ICG Montpellier | Institut Charles Gerhardt C2M
cnrs
um2 UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES

Croissance hydrothermale de monocristaux piézoélectriques homéotypes du quartz-α

O.Cambon

STEP – Journée scientifique (22-06-2010, Montpellier)

Introduction:
Homéotypes du quartz-α

Quartz-α

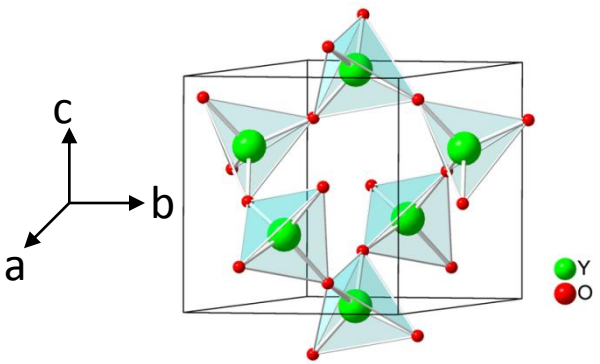
Trigonal

Groupe d'espace: $P3_121$ ou $P3_221$

Paramètres de maille :

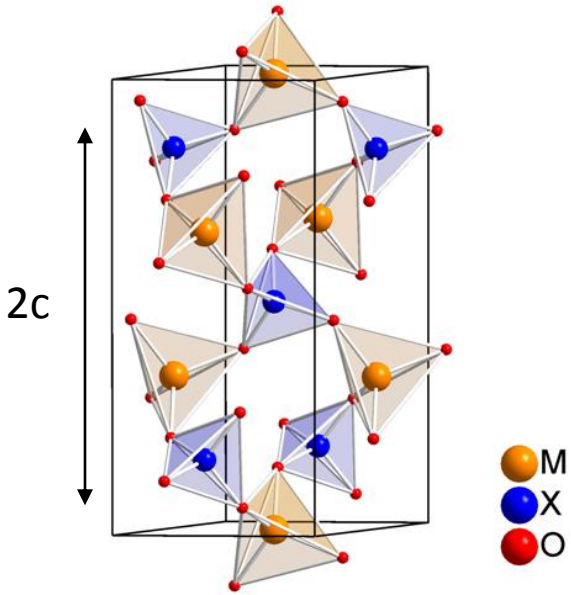
a = 4,913Å c = 5,405Å

AO_2



Oxydes:

- SiO_2
- GeO_2 (métastable à T amb.)



MXO_4

Phosphates:

M = B, Al, Ga, Fe

X = P

Arseniates:

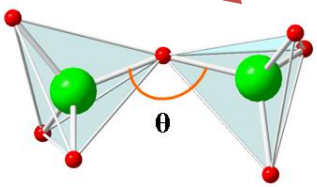
M = B, Al, Ga, Fe

X =As

Dans la famille des matériaux de type quartz-α, les propriétés physiques sont liées à la distorsion structurale

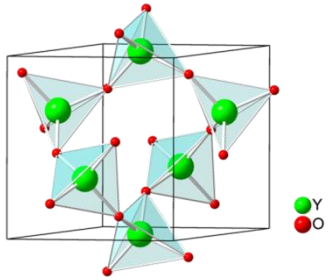
La distorsion peut-être décrite par deux angles inter-dépendants

θ

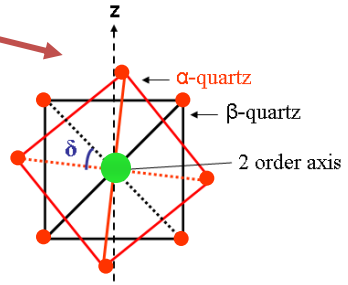


Angle de pont ϑ inter-tétraèdres

ϑ = 154° quartz-β



δ



Angle d'inclinaison des tétraèdres δ

δ = 0 quartz-β

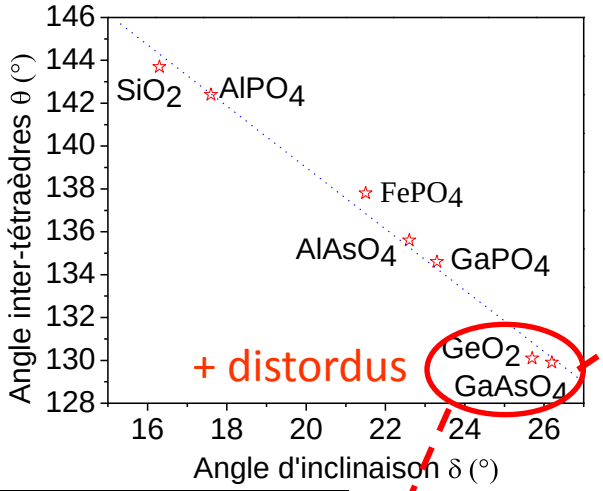
θ ↘ δ ↗ → Distorsion ↗

Relations structure-propriétés

Institut Charles Gerhardt Montpellier C2M

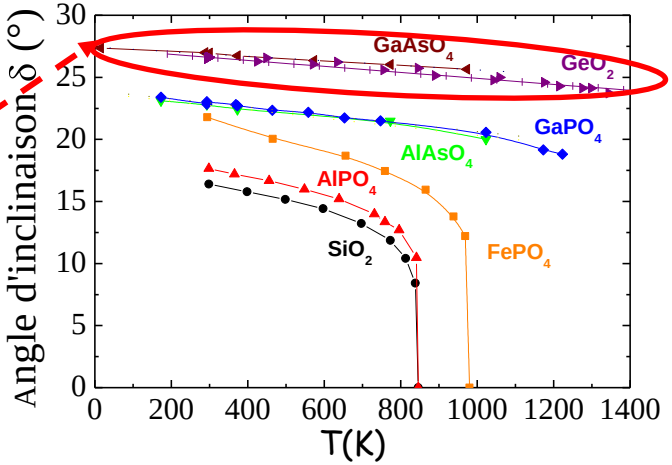
Université Montpellier 2 Sciences et Techniques

Distorsion structurale



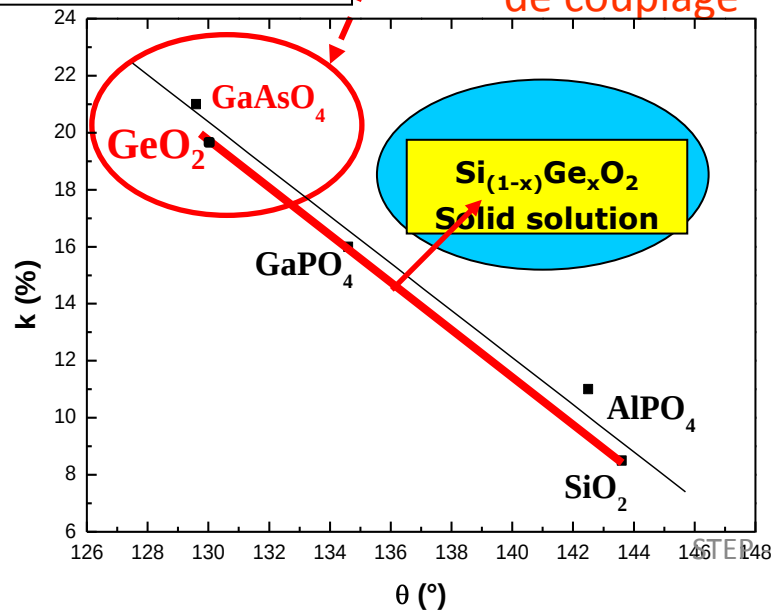
Meilleure stabilité thermique

Stabilité thermique



Propriétés piézoélectriques

Meilleur coefficient de couplage



Etudes en cours:

1- Croissance de monocristaux de **$GaAsO_4$**

2- Croissance de monocristaux **$Si_{(1-x)}Ge_xO_2$**: amélioration du quartz.

- **Croissance hydrothermale:**

Définition: croissance cristalline en solution en utilisant le couple P-T

Cristallogénèses
BP (< 2MPa) ou HP
(50-200MPa)??

Critère de choix: **Solvant**
-Solubilité du matériau
-Réactions parasites

Cristallogénèse BP:
Croissance hydrothermale
des composés de type
MXO_4

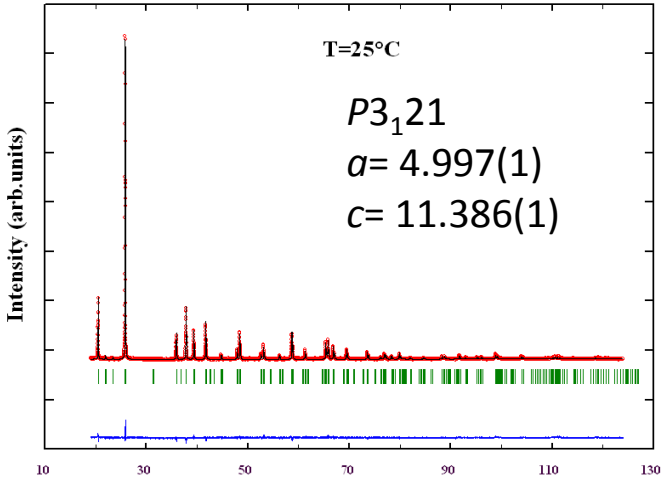
Cristallogénèse HP:
Croissance hydrothermale
des composés de type
AO_2

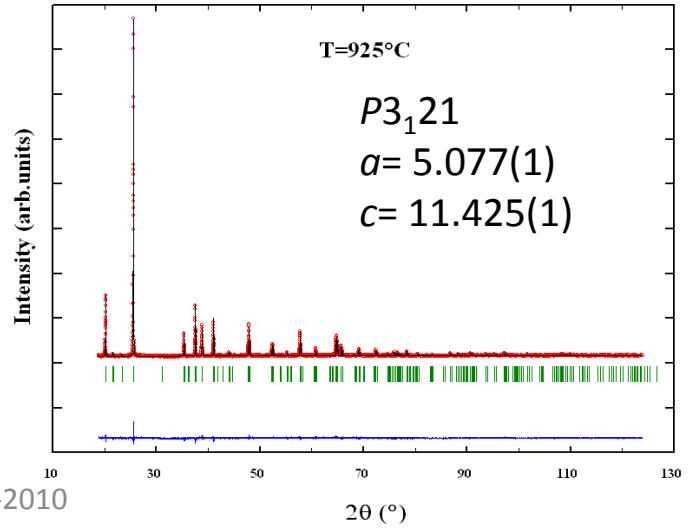
Cristallogénèse BP: Croissance de $GaAsO_4$

Etape 1: oxydation de GaAs par H_2O_2 en présence d'acide sulfurique:

$$GaAs(s) + H_2O_2(l) \xrightarrow{H_2SO_4} Ga^{3+}(aq) + As^{5+}(aq) + H_2SO_4(excès)$$

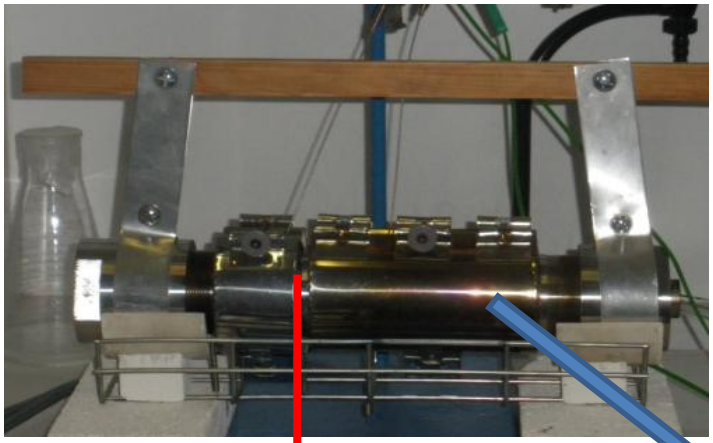
Etape 2: Cristallisation de $GaAsO_4$ α-quartz (corps mère) en autoclave BP(230°C, 15b).

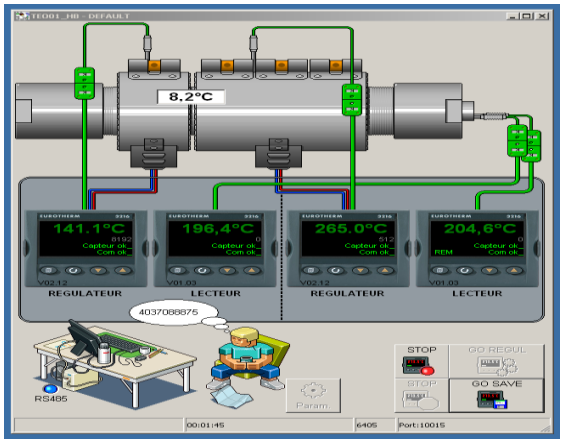


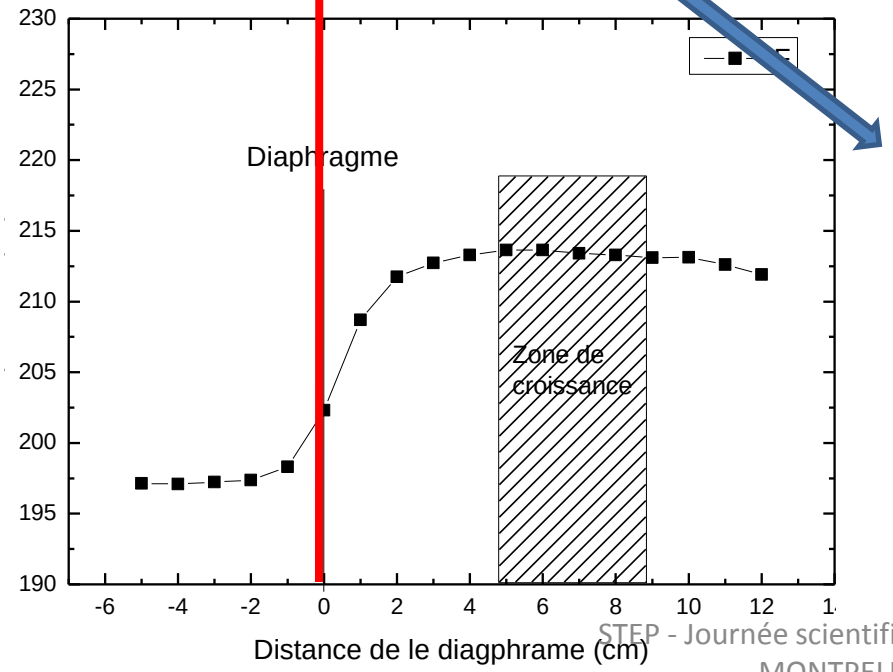


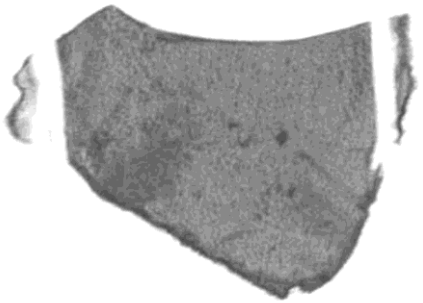
Croissance de $GaAsO_4$

Etape 3: Cristallogénèse en autoclave horizontal bizone BP(230°C, 15b).

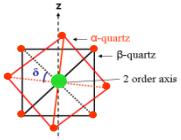




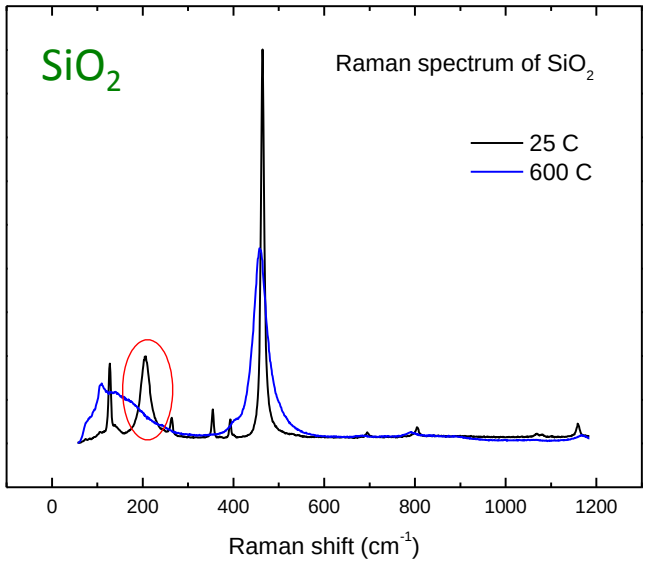


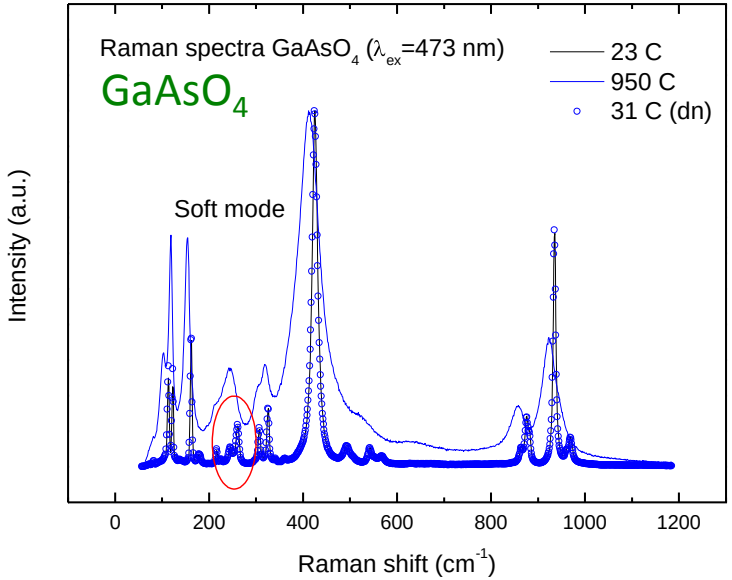


Stabilité thermique: spectroscopie Raman en T°

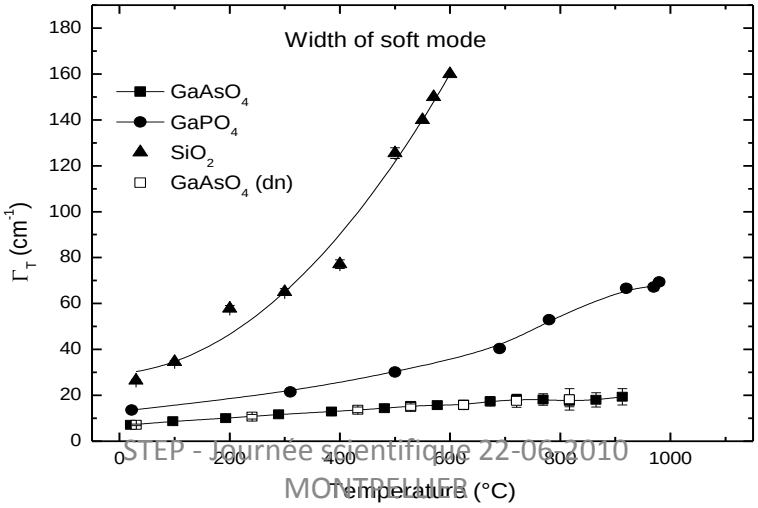


Rotation des tétraèdres: mode impliqué dans la transition de phase α↔β



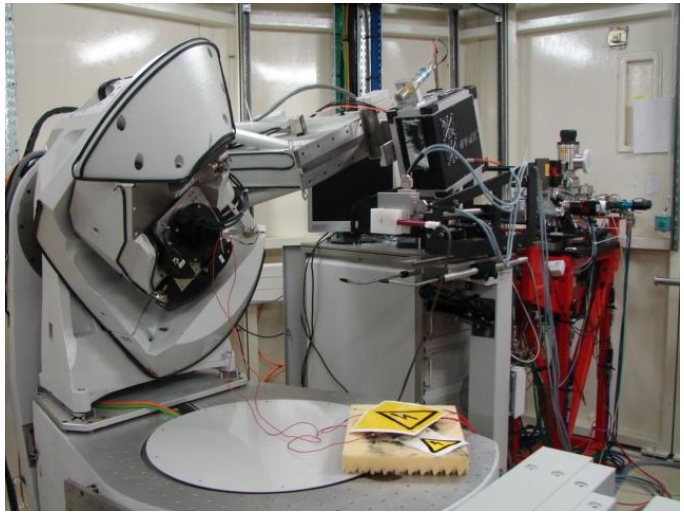


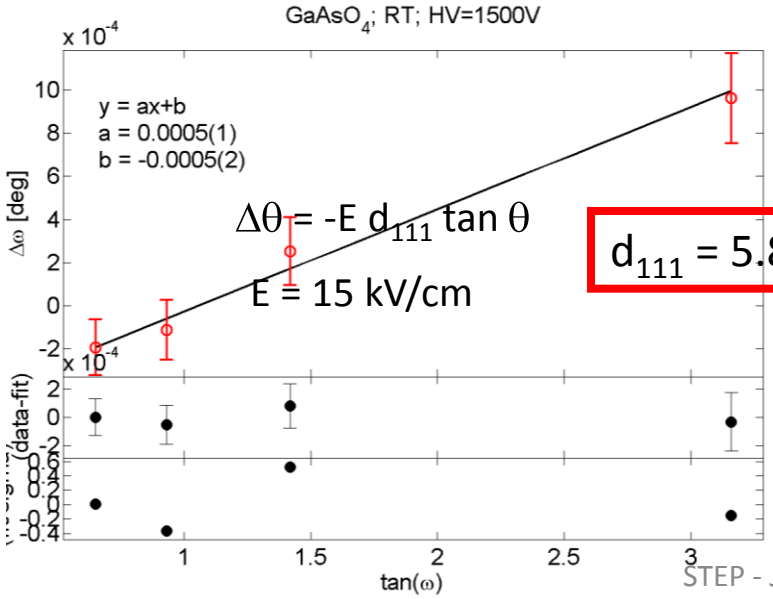
Largeur du mode mou de rotation des Tds



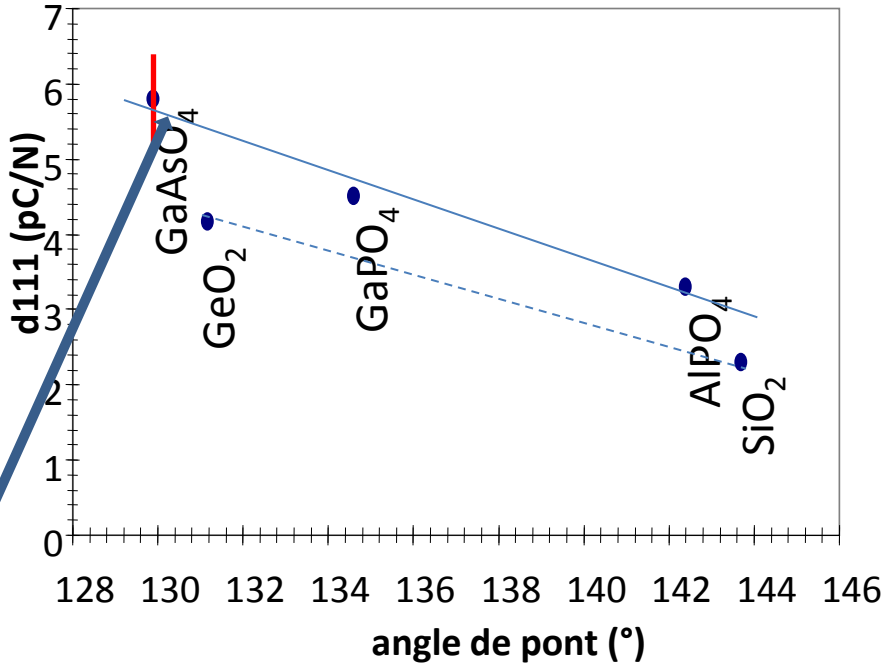
Propriétés piézoélectriques: DRX sous champ électrique

Déplacements piézoélectriques:





d_{111} = 5.8 pc/N



Cristallogénèses HP-HT des matériaux de type AO_2

Institut Charles Gerhardt Montpellier C2M

2 autoclaves *Autoclave-France* hautes pressions/hautes températures
(P_{max}= 190 MPa, T_{max}= 800°C)

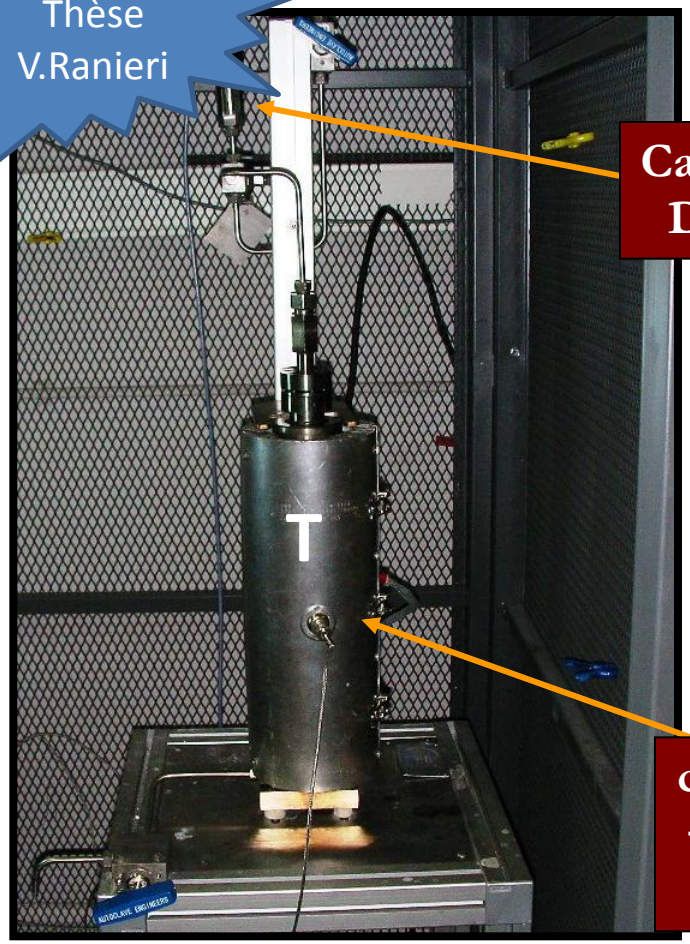
Thèse V.Ranieri

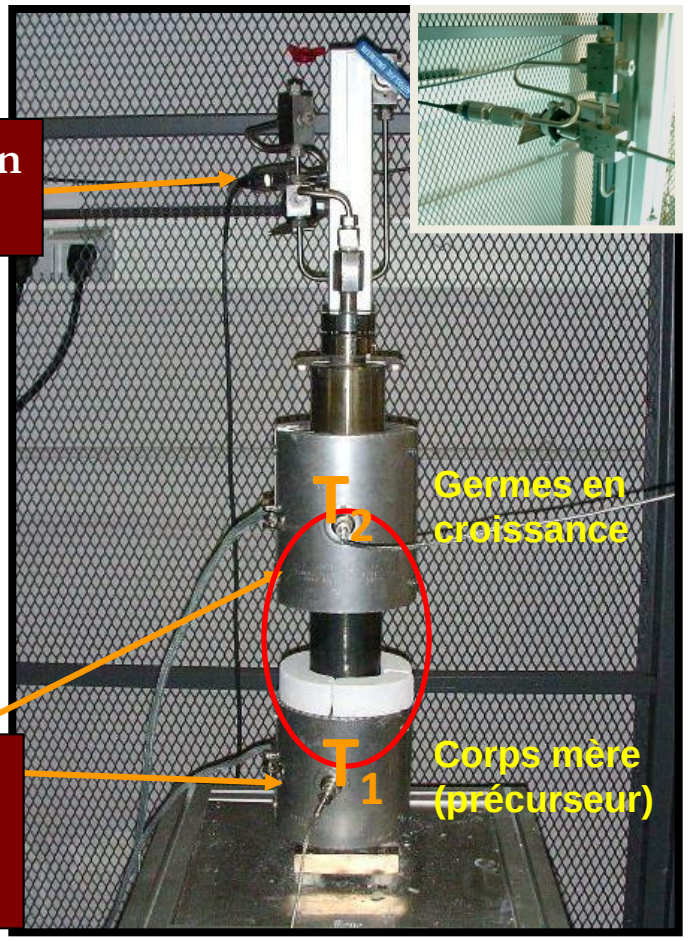
Mesures de solubilité

Capteurs de pression
Disque de rupture

Cristallogénèses

colliers chauffants
+Thermocouples
sécurité

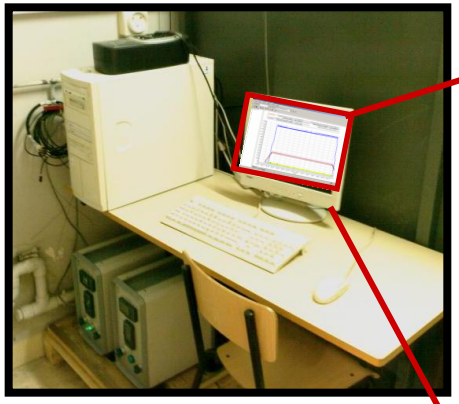




Autoclave de 100 mL

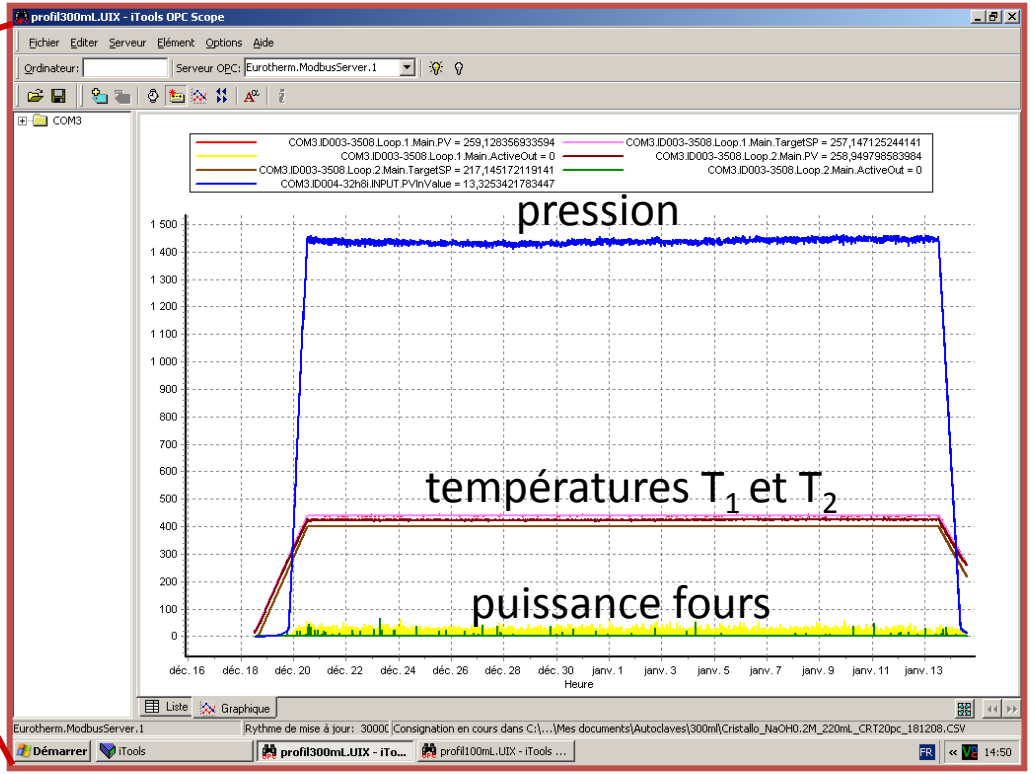
Autoclave de 300 mL

Pilotage informatique des autoclaves



- Programmation des cycles
- Acquisition des paramètres thermodynamiques en continu
- Surveillance à distance
- Sécurités actives P,T_{int}, T_{ext}

Visualisation des données



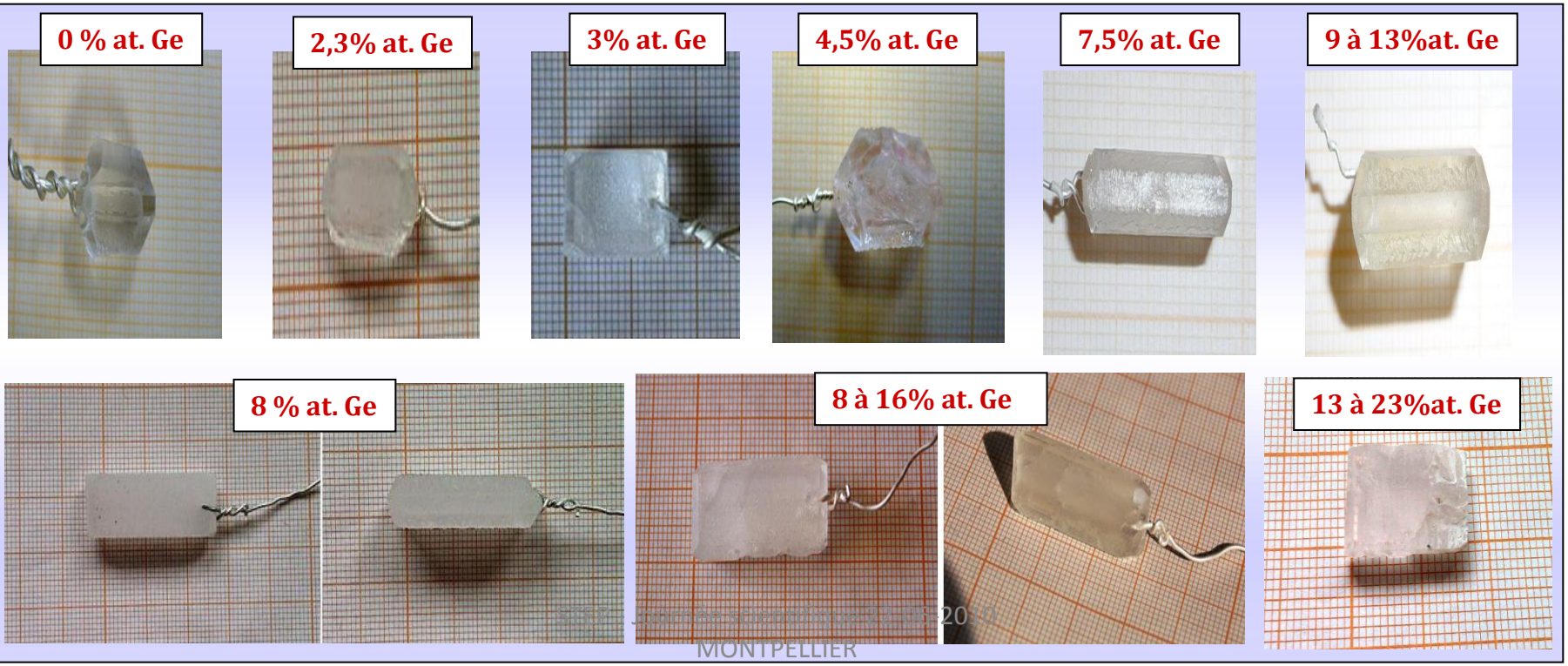
Cristaux obtenus

Synthèse précurseurs
mixtes SiO_2-GeO_2
Par traitement thermique

Verre 30%at Ge

Cristobalite 20%at. Ge

Croissance hydrothermale:



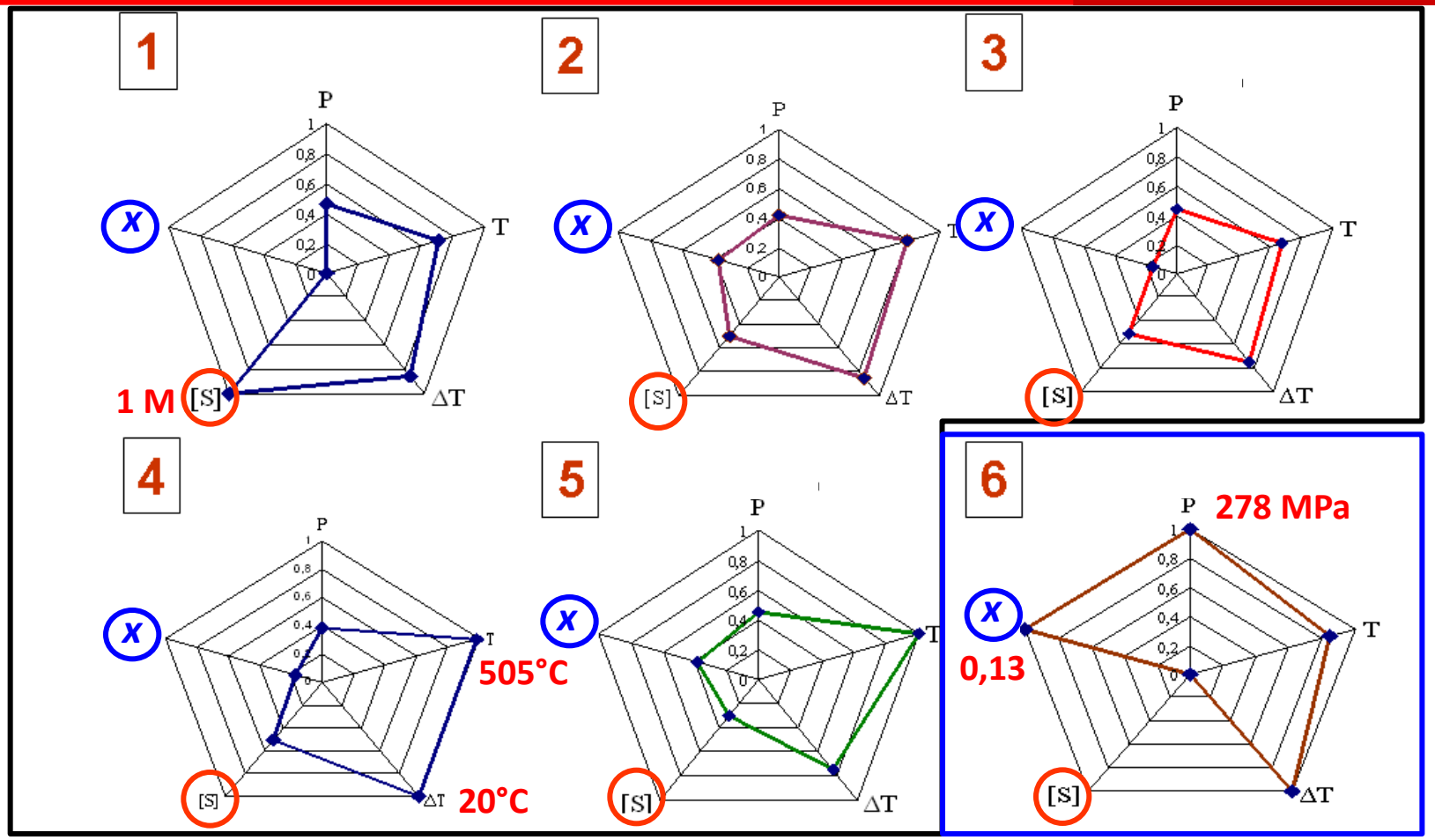
Influence des paramètres sur *x*
C.M: cristobalite $Si_{0,8}Ge_{0,2}O_2$

P= Pression (278 MPa) **T** = Température (505°C) **ΔT**= gradient (20 C)

[S]= concentration solvant (1M) ***x*** = fraction atomique en Ge (0,13)

valeurs des paramètres normalisées

NaOH

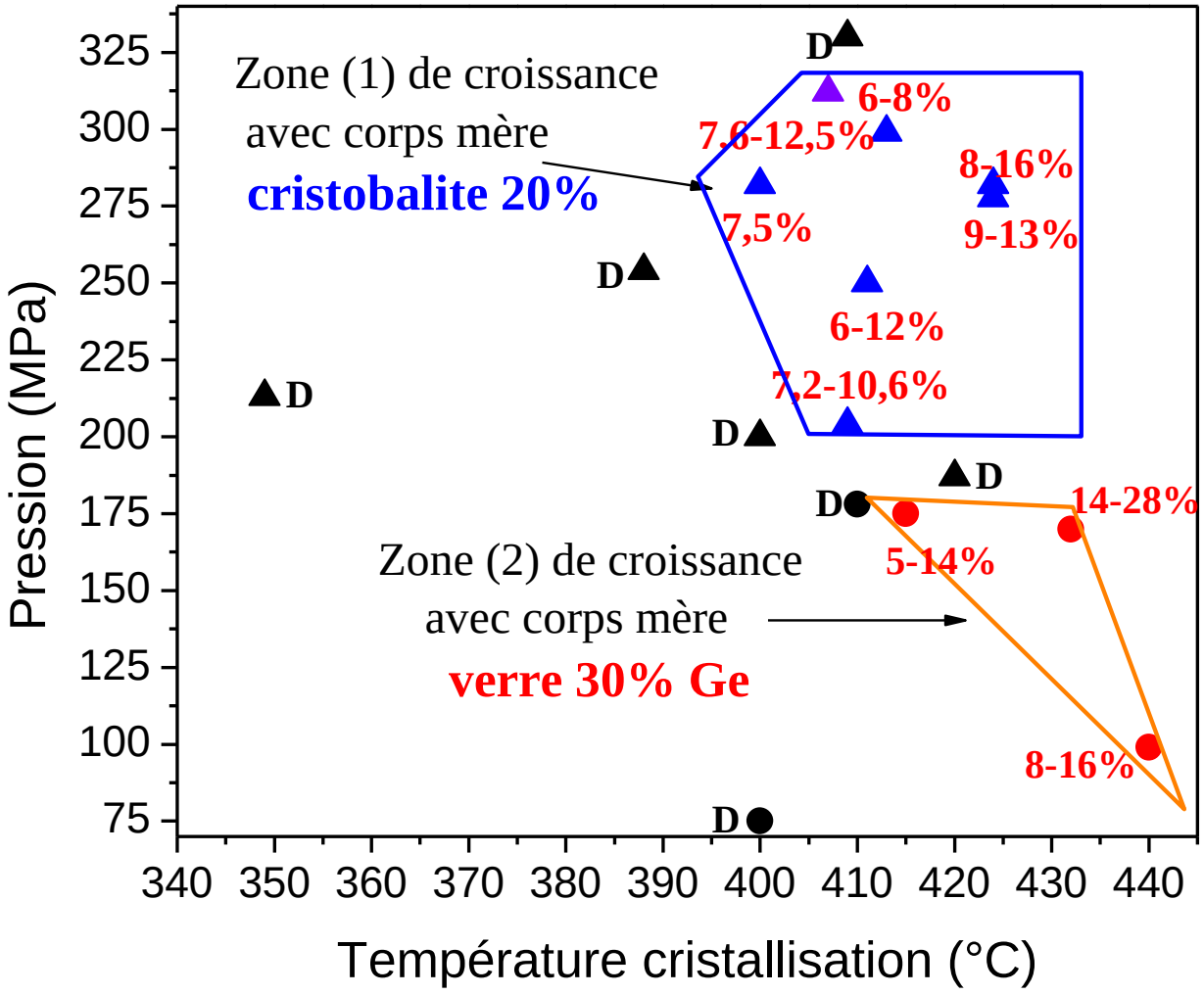


H_2O

% atomique de Ge faible (5%), cause : $Na_4Ge_9O_{20}$
T et ΔT peu influents

% atomique de Ge élevé (13%)

Croissances dans H_2O



D = Dépôt, pas de croissance

▲ Cristobalite 20% Ge

● Verre 30% Ge

Influence de la température:

➡ Croissances à T > 400°C

➡ *x* augmente avec T

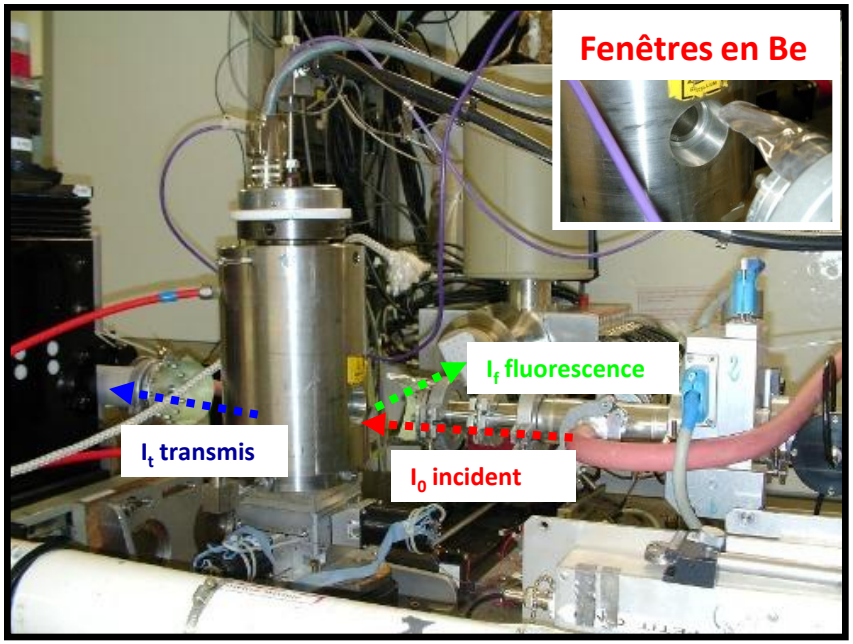
➡ Croissance de cristaux possible dans H_2O

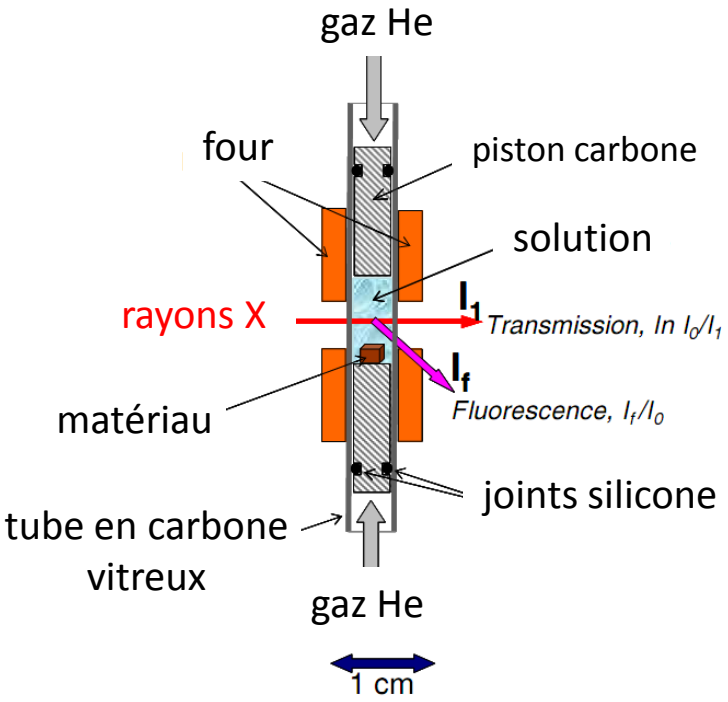
Spectroscopie d'Absorption X
Etude *in situ* du procédé hydrothermal

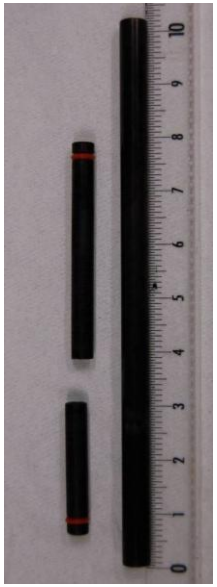
Ligne de lumière CRG BM30B, ESRF (Grenoble)

Objectif: Etudier la réactivité en solution

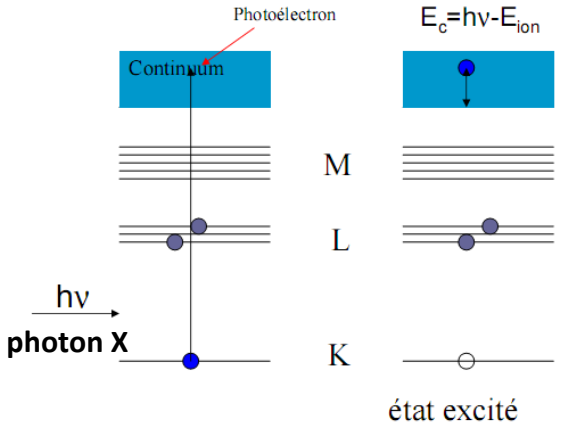
- Spectres d'absorption X collectés en transmission et en fluorescence au seuil *K* du Ge (11,103Kev)
- Rayonnement monochromaté par 2 cristaux de Si (220), rotation des cristaux = balayage en E





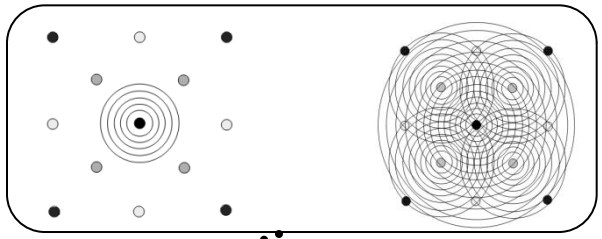


Etude de la dissolution *in situ* par SAX: principe

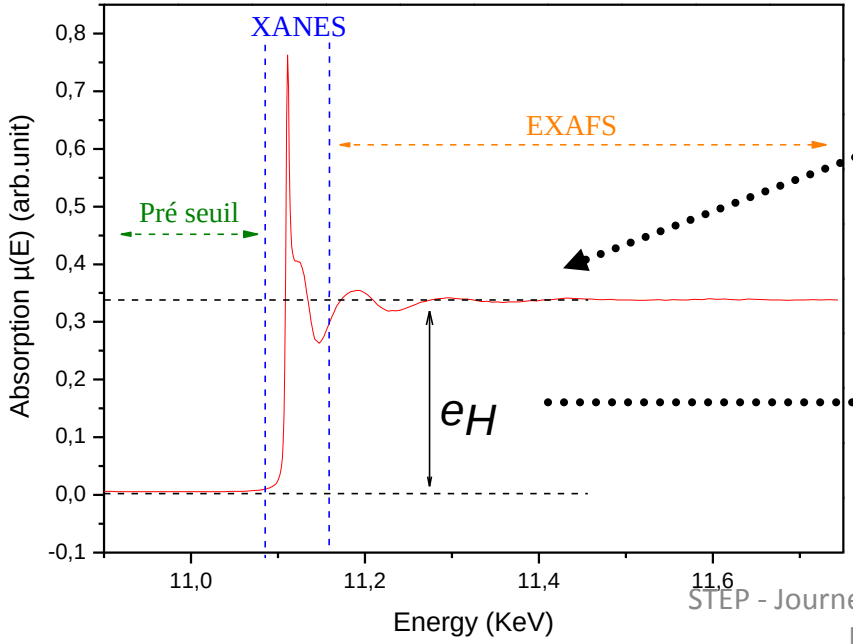


- Excitation d'un électron d'une couche profonde
- Ejection dans le continuum
- Diffusion dans les potentiels des atomes voisin

Interférences quantiques



Spectre d'absorption X



Oscillations sur le spectre SAX

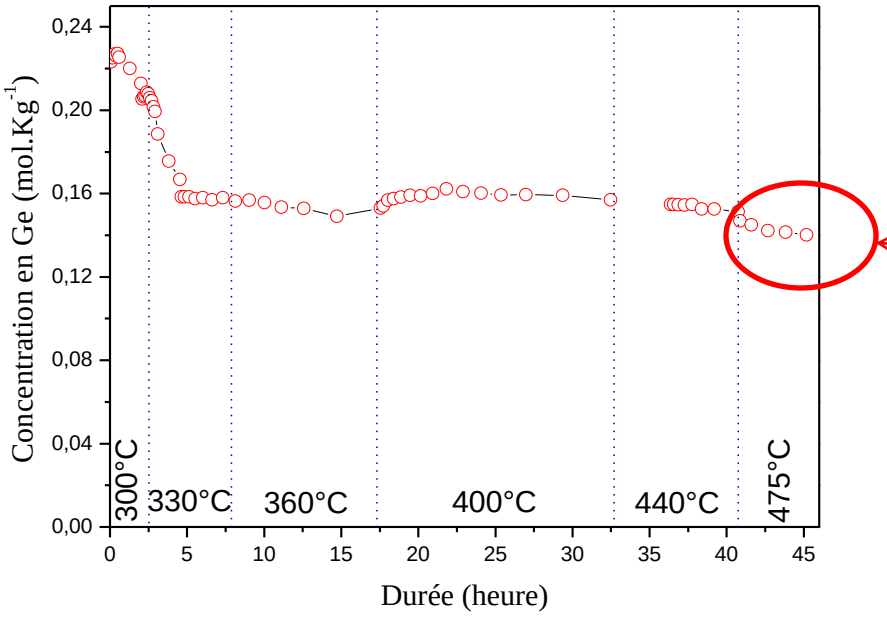
Environnement local autour de l'atome absorbeur

$$e_H = \Delta\left(\frac{\mu}{\rho}\right).x.M_{soluté}.C_{soluté,T,P}.\rho_{solvant,T,P}$$

Etude de la dissolution *in situ* par SAX: Effet du solvant

Cristobalite $Si_{0,8}Ge_{0,2}O_2$: P= 150 MPa

solvant NaOH 0,5M

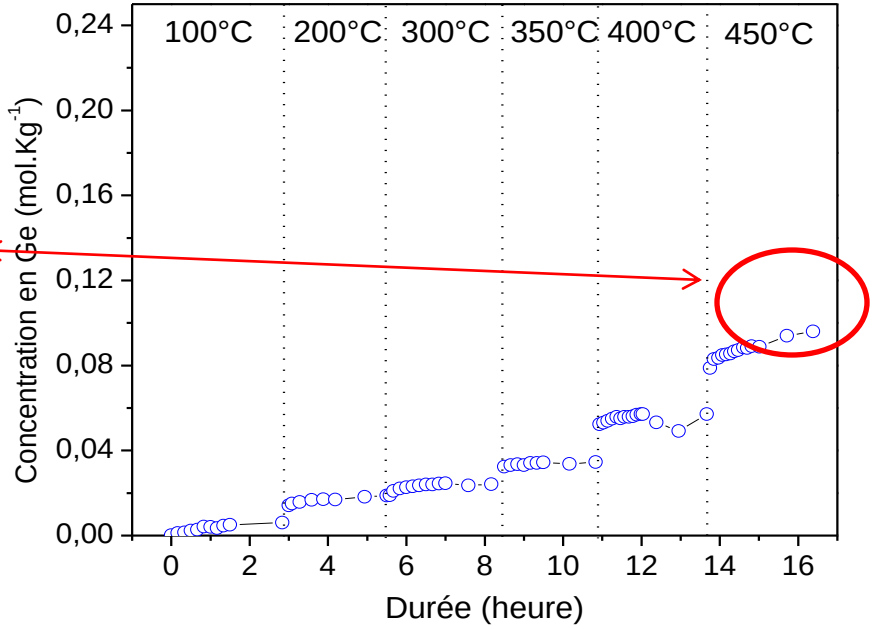


Concentration en Ge élevée dès 300°C
mais diminue en fonction de t et T

⇩

Formation de $Na_4Ge_9O_{20}$

solvant H_2O

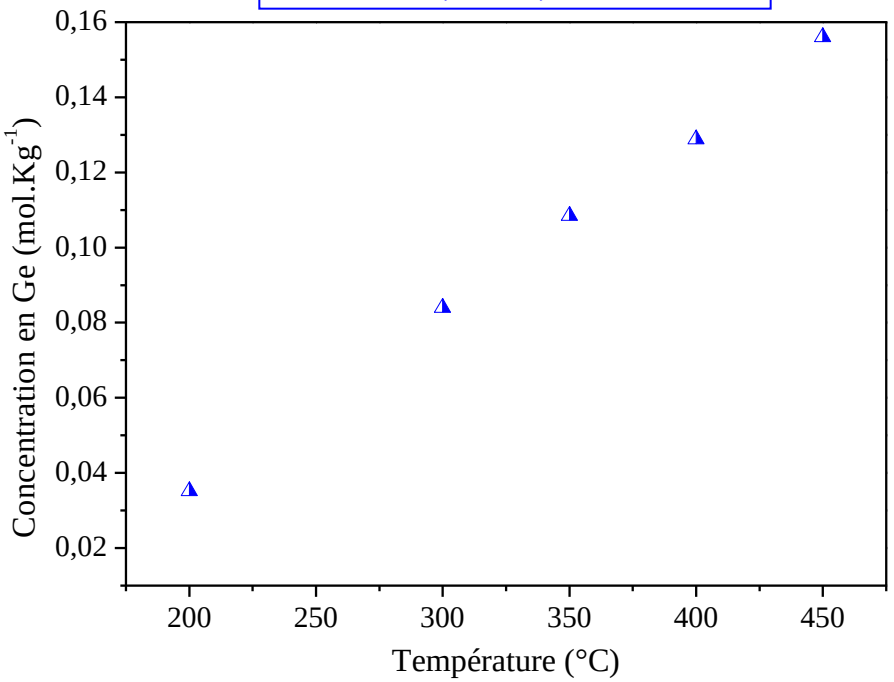


Concentration en Ge plus faible
mais augmente en fonction de t et T

Etude de la dissolution *in situ* par SAX: Effet de la composition

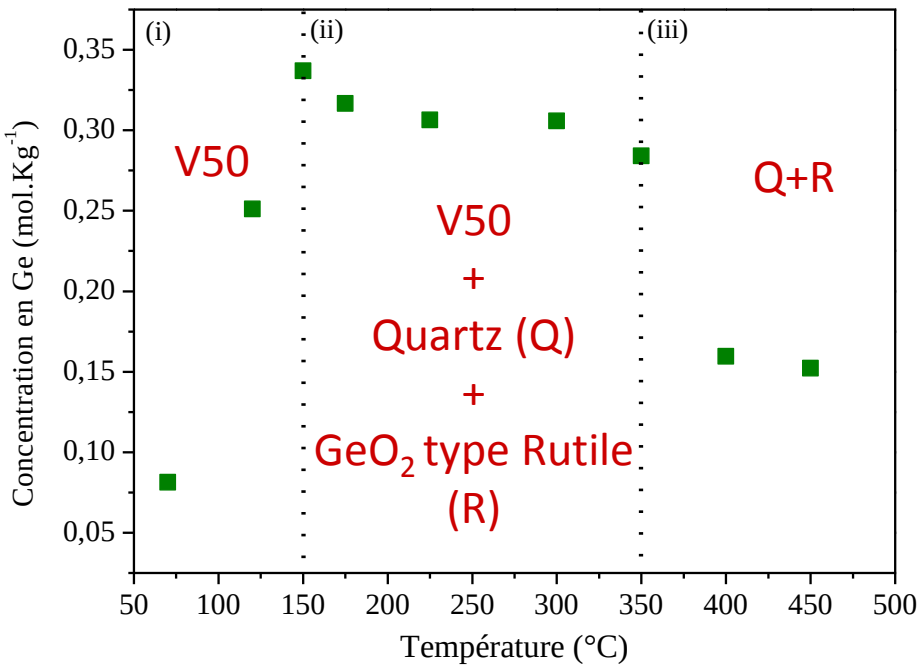
Solvant H_2O, P = 100MPa

Verre $Si_{0,7}Ge_{0,3}O_2$ (V30)



Pas de variation brutale de [Ge] au cours de la montée en température

Verre $Si_{0,5}Ge_{0,5}O_2$ (V50)



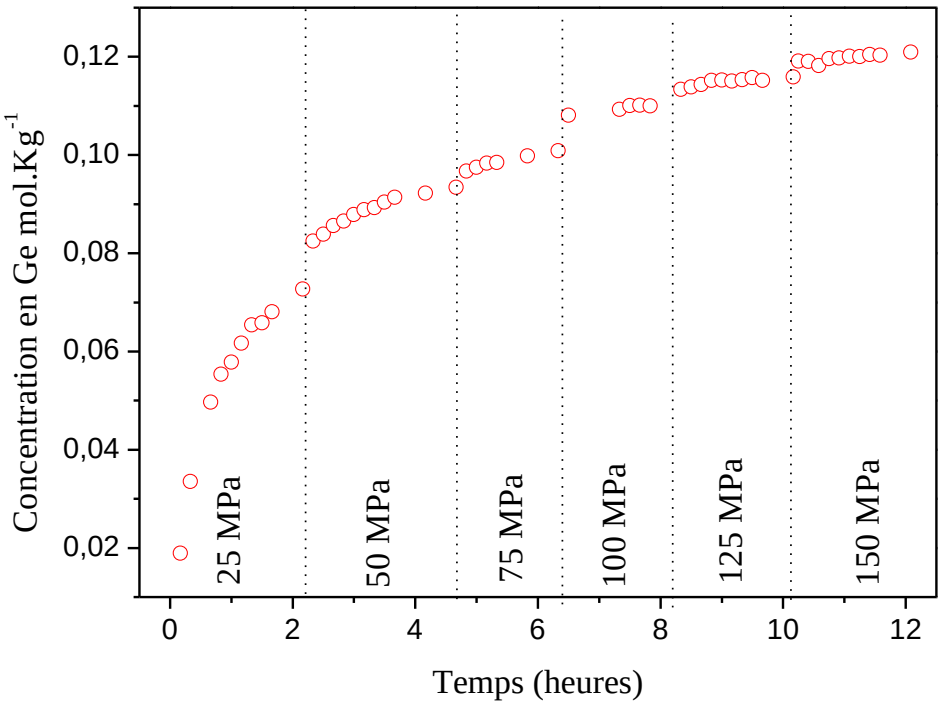
Variation importante de [Ge] au cours de la montée en température

➡ Cinétique de dissolution augmente avec *x*

Etude de la dissolution *in situ* par SAX : Effet de la pression

Dissolution isotherme à 300°C

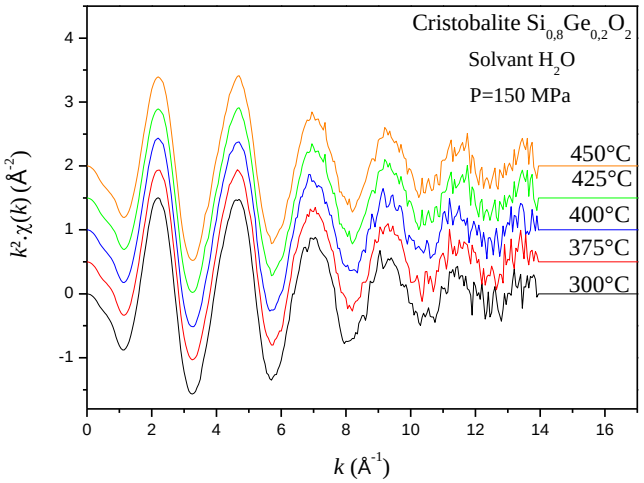
Verre $Si_{0,7}Ge_{0,3}O_2$



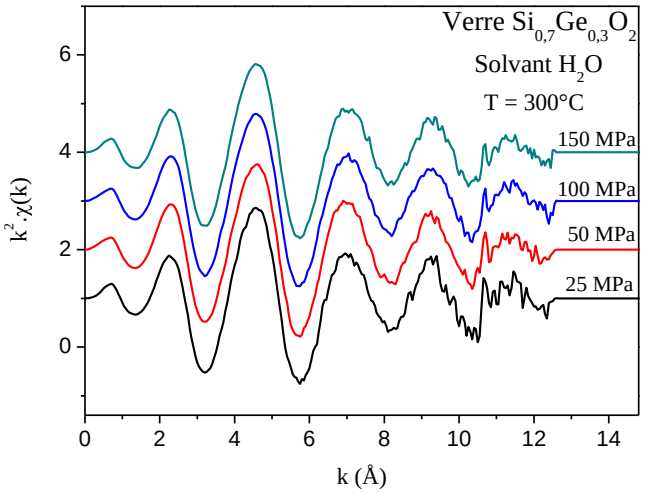
➡ Faible influence de la pression au-delà de 100 MPa

Spéciation du Ge en solution

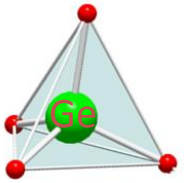
Isobare 150 MPa

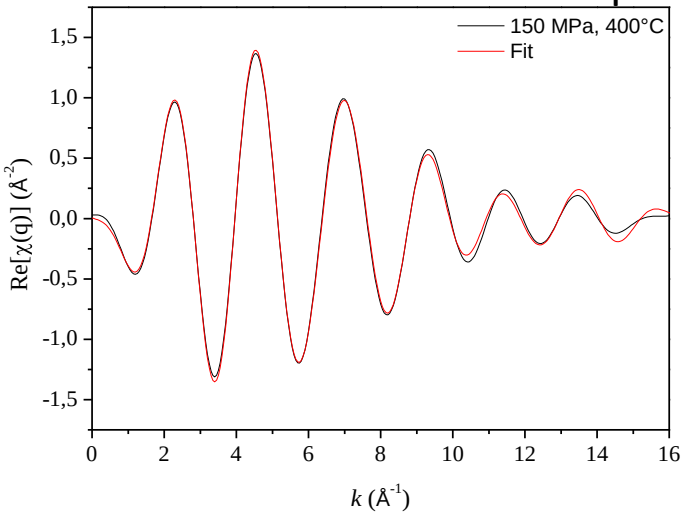


Isotherme 300°C



Ajustement des oscillations avec un modèle tétraédrique





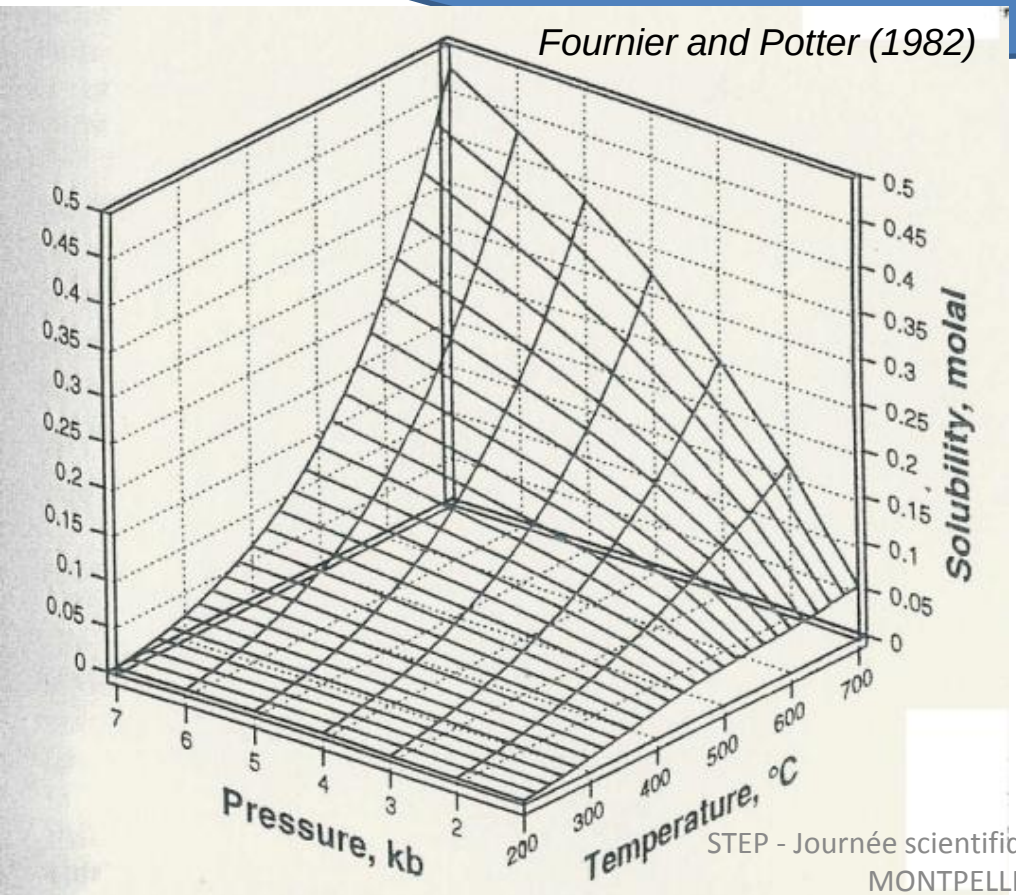
Peu d'évolutions → tétraèdres rigides

T (°C)	Domaine k (Å^{-1})	r_0 (Å)	N_0	σ^2 (10^{-3} Å^2)	ΔE (eV)	Facteur R
300	2,0-15,8	1,76 (1)	4,2 (2)	4,2 (4)	6,3 (4)	0,0001
330	2,0-15,8	1,76 (1)	3,9 (2)	3,9 (6)	5,2 (6)	0,0003
400	2,0-15,8	1,76 (1)	3,9 (2)	4,1 (7)	5,2 (8)	0,0005
440	2,0-15,8	1,76 (2)	3,9 (2)	4,0 (4)	5,3 (5)	0,0002
475	2,0-15,8	1,76 (2)	4,1 (2)	4,4 (3)	5,9 (5)	0,0002

➢ Cristallogénèses hydrothermales de matériaux oxydes à Montpellier:

Solvants aqueux:

force ionique importante
agents complexants des entités du matériau à cristalliser
Permet la cristallisation de la bonne phase



Solvants faiblement dissociés

pH≈ 7

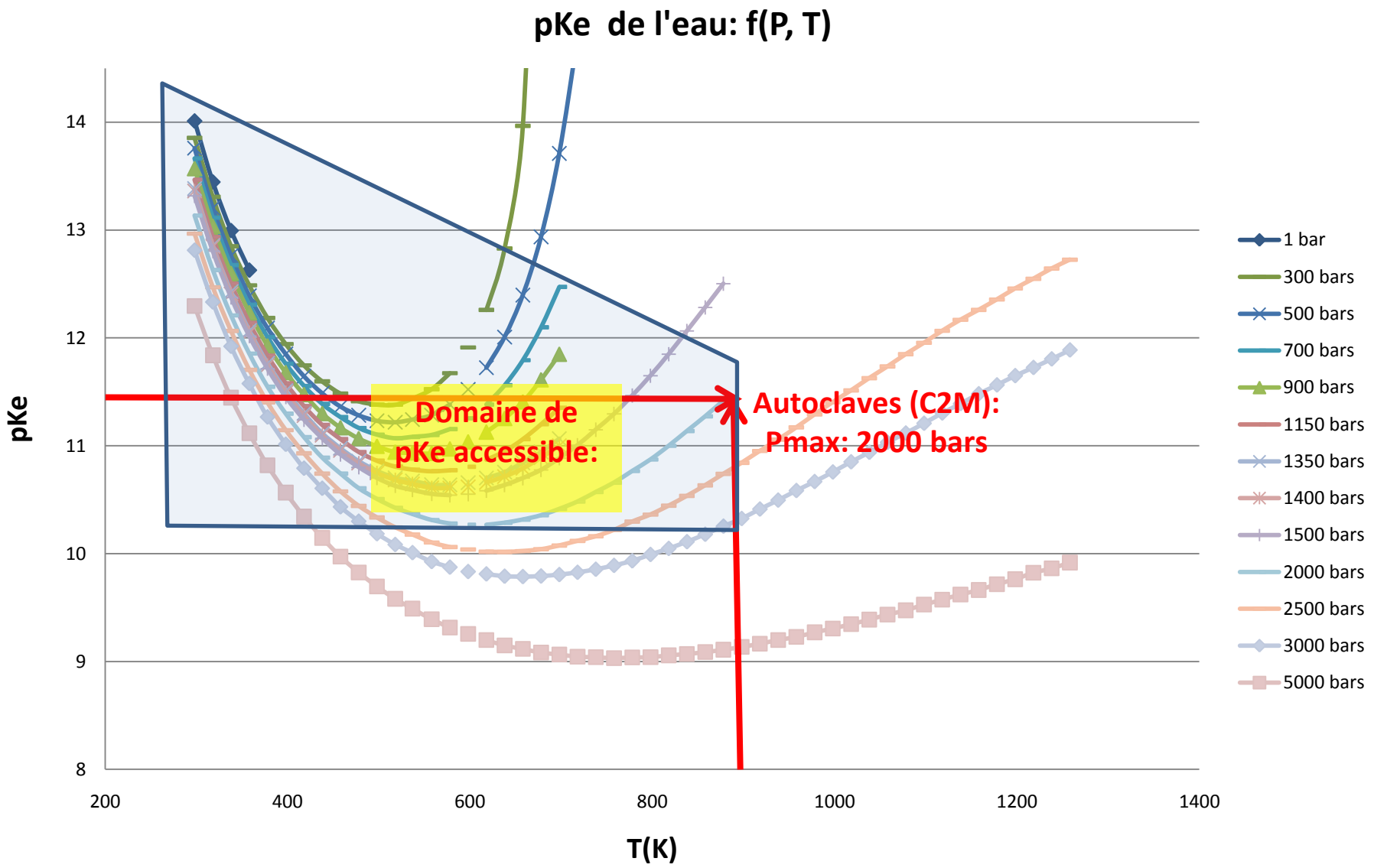
Augmentation de la dissociation du solvant

P-T ↗

Autoclaves Inconel HP (200MPa – 600°C)

Croissance des composés des homéotypes du quartz: AO_2

Conclusions



➢ Etudes des procédés hydrothermaux in-situ: Ligne CRG-FAME (ESRF)

Exemple: Etude *in-situ* (150MPa – 450°C) du procédé de croissance de $Si_{(1-x)}Ge_xO_2$ de structure α-quartz.

Influence de P et T sur les procédés de cristallogénèse:

1- **Solvant Eau en conditions hypercritiques** → **pH basique** ~~Na^+~~ → ~~$Na_4Ge_9O_{20}$~~ → **Cristaux riches en Ge**

2- Mise en évidence des processus de recristallisation des phases stables in-situ en fonction des conditions hydrothermales et de la phase solide en dissolution

3- Suivi de la spéciation des espèces chimiques en solution, entités de construction des cristaux.