

# Contrat Doctoral

## Matériaux piézoélectriques : synthèse, caractérisations, propriétés physiques et calculs DFT

La piézoélectricité est une des propriétés physiques des matériaux de structure non-centro-symétrique. Le quartz alpha est le matériau monocristallin de référence. Cependant, le quartz présente des limitations dues à son faible coefficient de couplage ( $k=8\%$  et  $d_{11}=2.1\text{pC/N}$ ) et à sa température de transition  $\alpha\text{-Q}\leftrightarrow\beta\text{-Q}$  à 846K limitant ainsi son domaine d'application en température. Afin de lever ces verrous technologiques, l'équipe s'est intéressée, depuis une quarantaine d'années, aux matériaux de type quartz cristallisant dans la classe 32 et appartenant au groupe d'espace  $P3_121$  ou  $P3_221$ . C'est ainsi que les monocristaux isotopes du quartz de type  $\text{AO}_2$  ( $A=\text{Si, Ge}$ ) et  $\text{ABO}_4$  ( $A=\text{Al, Ga}$  et  $B=\text{P, As}$ ) sont les matériaux historiques de l'équipe d'accueil. La croissance par voie hydrothermale de ces cristaux nécessite l'utilisation d'autoclaves selon diverses conditions P et T ( $150^\circ\text{C}<T<500^\circ\text{C}$  et  $1\text{MPa}<P<300\text{MPa}$ ). Ainsi en modifiant la nature chimique des atomes, il a été démontré que l'on pouvait faire varier les propriétés des matériaux. C'est ainsi que les monocristaux de  $\text{GaPO}_4$  ( $k=16\%$  et  $d_{11}=4.5\text{pC/N}$  et une  $T^\circ$  de transition de 1206K) [1, 2] ont permis un véritable saut technologique par rapport au quartz.  $\text{GaAsO}_4$  ( $k=21\%$  et  $d_{11}=5.5\text{pC/N}$ ) est stable jusqu'à 1303 K [3]. Tous ces travaux sont associés à des calculs théoriques par DFT ce qui permet une meilleure compréhension des matériaux en calculant les grandeurs physiques et les propriétés qui en découlent (constantes élastiques, diélectriques, couplages piézoélectrique électro-optique etc...) le but est de concevoir de nouvelles formulations chimiques des matériaux pour en améliorer leurs performances. Par ailleurs, l'étude de la substitution des éléments chimiques dans les monocristaux permet d'optimiser les propriétés physiques (piézoélectricité, optique non-linéaire) ou en engendrer de nouvelles (nouveaux couplages). Diverses solutions solides ont été synthétisées en substituant partiellement des atomes sur les sites cristallographiques ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  [4],  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{PO}_4$  [5],  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [6]). Ces substitutions conduisent à des comportements intermédiaires entre les deux matériaux parents. Concernant la substitution avec le Fer, élément de transition, les calculs DFT concernant  $\text{FePO}_4$  prédisent une nette amélioration des propriétés piézoélectriques alors que l'étude Raman en  $T^\circ$  de  $\text{FePO}_4$  a montré une modification du mécanisme de transition  $\alpha\text{-Q}\leftrightarrow\beta\text{-Q}$  à une  $T^\circ$  de 983K [7]. La voie consistant à introduire des éléments de transition au sein des tétraèdres de la structure de type quartz est une solution à investiguer pour améliorer encore les propriétés piézoélectriques tout en augmentant le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$ -quartz.

Cette thèse aura donc pour objectif ultime de faire croître des monocristaux de type quartz en introduisant des éléments du bloc d à l'intérieur des tétraèdres. Ces substitutions permettront de modifier l'hybridation à l'intérieur des tétraèdres et pourraient également engendrer des propriétés magnétiques par couplage magnétique entre tétraèdres. Les travaux de cette thèse porteront sur la substitution de  $\text{Ga}^{\text{III}}$  et/ou de  $\text{P}^{\text{V}}$  par des éléments du bloc d dans  $\text{GaPO}_4$ . La première étape consistera à mettre au point les conditions de synthèse hydrothermale du matériau sous forme de poudre poly-cristalline. Puis, le candidat mettra en œuvre et développera des autoclaves ( $T_{\text{max}}=250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{max}}=15\text{bars}$ ) présentant un gradient thermique. Les monocristaux seront obtenus soit par germination spontanée soit par épitaxie sur des germes préexistants. Pour cela, le candidat devra développer diverses compétences expérimentales en chimie des solutions, en mise en œuvre des matériaux (sciage, polissage), en caractérisations des matériaux (DRX, Spectroscopies Raman et Infra-rouge, MEB/EDX, ATD-ATG, RMN du solide, mesures magnétiques, etc...). Tous ces résultats expérimentaux seront confrontés à des calculs DFT. Le code de calcul utilisé sera ABINIT [8] qui utilise un formalisme onde plane / pseudopotentiel. Le candidat n'aura pas de programmation à faire (à moins qu'il ne le désire) mais devra savoir utiliser ABINIT pour le calcul des propriétés piézoélectriques et comprendre les rouages élémentaires de la DFT à l'issue de sa thèse.

### Bibliographie:

- [1] Sensors and Actuator, A61 (1997) 361-363.
- [2] Phys. Rev. B **73**, 014103, 2006.
- [3] Journal of Applied Physics **97**, 1, 2005.
- [4] *Cryst. Eng Comm.*, 18, Issue: 14, 2500-2508, 2016.
- [5] J. Phys. Condens. Matter, **17**, 4463-4474, 2005.
- [6] *RSC Advances*, 3, 2013, 22078.
- [7] *Physical Review B*, 86, 2012, 134104.
- [8] [www.abinit.org](http://www.abinit.org)

### Contacts :

Olivier CAMBON, [olivier.cambon@umontpellier.fr](mailto:olivier.cambon@umontpellier.fr)  
Patrick HERMET, [patrick.hermet@umontpellier.fr](mailto:patrick.hermet@umontpellier.fr)