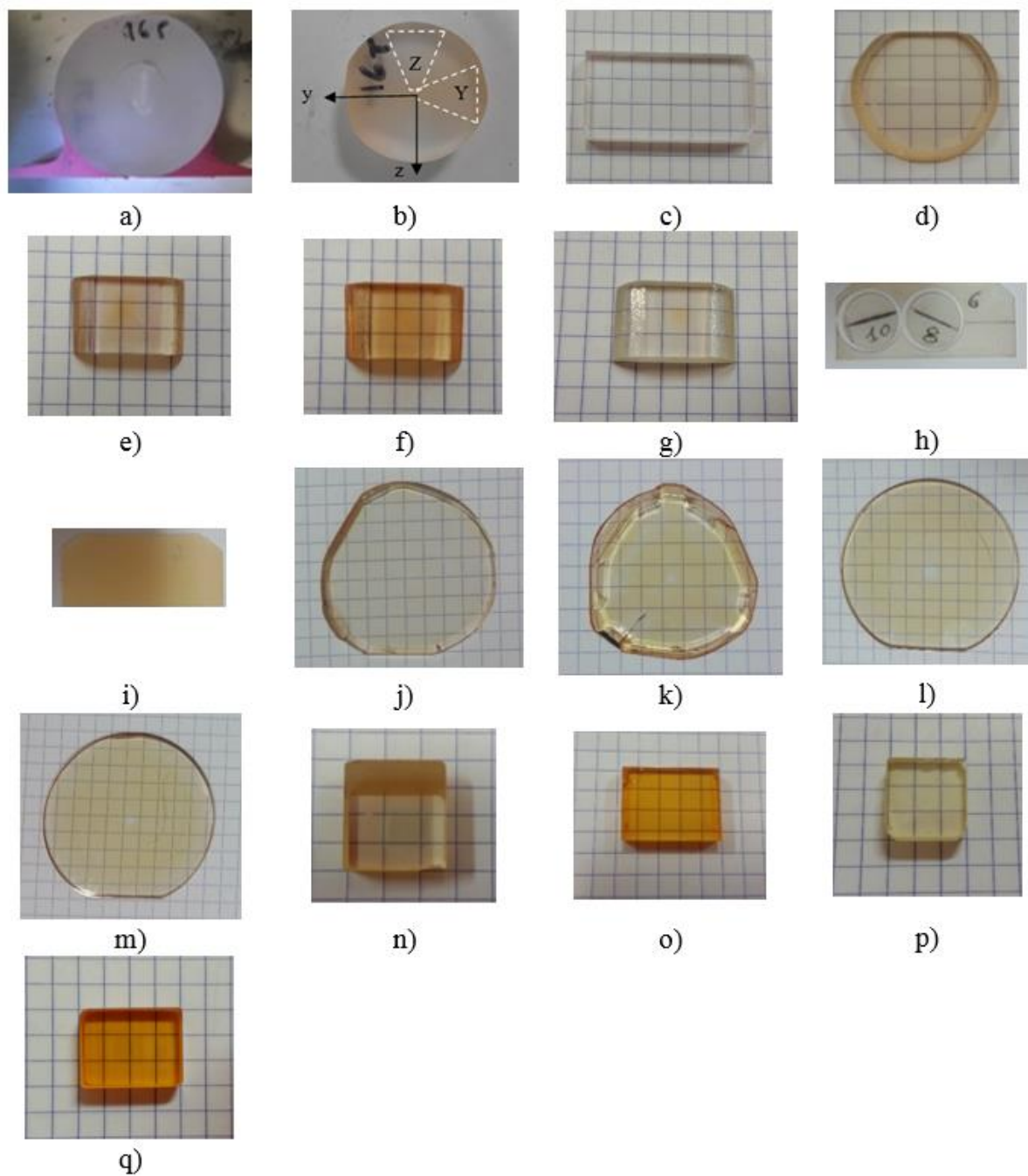


Figure III.1 Photos des échantillons LGT de coupe Y et Z coupés à partir des lingots ou des segments du même lingot: (a) CI6 ba, (b) CI6 aa, (c) CK, (d) L15, (e) L18 non recuit, (f) L18 recuit O₂, (g) L18 recuit Ar, (h) M40 ba, (i) M40 aa, (j) M44 non recuit (k) M44 recuit air (l) M43 recuit lingot, (m) M43 recuit lame, (n) M19 (o) Fn (p) Fo, (q) LGS.

Tableau III.1 Les conditions de croissance et du recuit post-croissance des échantillons LGT de différents fournisseurs.

Lingot/ bloc	Fournisseur	Germe	Atmosphère de croissance	Recuit	Couleur
CI6 ba	Cristal Innov	X	N ₂	aucun	incolore
CI6 aa	Cristal Innov	X	N ₂	N ₂ +0.1 >%O ₂ , 1400°C, 24 h	orange hétérogène
CK	Université de Floride centrale	Z	N ₂	aucun	incolore
L15	ILM - UCBL 1	Z	Ar+0.1% O ₂	aucun	orange
L18	ILM - UCBL 1	Z	Ar+0.1% O ₂	aucun	orange
L18	ILM - UCBL 1	Z	Ar+0.1% O ₂	O ₂ , 1300°C pendant 48 h.	
L18	ILM - UCBL 1	Z	Ar+0.1% O ₂	Ar, 1300°C pendant 48 h.	
M 40 ba	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3% O ₂	Non recuit	orange
M 40 aa	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3% O ₂	Recuit wafer: Air, 1000°C, 48h	Orange plus intense
Lingot M44	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3 % O ₂	non recuit	
M44 ba	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3% O ₂	non recuit	jaune
M44 aa	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3% O ₂	recuit wafer sous air, 1200°C, 48h	jaune plus intense
Lingot M43	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3% O ₂	Recuit lingot : air, 1200°C, 24h.	
Wafer M43	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3 % O ₂	Recuit wafer sous air, 1200°C, 48h.	
Wafer M43	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.3 % O ₂	Non recuit	
M19	Cristal Innov	Z	N ₂ +0.5 % O ₂	aucun	orange
Fn	Fomos- Materials	Z	Ar+1% O ₂	Air, 1250 °C, quelques jours	orange intense
Fo	Fomos- Materials	Z	Ar+1% O ₂	Air, 1250 °C, quelques jours	vert
LGS	Fomos- Materials	Z	Ar+1% O ₂	Air, 1250 °C, quelques jours	orange intense

2. Stœchiométrie

La connaissance de la composition en majeurs du cristal LGT a plusieurs intérêts :

- comme la composition de la charge n'est pas congruente, la variation de la composition du bain liquide par l'évaporation du suboxyde de gallium engendre des variations de la composition dans le lingot. Nous devons analyser ces variations parce qu'elles génèrent une hétérogénéité qui peut affecter les propriétés et la reproductibilité des applications 'ondes acoustiques'.
- les cristaux LGT, développés par Cristal Innov et par l'Institut Lumière Matière, ont été tirés à partir d'une composition riche en gallium. Il faut que nous sachions où la composition des cristaux se situe dans le diagramme de phase et donc comment recharger notre bain (avant que le cristal ne soit affecté par des inclusions).
- les caractéristiques fonctionnelles (notamment la résistivité) dépendent à priori de la composition. En principe, on imagine bien que si on change la teneur en Ta_2O_5 , il faudra créer des défauts chargés pour équilibrer la structure au niveau électronique. Cela dégradera certainement la résistivité.
- la température de fusion dépend de la composition. Ainsi, les variations de composition engendrent des variations de la surfusion et on peut générer localement des surfusions élevées et donc des vitesses de croissances élevées ou pire des germinations d'un autre cristal.

Afin de définir un outil de mesure de la composition, les échantillons LGT ont été analysés par différentes techniques d'analyse chimique :

- ICP-AES précédé par la minéralisation désignée par **ICP-AES-minér**
- ICP-AES précédé par la fusion haute température désignée par **ICP-AES- fusion**
- Ablation Laser femtoseconde couplée à l'ICP-MS désignée par **LA-ICP-MS**
- Microsonde Electronique désignée par **EPMA**.

2.1 Comparaison entre les résultats des différentes techniques d'analyse chimique

Le corps du lingot LGT L15 est coupé perpendiculairement à l'axe de tirage, en tranches numérotées de 1 à 18 en allant du côté tête vers côté pied. Nous avons sélectionné les tranches numéro 2 (côté tête), 9 et 17 (côté pied) désignés respectivement par 'L15-2', 'L15-9' et 'L15-17' pour les analyser par ICP-AES. Deux mesures ont été réalisées sur l'échantillon L15-9 broyé.

Au cours de l'analyse ICP-AES, les difficultés rencontrées lors de la minéralisation par voie humide, qui a été incomplète, rendent délicat l'interprétation des résultats. Ainsi, les résultats présentés dans le tableau III.2 semblent peu cohérents. En effet, le langatate a une gamme de solution solide très étroite où le % massique de gallium varie de 33.66 % à 34.84 %, ainsi le % massique de Ga de l'échantillon L15-2 est sous-estimé. En plus, les deux mesures réalisées sur le même échantillon L15-9 sont différentes.

Par conséquent, la deuxième technique que nous avons choisie est l'ablation laser couplée à une détection par spectrométrie de masse à plasma induit (LA-ICP-MS), qui permet d'analyser directement tout type d'échantillons solides (tableau III.3).

Tableau III.2 Résultats de l'analyse chimique par ICP-AES précédé par la minéralisation des cristaux LGT.

Echantillon	Eléments	Stœchiométrie % massique	Résultats ICP % massique
L15-2	Ga	34.4	30,30
	La	37.4	39,16
	Ta	8.1	8,25
1-L15-9	Ga	34.4	35,77
	La	37.4	32,37
	Ta	8.1	1,81
2-L15-9	Ga	34.4	35,76
	La	37.4	36,66
	Ta	8.1	6,28
L15-17	Ga	34.4	35,52
	La	37.4	35,90
	Ta	8.1	3,56

Les résultats des différentes techniques d'analyse chimique des échantillons LGT (L15-2, CK, Fn, CI6 ba, CI6 aa) sont regroupés dans le tableau III.3. La figure III.2 présente le positionnement de ces résultats par rapport au domaine monophasique de la solution solide LGT. La composition de la charge des échantillons LGT L15 et CI6 ba et la composition stœchiométrique sont aussi représentées dans la figure III.2.

A part les résultats de l'analyse ICP-AES précédée par la fusion haute température, tous les résultats des analyses chimiques se situent hors du domaine monophasique de la solution solide LGT. Alors que, d'après les rapports de nos fournisseurs, les analyses de diffraction des rayons X ne montrent pas la présence de phases secondaires. Nous pouvons conclure que la technique d'analyse chimique ICP-AES précédée par la fusion haute température est la plus fiable parmi les techniques utilisées.

Tableau III.3 Comparaison entre les résultats des analyses par ICP-AES, ICP-MS et EPMA.

% massique	La					Ga					Ta				
Stœchio- métrie	37.39					34.40					8.12				
technique	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA
L15-2	37.02	39.16	36.28	40.21	-	34.71	30.30	33.24	29.35	-	8.13	8.25	6.88	8.12	-
CK	-	33.11	36.75	-	35.1(2)*	-	28.81	33.61	-	35.2(4)	-	6.59	7.42	-	7.7(3)
Fn	-	-	-	37.38	35.4(2)	-	-	-	28.89	35.4(4)	-	-	-	8.12	7.5(3)
CI6 ba	36.54	-	-	37.38	35.1(2)	35.31	-	-	27.42	35.5(4)	7.94	-	-	8.43	7.8(3)
CI6 aa	36.54	-	-	37.38	35.2(2)	35.31	-	-	28.26	35.7(4)	7.94	-	-	8.32	7.6(3)
% atomique cationique	La/La+Ga+Ta					Ga/La+Ga+Ta					Ta/La+Ga+Ta				
Stœchio- métrie			33.33						61.11				5.56		
technique	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA	Charge	ICP- AES- minér	ICP- AES- fusion	LA- ICP- MS	EPMA
L15-2	32.93	36.99	33.66	38.34	-	61.52	57.024	61.44	55.702	-	5.55	5.983	4.90	5.955	-
CK	-	34.65	33.59	-	31.6(4)	-	60.057	61.20	-	63.1(5)	-	5.293	5.21	-	5.3(2)
Fn	-	-	-	36.95	31.7(4)	-	-	-	56.89	63.2(5)	-	-	-	6.16	5.1(2)
CI6 ba	32.34	-	-	37.96	31.4(4)	62.27	-	-	55.47	63.2(5)	5.39	-	-	6.57	5.4(2)
CI6 aa	32.34	-	-	37.35	31.4(4)	62.27	-	-	56.26	63.4(5)	5.39	-	-	6.38	5.2(2)

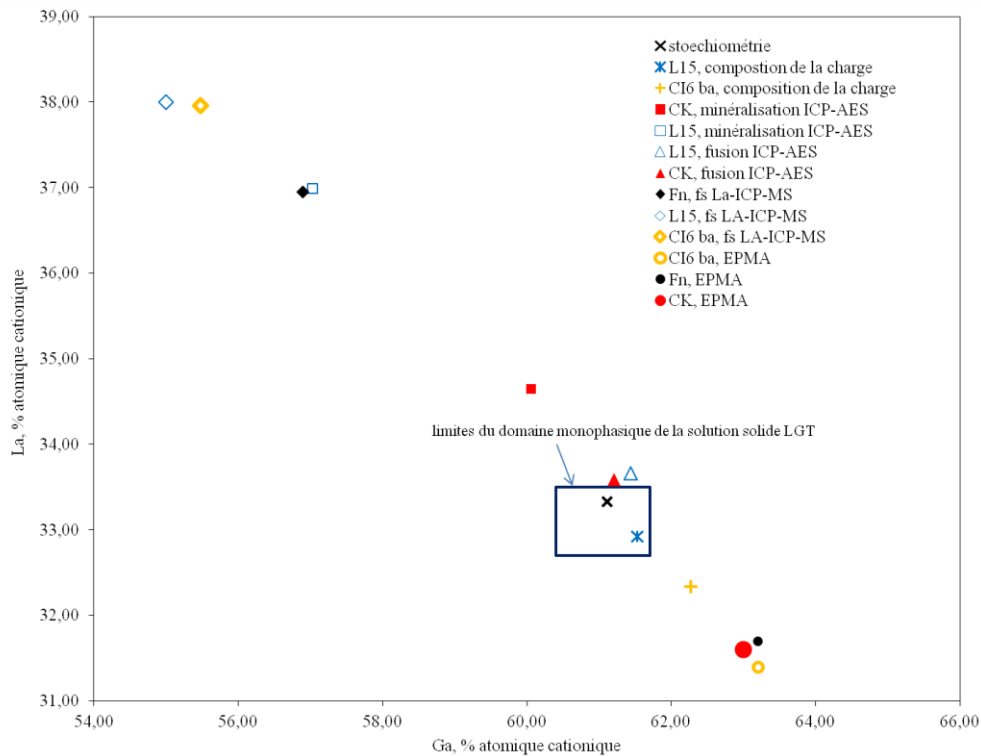


Figure III.2. Positionnement des résultats des analyses chimiques par rapport aux limites du domaine LGT seul.

2.2 Distribution de la stœchiométrie caractérisée par fs LA-ICP-MS

L'ablation laser couplée à une détection par spectrométrie de masse à plasma inductif (LA-ICP-MS) permet de réaliser des analyses microscopiques (typiquement 5 μm – 200 μm), en surface pour cartographier la composition élémentaire d'un échantillon.

Trois traits ont été réalisés sur 33 mm le long de l'axe de tirage pour étudier les distributions de la teneur en Ga, La et Ta (figures III.3-III.5)

Sachant que la plage du %massique du Ga dans la zone monophasique de la solution solide LGT est de 33.66 % à 34.84 %, nous notons que les mesures des teneurs des majeurs ne sont pas justes. Les difficultés rencontrées lors de l'analyse LA-ICP-MS sont :

- le taux d'ablation était visiblement trop élevé (taille de faisceau trop forte).
- LGT est difficile à atomiser dans le plasma ICP, ainsi nous avons des dépôts sur les cônes qui réduisaient l'intensité des signaux au fil du temps.

Par contre cette technique est sensible à la variation des teneurs des majeurs le long de l'axe de tirage. Nous notons que le pourcentage massique de Ga décroît du côté tête vers le côté pied et les pourcentages massiques de La et Ta augmentent. Cela est dû au changement de la composition du bain liquide par l'évaporation du suboxyde de gallium.

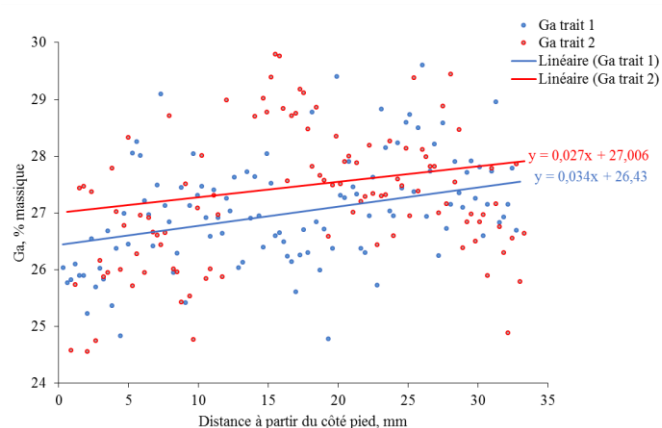


Figure III.3 Distribution de la teneur en Ga (2 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne La).

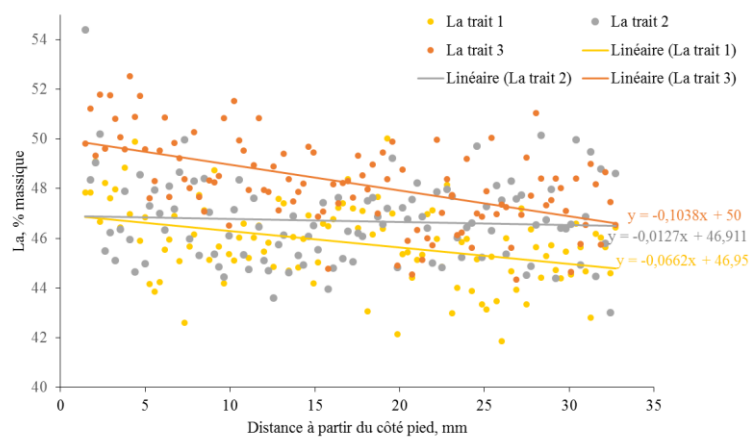


Figure III.4 Distribution de la teneur en La (3 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne Ga).

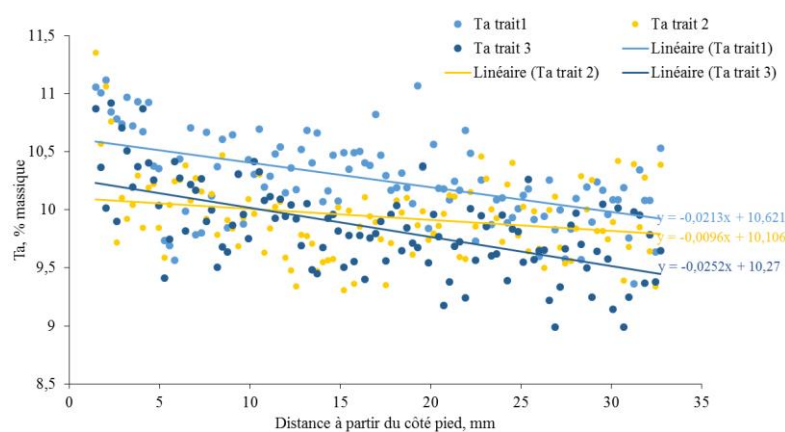


Figure III.5 Distribution de la teneur en Ta (3 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne Ga).

3. Impuretés

3.1 Les résultats des différentes techniques d'analyse chimique

Dans le cadre de notre étude, la teneur en impuretés a été déterminée à l'aide de trois techniques :

- analyse par Ablation Laser femtosecond couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (fs LA-ICP-MS) réalisée à l'université de Pau (tableau III.4).
- analyse par Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) sous-traitée à la société Crealins (tableau III.5).
- analyse par Spectrométrie de Masse à Décharge lumineuse (GDMS), sous-traitée à la société Crealins (tableau III.6).

Le pouvoir séparateur de l'ICP-MS étant fonction du rapport m/z , des interférences peuvent se produire au niveau du détecteur. Ceci conduit à une mauvaise estimation des concentrations de certains éléments, par exemple, ^{142}Nd est interféré par $^{71}\text{Ga}^{71}\text{Ga}^+$ qui se forme dans le plasma (tableau III.7).

Tableau III.4 Résultats de l'analyse des cristaux LGT par fs LA-ICP-MS en ppm.

Echantillon	Na	Mg	Al	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Sn	Ce	Pr	Gd	Ir
CI 6 aa-Z	59	3	165	LD	10	1	<0.1	14	10	8	19	16	1	171	<0.01
CI 6 aa-Y	34	1	58	9	LD	1	0.1	10	0.2	8	22	16	1	178	<0.01
L15	65	11	440	2	15	2	0.9	21	2	9	8	-	0.7	-	0.04
Fn	81	9	139	47	25	2	1	40	1	4	22	17	2	176	1

Tableau III.5 Résultats de l'analyse des échantillons LGT par ICP-AES en ppm.

Echantillon	Na	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Sn	Pr	Gd	Yb	Tm
L015-2	<15	<5	14	<15	<5	<5	<5	20	<15	12	<15	<15	<5	<5	6
L015-9	<15	<5	13	<15	<5	<5	<5	19	<15	8	<15	<15	<5	<5	8 et 7
L015-17	<15	15	55	<15	<5	<5	<5	12	<15	7	<15	<15	<5	<5	7

Tableau III.6 Résultats de l'analyse des échantillons LGT par GDMS en ppm.

ppm	Na	Mg	Ca	Al	Si	Ag	Nb	Ti	Cr	Fe	Zr	Ir	Ce	Pr
L015-2	0.14	0.18	1.2	5.9	14	13	0.16	0.36	1.1	3.2	5.8	4	0.40	0.48
CK	0.36	1.1	10	3.7	24	8.8	0.35	0.28	0.88	1.1	0.38	80	1	0.64
LGS	0.05	<0.05	<5	2.3	-	<5	<1	0.16	0.31	0.69	0.27	13	2.3	0.78
Quartz	<0.5	<0.05	<5	0.7	-	<0.1	<1	<0.05	0.03	0.52	<0.1	<0.01	<0.05	<0.05

D'après les résultats des analyses par fs LA-ICP-MS (tableau III.4), on constate que les impuretés de la matière première et en particulier les lanthanides (provenant de La_2O_3) tels que le cérium Ce et le gadolinium Gd et les métaux de transition (provenant de Ta_2O_5) tels que le fer Fe et le titane Ti ont contaminé les cristaux alors qu'il n'y a pas de contamination par le creuset d'iridium.

En comparant la concentration de Fe et de Ti dans le cristal LGT Fn et LGT CI6 aa-zone Z, on remarque que l'intensité de la coloration augmente avec les concentrations de Fe et de Ti. On en déduit que ces impuretés peuvent être à l'origine de la coloration des cristaux LGT. Par contre, on n'a pas trouvé de différence en taux d'impuretés entre la zones Z (zone claire) et la zones Y (zone sombre) du cristal LGT CI6 avant recuit 'ba' et après recuit 'aa'.

Les impuretés de Zr résultent du matériau réfractaire du four Cz.

Les impuretés d'aluminium sont dues au frittage des oxydes de départ dans l'alumine. Ces cations étrangers peuvent occuper des sites interstitiels vides ou substituer les cations du réseau cristallin. Il est probable que l'aluminium pourrait remplacer le gallium et le tantale du fait que leurs rayons ioniques sont proches. En plus, Al et Ga appartiennent au même groupe du tableau périodique.

Les cristaux contiennent des impuretés de métaux alcalins Na^+ et K^+ qui peuvent participer à la conservation de la neutralité électrique après l'apparition de défauts ponctuels tels que Ga_{Ta}'' et Fe_{Ta}'' .

3.2 La distribution des impuretés

La distribution transversale des impuretés dans le cristal a été étudiée par l'analyse fs LA-ICP-MS en faisant 4 mesures sur chaque échantillon. Chaque mesure est une ablation laser de 30 mm de longueur et de 30 μm de largeur, qui correspond au diamètre du laser.

Tableau III.7 Distribution transversale (4 traits) des impuretés du lingot LGT L15 (étalon interne Ta).

	Moyenne (ppm)														
	Na 23	Mg 24	K 39	Ti 46	Ti 47	Cr 52	Fe 56	Ni 60	Zr 90	Sn 118	Pr 141	Nd 143	Nd 142	Sm 152	Ir 193
trait 1	60.52	12.24	0.54	3.86	12.98	1.67	21.00	1.35	9.50	7.78	0.69	0.16	17,98	0.13	0.05
trait 2	59.03	8.57	1.84	1.32	19.12	1.72	19.26	1.34	8.79	7.29	0.69	0.16	16,69	0.13	0.04
trait 3	78.72	14.91	5.55	1.32	13.60	3.09	27.04	3.87	9.75	9.66	0.74	0.18	21,76	0.14	0.04
trait 4	61.52	8.49	0.68	1.59	16.67	1.26	16.90	1.08	8.66	8.07	0.68	0.14	15,17	0.14	0.04

La distribution des impuretés le long de l'axe de tirage a été étudiée par l'analyse fs LA-ICP-MS (figure III.6). Les concentrations des impuretés augmentent allant du côté tête du lingot vers le côté pied, ce qui signifie que les coefficients de ségrégation de ces impuretés sont inférieurs à 1. Pour le lingot 'L15' la fraction total cristallisée à partir du bain fondu est 0.3. Pour cela, les variations des teneurs en impuretés le long axe de tirage sont faibles (Annexe C).

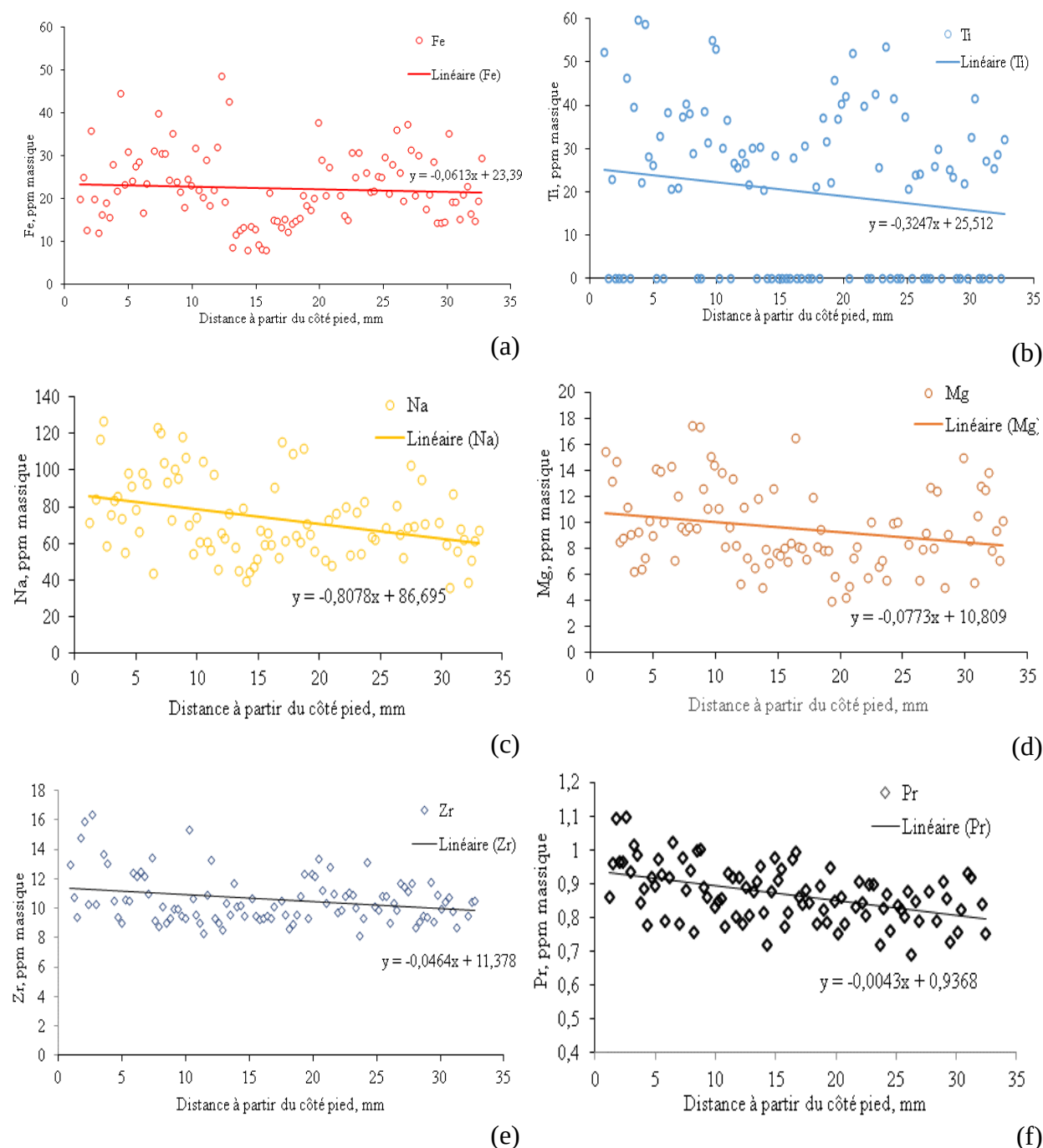


Figure III.6 Distributions des impuretés le long de l'axe de tirage du lingot L15 : (a) Fe, (b) Ti, (c) Na, (d) Mg, (e) Zr, (f) Pr

4. Analyse structurale

Les résultats des études de structure cristalline du cristal de langatate combinés à la détermination des positions cristallographiques ont été signalés dans [35, 38, 39, 46, 62]. Dans la majorité des travaux, une attention particulière est accordée à l'étude de la corrélation entre les paramètres de croissance (les directions de tirage, l'atmosphère de croissance et du recuit post-croissance...), les paramètres structuraux (en particulier, les paramètres de la maille, les compositions de certaines positions cristallographiques et les distances interatomiques) et la couleur des cristaux de langatate. Par exemple, il a été établi [38, 46, 47, 63] que la couleur du cristal LGT dépend des conditions de traitement post-croissance (atmosphère de recuit et sa température) et elle est déterminée par la quantité de vacance d'oxygène.

Tableau III.8 Données de diffraction des rayons X sur monocristaux LGT.

Echantillon	Calculé [4]	CK	CI6 ba	CI6 aa	Fn
Dimensions (μm)		50*190* 260	80*400* 460	40*260* 330	110*230* 380
Température		20°C			
Système		Trigonal			
Groupe d'espace		P321			
a (Å)	8.222	8.22885(7)	8.23210 (12)	8.23183 (9)	8.22879 (9)
c (Å)	5.136	5.12231(5)	5.12350(9)	5.12501 (7)	5.12203(7)
v (Å ³)		300.382(5)	300.690 (10)	300.759 (8)	300.362(8)
h, k, l		-13≤h≤13	-14≤h≤14	- 13≤h≤13	-12≤h≤12
		-13≤k≤13	-13≤k≤13	- 13≤k≤13	-13≤k≤13
		-8≤l≤8	-8≤l≤8	-8≤l≤8	-8≤l≤8
Densité g.cm ⁻³		6.16	6.16	6.15	6.16
Diffractomètre		Oxford Instruments Xcalibur			
Type de radiation		Mo-Kα (λ= 0.7107 Å)			
		Affinement			
Coefficient d'extinction		0.0349(8)	0.079(2)	0.035(2)	0.0324(19)

Tableau III.9 Longueurs de liaisons (Å) dans les polyèdres de LGT.

Echantillon	Calculé [4]	CK	CI6 ba	CI6 aa	Fn
Décaèdre (3e)					
(La – O) _{moyen}	2,582	2,594	2,599	2,598	2.597
Octaèdre (1a)					
(Ga1/Ta)-O3 x6	1.999(Ta) 2.027(Ga)	1.9946(16)	1.999(3)	1.997(3)	1.994(4)
Tétraèdre (2d)					
(Ga2-O) _{moyen}	1.853	1.824	1.822	1.827	1.823
Tétraèdre (3f)					
(Ga3-O) _{moyen}	1.873	1.853	1.852	1.852	1.853
Distances intercationiques					
(Ga1/Ta)-La		3.49812(17)	3.4987(3)	3.4990(4)	3.4972(4)
Ga2-La		3.4333(3)	3.4344(6)	3.4345(6)	3.4332(7)

Le coefficient d’extinction qui est fourni dans le tableau III.8 est un indicateur de la qualité cristalline des échantillons. Plus sa valeur est élevée, plus on peut affirmer que la cristallinité du matériau est bonne [79].

L’objectif était de corréler la composition chimique aux paramètres structuraux. Cependant, les résultats des analyses chimiques sont imprécis. Nous notons que la faible variation des paramètres de maille des différents échantillons peut être due à la variation de leurs stœchiométries.

5. Spectroscopie UV-Visible

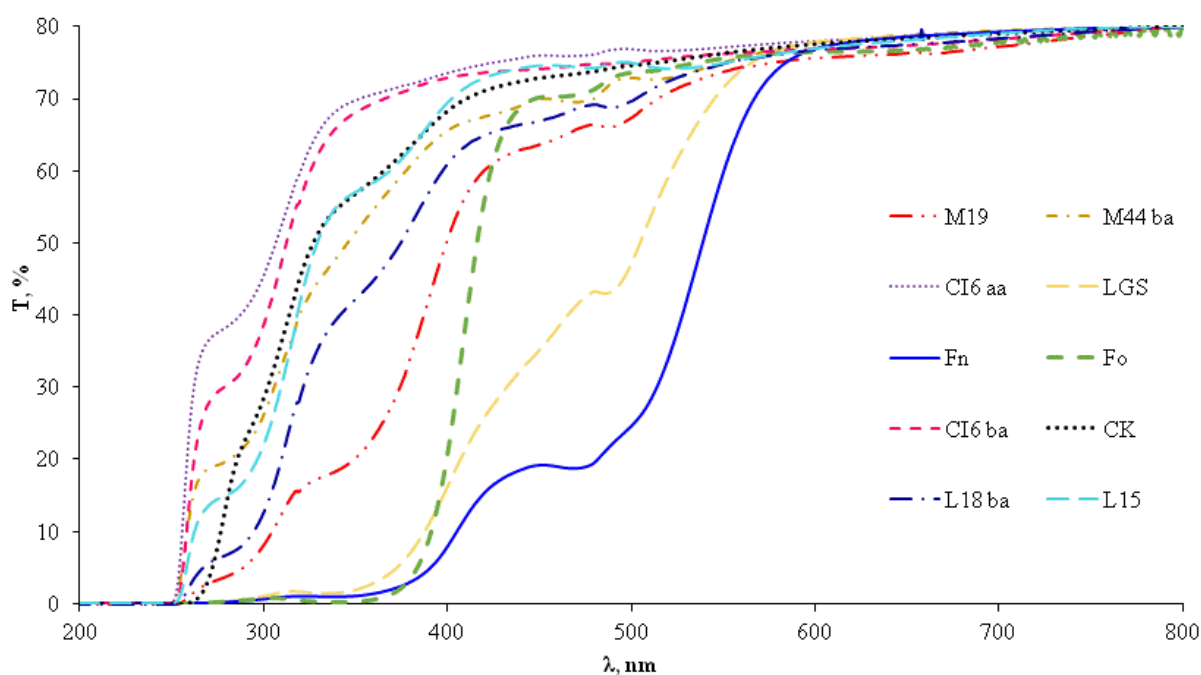


Figure III.7. Spectres de transmission UV-Vis des cristaux LGT.

La coloration des cristaux LGT et LGS est causée principalement par une absorption centrée dans l'ultra-violet qui s'étend dans le bleu du spectre visible (250-500 nm) et absorbe le violet et bleu (figure III.7).

Le spectre de transmission du cristal CI6 présente la limite de l'absorption intrinsèque à $\lambda = 256$ nm. Pour CK, un déplacement de la limite de l'absorption intrinsèque vers des longueurs d'ondes plus hautes à $\lambda = 270$ nm est observé. Cette limite détermine la largeur de la bande interdite qui est égale à 4.84 eV pour CI et à 4.59 eV pour CK. Ceci est un critère pour la qualité de cristal.

C. Y. Chung et al. [6] ont calculé l'énergie de la bande interdite du cristal LGT parfait et défectueux en utilisant la méthode 'first principles calculations'. L'énergie de la bande interdite d'un cristal LGT parfait E_g est égale à 5.279 eV [6].

Dans les spectres de LGT CK et CI6 une bande à 280 nm est observée. Cette bande a été aussi enregistrée par les auteurs [37, 38, 40, 80] dans les spectres UV-Vis des cristaux LGT et LGS et elle a été attribuée aux vacances de lanthane V_{La}''' en comparant avec les résultats de la diffraction des rayons X et des neutrons.

L'énergie de la bande interdite ($E_g = 4.4$ eV, $\lambda = 281.6$ nm) d'un cristal LGT contenant le défaut V_{La}''' calculée par C. Y Chung et al. [6] en utilisant 'first-principles calculations' confirme cette attribution.

Le spectre de transmission de CK présente aussi une bande d'absorption faible et large à $\lambda = 330-340$ nm. Cette bande a été attribuée par I.A Kaurova et al. [37, 40] aux vacances d'oxygène $V_{O^{\bullet\bullet}}$.

En comparant avec LGT CI et CK, la limite de l'absorption intrinsèque du LGT vert VN est déplacée vers une longueur d'onde supérieure $\lambda = 400$ nm. Le spectre de transmission de VN présente des bandes d'absorption faibles et larges à $\lambda \sim 470$ et 670 nm. Le défaut responsable de la bande à 470 nm peut être à l'origine de la couleur jaune verdâtre qui disparaît et change en orange au cours du temps à la lumière du jour probablement sous l'effet du rayonnement ultraviolet.

Un élargissement et un déplacement vers des longueurs d'ondes plus hautes $\lambda \sim 380-420$ nm du bord de l'absorption intrinsèque aussi bien qu'une bande d'absorption à $\lambda = 490$ nm sont observés dans les spectres de transmission de LGT FO et LGS FO. Le pic à $\lambda \sim 490$ nm a été précédemment attribué aux centres F ($V_{O^{\bullet\bullet}}$, 2é) et à la coloration orange [40].

5.1 Effet de l'atmosphère de croissance

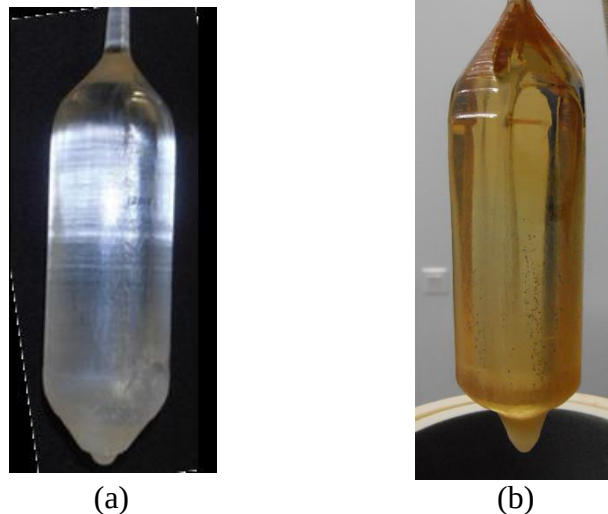


Figure III.8 (a) Lingot LGT CI6 tiré suivant X sous N_2 , (b) lingot LGT M19 tiré suivant Z sous $N_2 + 0.5\%O_2$.

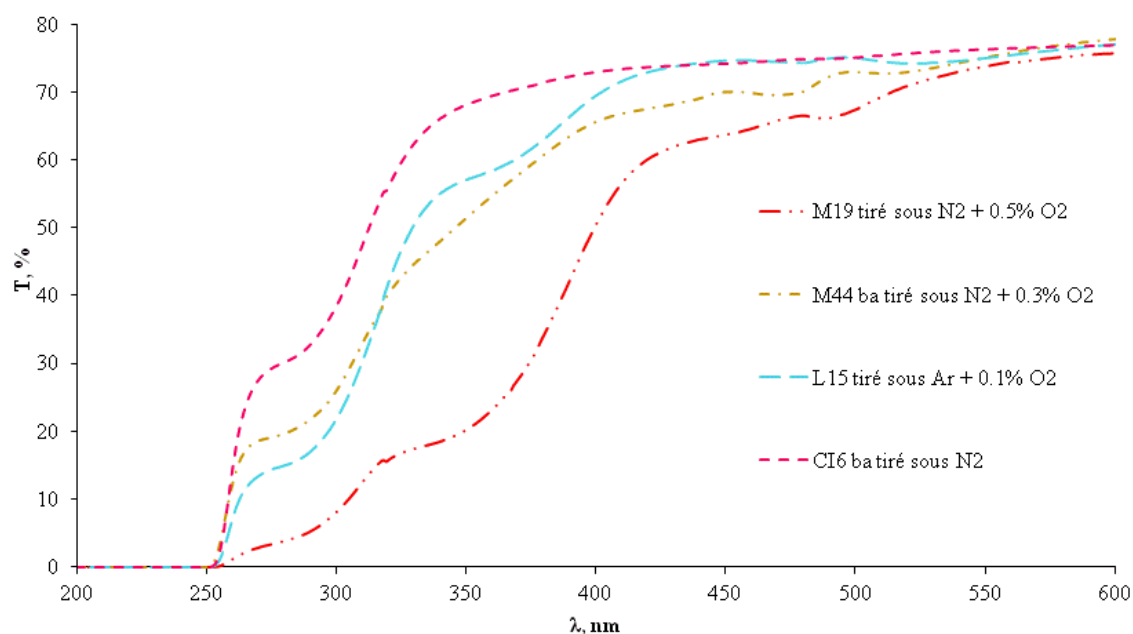


Figure III.9 Influence de l'atmosphère de croissance sur les spectres de transmission UV-Visible des échantillons LGT.

Les échantillons de langatate 'M19', 'M44', 'L15' cultivés sous une atmosphère contenant de l'oxygène étaient de couleur orange alors que LGT 'CI6' développé sous N_2 était incolore (figure III.1). Nous avons constaté que la couleur des cristaux diminue progressivement en intensité quand la concentration en oxygène diminue [80]. La figure III.9 présente leurs spectres de transmission UV-Visible.

L'abaissement de la teneur en oxygène de l'atmosphère de croissance permet d'améliorer considérablement les propriétés optiques des cristaux de langatate (figure III.9).

En résumé, les spectres de transmission obtenus indiquent que l'ajout d'oxygène à une atmosphère Ar entraîne une différence marquée pour la couleur des cristaux et leur dépendance spectrale de transmission. Le fait que la localisation des bandes d'absorption est indépendante de la concentration d'oxygène témoigne de la nature inchangée des centres colorés. Les intensités des bandes d'absorption suggèrent une différence de densité entre les défauts ponctuels. Les défauts ponctuels peuvent être des porteurs de charges et, par conséquent, affecter la résistivité électrique des cristaux et peuvent induire leur coloration.

5.2 Effet du recuit

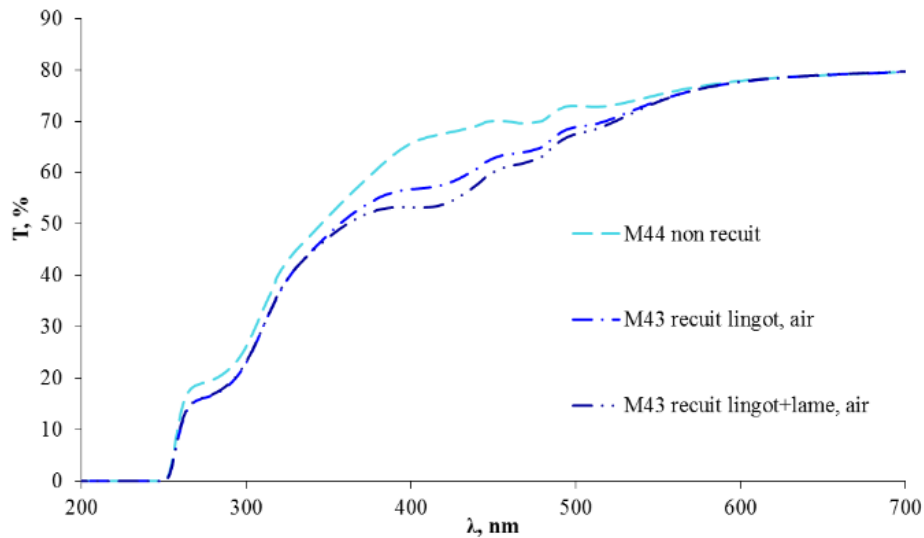


Figure III.10 Influence du recuit sous air sur les spectres de transmission UV-Visible du LGT 'M44' et 'M43'.

En comparant les photographies de LGT M44 non recuit et M43 recuit (figure III.1), nous observons que le recuit sous air augmente l'intensité de la coloration orange.

D'après les spectres de transmission UV-Visible (figure III.10), nous notons que le recuit sous air augmente l'intensité des bandes d'absorption et donc la densité des défauts.

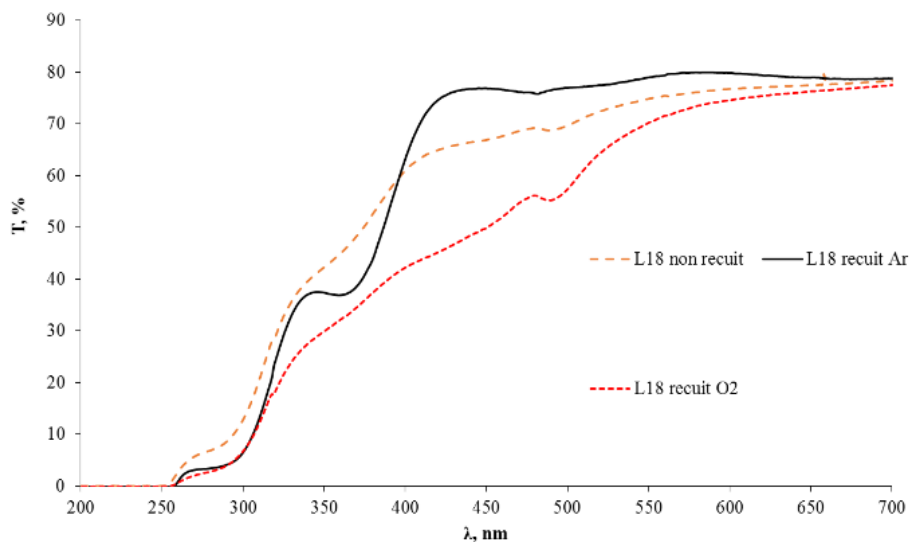


Figure III.11 Influence du recuit sous Ar et sous O₂ sur les spectres de transmission UV-Visible du LGT 'L18'.

La bande d'absorption à 490 nm est relativement forte après le recuit sous O₂ (échantillon orange), de faible intensité dans le spectre de l'échantillon non recuit (orange clair)

et manquant après un recuit sous vide (échantillon incolore) (figures III.1 et III.11). On ne peut pas exclure que cette bande soit responsable de la coloration des cristaux LGT.

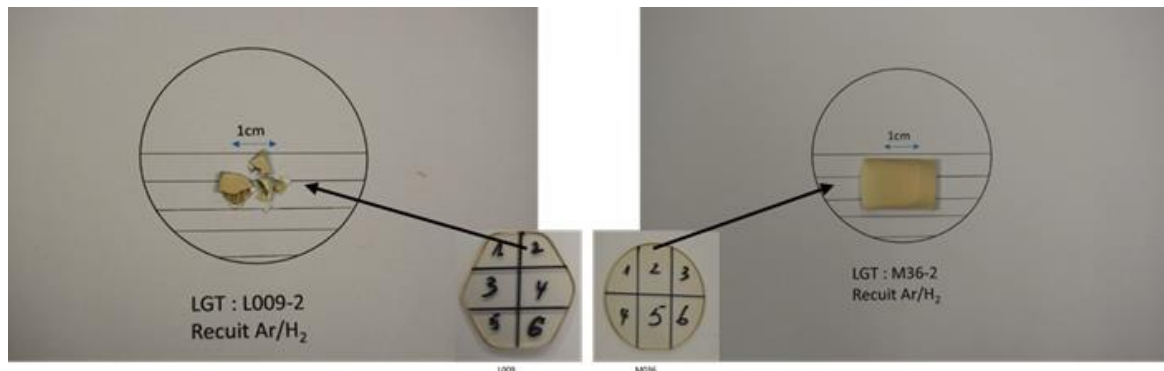


Figure III.12 Effet de recuit sous Ar+H₂.

Après recuit sous Ar /H₂, les deux lames LGT sont noircies et complètement dégradées. En effet, le recuit sous une atmosphère réductrice réduirait les cations constitutifs du réseau cristallin.

5.3 Effet de l'irradiation

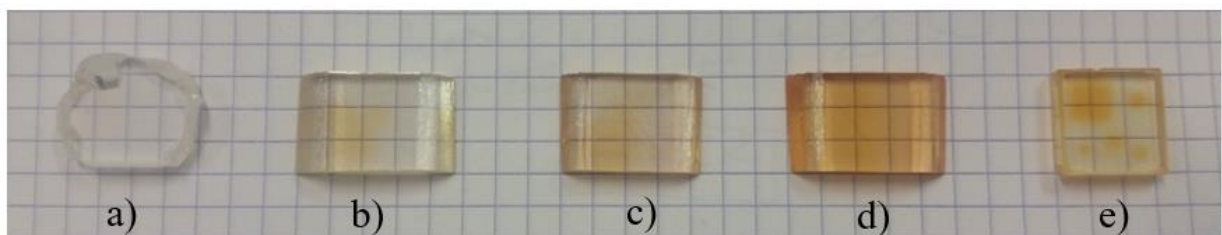


Figure III.13 Photographies des échantillons LGT après irradiation par ultraviolet ($\lambda=266$ nm) focalisée $\sim 10 \mu\text{m}^2$: a) CK, b) L18 recuit Ar, c) L18 non recuit, d) L18 recuit O₂, e) Fo.

L'irradiation des échantillons LGT par une source laser dans l'ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) picoseconde focalisée $\sim 10 \mu\text{m}^2$ engendre une coloration orange par la création des centres colorés (figure III.13).

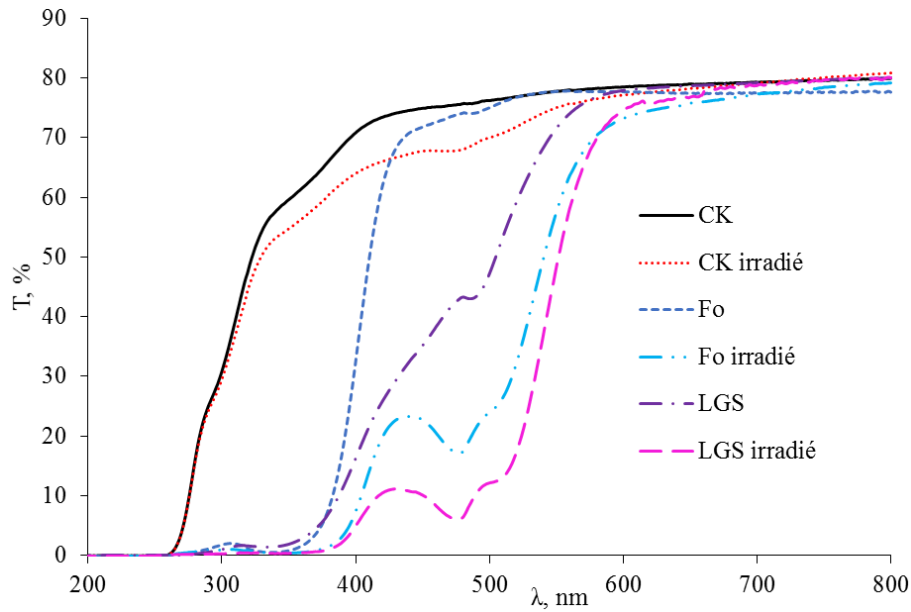


Figure III.14 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres de transmission UV-Visible des échantillons LGT 'CK' et 'Fo' et de l'échantillon LGS.

En comparant les spectres LGS et LGT 'Fo', avant et après irradiation (figure III.14), nous notons que la bande d'absorption à ~ 490 nm disparaît et deux bandes d'absorption plus intenses à ~ 480 et ~ 510 nm apparaissent. Ces deux bandes apparaissent également dans le spectre de LGT 'CK' irradié mais avec une intensité faible.

LGT 'CK' ne présente pas de tâche coloré même après un temps d'exposition plus élevé (figure III.13). En plus, contrairement à tous les autres échantillons, LGT 'CK' reste incolore après recuit sous air. Cet échantillon présenterait la structure la plus stable.

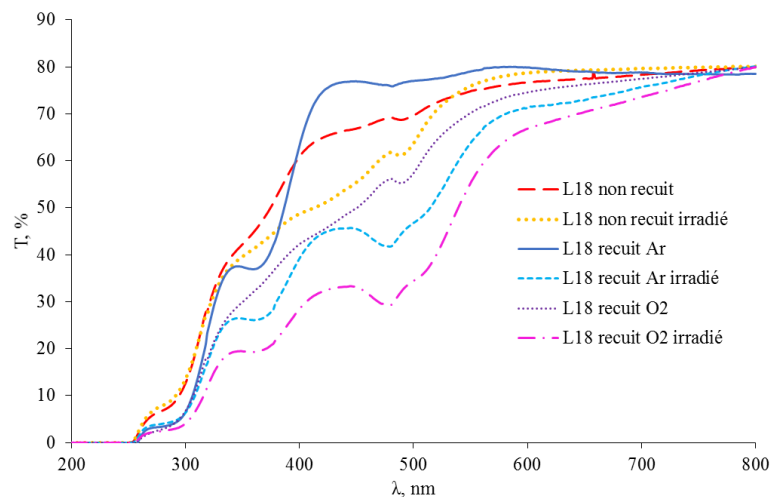


Figure III.15 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres de transmission UV-Visible de l'échantillon LGT 'L18' : non recuit, recuit sous Ar et recuit sous O₂.

En comparant les spectres de l'échantillon 'L18' recuit sous O₂, avant et après irradiation (figure III.15), nous notons que la bande d'absorption à ~ 490 nm disparaît et deux bandes d'absorption plus intenses à ~ 480 et ~ 510 nm apparaissent. Ces deux bandes paraissent également avec une intensité forte dans le spectre de 'L18' recuit sous Ar irradié, mais elles ne sont pas présentes dans le spectre de 'L18' non recuit irradié.

Nous concluons que les recuits sous Ar et sous O₂ augmentent la sensibilité à l'irradiation.

6. Spectroscopie Infrarouge

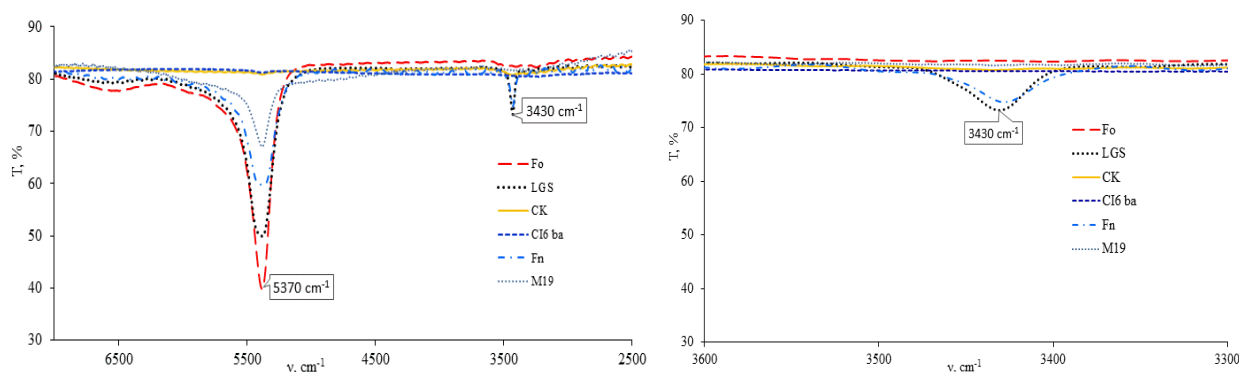


Figure III.16 Spectres transmission IR des cristaux LGT à température de l'azote liquide.

Les spectres de transmission IR dans la gamme de 7000 à 3000 cm⁻¹ des cristaux LGT de différents fournisseurs obtenus à la température de l'azote liquide N₂ sont présentés à la (figure III.16).

Dans les spectres des cristaux LGT Fn et LGS de coloration orange intense et du cristal LGT Fo vert, un pic d'absorption à 5370 cm⁻¹ est observé dont l'intensité augmente avec l'intensité de la couleur (figure III.16). Ce pic d'absorption semble lié à un défaut responsable de la coloration des cristaux LGT et LGS. La variation de l'intensité, avec la conservation de l'énergie, est liée à la variation de la densité du défaut.

Une bande d'absorption à 3430 cm⁻¹ apparaît dans les spectres de LGT Fn, et LGS. J. IMBAUD et al. [17] ont comparé les produits Q.f des cristaux LGT et LGS avec leurs spectres de transmission dans l'IR et ont remarqué que la bande d'absorption à 3430 cm⁻¹ semble directement liée à la qualité de ces cristaux en tant que matériau piézoélectrique.

6.1 Origines des bandes d'absorption infrarouge.

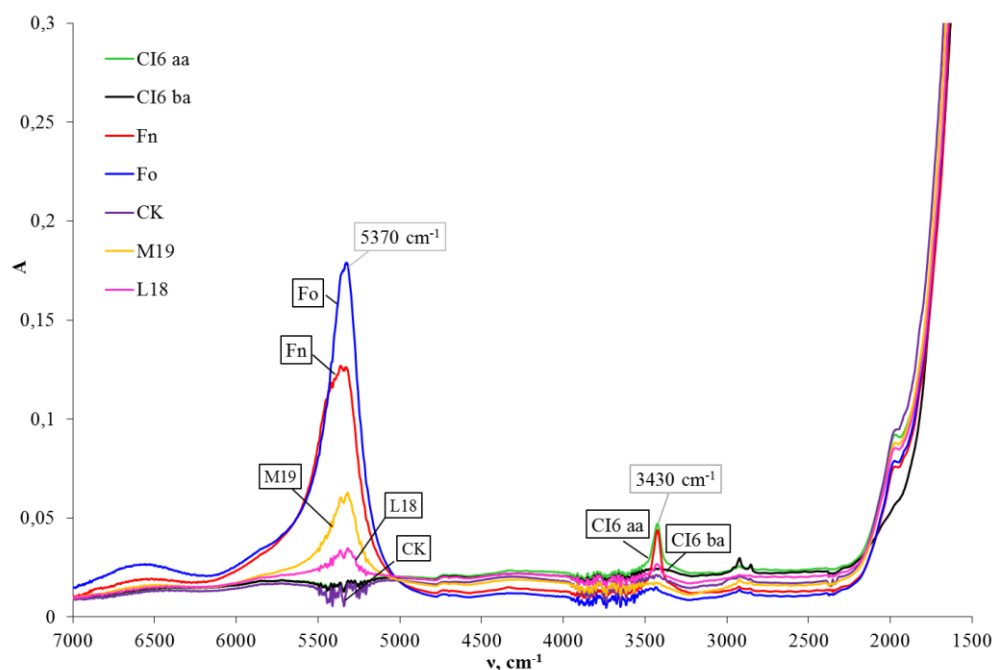


Figure III.17 Spectre d'absorption IR des échantillons LGT à la température ambiante.

La gamme de transparence du cristal de langatate est : 0.26-7.6 μm [40]. Les spectres d'absorption IR des échantillons LGT, enregistrés entre 7000 et 1500 cm^{-1} (1.43-6.67 μm), présentent des bandes d'absorption dont les intensités diffèrent d'un échantillon à un autre, en particulier la bande qui se situe dans le proche IR à 5370 cm^{-1} et la bande qui se situe dans le moyen IR à 3430 cm^{-1} (figure III.17). Ces bandes, situées dans la gamme de transparence du cristal langatate et absentes ou de très faibles intensités dans les spectres des échantillons LGT 'CK' et 'CI6 ba', sont liées à des défauts de structure.

Dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais à des phénomènes plus complexes : les vibrations harmoniques et les vibrations de combinaisons. L'intensité de ces vibrations est généralement assez faible.

La bande d'absorption à 5370 cm^{-1} est due à une vibration harmonique?

La position des bandes harmoniques est en général légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale. Le bord de la transmission est à 1560 cm^{-1} , si cette bande est une harmonique de la vibration des liaisons du réseau elle doit apparaître dans tous les cristaux. Dans la plage de transparence, il n'existe pas une bande d'absorption plus intense à des diviseurs de 5370 cm^{-1} . Donc cette bande n'est pas une harmonique.

La bande d'absorption à 5370 cm^{-1} est due à une vibration de combinaison?

Les bandes de combinaisons, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, donnent lieu à une absorption dans le proche infrarouge. Dans ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations simultanément. Le photon qui a la bonne énergie ($E = h\nu$), induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions qui existent indépendamment. Si le pic à 5370 cm^{-1} est une bande de combinaison de deux modes de vibration et le premier mode se situe à 3430 cm^{-1} , il faut exister un mode plus intense que 5370 cm^{-1} à $\sim 1940\text{ cm}^{-1}$. Ce qui n'est pas le cas.

A début, en comparant avec les spectres infrarouge des 3 oxydes de base (La_2O_3 - Ga_2O_3 , Ta_2O_5) (figure III.18), nous avons attribué la bande d'absorption à 3430 cm^{-1} , qui apparait dans les spectres IR des échantillons LGT 'CI6 aa' et 'Fn', à la vibration de la liaison GaO-H (figure III.17). Cependant, cette hypothèse est rejetée, vus que :

- lors de la préparation de la charge, avant le pesage, les trois oxydes de départ ont été frittés à 1000°C pendant plus de 6h pour évaporer H_2O et CO_2 étant liés aux oxydes. En effet, l'oxyde de lanthane, exposé à l'air, se stabilise sous la forme de $\text{La}_{3-x}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$.
- le protocole de tirage des échantillons LGT par la technique Czochralski à 1400°C sous atmosphère contrôlée,
- le recuit post-croissance, sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air, N_2+O_2), augmente l'intensité de cette bande (figure III.20).

En conclusion, les bandes d'absorption à 5370 cm^{-1} et à 3430 cm^{-1} seront attribuées à des transitions électroniques.

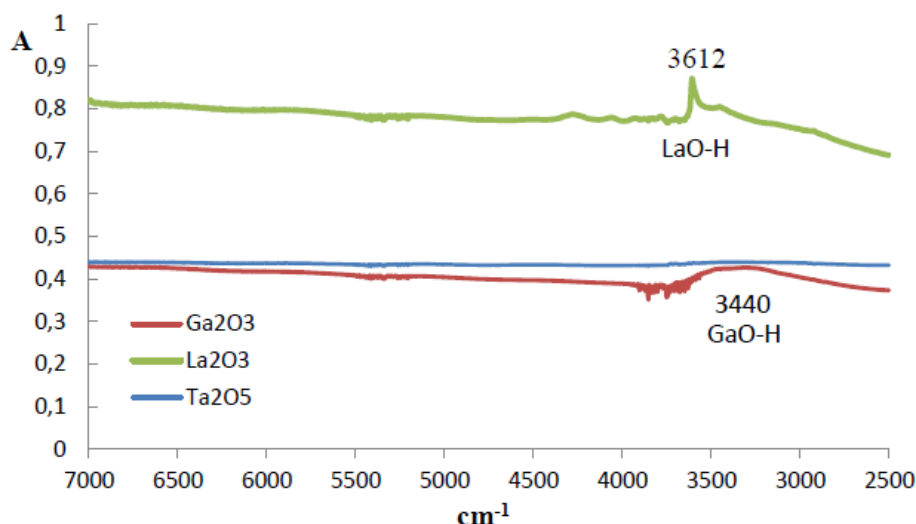


Figure III.18 Spectres d'absorption IR des oxydes de base ($7000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$).

6.2 Effet de l'atmosphère de croissance

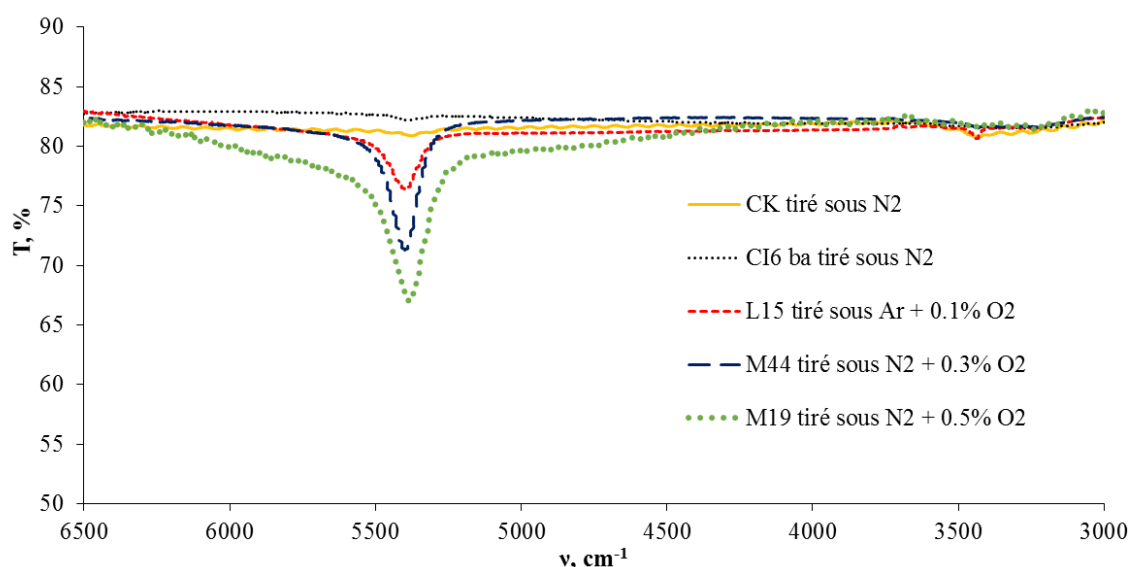


Figure III.19 Influence de l'atmosphère de croissance sur les spectres de transmission IR des échantillons LGT.

La diminution de la teneur en oxygène de l'atmosphère de croissance diminue l'intensité de la coloration et l'intensité de la bande d'absorption à 5370 cm^{-1} (figure III.19).

6.3 Effet du recuit

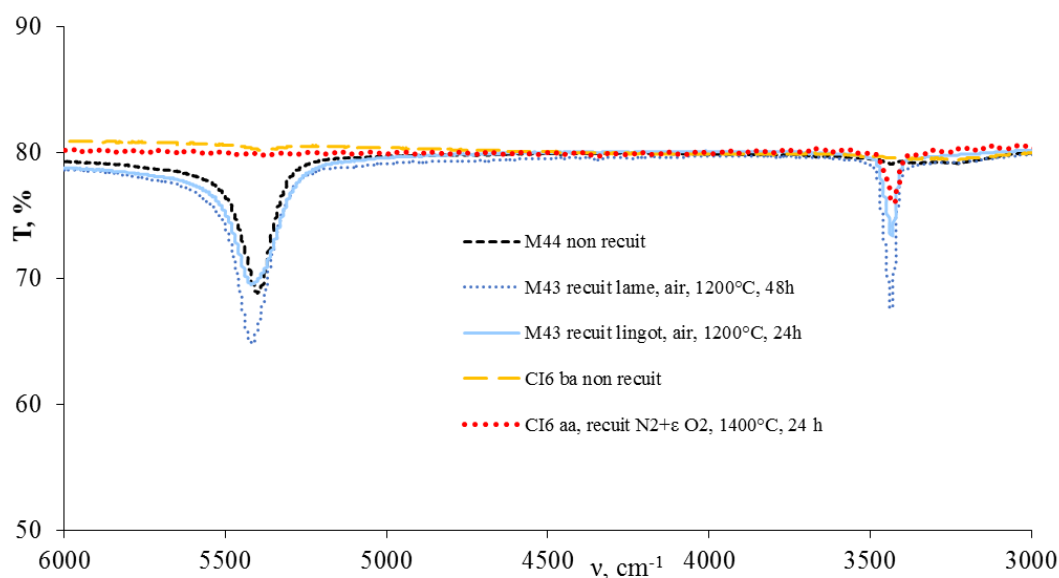


Figure III.20 Influence des recuits sous air et sous N_2+O_2 sur les spectres de transmission IR des échantillons LGT.

Selon les spectres de transmission IR de LGT CI6 et M44 (figure III.20), la bande d'absorption à 3430 cm^{-1} apparaît après recuit post-croissance sous une atmosphère oxydante (air, N_2+O_2).

Par contre, le spectre de l'échantillon LGT L18 avant recuit post-croissance 'L18 non recuit' présente une bande d'absorption à 3430 cm^{-1} (figure III.21). Cela peut être dû au recuit du lingot LGT 'L18' in situ dans le four Czochralski sous son atmosphère de croissance Ar+0.1% O₂ pendant la durée de refroidissement.

Le recuit de l'échantillon L18 sous O₂ génère une bande d'absorption supplémentaire à $\sim 5400\text{ cm}^{-1}$ (figure III.21).

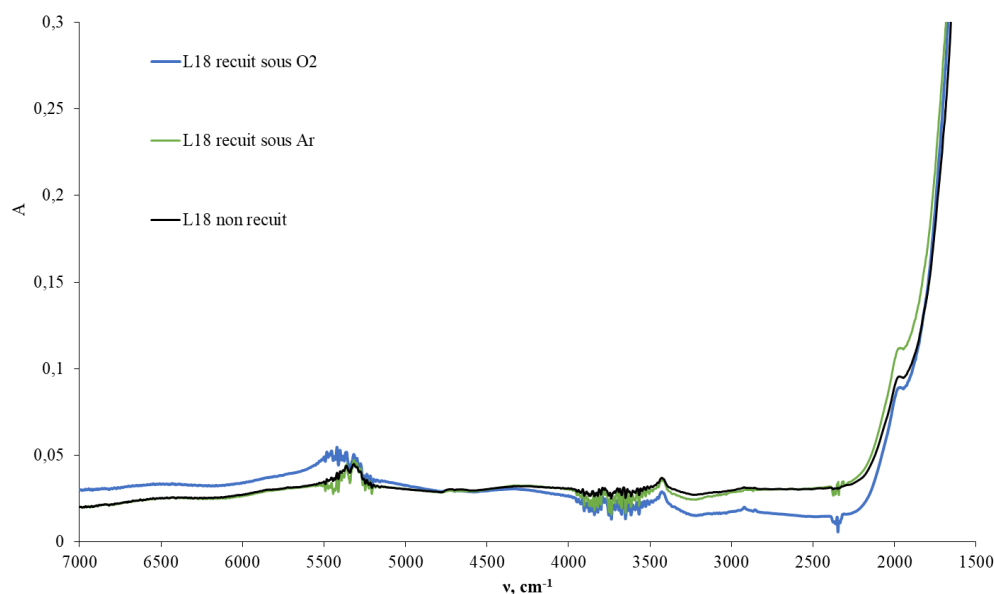


Figure III.21 Influence des recuits sous O₂ et sous Ar sur le spectre d'absorption IR de l'échantillon LGT L18.

6.4 Effet de l'irradiation

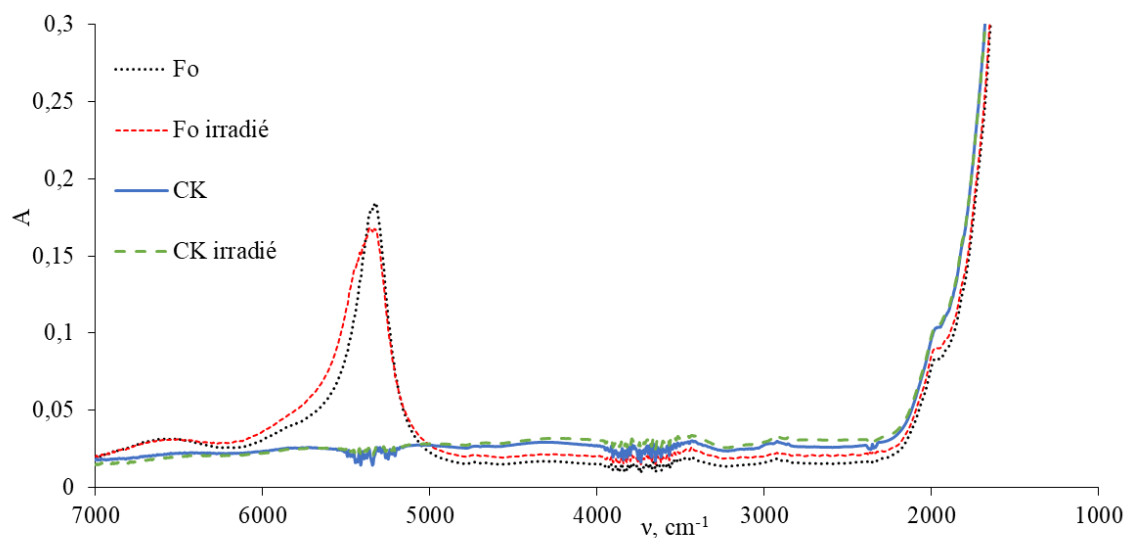


Figure III.22 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266\text{ nm}$) sur les spectres d'absorption IR des échantillons LGT 'Fo' et 'CK'.

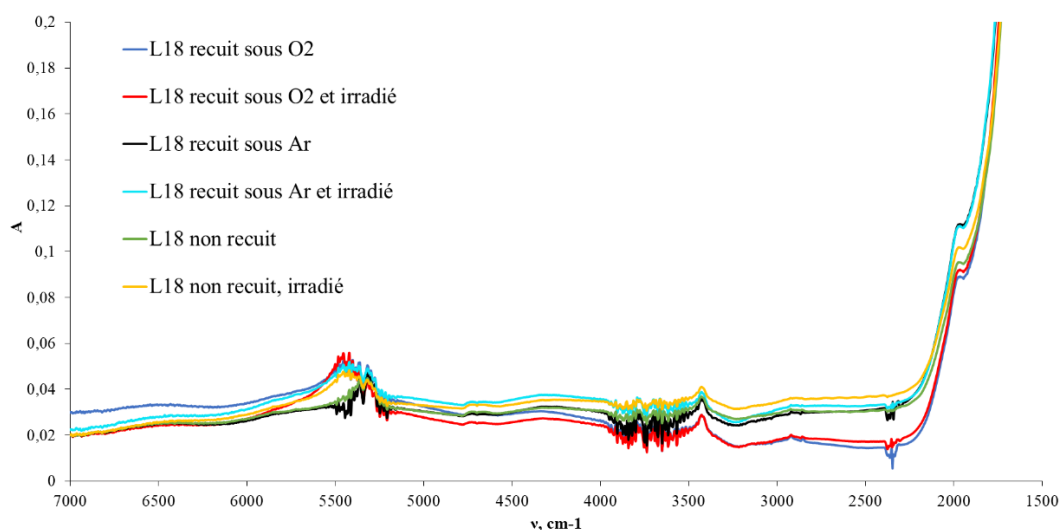


Figure III.23 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres d'absorption IR des échantillons LGT 'L18 non recuit', 'L18 recuit sous O₂', 'L18 recuit sous Ar'.

Pour LGT 'Fo' et 'L18', l'irradiation par ultraviolet génère une bande d'absorption supplémentaire à ~ 5400 cm⁻¹. Alors que le spectre de l'échantillon de CK, qui ne présente pas de pic à 5370 cm⁻¹, n'a pas changé après l'irradiation (figures III.22 et III.23).

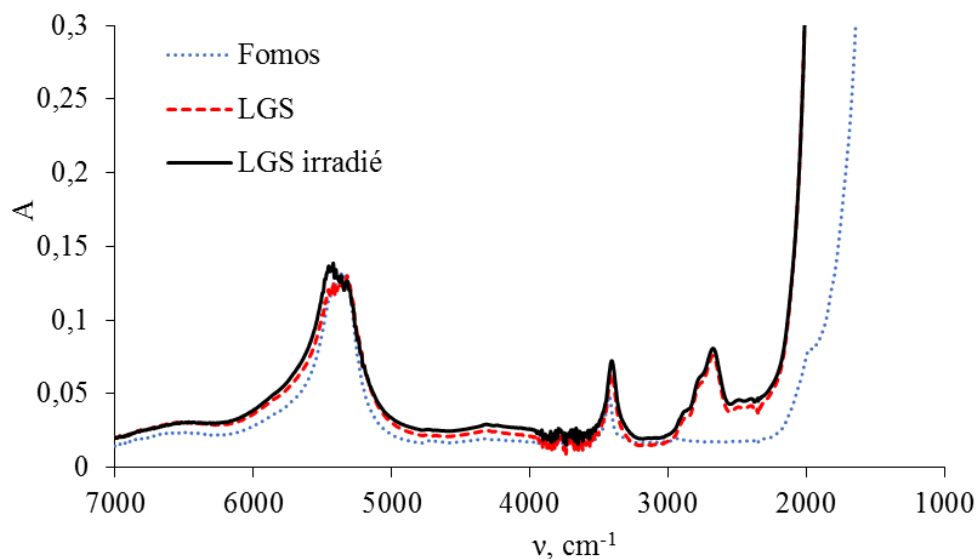


Figure III.24 Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge de LGT 'Fn', LGS et LGS irradié.

En comparant les spectres d'absorption IR de LGT Fn et LGS (figure III.24), nous notons que le bord de transmission de LGT se situe à une longueur d'onde plus élevée et que le spectre LGS présente une bande d'absorption supplémentaire à ~ 2650 cm⁻¹.

Pour LGS, l'irradiation par ultraviolet augmente l'intensité de la bande d'absorption à 5400 cm⁻¹ (figure III.24).

7. Résonance Paramagnétique Électronique

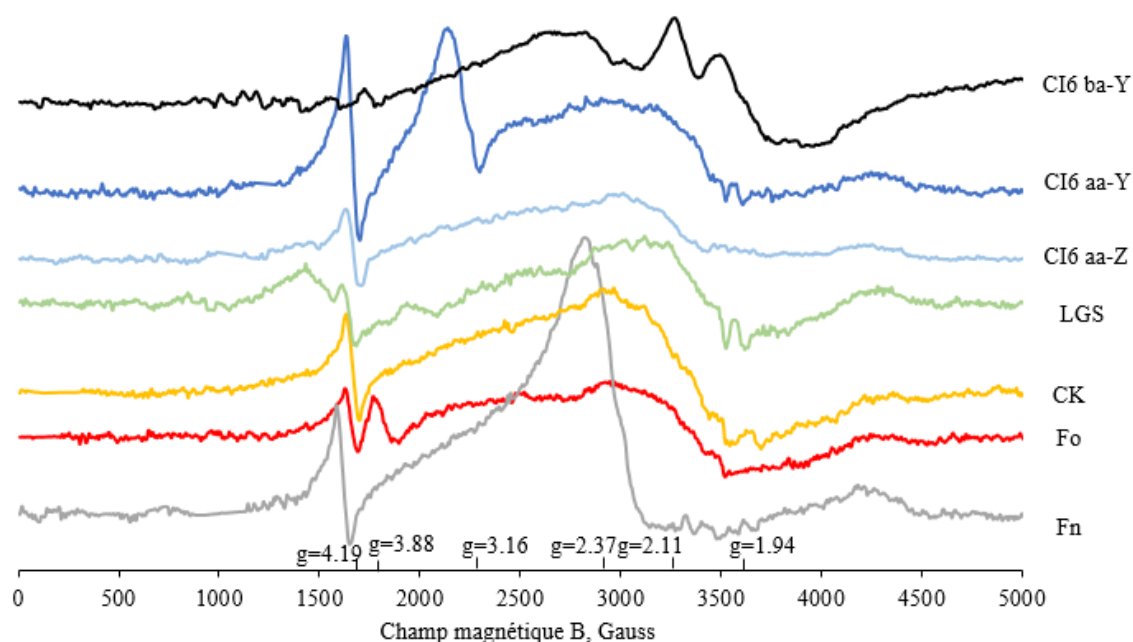


Figure III.25 Spectres RPE des cristaux LGT et LGS (0-5000 Gauss).

Tous les spectres RPE des échantillons LGT et LGS (figure III.25), à l'exception du LGT CI6ba-Y incolore et non recuit, montrent une transition de spin à g compris entre 4.2 et 4.3, caractéristique de Fe^{3+} dans un environnement tétraédrique et une transition de spin à g compris entre 2.4-2.1 qui est caractéristique de Fe^{2+} dans un environnement octaédrique [81]. Ceci est en corrélation avec les analyses chimiques qui montrent la présence d'impuretés de Fe.

Le spectre RPE du LGT Fo vert présente une transition de spin supplémentaire à $g = 3.8$.

Le spectre RPE de CI6ba-Y incolore et recuit présente deux signaux à $g = 2.11$ et $g = 1.94$ caractéristiques de Fe^{2+} dans l'environnement octaédrique (figure III.25). Après recuit (spectre CI6aa-Y), le signal à $g = 1.94$ disparaît et deux signaux apparaissent à $g = 3.16$ caractéristique de Fe^{3+} dans l'environnement octaédrique et à $g = 4.19$ caractéristique de Fe^{3+} dans l'environnement tétraédrique. Lors du recuit, Fe^{2+} serait partiellement oxydé en Fe^{3+} .

En comparant les spectres RPE des deux zones de LGT 'CI6aa' recuit, qui ont des intensités de couleur différentes (figure III.1), il apparaît que le spectre de LGT CI6aa-Y dont la couleur est plus intense présente une transition de spin supplémentaire à $g = 3.16$ caractéristique de Fe^{3+} dans un environnement octaédrique qui n'est pas le plus stable pour Fe^{3+} vu son rayon ionique. Il tend à se déplacer dans un environnement tétraédrique (avec $g = 4.19$) si le recuit est bien accompli (figure III.25).

8. Conductivité électrique

Dans le tableau III.10, les mesures de résistivité électrique démontrent que la présence d'oxygène dans l'atmosphère de croissance augmente la conductivité électrique du cristal LGT par la création de porteurs de charge. LGT CK développé sous N_2 est deux fois plus résistant que LGT Fn développé sous $Ar + 1\% O_2$. En comparant LGT CK et L15, il s'avère que l'ajout d'une faible quantité d'oxygène ($Ar + 0,1\% O_2$) dans l'atmosphère de croissance limite l'évaporation du sous-oxyde de gallium pendant la croissance [41] et augmente la résistivité électrique.

Les mesures de résistivité électrique des échantillons sont corrélées avec leurs spectres de transmission UV-Vis. En effet, le LGT Fn moins résistif, a un bord de l'absorption intrinsèque à des longueurs d'onde supérieures ($\lambda = 380 \text{ nm}$) et, par conséquent, une énergie de gap optique inférieure par rapport à LGTCK, L15 et M19.

Tableau III.10 Mesures de la résistivité électrique des échantillons LGT.

LGT	littérature	CK	L15	M19	Fn
$\rho (10^{14}\Omega.cm)$ à 25°C, coupe Y	$10^{13} - 10^{15}$	5.01 ± 0.1	5.22 ± 0.2	4.63 ± 0.2	2.41 ± 0.1

9. Révélation des défauts de structure par attaque chimique

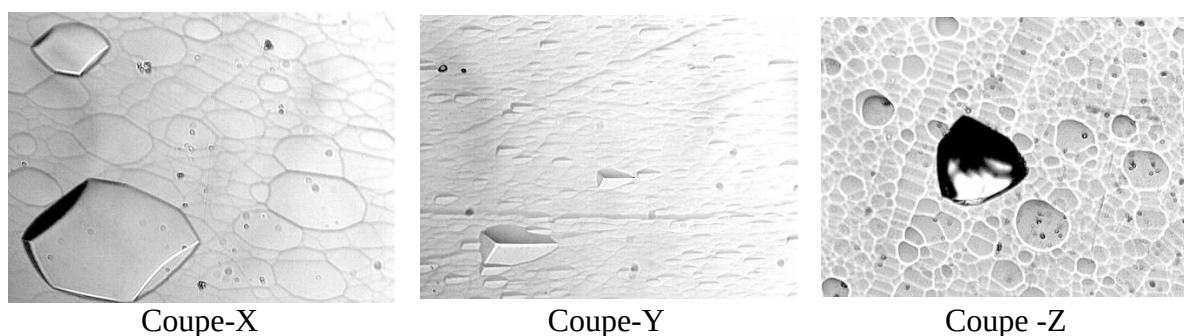


Figure III.26 . Photographies des faces de LGT après attaque chimique obtenues par microscope optique : (a) face X grossissement * 25, (b) face Y grossissement * 10, et (c) face Z grossissement * 25.

L'attaque des faces de l'échantillon par l'acide phosphorique à chaud conduit à la formation de traces de dissolution ayant des formes et des profondeurs différentes.

Après attaque chimique, les photographies des trois faces X, Y et Z prises par microscope optique (figure III.26) montrent que le motif de dissolution varie d'une face à

l'autre. Le mécanisme de dissolution est fortement anisotrope. La variation de la structure cristallographique des différentes coupes est à l'origine de cette anisotropie.

En plus, les photographies des trois faces optiquement polies avant attaque (figure III.26) révèlent la présence de défauts qui peuvent être des faisceaux de dislocations. La présence de défauts ayant un axe de symétrie d'ordre 3 caractérise la face Z.

Les profils de surface des 3 faces X, Y et Z caractérisés par un rugosimètre (figures III.27-III.29) montrent la présence des trous appelés 'etch pits' dont la profondeur varie entre $2.5\text{ }\mu\text{m}$ et $60\text{ }\mu\text{m}$. Les 'etch pits' révèlent la présence de faisceaux de dislocations.



Figure III.27 Représentation d'un profil de rugosité de la face Y après attaque chimique sur 5 mm.

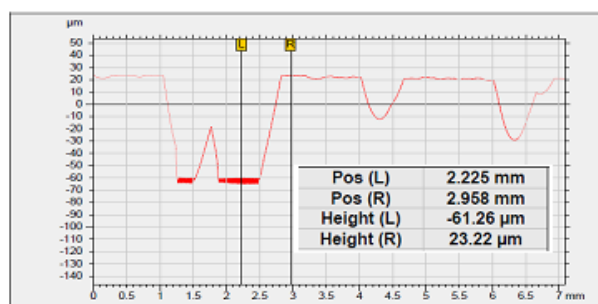


Figure III.28 Représentation d'un profil de rugosité sur 7 mm de la face Z après attaque chimique.

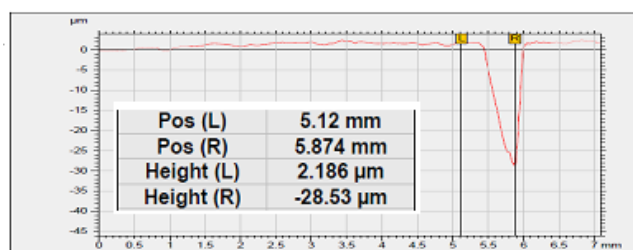


Figure III.29 Représentation d'un profil de rugosité de la face X après attaque chimique sur 7 mm.

Partie 2. Performances des résonateurs LGT BAW

Dans un premier temps, une mise en évidence et une classification de la qualité des cristaux LGT selon la provenance ont été mises en place. Pour chaque provenance de matériau, avec un même procédé de fabrication, un couple (ou plus) de résonateurs plan/convexe a été réalisé avec les paramètres suivants : une coupe Y, un rayon de courbure de 100 mm, un diamètre extérieur de 13,2 mm, électrodes adhérentes de 7mm et enfin une fréquence approximative de 10 MHz sur le partiel 5 (correspondant à une épaisseur de résonateur de $\sim 690 \mu\text{m}$). Tous les résultats sont résumés dans les tableaux III.11 et III.12. Les mesures ont été réalisées sous vide secondaire.

1. Paramètres motionnels des résonateurs LGT BAW à la température ambiante

Les résonateurs fabriqués ont d'abord été mesurés à température ambiante. Le tableau III.11 ci-dessous présente les paramètres motionnels de chaque résonateur inséré dans un pont en 'PI' approprié conformément à la norme de mesure de la Commission Electronique Internationale CEI 60444-1 (1986) intitulée "mesure des paramètres des quartz piézoélectriques par la technique de phase nulle dans le circuit en π ".

Il est à noter que les résonateurs fabriqués à partir de LGT L15 et LGT M40 ba développés à faible pression partielle d'oxygène ont le facteur de qualité Q le plus élevé correspondant à la plus faible résistance motionnelle R; pour le même résonateur Q et R sont inversement proportionnels. Il y a un facteur 15 entre la valeur la plus faible et la plus élevée du facteur Q (tableau III.11). En outre, ces résultats sont corrélés avec les analyses de qualité des cristaux présentées précédemment.

Tableau III.11 Paramètres motionnels des résonateurs LGT BAW à la temperature ambiante.

Sample	R_1 (Ω)	C_0 (pF)	C_1 (fF)	L_1 (mH)	Q (10^6)
L15	7.5	12.7	1.3	197.0	1.640
M40 ba	8.1	13.0	1.3	200	1.441
M19	9.80	12.6	1.33	189.47	1.216
CK*	18.32	12.20	0.77	330.3	1.132
Fn*	88.62	14.0	1.43	170.7	0.123

* La conception de ces résonateurs est différente des autres (diamètre des électrodes plus petit pour CK et légèrement plus grand pour Fn). La capacité statique $C_0(F) = \epsilon S/e$, avec S : surface électrodes (m^2), e distance entre les électrodes et ϵ la permittivité du diélectrique (F.m^{-1}).

2. Variation des paramètres motionnels avec la température

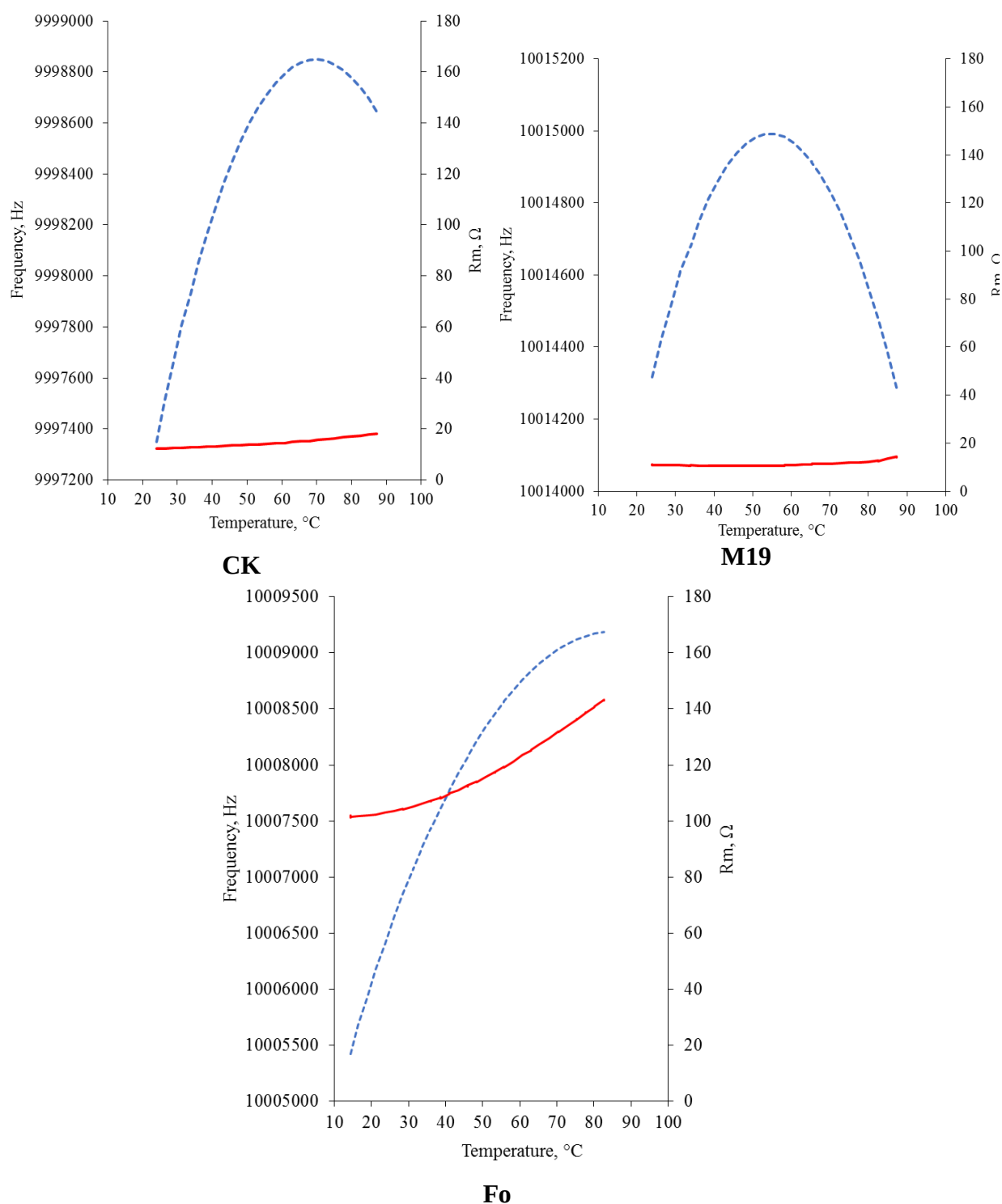


Figure III.30 Variations de la fréquence de résonance (courbe pointillée bleue) et la résistance motionnelle (rouge) avec la température.

La variation de la fréquence de résonance peut être ajustée par un polynôme du 3^e degré et présente un point d'inversion (Turn-Over Point TOP) à environ 80 °C (idéalement). Cela

correspond à la température de fonctionnement de l'oscillateur dans lequel le résonateur est intégré. Il est donc important d'évaluer les paramètres motionnels à la température du TOP.

La qualité des cristaux influence la résistance motionnelle et sa variation avec la température. En effet, si la résistance motionnelle (et donc le facteur de qualité) des résonateurs fabriqués à partir de LGT CK et M19 sont quasi-stables avec la température, celle du résonateur Fo augmente fortement avec celle-ci (figure III.30). Il est à rappeler que, pour fabriquer des oscillateurs ultrastables, il faut des résonateurs ayant un facteur Q très élevé.

3. Effet du recuit sous air

Des résonateurs extraits d'échantillons non recuits et recuits sous air (1200 ° C – 48h) ont été préparés et leurs performances ont été comparées. À la température ambiante (tableau III.12), il existe une grande différence entre les valeurs des résistances motionnelles (33 Ω au lieu de 8 Ω avant le recuit), ce qui se traduit par une grande différence sur leurs valeurs du facteur Q, 0.35×10^6 au lieu de 1.44×10^6 . De plus, lorsque la température augmente, la résistance motionnelle augmente de manière aussi drastique pour le résonateur recuit sous air (figure III.31).

Tableau III.12 Effet du recuit sous air sur les paramètres motionnels des résonateurs LGT mesurés à la température ambiante.

Echantillon	R _m (Ω)	C _o (pF)	C _m (fF)	L _m (H)	Facteur qualité Q (10^6)
M40 ba	8.1	13.0	1.3	0.2	1.44
M40 aa	33.7	13.2	1.3	0.2	0.35

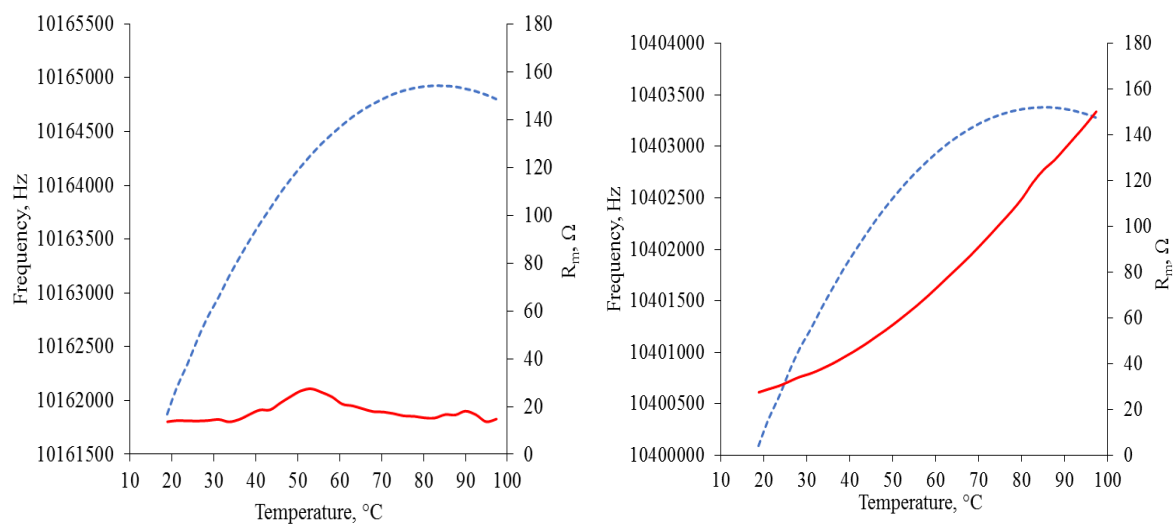


Figure III.31 Variations de la fréquence (---) et la résistance motionnelle (—) du résonateur LGT M40 avec la température avant (a) et après (b) recuit sous air, 1000°C, 48h.

Partie 3 Origines de la coloration des cristaux langatate

Les cristaux $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) diffèrent d'incolore à jaune-orange ou vert pâle d'un fournisseur à l'autre en fonction de la matière première, des paramètres de croissance et du traitement post-croissance ainsi que des défauts emprisonnés au cours de la synthèse.

En se basant sur les résultats des techniques de caractérisation et à l'aide de l'étude bibliographique, les phénomènes qui peuvent contribuer à la couleur (et à son changement) des cristaux LGT sont discutés.

1. Impuretés

La couleur jaune-orange du cristal LGT peut être due à l'absorption de la lumière par les impuretés de métaux de transition (Fe, Ti, Cu) et les impuretés des éléments de terres rares (Ce, Pr, Nd) sous l'effet du champ électrique des ions d'oxygène voisins. Selon les analyses chimiques effectuées par couplage Ablation Laser femtosecond / ICP-MS (fs LA-ICP-MS), sur LGT CI6 et LGT d'autres fournisseurs, les impuretés des matières premières, en particulier les métaux de transition tels que Fe et Ti et lanthanides tels que Ce et Pr, ayant contaminé les cristaux LGT, peuvent contribuer à leur coloration (tableau III.4). De plus, les analyses chimiques par fs LA-ICP-MS montrent que les concentrations d'impuretés des ions de métaux de transition augmentent avec l'intensité de la couleur des cristaux de LGT. Les cristaux LGT sont couramment cultivés par la méthode Czochralski à l'aide d'un creuset Iridium [39, 41, 45, 83]. Kimura et al. [83] ont signalé que les cristaux LGT contiennent des ions iridium, qui sont responsables de la couleur cristalline. Cependant, selon Taishi et al. [47], le cristal LGT de couleur orange a été obtenu par la méthode Bridgman verticale à l'aide d'un creuset en platine. En outre, les analyses chimiques par fs LA-ICP-MS montrent que la concentration en iridium dans les cristaux LGT est inférieure à 1 ppm, tableau III.4. Le LGT CI6 ba développé sous atmosphère de N_2 était incolore et il est devenu orange après un recuit dans une atmosphère contenant de l'oxygène (figure III.1).

I.A. Kaurova et al. [37] ont également constaté que la couleur du cristal LGT cultivé par la technique de Czochralski sous une atmosphère de 99% d'Ar + 1% d' O_2 a changé, après un recuit sous air de jaune clair à orange. Le recuit affecte une couleur en modifiant l'état de valence d'ions métalliques dispersés [84]. Par exemple, Fe^{2+} peut être oxydé en Fe^{3+} par recuit de cristaux LGT dans des conditions oxydantes, et la couleur LGT change.

2. Transfert de charge

Le spectre de transmission UV-Visible de l'échantillon orange LGT Fn (figure III.7) montre une absorption centrée dans l'ultraviolet proche et prolongée dans l'extrémité bleue du spectre visible. Cela peut être dû à une interaction entre les ions de métaux de transition et ses voisins dans la structure LGT. L'absorption de l'ultraviolet ne peut pas être due uniquement aux métaux de transition.

2.1 Transfert de charge Oxygène-métal

La couleur jaune-orange des cristaux LGT peut résulter de la lumière absorbée par le transfert d'électrons des anions oxygène aux métaux de transition (impuretés) tels que $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. E. Fritsch et al. [85] ont rapporté que les absorptions de transfert de charge oxygène-métal produisent des couleurs jaune à orange et marron indépendamment de la nature du minéral hôte. Par exemple, la couleur jaune profond du béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ résulte du transfert d'électrons des anions oxygène vers les impuretés de cations de fer Fe^{3+} [86]. De même, la couleur jaune du corindon Al_2O_3 [87] et le quartz SiO_2 'citrine' [88] est causée par l'absorption de la lumière par le transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

Le recuit sous atmosphère contenant de l'oxygène change LGT CI6 ba d'incolore à orange (figure III.1). Tout d'abord, le traitement thermique peut induire ou augmenter les transferts de charge. Deuxièmement, le recuit sous une atmosphère oxydante de l'échantillon incolore LGT 'CI6 ba' peut oxyder les impuretés des métaux de transition. À mesure que la charge positive de l'ion métallique central augmente, la bande d'absorption du transfert de charge oxygène $\rightarrow$ ion métallique se déplace de l'ultraviolet vers la région visible [85], puis le cristal change de incolore à orange.

2.2 Transfert de charge métal-métal

La couleur orange du cristal LGT peut être due à un transfert de charge d'intervalence entre les ions métalliques dans les états de valence appropriés. Après recuit, LGT CI6 ba incolore est devenu de couleur orange hétérogène (figure III.1). Lors du recuit, des impuretés d'ions métalliques tels que Fe^{2+} peuvent être partiellement oxydés et, par diffusion, des paires d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent être formées, qui interagissent via le transfert de charge d'intervalence $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ par l'absorption de lumière à l'extrémité bleue du spectre pour obtenir la coloration orange.

Les processus de transfert de charge créent généralement un fort pléochroïsme [85]. L'emplacement exact des ions impliqués doit être connu pour comprendre l'origine de la couleur orange hétérogène de CI6aa.

La couleur jaune-orange du cristal LGT peut être due à une absorption de lumière par des transitions de paires d'ions telles que $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. Ces absorptions proviennent d'une transition qui se produit simultanément dans les deux ions. Ils sont situés entre 300 et 500 nm et génèrent des couleurs jaune à rouge. De telles transitions sont fortement orientées le long des liaisons $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. En conséquence, ils induisent le pléochroïsme [85]. Les transitions des paires $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ sont mentionnées par J. Ferguson et al. [89] pour élucider la couleur de certains saphirs jaunes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et par S. M Mattson et al. [90] pour expliquer la teinte de certains silicates de bore cristallins rouges 'dravites'.

3. Centres colorés

3.1 Un électron piégé dans une vacance d'oxygène

Les centres colorés électroniques peuvent également être responsables de la coloration du cristal LGT. Ils peuvent résulter des impuretés hypervalentes et des vacances anioniques d'oxygène.

Selon les analyses chimiques réalisées par Ablation Laser femtoseconde couplée à l'ICP-MS (tableau III.4), les cristaux LGT contiennent des impuretés qui peuvent occuper des sites interstitiels ou substituer les cations du réseau cristallin ayant ou non le même degré d'oxydation. Si l'impureté substitue un cation avec un état de valence inférieur tel que le Ti^{4+} substitue Ga^{3+} $\text{Ti}_{\text{Ga}}^{\cdot}$, afin de conserver la neutralité électrique, un électron disponible sera piégé à proximité. Il s'agit d'un centre coloré électronique qui peut contribuer à la coloration du cristal LGT.

Il a été indiqué dans [91, 92] que la couleur des cristaux de LGS est causée par la présence de vacances d'oxygène et leurs complexes sous la forme de centres F ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}, 2\text{e}^-$)^x. Les auteurs [38, 39, 46] ont examiné la relation entre la coloration des cristaux de LGT et leur composition par diffractions des rayons X et des neutrons. Ils ont observé que la couleur cristalline de LGT dépend de l'atmosphère de croissance et du traitement post-croissance et, est liée à la concentration des complexes de vacances d'oxygène ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}, 2\text{e}^-$)^x.

Les causes de la présence des vacances anioniques d'oxygène et donc des centres colorés électroniques dans les cristaux LGT développés par la technique de Czochralski sont : la composition chimique de la charge, la variation de la composition de la masse fondue pendant

la croissance et les échanges entre le solide et sa vapeur pendant la croissance et le traitement post-croissance.

- La composition chimique de la charge

Les études de diffractions des rayons X et neutrons des monocristaux LGT mettent en évidence qu'il n'y a pas de stœchiométrie sur le site octaédrique et qu'il y a des vacances cationiques et anioniques [35, 37-39]. L'occupation du site octaédrique peut être écrite sous forme de Ga: Ta = 1-x: x, où $0 < x < 1$. Pour conserver l'électroneutralité, des vacances anioniques et cationiques se forment.

Si $0 < x < 0.5$ Ga_{Ta} (composition riche en gallium), le cristal sera chargé négativement et l'électroneutralité sera assurée par des vacances d'oxygène selon l'équation de la réaction quasi-chimique (Eq III.1).



Dans ce cas, la composition du cristal LGT peut être écrite comme $La_3(Ga_{1-x}Ta_x)Ga_5O_{(14-(0.5-x))}$ où $0 < x < 0.5$.

-Variation de la composition du bain fondu pendant la croissance

G.M. Kuz'micheva et al. [39] ont signalé que lorsque les cristaux de la famille Langasite (LGT, LGN, LGS ...) sont développés sous une atmosphère sans oxygène, une dissociation de la masse fondue et l'évaporation du suboxyde de gallium se produisent, ce qui entraînerait une déficience en oxygène et en gallium.

-Échanges entre le solide et sa vapeur pendant la croissance

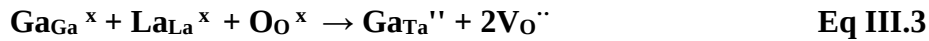
H.Kimura et al. [83] et O.A Busanov et al. [81] ont observé que la couleur des cristaux LGS et LGT dépend de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de croissance. La couleur des cristaux de LGT diminue progressivement en intensité lorsque la concentration d'oxygène dans une atmosphère de croissance Argon-Oxygène est réduite [81].

Différents chercheurs [35, 37-39, 46] ont étudié la relation entre la couleur et la composition des cristaux de LGT à l'aide de rayons X (XRD) et de diffraction de neutrons (ND). Ils concluent que la couleur de ces cristaux dépend de leur teneur en vacances d'oxygène et que les cristaux colorés ont moins de vacances d'oxygène. La teneur en oxygène dans l'atmosphère de croissance diminuerait les vacances d'oxygène et conduirait à des cristaux colorés selon l'équation de la réaction quasi chimique (Eq III.2). I.A Kaurova et al. [38] ont décrit que les cristaux de LGT étaient incolores pour $V_{O''} > (V_{O''}, 2e')^x$ et colorés pour $V_{O''} < (V_{O''}, 2e')^x$.



-Échanges entre le solide et sa vapeur pendant le traitement post-croissance

Le recuit sous air a changé LGT CI6 ba d'incolore à orange (figure III.1). Kaurova et al. [38] ont noté que le recuit sous air augmente la teneur en oxygène de l'échantillon incolore et le cristal devient orange. En revanche le recuit sous vide augmente la concentration des vacances d'oxygène de l'échantillon jaune, en particulier à des températures de recuit supérieures à 1200 °C, et le cristal devient incolore [38]. G.M. Kuz'micheva et al. [35] ont déduit que le recuit sous vide produit des vacances d'oxygène et réduit la teneur en Ta de l'échantillon LGT selon l'équation de la réaction quasi chimique (Eq III.3):



3.2 Une lacune – un électron manquant

Si un électron manque à un endroit où habituellement existe une paire d'électrons, un centre coloré "trou" est créé. Si les impuretés dans la structure du cristal LGT (tableaux III.4-III.6), substituent les cations du réseau cristallin avec un état de valence supérieur tel que Fe_{Ta}'' , Fe^{3+} substituent Ta^{5+} , afin de maintenir l'électroneutralité, les cations monovalents (Na^+ , K^+ , H^+) sont présents à proximité. Cela provoque des forces sur les électrons de l'atome d'oxygène près de l'ion de fer à affaiblir et une chaleur extrême pourrait enlever l'un des électrons faiblement liés de l'ion oxyde O^{2-} , pouvant être piégé par le cation monovalent. Un trou est alors formé et différents niveaux d'énergie sont disponibles pour le nouvel électron non apparié sur l'ion oxygène. L'électron non apparié de l'oxygène peut être à l'origine de la couleur.

Le centre coloré "trou" peut se produire dans le cas de la composition de charge riche en gallium Ga_{Ta}'' .

4. Transitions interbandes

La couleur de LGT peut être due à sa structure électronique (théorie des bandes). Dans ce cas, les transitions entre les bandes plutôt qu'entre les niveaux d'énergie des atomes simples sont responsables de la couleur.

En fait, les défauts de cristaux tels que les impuretés, les vacances cationiques et anioniques et les ions en interstitiels contribuent au rétrécissement de la bande de gap en introduisant de nouveaux niveaux d'énergie. Pour prédire l'altération possible des propriétés électroniques du matériau hôte par les défauts, Chan-Yeup Chung et al. [6] ont réalisé des calculs DFT de l'énergie de la bande gap du cristal LGT parfait et contenant des défauts avec la méthode HSE06 fonction hybride. L'énergie calculée de la bande gap de LGT sans défauts est

de 5,279 eV et l'énergie calculée de la bande gap correspondant à chaque système défectueux est de 4,849 eV, 4,399 eV, 4,027 eV, 4,050 eV, 4,384 eV et 3,668 eV pour Ga''_{Ta} , V'''_{La} , V''''_{Ta} , $V'''_{Ga(1a,oct)}$, $V'''_{Ga(3f,tet)}$, et $V'''_{Ga(2d,tet)}$, respectivement.

L'énergie de la bande gap du cristal LGT peut être estimée à partir du bord d'absorption intrinsèque dans le spectre de transmission optique. Cependant, ce ne serait possible que si la transition interbande est le mécanisme d'absorption dominant. Le bord d'absorption intrinsèque du cristal LGT est de 242 nm [93]. Un étalement et un décalage vers des longueurs d'onde supérieures des bords d'absorption intrinsèque des cristaux LGT étudiés sont présentés dans la (figure III.7).

5. Conclusion des origines de la coloration du cristal langatate

La couleur jaune-orange serait causée principalement par une absorption centrée dans l'ultraviolet qui s'étend dans le bleu du spectre visible (250-500 nm) et absorberait le violet et le bleu.

Selon les analyses chimiques de couplage ICP-MS fs-laser, les cristaux LGT contiennent des impuretés de transition métallique qui résultent de matières premières et peuvent contribuer à la couleur de LGT.

L'absorption dans l'ultraviolet ne peut pas être due aux ions de métaux de transition, mais plutôt à une interaction entre les ions de métaux de transition et ses voisins dans la structure de LGT. La couleur jaune-orange des cristaux de LGT peut être due au transfert de charge des ions d'oxygène aux ions de transitions métalliques tel que le transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ou des transitions de paires d'ions telles que $Fe^{3+}-Fe^{3+}$.

Les centres colorés et leurs origines sont également discutés.

Les défauts (impuretés, vacance atomique, atome interstitiel ...) ont une influence sur les propriétés électroniques. Ils contribuent au rétrécissement de la bande de gap en introduisant de nouveaux niveaux d'énergie et ainsi aux transitions de la bande de valence à la bande de conduction par l'absorption dans le domaine visible.

Il est à rappeler que des processus de coloration multiples peuvent se produire simultanément dans un cristal donné, et des processus distinctement différents peuvent produire des couleurs très similaires.

Conclusion

Les méthodes de caractérisation choisies ont permis de caractériser différents défauts cristallins, d'évaluer les effets de l'atmosphère de croissance, du recuit post-croissance et de l'irradiation et de comparer la qualité des cristaux LGT de différents fournisseurs.

Seuls les résultats de l'analyse chimique par ICP-AES précédée par la fusion haute température se positionnent dans la zone de LGT seul du diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Les cristaux de LGT sont contaminés par les impuretés des oxydes de départ, le matériau réfractaire du four Czochralski, et l'alumine utilisée lors de la préparation de la charge. L'intensité de la coloration orange des cristaux LGT augmente avec la concentration des impuretés des métaux de transition tels que Fe et Ti.

Les paramètres de maille déterminés par la diffraction des rayons X varient légèrement d'un cristal LGT à un autre, en fonction de la composition de la charge et de l'atmosphère de croissance.

D'après les spectres de transmission UV-Vis des échantillons LGT, le bord de l'absorption intrinsèque apparaît dans le domaine de l'ultra-violet ($\sim 250 \text{ nm}$) à des longueurs d'ondes différentes en relation avec la composition chimique et les défauts de structure ponctuels.

Le recuit sous air et sous O_2 augmentent l'intensité de la coloration orange et l'intensité des bandes d'absorption UV-Vis et donc la densité des défauts alors que le recuit sous Ar décolore le cristal et améliore sa transmission optique (transparence).

Deux bandes d'absorption à 5400 et 3400 cm^{-1} apparaissent dans les spectres IR des cristaux LGT. En corrélation, avec les spectres Raman ces deux pics résultent des transitions électroniques.

Nous avons fabriqué des résonateurs BAW, opérant à 10MHz sur le partiel 5, à partir des différents cristaux. Les performances de ces résonateurs, le facteur qualité Q en particulier, sont non reproductibles et dépendent notablement de la qualité du cristal et de recuit post-croissance.

Nous avons pu obtenir des produits Q.f supérieurs à ceux de la coupe SC du quartz, mais ces résultats ne sont malheureusement pas toujours reproductibles.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était, en premier lieu, d'évaluer le cristal de langatate en vue de son utilisation comme élément actif dans d'éventuelles applications en remplacement du quartz fréquemment utilisé. En second lieu, la finalité était d'identifier les critères de qualité pour classer et sélectionner les lingots LGT, avant la réalisation des résonateurs du fait même que la qualité de ce cristal diffère d'un fournisseur à un autre. En plus, la caractérisation des défauts cristallins et la compréhension de leurs origines sont nécessaires pour la croissance de cristaux de haute qualité adaptés à des applications acousto-électroniques reproductibles.

Par ailleurs, au cours de cette étude est apparue la nécessité de travailler avec la plateforme technologique Cristal Innov et l'Institut Lumière Matière (ILM) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL, qui sont spécialisés dans la croissance cristalline. Ce qui a permis de connaître avec précision les paramètres de croissance des échantillons langatate.

Différentes techniques ont été abordées et appliquées à ces cristaux. Parmi celle-ci l'ICP-AES pour déterminer la composition chimique et l'Ablation Laser-ICP-MS pour déterminer les teneurs en impuretés et leurs distributions dans les cristaux. Les défauts ponctuels induits par la non stœchiométrie des cristaux LGT tels que les centres colorés ($\text{Vo}^{\bullet}, 2\text{é}$) ainsi que les impuretés des métaux de transitions contribuent à la coloration et augmentent la sensibilité à l'irradiation par la présence de centres paramagnétiques mis en évidence par la technique de résonance paramagnétique électronique.

La spectrométrie a eu un rôle très important. Les spectres de transmission dans le domaine allant de l'ultraviolet (200 nm) au proche infrarouge (2000 cm^{-1}) ont été enregistrés. Des bandes d'absorption apparaissent dans le domaine de transparence du cristal, liées à la présence des défauts ponctuels tels que des vacances cationiques. L'intensité des bandes d'absorption augmente après le recuit post-croissance sous air et sous O_2 .

Les performances des résonateurs, opérant à 10MHz sur le partiel 5, fabriqués à partir des différents échantillons LGT sont non reproductibles ; il y a un facteur 15 entre la valeur la plus faible et la plus élevée du facteur Q. Cependant, nous pouvons conclure qu'avec un cristal de haute qualité, nous pouvons obtenir un facteur Q plus élevé que dans le quartz. Ce qui nécessite une étude plus approfondie pour améliorer la reproductibilité.

Ainsi, nous avons montré que des défauts différents sont formés dans la structure cristalline LGT en fonction de la croissance et des conditions de traitement post-croissance, ce

qui affecterait les propriétés du cristal et la stabilité de la fréquence de résonance choisie des résonateurs ultra stables utilisés dans le domaine Temps-Fréquence.

Pour récapituler, les indicateurs de qualité du cristal de langatate sont :

- la pureté non affectée par la présence d'impuretés,
- l'absence de bandes d'absorption dans le domaine de transparence du cristal,
- l'absence de bande d'absorption infrarouge à 3430 cm^{-1} (en effet, le facteur Q du résonateur est élevé si cette bande n'existe pas),
- l'absence des centres paramagnétiques,
- une résistivité électrique élevée à la température ambiante et aussi à hautes températures.
- une densité de dislocation faible,
- une atténuation acoustique faible (facteur qualité élevé du résonateur).

En perspective de ce travail, nous proposons :

- d'essayer la technique de fluorescence X pour déterminer la composition chimique,
- d'investiguer la composition congruente de LGT par l'analyse thermodifférentielle ATD,
- d'essayer de faire croître le cristal de LGT directement à partir du mélange des trois oxydes de base sans passer par la synthèse de LGT polycristallin par réaction en phase solide,
- de calculer les coefficients de ségrégation des impuretés en tirant une fraction élevée du bain fondu,
- de caractériser l'inhomogénéité de structure par des techniques de caractérisation optiques telles que l'ombroscopie,
- et d'étudier l'effet de l'irradiation par ultraviolet sur les performances des résonateurs.

Références bibliographiques

- [1] T. Nikolajsen et P. M. Johansen, « Low-temperature thermal fixing of holograms in photorefractive $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Pr}^{3+}$ crystal », *Opt. Lett.*, vol. 24, n° 20, p. 1419- 1421, oct. 1999.
- [2] M. F. Dubovik, I. A. Andreyev, et Y. S. Shmaly, « Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) an optical piezoelectric: growth and properties », in *Proceedings of IEEE 48th Annual Symposium on Frequency Control*, p. 43- 47, 1994.
- [3] O. M. Kugaenko *et al.*, « Basic thermophysical parameters of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), langatate ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$), and catangasite ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) single crystals in a temperature range of 25 to 1000°C », *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 76, n° 11, p. 1258- 1263, nov. 2012.
- [4] B. H. T. Chai, A. N. P. Bustamante, et M. C. Chou, « A new class of ordered langasite structure compounds », in *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052)*, p. 163- 168), 2000.
- [5] H. Takeda, K. Sugiyama, K. Inaba, K. Shimamura, et T. Fukuda, « Crystal Growth and Structural Characterization of New Piezoelectric Material $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 7B, p. L919, juill. 1997.
- [6] C.-Y. Chung, R. Yaokawa, H. Mizuseki, S. Uda, et Y. Kawazoe, « First principles calculation of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ crystal with acceptor-like intrinsic point defects », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 11, p. 113505, 2010.
- [7] J. Bohm, R. B. Heimann, M. Hengst, R. Roewer, et J. Schindler, « 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 », *J. Cryst. Growth*, vol. 204, n° 1-2, p. 128- 136, juillet 1999.
- [8] C. Frondel, *Dana's system of mineralogy, vol. 3, silica minerals*. Wiley, New York, 1962.
- [9] C. Tilhac, *Développement d'architectures de filtres à base de résonateurs à ondes acoustiques de volume et contribution à l'intégration dans une technologie avancée silicium industrielle pour des applications radio-fréquences*. Limoges, 2007.
- [10] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, et J. Přívratská, *Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [11] D. A. Berlincourt, D. R. Curran, et H. Jaffe, « Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers », *Phys. Acoust. Princ. Methods*, vol. 1, n° Part A, p. 247, 1964.
- [12] T. Ikeda, *Piezoelectricity*. Oxford university press, 1990.
- [13] Y. V. Pisarevsky, P. A. Senyushenkov, B. V. Mill, et N. A. Moiseeva, « Elastic, piezoelectric, dielectric properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals », in *Proceedings of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium (Cat. No.98CH36165)*, p. 742- 747, 1998.
- [14] D. C. Malocha *et al.*, « Recent measurements of material constants versus temperature for langatate, langanite and langasite », in *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052)*, p. 200- 205, 2000.
- [15] J. Bohm *et al.*, « Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties », *J. Cryst. Growth*, vol. 216, n° 1-4, p. 293- 298, juin 2000.
- [16] R. C. Smythe, R. C. Helmbold, G. E. Hague, et K. A. Snow, « Langasite, langanite, and langatate bulk-wave Y-cut resonators », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47, n° 2, p. 355- 360, mars 2000.
- [17] J. J. Boy, « Crystal quality of LGT samples: Influence on BAW resonators », in *2009 IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 22nd European Frequency and Time forum*, p. 166- 170, 2009.
- [18] J. Imbaud, A. Assoud, R. Bourquin, J. J. Boy, S. Galliou, et J. P. Romand, « Investigations on 10 MHz LGS and LGT crystal resonators », in *2007 IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 21st European Frequency and Time Forum*, p. 711- 714, 2007.
- [19] S. A. Sakharov, A. N. Zabelin, O. A. Buzanov, D. V. Roshchupkin, et M. Y. Barabanenkov, « Physical properties of lanthanum gallium tantalate crystals for high-temperature application », in *2005 IEEE Ultrasonics Symp.*
- [20] J. Imbaud, S. Galliou, J. P. Romand, P. Abbe, et R. Bourquin, « Noise measurements of 10 MHz LGT crystal Oscillators », in *Frequency Control Symposium, 2007 Joint with the 21st European Frequency and Time Forum. IEEE International*, p. 1251-1254, 2007.
- [21] J. Luo, D. Shah, C. F. Klemenz, M. Dudley, et H. Chen, « The Czochralski growth of large-diameter $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals along different orientations », *J. Cryst. Growth*, vol. 287, n° 2, p. 300- 304, janv. 2006.

- [22] J. Imbaud, « Evaluation des potentialités des matériaux du type langasite pour la réalisation d'oscillateurs ultra-stables. Etude et réalisation préliminaires d'un oscillateur cryogénique. », phd thesis, Université de Franche-Comté, 2008.
- [23] J. R. Vig, « Quartz crystal resonators and oscillators for frequency control and timing applications. A tutorial », *NASA STIRecon Tech. Rep. N*, vol. 95, août 1994.
- [24] Statek, « The quartz crystal model and its frequencies - Technical Note 32 - », *Technical Note 32 -*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.statek.com/pdf/tn32.pdf>. [Consulté le: 30-mars-2017].
- [25] H. F. Tiersten et D. S. Stevens, « An analysis of nonlinear resonance in contoured-quartz crystal resonators », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 80, n° 4, p. 1122–1132, 1986.
- [26] J.-M. Friedt, « Introduction à la microbalance à quartz: aspects théoriques et expérimentaux », *Bull. L'Union Phys.*, vol. 97, p. 429–440, 2003.
- [27] S. Butterworth, « On Electrically-maintained Vibrations », *Proc. Phys. Soc. Lond.*, vol. 27, n° 1, p. 410, 1914.
- [28] K. S. Van Dyke, « The electric network equivalent of a piezoelectric resonator », *Phys Rev*, vol. 25, n° 6, p. 895, 1925.
- [29] K. S. V. Dyke, « The Piezo-Electric Resonator and Its Equivalent Network », *Proc. Inst. Radio Eng.*, vol. 16, n° 6, p. 742–764, juin 1928.
- [30] J. Rosenbaum, *Bulk acoustic wave theory and devices*. Artech House on Demand, 1988.
- [31] Y.-K. Yong et J. Wang, « Theory and analysis of quartz crystal resonators », in *A Tutorial at the Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium and the European Frequency & Time Forum*, 2011.
- [32] A. Clairet, « Modélisation et analyse numérique de résonateurs à quartz à ondes de volume », Université de Franche-Comté, 2014.
- [33] H. Kimura, S. Uda, et X. Huang, « Relationship between incongruent-melting langatate ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) and associated phases in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ », *J. Cryst. Growth*, vol. 295, n° 1, p. 36–43, sept. 2006.
- [34] C. Klemen, M. Berkowski, B. Deveaud-Pledran, et D. C. Malocha, « Defect structure of Langasite-type crystals: a challenge for applications », in *Proceedings of the 2002 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition (Cat. No.02CH37234)*, p. 301–306, 2002.
- [35] G. M. Kuz'micheva, E. A. Tyunina, E. N. Domoroshchina, V. B. Rybakov, et A. B. Dubovskii, « X-ray diffraction study of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ langasite-type single crystals », *Inorg. Mater.*, vol. 41, n° 4, p. 412–419, avr. 2005.

- [36] B. Boutahraoui *et al.*, « LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) langatate bulk crystal grown from the melt by Czochralski technique and characterization », *Opt. Mater.*, vol. 65, p. 103- 105, mars 2017.
- [37] I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, et A. B. Dubovskii, « Physicochemical properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ », *Inorg. Mater.*, vol. 46, n° 10, p. 1131- 1136, oct. 2010.
- [38] I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, A. B. Dubovskii, et A. Cousson, « Composition, structural parameters, and color of langatate », *Inorg. Mater.*, vol. 46, n° 9, p. 988- 993, sept. 2010.
- [39] G. M. Kuz'micheva *et al.*, « The color of langatate crystals and its relationship with composition and optical properties », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 47, n° 2, p. 131- 138, février 2012.
- [40] I. A. Kaurova *et al.*, « Growth and Neutron Diffraction Investigation of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ Crystals », *J. Mater.*, vol. 2013, p. e191626, mars 2013.
- [41] O. A. Buzanov, E. V. Zabelina, et N. S. Kozlova, « Optical properties of lanthanum-gallium tantalate at different growth and post-growth treatment conditions », *Crystallogr. Rep.*, vol. 52, n° 4, p. 691- 696, juill. 2007.
- [42] O. A. Buzanov, A. V. Naumov, V. V. Nechaev, et S. N. Knyazev, « A new approach to the growth of langasite crystals », in *Proceedings of 1996 IEEE International Frequency Control Symposium*, p. 131- 136, 1996.
- [43] H. Kawanaka, H. Takeda, K. Shimamura, et T. Fukuda, « Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 183, n° 1, p. 274- 277, janv. 1998.
- [44] B. Chai, J. L. Lefaucheur, Y. Y. Ji, et H. Qiu, « Growth and evaluation of large size LGS ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) LGN ($\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) single crystals », in *Proceedings of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium (Cat. No.98CH36165)*, p. 748- 760, 1998.
- [45] G. M. Kuzmicheva, E. N. Domoroschina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, et E. A. Tyunina, « A family of langasite: growth and structure », *J. Cryst. Growth*, vol. 275, n° 1-2, p. e715- e719, février 2005.
- [46] G. M. Kuz'micheva *et al.*, « Point defects in langatate crystals », *Crystallogr. Rep.*, vol. 54, n° 2, p. 279- 282, mars 2009.
- [47] T. Taishi, N. Bamba, K. Hoshikawa, et I. Yonenaga, « Single crystal growth of langataite ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) by vertical Bridgman (VB) method along $[2\ 1\ \bar{1}\ 0]$ in air and in an Ar atmosphere », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 1, p. 205- 209, décembre 2008.

- [48] C. F. Klemenz, « High-Quality 2 Inch $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Crystals for Oscillators and Resonators », in *Advances in Electronic Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Inc., p. 169- 176, 2005.
- [49] A. Nehari, « Etude et caractérisation de la synthèse de milli-billes d'alumine alpha et de la cristallogénèse du saphir pur et dopé titane », thèse, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, 2011.
- [50] D. T. J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth 2: Bulk Crystal Growth, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics*. North-Holland, 1994.
- [51] G. Müller, J.-J. Métois, et P. Rudolph, *Crystal Growth - From Fundamentals to Technology*. Elsevier, 2004.
- [52] S. Uda et O. Buzanov, « Growth of a 3" langasite crystal with clear faceting », *J. Cryst. Growth*, vol. 211, n° 1-4, p. 318- 324, avril 2000.
- [53] M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, P. Peshev, et W. Piekarczyk, « On the conditions of formation of a flat crystal/melt interface during Czochralski growth of single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 83, n° 4, p. 507- 516, juillet 1987.
- [54] M. Dudley, « Synchrotron White Beam X-Ray Topography Characterization of LGX and SXGS Bulk Single Crystals, Thin Films and Piezoelectric Devices », avr. 2007.
- [55] M. Assoud, « Mineralisation et usinabilité des matériaux de la famille des langasites », 2006.
- [56] R. Fachberger, E. Riha, E. Born, et P. Pongratz, « Homogeneity of langasite and langatate wafers for acoustic wave applications », in *Ultrasonics, 2003 IEEE Symposium on*, vol. 1, p. 100-109, 2003.
- [57] S. A. Sakharov, Y. Pisarevsky, A. V. Medvedev, P. A. Senushencov, et V. Lider, « Surface and volume defects in langasite crystals », in *Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*, p. 642- 646, 1995.
- [58] A. N. Gotalskaja, D. I. Dresin, S. N. Schegolkova, N. I. Saveleva, V. V. Bezdelkin, et G. N. Cherpoukhina, « Langasite crystal quality improvement aimed at high-Q resonator fabrication », in *Proceedings of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*, p. 657- 666, 1995.
- [59] H. Takeda, K. Shimamura, V. I. Chani, et T. Fukuda, « Effect of starting melt composition on crystal growth of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ », *J. Cryst. Growth*, vol. 197, n° 1-2, p. 204- 209, février 1999.

- [60] R. Fachberger, T. Holzheu, E. Riha, E. Born, P. Pongratz, et H. Cerva, « Langasite and langatate nonuniform material properties correlated to the performance of SAW devices », in *Proceedings of the 2001 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition (Cat. No.01CH37218)*, p. 235- 239, 2001.
- [61] R. Fachberger, E. Riha, E. Born, W. Ruile, P. Pongratz, et S. Kronholz, « Homogeneity of langasite and langatate wafers », in *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2002. IEEE International*, p. 311–319, 2002.
- [62] C. Klemen, « Liquid phase epitaxy of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ », in *Proc. 15th European Frequency and Time Forum*, p. 42–46, 2001.
- [63] I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, et A. Cousson, « Application of diffraction methods to the study of volume variations in the composition of a langatate single crystal », *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 8, n° 4, p. 623- 631, juill. 2014.
- [64] R. Yaokawa, H. Kimura, K. Aota, et S. Uda, « Precipitation phenomena in and electrical resistivity of high-temperature treated langatate ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 58, n° 6, p. 1131- 1139, juin 2011.
- [65] M. Assoud, J. J. Boy, K. Yamni, et A. Albizane, « Chemical analysis of LGS and LGT crystals by ICP-AES », p. 71 - 73, janv. 2004.
- [66] D. A. Spassky *et al.*, « Study of the defects in $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals », *J. Lumin.*, vol. 180, p. 95- 102, décembre 2016.
- [67] « Goniomètre SECASI ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.femto-st.fr/fr/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Ressources-disponibles/Microfabrication-hors-salle-blanche/Goniometre-SECASI>. [Consulté le: 03-avr-2017].
- [68] « Usinage par ultrasons ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-d-usinage-42190210/usinage-par-ultrasons-bm7240/>. [Consulté le: 05-avr-2017].
- [69] C. O. Ingamells, « Rapid chemical analysis of silicate rocks », *Talanta*, vol. 11, n° 3, p. 665–666, 1964.
- [70] M. Vernet et K. Govindaraju, *Mise en solution des matériaux avant analyse*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [71] F. Poitrasson, « Principe et utilisation du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre », *Bull. Liaison Société Fr. Minéralogie Cristallogr.*, vol. 13, p. 9–24, 2001.

- [72] B. Rondeau, « Matériaux gemmes de référence du muséum national d'histoire naturelle: exemples de valorisation scientifique d'une collection de minéralogie et gemmologie », Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 2003.
- [73] F. Claverie, B. Fernández, C. Pécheyran, J. Alexis, et O. F. Donard, « Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, n° 7, p. 891–902, 2009.
- [74] H. Tabouret, G. Bareille, F. Claverie, C. Pécheyran, P. Prouzet, et O. F. X. Donard, « Simultaneous use of strontium: calcium and barium: calcium ratios in otoliths as markers of habitat: Application to the European eel (*Anguilla anguilla*) in the Adour basin, South West France », *Mar. Environ. Res.*, vol. 70, n° 1, p. 35–45, 2010.
- [75] A. Barats, C. Pécheyran, D. Amouroux, S. Dubascoux, L. Chauvaud, et O. F. X. Donard, « Matrix-matched quantitative analysis of trace-elements in calcium carbonate shells by laser-ablation ICP-MS: application to the determination of daily scale profiles in scallop shell (*Pecten maximus*) », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 3, p. 1131–1140, 2007.
- [76] « Géosciences Montpellier - La Microsonde Electronique (EPMA) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip.php?article111>. [Consulté le: 04-avr-2017].
- [77] D. McKie et C. McKie, « Crystalline solids », *Cryst. Solids McKie Duncan McKie Christine Lond. Nelson 1974*, 1974.
- [78] G. E. hadj Ahmed, « Croissance cristalline de saphir non dopé préformé et étude des effets de la matière première et des vitesses de tirage sur la distribution des bulles et la qualité cristalline », Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.
- [79] A. Mariam, « Contribution à l'étude de l'attaque chimique du cristal de Langasite », Université de Franche-Comté, 2007.
- [80] P. Roumanille, « Caractérisation physico-chimique d'un matériau piézoélectrique monocristallin : La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄, rapport de stage à l'Institut Charles Gerhardt ». Février-Juillet-2014.
- [81] O. A. Buzanov, N. S. Kozlova, E. V. Zabelina, A. P. Kozlova, et N. A. Siminel, « Optical transmission spectra and electrical properties of langasite and langatate crystals as dependent on growth conditions », *Russ. Microelectron.*, vol. 40, n° 8, p. 562–566, 2011.
- [82] B. Angel et W. Vincent, « ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES OF IRON OXIDES ASSOCIATED WITH THE SURFACE OF KAOLINS », *Clay Min.*, vol. 26, p. 263–272, 1978.

- [83] H. Kimura, S. Uda, O. Buzanov, X. Huang, et S. Koh, « The effect of growth atmosphere and Ir contamination on electric properties of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystal grown by the floating zone and Czochralski method », *J. Electroceramics*, vol. 2, n° 20, p. 73–80, 2008.
- [84] E. Fritsch et G. R. Rossman, « An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions », *Gems Gemol.*, p. 126–139, 1987.
- [85] E. Fritsch et G. R. Rossman, « An Update on Color in Gems. Part 2: Colors Involving Multiple Atoms and Color Centers », *Gems Gemol.*, vol. 24, n° 1, p. 3–15, mars 1988.
- [86] B. M. Loeffler et R. G. Burns, « Shedding Light on the Color of Gems and Minerals: The selective absorption of light according to wavelength—the result of various electronic processes whose energies correspond to certain wavelengths of visible light—gives minerals their distinctive hues », *Am. Sci.*, vol. 64, n° 6, p. 636–647, 1976.
- [87] H. H. Tippins, « Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 1, p. 126, 1970.
- [88] V. S. Balitsky et O. V. Balitskaya, « The amethyst-citrine dichromatism in quartz and its origin », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 13, n° 6, p. 415–421, 1986.
- [89] J. Ferguson et P. E. Fielding, « The origins of the colours of yellow, green and blue sapphires », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 10, n° 3, p. 262–265, 1971.
- [90] S. M. Mattson et G. R. Rossman, « Ferric iron in tourmaline », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 11, n° 5, p. 225–234, 1984.
- [91] E. N. Domoroshchina, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, et others, « Effect of Growth Conditions on the Structure and Optical Properties of Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) Crystals », *Perspekt Mater*, n° 4, p. 17–30, 2004.
- [92] E. N. Domoroshchina, « Effect of Growth Conditions on the Composition, Structure, and Properties of Langasite-Family Crystals », in *Extended Abstract of Cand. Sci.(Chem.) Dissertation*, p. 24, 2005.
- [93] M. Itoh, S. Takagi, M. Kitaura, M. Fujita, et N. Endo, « Luminescence properties of piezoelectric single crystals with langasite structure », *J. Lumin.*, vol. 122, p. 205–207, 2007.
- [94] G. Müller, « Convection and Inhomogeneities in Crystal Growth from the Melt », in *Crystal Growth from the Melt*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1–136, 1988.

Liste des figures

Figure I.1. Modèle spatial de la structure cristalline des cristaux de la famille langasite : (a) Vue parallèle à l'axe Z, (b) Vue perpendiculaire à l'axe Z [3]	5
Figure I.2. Sites cationiques dans la maille des cristaux de la famille des langasites	5
Figure I.3. (a) Structure LGT ($a=8.222 \text{ \AA}$ et $2c= 10.272 \text{ \AA}$), (b) Vue le long de l'axe c [001]..	6
Figure I.4. Phénomène macroscopique de la piézoélectricité.	7
Figure I.5. Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [9].....	7
Figure I.6. Applications techniques de la piézoélectricité [10].....	9
Figure I.7. Résonateur à ondes acoustiques de volume de types plaques.	14
Figure I.8. Principaux modes de vibration des résonateurs BAW [23].....	14
Figure I.9. Module et phase de l'impédance des résonateurs BAW (a) quartz 20 MHz [24],	15
Figure I.10. Spectre harmonique [23].	16
Figure I.11. Cisaillement d'épaisseur du résonateur BAW en fonction du rang de partiel.	16
Figure I.12 Spectre radiofréquence d'un résonateur LGT de coupe Y autour du mode (5, 0, 0) situé à environ 10 MHz.	17
Figure I.13. Modélisation d'un résonateur autour de la fréquence de résonance [26].....	18
Figure I.14. Schéma du montage d'une machine de tirage Czochralski.	25
Figure I.15. Forme du cristal générée suivant les différentes étapes de sa formation.	26
Figure I.16. Domaine de la solution solide de LGT [33].	27
Figure I.17. Cristaux LGT développés le long de (a) l'axe Z (b) l'axe X [48]	29
Figure I.18. Schéma des courants de convection dans le bain fondu [53]	31
Figure I.19. Section longitudinale polie de la partie conique d'une boule LGS tirée le long de l'axe Z, après attaque chimique par HCl. La flèche montre l'inversion de l'interface de convexe à concave [52].	31
Figure I.20. Topographie aux rayons X synchrotron (SWBXT) en transmission enregistrée à partir d'une lame LGT de coupe Z. Notez les stries droites, K, indicatives de facettes. C indique les fissures, D dislocations [54].....	35
Figure I.21. Les 'etch pits' sur une lame LGS polie de coupe Z après attaque chimique dans H_3PO_4 à chaud [7].	36
Figure I.22. Striations sur une lame LGT de coupe X après attaque chimique dans H_3PO_4 à chaud. En haut: microphotographie Nomarski, en bas: profil AFM [61].	38
Figure I.23. Topographie aux rayons X synchrotron (SWBXT) en transmission enregistrée à partir d'une lame LGT de coupe Z [54]	38

Figure II.1 Lingots LGT de différents fournisseurs.	44
Figure II.2 Représentation d'une coupe Y.	45
Figure II.3 a) lingot LGT de direction de croissance Z b) Découpe à partir du lingot des échantillons destinés aux différentes techniques d'analyse.	46
Figure II.4. Découpe des lames Y dans un bloc LGT par la scie annulaire Burger et Meyer TS23 (au Département Temps-Fréquence).	46
Figure II.5. Goniomètre aux rayons X, prototype Département Temps-Fréquence [66].	46
Figure II.6. Rectification cylindrique de la lame.	48
Figure II.7 Usinage par ultrasons : a) usinage par ultrasons b) sonotrode c) lames LGT collées sur support d) échantillons LGT collés sous forme cylindrique usinés par ultrasons.	49
Figure II.8. Outillage rodage/polissage (a) Rodoir en fonte	50
Figure II.9. Face LGT M19 coupe-Y vue au microscope grossissement 20 (à gauche) état initial (à droite) après rodage SiC 5 μm	51
Figure II.10. Rugosimètre MAHR (PERTHOMETER).	51
Figure II.11. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y état initial.	52
Figure II.12. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y rodage CSi 9 μm	52
Figure II.13. Profil de la surface de LGT M19 coupe Y rodage CSi 5 μm	52
Figure II.14 Métallisation des échantillons LGT.	54
Schéma II.15. Mode opératoire pour la dissolution de LGT par voie humide.	57
Schéma II.16. Mode opératoire pour la dissolution de LGT par voie sèche.	58
Figure II.17. Schéma de principe du spectromètre de masse à torche à plasma à couplage inductif et ablation laser [70].	59
Figure II.18. Schéma de principe de l'analyseur de masse quadripolaire. Les quatre barreaux, de section hyperbolique du côté des ions, sont alimentés en courant de façon à ne laisser passer qu'une seule masse pour chaque courant. Tous les autres suivent une trajectoire hélicoïdale et vont s'écraser contre les barreaux [71].	60
Figure II.19. Découpe d'un barreau LGT le long de l'axe de tirage	61
Figure II.20. Echantillons pour l'EPMA	63
Figure II.21. Représentation des processus de pulvérisation et d'ionisation dans la décharge lumineuse.	64
Figure II.22 Diffractomètre Oxford Diffraction Xcalibur.	65
Figure II.23. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	67
Figure II.24. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ; analyse à température de l'azote liquide.	68

Figure II.25. Cellule cryogénique.	68
Figure II.26. Principe de l'enregistrement d'un spectre RPE.....	70
Figure II.27. Spectromètre RPE Bruker ER100.	71
Figure II.28. Echantillon LGT préparé pour les mesures de conductivité électrique.	73
Figure II.29. Les grandes étapes de fabrication d'un résonateur à partir d'une « boule » avec axe de tirage suivant Z.	74
Figure II.30 Modèle électrique équivalent Butterworth - Van Dyke (BVD) d'un résonateur piézoélectrique autour de la fréquence de résonance	75
Figure II.31. Méthode graphique pour déterminer le facteur de qualité Q [32].....	75
Figure III.1 Photos des échantillons LGT de coupe Y et Z coupés à partir des lingots ou des segments du même lingot: (a) CI6 ba, (b) CI6 aa, (c) CK, (d) L15, (e) L18 non recuit, (f) L18 recuit O ₂ , (g) L18 recuit Ar, (h) M40 ba, (i) M40 aa, (j) M44 non recuit (k) M44 recuit air (l) M43 recuit lingot, (m) M43 recuit lame, (n) M19 (o) Fn (p) Fo, (q) LGS.	79
Figure III.2. Positionnement des résultats des analyses chimiques par rapport aux limites du domaine LGT seul.	84
Figure III.3 Distribution de la teneur en Ga (2 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne La).	85
Figure III.4 Distribution de la teneur en La (3 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne Ga).	85
Figure III.5 Distribution de la teneur en Ta (3 traits) le long de l'axe de tirage du lingot L15 (étalon interne Ga).	85
Figure III.6 Distributions des impuretés le long de l'axe de tirage du lingot L15 : (a) Fe, (b) Ti, (c) Na, (d) Mg, (e) Zr, (f) Pr.....	88
Figure III.7. Spectres de transmission UV-Vis des cristaux LGT.	91
Figure III.8 (a) Lingot LGT CI6 tiré suivant X sous N ₂ , (b) lingot LGT M19 tiré suivant Z sous N ₂ +0.5%O ₂	92
Figure III.9 Influence de l'atmosphère de croissance sur les spectres de transmission UV-Visible des échantillons LGT.	93
Figure III.10 Influence du recuit sous air sur les spectres de transmission UV-Visible du LGT 'M44' et 'M43'.....	94
Figure III.11 Influence du recuit sous Ar en sous O ₂ sur les spectres de transmission UV-Visible du LGT 'L18'.	94
Figure III.12 Effet de recuit sous Ar+H ₂	95

Figure III.13 Photographies des échantillons LGT après irradiation par ultraviolet ($\lambda=266$ nm) focalisée $\sim 10 \mu\text{m}^2$: a) CK, b) L18 recuit Ar, c) L18 non recuit, d) L18 recuit O_2 , e) Fo.....	95
Figure III.14 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres de transmission UV-Visible des échantillons LGT 'CK' et 'Fo' et de l'échantillon LGS.	96
Figure III.15 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres de transmission UV-Visible de l'échantillon LGT 'L18' : non recuit, recuit sous Ar et recuit sous O_2	96
Figure III.16 Spectres transmission IR des cristaux LGT à température de l'azote liquide. ...	97
Figure III.17 Spectre d'absorption IR des échantillons LGT à la température ambiante.	98
Figure III.18 Spectres d'absorption IR des oxydes de base ($7000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$).	99
Figure III.19 Influence de l'atmosphère de croissance sur les spectres de transmission IR des échantillons LGT.	100
Figure III.20 Influence des recuits sous air et sous N_2+O_2 sur les spectres de transmission IR des échantillons LGT.	100
Figure III.21 Influence des recuits sous O_2 et sous Ar sur le spectre d'absorption IR de l'échantillon LGT L18.	101
Figure III.22 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres d'absorption IR des échantillons LGT 'Fo' et 'CK'.	101
Figure III.23 Effet de l'irradiation par ultraviolet ($\lambda = 266$ nm) sur les spectres d'absorption IR des échantillons LGT 'L18 non recuit', 'L18 recuit sous O_2 ', 'L18 recuit sous Ar'.	102
Figure III.24 Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge de LGT 'Fn', LGS et LGS irradié.	102
Figure III.25 Spectres RPE des cristaux LGT et LGS (0-5000 Gauss).	103
Figure III.26 . Photographies des faces de LGT après attaque chimique obtenues par microscope optique : (a) face X grossissement $\times 25$, (b) face Y grossissement $\times 10$, et (c) face Z grossissement $\times 25$	104
Figure III.27 Représentation d'un profil de rugosité de la face Y après attaque chimique sur 5 mm.	105
Figure III.28 Représentation d'un profil de rugosité sur 7 mm de la face Z après attaque chimique.	105
Figure III.29 Représentation du profil de rugosité de la face X après attaque sur 7mm.	105
Figure III.30 Variations de la fréquence de résonnance (courbe pointillée bleue) et la résistance motionnelle (rouge) avec la température.	107
Figure III.31 Variations de la fréquence (---) et la résistance motionnelle (—) du résonateur LGT M40 avec la température avant (a) et après (b) recuit sous air, 1000°C , 48h.	109

Liste des tableaux

Tableau I.1. Sites occupés et positions atomiques de LGT, d'après la référence [5].....	6
Tableau I.2. Paramètres structuraux du LGT, LGS et quartz.....	6
Tableau I.3. Comparaison entre les propriétés de LGS, LGT et le quartz.	12
Tableau I.4. Paramètres des résonateurs langatate en fonction de leur provenance d'origine [22].	23
Tableau I.5. Origine des différents défauts de réseaux cristallins.....	40
Tableau II.1. Exemple de mesures d'une coupe Y dont l'angle de Bragg du plan Y est de 12 ;47°.	47
Tableau II.2. Tableau récapitulatif de l'épaisseur minimale à enlever à chaque étape pour obtenir un <i>Ra en amélioration</i> constante.....	50
Tableau II.3 Eléments chimiques à analyser	55
Tableau II.4. Configuration du spectromètre IRTF.....	69
Tableau III.1 Les conditions de croissance et du recuit post-croissance des échantillons LGT de différents fournisseurs.	80
Tableau III.2 Résultats de l'analyse chimique par ICP-AES précédé par la minéralisation des cristaux LGT.	82
Tableau III.3 Comparaison entre les résultats des analyses par ICP-AES, ICP-MS et EPMA.	83
Tableau III.4 Résultats de l'analyse des cristaux LGT par fs LA-ICP-MS en ppm.	86
Tableau III.5 Résultats de l'analyse des échantillons LGT par ICP-AES en ppm.....	86
Tableau III.6 Résultats de l'analyse des échantillons LGT par GDMS en ppm.	86
Tableau III.7 Distribution transversale (4 traits) des impuretés du lingot LGT L15 (étalon interne Ta).	87
Tableau III.8 Données de diffraction des rayons X sur monocristaux LGT.	89
Tableau III.9 Longueurs de liaisons (Å) dans les polyèdres de LGT.	90
Tableau III.10 Mesures de la résistivité électrique des échantillons LGT.	104
Tableau III.11 Paramètres motionnels des résonateurs LGT BAW à la température ambiante.	106
Tableau III.12 Effet du recuit sous air sur les paramètres motionnels des résonateurs LGT mesurés à la température ambiante.	108

Annexes

Annexe A. Constantes De La LGT

Les valeurs numériques des coefficients de matrice pour le langatate déterminées par Pisarevski et al. [13] :

Matrice Des Constantes Elastiques C_{ij} [$\times 10^{10}$ N/m²]

$$\begin{vmatrix} 18.94 & 10.80 & 13.2 & 1.37 & 0 & 0 \\ 10.80 & 18.94 & 13.2 & -1.37 & 0 & 0 \\ 13.2 & 13.2 & 26.29 & 0 & 0 & 0 \\ 1.37 & -1.37 & 0 & 5.125 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5.125 & 1.37 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.37 & 4.052 \end{vmatrix}$$

Matrice des constantes piézoélectriques e_{ij} [C/m²]

$$\begin{vmatrix} -0.54 & 0.54 & 0 & 0.07 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.07 & 0.54 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Matrice des Constantes diélectriques ϵ_{ij} [$\times 10^{-12}$ F/m]

$$\begin{vmatrix} 163.80 & 0 & 0 \\ 0 & 163.80 & 0 \\ 0 & 0 & 539.22 \end{vmatrix}$$

Annexe B. Notation des défauts de Kröger et Vink

Dans la notation de Kröger et Vink, un défaut cristallin est désigné par le symbole X_Y^z où X est un ion (La^{3+} , Ga^{3+} , Ta^{5+} , O^{2-} dans le cas de LGT) ou une lacune (noté V), Y est un site ionique (site La^{3+} , Ga^{3+} , Ta^{5+} , O^{2-} dans le cas de LGT) ou interstitiel (noté I), et z est la charge portée par le défaut par rapport à celle du site < normalement > occupé, appelée charge effective (notée $\times$ pour neutre, $'$ pour une charge négative et $\cdot$ pour une charge positive). Ainsi, dans LGT par exemple, une lacune en site La^{3+} se note V_{La}''' , une lacune en site O^{2-} se note $V_{\text{O}}\cdot\cdot$, un Ga^{3+} en site Ta^{5+} se note Ga_{Ta}'' , et un O^{2-} en position interstitiel se note O_{I}'' .

Annexe C. Phénomène de ségrégation

L'équation Scheil-Gulliver décrit la distribution d'un dopant pendant la solidification.

$$C_s(g) = k \cdot C_0(1 - g)^{k-1} \quad \text{Equation Scheil-Gulliver}$$

où C_s est la concentration d'équilibre du dopant dans le solide, C_0 est la concentration d'équilibre du dopant dans le liquide, k est le coefficient de ségrégation et g est la fraction solidifiée du volume total du liquide.

Cette équation est tracée dans la figure ci-dessous pour différents k .

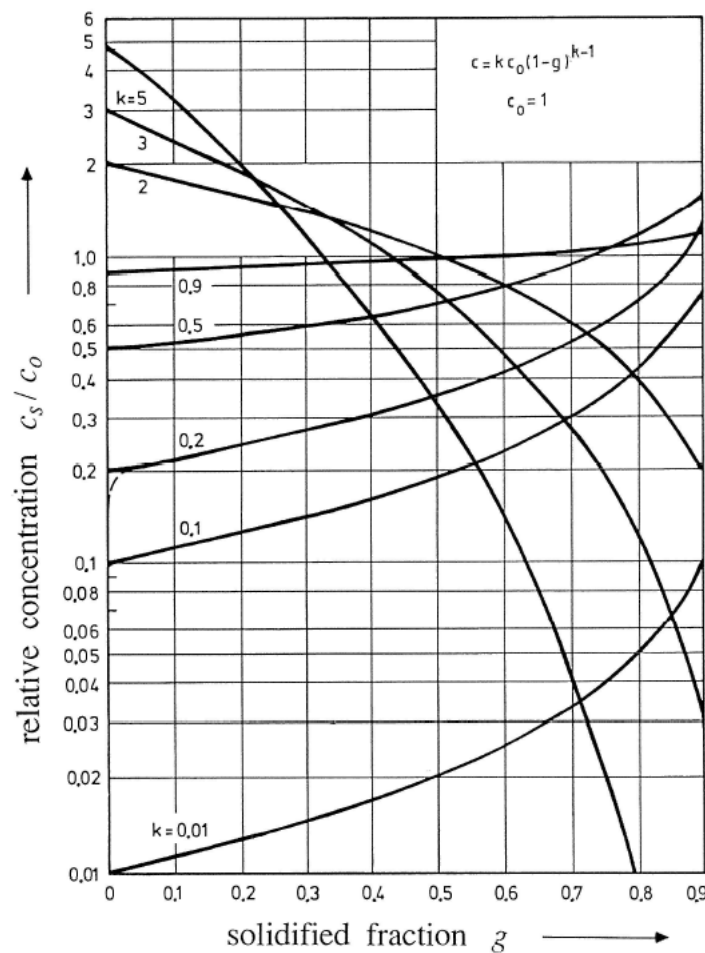


Figure. Concentration relative en soluté C_s/C_0 en fonction de la fraction solidifiée g du volume à l'état fondu pour les différents coefficients de ségrégation [94].

Liste des publications relatives à ces travaux

- J.J. Boy, M. Allani, N. Batis, O. Bel, O. Cambon, J. Haines, & C. Pecheyran, “New LGT crystal for ultra-stable resonators,” in *European Frequency and Time Forum (EFTF)*, 2014, pp. 75–78.
- M. Allani, X. Vacheret, A. Clairet, T. Baron, J.J. Boy, C. Reibel, ...& C. Pecheyran, “How to qualify LGT crystal for acoustic devices?,” in *Frequency Control Symposium & the European Frequency and Time Forum (FCS)*, 2015 Joint Conference of the IEEE International, 2015, pp. 100–105.
- M. Alani, N. Batis, T. Laroche, A. Nehari, H. Cabane, K. Lebbou, & J.J. Boy., “Influence of the growth and annealing atmospheres on the electrical conductivity of LTG crystals,” *Optical Materials.*, 2017, vol. 65, pp. 99–102.
- B. Boutahraoui, A. Nehari, J.J. Boy, X. Vacheret, M. Allani, H. Cabane, ...& K. Lebbou. ‘LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) langatate bulk crystal grown from the melt by Czochralski technique and characterization’. *Optical Materials*, 2017, vol. 65, pp. 103-105.
- Participations aux journées technologiques ‘Cristech’ de 2014 et 2016.
- M. Allani et al., “LGT crystal quality effects on the resonance frequency stability”, communication orale au *18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18th)*, Nagoya, Japon, 7- 12 Août 2016.
- Participation par une communication orale à la conférence *PIEZO 2017*, Madrid, Espagne, 19-22 Février 2017.
- M. Allani, N. Batis, A. Nehari, H. Cabane, K. Lebbou, C. Pecheyran, ...& J.J. Boy. ‘Color Origins in Langatate Crystals’. *International Annals of Science*, 2017, vol.2, no1, p.12-19.
- M. Allani, N. Batis, T. Laroche, A. Nehari, H. Cabane, K. Lebbou, X. Vacheret, J.J. Boy “Effect of the LGT crystal quality on the resonance frequency stability of Bulk Acoustic Waves resonators”. *Advances in Applied ceramics* –Accepted article.

Résumé:

Nous avons caractérisé différents cristaux piézoélectriques de Langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT), de différentes couleurs afin d'évaluer l'influence des défauts sur la qualité de dispositifs du domaine Temps-Fréquence (résonateurs acoustiques).

Nous avons étudié la composition de ces cristaux dont les variations autour de la composition stœchiométrique sont surtout dues à l'évaporation du Ga_2O au cours de la croissance compensée par un excès de Ga_2O_3 dans le mélange initial. Pour déterminer cette composition, la technique ICP-AES, précédée par une mise en solution par fusion alcaline, est la plus fiable.

La présence d'impuretés chimiques, telles que les éléments métalliques ou les terres rares, liée à la pureté des oxydes de base, au frittage de la charge dans un creuset alumine... est étudiée. Nous expliquons ainsi la nature des centres colorés qui évolue selon l'atmosphère de tirage ou lors d'un recuit particulier.

C'est ainsi que nous avons déterminé certaines propriétés de LGT permettant l'obtention de dispositifs comme les résonateurs à ondes de volume dont le produit $Q.f$ est supérieur à celui des résonateurs à quartz. Pour cela, nous montrons notamment qu'il est nécessaire que :

- la composition du cristal soit la plus proche possible de la stœchiométrie,
- la résistivité électrique soit la plus grande possible,
- l'étude spectroscopique ne révèle aucune absorption dans le domaine du visible.

Dans ces conditions, le facteur de qualité Q d'une résonance à 10 MHz peut être de 1.44 million au point d'inversion de la courbe fréquence-température (1.35 pour le quartz) mais qu'il diminue notablement pour atteindre 0.35 million si nous pratiquons un recuit sous air à 1000°C pendant 48 h.

Mots-clés: cristal piézoélectrique Langatate, quartz, résonateur à ondes de volume, produit $Q.f$, tirage Czochralski, composition cristalline, spectrométries IR et UV-Visible, ICP-AES.

Abstract:

We have characterized Langatate piezoelectric crystals $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT), differently colored in order to evaluate the defects influence on the quality of Bulk Acoustic Waves resonators for the Time and Frequency domain.

We have analyzed the composition of crystals whose variations around stoichiometric composition are mainly due to the evaporation of the Ga_2O during growth compensated by adding an excess of Ga_2O_3 in the initial mixture. Among different techniques, the ICP-AES spectrometry, preceded by a dissolution by alkaline fusion seems to be the most accurate technique to determine the composition.

The inevitable presence of chemical impurities, such as metallic elements, rare earth... linked to the purities of the raw materials, to the sintering of the load in an alumina crucible... is also studied. We try to explain in particular the nature of the color centers that evolve according to the growth atmosphere or during a particular annealing.

So, we conclude by a list of necessary properties to obtain BAW resonators exhibiting a $Q.f$ product higher than quartz. For this, we establish that it is necessary that:

- the crystal composition is as close as possible to the stoichiometric composition,
- the electrical resistivity is the highest possible,
- the spectroscopic study does not reveal any absorption band in the visible domain.

In these conditions, we were able to highlight that the quality factor of a 10 MHz resonance is of 1.44 million at the inversion temperature of the frequency-temperature curve (1.35 for the quartz crystal in the same conditions), but that this one decreases significantly to reach 0.35 million if we perform an annealing under air at 1000 °C during 48 hours.

Keywords: piezoelectric crystal Langatate, quartz crystal, BAW resonator, $Q.f$ product, Czochralski pulling, crystalline composition, IR and UV-Visible spectrometries, ICP-AES.

