



Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique : iodates métalliques.

Delphine Phanon

► To cite this version:

Delphine Phanon. Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique : iodates métalliques..
Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00263415

HAL Id: tel-00263415

<https://theses.hal.science/tel-00263415>

Submitted on 12 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Delphine PHANON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

**INGENIERIE CRISTALLINE POUR L'OPTIQUE NON
LINEAIRE QUADRATIQUE :
IODATES METALLIQUES**

Soutenue le 21 septembre 2006

COMPOSITION DU JURY :

G. FEREY	Professeur, Membre de l'Institut	Président
J. DELAIRE	Professeur	Rapporteur
J. C. DARAN	Directeur de Recherches	Rapporteur
B. BOULANGER	Professeur	Examineur
J.C. MOUTET	Directeur de Recherches	Examineur
I. GAUTIER-LUNEAU	Professeur	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Cristallographie

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

BP 166-F-38042 Grenoble Cedex 09

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble, dirigé à mon arrivée par Monsieur Gérard Tourillon puis par Monsieur Michel Anne. Je tiens à les remercier tous les deux de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Claude Daran, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Toulouse et à Monsieur Jacques Delaire, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Messieurs Gérard Férey, Benoît Boulanger et Jean-Claude Moutet pour avoir bien voulu considérer ce travail.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse Isabelle Gautier-Luneau qui a fait preuve durant ces trois années de thèse de patience, d'enthousiasme et de disponibilité à mon égard. J'ai pu bénéficier de son expérience et de sa compétence dans le domaine de la diffraction des rayons X sur monocristal.

Je remercie tous les membres de l'équipe « Matériaux pour l'optique » pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse : Messieurs Alain Mosset et Alain Ibanez, pour leurs nombreux conseils, discussions constructives et encouragements, Messieurs Julien Zaccaro, Bertrand Ménaert et Jérôme Debray pour m'avoir initiée à l'optique non linéaire.

Cette thèse m'a permis de collaborer avec de nombreuses personnes qui m'ont transmis un peu de leurs savoirs et de leurs expériences. Parmi eux,

Monsieur Didier Gaude qui m'a initiée à la technique de l'A.T.R. pour déterminer les fenêtres de transparence des composés étudiés

Monsieur Alain Brenier pour les études de photoluminescence des ions néodyme et ytterbium

Madame Patricia Segonds et Monsieur Fabien Gravier (thésard au Laboratoire de Spectrométrie Physique) pour les tests de génération de deuxième harmonique et la détermination des seuils de dommage optique sur poudre

Monsieur Luc Ortega pour les enregistrements par diffraction des rayons X des diffractogrammes de poudre en fonction de la température

Monsieur Pierre Bordet pour ses compétences dans le domaine de la diffraction des rayons X sur poudre et monocristal.

Je n'oublie pas tous ceux qui m'ont aidé à résoudre les problèmes aux quotidiens Muriel, Françoise, Nicole, Hélène pour mes problèmes administratifs sans oublier Sabine pour mes problèmes informatiques.

Je remercie également la bande des techniciens Christophe, Eric, Olivier, Rémy et Stephan pour leur bonne humeur quotidienne et leurs nombreux coups de mains techniques.

Merci également à tous les thésards et post docs Virginie, Hervé M., Hervé P., Aude, Jean, Alain, Antoine, Albin, Karol, Lauro, Cynthia, Christiane et Maud pour leurs amitiés et leurs encouragements.

Remerciements

Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire de Cristallographie qui par leurs compétences et leur gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Chapitre I : Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique et matériaux luminescents9

I.1. Introduction..... 13

I.2. L'optique non linéaire 13

I.2.1. Généralités..... 14

I.2.1.1. Interaction rayonnement-matière 14

I.2.1.2. L'optique non linéaire quadratique 15

I.2.1.3. Génération de deuxième harmonique (GSH) 17

I.2.2. Cahier des charges d'un matériau pour l'optique non linéaire quadratique..... 20

I.2.3. Historique des matériaux ONL quadratiques..... 22

I.2.3.1. Matériaux inorganiques..... 22

I.2.3.2. Matériaux organiques 24

I.2.3.3. Composés hybrides..... 26

I.3. Matériaux laser 29

I.3.1. Intérêts des lasers à milieu amplificateur solide 29

I.3.2. Propriétés requises pour une matrice hôte 30

I.3.3. Choix du dopant 31

I.3.3.1. Les ions de métaux de transition comme dopants..... 32

I.3.3.2. Les lanthanides comme dopants..... 33

I.4. Stratégie mise en œuvre..... 35

Références bibliographiques : 39

Chapitre II : Iodates métalliques du type $M(IO_3)_2$ 43

II.1. Introduction 47

II.2. Synthèse et caractérisation des iodates monométalliques 49

II.2.1. Synthèse des iodates $Zn(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$, $Mg(IO_3)_2$ et $\beta-Ni(IO_3)_2$ 49

II.2.2. Diffractogrammes de poudre de $M(IO_3)_2$ 51

II.2.3. Analyse thermique de $M(IO_3)_2$ 52

II.3. Etude par diffraction des rayons X sur poudre 54

II.3.1. Recherche du système cristallin des iodates de métaux (II) 54

II.3.2. Affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace $P2_1$ 57

II.4. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal 59

II.4.1. Détermination des structures cristallines de $M(IO_3)_2$ 59

II.4.2. Description de la structure des iodates de métaux (II) 61

II.4.3. Description de la macle 69

II.4.4. Analogies structurales des iodates de métaux (II) avec $\alpha-LiIO_3$ 73

II.5. Etude de la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$	76
II.5.1. Synthèses et analyses élémentaires	76
II.5.2. Etude structurale des composés bimétalliques	79
II.5.2.1. Sur poudre	79
II.5.2.2. Sur monocristaux	82
II.6. Conclusion.....	84
Références bibliographiques :	85

Chapitre III : Iodates métalliques du type $M(IO_3)_3$ 87

III.1. Introduction	91
III.2. Synthèses et caractérisations des iodates $Ga(IO_3)_3$, α-$In(IO_3)_3$ et β-$In(IO_3)_3$	92
III.2.1. Synthèse de $Ga(IO_3)_3$, α - $In(IO_3)_3$ et β - $In(IO_3)_3$	92
III.2.1.1. Synthèse de $Ga(IO_3)_3$	92
III.2.1.2. Synthèses de α - $In(IO_3)_3$ et β - $In(IO_3)_3$	93
III.2.2. Diffractogrammes de poudre de $M(IO_3)_3$ (M = Fe, In, Ga).....	94
III.2.3. Analyse thermique de $M(IO_3)_3$ (M = Fe, In, Ga)	95
III.3. Etudes structurales de α-$In(IO_3)_3$ et $Ga(IO_3)_3$.....	97
III.4. Etude structurale de β-$In(IO_3)_3$	102
III.5. Etude de la transition de phase	107
III.6. Analogies structurales entre les iodates de métaux (II), (III) et α-$LiIO_3$	109
III.7. Etude des composés bimétalliques du type $In_{1-x}M_x(IO_3)_3$ (M=Fe, Cr)	113
III.7.1. Solution solide $In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$	113
III.7.2. Composés bimétalliques du type $In_{1-x}Cr_x(IO_3)_3$	116
III.8. Etude des composés mixtes du type $LiFe^{III}M^{II}(IO_3)_3$ (M=Zn, Mn)	116
III.8.1. Composés du type $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$	116
III.8.2. Composés du type $Li_xFe_{1-x}Mn_x(IO_3)_3$	117
III.9. Dopage de la matrice α-$In(IO_3)_3$ par des ions de terres rares	120
III.10. Synthèse et étude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$	122
III.10.1. Synthèse de $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$	122
III.10.2. Etude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$	122
III.11. Synthèse et étude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
III.11.1. Synthèse de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
III.11.2. Etude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
III.12. Conclusion	132
Références bibliographiques :	133

Chapitre IV : Iodates d'yttrium et de lanthanides.....135**IV.1. Introduction..... 139****IV.2. Synthèses et caractérisations des iodates d'yttrium et de lanthanides 140**

IV.2.1. Synthèse des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides 141

IV.2.1.1. Synthèses de α -Y(IO₃)₃ et α -Dy(IO₃)₃..... 141IV.2.1.2. Synthèses de β -Y(IO₃)₃ et β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 142

IV.2.1.3. Synthèses des phases hydratées d'iodate d'yttrium 143

IV.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre 143

IV.2.3. Analyse thermique de α -Y(IO₃)₃ et β -Y(IO₃)₃..... 146**IV.3. Etude structurale des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides 147**IV.3.1. Etude structurale de α -Y(IO₃)₃ et α -Dy(IO₃)₃ 147IV.3.2. Etude structurale des phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 157**IV.4. Analogie structurale entre les iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides 169****IV.5. Dopage des iodates anhydres d'yttrium par des lanthanides 173****IV.6. Etude structurale de Yb(IO₃)₃.2(H₂O) 175****IV.7. Conclusion 180****Références bibliographiques : 182****Chapitre V : Iodates bimétalliques de métaux (I) et métaux (III).....185****V.1. Introduction 189****V.2. Composés bimétalliques centrosymétriques MIn(IO₃)₄ (M = Ag, Na) 189**V.2.1. Synthèses des composés MIn(IO₃)₄ (M = Ag, Na)..... 189

V.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre..... 191

V.2.3. Analyse thermique..... 191

V.2.4. Détermination et description structurale de AgIn(IO₃)₄..... 192**V.3. Composés bimétalliques non centrosymétriques AgY(IO₃)₄, AgBi(IO₃)₄ et NaY(IO₃)₄ 207**V.3.1. Synthèses des composés MM'(IO₃)₄ (M = Ag, Na ; M' = Y, Bi) 207

V.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre..... 209

V.3.3. Analyse thermique..... 210

V.3.4. Etude structurale des composés MM'(IO₃)₄ (M = Ag, Na ; M' = Y, Bi)..... 211V.3.5. Description structurale des composés MM'(IO₃)₄ (M = Ag, Na ; M' = Y, Bi). 212**V.4. Bilan sur les différents modes de coordination de l'anion IO₃⁻ rencontrés dans les structures d'iodate anhydres 229****V.5. Conclusion 234****Références bibliographiques : 236**

Chapitre VI : Propriétés optiques des iodates métalliques237**VI.1. Introduction..... 241****VI.2. Fenêtre de transparence des iodates métalliques..... 241**VI.2.1. $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co$) 242VI.2.2. $M(IO_3)_3$ ($M = Fe, In, Ga$) 243VI.2.3. α - $Y(IO_3)_3$ et β - $Y(IO_3)_3$ 244VI.2.4. Iodates centrosymétriques du type $MIn(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$)..... 245VI.2.5. Iodates non centrosymétriques du type $MM'(IO_3)_4$ ($M = Na, Ag$; $M' = Y, Bi$).....246VI.2.6. Comparaison avec α - $LiIO_3$ et les matériaux commerciaux 246**VI.3. Génération de deuxième harmonique (GSH) sur poudre 249**VI.3.1. Les iodates $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co$) et $M(IO_3)_3$ ($M = Fe, In, Ga$) 249VI.3.2. Les iodates du type $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$) 250**VI.4. Détermination des seuils de dommage optique sur poudre 250****VI.5. Etude de la photoluminescence de α - $In(IO_3)_3:Cr^{3+}$ 251****VI.6. Etude de la photoluminescence de $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$ et $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$ 252**

VI.6.1. Iodates d'yttrium anhydres dopés néodyme 253

VI.6.1.1. Spectres d'émission dans $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$ 254VI.6.1.2. Mesures des durées de vie dans $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$ 255

VI.6.2. Iodates d'yttrium anhydres dopés ytterbium..... 257

VI.6.2.1. Spectres d'émission dans $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$ 258VI.6.2.2. Mesures des durées de vie dans $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$ 260**VI.7. Conclusion 262****Références bibliographiques : 265****Chapitre VII : Etude d'un composé original : NaI_3O_8267****VII.1. Introduction 271****VII.2. Synthèse, caractérisations et analyse structurale du composé NaI_3O_8 271**VII.2.1. Découverte de NaI_3O_8 271VII.2.2. Synthèse de NaI_3O_8 273VII.2.3. Diffractogramme de poudre de NaI_3O_8 274

VII.2.4. Analyse thermique 275

VII.2.5. Détermination et étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal..... 275

VII.2.5.1. Détermination structurale 275

VII.2.5.2. Etude structurale..... 277

VII.2.6. Mise en solution aqueuse de NaI_3O_8 283

VII.2.6.1. Caractérisation du gel amorphe..... 283

VII.2.6.2. Caractérisation d'une nouvelle phase cristalline..... 284

VII.3. Propriétés optiques de NaI_3O_8 quadratique 286

VII.3.1. Fenêtre de transparence..... 286

VII.3.2. Génération de deuxième harmonique sur poudre 288

VII.3.3. Détermination du seuil de dommage optique sur poudre	288
VII.4. Etude de la dilatation en fonction de la température.....	289
VII.5. Cristallogenèse de NaI_3O_8.....	291
VII.5.1. Choix du solvant et courbe de solubilité.....	292
VII.5.2. Synthèses des germes pour la cristallogenèse.....	295
VII.5.3. Croissance des germes par abaissement de température.....	295
VII.6. Conclusion.....	297
Références bibliographiques :	300

<u>Conclusions et perspectives</u>	303
---	------------

<u>Annexe 1 : Données cristallographiques de structures iodates.....</u>	313
---	------------

<u>Annexe 2 : Techniques expérimentales</u>	345
--	------------

INTRODUCTION GENERALE

Au début des années soixante, le physicien américain Théodore Maiman met au point une source lumineuse d'un genre nouveau : le LASER « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » [1]. Celui-ci est parti d'un constat expérimental fait sur le rubis (monocristal d'alumine dopée chrome, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Les sources lumineuses habituelles, comme le soleil ou les lampes à incandescence, émettent une lumière qui diverge de façon identique dans toutes les directions de l'espace. Des ondes de fréquences très différentes la composent et la superposition de toutes ces fréquences donne la couleur observée. Le laser, source de lumière cohérente, en revanche, se caractérise par une couleur unique, un rayonnement intense et directionnel et un faisceau extrêmement fin. Cette lumière « domestiquée » allait modifier l'optique en profondeur et donner lieu à une multitude d'applications, chacune utilisant des longueurs d'onde particulières. La première observation de phénomènes non linéaires en optique fut réalisée par Franken *et al.* en 1961 [2] juste un an après la mise au point du premier laser. Ils utilisèrent un cristal de quartz pour doubler la fréquence d'un faisceau laser à rubis par génération de son deuxième harmonique (GSH). Un faisceau laser de longueur d'onde $0,347\text{ }\mu\text{m}$ a ainsi été généré à partir d'un autre de longueur d'onde $0,694\text{ }\mu\text{m}$. La lumière qui est issue des matériaux non linéaires présente toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes laser. Ainsi, les matériaux non linéaires sont susceptibles de répondre aux besoins croissants en sources laser largement modulables. Ces débouchés ont motivé la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) et l'amélioration des performances des sources laser.

La plupart des cristaux ONL actuellement commercialisés sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications ($1,33\text{ }\mu\text{m}$ et $1,5\text{ }\mu\text{m}$) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc.

L'atmosphère présente deux autres fenêtres de transparence dans l'infrarouge : fenêtre II entre 3 et $5\text{ }\mu\text{m}$ et fenêtre III entre 8 et $12\text{ }\mu\text{m}$. Ces régions du moyen et lointain infrarouge concernent en particulier les applications militaires en raison des menaces dirigées contre l'observation en infrarouge liées à l'existence de sources optiques variées entre 3 et $12\text{ }\mu\text{m}$ (lampes de fortes puissances, laser divers) [3]. De plus, l'aviation militaire mais aussi civile, souhaite équiper les appareils de leurres électroniques plus performants contre les tirs de missiles sol-air. En effet, les leurres classiques tentent d'aveugler les missiles munis de

systèmes de guidage à infrarouge réglés sur les émissions de moteurs, mais ils ne permettent pas d'imiter toutes les caractéristiques spectrales des rayonnements émis. Un système OPO pourrait constituer un leurre très efficace en balayant une gamme de fréquences très étendue. Il ne faudrait pas moins de 300 à 400 diodes laser pour couvrir la même gamme spectrale.

Actuellement, d'autres applications dans le domaine de l'environnement viennent renforcer le besoin et donc la recherche de ces matériaux. Par exemple, ils peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) pour la détection, à distance et in situ, d'aérosols ou d'agents chimiques dans l'atmosphère. Plusieurs gaz toxiques et/ou à effet de serre absorbent dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm [4] offrant ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Les sources laser utilisées doivent donc être capables d'émettre à ces longueurs d'onde.

Les matériaux susceptibles de couvrir les besoins pour les applications entre 4 μm et 12 μm sont peu nombreux. Il existe seulement deux familles:

- les halogénures : les chlorures peuvent être transparents jusqu'à 15 μm , les bromures jusqu'à 30 μm et les iodures au-delà de 40 μm . Malheureusement, la plupart de ces composés montrent une grande hygroscopicité et les plus lourds (bromures, iodures) sont peu stables thermiquement. Aucun n'est commercialisé pour ces applications.

- les chalcogénures lourds (sulfures, sélénures, tellures) dont l'extrémité IR du domaine de transparence s'étage de 12 μm à 25 μm . Les plus connus appartiennent à la famille des chalcopyrites. Certains comme ZnGeP_2 et AgGaSe_2 sont commercialisés. Toutefois, l'extrême difficulté de préparer des monocristaux de très bonne qualité optique les rend très onéreux et freine leur utilisation.

L'équipe "matériaux pour l'optique" développe une stratégie d'ingénierie cristalline qui a pour but la réalisation de nouvelles structures non centrosymétriques favorables aux propriétés non linéaires. La démarche est basée sur la compréhension des règles encourageant l'obtention de structures non centrosymétriques. Par ailleurs, une extension du sujet vers la recherche de nouveaux composés bifonctionnels : luminescents émettant dans le visible, le proche infrarouge et l'infrarouge, soit sous la forme de raies fines pour les lasers à longueurs d'ondes fixes soit sous la forme de bandes larges pour les lasers à longueurs d'onde accordables (cristaux laser) et non linéaires afin de convertir la fréquence de l'émission

initiale, est étudiée. De plus, ces composés doivent présenter non seulement de bonnes propriétés optiques mais aussi de grandes stabilités chimique, thermique et mécanique. Un autre point, qui tendrait à rendre le composé plus intéressant, serait que son domaine de transparence soit plus étendu vers l'infrarouge afin de prendre en compte les applications dans les fenêtres II et III de transparence de l'atmosphère (3-5 μm et 8-12 μm).

Un examen exhaustif de la littérature a conduit à sélectionner la famille des iodates métalliques comme candidats à ces fonctions. Aussi, nous avons d'une part repris l'étude des iodates métalliques déjà existants et d'autre part cherché à obtenir de nouvelles phases en utilisant d'autres cations afin d'obtenir une stabilisation des chromophores par des liaisons fortes de coordination et, si possible, une organisation en réseaux tridimensionnels. Nous avons ensuite essayé de doper certains matériaux par des éléments luminescents (lanthanides ou métaux de transition).

Le chapitre I introduit dans une première partie les principales notions d'optique non linéaire nécessaire au travail et les exigences requises pour un bon matériau ONL. Puis dans une deuxième partie, nous ferons le point sur les matériaux laser en distinguant les propriétés requises pour la matrice hôte et pour le dopant. Nous justifierons pour terminer, le choix de la famille des iodates comme matériaux bifonctionnels potentiels.

Le chapitre II reprend les études structurales de certains iodates anhydres de métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co, Ni) car les données présentes dans la littérature sont nombreuses et contradictoires. Aussi une mise au point a été faite.

Les chapitres III, IV et V sont respectivement consacrés aux études structurales de composés de formules $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Ga}$), $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{TR}$) et $\text{M}^{\text{I}}\text{M}'^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$; $\text{M}' = \text{Y}, \text{In}, \text{Bi}$). Ils présentent également les essais de dopage par des ions de lanthanides ou de métaux de transition effectués sur certaines matrices.

Le chapitre VI présente certaines propriétés optiques des composés d'iodates métalliques étudiés telles que les fenêtres de transparence, les tests de génération de deuxième harmonique et les seuils de dommage optique déterminés sur poudre. Il présente également une étude de luminescence effectuée sur les iodates d'yttrium anhydres dopés ytterbium ou néodyme (spectres d'émission caractéristiques et mesures des temps de vie).

Le chapitre VII est consacré à un composé d'une nouvelle famille d'« iodate ». L'étude structurale a mis en évidence un nouvel anion issu de la condensation d'anion IO_3^- . Ce sel de sodium est obtenu sous forme de monocristaux millimétriques sans précaution particulière. Ce nouveau composé, semblant offrir d'importantes potentialités, fait l'objet d'une demande de brevet actuellement en cours.

En annexe 1, se trouvent par souci de clarté, les données cristallographiques (positions atomiques, facteurs de déplacement anisotropes, longueurs de liaison et distances interatomiques) de certains composés anhydres d'iodates étudiés. Ces composés étant isostructuraux de ceux présentés dans les chapitres précédents seules leurs conditions d'enregistrements et d'affinement y sont présentées.

Les techniques expérimentales utilisées durant cette thèse (diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, analyse thermique par DSC, microscopie électronique à balayage et spectroscopie UV-visible et IR) sont présentées en annexe 2.

Références bibliographiques :

- [1] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **187** (1960) 493-494.
- [2] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**(4) (1961) 118-119.
- [3] Fernelius, O. N. C.; Hopkins, F. K.; Ohmer, M. C., SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials (1999) **3793**, 2-7.
- [4] Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO₄. *Appl. Phys.* **B72** (2001) 873-876.

Chapitre I

**MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE
QUADRATIQUE ET MATERIAUX LUMINESCENTS**

I.1. Introduction.....	13
I.2. L'optique non linéaire	13
I.2.1. Généralités.....	14
I.2.1.1. Interaction rayonnement-matière	14
I.2.1.2. L'optique non linéaire quadratique	15
I.2.1.3. Génération de deuxième harmonique (GSH).....	17
I.2.2. Cahier des charges d'un matériau pour l'optique non linéaire quadratique.....	20
I.2.3. Historique des matériaux ONL quadratiques	22
I.2.3.1. Matériaux inorganiques.....	22
I.2.3.2. Matériaux organiques.....	24
I.2.3.3. Composés hybrides	26
I.3. Matériaux laser	29
I.3.1. Intérêts des lasers à milieu amplificateur solide.....	29
I.3.2. Propriétés requises pour une matrice hôte.....	30
I.3.3. Choix du dopant	31
I.3.3.1. Les ions de métaux de transition comme dopants.....	32
I.3.3.2. Les lanthanides comme dopants	33
I.4. Stratégie mise en œuvre.....	35
Références bibliographiques :	39

I.1. Introduction

Les cristaux pour l'optique non linéaire (ONL) quadratique associés aux lasers permettent de couvrir la totalité de la gamme spectrale du visible jusqu'à l'infrarouge lointain à partir des sources laser classiques. Actuellement le domaine du visible est couvert par de nombreux lasers à colorants seulement accordables sur un domaine de 50 nm.

Le développement industriel de lasers solides reste intimement lié à celui de la recherche de nouveaux matériaux non linéaires quadratiques performants et d'élaboration aisée. Ces propriétés non linéaires permettraient en effet, par sommation ou différence de fréquences, ou encore grâce au phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO) de disposer de sources de rayonnement cohérent couvrant un large domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. En particulier, les matériaux doubleurs de fréquence génèrent la deuxième harmonique $\lambda/2$ d'une radiation incidente de longueur d'onde λ .

L'association des deux fonctions « matériau laser » et « matériau non linéaire » au sein d'une même matrice est particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'obtenir à partir d'un seul cristal, plusieurs radiations laser. Un matériau laser auto doubleur de fréquence conjugue à la fois des propriétés non linéaires quadratiques, intrinsèques à la structure et à la nature des ions du composé considéré et également des propriétés laser dues aux ions dopants insérés dans sa structure. Par exemple un cristal laser tel que le Titane-Saphir ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) peut émettre des radiations laser de longueurs d'onde λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$ et $\lambda/4$.

I.2. L'optique non linéaire

L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résulte de la non linéarité de la réponse d'un matériau à l'action d'un champ électromagnétique intense du domaine optique.

Les premières études ONL ont suivi de près l'invention et le développement de sources laser à forte puissance crête et délivrant des impulsions très courtes. En 1962 Armstrong *et al.* [1] décrivaient théoriquement la plupart des phénomènes physiques liés aux interactions optiques du deuxième ordre.

Contrairement aux diodes laser, les fréquences émises avec les matériaux non linéaires ne sont pas fixées par l'architecture du dispositif. Les matériaux non linéaires permettent de coupler plusieurs ondes et donc de réaliser des transferts d'énergie entre elles. Le cas le plus simple est la génération de deuxième harmonique où le matériau couple trois ondes, deux de pulsation ω avec une à 2ω . Du point de vue corpusculaire le matériau non linéaire permet de réaliser la fusion de deux photons d'énergie $\hbar \omega$ pour donner un seul photon d'énergie $\hbar 2\omega$.

I.2.1. Généralités

I.2.1.1. Interaction rayonnement-matière

Un matériau soumis à l'action d'un champ électrique d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui représente entièrement sa réponse à l'excitation par le rayonnement. Lorsqu'une onde optique peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu. La polarisation P restant proportionnelle au champ électrique, les électrons vibrent à la même fréquence que l'excitation et réémettent donc une onde optique de fréquence identique.

La polarisation macroscopique induite s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

$\vec{P}_0$: polarisation spontanée du matériau

$\chi^{(1)}$: tenseur de susceptibilité électrique du premier ordre

ϵ_0 : permittivité du vide

L'équation (1) ne fait apparaître qu'un seul terme de champ, il n'est donc pas possible de coupler plusieurs ondes incidentes. C'est le domaine de l'optique linéaire. Elles traversent le milieu sans changement de fréquence.

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont les ordres de grandeur s'approchent de ceux mis en jeu dans les liaisons covalentes. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. L'électron réémet des fréquences optiques différentes de celle de son excitation. Les matériaux ne réagissent pas de façon simple aux excitations optiques. Leur réponse est dite « non linéaire ». Les conservations de la quantité de mouvement et de l'énergie sont les seules contraintes aux combinaisons de fréquences possibles : tous les couples de longueurs d'onde sont a priori susceptibles d'être générés.

C'est grâce à cela que l'on peut envisager la réalisation de sources accordables à partir de matériaux non linéaires. Pour rendre compte de cette anharmonicité, la polarisation macroscopique $\vec{P}$ est développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \otimes \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots \quad (2)$$

$$\vec{P} = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(nl)}$$

$\chi^{(n)}$: tenseur de susceptibilité macroscopique d'ordre n et de rang $n+1$

$\vec{P}^{(1)}$: polarisation linéaire

$\vec{P}^{(nl)}$: polarisation non linéaire

Cette équation est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'ondes impliquées sont loin de toute résonance.

I.2.1.2. L'optique non linéaire quadratique

La polarisation de deuxième ordre $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \otimes \vec{E}$ est à l'origine des phénomènes d'optique non linéaires quadratiques. Pour être observés, la condition *sine qua non* est la non centrosymétrie du matériau en vertu du principe de Neumann. Les phénomènes ONL quadratiques sont essentiellement liés aux conversions de fréquences par mélanges à 3 ondes. Par exemple, pour une interaction de somme de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, la polarisation quadratique s'écrit : $\vec{P}_{\omega_3}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3) \cdot \vec{E}_{\omega_1} \otimes \vec{E}_{\omega_2}$.

Les principaux phénomènes ONL quadratique sont :

- la génération de deuxième harmonique (GSH) (figure I.1) ($\omega_1 + \omega_1 \rightarrow 2\omega_1$) : pour $\omega_1 = \omega_2$, $\vec{P}_{\omega_3}^{(2)}$ a une composante de pulsation double ($\omega_3 = 2\omega_1$). Nous détaillerons ce phénomène dans la partie I.2.1.3

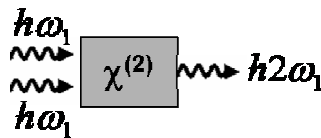


Figure I.1 : Illustration du phénomène de génération de deuxième harmonique.

- le redressement optique ($\omega_p - \omega_p \rightarrow 0$) : si $\omega_1 = \omega_2 = \omega_p$ alors $\vec{P}_{\omega_3}^{(2)}$ a une composante statique ($\omega_3 = 0$) qui produit un champ électrique continu dans le matériau. Bien qu'il ait été observé expérimentalement, ce phénomène a peu d'application pratique

- l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels ($\omega_p + 0 \rightarrow \omega_p$) : variation des indices de réfraction du milieu sous l'effet d'un champ électrique statique ($\omega_i = 0$) appliqué

- l'amplification et l'oscillation paramétriques ($-\omega_i + \omega_p \rightarrow \omega_s$) (figure I.2) :

l'onde *pompe* de pulsation $\omega_p \rightarrow \omega_s + \omega_i$

l'onde *signal* de pulsation ω_s

l'onde *complémentaire* de pulsation ω_i

Dans ce type d'interactions, un photon de l'onde pompe se scinde en deux photons : un photon signal et un photon complémentaire.

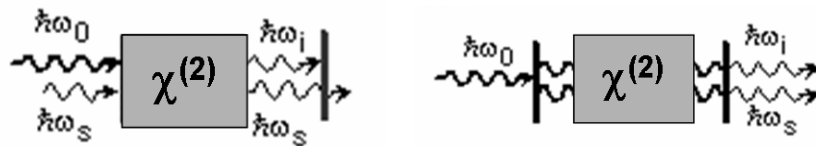


Figure I.2 : Illustration des phénomènes d'amplification et de l'oscillation paramétriques.

- la somme et la différence de fréquences ($\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$) (figure I.3) : quand deux ondes incidentes de fréquence ω_1 et ω_2 arrivent sur le cristal, elles donnent naissance à des polarisations d'ordre 2 de fréquence $\omega_1 + \omega_2$ (processus d'addition de fréquences) ou $\omega_1 - \omega_2$ (processus de différence de fréquences). La génération de deuxième harmonique est un cas particulier (dégénéré) de somme de fréquences.

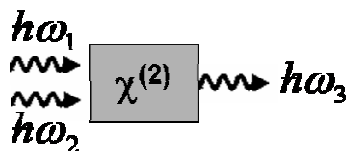


Figure I.3 : Illustration des phénomènes de mélange de fréquences.

L'équation (4) ci-dessous permet de retrouver l'ensemble de ces phénomènes ONL quadratiques. On considère un faisceau lumineux, de champ électrique $\vec{E}$, composé de deux

ondes monochromatiques colinéaires de champ électrique E_1 et E_2 et de pulsation ω_1 et ω_2 , incident sur le milieu non linéaire :

$$E = E_1 \cos(k_1 x - \omega_1 t) + E_2 \cos(k_2 x - \omega_2 t) \quad (3)$$

Pour simplifier cette étude, on considère la même polarisation pour les trois ondes. Dans ce cas, le vecteur polarisation $P^{(2)}$ prendra la forme suivante :

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1^2 + E_2^2) + E_1 E_2 (\cos(2k_1 x - 2\omega_1 t) + \cos(2k_2 x - 2\omega_2 t)) + E_1 E_2 \cos((k_1 - k_2)x - (\omega_1 - \omega_2)t) + E_1 E_2 \cos((k_1 + k_2)x - (\omega_1 + \omega_2)t)] \quad (4)$$

Le premier terme de cette relation représente le redressement optique, le deuxième terme en $\cos(2\omega)$ exprime la génération de deuxième harmonique. Enfin, le troisième et le quatrième terme décrivent la génération de la différence et de la somme de fréquences. Dans ce dernier cas, lorsqu'un des deux champs électriques est statique ($\omega = 0$), on retrouve l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels qui correspond à la modification de l'indice de réfraction du matériau par un champ électrique extérieur statique ou de faible fréquence par rapport aux fréquences optiques ($\sim 10^{15}$ Hz).

Tous ces phénomènes peuvent simultanément apparaître dans le milieu non linéaire. Pour que l'un de ces couplages soit efficace (et donc observable), il faut que la polarisation non linéaire et le champ qu'elle rayonne, soient en phase tout au long de leur propagation dans le matériau. Cela assure un transfert constructif d'énergie de l'onde ou des ondes de pompe vers le ou les faisceaux générés. On peut donc favoriser l'un ou l'autre de ces processus en réalisant ses conditions d'accord de phase.

I.2.1.3. Génération de deuxième harmonique (GSH)

La première observation de GSH a été réalisée par Franken et ses collaborateurs [2], peu de temps après l'invention du laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis $Al_2O_3:Cr^{3+}$. Le rendement de conversion du faisceau incident (694,3 nm) en un rayonnement de deuxième harmonique ($\approx 347,1$ nm) était alors très faible de l'ordre de 10nJ.

En pratique, plusieurs phénomènes limitent l'efficacité de ce couplage. Il existe en effet un problème de désaccord de phase au sein du matériau entre les ondes ω et 2ω car celles-ci ne progressent pas avec le même indice de réfraction ; ce qui empêche les

conservations de la quantité de mouvement et d'énergie. D'autre part, du fait de la double réfraction, les deux faisceaux ne sont pas parfaitement superposés ce qui influe sur le rendement du couplage. Malgré ses limitations le processus de génération de deuxième harmonique peut atteindre une efficacité dépassant 50% à des puissances laser modérées. Ceci a ouvert la voie à la réalisation de sources lumineuses cohérentes dans des gammes de longueurs d'onde non accessibles directement par des sources laser.

Le doublement de la fréquence incidente par un matériau peut être décrit de la façon suivante: lorsque deux ondes lumineuses incidentes de fréquence ω lui parviennent simultanément, elles engendrent une polarisation non linéaire qui rayonne une onde de fréquence double 2ω (figure I.4). L'effet est facilement observable lorsque le faisceau incident est dans le proche infrarouge, donc invisible et l'onde de deuxième harmonique générée est dans le visible.

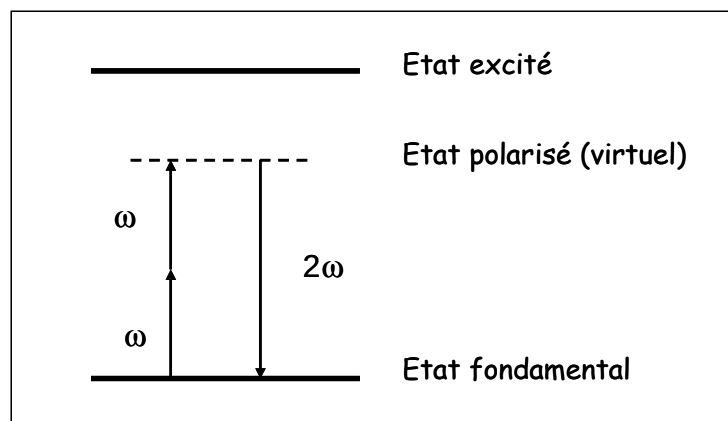


Figure I.4 : Interprétation quantique du processus de doublage de fréquence. L'absorption de deux photons pompes de fréquence ω est suivie de l'émission d'un photon de fréquence 2ω .

Pour obtenir un taux de conversion maximal, il faut vérifier les conditions d'accord de phase pour la GSH c'est-à-dire l'accord des indices de réfraction entre les ondes incidentes à ω et l'onde harmonique à 2ω . Ceci est réalisé en pratique de 2 façons différentes :

- la première méthode consiste à utiliser la biréfringence naturelle (figure I.5). Cette technique revient à compenser la dispersion du matériau ($n_\omega \neq n_{2\omega}$) par sa biréfringence (n est

fonction de la direction de polarisation) en couplant des ondes à ω avec une onde à 2ω de polarisations différentes.

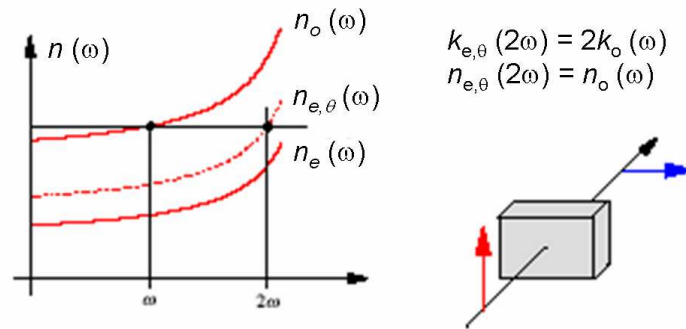


Figure I.5 : Accord de phase par biréfringence

- la deuxième méthode consiste à obtenir un quasi-accord de phase (figure I.6). La dispersion n'étant pas compensée, un déphasage grandissant s'instaure entre ondes de pompe ω et onde générée à 2ω . Le changement d'orientation entre 2 domaines ferroélectriques consécutifs qui se fait par applications de champs électriques sur le matériau, est équivalent à l'introduction d'un déphasage de π pour la polarisation $\vec{P}^{(2)}$ du matériau. Au changement de domaine, les ondes de pompe et $\vec{P}^{(2)}$ se retrouvent alors à nouveau en phase et $\vec{P}^{(2)}$ va alors générer une onde de deuxième harmonique de manière constructive par rapport à celle générée dans le domaine précédent.

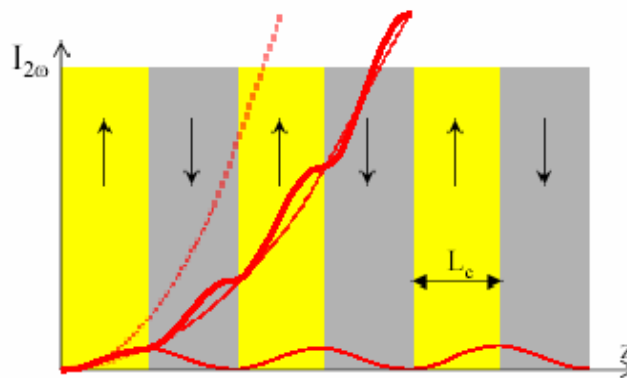


Figure I.6 : Quasi-accord de phase

I.2.2. Cahier des charges d'un matériau pour l'optique non linéaire quadratique

Le cahier des charges d'un matériau pour l'ONL quadratique est important et comporte de nombreuses conditions nécessaires pour une utilisation optimale. Certaines de ces conditions sont indispensables comme l'absence de centre de symétrie dans la structure. D'autres peuvent représenter des limitations au développement ou à l'utilisation des matériaux. Le matériau idéal en plus d'être obtenu sous forme de monocristaux de grande taille (au moins plusieurs mm^3 voire cm^3), doit posséder :

- de grandes stabilités chimique et thermique, un bon comportement mécanique pour la découpe et le polissage des cristaux
- une bonne efficacité en doublement de fréquence (avoir des coefficients du tenseurs $\chi^{(2)}$ les plus élevés possibles). Ces susceptibilités dépendent de l'arrangement moléculaire ou ionique du cristal qui devra contenir un système périodique d'électrons libres polarisables.
- un seuil de dommage optique le plus élevé possible, c'est-à-dire la capacité de recevoir un flux de radiation laser en continu qui puisse être rapidement évacué, toute l'énergie initiale n'étant pas convertie en $P^{(l)}$ et $P^{(nl)}$.
- une transparence dans un domaine spectral le plus large possible.
- une large bande spectrale d'accord de phase.

Il est évident que tous ces points ne sont pas satisfaits simultanément et que chaque cristal, voire chaque classe de matériaux, constitue un compromis.

Les critères de choix pour la recherche de matériaux pour l'ONL quadratique seront donc un compromis entre toutes ces différentes conditions nécessaires à l'optimisation des propriétés. Ainsi, si l'efficacité est importante, le couplage entre les électrons du matériau et l'onde lumineuse incidente est fort (création d'une polarisation forte) impliquant une absorption et une diminution de la transparence. Cette interdépendance des différentes propriétés du matériau caractérise le compromis transparence-efficacité-stabilité.

Les matériaux pour l'ONL quadratique qui présentent un bon compromis entre conditions nécessaires et suffisantes à l'optimisation des propriétés et qui peuvent être synthétisés pour donner des cristaux de taille centimétrique sont peu fréquents. Parmi les cristaux non centrosymétriques étudiés, seuls 5% ont une biréfringence permettant l'accord de

phase et seulement la moitié de ces derniers, soit 2,5%, ont une non linéarité supérieure à celle de KH_2PO_4 (KDP) (0,4 pm/V).

La plupart des cristaux pour l'ONL quadratique exploités industriellement sont des oxydes : $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($\beta\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ ou BBO), LiB_3O_5 (LBO), LiNbO_3 , KTiOPO_4 (KTP) et KH_2PO_4 (KDP). Ils possèdent des domaines de transparence qui s'étendent de l'ultraviolet (0,3 μm) jusqu'au proche infrarouge et ne dépassent guère 5 μm . La limite supérieure en longueur d'onde de la fenêtre de transparence est donnée par les modes de vibration des liaisons mettant en jeu les atomes les plus légers présents dans le cristal.

Il existe actuellement deux familles de matériaux dont la transparence s'étend au-delà de 5 μm : les halogénures et les chalcopyrites.

- Parmi les halogénures, il y a les chlorures (CsGeCl_3) [3] qui peuvent être transparents de l'UV jusqu'à 15 μm , les bromures jusqu'à 30 μm et les iodures au-delà de 40 μm . Malheureusement, la plupart de ces composés montrent une grande hygroscopicité et les plus lourds (bromures, iodures) sont peu stables thermiquement. Aucun n'est commercialisé pour des applications entre 4 μm et 12 μm .

- Les chalcopyrites ont pour formule générale ABX_2 où A est un métal de la colonne 11 (Ag) ou 12 (Zn, Cd), B est un métal p (Ga, Ge) et X un métalloïde des colonnes 15 ou 16 (P, As, S, Se, Te). Ces matériaux ont un domaine de transparence qui s'étend du visible jusqu'à 12 μm voire 18 μm pour les meilleurs d'entre eux [4, 5]. Toutefois, l'extrême difficulté de préparer des monocristaux de très bonne qualité optique les rend très onéreux et freine leur utilisation.

Ces résultats montrent que plus les atomes mis en jeu dans les structures ont un numéro atomique élevé et plus le domaine de transparence peut être élargi vers l'infrarouge lointain.

I.2.3. Historique des matériaux ONL quadratiques

I.2.3.1. Matériaux inorganiques

Au cours de la décennie qui a suivi l'invention du laser en 1961, les propriétés ONL de nombreux cristaux minéraux (oxydes ou sels inorganiques tels que KDP, LiNbO₃, KTP, BBO etc.) ont été caractérisées (tableau I.1).

Tableau I.1 : Caractéristiques de quelques matériaux inorganiques [6].

Matériaux	Coefficients non linéaires d_{ij} (en pm/V)	Domaine de transparence (μm)	Seuil de dommage en GW.cm^{-2}
LiNbO ₃	$d_{15}(1,06\ \mu\text{m}) = -5,44$ $d_{22}(1,06\ \mu\text{m}) = 2,76$	0,33-5,5	0,12 (1064 nm, 30 ns) 0,05-0,06 (1064 nm, 10 ns)
KNbO ₃	$d_{31} = 11,5$ $d_{32} = -13,2$ $d_{33} = -20,1$	0,4-4,5	0,17 (1064 nm, 10 ns)
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (BNN)	$d_{31} = -14,6$ $d_{33} = -18,2$	0,37-5	0,003 (1064 nm, 10 ns)
LiB ₃ O ₅ (LBO)	$d_{31} = \pm 1,09$ $d_{32} = \pm 1,17$ $d_{33} = \pm 0,065$	0,16-2,6	25 (1064 nm, 0,1 ns) 19 (1064 nm, 1,3 ns)
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)	$d_{22} = \pm 1,78$ $d_{31} = \pm 0,12$	0,198-2,6	10 (1064 nm, 0,1 ns) 13,5 (1064 nm, 1 ns) 23 (1064 nm, 14 ns)
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$d_{36}(1,06\ \mu\text{m}) = 0,435$	0,18-1,7	100 (1064 nm, 0,01 ns) 23 (1064 nm, 0,2 ns) 14,4 (1064 nm, 15 ns)
KTiOPO ₄ (KTP)	$d_{15} = \pm 6,1$ $d_{24} = \pm 7,6$ $d_{31} = \pm 6,5$ $d_{32} = \pm 5$ $d_{33} = 13,7$	0,35-4,5	1 (1064 nm, 10 ns) 0,65 (1064 nm, 30 ns) 0,5 (1064 nm, 130000 ns)
α -LiIO ₃	$d_{33} = -7,02$ $d_{31} = -7,11$	0,3-6	8 (1064 nm, 0,12 ns) 20 (1064 nm, 0,045 ns)
ZnGeP ₂	$d_{36}(10,6\ \mu\text{m}) = 75,4$	0,74-12	0,003 (1064 nm, 30 ns)
AgGaSe ₂	$d_{36}(10,6\ \mu\text{m}) = 33$	0,71-18	0,011 (1064 nm, 35 ns)

Le terme d_{ij} correspond aux coefficients non linéaires de ces matériaux, il est défini par la relation :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega ; \omega ,\omega) = 2.d_{ijk}(-2\omega ; \omega ,\omega) \quad (5)$$

Ce coefficient rend compte de la polarisation quadratique créée. La mesure des éléments du tenseur d d'un cristal permet de caractériser son comportement en ONL quadratique.

Dans les oxydes, les électrons de valence qui interviennent dans les processus ONL sont mis en jeu dans des liaisons iono-covalentes généralement peu polarisables conduisant alors à de faibles coefficients d_{ij} du tenseur de susceptibilité quadratique.

Cependant dans le KTP (KTiOPO_4), les hyperpolarisabilités macroscopiques sont relativement importantes et sont dues aux électrons π délocalisables d'un système conjugué. En effet, la structure du KTP est constituée de chaînes polymères $(\text{TiO}_6)_n$ séparées par des tétraèdres PO_4 et des ions potassium. Les chaînes possèdent des distances Ti-O longues et courtes alternées du type $(-\text{Ti}=\text{O}-\text{Ti}=\text{O}-\text{Ti}=\text{O}-)_\infty$ assimilables aux chaînes polyènes organiques $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-)_\infty$ du point de vue de leur comportement électronique [7]. La modification du signal GSH donc des hyperpolarisabilités avec les distances Ti=O lorsque le cation K^+ est remplacé par Rb^+ , Tl^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , H_3O^+ a été établie [7] montrant bien l'influence de la polarisabilité des cations monovalents sur la déformation de la chaîne polymère $(\text{TiO}_6)_n$. Suivant les substitutions, le caractère π de la liaison Ti-O est plus ou moins important, il est ainsi possible de modifier l'intensité du signal GSH.

De même dans le composé BBO ($\beta\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$) les effets non linéaires sont importants et dus à l'existence d'orbitales moléculaires π . En effet, les anions $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ forment des cycles où les atomes de bore et d'oxygène ont un état d'hybridation sp^2 . Le caractère π des liaisons B-O dans cet anion est responsable des propriétés optiques non linéaires.

Les chalcopyrites possèdent des coefficients d_{ij} beaucoup plus élevés que les oxydes du fait de la présence d'anions plus polarisables (P, Se).

De plus, de manière générale, les liaisons fortes de ces réseaux cristallins souvent tridimensionnels leur confèrent des stabilités élevées et des cristallogénèses aujourd'hui bien maîtrisées (cristaux massifs de grande qualité cristalline). Nombreux sont ceux utilisés dans des applications scientifiques et industrielles. Il s'agit essentiellement des niobates, borates, phosphates dont les propriétés ONL ont été caractérisées (génération d'harmoniques supérieures, mélange de fréquences, etc.).

Dans la famille des niobates, on trouve LiNbO_3 , KNbO_3 et $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN). Bien que ces composés possèdent des coefficients d_{ijk} assez élevés, les premiers résultats expérimentaux ont montré qu'ils souffrent de deux défauts majeurs limitant leur utilisation pratique : faible seuil de dommage optique et mauvaise homogénéité des paramètres optiques. Les travaux de deux équipes de recherche dirigées par Nassau [8] et Van Uitert [9], montrent que ces défauts sont principalement liés à des « vides » interstitiels présents dans la structure qui permettent d'intégrer des impuretés métalliques. Aussi, des efforts considérables ont été réalisés afin de limiter ces effets indésirables notamment en insérant des dopants tels que Mg

[10] et MgO [11]. Ces matériaux restent toutefois peu utilisés en raison de leur croissance cristalline extrêmement difficile.

La famille des borates regroupe plusieurs matériaux ONL qui offrent des propriétés physiques très intéressantes. Ils présentent un domaine de transparence qui s'étend en moyenne de 0,16 μm à 2,6 μm . Ils sont caractérisés par des coefficients non linéaires modérés. Leur seuil de dommage optique est élevé.

Le KDP reste le matériau le plus ancien et le plus utilisé dans le domaine de l'optique non linéaire. Ceci est dû au fait que son seuil de dommage optique est élevé et qu'il donne des cristaux massifs de très bonne qualité optique. La croissance cristalline réalisée loin de la température de décomposition permet de réduire considérablement les défauts de structure. De très gros cristaux (330 Kgs) sont fabriqués dans le cadre du projet laser Mégajoule. Parmi les phosphates, on trouve aussi le KTP, également très utilisé en ONL et qui représente l'exemple parfait de matériau GSH grâce à ses propriétés physiques remarquables : bonnes stabilités chimique, thermique et mécanique associées à une large fenêtre de transparence (0,35 μm à 4,5 μm) et à une croissance cristalline maîtrisée. La caractérisation cristallographique du KTP a été réalisée au sein du laboratoire de Cristallographie [12].

I.2.3.2. Matériaux organiques

De nombreux matériaux organiques moléculaires possédant des propriétés ONL ont été caractérisés dans les années 70-80. Ces derniers ont suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche [13-15]. L'intérêt des organiques réside dans le fait que ce sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire ayant une polarisabilité importante et donc une efficacité élevée. L'ingénierie de cristaux organiques optiquement non linéaires est plus directive que celle des cristaux minéraux. Elle a été développée en utilisant l'idée de chiralité, en privilégiant par exemple un type d'interaction dans l'empilement des molécules (interaction dipôle-dipôle, liaisons hydrogènes, van der Waals). Ces molécules présentent un système conjugué (souvent un groupement aromatique) constituant un ensemble d'électrons π délocalisés sur lequel sont greffés des substituants donneurs et accepteurs (D/A) en position conjuguée (figure I.7). De telles molécules sont appelées « push-pull ». Quelques caractéristiques de certains de ces matériaux sont présentées dans le tableau I.2.

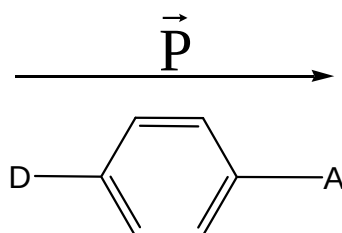
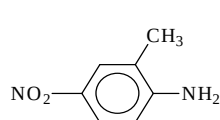


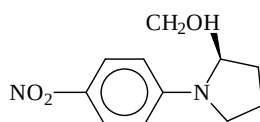
Figure I.7 : Représentation d'une molécule à transfert de charge intramoléculaire.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques de quelques matériaux organiques [6].

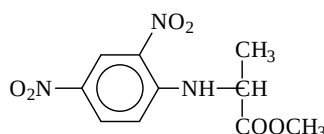
Matériaux	Coefficients d_{ij} (en pm/V)	Domaine de transparence (μm)	Seuil de dommage en GW.cm^{-2} à différentes longueur d'onde
2-méthyl-4-nitroaniline (MNA)	$d_{11} = 184$ $d_{12} = 26,7$	0,5-2,5	0,2 (1064 nm, 20 ns)
N-(4-nitrophényl)-L-prolinol (NPP)	$d_{21} = 82,5$ $d_{22} = 30,6$	0,48-2	0,05 (1064 nm)
méthyl-2-(2,4-dinitrophényl) aminopropanoate (MAP)	$d_{21} = 16,7$ $d_{22} = 18,4$ $d_{23} = 3,68$ $d_{25} = -0,544$	0,5-2	3 (1064 nm, 10 ns)
3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (POM)	$d_{36} = 10$	0,4-3	2 (1064 nm, 0,02 ns)



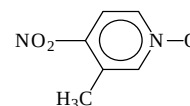
MNA



NPP



MAP



POM

Ces cycles aromatiques induisent un transfert de charge et la présence des deux substituants D et A assure une déformation très dissymétrique du nuage électronique π ce qui engendre des coefficients non linéaires quadratiques très importants. L'hyperpolarisabilité β est fonction de la nature des groupements donneur et accepteur d'électrons et du système d'électrons conjugués. De nombreux travaux d'ingénierie moléculaire ont permis d'atteindre des β très élevées [16-19]. En revanche, les fenêtres de transparence observées sont plus étroites que celle des minéraux et surtout la cohésion des structures cristallines n'est assurée que par des liaisons faibles intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogène longues). Ceci conduit à des croissances cristallines qui sont souvent problématiques (cristaux uni ou bidimensionnels) et qui débouchent, dans les meilleurs cas, sur des monocristaux de qualité cristalline nettement inférieure à celle des minéraux. De plus, ces cristaux moléculaires organiques présentent généralement des stabilités médiocres (faibles tenues mécanique et

thermique, clivage aisé) qui affectent leur mise en forme (découpe et polissage) et abaissent leur seuil de dommage optique, limitant ainsi leur emploi à des applications de faible puissance. Ainsi, aucun dispositif optique basé sur des cristaux organiques n'a jusqu'à présent été amené au stade industriel.

I.2.3.3. Composés hybrides

L'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides est une alternative qui vise à cumuler les avantages des cristaux minéraux (stabilité, transparence) et organiques (hyperpolarisabilité élevée), l'objectif étant d'obtenir une nouvelle classe de matériaux plus transparents et d'induire la non centrosymétrie. Ce nouvel axe de recherche a été initié par René Masse au Laboratoire de Cristallographie dans les années 90. Les molécules organiques à fortes hyperpolarisabilités sont incorporées dans des matrices minérales.

Nous pouvons citer comme exemple l'encapsulation du cation 2A5NP⁺ (2-amino-5-nitropyridinium) dans des matrices minérales (phosphates, arsénates, chlorures) formant des agrégats à travers un système de liaisons hydrogènes courtes (figure I.8a) [7, 20-27]. Ces agrégats provoquent un effet d'écrantage stérique qui éloigne les cations organiques. Cette réduction des interactions entre les chromophores organiques permet d'éviter que les interactions dipolaires ne conduisent à des structures centrosymétriques donc inactives pour l'optique non linéaire quadratique. Cet arrangement contrôlé des chromophores conduit généralement à des structures polaires dites en arêtes de poisson (« herringbone structures ») (figure I.8b).

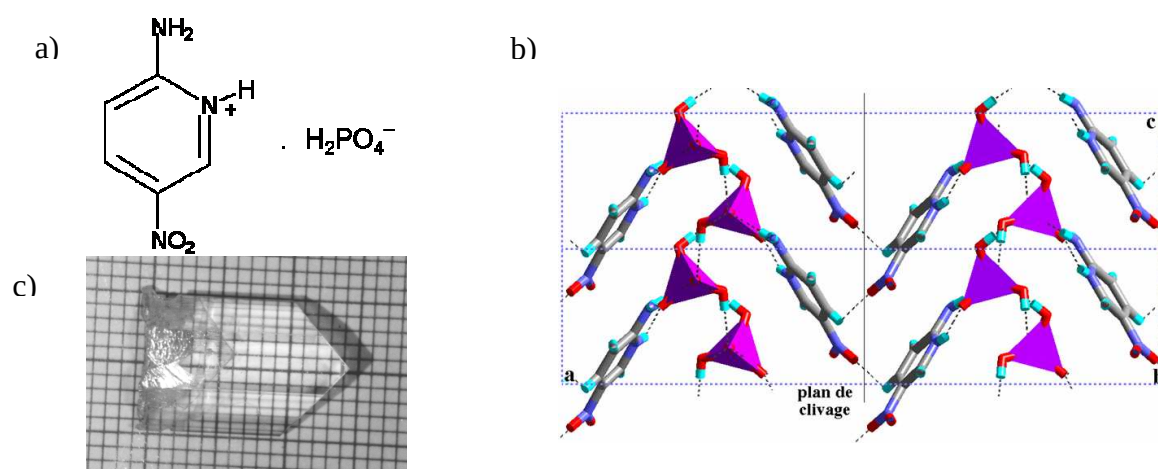


Figure I.8 : a) Formule chimique du composé 2A5NPDP, b) projection sur le plan (010) de la structure du 2A5NPDP, c) monocristal de 2A5NPDP.

Les études structurales approfondies ont permis de définir des règles précisant les conditions d'obtention de structures non centrosymétriques favorables aux effets non linéaires quadratiques à savoir édifices tridimensionnels basés sur des liaisons hydrogènes fortes où les entités se disposent en chevrons. De plus, la cristallogenèse a conduit à des cristaux de taille conséquente (quelques cm^3) comme le montre la figure I.8c, permettant de réaliser les études optiques.

Plusieurs familles de cristaux présentant d'excellents effets non linéaires du deuxième ordre ont ainsi été préparées et brevetées (3 brevets CNET-CNRS). Ils présentent en effet un bon compromis entre l'efficacité ONL, les stabilités thermiques, mécaniques et chimiques. Les applications possibles sont variées et couvrent des domaines tels que l'effet Pockels, le doublement de fréquence, le mélange de fréquence ou l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO) [28].

Un autre avantage de ces cristaux organo-minéraux est de pouvoir obtenir par le biais du sous réseau minéral des phases hybrides isotypes qui conduisent à des solutions solides. Ceci a été réalisé notamment pour le système dihydrogénophosphate/aséniat de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPDP-2A5NPDA). La possibilité ainsi offerte de modifier la composition chimique de la partie minérale permet de moduler les propriétés optiques du matériau [29].

L'ingénierie de ces matériaux hybrides a permis d'obtenir un pourcentage élevé de structures non centrosymétriques avec des non linéarités non négligeables et d'élaborer des cristaux massifs aux propriétés mécaniques de l'ordre de celles des minéraux. En effet, si on compare leurs propriétés à celles obtenues pour leur matrice organique (2A5NP) ou pour des composés inorganiques, on s'aperçoit qu'elles sont intermédiaires (tableau I.3).

Tableau I.3 : Propriétés de certains matériaux hybrides comparées à celles de composés organiques et inorganiques.

Matériaux	Dureté Vickers	Stabilité thermique	Coefficients non linéaires	Transparence (μm)
KTP KDP	700 HV 135 HV	1180°C (décomposition) 253°C	$d_{ij} \approx 1\text{-}2 \text{ pm/V}$ $d_{ij} \approx 0,4 \text{ pm/V}$	0,35 - 4,5 0,18 - 1,7
2A5NPLT 2A5NPDP 2A5NPCl	50-100 HV	205°C 165°C 148°C	$d_{33} \approx 40 \text{ pm/V}$ $d_{ij} \approx 1\text{-}2 \text{ pm/V}$ $d_{ij} \approx 10 \text{ pm/V}$	0,41-1,6
2A5NP	< 10 HV	80°C	$d_{ij} = 0 \text{ pm/V}$ (centrosymétrique)	0,41-1,6

Leurs coefficients non linéaires sont comparables aux meilleurs composés organiques. Cependant leurs stabilités thermiques restent limitées et leur fenêtre de transparence est réduite au proche infrarouge limitant l'application de ces matériaux.

Par la suite, la recherche de matériaux issus de la chimie de coordination où les ligands sont des petites molécules fortement polarisables a été entreprise, les liaisons iono-covalente renforçant la stabilité thermique. Par ailleurs, cette recherche a été guidée par l'idée d'obtenir des chromophores octupolaires qui peuvent posséder des polarisabilités importantes. En effet Zyss [30, 31] a établi qu'une entité moléculaire ou ionique octupolaire (distribution de charges ponctuelles de symétrie T_d cubique, T_d tétraédrique, 222 ou D_{3h} planaire) possède un tenseur β non nul. Si de telles entités par exemple le triamino-trinitrobenzène TATB [32], sont empilées dans le cristal de façon non centrosymétrique, alors on peut récupérer des coefficients χ_{ijk} effectifs. C'est le cas du BBO où l'entité générant les propriétés optiques non linéaires est l'anion $B_3O_6^{3-}$ de symétrie D_{3h} qui est empilé de façon non centrosymétrique suivant les axes ternaires. Un des nouveaux matériaux synthétisé et caractérisé au sein du laboratoire est le $[Zn(2,2'\text{-bipyridyl})_3][Zn(2\text{-chloro-4-nitrophenolate})_4]$ (figure I.9) [33]. Le cristal contient des cations octaédriques octupolaires entourés d'anions tétraédriques octupolaires. Seuls les anions possèdent des hyperpolarisabilités qui contribuent aux coefficients macroscopiques du tenseur. Le complexe est plus transparent que le chromophore seul.

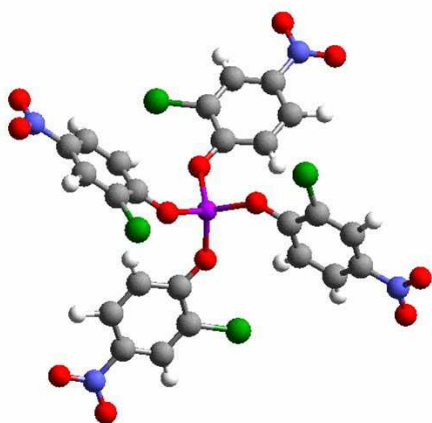


Figure I.9 : Représentation du complexe tétraédrique $[Zn(2\text{-chloro-4-nitrophenolate})_4]^{2-}$.

Avec de tels matériaux, la stabilité thermique est augmentée par rapport aux matériaux hybrides mais la transparence reste limitée due à la présence des liaisons C-H des molécules organiques.

I.3. Matériaux laser

I.3.1. Intérêts des lasers à milieu amplificateur solide

En 1917, Albert Einstein énonce le principe de l'émission stimulée qui ouvre la porte à une nouvelle technologie : le LASER. Les conditions pour obtenir l'émission laser aux fréquences optiques ont été en premier décrites par Schawlow et Townes en 1958 [34].

De nombreux systèmes minéraux ou organiques, à l'état solide, liquide ou gazeux présentent l'effet laser. Les besoins actuels requièrent le développement de sources de lumière cohérente stables, compactes et accordables. Les lasers de puissance à l'état gazeux (Ar^+ , Kr^+ , N_2 , CO_2) présentent les désavantages d'être très coûteux et d'être encombrants. En revanche les lasers solides, ont l'avantage d'être plus compacts et d'avoir un meilleur rendement de conversion de la lumière. De plus, ils sont peu fragiles, stables et leur durée de vie n'est théoriquement pas limitée. Il faut attendre juin 1960 pour que Théodore Maiman réalise le premier laser à solide dans un matériau monocristallin, le rubis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ émettant à 694,3 nm [35]. Malheureusement, les solides luminescents à l'état naturel sous excitation ultraviolette des lampes à vapeur de mercure tels que la willémite (silicate de zinc contenant des traces de Mn^{2+} , émission verte) ou le rubis (Al_2O_3 contenant du Cr^{3+} en petites quantités), ne peuvent pas répondre à toutes les exigences de couleur, de finesse spectrale, d'intensité et de rendement lumineux recherchées pour des applications bien ciblées.

L'étape suivante dans le développement des lasers solides a été l'insertion d'uranium trivalent et de samarium divalent dans CaF_2 par Sorokin et Stevenson [36]. En 1961, Snitzer démontre l'effet laser dans les verres dopés au néodyme [37]. Le premier cristal laser fonctionnant sans interruption a été rapporté en 1961 par Johnson et Nassau en utilisant $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [38]. L'ion néodyme a également été inséré dans le fameux grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) en 1964 par Guesic. L'émission centrée à 1064 nm, est exploitée depuis dans de nombreux lasers scientifiques, industriels et médicaux. Depuis lors, l'effet laser a été obtenu avec des ions lanthanides trivalents (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}), des ions lanthanides divalents (Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+}), des ions de métaux de transition (Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) et l'ion U^{3+} incorporés dans divers matériaux tels que les verres, les oxydes, les aluminates, etc.

Dans la recherche de nouveaux matériaux laser, le but est de gérer les propriétés d'absorption et d'émission par l'introduction de centres activateurs luminescents dilués dans le réseau cristallin hôte (matrice), appelés impuretés comme dans les minéraux naturels. L'impureté (ou dopant) en quantité infime joue un rôle décisif : les ions luminescents n'interagissent pas entre eux, évitant ainsi l'extinction de la fluorescence (quenching). Les possibilités de substitution des sites cationiques des réseaux de base sont multiples et dépendent essentiellement des charges et dimensions des cations comparées à celles des ions dopants.

Beaucoup de matériaux laser possèdent des courbes de fluorescence étroites, des bandes d'absorption fortes et une efficacité quantique relativement élevée pour rendre la transition de fluorescence intéressante. Les courbes de fluorescence étroites dans les cristaux dopés proviennent du fait que les électrons impliqués dans les transitions sont protégés par les couches externes du réseau cristallin environnant. Les transitions correspondantes sont similaires à celles des ions libres. Un matériau laser doit de plus posséder des bandes d'absorption facilement accessibles par les sources de pompage disponibles.

Ces caractéristiques sont en général présentes dans les cristaux ou les verres solides qui incorporent en petites quantités des éléments luminescents pour lesquels les transitions optiques peuvent se produire entre les états des couches électroniques internes incomplètes. Les ions de métaux de transition, les ions lanthanides et les ions actinides présentent de telles propriétés.

I.3.2. Propriétés requises pour une matrice hôte

La matrice hôte doit avoir des sites cristallographiques pouvant accueillir les ions dopants. Les interactions entre la matrice et l'ion actif limitent le nombre possible de matériaux car il faut prendre en compte la taille de l'ion actif, la valence et les propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion actif doivent correspondre à l'ion du réseau qui est substitué.

Les matrices hôtes peuvent être regroupées en deux grands groupes : les verres et les solides cristallins. La matrice doit avoir de bonnes propriétés optiques. Les variations de l'indice de réfraction conduisent à une propagation inhomogène de la lumière à travers le cristal entraînant une mauvaise qualité du faisceau. De plus, un faible indice de réfraction, une

diffusion et une absorption parasite minimales sont préférables. La matrice doit également posséder un domaine de transparence étendu de manière à éviter que les émissions des ions luminescents ne soient réabsorbées par le réseau cristallin lui-même. La matrice doit également posséder de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour permettre un fonctionnement laser à des puissances élevées. Les paramètres les plus importants sont la conductivité thermique, la dureté et le seuil de dommage optique. Les propriétés suivantes sont de surcroît souhaitables : inertie chimique, absence de tensions internes et facilité de fabrication.

Les verres peuvent être dopés par les ions lanthanides. Les ions dopants placés dans le verre montrent des largeurs de raies de fluorescence plus larges que dans les cristaux, par manque d'un environnement cristallin bien défini pour l'atome actif. Les seuils de dommage optique sont ainsi plus élevés pour les verres. En revanche, la conductivité thermique est beaucoup plus faible que celle de la plupart des matrices cristallines ce qui conduit à une grande biréfringence thermiquement induite et à une importante distorsion optique.

Les hôtes cristallins sont essentiellement les oxydes et les fluorures. Ils offrent généralement par rapport aux verres, une conductivité thermique plus élevée, des largeurs de raies d'absorption et de fluorescence plus étroites et dans la plupart des cas, une plus grande dureté. Cependant, la qualité optique et l'homogénéité du dopant dans la matrice sont souvent moins bonnes que dans les verres. Là aussi les systèmes possibles sont nombreux, limités certes par la substitution entre cations du réseau et ions dopants mais aussi par la cristallogénèse du cristal laser.

I.3.3. Choix du dopant

Comme nous l'avons vu précédemment, les ions dopants utilisés appartiennent aux familles suivantes :

- celle des métaux de transition de configuration électronique 3d comme le titane $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$, le chrome $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$, $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ ou $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$ qui émettent dans le rouge et le proche infrarouge, le cuivre $\text{Cu}^+(3d^{10})$ et l'argent $\text{Ag}^+(4d^{10})$ émettant dans le vert et le bleu.

- celle des lanthanides de configuration 4f, caractérisée par des raies fines en absorption et en émission puisque cette couche électronique est protégée de l'environnement par les autres couches externes de l'atome. Parmi ces ions, nous pouvons citer le praséodyme

Pr^{3+} (émission visible), le néodyme Nd^{3+} (émission infrarouge), l'euprimum Eu^{3+} (émission visible surtout rouge), le gadolinium Gd^{3+} (émission ultraviolette), le terbium Tb^{3+} (émission verte), l'holmium Ho^{3+} , l'erbium Er^{3+} et le thulium Tm^{3+} (émissions visible et infrarouge) et enfin, l'ytterbium Yb^{3+} (émission infrarouge). La couche 5d subissant l'action de l'environnement, ceci a pour effet de décaler le spectre d'absorption par rapport à celui d'émission. C'est le cas de l'ion trivalent cérium Ce^{3+} qui émet de l'ultraviolet au jaune suivant l'environnement cristallin et de l'ion divalent Eu^{2+} (émissions ultraviolette ou violette).

- celle des ions lourds, de configuration électronique ns^2 : Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} qui émettent dans l'ultraviolet et le visible.

Parmi tous les ions luminescents, les recherches portent essentiellement sur ceux qui peuvent être pompés efficacement dans le visible et le proche infrarouge donnant lieu à des émissions avec des rendements de fluorescence élevés dans les fenêtres de transparence des cristaux. On comprend alors tout l'intérêt qu'il y a de bien connaître la spectroscopie d'absorption et d'émission aussi bien du réseau hôte que de l'ion activateur. Ajoutons que la connaissance de la spectroscopie des ions luminescents permet d'envisager des transferts d'énergie entre un ou plusieurs ions afin, d'une part, d'améliorer les rendements de l'intensité lumineuse et d'autre part, d'ajuster les sources de pompage commerciales aux niveaux d'absorption des états excités.

I.3.3.1. Les ions de métaux de transition comme dopants

Les matériaux laser contenant des ions de transition sont des monocristaux d'oxydes ou de fluorures. Ils constituent essentiellement la famille des lasers à longueur d'onde accordables sur les bandes d'émission vibroniques de ces ions. Les ions de métaux de transition les plus utilisés sont : Co^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} et V^{2+} . Les électrons de configuration 3d impliqués dans les transitions optiques, sont fortement couplés aux vibrations du réseau et les spectres d'émission apparaissent sous la forme de bandes larges, utiles pour une accordabilité très large de l'effet laser. C'est le principal intérêt de ces ions avec la compacité du système obtenu. Les cristaux les plus connus sont le Titane-Saphir $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ qui couvre une gamme spectrale qui s'étend en continu de 0,105 à 0,66 μm , et $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ ($\text{LiSAF}:\text{Cr}^{3+}$) accordable de 0,814 à 0,962 μm .

I.3.3.2. Les lanthanides comme dopants

Les ions lanthanides émettent dans le rouge, le vert et le bleu ; ce qui présente un intérêt pour les applications dans le visible. De plus, ils ont été retenus pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes : spectres d'absorption et d'émission étroits, durées de vie longues, longueurs d'onde intéressantes pour les applications en télécommunications [39].

Les ions lanthanides se caractérisent par une couche électronique 4f incomplète et des couches externes 5s, 5p et 6s entièrement remplies. Les électrons de la couche 4f sont protégés de l'influence des champs extérieurs par les couches 5s, 5p et 6s qui jouent un rôle d'écran. Cette configuration électronique conduit à des propriétés optiques qui ne peuvent être observées avec les autres ions métalliques.

A température ambiante, il faut tenir compte des modes de vibrations du réseau cristallin, qui rendent le champ cristallin dépendant du temps. Les niveaux électroniques se couplent à des niveaux vibrationnels, ce qui a pour effet d'élargir les raies.

Actuellement, il y a plus de 560 matrices cristallines dans lesquelles l'émission stimulée des lanthanides a été observée.

Notons que, dans les cristaux, les lanthanides sont normalement trivalents, mais dans quelques cas l'état de valence peut aussi être divalent. La configuration électronique des ions lanthanides s'écrit : ...4fⁿ5s²5p⁶ (exception Ce 4f¹5d¹, Gd 4f⁷5d¹, Lu 4f¹⁴5d¹). La structure électronique de quelques ions des de lanthanides est illustrée sur la figure I.10.

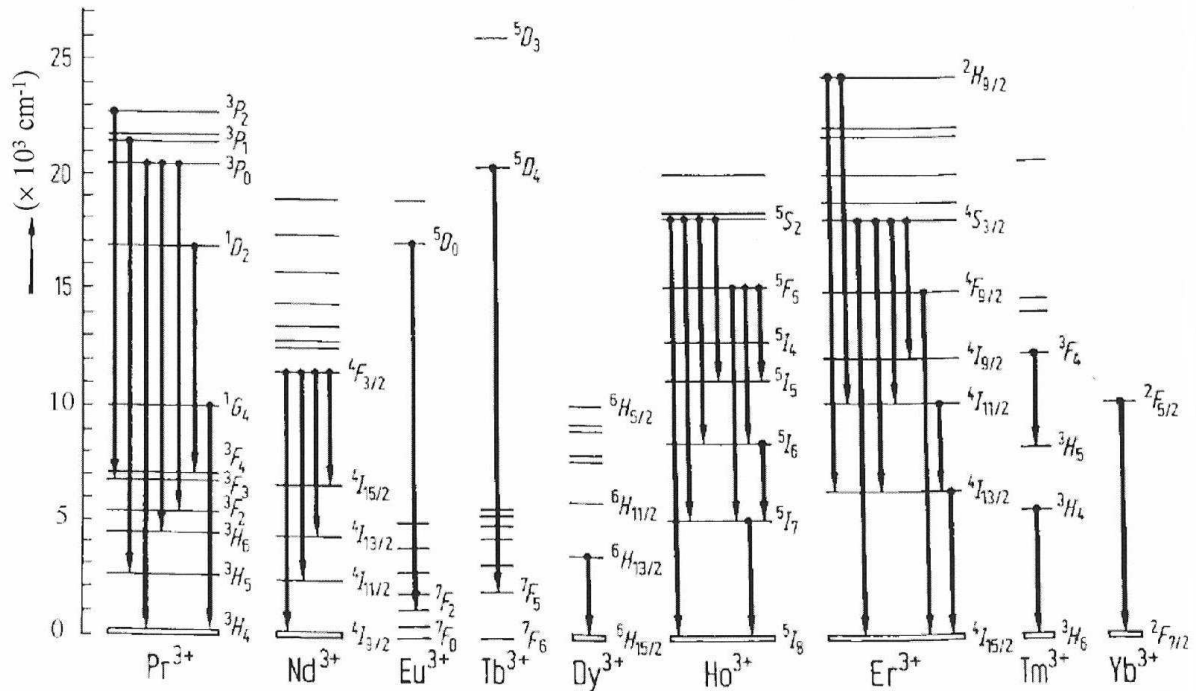


Figure I.10 : Transitions purement électroniques dans des cristaux laser [40].

La situation est différente quand l'ion est dopé dans le solide. Le champ cristallin (*i.e.* champ « électrique » vu par l'ion actif lorsqu'il occupe la place d'un ion dans la matrice cristalline) provoque une levée de dégénérescence des $(2J+1)/2$ différents états $|m_j|$, en vertu de l'effet Stark. Le fonctionnement laser devient alors possible et la transition optique perd partiellement son caractère interdit. Par exemple, pour l'ion Nd^{3+} , le niveau fondamental $4I_{9/2}$ se scinde en 5 sous niveaux dans le champ cristallin du YAG.

Le néodyme et l'ytterbium donnent des émissions laser à $\sim 1 \mu\text{m}$. Mais certaines applications demandent des longueurs d'ondes différentes. On s'adresse alors à d'autres ions activateurs. On utilise des faisceaux laser à environ $1,5 \mu\text{m}$ pour le transport de l'information dans les fibres optiques et des lasers constitués d'une fibre de silice dopée Er^{3+} pour l'amplification des signaux optiques dans les réseaux de télécommunications. Une autre transition de l'erbium est mise à profit pour la réalisation de lasers à environ $3 \mu\text{m}$. Cette longueur d'onde est utilisée en microchirurgie car elle est très fortement absorbée par l'eau que contiennent les tissus. L'holmium et le thulium (seuls, ou mieux, associés l'un à l'autre)

dans des matrices cristallines telles que le YAG sont le siège d'une émission laser vers 2 μm utile pour la réalisation de LIDAR (Light Detection and Ranging).

Parmi les matériaux laser très utilisés, on retrouve des cristaux de joaillerie sous leur forme synthétique comme le rubis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, l'émeraude $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$, l'alexandrite $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, les spinelles dopées Cr^{3+} , les grenats dopés Cr^{3+} ou Nd^{3+} comme le fameux $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) et le saphir dopé Ti^{3+} . En fait, des structures cristallographiques très variées peuvent servir de matrice hôte à condition de trouver le dopant adéquat.

I.4. Stratégie mise en œuvre

En résumé, les propriétés requises pour un matériau bifonctionnel, à la fois laser et convertisseur de fréquence sont les suivantes :

- **pour le système complet** : production rentable, grande dimension, compatibilité ion-matrice hôte (état de valence et rayon ionique compatibles avec le site de substitution), distribution uniforme dans le cristal.

- **pour le cristal hôte** : structure non centrosymétrique, stable du point de vue chimique, mécanique, thermique et optique, efficacité en conversion de fréquence, large bande spectrale d'accord de phase.

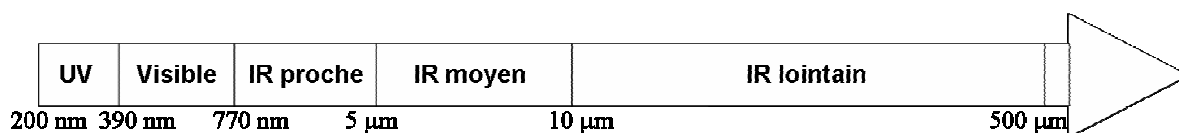
- **d'un point de vue optique** : faible diffusion, absorption parasite minimum, seuil de dommage optique élevé, forte dureté pour un polissage optique.

- **d'un point de vue mécanique** : bonne tenue aux contraintes, faible dilatation thermique, effet de lentille thermique limité.

- **transparence** : ces matériaux doivent bien sûr remplir les conditions imposées par les propriétés optiques, mécaniques, chimiques et thermiques adaptées aux lasers mais ils doivent également posséder une large fenêtre de transparence entre l'absorption fondamentale dans l'ultraviolet et l'absorption des groupements moléculaires dans l'infrarouge afin que le dopage apporte des bandes d'absorption et d'émission bien localisées dans le visible et le proche infrarouge.

- **pour les centres actifs** : absorption efficace du pompage, transfert efficace vers l'état métastable, bonne efficacité de fluorescence, phénomènes de réabsorption de l'émission laser limités, concentration optimisée pour limiter le quenching de fluorescence, largeur de raie de l'émission adaptée à l'accordabilité spectrale souhaitée.

La recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique voire bifonctionnels a été guidée par le compromis stabilité-transparence dans l'infrarouge permettant de prendre en compte les applications dans la fenêtre I des télécommunications (1,33 μm et 1,5 μm) et plus particulièrement dans les fenêtres de transparence II et III de l'atmosphère (3-5 μm et 8-12 μm) peu couvertes. Voici un rappel de l'étendue spectrale des différents domaines spectroscopiques :



Aussi, malgré des coefficients non linéaires plus faibles que les meilleurs composés organiques, les composés inorganiques semblent plus adaptés du fait de leurs nombreuses qualités. Avec les solides inorganiques, on peut souvent associer compacité, solidité, bonne tenue au flux excitateur et des teneurs élevées en ions activateurs dans un faible volume, ce qui assure des rendements de fluorescence importants. De plus, ne possédant pas de liaison C-H, leur domaine de transparence ne se limite pas à 1,6 μm comme pour les matériaux comportant des molécules organiques. On peut ainsi espérer augmenter la fenêtre de transparence et leur stabilité thermique. Cependant, cette ingénierie est beaucoup moins directive que celle développée par René Masse et le principal problème avec les matériaux inorganiques est de prévoir quel composé aura une structure acentrique surtout quand on sait que le taux d'acentricité dans les matériaux inorganiques est faible, de l'ordre de 20% [41].

Ces dernières années au laboratoire, nous avons développé une ingénierie autour de la chimie de coordination en utilisant des ligands polydentes, privilégiant ainsi la formation de réseaux tridimensionnels de liaisons fortes, favorables aux stabilités thermique et mécanique des matériaux et pouvant limiter la croissance anisotrope des cristaux. De plus pour favoriser la non centrosymétrie de la structure cristalline et limiter ainsi la part du hasard [41, 42], la stratégie adoptée est d'utiliser :

- des ligands asymétriques ou non centrosymétriques comme SCN^- , OCN^- , CrO_4^{2-}
- des ligands mixtes dans la préparation des complexes
- des ligands anioniques du type halate (IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^-) où l'atome central possède un doublet électronique non liant
- des cations métalliques porteurs d'une paire électronique libre comme Sn(II), Pb(II), Sb(III) ou Bi(III) conduisant à des environnements distordus.

Des thiocyanates métalliques ont été préparés au laboratoire, et certains complexes comme $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$, $\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$ [43] sont effectivement non centrosymétriques, présentent des activités GSH remarquables et leur domaine de transparence s'étend en moyenne jusqu'à 5 μm . Mais leur principal inconvénient est une stabilité thermique faible (inférieure à 200°C pour la plupart et quelques cas à 250°C). Aussi, après un examen exhaustif de la littérature, l'anion iodate IO_3^- (figure I.11) a été sélectionné comme candidat à cette ingénierie. En effet, l'iode présent dans les anions IO_3^- possédant une paire d'électrons non liante est susceptible de donner des structures non centrosymétriques. Dans la plupart des iodates déjà caractérisés [44-48], l'iode I^{V} a un environnement octaédrique très asymétrique. Il est coordonné à 6 atomes d'oxygène, 3 par des liaisons fortes de longueurs moyenne 1,8 Å et 3 par liaisons faibles de longueurs moyenne 2,9 Å (figure I.11). La valeur moyenne de l'angle entre 2 liaisons fortes varie entre 90 et 100°.

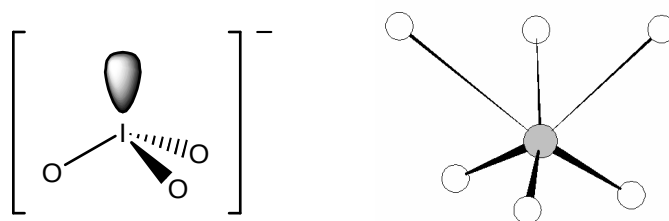


Figure I.11 : Représentation de l'anion IO_3^- en géométrie tétraédrique et en géométrie octaédrique.

Plusieurs composés de la famille des iodates ont été caractérisés et notamment les composés du type MIO_3 ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$). Ils sont tous non centrosymétriques et donc actifs en génération de deuxième harmonique. Parmi tous les iodates connus, $\alpha\text{-LiIO}_3$ est le seul matériau étudié et commercialisé. La possibilité de synthèse en solution aqueuse à basse température a permis l'obtention de monocristaux centimétriques et une caractérisation optique complète a été effectuée [6]. $\alpha\text{-LiIO}_3$ cristallise dans le groupe spatial $P6_3$. Il possède les caractéristiques physiques suivantes : un domaine de transparence assez large du proche UV (0,3 μm) jusqu'à l'IR moyen (6,5 μm), une large biréfringence dans le domaine de transparence, des coefficients non linéaires élevés, environ dix fois supérieur à celui du KDP, un faible coefficient d'absorption linéaire (0,02-0,08 cm^{-1} à 1,064 μm), une bonne résistance à l'endommagement optique et une biréfringence très peu sensible à la température. Bien qu'il possède un coefficient non linéaire élevé et accordable sur tout son domaine de transparence, son faible angle d'accord de phase dans le proche infrarouge ($\theta = 19^\circ$ pour $\lambda > 2 \mu\text{m}$) réduit sensiblement son d_{eff} . Ceci le rend pratiquement inutilisable dans le domaine du proche IR. De

plus, il présente d'autres inconvénients majeurs qui sont son hygroscopicité, sa faible stabilité thermique (transformation polymorphique à 227°C) et une bande d'absorption à 6,5 μm [6, 49]. De plus, il s'agit d'un matériau difficilement obtenu pur. En effet, les synthèses, en particulier en milieu acide, conduisent souvent à des composés appartenant à la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x(\text{IO}_3)$ [50, 51]. Cette non stoechiométrie s'accompagne généralement d'une inhomogénéité du rapport Li^+/H^+ et donc d'une inhomogénéité des propriétés optiques. Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés. Il s'agit de HIO_3 [52] et $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ [53]. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application notamment à cause de leur fenêtre de transparence beaucoup plus étroite que celle de $\alpha\text{-LiIO}_3$ due aux liaisons O-H (absorption à 3 et 6 μm).

Des iodates de métaux de transition ont été caractérisés et présentent des propriétés non linéaires et diélectriques potentiellement utilisables [48]. Les métaux de transition ont l'avantage de permettre des environnements variés et de coordination élevée. Les métaux de valence élevée ont également l'avantage de polariser les liaisons M-O ce qui influe sur la réponse GSH du matériau [54]. De plus, cela permet de faire varier la densité de chromophore autour du centre métallique ce qui permettrait d'avoir des biréfringences adéquates pour l'accord de phase. Ces composés présentent une bonne stabilité thermique puisque tous ceux référencés dans la littérature tels que $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) [55], $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$) [55], $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$ [46], $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ [45], $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [56] ont une température de décomposition qui dépasse 400°C, ce qui est très encourageant.

Dès lors, le travail a consisté en une exploration systématique des conditions de synthèses et de cristallogenèse afin de dégager les composés les plus prometteurs et de les caractériser.

Références bibliographiques :

- [1] Armstrong, J.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. S.: Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. *Phys. Rev.* **127** (1962) 1918-1939.
- [2] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**(4) (1961) 118-119.
- [3] Gu, Q. T.; Pan, Q. W.; Sun, X.; Shi, W.; Fang, C. S.: CsGeCl₃: A new IR Nonlinear Material. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **40** (2000) 89-95.
- [4] Ohmer, M. C.; Pandey, R.: Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials. *MRS Bulletin* **23**(7) (1998) 16-22.
- [5] Schunemann, P. G.; Pollak, T. M.: Ultralow gradient HGF-grown ZnGeP₂ and CdGeAs₂ and their optical properties. *MRS Bulletin* **23**(7) (1998) 23-27.
- [6] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.: Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer Series in Optical Sciences. Ed. A. E. Siegman. Vol. 64. p.71 (1991).
- [7] Pécaut, J.; Lévy, J. P.; Masse, R.: Structural evidence in 2-amino-5-nitropyridinium halides (Cl⁻, Br⁻) of herringbone motifs favourable to efficient quadratic non-linear optical properties. *J. Mat. Chem.* **3**(10) (1993) 999-1003.
- [8] Nassau, K.; Lines, M. E.: Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in LiNbO₃ and LiTaO₃ and the Effect on the Curie Temperature. *J. Appl. Phys.* **41**(2) (1970) 533-537.
- [9] Van Uitert, L. G.; Levinstein, H. J.; Rubin, J. J.; Capio, C. D.; Dearborn, E. F.; Bonner, W. A.: Some characteristics of niobates having "filled" tetragonal tungsten bronze-like structures. *Mater. Res. Bull.* **3**(1) (1968) 47-57.
- [10] Zhong, G. G.; Jin, J.; Wu, Z. K., Proceedings of the Eleventh International Conference on Quantum electronics, IEEE, New York (1990) Vol. 631.
- [11] Li, M. H.; Wang, X. R.; Zhen, X. H.; Zhao, C. Z.: Second Harmonic Generation in Zn-doped Li-rich LiNbO₃ Crystals. *Cryst. Res. Tech.* **36**(2) (2001) 191-195.
- [12] Tordjman, I.; Masse, R.; Guitel, J. C.: *Z. Kristallogr.* **139** (1974) 103-115.
- [13] Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled RbTiOAsO₄. *Appl. Phys.* **B72** (2001) 873-876.
- [14] Levine, B. F.; Bethea, C. G.; Thurmond, C. D.; Lynch, R. T.; Bernstein, J. L.: An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline. *J. Appl. Phys.* **50**(4) (1979) 2523-2527.
- [15] Zyss, J.; Nicoud, J. F.; Coquillay, M.: Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP). *J. Chem. Phys.* **81**(9) (1984) 4160-4167.
- [16] Flipse, M. C.; De Jonge, R.; Wounderberg, R. H.; Marsman, A. W.; Van Walree, C. A.; Jenneskens, L. J.: The determination of first hyperpolarizabilities β using hyper-Rayleigh scattering: a caveat. *Chem. Phys. Lett.* **245**(2-3) (1995) 297-303.

- [17] Williams, D. J.: Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Vol. 233 (Am. Chem. Soc., Washington). (1983).
- [18] Chemla, D. S.; Zyss, J.: Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. Ed. Academic press Orlando (1987).
- [19] Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M.; Josse, D.; Lehn, J. M.; Zyss, J.: Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series: Effect of the conjugation length and of the end groups. *Chem. Phys.* **133** (1989) 323-329.
- [20] Pécaut, J.; Masse, R.: Structure of bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate as a step towards the design of efficient organic-inorganic non-linear optical crystals. *Acta. Cryst.* **B49** (1993) 277-282.
- [21] Pécaut, J.; Lévy, J. P.: Crystal structure of ter(2-amino-5-nitro-pyridinium) hexachloroindate, $(C_5H_6N_3O_6)_3(InCl_6)$. *Zeitschrift für Kristallographie* **208** (1993) 235-237.
- [22] Pécaut, J.; Bagieu-Beucher, M.: 2-Amino-5-nitropyridinium monohydrogenphosphite. *Acta. Cryst.* **C49** (1993) 834-837.
- [23] Pécaut, J.; Lefur, Y.; Lévy, J. P.; Masse, R.: Anchorage of 4-nitropyridine N-oxide, an optically non-linear entity, onto $CdCl_2$ and CdI_2 host matrices. *J. Mat. Chem.* **3**(4) (1993) 333-338.
- [24] Pécaut, J.; Masse, R.: Crystal structure of dimethylammonium stilbazolium-N-hydroxide bis(dihydrogenphosphate)(trihydrogenphosphate) dihydrate, $(C_{15}H_{18}N_2O)(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)(H_2O)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **208**(2) (1993) 241-243.
- [25] Zaccaro, J.; Hartwig, J.; Baruchel, J.; Ibanez, A.: Rapid growth of hybrid organic-inorganic crystals for nonlinear optics. *J. Crystal Growth* **204**(3) (1999) 325-332.
- [26] Ibanez, A.; Lévy, J. P.; Mouget, C.; Prieur, E.: Crystal Growth of a Promising Nonlinear Optical Material: 2-Amino-5-Nitropyridinium Chloride. *J. Solid State Chem.* **129** (1997) 22-29.
- [27] Kotler, Z.; Hierle, R.; Josse, D.; Zyss, J.; Masse, R.: Quadratic nonlinear-optical properties of a new transparent and highly efficient organic - inorganic crystal: 2-amino-5-nitropyridinium-dihydrogen phosphate (2A5NPDP). *J. Opt. Soc. Am.* **B9**(4) (1992) 534-547.
- [28] Khodja, S., Thèse de l'Ecole Polytechnique en Sciences Physiques (1995).
- [29] Zaccaro, J., Cristallogenèse et caractérisations de la solution solide dihydrogénophosphate-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium, cristaux organiques pour l'optique non linéaire (1998) Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier.
- [30] Zyss, J.: Octupolar organic systems in quadratic nonlinear optics: molecules and materials. *Non Linear Optics* **1** (1991) 3-18.
- [31] Zyss, J.: Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics: From dipolar to octupolar molecules and materials. *J. Chem. Phys.* **98**(9) (1993) 6583-6599.
- [32] Ledoux, I.; Zyss, J.; Siegel, J. S.; Brienne, J.; Lehn, J. M.: Second-harmonic generation from non-dipolar non-centrosymmetric aromatic charge-transfer molecules. *Chem. Phys. Lett.* **172**(6) (1990) 440-444.

- [33] Evans, C. C.; Masse, R.; Nicoud, J. F.; Bagieu-Beucher, M.: A new octupolar material for quadratic non linear optics: tris(2,2'-bipyridyl)Zn(II) tetra(2-chloro-4-nitrophenolate)Zn(II). *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1419-1423.
- [34] Schawlow, A. L.; Townes, C. H.: Infrared and Optical Masers. *Phys. Rev.* **112**(6) (1958) 1940-1949.
- [35] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **187** (1960) 493-494.
- [36] Sorokin, P. P.; Stevenson, M. J.: Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium. *Phys. Rev. Lett.* **5**(12) (1960) 557-559.
- [37] Snitzer, E.: Optical Maser Action of Nd^{+3} in a Barium Crown Glass. *Phys. Rev. Lett.* **7**(12) (1961) 444-446.
- [38] Johnson, L. F.; Nassau, L.: *Proc. IRE* **49** (1961) 1704.
- [39] Ballato, J.; Lewis III, J. S.; Holloway, P.: Display Applications of Rare-Earth-Doped Materials. *MRS Bulletin* **24**(9) (1999) 51-56.
- [40] Kaminskii, W.: Laser Crystal. Ed. Springer-Verlag, New York (1981).
- [41] Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K.: New nonlinear optical materials: metal oxides with nonbonded electrons. *J. Appl. Phys.* **40**(7) (1969) 2860-2863.
- [42] Mosset, A.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Zaccaro, J.; Lecchi, A.: Crystal engineering strategy of thiocyanates for quadratic nonlinear optics. $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ and $\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$. *Solid State Sciences* **4**(6) (2002) 827-834.
- [43] Mosset, A.; Bagieu-Beucher, M.; Lecchi, A.; Masse, R.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy of thiocyanates for quadratic nonlinear optics. $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ and $\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$. *J. Solid State Sci.* **4**(6) (2002) 827-834.
- [44] Coquet, E.; Crettez, J. M.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Damien, J. C.: Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric $\alpha\text{-LiIO}_3$. *Acta Cryst.* **B39** (1983) 408-413.
- [45] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$. *J. Chem. Cryst.* **33**(11) (2003) 871-875.
- [46] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics. Part II: $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$. *Solid State Sci.* **5**(2) (2003) 359-365.
- [47] Bentría, B.; Benbortal, D.; Hebboul, Z.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.: Polymorphism of cadmium iodate. Structure of $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**(5) (2005) 894-901.
- [48] Svensson, C.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Crystal structure and pyroelectric coefficient of $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ and structural relationships among the anhydrous noncentrosymmetric 3d-transition metal iodates. *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 195-204.
- [49] Crettez, J. M.; Coquet, E.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Durant-Lefloch, M.: Neutron Structure Refinement of γ - and β - Lithium Iodate: Comparison between α , γ and β Phases. *J. Solid State Chem.* **56** (1985) 133-147.
- [50] Chae, J. S.; Lee, K.; Jang, M. S.; Ro, J. H.: Infrared Spectroscopic Study of Structural Phase Transition in $\alpha\text{-LiIO}_3$. *J. Korean Phys. Soc.* **35**(5) (1999) 1367.

- [51] Le Roy, J.; Crettez, J. M.; Coquet, E.; Bouillot, J.: Structure of lithium iodate - iodic acid solid solution $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ ($x=0.33$). *Solid State Commun.* **75**(7) (1990) 539-543.
- [52] Kurtz, S. A.; Perry, T. T.: A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.
- [53] Lanfredi, A. M. M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A.: The crystal structure of dipotassium hydrogen diiodate(V) chloride. *Acta Cryst.* **B28** (1972) 1822-1826.
- [54] Sykora, R. E.; Ok, K. M.; Shiv Halasyamani, P.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Structural Modulation of Molybdenyl Iodate Architectures by Alkali Metal Cations in $\text{AMoO}_3(\text{IO}_3)$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): A Facile Route to New Polar Materials with Large SHG Responses. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(9) (2002) 1951-1957.
- [55] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterization of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.
- [56] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.; Cooper, A. S.: Transition Metal Iodates. V. Preparation and Characterization of the Smaller Lanthanide Iodates. *J. Solid State Chem.* **11** (1974) 314-318.

Chapitre II

**IODATES METALLIQUES DU TYPE
 $M(IO_3)_2$**

II.1. Introduction	47
II.2. Synthèse et caractérisation des iodates monométalliques	49
II.2.1. Synthèse des iodates $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	49
II.2.2. Diffractogrammes de poudre de $\text{M}(\text{IO}_3)_2$	51
II.2.3. Analyse thermique de $\text{M}(\text{IO}_3)_2$	52
II.3. Etude par diffraction des rayons X sur poudre	54
II.3.1. Recherche du système cristallin des iodates de métaux (II)	54
II.3.2. Affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace $P2_1$	57
II.4. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal	59
II.4.1. Détermination des structures cristallines de $\text{M}(\text{IO}_3)_2$	59
II.4.2. Description de la structure des iodates de métaux (II)	61
II.4.3. Description de la macle	69
II.4.4. Analogies structurales des iodates de métaux (II) avec $\alpha\text{-LiIO}_3$	73
II.5. Etude de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$	76
II.5.1. Synthèses et analyses élémentaires	76
II.5.2. Etude structurale des composés bimétalliques	79
II.5.2.1. Sur poudre	79
II.5.2.2. Sur monocristaux	82
II.6. Conclusion	84
Références bibliographiques :	85

II.1. Introduction

Deux iodates de métaux (II) ont récemment été étudiés dans l'équipe. Le premier est l'iodate de cadmium pour lequel pas moins de cinq phases ont été identifiées [1]. De part la complexité du système chimique et la faible intensité du signal GSH des variétés non centrosymétriques, les iodates de cadmium anhydres ne sont pas les plus intéressants à développer. Le second est l'iodate de mercure dont la structure non centrosymétrique génère un signal GSH très intense [2]. Une autre phase polymorphe, elle aussi non centrosymétrique, est obtenue sous forme de poudre microcristalline par précipitation rapide [3]. Or, les cristaux d'iodate de mercure étant difficiles à faire croître, nous nous sommes intéressés à d'autres iodates $M(IO_3)_2$ anhydres de métaux (II).

Les études cristallographiques portant sur différents iodates de métaux (II), préalablement décrites dans la littérature, sont présentées dans le tableau II.1.

Bien que des analogies structurales concernant les iodates anhydres non centrosymétriques de métaux de transition 3d et du magnésium aient été mentionnées (grande similitude des diffractogrammes de poudre et des paramètres de maille), elles n'ont jamais été établies. Ainsi, l'indexation des diffractogrammes de poudre et/ou la résolution structurale sur monocristaux ont été effectuées soit dans le groupe d'espace $P6_3$ (dans lequel la structure de α - $LiIO_3$ est décrite) soit dans les sous groupes $P3$ et $P2_1$. Il apparaît, de tout évidence, un rapport simple entre les volumes des différentes mailles et celle de α - $LiIO_3$.

Tableau II.1 : Données cristallographiques d'études précédentes portant sur différents iodates de métaux (II) et sur α - $LiIO_3$.

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³) / Z	groupe d'espace	méthode de diffraction	référence
α - $LiIO_3$	5,4815(3)	5,4815(3)	5,1709(4)	$\gamma = 120$	134,5 / 2	$P6_3$	poudre	[4]
α - $LiIO_3$	5,478(3)	5,478(3)	5,170(2)	$\gamma = 120$	134,4/2	$P6_3$	monocristal	[5]
$Zn(IO_3)_2$	5,489(2)	5,124(3)	9,418(2)	$\beta = 90,5(3)$	264,88/ 2	$P2_1$	poudre	[6, 7]
$Zn(IO_3)_2$	5,469	10,938	5,116	$\gamma = 120$	265,03/ 2	$P112_1$	poudre	[8]
$Mg(IO_3)_2$	5,478	5,478	5,128	$\gamma = 120$	133,3/ 1	$P6_3$	poudre	[9]
$Mg(IO_3)_2$	10,943(1)	10,943(1)	5,163(1)	$\gamma = 120$	535,5 / 4	$P6_3$	poudre	[6]
$Co(IO_3)_2$	10,960(1)	10,960(1)	5,077(1)	$\gamma = 120$	528,2 / 4	$P3$	monocristal	[10]
$Mn(IO_3)_2$	11,178(2)	11,178(2)	5,035(1)	$\gamma = 120$	544,7 / 4	$P3$	poudre	[10]
β - $Ni(IO_3)_2$	10,783(3)	10,783(3)	5,147(1)	$\gamma = 120$	518,3 / 4	$P3$	poudre	[10]
α - $Cu(IO_3)_2$	5,569(1)	5,111(1)	9,269(1)	$\beta = 95,82(2)$	262,5 / 2	$P2_1$	monocristal	[11]

Si l'iodate de zinc est connu depuis très longtemps puisqu'il est signalé par Gay-Lussac en 1815 [12] et Rammelsberg en 1838 [13], les études structurales de ce composé sont incomplètes et contradictoires. L'étude par spectroscopie infrarouge montre que la vibration

ν_2 du groupe iodate est très décalée par rapport à la position correspondant à une symétrie C_{3v} (389 cm^{-1} au lieu de 351 cm^{-1}) ; cette situation est aussi rencontrée dans les iodates de manganèse, nickel et plomb [14]. La maille élémentaire et le groupe spatial $P2_1$ sont publiés en 1976 [6] et réaffinés sur poudre en 2000 [7]. La détermination structurale est effectuée sur poudre en 1982 par Liang *et al.* [8] dans le même groupe d'espace $P2_1$, avec un choix de maille différent. La résolution est très approximative puisque tous les atomes d'oxygène sont placés dans un même plan moyen.

La structure de l'iodate de magnésium a été rapportée par Liang *et al.* [9] en 1978. Son diffractogramme de poudre étant très proche de celui de $\alpha\text{-LiIO}_3$, les auteurs l'ont indexé dans le même groupe d'espace que celui-ci, à savoir $P6_3$, avec des paramètres de mailles comparables. Cependant, les ions magnésium, positionnés sur les mêmes sites cristallographiques que le lithium, ont un taux d'occupation de 1/2 afin de respecter la stoechiométrie du composé. En 1976, une maille avec un volume quatre fois plus grand a été proposée [6].

Pour la structure de l'iodate de cobalt, après plusieurs tentatives infructueuses dans les groupes d'espace $P6_3$, $P6_322$ et $P2_1$ [15], Svensson *et al.* [10] ont résolu la structure dans le groupe d'espace $P3$ avec une maille dont le volume est $528,2\text{ \AA}^3$ contenant 4 unités formulaires $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$. Là aussi, la résolution structurale soulève des interrogations : deux atomes métalliques sur trois se trouvent en position générale avec une occupation statistique des sites (à raison de 2/3 pour l'un et de 1/3 pour l'autre) pour respecter la stoechiométrie du composé. Les auteurs de cette étude ont alors envisagé l'existence d'une macule mais, les taches de diffraction situées à θ élevés n'étant pas dédoublées, l'hypothèse a été abandonnée.

Les structures de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ n'ont jamais été résolues sur monocristaux. Seuls les paramètres de maille et les groupes d'espace $P6_3$ ou $P6_322$ ont été proposés dans une première étude [15]. Ensuite, du fait de la similitude des diffractogrammes de poudre avec celui de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, le groupe d'espace a été révisé pour le groupe $P3$ [10].

La structure de $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ a été résolue sur monocristal et révèle que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ avec une maille double de celle observée pour $\alpha\text{-LiIO}_3$.

La confusion dans les données cristallographiques montre la complexité de ces systèmes. Tous ces iodates, à l'exception de celui de zinc, cristallisent ou sont supposés cristalliser dans les systèmes trigonal ou hexagonal. Par ailleurs, l'arrangement des anions dans les structures de zinc, magnésium et cobalt apparaissent similaires et comparables à celui déterminé pour l'iodate de lithium. Si cette similitude d'arrangement est exacte, elle permettrait d'envisager la synthèse d'iodates hétérométalliques de métaux aux différents degrés d'oxydation +I et +II pouvant conduire à des solutions solides ou à des composés définis.

Ce chapitre aborde donc la synthèse et l'étude structurale des iodates de zinc, manganèse, magnésium, cobalt, nickel et des iodates bimétalliques Zn/Mn choisis comme exemple d'une famille de composés bimétalliques.

II.2. Synthèse et caractérisation des iodates monométalliques

II.2.1. Synthèse des iodates $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$

Les iodates monométalliques peuvent être synthétisés en utilisant différents sels métalliques (chlorure ou nitrate) mais le choix de la source de l'iodate est important. En effet, l'utilisation de NaIO_3 ou KIO_3 conduit à la formation de l'iodate dihydraté $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] si $\text{pH} > 2$ et aux composés $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16] et $\text{K}_2\text{Mn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17] si $\text{pH} < 2$. Aussi pour obtenir les iodates anhydres de zinc et de manganèse, LiIO_3 ou HIO_3 doivent être utilisés. Avec LiIO_3 , les cristaux sont obtenus avec une meilleure qualité cristalline. On peut donc suspecter un rôle particulier de l'ion Li^+ . Mais une analyse élémentaire des cristaux montre une teneur en lithium inférieure à 30 ppm donc insignifiante. Ainsi, les conditions optimales de synthèse de ces monométalliques sont les suivantes : $7 \cdot 10^{-3}$ moles de sel métallique et $1,4 \cdot 10^{-2}$ moles de LiIO_3 sont mises séparément en solution dans 50 mL et 5 mL respectivement d'acide nitrique 7M. Ces deux solutions, portées à 60°C , sont mélangées puis évaporées très lentement (une semaine) à cette température. Les monocristaux sont obtenus avec un rendement molaire de 70% pour $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ et 90% pour $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et se présentent sous forme d'aiguilles à section hexagonale incolores pour l'iodate de zinc et roses pour l'iodate de manganèse (figure II.1).

Analyses élémentaires : ZnI_2O_6 : % massiques calculés Zn 15.75, I 61.13, % massiques expérimentaux Zn 15.31, I 61.52 ; MnI_2O_6 : % massiques calculés Mn 13.57, I 62.71, % massiques expérimentaux Mn 13.15, I 61.26.

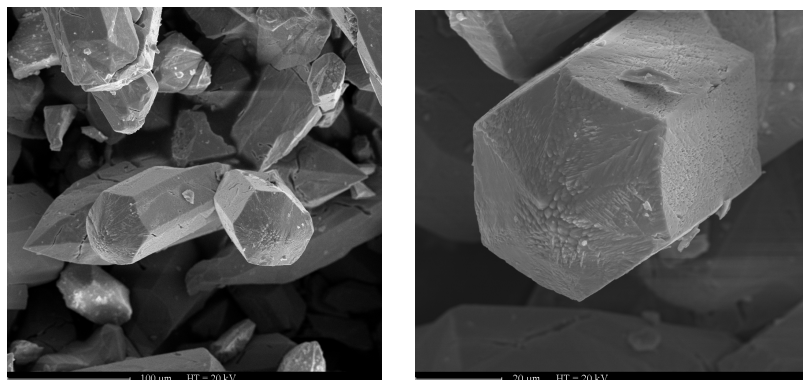


Figure II.1 : Clichés MEB des cristaux de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$.

Il est important de signaler ici que des conditions de préparation très diversifiées, tant du point de vue des réactifs, des concentrations que du pH, ne permettent pas de mettre en évidence des phénomènes de polymorphisme des iodates anhydres, contrairement à ce qui a été constaté pour le cadmium.

Pour ce qui est de la synthèse de l'iodate de cobalt, de manière à optimiser l'obtention de cristaux exploitables pour l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que celles qui nous ont permis d'obtenir $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ avec une bonne qualité cristalline.

La synthèse s'est faite de la manière suivante : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} moles) et LiIO_3 ($2 \cdot 10^{-3}$ moles) sont solubilisés dans 40 ml d'acide nitrique 7M. L'évaporation lente (10 jours) de cette solution à 50°C conduit à l'obtention de baguettes violettes à section hexagonale. Ces dernières sont filtrées, rincées avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve. Le rendement molaire est de 65%. En solution aqueuse (sans addition d'acide nitrique), il se forme deux types de monocristaux ; des aiguilles violettes et des blocs roses qui correspondent respectivement à l'iodate anhydre $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ et à l'iodate dihydraté $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [18].

Des cristaux de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, exploitables pour l'analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, ont été obtenus en utilisant les mêmes conditions opératoires que pour les synthèses des iodates de zinc, manganèse et cobalt précédemment cités. Ainsi à une solution d'acide nitrique 7M (35 mL) contenant 10^{-3} moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deux équivalents d'une solution de LiIO_3 ($2 \cdot 10^{-3}$ moles solubilisées dans 5 mL d'acide nitrique 7M)

ont été ajoutés goutte à goutte. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C. Après deux jours, l'évaporation de la solution conduit à des petites baguettes transparentes et incolores qui sont filtrées, rincées avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve. Le rendement molaire est en moyenne de 70%. L'iodate de magnésium anhydre est aussi obtenu en utilisant l'acide iodique dans l'eau (sous forme de poudre blanche) ou dans l'acide nitrique (sous forme d'aiguilles incolores) et à des températures d'évaporation allant de 50°C à 60°C.

En ce qui concerne la synthèse de $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, elle a été conduite de la façon suivante : 10^{-3} moles de chlorure de nickel et 2.10^{-3} moles d'iodate de lithium ont été solubilisées séparément dans 40 mL d'acide nitrique 7M. Le mélange goutte à goutte de ces solutions conduit à une solution vert clair qui est mise à évaporer à 50°C. Après trois jours d'évaporation, de petites aiguilles jaunes, ou baguettes dans le meilleur des cas, cristallisent. Ces cristaux sont filtrés, rincés à l'eau distillée et séchés dans une étuve. Le rendement molaire, qui est de 80%, peut dépasser les 95% lorsque l'iodate de lithium est utilisé en excès. Comme dans le cas de l'iodate de cobalt, l'utilisation d'eau comme solvant à la place de l'acide nitrique conduit à l'obtention d'une phase dihydratée de l'iodate de nickel, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [19]. Elle cristallise sous la forme de blocs verts. Si on la chauffe à 200°C, il se forme une phase verte $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ [19] qui se transforme en $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ à 500°C. La phase $\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ n'a pas été caractérisée au niveau structural.

II.2.2. Diffractogrammes de poudre de $M(\text{IO}_3)_2$

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents iodates ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (figure II.2).

Ils ont été comparés aux fiches de la banque ICDD (n°01-0593 pour $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, n°27-1278 $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, n°74-0771 pour $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, n°71-1111 pour $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ et n°28-0702 pour $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$) et montrent que les iodates monométalliques anhydres obtenus sont bien purs. Ils indiquent en outre que ces composés sont, ou semblent être, isostructuraux (cette réserve est liée au fait que pour certains iodates de métaux de la première série de transition, il est observé une très grande similitude des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre alors que les groupes d'espaces proposés sont différents).

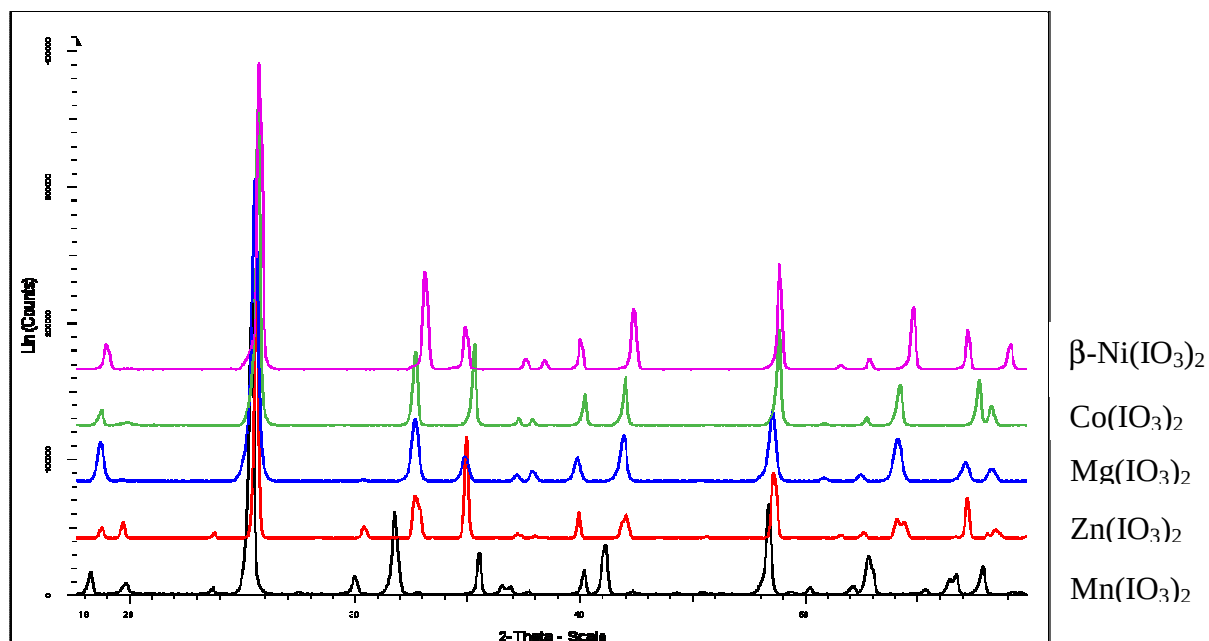


Figure II.2 : Diffractogrammes de poudre des iodates de métaux (II) : $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ en noir, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ en rouge, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ en bleu, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ en vert et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ en violet enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

II.2.3. Analyse thermique de $\text{M}(\text{IO}_3)_2$

Les courbes d'analyses calorimétriques différentielles (DSC) sont présentées sur la figure II.3 pour les cinq iodates anhydres précédemment cités. Tous les produits de décomposition des différents iodates de métaux (II) étudiés ont été identifiés par diffraction des rayons X sur poudre.

En ce qui concerne l'iodate de zinc anhydre, un seul pic endothermique est observé à environ 580°C . Celui-ci correspond à la décomposition en oxyde ZnO (fiche ICDD n°89-0510). Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ ne présente aucune modification jusqu'à la température de décomposition, ce qui exclut toute possibilité de transition structurale.

La courbe DSC de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ montre l'existence de deux pics endothermiques à 480°C et 520°C . Le premier pic correspond à la décomposition du composé. Il se forme un mélange assez mal cristallisé de deux variétés cristallines de Mn_2O_3 : une phase cubique (fiche ICDD n°41-1442) et une phase orthorhombique (fiche ICDD n°24-0508). Ce mélange se transforme alors totalement en bixbyite Mn_2O_3 cubique à 520°C qui est très bien cristallisée à 600°C .

L'iodate de manganèse tout comme l'iodate de zinc ne présente aucune transition structurale avant décomposition.

La courbe DSC de l'iodate de cobalt anhydre montre un seul pic endothermique à 425°C qui est dû à la décomposition de l'iodate de cobalt anhydre en oxyde de cobalt Co_3O_4 (fiche ICDD n°09-0418).

L'analyse DSC de l'iodate de magnésium anhydre présente deux pics endothermiques. Le premier que l'on trouve à 625°C correspond à la formation d'un mélange de $Mg_5(IO_6)_2$ (fiche ICDD n°36-0778) et de MgO (fiche ICDD n°71-1176) et le second pic observé à 670°C est dû à la décomposition totale en MgO (fiche ICDD n°71-1176).

L'iodate de nickel anhydre se décompose à environ 580°C en oxyde de nickel NiO (fiche ICDD n°73-1523).

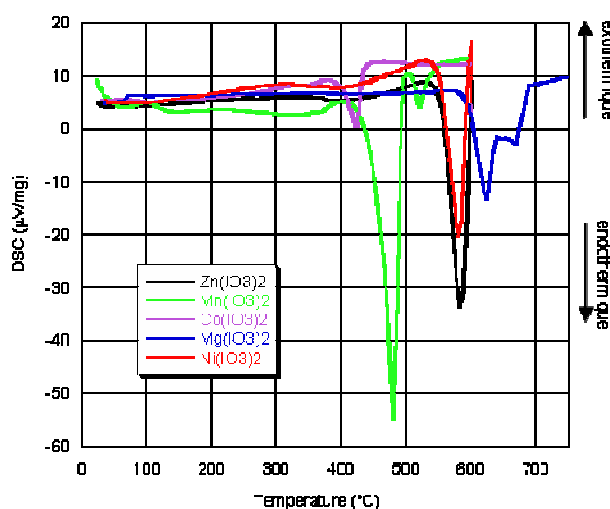


Figure II.3 : Courbes DSC des iodates anhydres de zinc, manganèse, cobalt, magnésium et nickel.

Les composés $M(IO_3)_2$ étudiés présentent une très bonne stabilité thermique comparée à l'iodate de lithium α qui possède une transition de phase à 227°C (formation de la phase γ).

II.3. Etude par diffraction des rayons X sur poudre

II.3.1. Recherche du système cristallin des iodates de métaux (II)

Bien que nous commençons la discussion par l'étude de la diffraction des rayons X sur poudre, les problèmes rencontrés lors de la détermination du système cristallin ont nécessité la mise en parallèle des résultats obtenus à la fois sur les monocristaux et sur les poudres.

Aussi, de manière à déterminer dans quel groupe d'espace ($P3$, $P6_3$ et $P2_1$ proposés dans la littérature), ou tout du moins dans quel système cristallin, cristallisent les iodates de métaux (II) étudiés, des enregistrements sur un diffractomètre Siemens D5000 ont été effectués. L'étude a débuté avec l'iodate de manganèse. Une maille de volume $\sim 550 \text{ \AA}^3$ a été utilisée pour affiner les paramètres de maille. Ainsi, dans les groupes $P3$ et $P6_3$, les paramètres sont $a = b = 11,260 \text{ \AA}$, $c = 5,050 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ et dans le groupe $P2_1$, $a = 11,268 \text{ \AA}$, $b = 5,050 \text{ \AA}$, $c = 11,261 \text{ \AA}$, $\beta = 120,34^\circ$. Cependant, la qualité des raies de diffraction ne nous a pas permis de choisir entre les différents groupes d'espace. Les affinements des paramètres de maille réalisés avec le logiciel CELREF [20] donnent des facteurs de fiabilité satisfaisants et équivalents pour les trois groupes d'espaces.

Néanmoins, le profil élargi de certaines raies de diffraction avec épaulement montre sans ambiguïté la superposition de plusieurs raies. Aussi, de nouveaux enregistrements ont été effectués avec un diffractomètre Bruker D8 de plus haute résolution. Comme on peut le voir sur la figure II.4, le diffractogramme de poudre obtenu pour $Mn(IO_3)_2$ permet d'observer la séparation de raies larges en plusieurs raies mieux définies. Ce comportement est également observé sur les diffractogrammes de poudre des autres iodates de métaux (II).

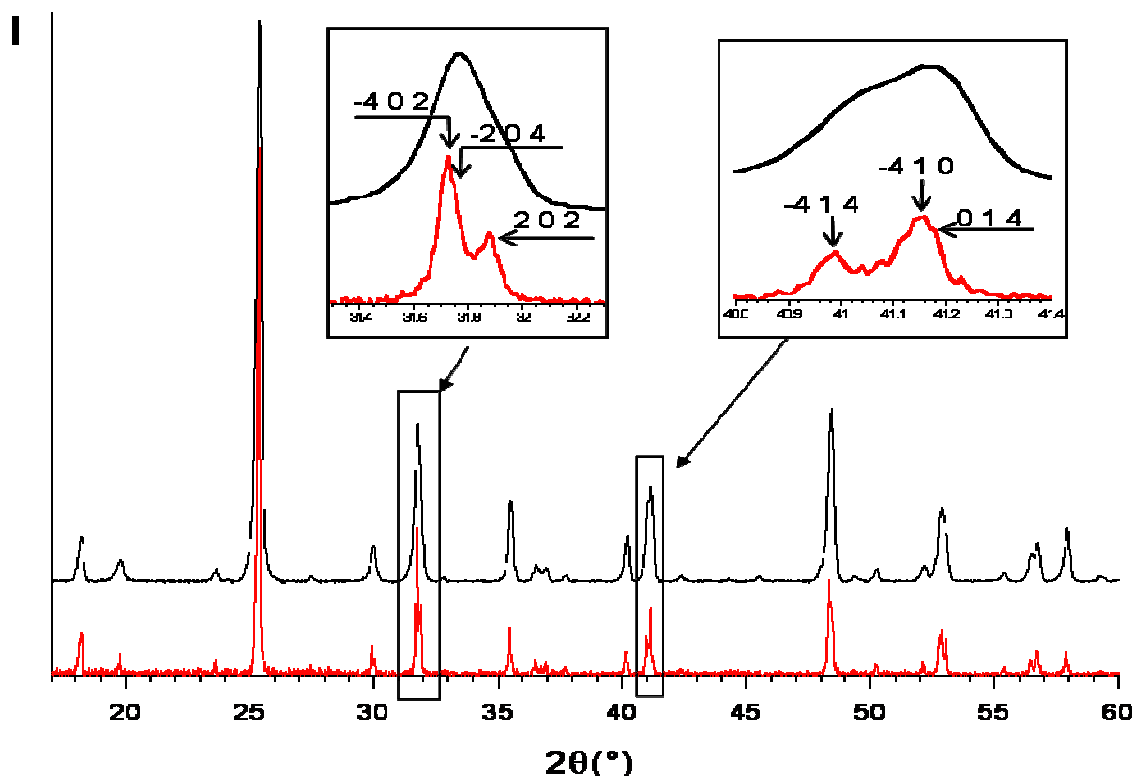


Figure II.4 : Diffractogrammes de poudre de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ enregistrés sur les diffractomètres D5000 (en noir) et D8 (en rouge). Les zooms montrent la séparation de certaines raies de diffraction.

Les positions théoriques des raies de diffraction de l'iodate de manganèse dans une maille de volume $\sim 550 \text{ \AA}^3$ sont représentées par des barres verticales vertes sur les figures II.5 et II.6 dans les groupes d'espaces $P6_3$ et $P2_1$ respectivement. Les diffractogrammes de poudre dans chacun de ces groupes d'espace ont été simulés par Full Pattern Matching [21] (courbes noires) aussi seuls les positions des raies et leur profil sont affinés. La séparation de certaines raies permet d'exclure le groupe trigonal P_3 et le groupe hexagonal $P6_3$. En effet, certaines d'entre elles présentes sur le diffractogramme de poudre expérimental de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ ne sont pas indexées dans les systèmes trigonal et hexagonal. De plus, l'affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$ (figure II.6) donne de meilleurs facteurs de reliabilité ($R_p = 7,87$; $R_{wp} = 11,4$; $\chi^2 = 1,23$) que dans les systèmes trigonal et hexagonal ($R_p = 10,8$; $R_{wp} = 15,6$; $\chi^2 = 2,30$) (figure II.5). Comme on peut le voir sur ces figures, la courbe du diffractogramme calculé dans $P2_1$ s'affine parfaitement avec le diffractogramme observé ; par conséquent la courbe représentant $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ laisse apparaître des différences d'intensité plus importantes dans le groupe d'espace $P6_3$.

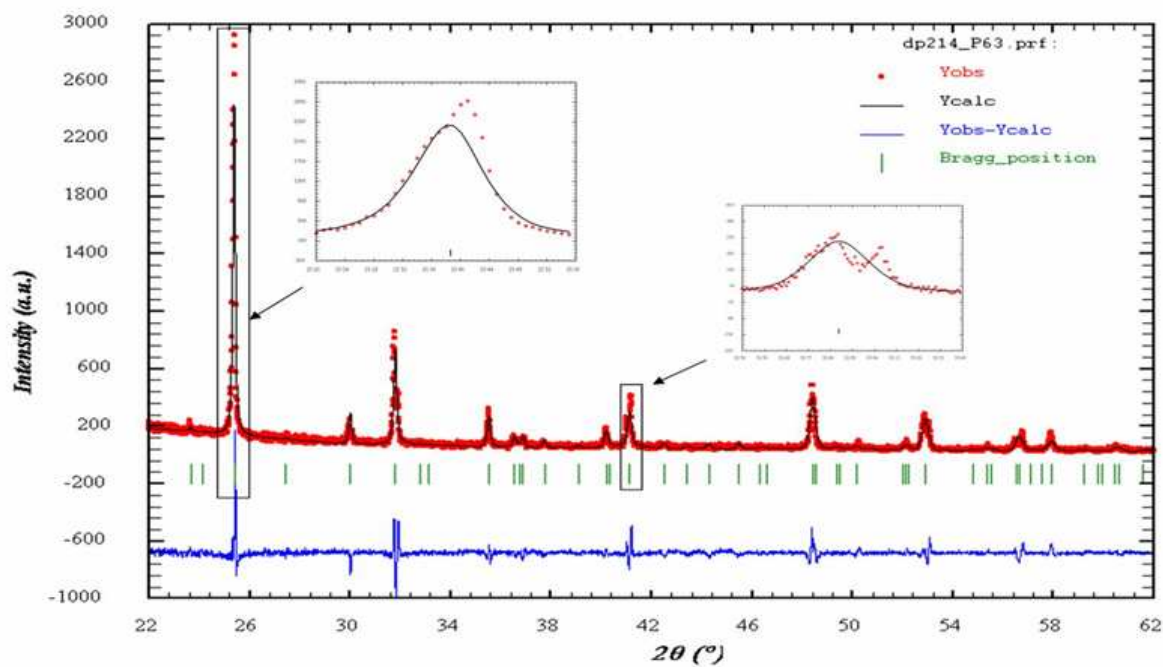


Figure II.5 : Diffractogramme de poudre de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D8 et affiné dans le groupe d'espace $P6_3$.

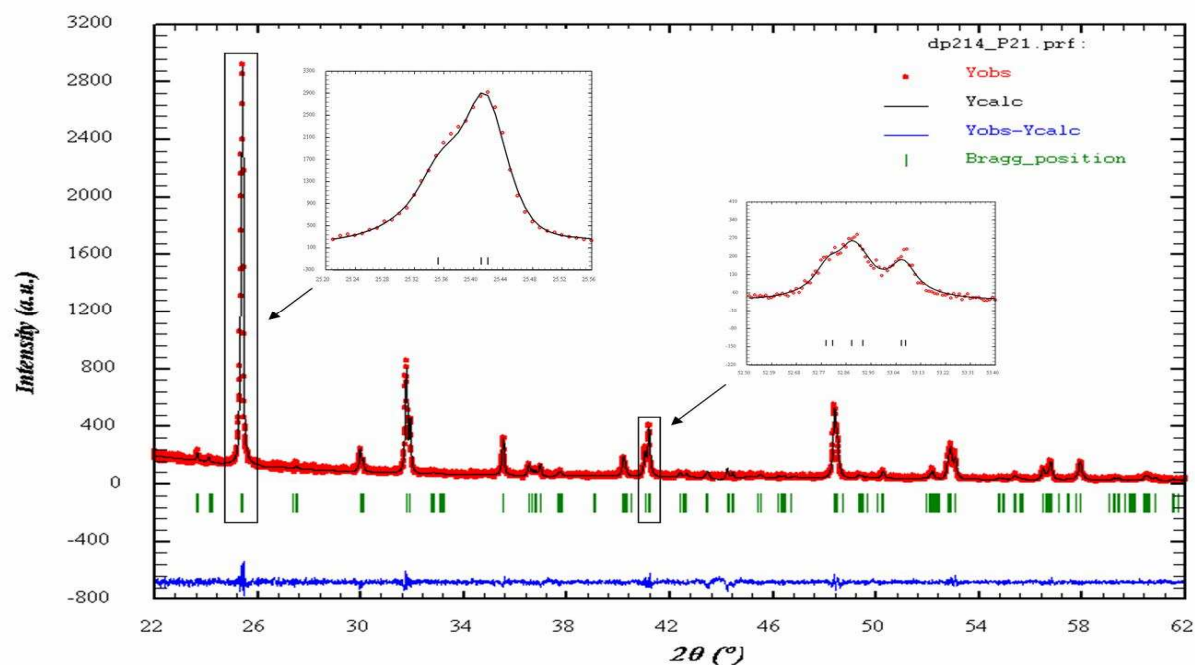


Figure II.6 : Diffractogramme de poudre de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D8 et affiné dans le groupe d'espace $P2_1$.

II.3.2. Affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace $P2_1$

Les études antérieures menées sur des iodates métalliques anhydres $M(IO_3)_2$ montrent que l'indexation des diffractogrammes de poudre avait été réalisée avec des mailles de différents volumes et de différentes symétries (Tableau II.1). Notre étude sur poudre permet d'éliminer les systèmes cristallins trigonal et hexagonal ; cependant le choix des paramètres de maille dans le système monoclinique reste ambigu. En effet, les résultats des affinements obtenus pour l'iodate de zinc avec des mailles possédant un volume de $265,7 \text{ \AA}^3$ ($a = 5,473(1)$, $b = 5,131(1)$, $c = 9,461(1) \text{ \AA}$, $\beta = 89,43(1)^\circ$) ou un volume double ($531,4 \text{ \AA}^3$, $a = 10,946(2)$, $b = 5,131(1)$, $c = 10,883(1) \text{ \AA}$, $\beta = 119,62(1)^\circ$), sont satisfaisants dans les deux cas. Après un examen attentif, seuls quatre pics de faibles intensités ne sont pas indexés dans la petite maille (les angles et les intensités relatives sont : $(33,4^\circ/2,2\%)$, $(38,4^\circ/1,7\%)$, $(51,6^\circ/3,5\%)$ et $(62,1^\circ/2,1\%)$) La matrice de transformation qui permet de passer de la petite maille ($265,7 \text{ \AA}^3$) à la grande ($531,4 \text{ \AA}^3$) est :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal (avec un détecteur CCD) permet de trancher sans ambiguïté en faveur de la grande maille. Ainsi, sur l'un des clichés de diffraction (figure II.7), les cercles bleus représentent les positions théoriques des raies de diffraction dans la petite maille et les cercles roses celles dans la grande maille. Alors que les taches de diffraction observées sont parfaitement indexées dans la grande maille, elles ne le sont pas toutes dans la petite maille. En pointant sur ces taches, les indices de Miller h et l possèdent des valeurs de demi-entier.

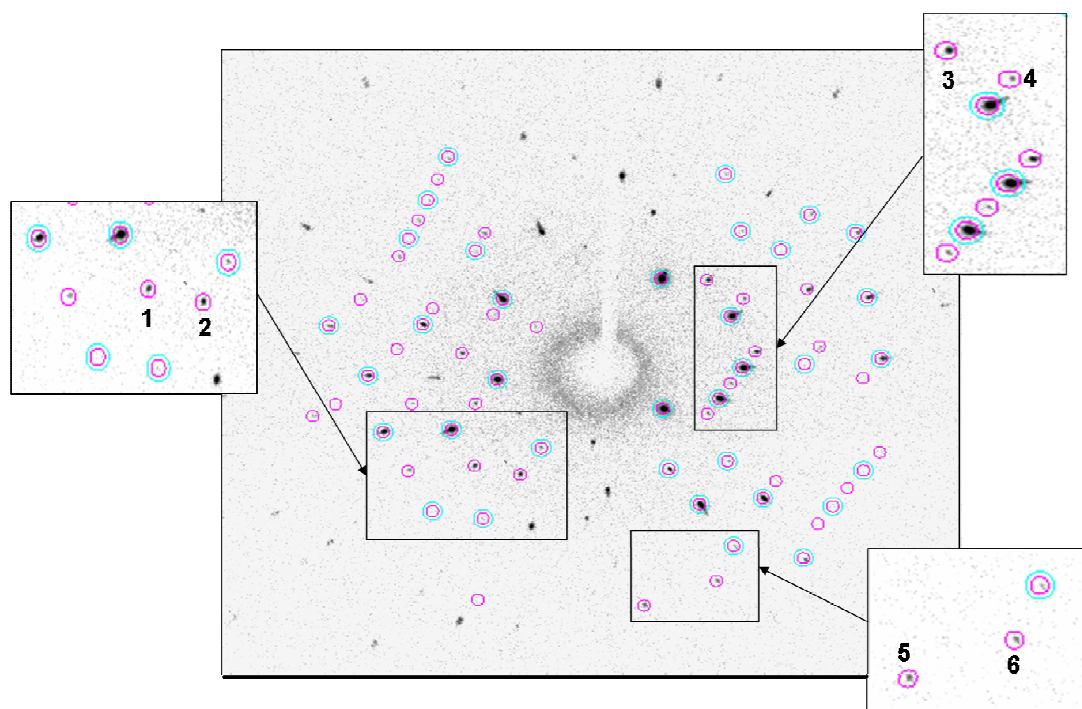


Figure II.7 : Cliché de diffraction montrant les positions théoriques des taches de diffraction dans une maille de volume $266 \text{ \AA}^3$ (cercles bleus) et celles dans une maille de volume double ($531 \text{ \AA}^3$) (cercles roses).

Une fois le choix de maille établi, les paramètres de maille ont été affinés sur poudre à l'aide du logiciel CELREF [20]. Les résultats de ces affinements, effectués sur les différents iodates de métaux (II) étudiés, sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Paramètres de maille des iodates anhydres de métaux (II) obtenus dans le groupe d'espace $P2_1$ par affinement sur poudre avec CELREF [20].

	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$\beta \text{ (}^\circ\text{)}$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$
Zn(IO₃)₂	10,946(2)	5,131(1)	10,883(1)	119,62(1)	531,4(2)
Mn(IO₃)₂	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	120,34(1)	553,0(1)
Co(IO₃)₂	10,939(1)	5,086(1)	10,933(1)	119,93(1)	527,1(1)
Mg(IO₃)₂	10,947(1)	5,135(1)	10,967(1)	120,00(1)	533,9(2)
β-Ni(IO₃)₂	10,807(1)	5,139(1)	10,812(1)	120,06(1)	519,7(1)

Les données structurales fournies par la littérature sont donc erronées. L'iodate de zinc cristallise dans une maille de volume deux fois plus grand et les iodates de manganèse, cobalt, magnésium et nickel (phase β) sont donnés comme cristallisant dans le système hexagonal ou trigonal alors qu'il s'agit en fait du système monoclinique.

II.4. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal

II.4.1. Détermination des structures cristallines de $M(\text{IO}_3)_2$

Les cinq iodates anhydres $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, sont isostructuraux. L'étude structurale sur monocristal a débuté avec $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$.

La résolution dans le groupe $P2_1$ avec SIR92 [22] donne facilement une solution avec deux motifs $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ indépendants. Toutefois, le facteur d'accord reste bloqué à une valeur de $R_1 = 0,14$ et $\omega R_2 = 0,317$. De plus de nombreux facteurs de déplacement sont « négatifs » et les longueurs de liaison Zn-O et I-O sont éloignées des valeurs habituelles. Enfin, les séries de Fourier montrent des résidus très élevés ($+ 21,66 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et $- 21,53 \text{ e}/\text{\AA}^3$). L'examen attentif des coordonnées atomiques montre que les atomes métalliques se placent sur des pseudo axes 6_3 entourés de six groupements iodate et les atomes d'iode sur des pseudo axes 3 entourés de trois cations zinc (deux à la cote $\sim y$ et le troisième à la cote $\sim y+1/2$).

Tous ces symptômes laissent présager l'existence d'une macle [23, 24]. Il n'est pas rare qu'une maille monoclinique avec les relations particulières $a \approx c$ et $\beta \approx 120^\circ$ conduise à une macle par pseudo mériédrie « imitant » une symétrie trigonale ou hexagonale [25]. Reprenant la résolution dans le groupe $P2_1$, la loi de macle est recherchée à l'aide du

programme ROTAX [24]. L'opération de macle définie par la matrice $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ correspond

à un axe ternaire parallèle à l'axe binaire. Le passage d'un individu à l'autre se fait donc par rotation de 120° . La macle par pseudo mériédrie hexagonale est définie dans le groupe ponctuel $6^{(3)}$ [26]. L'affinement, en tenant compte de cette loi, conduit aux facteurs d'accord : $R_1 = 0,05$ et $\omega R_2 = 0,14$, les facteurs de déplacement étant isotropes. Les atomes lourds, zinc et iode, sont ensuite affinés en anisotrope, les atomes d'oxygène restant en isotrope. En effet, certains d'entre eux ne s'affinant pas en anisotrope, nous avons choisi de tous les laisser en isotrope. La contribution des trois individus formant la macle est affinée et trouvée égale à $0,366(1)/0,267(1)/0,367(1)$. Les facteurs d'accord finaux sont : $R_1 = 0,042$ pour 3125 réflexions d'intensités supérieures à $2 \sigma(I)$ et $\omega R_2 = 0,086$. Les résidus les plus élevés sont : $+ 2,32 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et $- 2,90 \text{ e}/\text{\AA}^3$, valeurs très habituelles pour les structures contenant des anions iodate.

La détermination structurale des autres iodates de métaux (II) à savoir $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ a été réalisée en gardant à l'esprit toutes les difficultés rencontrées lors de la résolution de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$. Tous ces composés présentent la même loi de macle. Les paramètres d'affinement de ces structures sont donnés dans le tableau II.3, excepté pour $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$ dont l'affinement n'est pas satisfaisant ($R_1 = 0,10$). Les cristaux obtenus pour cette phase ne sont pas d'assez bonne qualité pour espérer affiner la structure.

Si l'on compare ces paramètres de maille à ceux obtenus par l'affinement sur poudre (tableau II.2), il est à souligner que, sur monocristal, les paramètres a et c sont moyennés par la macle tout comme l'angle β qui est très proche de 120° . b est le seul paramètre à ne pas être affecté par cette macle.

Tableau II.3 : Données cristallographiques et affinement structural pour $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}$).

Formule	$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$
Masse molaire (g.mol^{-1})	415,17	404,74	408,73	374,11
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a (Å)	10,931(1)	11,247(1)	10,939(1)	10,952(1)
b (Å)	5,126(1)	5,045(1)	5,071(1)	5,117(1)
c (Å)	10,929(1)	11,246(1)	10,936(1)	10,959(1)
β ($^\circ$)	119,95(1)	120,02(1)	119,945(7)	120,01(1)
V (Å ³)	530,61(4)	552,51(13)	525,65(12)	531,85(12)
Z	4	4	4	4
D_x (g.cm^{-3})	5,20	4,87	5,16	4,67
μ (mm^{-1})	8,56	7,123	7,883	6,298
Dimensions du cristal (mm)	0,2×0,05×0,04	0,19×0,07×0,06	0,23×0,05×0,05	0,28×0,03×0,02
$F(000)$	736	716	724	664
Domaine angulaire θ	2,94 à 25,15	3,3 à 25	3,39 à 21,37	3,39 à 21,38
Limite d'indices	$-16 \leq 16, -7 \leq 7, -16 \leq 16$	$-16 \leq 16, -7 \leq 7, -16 \leq 16$	$-14 \leq 14, -6 \leq 6, -14 \leq 14$	$-14 \leq 14, -6 \leq 6, -14 \leq 14$
Réflexions mesurées	14051	14575	6594	6975
Réflexions indépendantes	3815	3948	2423	2456
R_{int}	0,085	0,068	0,13	0,045
Paramètres affinés	105	105	90	95
R_1^a	0,042	0,032	0,0775	0,0355
ωR_2^b	0,086	0,049	0,1221	0,0623
Goodness of fit S	1,06	1,02	1,074	1,072
Contributions des 3 domaines	0,366(1)/0,267(1)/0,367(1)	0,360(1)/0,307(1)/0,333(1)	0,325(3)/0,327(3)/0,348(3)	0,332(3)/0,336(3)/0,332(3)
Angle d'obliquité ω ($^\circ$) ^c	0,38	0,34	0,07	0,02
Paramètre de Flack	-0,03(6)	0,00(7)	-0,1(2)	-0,03(8)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å^{-3})	2,316/-2,904	2,94/-2,125	6,157/-3,955	1,286/-1,251

^a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$,

^c) ω ($^\circ$) = $\beta_{\text{poudre}} - 120^\circ$

II.4.2. Description de la structure des iodates de métaux (II)

Le meilleur affinement structural est obtenu pour l'iodate de manganèse ; aussi, la description sera faite pour ce composé. Toutes les informations sur la structure de l'iodate de manganèse sont données dans les tableaux suivants : coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) dans le tableau II.4, facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau II.5, principales distances interatomiques et angles de liaisons dans les tableaux II.6 et II.7. Tous les renseignements concernant la structure des autres iodates $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$) sont donnés en annexe 1.

La maille élémentaire présentée dans la figure II.8 fait apparaître le label des atomes. Il y a quatre unités $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ par maille donc deux motifs indépendants. Les deux atomes de manganèse de l'unité asymétrique présentent un écart sur les coordonnées y égal à $1/2$ (tableau II.4). Il s'ensuit que les atomes métalliques se répartissent dans deux plans séparés de $1/2$ à $y = 0,316$ pour Mn1 et Mn2^{IV} et à $y = 0,816$ pour Mn2 et Mn1^{I} . De plus, la coordonnée z de Mn1 étant très proche de $1/4$, la position équivalente de Mn1^{I} ($1-x, 1/2+y, 1-z$) est liée à celle de Mn2 par la translation $(1/2, 0, 1/2)$. Ainsi, les atomes de manganèse sont alternativement distribués selon des directions parallèles à $[100]$ et $[001]$ aux cotes y et $y+1/2$.

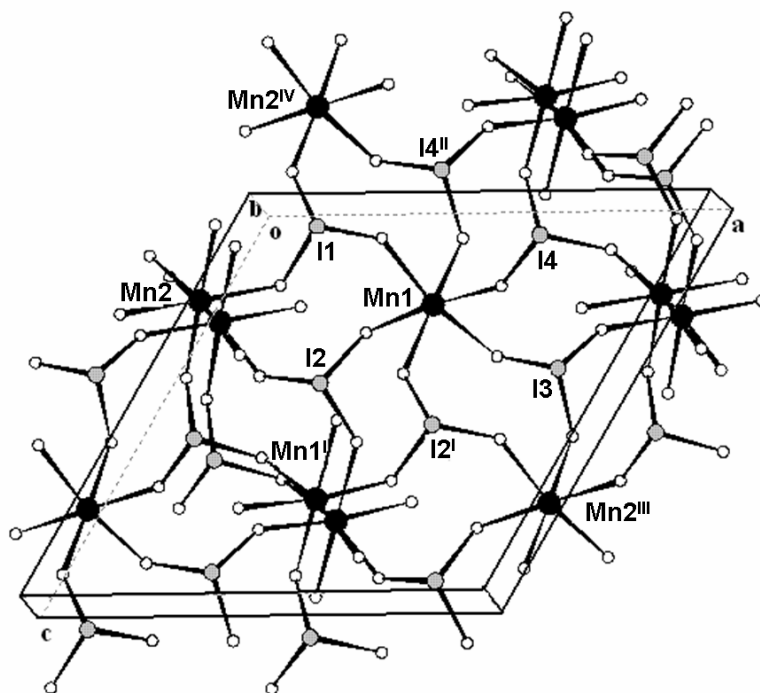


Figure II.8 : Représentation de la maille élémentaire de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$. Les positions équivalentes sont : ^I ($1-x, 1/2+y, 1-z$); ^{II} ($1-x, y-1/2, -z$); ^{III} ($1-x, y-1/2, 1-z$); ^{IV} ($-x, y-1/2, -z$).

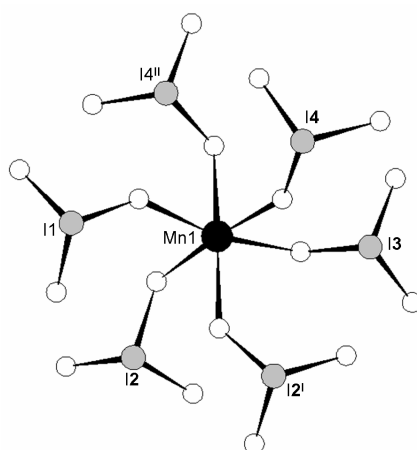
Tableau II.4 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq} et U_{iso} pour les atomes d'oxygène) pour $Mn(IO_3)_2$.

Atome	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Mn1	0,4906(8)	0,316(2)	0,2454(8)	0,015(2)
Mn2	0,0111(7)	0,816(1)	0,2546(8)	0,013(2)
I1	0,1682(4)	0,7330(7)	0,0684(5)	0,011(1)
I2	0,3340(4)	0,2300(6)	0,4329(4)	0,011(1)
I3	0,8361(4)	0,2413(7)	0,4052(4)	0,009(1)
I4	0,6659(4)	0,7405(7)	0,0967(4)	0,011(1)
O11	0,309(2)	0,5300(4)	0,087(2)	0,010(4)
O12	0,033(2)	0,5600(4)	-0,080(2)	0,007(4)
O13	0,151(2)	0,604(6)	0,208(3)	0,014(6)
O21	0,362(2)	0,097(5)	0,300(2)	0,014(5)
O22	0,181(2)	0,045(5)	0,403(3)	0,024(6)
O23	0,474(2)	0,042(4)	0,571(2)	0,021(6)
O31	0,677(2)	0,076(3)	0,364(2)	0,009(4)
O32	0,942(2)	0,069(4)	0,568(2)	0,011(4)
O33	0,869(3)	0,020(5)	0,295(3)	0,029(7)
O41	0,632(2)	0,553(4)	0,211(2)	0,014(4)
O42	0,831(2)	0,598(4)	0,129(2)	0,022(5)
O43	0,547(2)	0,580(4)	-0,065(2)	0,019(5)

Tableau II.5 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes lourds (Mn et I) pour $Mn(IO_3)_2$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn1	0,016(3)	0,022(3)	0,009(3)	-0,005(3)	0,008(3)	-0,010(3)
Mn2	0,011(3)	0,013(2)	0,013(3)	-0,002(2)	0,004(3)	-0,008(2)
I1	0,0095(15)	0,0115(12)	0,0115(19)	0,0006(14)	0,0059(14)	0,0010(13)
I2	0,0163(18)	0,0069(12)	0,0102(17)	0,0012(14)	0,0072(14)	-0,0014(14)
I3	0,0088(15)	0,0075(13)	0,0101(17)	-0,0002(13)	0,0038(13)	0,0005(14)
I4	0,0128(18)	0,0132(12)	0,0073(16)	0,0013(13)	0,0043(14)	-0,0008(13)

Les atomes métalliques sont sur des pseudo axes 6_3 entourés de six groupements iodate. Ainsi, la sphère de coordination de chacun des atomes de manganèse est un octaèdre faiblement déformé défini par six atomes d'oxygène, provenant de six groupements iodate coordonnés de façon monodente (figure II.9).

Figure II.9 : Environnement de l'atome de manganèse dans $Mn(IO_3)_2$.

La structure cristalline consiste en un empilement hexagonal pseudo compact d'anions IO_3^- sphériques plus ou moins déformés, dans lequel les cations occupent la moitié des sites octaédriques de manière à répondre à la stoechiométrie.

Tableau II.6 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour $Mn(IO_3)_2$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Mn1	O11	2,21(2)	I2	O21	1,80(2)
Mn1	O21	2,14(2)	I2	O22	1,84(2)
Mn1	O23 ^{VII}	2,22(2)	I2	O23	1,82(2)
Mn1	O31	2,20(2)	I2	O13	2,99(2)
Mn1	O41	2,17(2)	I2	O23 ^{VII}	2,69(2)
Mn1	O43 ^{VI}	2,20(2)	I2	O31 ^{VII}	2,93(2)
Mn2	O12 ^{IV}	2,16(2)	I3	O31	1,81(2)
Mn2	O13	2,17(3)	I3	O32	1,83(2)
Mn2	O22 ^{III}	2,14(3)	I3	O33	1,84(3)
Mn2	O32 ^{VII}	2,18(2)	I3	O22 ^{VII}	2,72(3)
Mn2	O33 ^{II}	2,13(3)	I3	O32 ^{VIII}	2,88(3)
Mn2	O42 ^I	2,11(2)	I3	O41	2,74(3)
I1	O11	1,81(2)	I4	O41	1,79(2)
I1	O12	1,82(2)	I4	O42	1,85(2)
I1	O13	1,79(3)	I4	O43	1,83(2)
I1	O12 ^{IV}	2,86(2)	I4	O11 ^V	2,66(2)
I1	O21 ^{III}	3,04(2)	I4	O33 ^{III}	2,66(3)
I1	O42 ^V	2,89(2)	I4	O43 ^V	2,82(2)

Les positions équivalentes sont : ^I (x-1, y, z); ^{II} (x-1, y+1, z); ^{III} (x, y+1, z); ^{IV} (-x, y+1/2, -z); ^V (1-x, y+1/2, -z); ^{VI} (1-x, y-1/2, -z); ^{VII} (1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII} (2-x, y+1/2, 1-z).

Les distances Mn-O varient de 2,14(2) Å à 2,22(2) Å pour Mn1 et de 2,11(2) Å à 2,18(2) Å pour Mn2, distances de liaison tout à fait classiques pour un ion Mn(II) (tableau II.6). Les angles cis O-Mn-O sont compris entre 80,2(9)° et 99,5(9)° pour Mn1 et 79,6(10)° et 98,8(10)° pour Mn2. Quant aux angles trans O-Mn-O, ils varient de 166,9(8)° à 178,1(9)° pour Mn1 et de 170,6(9)° à 179,5(8)° pour Mn2. Ainsi, l'environnement de Mn1 est légèrement plus distordu que celui de Mn2 (tableaux II.7).

Tableau II. 7 : Valeurs des angles (°) (incertitudes) pour $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O21	Mn1	O41	174,1(2)	O42 ^I	Mn2	O12 ^{IV}	88,9(8)
O21	Mn1	O11	90,0(8)	O42 ^I	Mn2	O33 ^{II}	79,6(10)
O41	Mn1	O11	92,9(8)	O12 ^{IV}	Mn2	O33 ^{II}	93,6(8)
O21	Mn1	O43 ^{VI}	98,1(2)	O42 ^I	Mn2	O22 ^{III}	170,6(9)
O41	Mn1	O43 ^{VI}	87,5(8)	O12 ^{IV}	Mn2	O22 ^{III}	96,6(9)
O11	Mn1	O43 ^{VI}	81,2(8)	O33 ^{II}	Mn2	O22 ^{III}	92,5(10)
O21	Mn1	O31	96,9(2)	O42 ^I	Mn2	O13	98,8(10)
O41	Mn1	O31	81,3(8)	O12 ^{IV}	Mn2	O13	85,7(10)
O11	Mn1	O31	166,9(8)	O33 ^{II}	Mn2	O13	178,3(11)
O43 ^{VI}	Mn1	O31	86,8(8)	O22 ^{III}	Mn2	O13	89,2(9)
O21	Mn1	O23 ^{VII}	80,2(9)	O42 ^I	Mn2	O32 ^{VII}	91,5(8)
O41	Mn1	O23 ^{VII}	94,2(8)	O12 ^{IV}	Mn2	O32 ^{VII}	179,5(8)
O11	Mn1	O23 ^{VII}	99,5(9)	O33 ^{II}	Mn2	O32 ^{VII}	86,8(8)
O43 ^{VI}	Mn1	O23 ^{VII}	178,1(9)	O22 ^{II}	Mn2	O32 ^{VII}	83,0(9)
O31	Mn1	O23 ^{VII}	92,6(8)	O13	Mn2	O32 ^{VII}	93,9(9)

Les positions équivalentes sont : ^I (x-1, y, z); ^{II} (x-1, y+1, z); ^{III} (x, y+1, z); ^{IV} (-x, y+1/2, -z); ^V (1-x, y+1/2, -z); ^{VI} (1-x, y-1/2, -z); ^{VII} (1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII} (2-x, y+1/2, 1-z).

Les valeurs limites des distances $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}$, $\text{M}^{\text{II}}\dots\text{M}^{\text{II}}$ ainsi que celles des angles $\text{M}^{\text{II}}\text{-O-M}^{\text{II}}$ pour les iodates de zinc, cobalt et magnésium, sont données dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) et angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$.

Zn-O	2,01(2)-2,19(2)	cis O-Zn-O	80,9(8)-99,6(7)
Zn...Zn	5,45(1)-6,20(1)	trans O-Zn-O	167,7(9)-178,1(9)
Co-O	2,01(3)-2,26(5)	cis O-Co-O	79(1)-98(1)
Co...Co	5,46(1)-6,16(2)	trans O-Co-O	172(2)-177(1)
Mg-O	2,04(2)-2,33(4)	cis O-Mg-O	81,5(9)-98,2(9)
Mg...Mg	5,44(2)-6,17(2)	trans O-Mg-O	172(1)-179(1)

L'iode des 4 groupements iodate est en environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons covalentes de longueur moyenne 1,82(2) Å, E désignant le doublet électronique libre de l'iode. Trois liaisons faibles avec des atomes d'oxygène de groupes iodate voisins (distances d'interaction allant de 2,66(2) Å jusqu'à 3,04(2) Å (tableau II.6)) complètent la sphère de coordination de l'iode passant ainsi d'une pyramide trigonale à un octaèdre déformé (figure II.10). Cet environnement classique de l'iode de valence V a déjà été décrit dans la structure de l'iodate de lithium [27].

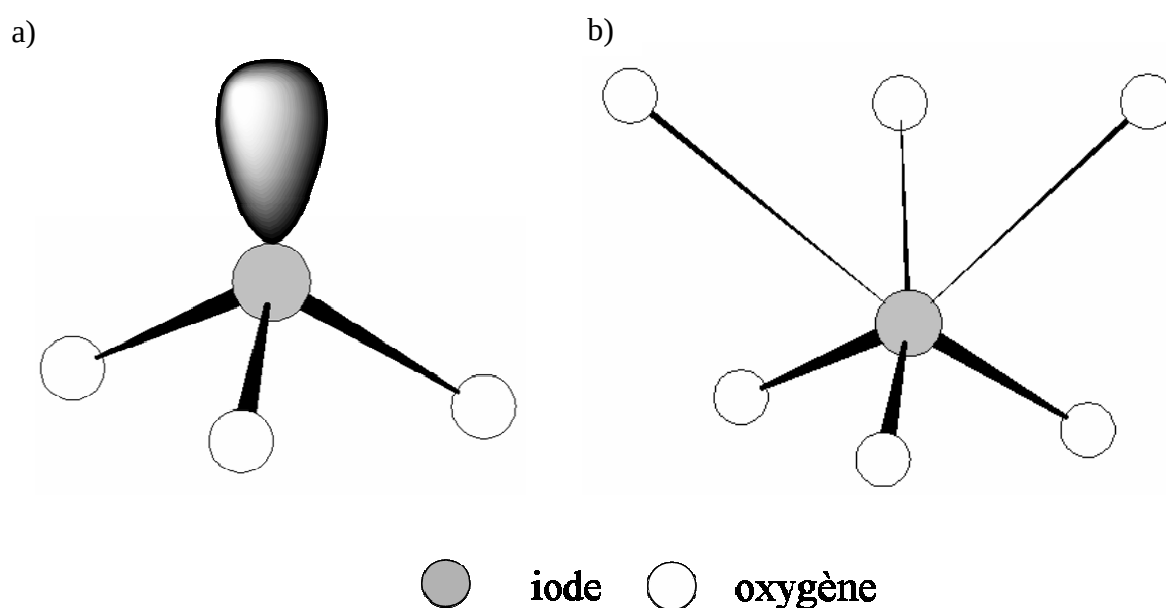


Figure II.10 : a) Environnement tétraédrique de l'iode dans le groupement iodate.
b) Environnement octaédrique de l'iode dans les structures d'iodates.

Chaque groupe iodate coordonne 3 métaux de façon monodente. En considérant les liaisons I...O longues, les groupes $I(1)O_3$ et $I(2)O_3$ sont coordonnés chacun à cinq atomes métalliques, quatre de façon monodente et un de façon bidente (figure II.11a et b). Tandis que les groupes $I(3)O_3$ et $I(4)O_3$ coordonnent 4 métaux ; deux de façon monodente et deux de façon bidente (figure II.11c et d).

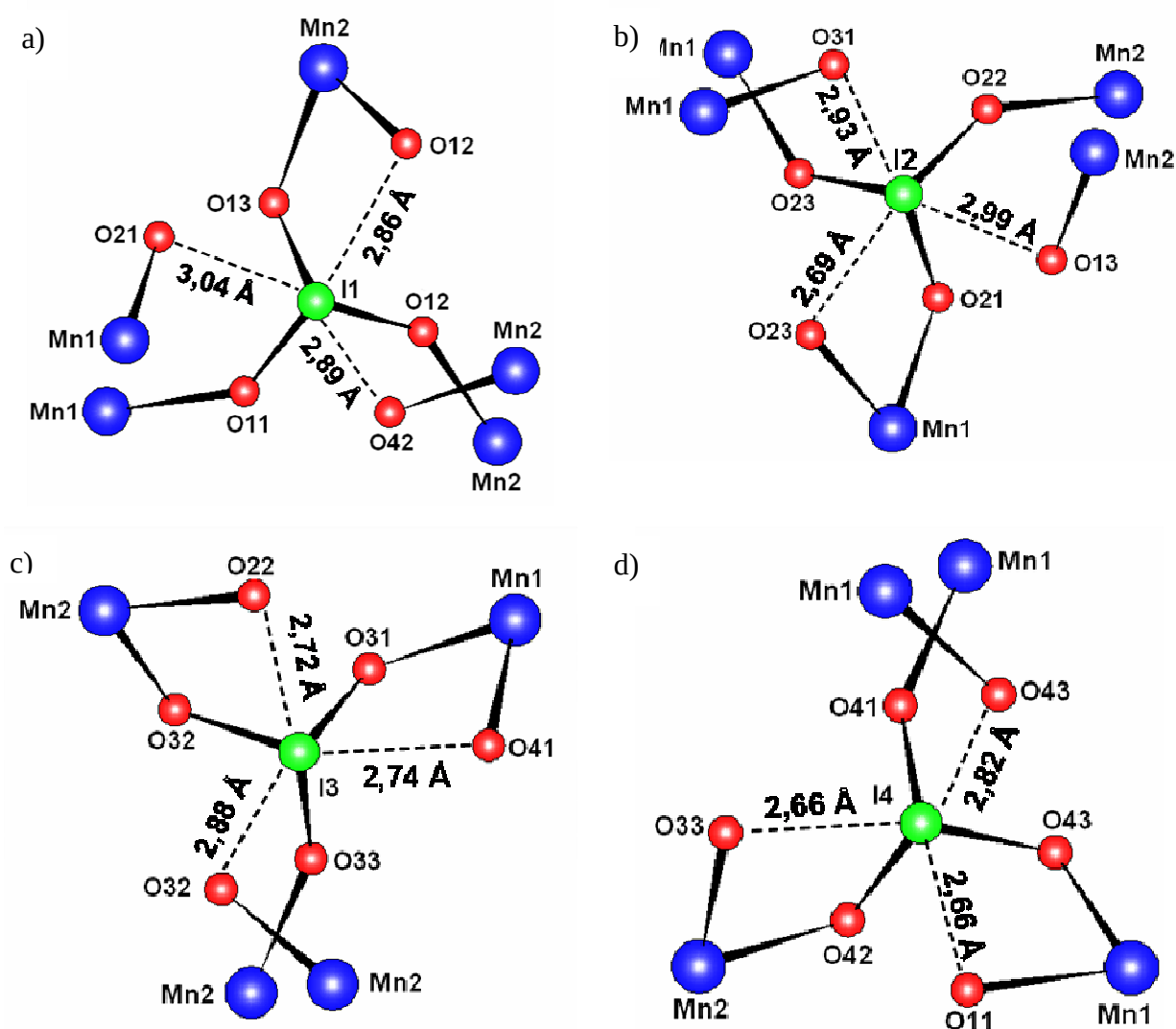


Figure II.11 : a) Environnement de I(1)O₃, b) environnement de I(2)O₃, c) environnement de I(3)O₃, d) environnement de I(4)O₃ dans $Mn(IO_3)_2$.

Chaque atome métallique est lié à dix autres métaux par les ponts iodate (figure II.12). Toutefois, tous ces ponts ne sont pas équivalents. Il existe deux distances Mn1...Mn2 plus courtes (5,61(1) Å et 5,63(1) Å) qui s'établissent par l'intermédiaire de deux doubles pont iodate : à travers les groupements I(1)O₃ et I(4^{II})O₃ et à travers les groupes I(2^I)O₃ et I(3)O₃ créant ainsi des cycles à 8 chaînons. Ils conduisent à la formation de chaînes qui se développent le long de la direction [101] où les ions manganèse sont à la même cote.

La structure cristalline tridimensionnelle résulte de la connexion de ces chaînes par l'intermédiaire de ponts iodate simples (I2 et I4) conduisant à des distances Mn...Mn longues comprises entre 6,00(1) Å et 6,33(1) Å. Chaque chaîne est donc liée à 4 autres (déduites cristallographiquement par l'axe 2₁) par l'intermédiaire de l'oxygène qui n'est pas impliqué dans la formation des doubles ponts (figure II.12).

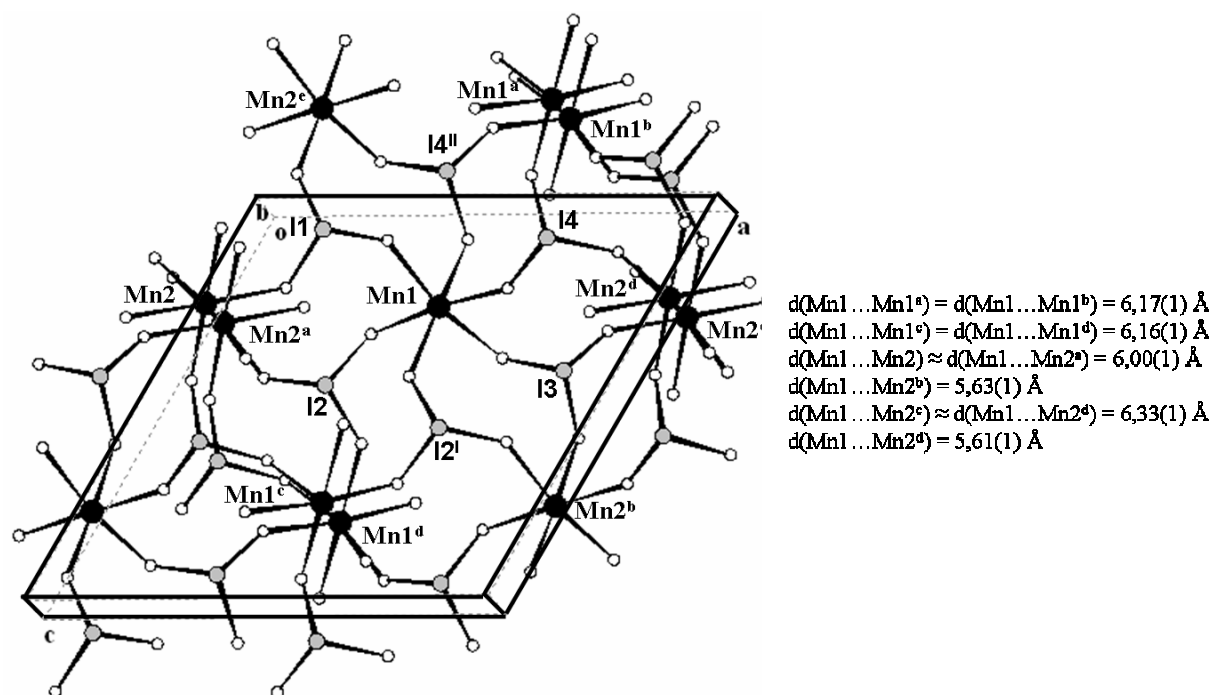


Figure II.12 : Représentation de la maille élémentaire de $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ montrant la position de Mn1 et celles de ses 10 plus proches voisins manganèse.

La résolution du facteur de Flack [28] permet de dire que les iodates de manganèse et de cobalt ont des structures inverses par rapport aux iodates de magnésium et de zinc. Comme on peut le voir sur la figure II.13, les six groupements iodate dans l'environnement du cation forment une hélice gauche pour les iodates de manganèse et de cobalt et une hélice droite pour les iodates de zinc et de magnésium, avec la paire d'électrons libre de l'iode orientée dans la direction [010]. Les entités $\{\text{M}(\text{IO}_3)_6\}$ sont achirales mais les structures cristallines sont chirales [29].

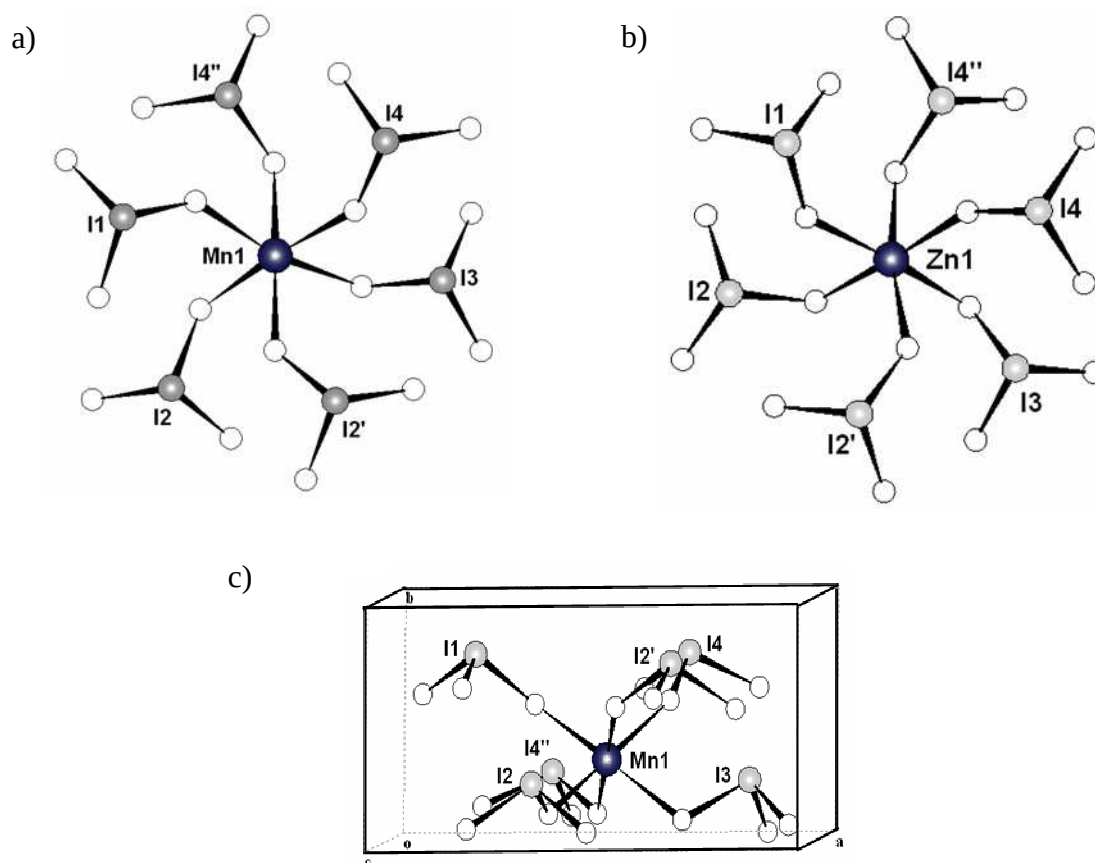


Figure II.13 : a), b) : Vue dans le plan (010) de l'environnement octaédrique des cations métalliques avec les six groupements iodate, montrant les hélices gauche pour Mn (a) et droite pour Zn (b). c) : Vue de la maille élémentaire montrant l'orientation de la paire d'électrons libre des groupements iodate dans la direction [010].

Ainsi, toutes les paires libres d'électrons des groupements iodate sont orientées dans la même direction, presque parallèle à l'axe polaire $\vec{b}$ (figure II.13c). L'axe des doublets non liants de chaque groupement iodate a été déterminé en calculant la position théorique d'un quatrième atome hypothétique conduisant à une géométrie tétraédrique du type AX_4 . Le tableau II.9 donne l'écart angulaire entre l'axe des doublets non liants de chaque groupement iodate par rapport à l'axe polaire 2_1 pour chaque structure d'iodate de métaux (II) étudiées. Cet écart est faible puisqu'il est en moyenne de 6° .

Tableau II.9 : Ecart angulaire entre les axes des doublets d'électrons libres et l'axe polaire dans les structures de $M(IO_3)_2$.

composé	Angle entre l'axe polaire et le doublet libre de l'iode pour chaque groupement iodate	Angle moyen
$Zn(IO_3)_2$	I1: 9,97°; I2: 5,49°; I3: 3,13°; I4: 10,35°	7,2°
$Mn(IO_3)_2$	I1: 7,79°; I2: 6,46°; I3: 5,98°; I4: 5,23°	6,4°
$Mg(IO_3)_2$	I1: 6,95°; I2: 7,14°; I3: 6,11°; I4: 7,44°	6,9°
$Co(IO_3)_2$	I1: 6,08°; I2: 9,20°; I3: 3,22°; I4: 3,64°	5,5°

II.4.3. Description de la macle

Une macle est un édifice cristallin constitué par plusieurs individus d'une même espèce cristalline, orientés mutuellement suivant une loi géométrique définie. On passe d'un individu à l'autre par une opération de symétrie spécifique (qui est un élément de macle) n'appartenant pas au groupe spatial dans lequel le composé cristallise. Il en résulte un recouvrement, total ou partiel, des réseaux réciproques et une contribution de chaque individu de l'agrégat au phénomène global de diffraction.

Les macles par pseudo mériédrie peuvent se produire quand les cristaux possèdent une symétrie très proche d'une symétrie plus élevée. Les réseaux de ces cristaux possèdent des rangées ou des plans qui sont presque des axes ou des plans de symétrie. Ces éléments peuvent être éléments de macle : les deux individus ont exactement en commun soit la rangée en question, soit le plan.

Dans le cas des structures du type $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Co, Mg, \beta\text{-Ni}$), le réseau pseudo hexagonal des individus favorise la formation d'une macle par pseudo mériédrie, constituée de trois individus dans laquelle l'axe de la macle (axe 3) est parallèle à l'axe cristallographique b . Le groupe ponctuel de la macle est $6^{(3)}$ [26]. La valeur de l'obliquité de la macle de chaque composé est très faible (voir tableau II.3) [30, 31]. L'obliquité est l'angle que fait la normale au plan de macle avec la rangée (axe de macle) pseudo normale à ce plan [30]. La macle cyclique résultante imite une morphologie hexagonale sans coin rentrant, ce qui masque la présence d'une macle (figure II.14a). Sous lumière polarisée, les différents domaines ne sont pas observés ; néanmoins les cristaux ne sont jamais totalement éteints.

Dans la figure II.14b, nous proposons une représentation de la structure maculée projetée sur le plan (010) montrant trois mailles élémentaires tournées de 120° les unes des autres. De manière à conserver la continuité chimique, le pseudo axe ternaire doit être localisé sur un centre métallique et non pas sur un atome d'iode ou à l'origine de la maille. Ainsi,

entre les trois individus, il existe donc une zone désordonnée, qui est d'autant plus contrainte que les paramètres de maille a et c divergent. De plus, il est à noter que, suivant des axes parallèles aux axes a et c de chaque individu, la cote des cations est alternée (y ou $y+1/2$). Ceci provient d'une part de l'effet de l'axe 2_1 et d'autre part, de la pseudo translation $y = 1/2$ entre Mn1 et Mn2. En revanche, suivant les axes parallèles à la direction $[101]$, tous les cations sont à la même cote. Aussi, une rupture dans ces séquences est observée lorsque l'on passe d'un individu à un autre. Ce défaut présente une certaine analogie avec les parois d'antiphase dans les structures d'alliages métalliques ordonnés.

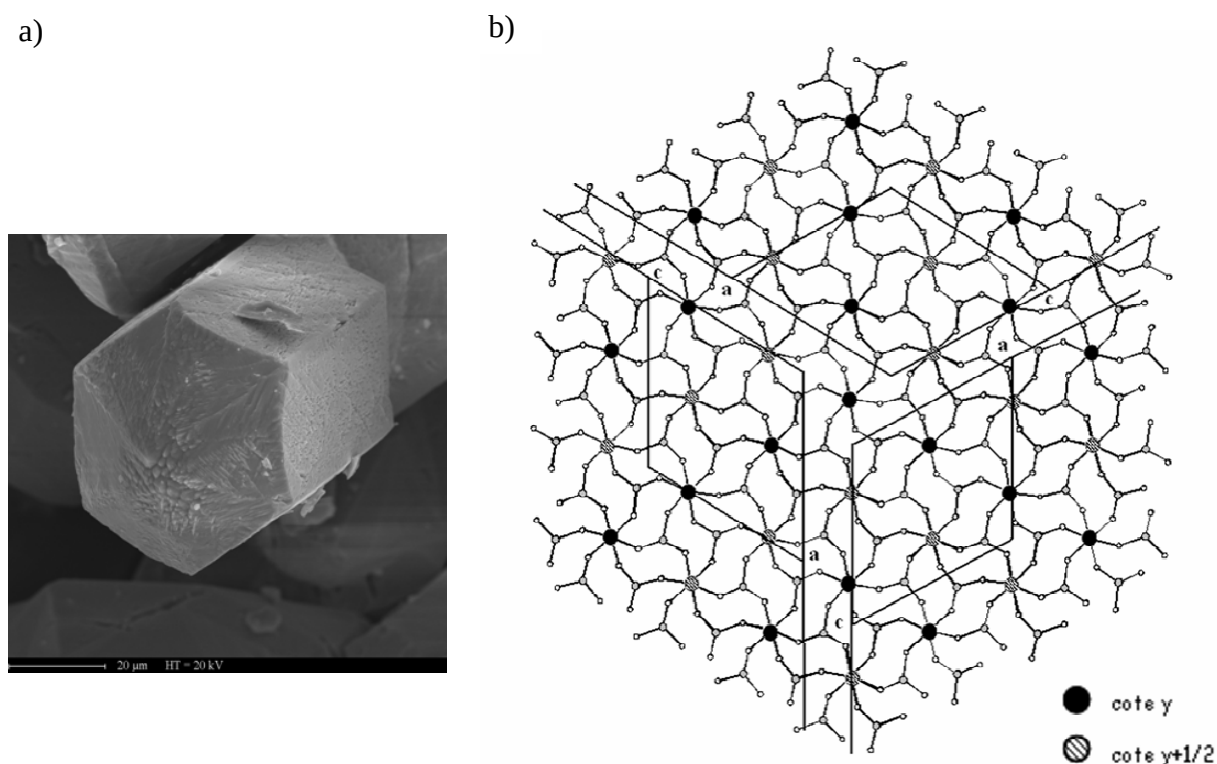


Figure II.14 : a) Morphologie des cristaux de $Mn(IO_3)_2$ et b) représentation possible de la macle présente dans les iodates de métaux (II) étudiés.

Si l'on compare la structure de $Co(IO_3)_2$ publiée dans le groupe d'espace $P3$ [10] à celle obtenue dans $P2_1$, il est évident que les paramètres de maille sont similaires avec simplement une permutation des axes :

$$P3 : a = b = 10,9597(1) \text{ \AA}, c = 5,0774(1) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$$

$$P2_1 : a = 10,939(1) \text{ \AA}, b = 5,071(1) \text{ \AA}, c = 10,936(1) \text{ \AA}, \beta = 119,95(1)^\circ.$$

De plus l'origine de la maille dans $P3$ subit une translation de $(0, 0, \sim -0,25)$ comparée à $P2_1$. Aussi, pour plus de clarté, des représentations des groupes d'espace $P3$ et $P2_1$ sont données

dans les figures II.15 et II.16 respectivement, ainsi qu'une représentation des mailles élémentaires contenant uniquement les atomes métalliques.

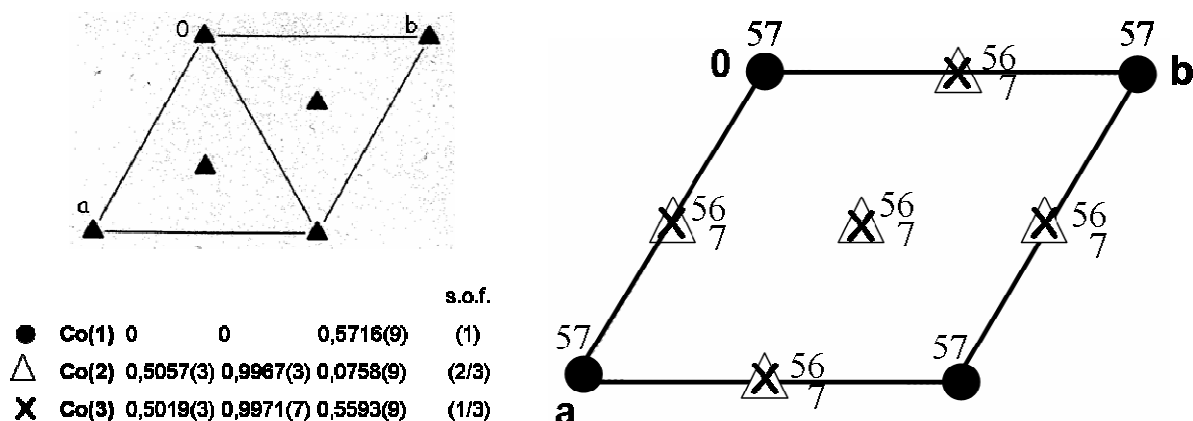


Figure II.15 : Représentation du groupe d'espace $P3$ et de la maille élémentaire contenant uniquement les atomes de cobalt.

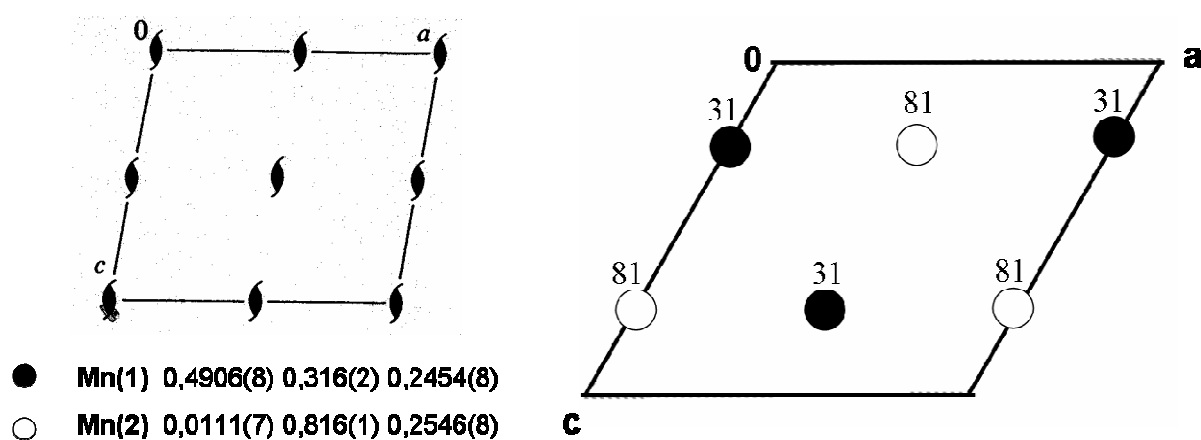


Figure II.16 : Représentation du groupe d'espace $P2_1$ et de la maille élémentaire contenant uniquement les atomes de manganèse.

Ainsi dans $P3$, le cation cobalt, localisé sur l'axe 3 (site 1a) joue le rôle de l'atome pivot, les deux autres atomes de cobalt sont en positions générales avec des taux d'occupation fractionnaires, égaux à $2/3$ et $1/3$ comme montré ci-dessus. Ces derniers possèdent des coordonnées particulières (x proches de $1/2$, y proches de 1) et la différence des coordonnées z est proche de 0 ou $1/2$ en considérant $Co(1)$. Nous retrouvons la même distribution des cations métalliques avec notre modèle de la macle (figure II.14b), en superposant une maille

élémentaire de chaque domaine (avec l'ion métallique à l'origine) orientée dans la même direction (figure II.17). Ainsi, Svensson *et al.* [10] ont « réussi à affiner » la structure de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ dans le groupe d'espace $P3$ ($R_1 = 0,05$) puisque les taux d'occupation des ions métalliques « imitent » la macle par pseudo méridrie avec une contribution de $1/3$ pour chaque domaine. Si la définition de la densité électronique est satisfaisante, la représentation de l'empilement cristallin est rendue impossible par la présence simultanée des atomes de cobalt distants de $c/2$ (2,539 Å).

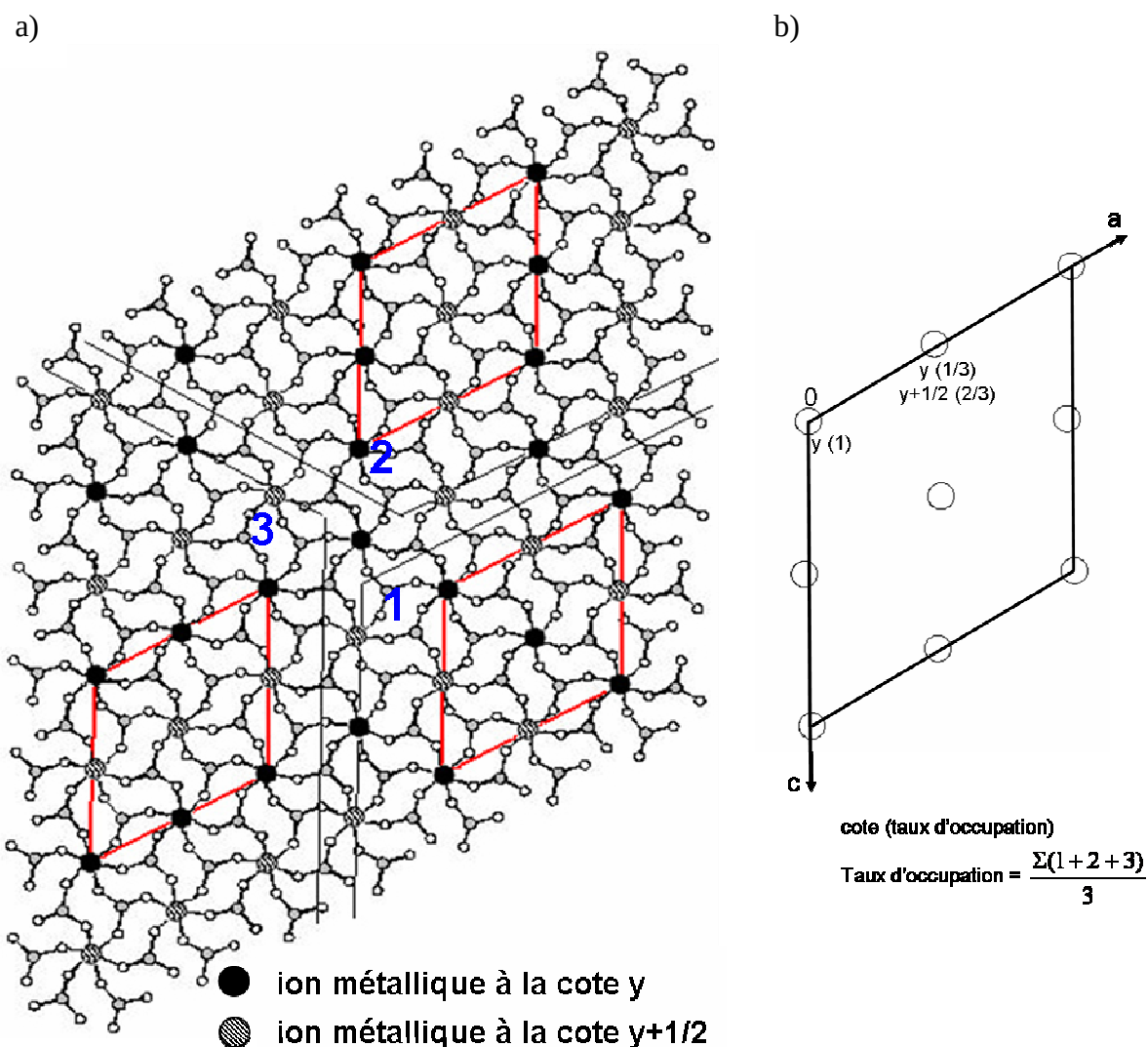


Figure II.17 : Explication de l'affinement de la structure de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ dans le groupe d'espace $P3$. b) maille moyenne résultante de la superposition des 3 mailles issues de chaque domaine.

II.4.4. Analogies structurales des iodates de métaux (II) avec $\alpha\text{-LiIO}_3$

Le tableau II.10 résume l'ensemble des résultats structuraux obtenus pour quelques iodates de métaux (II) de la première série de transition et du magnésium et ceux du composé de référence $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Tableau II.10 : Données cristallographiques pour $\alpha\text{-LiIO}_3$ et $M(\text{IO}_3)_2$ obtenues sur poudre.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³)/Z	groupe d'espace	Référence
$\alpha\text{-LiIO}_3$	5,478(3)	5,478(3)	5,170(2)	$\gamma = 120$	134,4/2	$P6_3$	[5]
$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$	5,569(1) 11,288(1)	5,111(1) 5,111(1)	9,270(1) 10,319(1)	$\beta = 95,82(2)$ $\beta = 118,13(2)$	262,5/2 525,0/4	$P2_1$	[11] a
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	10,946(2)	5,131(1)	10,883(1)	$\beta = 119,62(1)$	531,4(2)/4	$P2_1$	[32], ce travail
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	$\beta = 120,34(1)$	553,0(1)/4	$P2_1$	[32], ce travail
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	10,939(1)	5,086(1)	10,933(1)	$\beta = 119,93(1)$	527,1(1)/4	$P2_1$	[32], ce travail
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	10,947(1)	5,135(1)	10,967(1)	$\beta = 120,00(1)$	533,9(2)/4	$P2_1$	[32], ce travail
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	10,807(1)	5,139(1)	10,812(1)	$\beta = 120,06(1)$	519,7(1)/4	$P2_1$	[32], ce travail

a : transformation des paramètres de maille de manière à rendre la comparaison plus facile avec les autres iodates de métaux (II).

$\alpha\text{-LiIO}_3$ cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3$ où le lithium et l'iode sont en positions spéciales sur les axes ternaires (figure II.18).

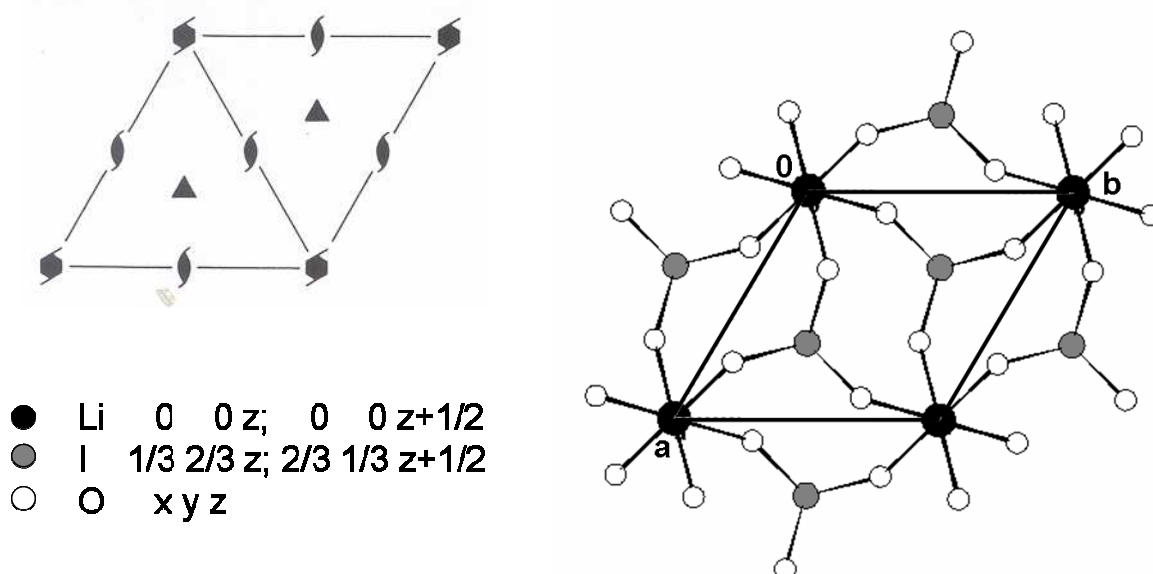


Figure II.18 : Représentation du groupe d'espace $P6_3$ et projection de la structure de $\alpha\text{-LiIO}_3$ sur le plan (001).

Dans α - $LiIO_3$ chaque oxygène de l'ion iodate coordonne 2 atomes de lithium, ainsi chaque iodate est lié à 6 ions Li^+ . Ce mode de coordination implique que 2 atomes de lithium se partagent une face de l'octaèdre conduisant à une distance courte de 2,586 Å ($c/2$) (figure II.19b).

L'analogie structurale avec la structure des métaux (II) étudiés a évidemment pour origine un même type d'organisation des anions IO_3^- , à savoir un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites interstitiels octaédriques. Afin de respecter la stoechiométrie des composés, le taux d'occupation de ces sites est de 1 dans α - $LiIO_3$ et de 1/2 dans les iodates de métaux (II) (figure II.19).

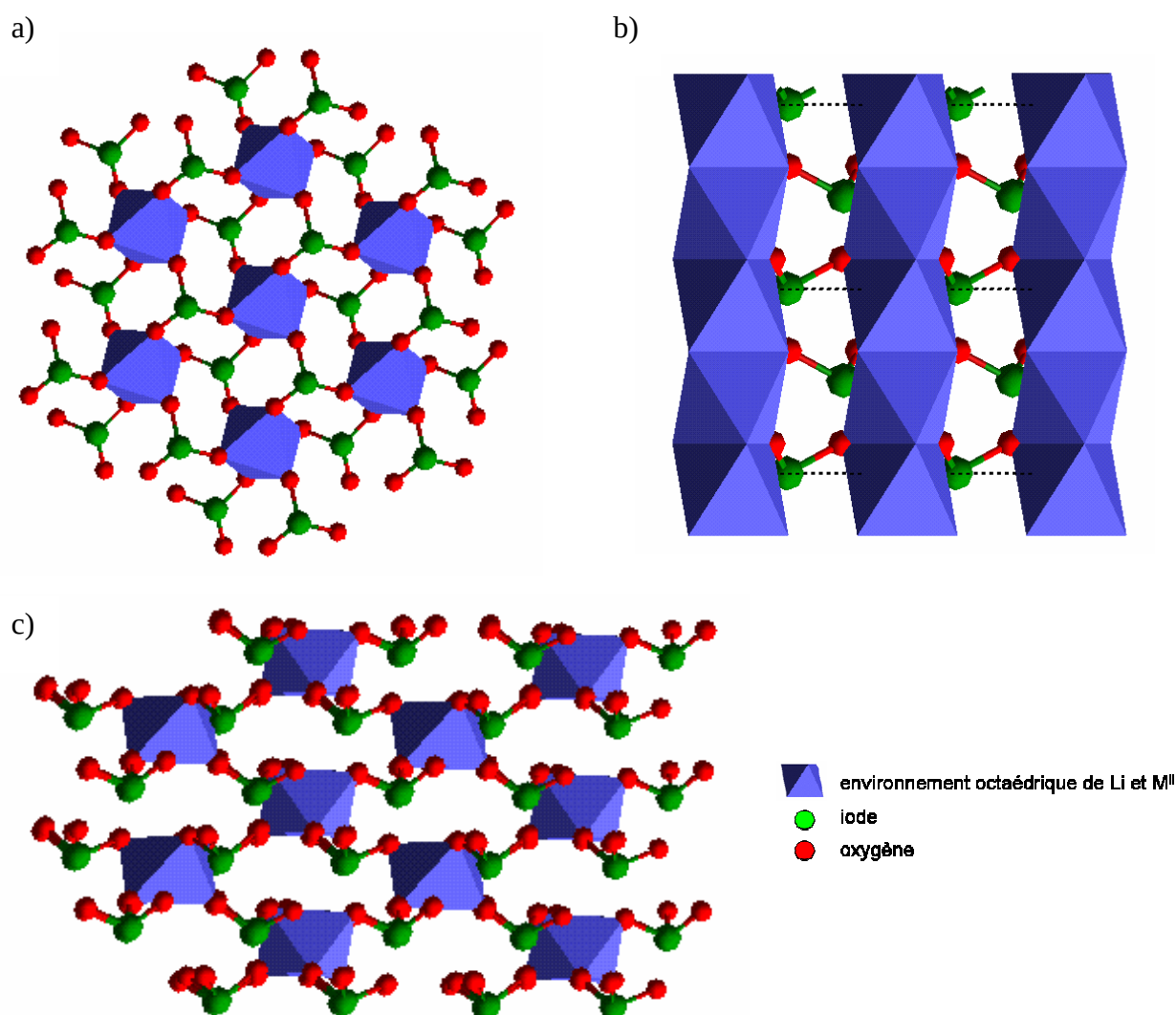


Figure II.19 : a) Projection de α - $LiIO_3$ sur le plan (001) et de $M(IO_3)_2$ sur le plan (010), b) projection de α - $LiIO_3$ suivant [001], c) projection de $M(IO_3)_2$ suivant [101].

Comme déjà mentionné précédemment, dans $M(\text{IO}_3)_2$ (avec $M = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$), chaque iodate ne coordonne que 3 métaux de façon monodente. Le volume de la maille de $\alpha\text{-LiIO}_3$ est quatre fois plus petit que celui des métaux (II). La matrice permettant de passer de la

maille de $\alpha\text{-LiIO}_3$ à celle des iodates de métaux (II) étudiés est $\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$. Aussi il a été

possible d'affiner approximativement la structure de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ avec une maille comparable à celle de $\alpha\text{-LiIO}_3$ avec un taux d'occupation du site de 1/2 pour le magnésium.

Tous les iodates de métaux (II) étudiés cristallisent en $P2_1$ avec une symétrie pseudo hexagonale, à l'exception de $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ [11]. Celui-ci cristallise également dans le groupe d'espace $P2_1$ mais avec une maille deux fois plus petite que les autres $M(\text{IO}_3)_2$ étudiés (tableau II.10). La matrice permettant le passage de la maille de $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ à celle des autres

$M(\text{IO}_3)_2$ est $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. On trouve ainsi un angle β de $118,13^\circ$ ($95,82^\circ$ dans la maille

originale) s'écartant des 120° de l'angle pseudo hexagonal (qui serait de 90° dans une maille pseudo orthorhombique) (figure II.20). La déformation quadratique due à l'effet Jahn-Teller du polyèdre de coordination du cuivre n'est plus compatible avec une symétrie pseudo hexagonale observée dans les autres composés isomorphes ($a = 11,288(1) \text{ \AA}$ et $c = 10,319(1) \text{ \AA}$). L'allongement de l'environnement octaédrique est tel ($1,973 \text{ \AA}$ en moyenne dans le plan équatorial et $2,392 \text{ \AA}$ en moyenne dans la direction axiale) qu'il empêche toute pseudo symétrie ternaire autour du métal et, donc, tout phénomène de maillage.

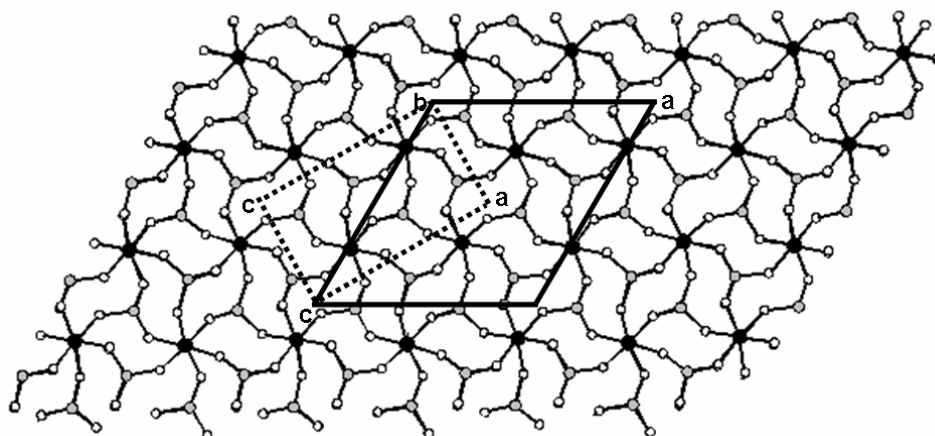


Figure II.20 : Représentation des mailles des iodates de métaux (II) ($\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) (trait plein) et de $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ (trait pointillé).

Cet empilement hexagonal d'anions iodate peut accommoder les cations dont le rayon ionique en coordinence 6 varie entre 0,69 Å (Ni^{2+}) Å et 0,83 Å (Mn^{2+} en configuration haut spin) (Mg^{2+} 0,72 Å; Co^{2+} 0,75 Å (HS), Zn^{2+} 0,74 Å) [33].

Le fait que les iodates de métaux (II) et du lithium soient isostructuraux ou isomorphes est un argument très fort plaidant pour l'existence de solutions solides entre ces iodates. A ce jour, le seul exemple avéré de solution solide est $Li_{1-x}H_x(IO_3)_2$ [34].

C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé l'étude de la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ présentée dans le paragraphe suivant.

II.5. Etude de la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$

II.5.1. Synthèses et analyses élémentaires

Les conditions de préparation des iodates bimétalliques sont plus contraignantes que celles des composés monométalliques ($Zn(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$) car la composition de l'iodate bimétallique $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$, c'est-à-dire la valeur de x , dépend étroitement des conditions expérimentales, en particulier des concentrations totales $[M]$ et $[IO_3^-]$ et surtout des rapports $[IO_3^-]/[M]$ et $[M]/[M']$.

Comme dans le cas des iodates monométalliques, la nature du sel métallique, nitrate ou chlorure, ne semble pas avoir d'influence sur le résultat final contrairement à la source de iodate qui, elle, est importante. Pour les mêmes raisons que pour la synthèse des monométalliques, les iodates de sodium et de potassium sont à exclure. L'acide iodique conduit parfois à un mélange des iodates monométalliques et bimétalliques. Tandis que l'utilisation de l'iodate de lithium permet, dans tous les cas, d'obtenir le composé bimétallique à l'état pur (sans présence de phases monométalliques) lors de la première cristallisation, c'est pourquoi il a été choisi comme source d'iodate dans la synthèse des composés bimétalliques.

Dans la suite de ce paragraphe, seules les premières cristallisations seront étudiées puisqu'il est évident que la composition des composés bimétalliques évoluent au cours de l'évaporation. Les cristallisations suivantes donnent souvent lieu à la formation d'un mélange de composés bimétalliques et monométalliques ou de monométalliques seuls.

Les synthèses ont été conduites de la manière suivante : les sels métalliques, avec une concentration totale fixe en métal $[M]$ et un rapport molaire Zn/Mn donné, sont solubilisés dans HNO_3 7M. Ensuite, l'iodate de lithium, également solubilisé dans HNO_3 7M, est ajouté sous agitation magnétique. Les mélanges réactionnels sont mis à évaporer à température constante ($50^\circ C$). Au bout de quelques jours, ils conduisent à la formation d'une phase cristalline (sous forme de poudre ou de monocristaux) qui est rincée à l'eau distillée puis analysée.

L'oxydation du manganèse (II) est parfois observée. En effet, certains composés formés sont de couleur marron alors que les cristaux de manganèse (II) sont roses. Ce constat est conforté par la précipitation de MnO_2 si le mélange réactionnel est chauffé à plus hautes températures, par exemple à $70^\circ C$. Plusieurs méthodes d'analyse telles que le magnétisme, la RPE en bande X et à haut champ, le XANES, ont alors été utilisées pour déterminer les degrés d'oxydation en présence (II/III, II/IV ou II/III/IV). Cependant, le taux d'ions oxydés est très faible (entre 1 et 5%) et cette détermination n'a pu être faite.

La présence d'autres cations (comme le lithium et/ou protons) a été envisagé et plusieurs analyses ont été effectuées :

- l'insertion d'ions lithium : comme dans le cas des composés monométalliques, l'analyse élémentaire ne met en évidence que quelques ppm de lithium ce qui n'est pas significatif.

- l'insertion de protons : les études menées sur l'iodate de lithium ont montré qu'il est particulièrement difficile d'obtenir $LiIO_3$ pur et que les synthèses, en particulier en milieu acide, conduisent souvent à la solution solide $Li_{1-x}H_x(IO_3)$ [34]. Aussi, des études infrarouge (figure II.21) ont été effectuées sur les composés bimétalliques et pour comparaison sur un composé de formule $Li_{0,72}H_{0,28}IO_3$.

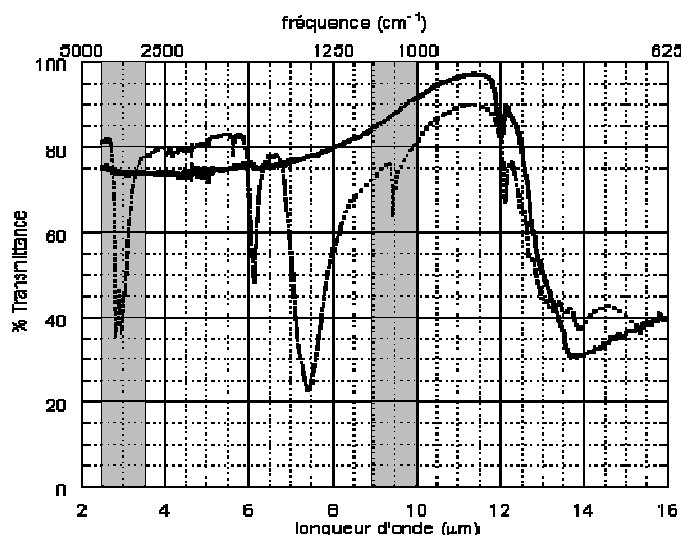


Figure II.21 : Spectres infrarouge de $\text{Li}_{0,72}\text{H}_{0,28}\text{IO}_3$ (pointillé) et d'un composé bimétallique $\text{Zn}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}(\text{IO}_3)_2$ (trait plein).

Les bandes présentes à environ 3 μm , 6 μm et 9,5 μm sont caractéristiques des liaisons O-H dans le composé mixte $\text{Li}_{0,72}\text{H}_{0,28}\text{IO}_3$. Or, celles-ci n'apparaissent pas sur le spectre IR du bimétalliques, la présence d'hydrogène est donc à exclure.

Dans la suite du paragraphe, les conditions de synthèses présentées sont des conditions optimisées pour éviter ce phénomène d'oxydation. Deux séries de synthèses, préparées avec différents rapports $[\text{IO}_3^-]/[\text{M}^{2+}]$ sont comparés dans le tableau II.11. Les rapports molaires Zn/Mn dans la solution initiale et dans la phase cristalline finale sont appelés respectivement **i** et **f**. Les valeurs de **f** et les formules chimiques sont établies à partir des analyses élémentaires, effectuées par le laboratoire Central d'Analyse du CNRS (Vernaison). Prenant en compte les erreurs expérimentales sur ces analyses, la formule des bimétalliques peut être écrite $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$. Le rapport **f/i** traduit une sorte de « rendement d'insertion » du zinc dans l'iodate bimétallique.

Lorsque les synthèses sont réalisées dans les conditions stoechiométriques (série 1), la valeur maximale du rendement d'insertion de Zn(II) (**f/i**) est de 0,32. Dans la série 2, le rapport $[\text{IO}_3^-]/[\text{M}^{2+}]$ est égal à 0,57 et la valeur maximale (**f/i**) est plus faible (0,27). Il est donc, dans ce cas-là, nécessaire d'utiliser une large gamme de rapport molaire Zn/Mn pour préparer des iodates bimétalliques couvrant l'ensemble du domaine de composition. Le seul intérêt de travailler en conditions sous stoechiométriques est d'obtenir des monocristaux exploitables (baguettes roses à base hexagonale) pour la diffraction des rayons X sur

monocristal, alors que les conditions stoechiométriques conduisent à la formation de poudre ou de fines aiguilles dans le meilleur des cas.

Tableau II.11 : Conditions de synthèses et analyses élémentaires pour les 2 séries de préparation. **i** et **f** sont respectivement les rapports molaires Zn/Mn dans la solution initiale et dans la phase cristalline finale.

Série 1 LiIO ₃ dans HNO ₃ 7M T = 50°C [M] _{tot} = 0,1 M ; [IO ₃ ⁻]/[M] = 2				Série 2 LiIO ₃ dans HNO ₃ 7M T = 50°C [M] _{tot} = 0,127 M ; [IO ₃ ⁻]/[M] = 0,57		
i	f	f/i	Mn_{1-x}Zn_x(IO₃)₂	f	f/i	Mn_{1-x}Zn_x(IO₃)₂
1/2	0,11	0,22	Mn _{0,90} Zn _{0,10} (IO ₃) ₂	0,09	0,18	Mn _{0,92} Zn _{0,08} (IO ₃) ₂
1				0,18	0,18	Mn _{0,85} Zn _{0,15} (IO ₃) ₂
4/3	0,19	0,14	Mn _{0,84} Zn _{0,16} (IO ₃) ₂	0,22	0,17	Mn _{0,82} Zn _{0,18} (IO ₃) ₂
2				0,33	0,17	Mn _{0,75} Zn _{0,25} (IO ₃) ₂
3	0,41	0,14	Mn _{0,71} Zn _{0,29} (IO ₃) ₂	0,56	0,19	Mn _{0,64} Zn _{0,36} (IO ₃) ₂
4						
8	2,57	0,32	Mn _{0,28} Zn _{0,72} (IO ₃) ₂	1,78	0,22	Mn _{0,36} Zn _{0,64} (IO ₃) ₂
10				2,45	0,25	Mn _{0,29} Zn _{0,71} (IO ₃) ₂
15				4,00	0,27	Mn _{0,20} Zn _{0,80} (IO ₃) ₂
20				4,56	0,23	Mn _{0,18} Zn _{0,82} (IO ₃) ₂
25				5,25	0,21	Mn _{0,16} Zn _{0,84} (IO ₃) ₂

Remarque : Il faut noter que la synthèse des iodates bimétalliques peut aussi se faire par évaporation lente d'une solution HNO₃ 7M des iodates monométalliques. Dans ce cas, la stoechiométrie $[\text{IO}_3^-]/[\text{M}^{2+}] = 2$ est évidemment respectée et l'insertion de zinc efficace, mais les bimétalliques sont obtenus sous forme d'aiguilles non exploitables pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

II.5.2. Etude structurale des composés bimétalliques

II.5.2.1. Sur poudre

Les cristaux de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ ont été broyés afin de réaliser un enregistrement précis de l'évolution des raies de diffraction en fonction de la composition. Les diffractogrammes de poudre de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et de plusieurs composés bimétalliques sont présentés figure II.22. Certains d'entre eux ont été enregistrés en utilisant le silicium comme étalon interne de manière à déterminer précisément le décalage du zéro du diffractomètre. Les zooms montrent l'évolution de deux raies de diffraction en fonction de la composition du bimétallique.

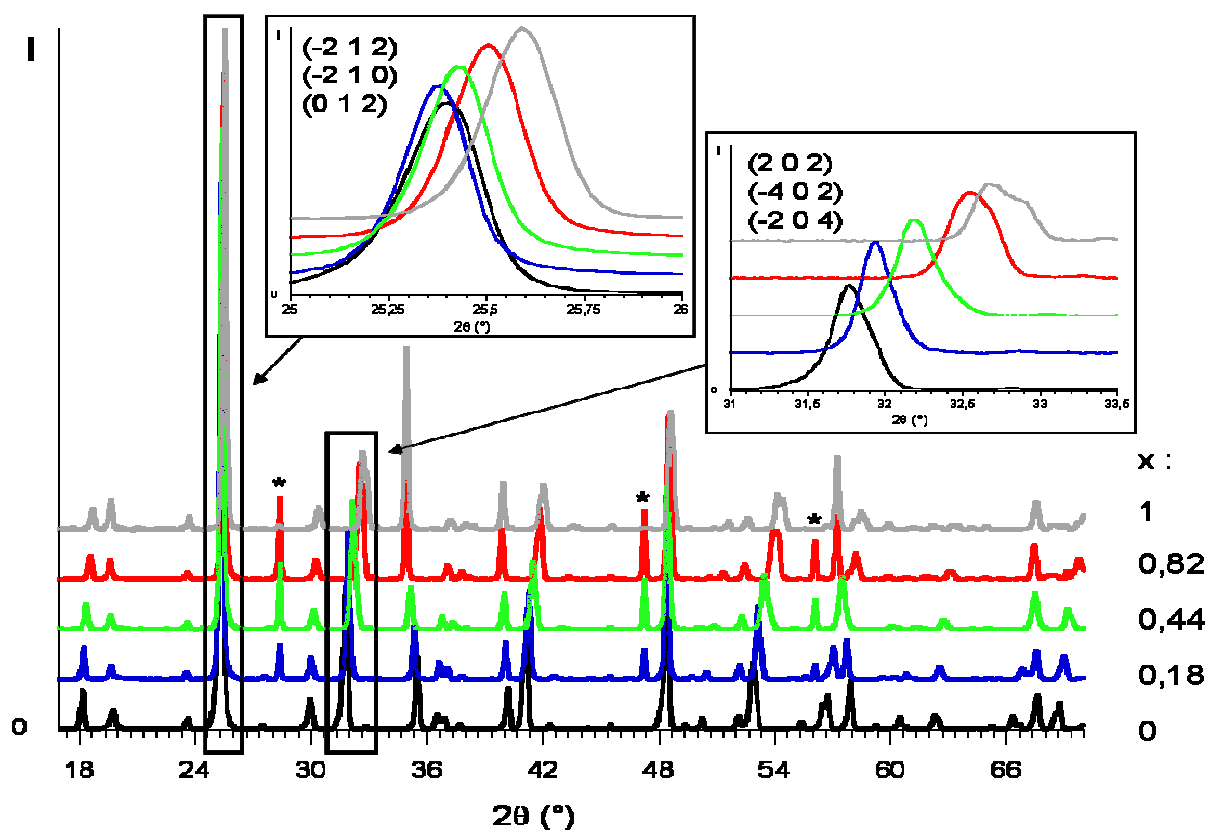


Figure II.22 : Diffractogrammes de poudre de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ (gris), $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ (noir) et $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ (bleu pour $x = 0,18$, vert pour $x = 0,44$ et rouge pour $x = 0,82$).
* raies du silicium

Les positions des raies de diffraction des composés bimétalliques de formule $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ sont dépendantes de x et se situent entre les 2 valeurs limites des composés monométalliques $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$. Le décalage en 2θ , comme observé sur la figure II.22, montre que les iodates de zinc et de manganèse forment une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition. Les paramètres de maille des composés bimétalliques de différentes compositions ont été affinés sur poudre à l'aide du logiciel CELREF [20]. Le tableau II.12 présente ces résultats comparés à ceux des iodates monométalliques.

Tableau II.12 : Paramètres de maille de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et de certains composés bimétalliques $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ affinés sur poudre avec CELREF [20].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	120,34(1)
$\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{IO}_3)_2$	11,153(1)	5,078(1)	11,167(1)	120,16(2)
$\text{Mn}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}(\text{IO}_3)_2$	11,107(1)	5,094(1)	11,078(2)	119,98(1)
$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$	10,994(2)	5,122(1)	10,954(1)	119,78(1)
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	10,946(2)	5,131(1)	10,883(1)	119,62(1)

Les figures II.23a et b montrent l'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre. Ils suivent strictement une loi de Vegard. Les lois de variations sont les suivantes :

$$a_{ss} = -0,33x + 11,247 \quad R^2 = 0,9831$$

$$b_{ss} = 0,09x + 5,054 \quad R^2 = 0,9775$$

$$c_{ss} = -0,40x + 11,261 \quad R^2 = 0,9924$$

$$\beta_{ss} = -0,73x + 120,33 \quad R^2 = 0,9889$$

où $0 \leq x \leq 1$ dans la formule $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$.

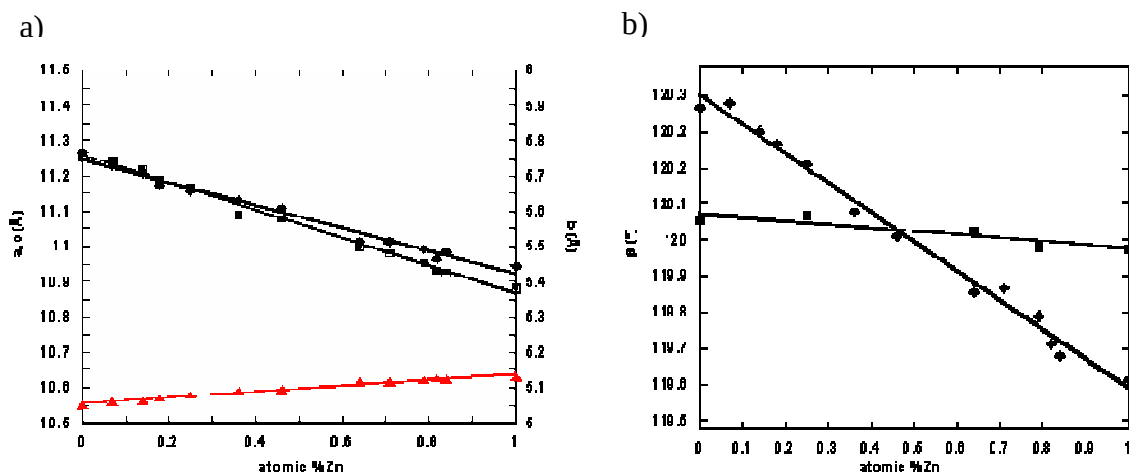


Figure II.23 a) Evolution des paramètres a , b et c en fonction de la teneur en Zn^{2+}

$\blacklozenge$: a ; $\blacktriangle$: b ; $\blacksquare$: c .

b) Evolution de l'angle β en fonction de la composition sur poudre et monocristaux

$\blacklozenge$: poudre ; $\blacksquare$: monocristal.

Le zoom fait sur la raie à environ 32° (figure II.22) montre l'évolution des raies $(2\ 0\ 2)$, $(\bar{4}\ 0\ 2)$, $(\bar{2}\ 0\ 4)$ avec la composition des composés bimétalliques. Ces 3 réflexions sont superposées pour l'iodate de manganèse ($x = 0$, $\Delta(2\theta)_{\max} = 0,178^\circ$) alors qu'un épaulement est observé pour l'iodate de zinc ($x = 1$, $\Delta(2\theta)_{\max} = 0,290^\circ$). En effet, la symétrie pseudo hexagonale des mailles monocliniques rend ces réflexions presque équivalentes. Cependant, comme observé dans le tableau II.12 et la figure II.23a, la divergence entre les paramètres a et c (affinés sur poudre) augmente avec la valeur de x . Ainsi, ces réflexions sont mieux séparées pour $Zn(IO_3)_2$ composé pour lequel l'écart le plus important entre a et c est observé, ce qui induit un accroissement de l'inéquivalence des raies.

Des études précédentes montrent que le cas étudié n'est pas isolé mais que, au contraire, la similitude structurale des iodates permet l'existence de nombreuses solutions solides. Il est d'ores et déjà certains que les solutions solides suivantes existent : $Co_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ au minimum sur le domaine $0,25 < x < 0,75$ et $Mg_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ au minimum autour

de 0,5. D'autres synthèses doivent être effectuées pour vérifier l'hypothèse de solutions solides sur l'ensemble du domaine de composition.

II.5.2.2. Sur monocristaux

Les composés bimétalliques sont, comme on pouvait s'y attendre, isostructuraux des iodates de zinc et de manganèse. Ils cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$ avec un réseau pseudo hexagonal ($a \approx c$ et $\beta \approx 120^\circ$) conduisant à la formation d'une macle par pseudo mériédrie. L'axe de macle de symétrie ternaire est parallèle à l'axe $\vec{b}$. Le groupe ponctuel de la macle est 6^3 [26]. Les atomes métalliques de zinc et de manganèse sont affinés sur les mêmes sites cristallographiques avec les mêmes facteurs de déplacement. Le taux d'occupation des sites occupés par les différents métaux n'a pu être affiné et a été fixé en fonction des résultats obtenus par les analyses élémentaires. Seuls les atomes d'iode ont été affinés en anisotrope. Le tableau II.13 présente les conditions d'enregistrement et d'affinements de plusieurs iodates bimétalliques.

Tableau II.13 : Données cristallographiques et affinement structural pour $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ avec $x = 0,25$; $0,45$ et $0,80$.

Formule	$\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Mn}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}(\text{IO}_3)_2$	$\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$
Masse molaire ($\text{g}, \text{mol}^{-1}$)	407,35	409,43	413,08
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a (Å)	11,145(1)	11,136(1)	11,004(1)
b (Å)	5,073(1)	5,103(1)	5,121(1)
c (Å)	11,149(1)	11,116(1)	11,008(1)
β (°)	120,03(2)	120,04(1)	119,95(2)
V (Å ³) / Z	545,7(1) / 4	546,8(1) / 4	537,5(2) / 4
D_x (g, cm^{-3})	4,96	4,97	5,10
μ (mm^{-1})	7,5	7,7	8,2
Dimensions du cristal (mm^3)	0,5×0,1×0,05	0,52×0,15×0,14	0,5×0,04×0,03
$F(000)$	721	725	732
Domaine angulaire θ	à 42,64	à 42,82	à 42,78
Limite d'indices	-14 ≤ 14, -6 ≤ 6, -14 ≤ 14	-14 ≤ 14, -6 ≤ 6, -14 ≤ 14	-14 ≤ 14, -6 ≤ 6, -14 ≤ 14
Réflexions mesurées	4719	6852	6962
Réflexions indépendantes	2346	2502	2386
Rint	0,045	0,048	0,082
Paramètres affinés	100	100	100
$R_1^{(a)}$ / $\omega R_2^{(b)}$	0,038/0,092	0,038/0,098	0,048/0,117
Goodness of fit S	1,01	1,04	1,076
Contributions des 3 domaines	0,332(2)/0,329(2)/0,339(2)	0,309(1)/0,334(1)/0,357(1)	0,314(1)/0,345(1)/0,341(1)
Angle d'obliquité ω (°)	0,16	0,02	0,22
Paramètre de Flack	-0,17(15)	-0,05(11)	-0,08(13)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}, \text{Å}^{-3}$)	1,857/-1,547	3,699/-2,246	2,85/-3,03

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Comparés aux paramètres de maille affinés sur poudres, il est à souligner que les paramètres a , c et β affinés sur cristaux sont moyennés par la macle (tableau II.14). b est le paramètre le moins affecté par cette macle.

Tableau II.14 : Paramètres de maille de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et de certains composés bimétalliques $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ affinés sur poudre et sur monocristaux.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	méthode d'analyse
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	11,247(1)	5,045(1)	11,246(1)	120,02(1)	cristal
	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	120,34(1)	poudre
$\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{IO}_3)_2$	11,145(1)	5,073(1)	11,149(2)	120,03(1)	cristal
	11,153(1)	5,078(1)	11,167(1)	120,16(2)	poudre
$\text{Mn}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}(\text{IO}_3)_2$	11,136(1)	5,103(1)	11,116(1)	120,04(2)	cristal
	11,107(1)	5,094(1)	11,078(2)	119,98(1)	poudre
$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$	11,004(1)	5,121(1)	11,008(1)	119,95(2)	cristal
	10,994(2)	5,122(1)	10,954(1)	119,78(1)	poudre
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	10,931(1)	5,126(1)	10,929(1)	119,95(1)	cristal
	10,946(2)	5,131(1)	10,883(1)	119,62(1)	poudre

La figure II.23b montre l'évolution de l'angle β mesuré sur les cristaux maclés et sur les poudres. La loi de variation, $\beta_c = 0,08 x + 119,95$, montre une constance de l'angle à 120° . Ceci traduit le fait que, dans l'étude sur cristaux, les trois individus à 120° présents dans la macle imposent une moyenne sur l'angle β . L'étude sur poudres permet quant à elle de déterminer la valeur véritable de l'angle β . La variation observée sur poudre est donc plus importante. L'écart à 120° donne l'angle d'obliquité ω de la maille qui reste très faible ($|\omega_{\max}| = 0,4^\circ$).

Les distances M-O et les angles cis et trans O-M-O des bimétalliques sont présentés dans le tableau II.15 et comparés aux données des monométalliques.

Tableau II.15 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) et angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ avec $x = 0,25$; $0,45$ et $0,80$.

	M-O (distance moyenne) (Å)	cis O-M-O (°)	trans O-M-O (°)
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	2,01(2)-2,19(2) (2,10(2))	80,9(8)-99,6(7)	167,7(9)-178,1(9)
$\text{Mn}_{0,20}\text{Zn}_{0,80}(\text{IO}_3)_2$	2,01(2)-2,18(2) (2,12(2))	82,4(6)-96,7(7)	167,9(6)-177,9(6)
$\text{Mn}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}(\text{IO}_3)_2$	2,07(3)-2,23(3) (2,14(3))	82,9(13)-99,5(11)	168,2(11)-177,0(11)
$\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{IO}_3)_2$	2,08(4)-2,23(4) (2,15(4))	79,1(19)-99,3(18)	165,0(2)-177,2(17)
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	2,11(2)-2,22(2) (2,17(2))	80,2(9)-99,5(9)	166,9(8)-179,5(8)

Il faut noter que les distances M-O dans ces composés bimétalliques sont moyennées et intermédiaires entre 2,10(2) Å (distance moyenne Zn-O) et 2,17(2) Å (distance moyenne Mn-O). La distance moyenne M-O augmente quand la fraction x dans les composés bimétalliques $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ diminue.

II.6. Conclusion

Ce travail sur les iodates de métaux (II) a nécessité un important travail de cristallographie du fait de l'existence d'une macle. Celle-ci est à l'origine de nombreux résultats inexacts dans la littérature. Ce chapitre fait donc le point sur les structures des principaux métaux (II) de la série de transition 3d (Zn, Mn, Co, Ni) et du magnésium. Aussi, les études par diffraction des rayons X sur poudres et monocristaux ont permis de déterminer le système cristallin ainsi que les paramètres de maille. Ils sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$. Les relations particulières $a \approx c$ et $\beta \approx 120^\circ$, conduisent à une macle par pseudo mériédrie imitant une symétrie hexagonale.

Durant cette étude, nous avons pu mettre en évidence les analogies structurales qui existent entre les métaux (II) (Zn, Mn, Mg, Co, Ni) et $\alpha\text{-LiIO}_3$ (maille de volume quatre fois plus petit). L'analogie provient du réseau anionique IO_3^- constituant un empilement hexagonal pseudo compact dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. Dans la structure de $\alpha\text{-LiIO}_3$ de symétrie hexagonale, les ions Li^+ , en positions spéciales sur les axes 3, occupent la totalité des sites octaédriques. Tandis que, dans les structures $M(\text{IO}_3)_2$ de symétrie pseudo hexagonale, les cations métalliques occupent en alternance un site sur deux. Ce réseau d'anions iodate est donc capable d'accueillir des ions dont le rayon varie de 0,69 Å (Ni^{2+}) à 0,83 Å (Mn^{2+} , configuration haut spin) [33]. Cette analogie nous a conduit à préparer des iodates bimétalliques. L'étude du cas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ confirme l'existence de solutions solides qui suivent la loi de Végard sur l'ensemble du domaine de composition.

La macle observée sur les iodates de métaux (II) est susceptible d'altérer leurs propriétés optiques. Aussi aucune cristallogénèse n'a été effectuée sur ces composés puisque leur utilisation en tant que matériaux ONL s'avère compromise. Par contre, le fait d'avoir un domaine de transparence très étendu jusque dans l'infrarouge lointain (cf chapitre VI) est un résultat extrêmement encourageant quant à la poursuite d'études sur des composés iodate.

Références bibliographiques :

- [1] Bentría, B.; Benbortal, D.; Hebboul, Z.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.: Polymorphism of cadmium iodate. Structure of $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**(5) (2005) 894-901.
- [2] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics. Part II: $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$. *Solid State Sci.* **5**(2) (2003) 359-365.
- [3] Weil, M.: Dimorphism in Mercury(II) Iodate(V): Preparation and Thermal Behaviour of α - and $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$, and Single Crystal Structure Analysis of $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$. *Z. Naturforsch.* **58b** (2003) 627-632.
- [4] Rosenzweig, A.; Morosin, B.: A Reinvestigation of the Crystal Structure of LiIO_3 . *Acta Cryst.* **20** (1966) 758-761.
- [5] de Boer, J. L.; van Bolhuis, F.; Olthof-Hazekamp, R.; Vos, A.: Reinvestigation of the crystal structure of lithium iodate. *Acta Cryst.* **21** (1966) 841-843.
- [6] Bach, H., Dissertation: Dissertation. Kristallchemie und wachstumseigenschaften der neutralen jodate zweiwertiger kationen (1976) Köln.
- [7] Peter, S.; Pracht, G.; Lange, N.; Lutz, H. D.: Zinc iodates - Infrared and raman spectra, crystal structure of $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 208-215.
- [8] Liang, J. K.; Wang, C. G.: The structure of $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ crystal. *Acta Chimica Sinica* **40**(11) (1982) 985-993.
- [9] Liang, J. K.; Yu, Y. D.; Ding, S. L.: The structure and phase transitions of magnesium iodate crystals. *Acta Physica Sinica* **27** (1978) 710-722.
- [10] Svensson, C.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Crystal structure and pyroelectric coefficient of $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ and structural relationships among the anhydrous noncentrosymmetric 3d-transition metal iodates. *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 195-204.
- [11] Liminga, R.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Pyroelectric $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$. Crystal structure of the transition metal iodates.III. *J. Chem. Phys.* **62**(11) (1975) 4388-4399.
- [12] Gay-Lussac, L. J.: *Gilb. Ann.* **49** (1815) 256.
- [13] Rammelsberg, K. F.: *Pogg. Ann.* **55** (1838) 588.
- [14] Rocchiccioli, C.: *Comptes rendus Acad.* **250** (1960) 1232.
- [15] Abrahams, S. C.; Sherwood, R. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition Metal Iodates. II. Crystallographic, Magnetic and Nonlinear Optic Survey of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 205-212.
- [16] Lepeshkov, I. N.; Vinogradov, E. E.; Karataeva, I. M.: The $\text{KIO}_3 - \text{Zn}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 - \text{KIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ systems at 50°C . *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**(8) (1977) 1232-1235.
- [17] Vinogradov, E. E.; Karataeva, I. M.; Lepeshkov, I. N.: Formation of complexes in iodate systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**(1) (1979) 124-127.

- [18] Elemans, J. B. A. A.; Verschoor, G. C.: Investigations on hydrated iodates of Ni and Co-II crystals structures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35** (1973) 3183-3189.
- [19] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Elemans, J. B. A. A.; Verschoor, G. C.: Paramagnetic $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Crystal structure of the transition-metal iodates. I. *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 2007-2018.
- [20] Laugier, J.; Bochu, B., CELREF V3, Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. CELREF can be obtained off the web at the LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble <http://www.inpg.fr/LMGP/>) program suite site at <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. France (2003).
- [21] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.: Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction *Mat. Res. Bull.* **23**(3) (1988) 447-452.
- [22] Altomare, A.; Cascarano, M.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; 343-350.: Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343-350.
- [23] Nespolo, M.; Ferraris, G.: Geminography - The science of twinning applied to the early-stage derivation of non-merohedric twin laws. *Z. Kristallogr.* **218** (2003) 178-181.
- [24] Copper, R. I.; Gould, R. O.; Parsons, S.; Watkin, D. J.: The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 168-174.
- [25] Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.: Refinement of Twinned Structures with SHELXL97. *Acta Cryst.* **B54** (1998) 443-449.
- [26] Nespolo, M.: Twin point groups and the polychromatic symmetry of twins. *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 57-71.
- [27] Coquet, E.; Crettez, J. M.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Damien, J. C.: Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric α - $LiIO_3$. *Acta Cryst.* **B39** (1983) 408-413.
- [28] Bernardinelli, G.; Flack, H. D.: Least-Squares Absolute-Structure Refinement. Practical Experience and Ancillary Calculations. *Acta Cryst.* **A41** (1985) 500-511.
- [29] Flack, H. D.: Chiral and Achiral Crystal Structures. *Helvetica Chimica Acta* **86** (2003) 905-921.
- [30] Friedel, G., Leçons de cristallographie, Ed. Berger-Levrault Nancy, Paris, Strasbourg, (1926).
- [31] Le Page, Y.: Mallard's law recast as a diophantine system: fast and complete enumeration of possible twin laws by [reticular] [pseudo] merohedry. *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 175-181.
- [32] Phanon, D.; Bentría, B.; Jeanneau, E.; Benbortal, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of $M(IO_3)_2$ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with M^{II} : Mg^{II} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} and Zn^{II} . *Z. Kristallogr. sous presse* (2006).
- [33] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [34] Le Roy, J.; Crettez, J. M.; Coquet, E.; Bouillot, J.: Structure of lithium iodate - iodic acid solid solution $Li_{1-x}H_xIO_3$ ($x=0.33$). *Solid State Commun.* **75**(7) (1990) 539-543.

Chapitre III

IODATES METALLIQUES DU TYPE



III.1. Introduction.....	91
III.2. Synthèses et caractérisations des iodates $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$, $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.	92
III.2.1. Synthèse de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$, $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$	92
III.2.1.1. Synthèse de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$	92
III.2.1.2. Synthèses de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$	93
III.2.2. Diffractogrammes de poudre de $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}$).....	94
III.2.3. Analyse thermique de $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}$).....	95
III.3. Etudes structurales de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$	97
III.4. Etude structurale de $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.....	102
III.5. Etude de la transition de phase	107
III.6. Analogies structurales entre les iodates de métaux (II), (III) et $\alpha\text{-LiIO}_3$	109
III.7. Etude des composés bimétalliques du type $\text{In}_{1-x}\text{M}_x(\text{IO}_3)_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Cr}$)	113
III.7.1. Solution solide $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$	113
III.7.2. Composés bimétalliques du type $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{IO}_3)_3$	116
III.8. Etude des composés mixtes du type $\text{LiFe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_3$ ($M=\text{Zn}, \text{Mn}$)...	116
III.8.1. Composés du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_3$	116
III.8.2. Composés du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$	117
III.9. Dopage de la matrice $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ par des ions de terres rares.....	120
III.10. Synthèse et étude structurale de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.....	122
III.10.1. Synthèse de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	122
III.10.2. Etude structurale de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	122

III.11. Synthèse et étude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
III.11.1. Synthèse de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
III.11.2. Etude structurale de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$	127
 III.12. Conclusion	 132
 Références bibliographiques :	 133

III.1. Introduction

Le chapitre précédent portait sur la synthèse et l'étude structurale des iodates de métaux (II) ainsi que sur la solution solide $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$. Or ces matériaux, qui cristallisent dans le groupe $P2_1$, sont tous maclés, ce qui est défavorable aux propriétés optiques. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux iodates de métaux (III) et plus particulièrement aux métaux p.

L'iodate de fer a été caractérisé par diffraction des RX sur monocristal [1]. Il cristallise dans le groupe $P6_3$ comme la phase α de l'iodate de lithium, avec une maille de volume trois fois plus grand (tableau III.1). Par analogie des diffractogrammes de poudre, l'iodate de chrome et la phase β de l'iodate de scandium ont aussi été indexés dans le groupe $P6_3$ [1].

L'iodate de scandium présente du polymorphisme avec 3 phases connues : une phase α amorphe, une phase β isostructurale de l'iodate de fer et de chrome et une phase γ cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$.

L'iodate de gallium a été étudié sur poudre par Shklovskaya *et al.* en 1980 [2]. Aucun groupe d'espace n'est avancé, seuls les paramètres de maille et le système hexagonal sont proposés (tableau III.1).

Quant à l'iodate d'indium $In(IO_3)_3$ (formule déterminée à partir des analyses élémentaires), il n'a été obtenu que sous forme de poudre [3, 4].

Tableau III.1 : Données cristallographiques portant sur l'iodate de lithium α et différents iodates de métaux (III) précédemment publiés.

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	V (Å ³) / Z	groupe d'espace	méthode de diffraction	référence
α -LiIO ₃	5,4815	5,4815	5,1709	120	134,5 / 2	$P6_3$	monocristal	[5]
Fe(IO ₃) ₃	9,225(5)	9,225(5)	5,224(3)	120	385,0/2	$P6_3$	monocristal	[1]
Cr(IO ₃) ₃	9,080(7)	9,080(7)	5,226(3)	120	373,14/ 2	$P6_3$	poudre	[1]
β -Sc(IO ₃) ₃	9,548(8)	9,548(8)	5,112(4)	120	403,55/2	$P6_3$	poudre	[1]
γ -Sc(IO ₃) ₃	9,738(1)	9,738(1)	13,938(1)	120	1144,6/6	$R\bar{3}$	monocristal	[6]
Ga(IO ₃) ₃	9,094	9,094	5,292	120	379,02/ 2	système hexagonal	poudre	[2]

Ce chapitre aborde les synthèses et caractérisations des iodates anhydres de gallium et d'indium ainsi que l'étude de solutions solides du type $M_{1-x}M'_x(IO_3)_3$ et de composés trimétalliques (métaux (I), (II) et (III)) obtenus à partir des iodates anhydres de métaux (III).

Au cours de l'étude sur l'iodate d'indium, deux nouvelles phases hydratées, ont été synthétisées, l'une d'entre elle est dihydratée et l'autre trihydratée. Leurs structures seront présentées à la fin de ce chapitre.

III.2. Synthèses et caractérisations des iodates $Ga(IO_3)_3$, α - $In(IO_3)_3$ et β - $In(IO_3)_3$.

III.2.1. Synthèse de $Ga(IO_3)_3$, α - $In(IO_3)_3$ et β - $In(IO_3)_3$.

III.2.1.1. Synthèse de $Ga(IO_3)_3$

L'obtention de cristaux de l'iodate de gallium exploitables pour l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal nécessite quelques précautions.

En solution aqueuse avec l'acide iodique ou l'iodate de lithium comme source d'iodate et le nitrate de gallium, $Ga(IO_3)_3$ est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de l'ordre de 60% par évaporation de la solution à 50°C. L'utilisation de l'iodate de sodium conduit à une phase hydroxylée de l'iodate de gallium, à savoir $Ga(OH)_2IO_3$ [3].

En solution d'acide nitrique 7M, l'évaporation du mélange réactionnel est lente ce qui permet l'obtention de monocristaux. Mais là encore, on note une différence au niveau de la qualité cristalline et de la morphologie des cristaux, suivant la source d'iodate utilisée. En effet, l'acide iodique conduit à la synthèse de sphérolites blanches alors que l'iodate de lithium mène à des aiguilles incolores ou, dans les meilleurs cas, à des baguettes incolores à section hexagonale lorsque l'évaporation du solvant est très lente (quelques jours). Le sel métallique utilisé (nitrate ou sulfate) ne semble jouer aucun rôle dans l'obtention de monocristaux.

Une synthèse type se fait de la façon suivante : 10^{-3} moles de sel métallique sont solubilisées dans 20 mL d'acide nitrique 7M. A cette solution, trois équivalents d'une solution d'acide nitrique (20 mL) d'iodate de lithium sont ajoutés goutte à goutte. L'évaporation se fait à des températures allant de la température ambiante à 70°C dans des bains thermostatés. Aucune influence de ce paramètre n'est observée. Les rendements molaires des synthèses sont en moyenne de 70%.

Analyses élémentaires : GaI_3O_9 : % massiques calculés Ga 11,73, I 64,05, % massiques expérimentaux Ga 10,83, I 63,66.

III.2.1.2. Synthèses de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$

La synthèse de l'iodate d'indium est conduite de la façon suivante : le nitrate d'indium pentahydraté (10^{-3} moles) et l'iodate de lithium ($3 \cdot 10^{-3}$ moles) sont solubilisés séparément dans l'acide nitrique 7M (40 mL) et les solutions obtenues sont mélangées. Différentes solutions ainsi préparées sont mises à évaporer dans des bains thermostatés à des températures comprises entre l'ambiante et 70°C . Au cours de ces synthèses, deux phases anhydres de l'iodate d'indium ont été obtenues, l'une cristallisant sous la forme de baguettes incolores à section hexagonale (figure III.1a) et l'autre sous forme de blocs à faces hexagonales (figure III.1b).

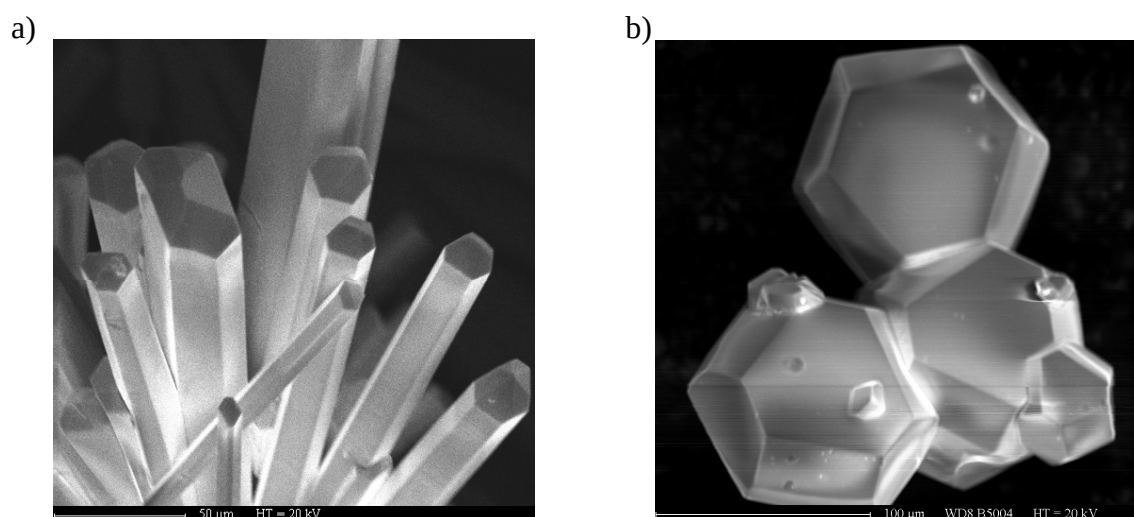


Figure III.1 : Clichés MEB de a) $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et b) $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.

La première phase $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ est obtenue par évaporation rapide (8 heures à 1 jour) alors que la deuxième $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ l'est par évaporation lente (2 jours et plus). La vitesse d'évaporation favorisant l'une ou l'autre des deux phases, on peut jouer sur la température de la solution ou sur la concentration de l'acide nitrique pour obtenir la phase souhaitée ; les températures et les concentrations élevées favorisant la phase $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$. Ces deux phases peuvent être obtenues à partir d'une même solution : la phase α est récupérée en 1^{ère} cristallisation, la phase β en 2^{ème} cristallisation. Par ailleurs il a été observé qu'un rapport In/Li inférieur à $1/3$ favorise la formation de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$. L'utilisation de HIO_3 conduit aux mêmes observations mais les cristaux obtenus sont de moins bonne qualité. La phase $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ peut être considérée comme la phase cinétiquement favorisée alors que la phase $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ serait la phase thermodynamiquement stable.

En solution aqueuse, le mélange réactionnel contenant de l'iodate de lithium et du sel d'indium en quantité stœchiométrique conduit à la formation d'une phase amorphe. En revanche, si LiIO_3 est remplacé par HIO_3 , nous observons la formation d'une poudre qui correspond à une phase hydratée $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ caractérisé sur poudre par Shlovskaya *et al.* en 1981 [7].

La phase β a également été obtenue en synthèse solvothermale dans les conditions suivantes : 10^{-3} moles de nitrate d'indium pentahydraté et $3 \cdot 10^{-3}$ moles d'iodate de lithium solubilisées dans 7 mL d'acide nitrique 1M, sont placées dans un autoclave chauffé à 150°C pendant 3 jours. Le mélange réactionnel subit ensuite un refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante.

III.2.2. Diffractogrammes de poudre de $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}$)

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des iodates de gallium et d'indium (phase α) ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (figure III.2). L'analogie entre ces diffractogrammes et celui de l'iodate de fer [1] laisse supposer que ces composés sont isostructuraux.

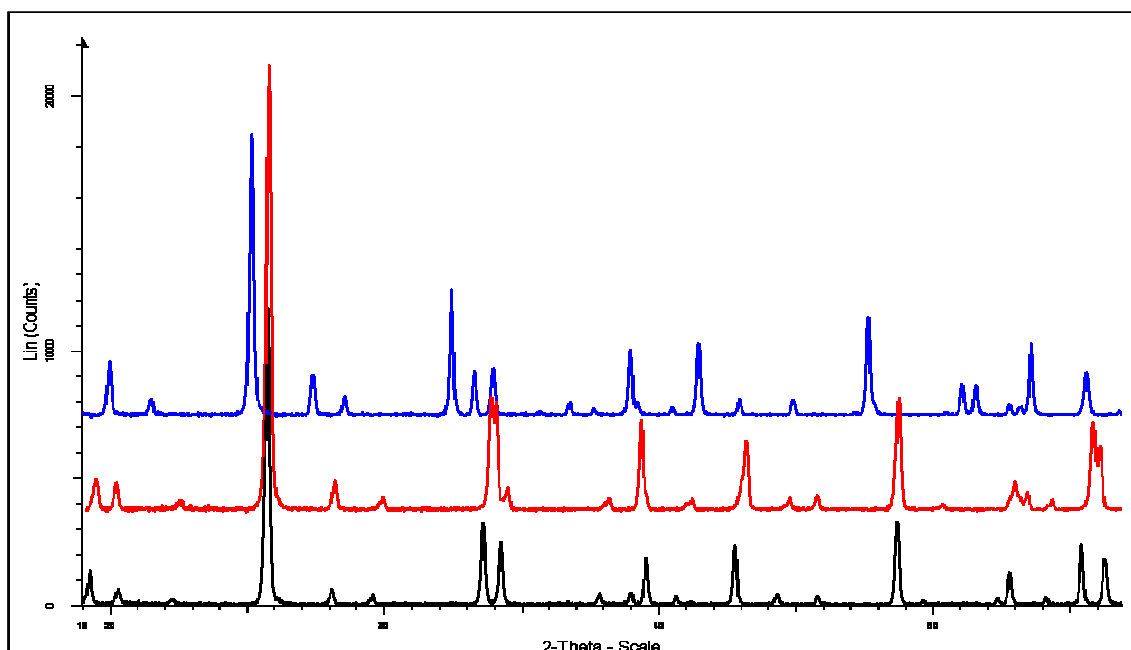


Figure III.2 : Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (en noir), $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ (en rouge) et $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en bleu) enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) du cuivre.

Il s'agirait donc de deux nouvelles phases non centrosymétriques, cristallisant dans le groupe d'espace $P6_3$.

La figure III.3 présente les diffractogrammes de poudre également enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000, des deux phases anhydres de l'iodate d'indium ; $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$. Ces deux diffractogrammes étant différents, ils mettent en évidence le polymorphisme de l'iodate d'indium.

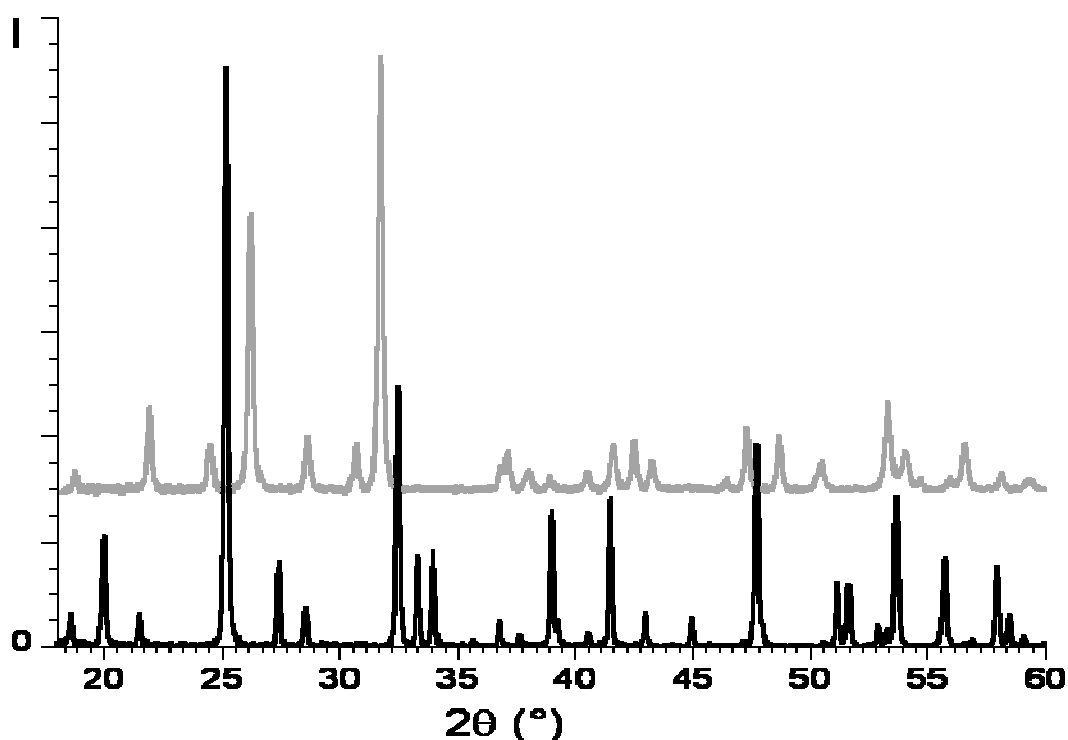


Figure III.3 : Diffractogrammes de poudre de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en noir) et $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en rouge) enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) du cuivre.

III.2.3. Analyse thermique de $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Fe, In, Ga}$)

Les courbes DSC sont présentées sur la figure III.4. Pour l'iodate de gallium anhydre (en rouge), un seul pic endothermique est observé à 525°C . Celui-ci correspond à la décomposition de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ en oxyde $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (fiche ICDD n°20-0426). Le diffractogramme de poudre de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ ne présente aucune modification jusqu'à la température de décomposition, ce qui exclut toute possibilité de transition structurale.

La courbe DSC de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en noir) montre l'existence d'un seul pic endothermique à 535°C. La composition du résidu a été déterminé par diffraction des rayons X sur poudre et identifié comme étant l'oxyde d'indium In_2O_3 (fiche ICDD n° 71-2194).

La phase $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en bleu) se décompose à 535°C en oxyde In_2O_3 (fiche ICDD n° 71-2194).

La courbe DSC de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ne montre également qu'un seul pic endothermique à 520°C qui correspond à la décomposition de cet iodate en hématite Fe_2O_3 (fiche ICDD n° 86-2368).

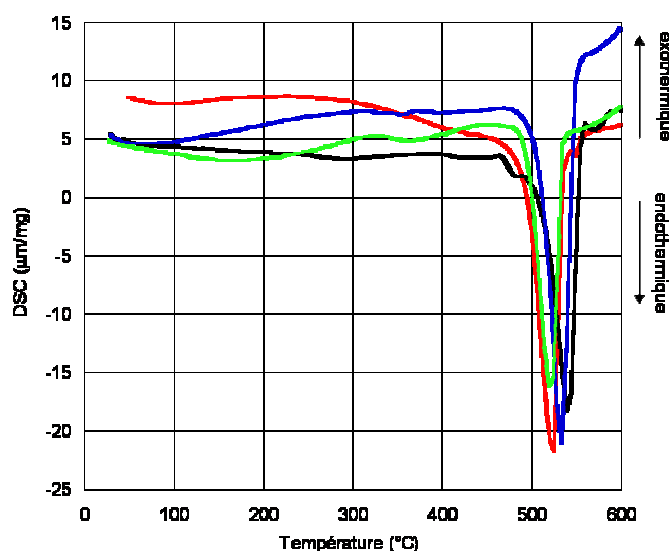


Figure III.4 : Courbes DSC de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ (en rouge), $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en noir), $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (en bleu) et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (en vert).

Comme précédemment montré, l'iodate d'indium anhydre, cristallise sous deux phases (α cinétiquement favorisée et β thermodynamique stable). L'analogie des courbes DSC de ces deux phases ne permet pas d'observer une éventuelle transition de phase. Aussi, d'autres essais ont été effectués en utilisant une vitesse de chauffe plus lente, mais là encore aucun pic susceptible de correspondre à un éventuel changement de phase n'a été observé sur les courbes DSC.

III.3. Etudes structurales de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$

L'une des deux phases de l'iodate d'indium, à savoir la phase α , et l'iodate de gallium sont isostructuraux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [1] ce qui était prévisible au vue de l'analogie des diffractogrammes de poudre (figure III.4).

La description structurale sera faite sur l'iodate d'indium puisque, pour des raisons de qualité cristalline, son affinement a donné les meilleurs résultats.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ces structures sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Données cristallographiques et affinements structuraux de $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ et $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.

Formule	$\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$	$\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$
Masse molaire (g.mol^{-1})	594,42	639,52
Système cristallin	hexagonal	hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3$	$P6_3$
a (Å)	9,167(1)	9,541(1)
c (Å)	5,265(1)	5,266(1)
V (Å ³)	383,16(9)	415,14(10)
Z	2	2
D_x (g.cm^{-3})	5,15	5,12
μ (λ_{Ag}) (mm^{-1})	8,30	7,42
$F(000)$	524	560
Domaine angulaire θ	3,66 à 21,34	3,37 à 21,38
Limites d'indices	$-11 \leq 11, -11 \leq 11, -6 \leq 6$	$-12 \leq 12, -12 \leq 12, -6 \leq 6$
Réflexions mesurées	4918	5342
Réflexions indépendantes	589 (508 avec $I > 2\sigma(I)$)	642 (594 avec $I > 2\sigma(I)$)
Dimensions du cristal (mm)	0,20×0,04×0,02	0,38×0,05×0,03
Couleur	incolore	incolore
Forme	baguette à section hexagonale	baguette à section hexagonale
Paramètres affinés	40	40
R_{int}	0,1319	0,0624
$R_1^{\text{a)}}$	0,0597	0,0275
$\omega R_2^{\text{b)}}$	0,0833	0,0391
Paramètre de Flack	-0,06(17)	-0,08(10)
Goodness of fit S	1,146	1,129
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å^{-3})	1,449/-2,199	0,793/-1,082

^{a)} $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^{b)} $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau III.3, les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau III.4 et les principales distances interatomiques et les angles de liaison dans le tableau III.5. Les tableaux III.6 à III.8 donnent respectivement les mêmes informations pour $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$.

Tableau III.3 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour α - $In(IO_3)_3$.

Atome	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
In	0,6666	0,3333	0,9000(1)	0,010(1)
I	0,3153(1)	0,3358(1)	0,7647(2)	0,012(1)
O1	0,4664(5)	0,2840(6)	0,6606(9)	0,013(1)
O2	0,1681(6)	0,2294(6)	0,5256(10)	0,028(1)
O3	0,4194(6)	0,5402(5)	0,6291(10)	0,016(1)

Tableau III.4 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour α - $In(IO_3)_3$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
In	0,010(1)	0,010(1)	0,011(1)	0	0	0,005(1)
I	0,013(1)	0,014(1)	0,013(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,009(1)
O1	0,012(2)	0,019(2)	0,015(2)	-0,001(2)	0,002(2)	0,013(2)
O2	0,023(3)	0,026(3)	0,030(3)	0,001(2)	-0,012(2)	0,009(2)
O3	0,014(2)	0,010(2)	0,022(3)	0,004(2)	-0,002(2)	0,004(2)

Tableau III.5 : Distances interatomiques ($\text{\AA}$) (incertitudes) et angles de liaisons ($^\circ$) (incertitudes) pour α - $In(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
In	O1	2,136(4) x3	O1 ^{II}	In	O1	88,7(2)
In	O3 ^I	2,139(5) x3	O1	In	O3 ^{IV}	171,6(2)
			O1	In	O3 ^{III}	96,1(2)
I	O1	1,827(4)	O1	In	O3 ^I	84,5(2)
I	O2	1,778(5)	O3 ^I	In	O3 ^{III}	91,3(2)
I	O3	1,833(5)				
			O2	I	O1	97,9(2)
I	O1 ^V	3,014(5)	O2	I	O3	100,6(2)
I	O2 ^{III}	2,696(5)	O1	I	O3	95,1(2)
I	O3 ^I	2,915(5)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, z+1/2) ; ^{II} (1-x+y, 1-x, z) ; ^{III} (y, -x+y, z+1/2) ; ^{IV} (x-y+1, x, z+1/2) ; ^V (x-y, x, z+1/2), ^{VI} (1-y, x-y, z).

Tableau III.6 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $Ga(IO_3)_3$.

Atome	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ga	0,6666	0,3333	0,7522(6)	0,0205(7)
I	0,3187(1)	0,3422(1)	0,8813(4)	0,0149(2)
O1	0,4740(15)	0,2840(15)	0,980(2)	0,020(3)
O2	0,1618(17)	0,2216(17)	1,109(3)	0,041(4)
O3	0,4191(16)	0,5479(14)	1,042(2)	0,017(2)

Tableau III.7 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $Ga(IO_3)_3$.

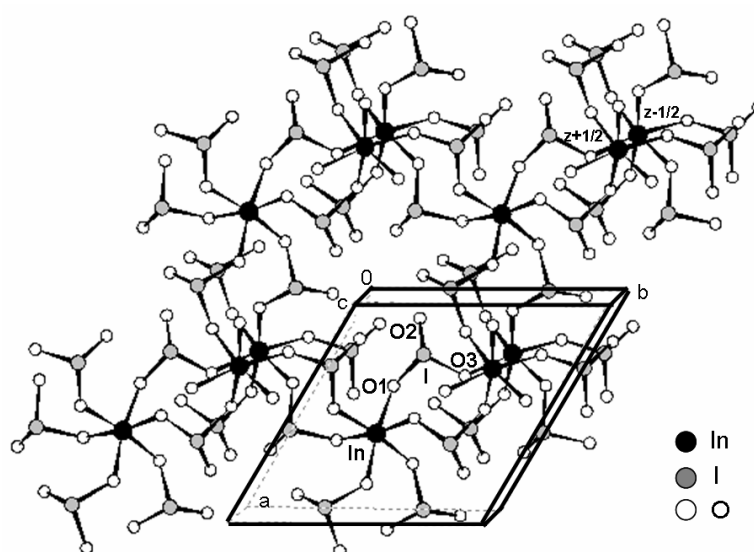
Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ga	0,020(1)	0,020(1)	0,022(2)	0	0	0,010(1)
I	0,017(1)	0,019(1)	0,014(1)	-0,005(1)	-0,005(1)	0,014(1)
O1	0,022(6)	0,027(7)	0,020(5)	0,005(5)	0,007(5)	0,020(5)
O2	0,034(8)	0,024(7)	0,060(10)	-0,002(6)	0,026(7)	0,011(7)
O3	0,020(6)	0,014(6)	0,024(6)	-0,001(4)	0,001(5)	0,012(5)

Tableau III.8 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) et angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $Ga(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
Ga	O1	1,992(11) x3	O1	Ga	O1 ^{II}	87,4(5)
Ga	O3 ^I	1,971(12) x3	O1	Ga	O3 ^I	84,9(5)
			O1	Ga	O3 ^{III}	171,1(5)
I	O1	1,827(11)	O1	Ga	O3 ^{IV}	96,8(5)
I	O2	1,773(15)	O3 ^I	Ga	O3 ^{III}	91,5(5)
I	O3	1,839(12)				
I	O1 ^V	2,957(13)	O1	I	O2	97,6(6)
I	O2 ^{IV}	2,691(13)	O1	I	O3	96,0(5)
I	O3 ^I	2,751(13)	O2	I	O3	99,3(6)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, z-1/2) ; ^{II} (1-x+y, 1-x, z) ; ^{III} (x-y+1, x, z-1/2) ; ^{IV} (y, -x+y, z-1/2) ; ^V (x-y, x, z-1/2), ^{VI} (1-y, x-y, z).

Les composés $Ga(IO_3)_3$ et $\alpha\text{-In}(IO_3)_3$ cristallisent dans le système hexagonal, groupe d'espace non centrosymétrique $P6_3$. L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle (figure III.5) dans laquelle les métaux sont connectés au travers de groupements iodate bidentes (ponts In-O1-I-O3-In). L'unité asymétrique est constituée d'un métal en position spéciale sur l'axe 3 (site 2b) et d'un groupement iodate IO_3^- en position générale. Il s'ensuit une répartition des atomes métalliques dans deux plans parallèles, séparés de $z = 1/2$.

Figure III.5 : Représentation de la structure tridimensionnelle de $\alpha\text{-In}(IO_3)_3$.

Le polyèdre de coordination des atomes d'indium est un octaèdre très légèrement déformé dont les atomes d'oxygène proviennent de six groupements iodate. Ils sont coordonnés à trois atomes d'oxygène O1 et à trois atomes d'oxygène O3 avec des distances respectives In-O de 2,136(4) Å et 2,139(5) Å (1,971(12) Å et 1,992(11) Å pour Ga-O). Les angles cis O-In-O sont compris entre 84,5(2)° à 96,1(2)° (84,9(5)° à 96,8(5)° pour O-Ga-O) et l'angle trans est de 171,6(2)° (171,1(5) pour O-Ga-O).

Les atomes d'iode sont en position générale et adoptent l'environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes de longueur moyenne 1,813(5) Å dans les deux structures. Trois liaisons faibles, avec des atomes d'oxygène provenant de groupes iodate voisins, complètent cet environnement avec des distances d'interaction variant de 2,696(5) Å à 3,014(5) Å (2,691(13) Å à 2,957(13) Å dans l'iodate de gallium). Les deux liaisons I-O (I-O1 et I-O3) dont les atomes d'oxygène sont coordonnés aux cations sont plus longues (1,827(4) Å et 1,833(5) Å pour α -In(IO_3)₃ et 1,827(11) Å et 1,839(12) Å pour Ga(IO_3)₃) que la liaison I-O2 (1,778(5) Å pour l'indium et 1,773(15) Å pour le gallium) dont l'oxygène est non coordonné à un métal. Chaque groupement iodate se coordonne de façon bismonodente sur les cations, pontant ainsi deux atomes métalliques (figure III.6).

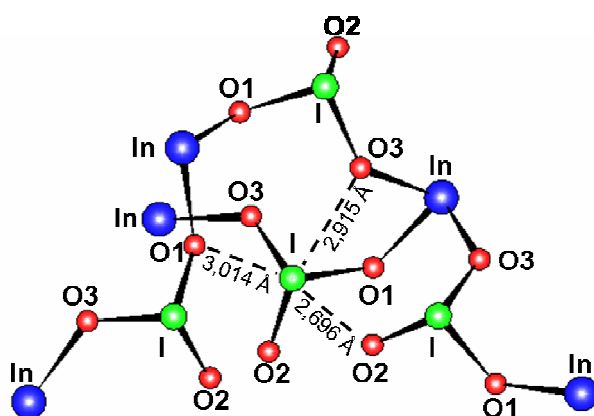


Figure III.6 : Environnement de l'atome d'iode dans les structures α -In(IO_3)₃ et Ga(IO_3)₃.

Compte tenu du mode de coordination des groupements iodate, un atome d'indium à la cote z est relié à six autres métaux (trois à la cote $z+1/2$ et trois à la cote $z-1/2$), par l'intermédiaire de ponts iodate, conduisant à des distances In...In de 6,105(1) Å (Ga...Ga 5,911(1) Å).

La structure peut être décrite comme un empilement hexagonal pseudo compact d'anions, dans lequel $1/3$ des sites octaédriques sont occupés par les cations. Comme le montre la figure III.7, six atomes d'oxygène non coordonnés autour de l'axe 6_3 forment des interstices octaédriques vides (se partageant une face) dans les positions $0\ 0\ z$ et $0\ 0\ z+1/2$. Ces sites inoccupés forment des canaux parallèles à l'axe $\vec{c}$.

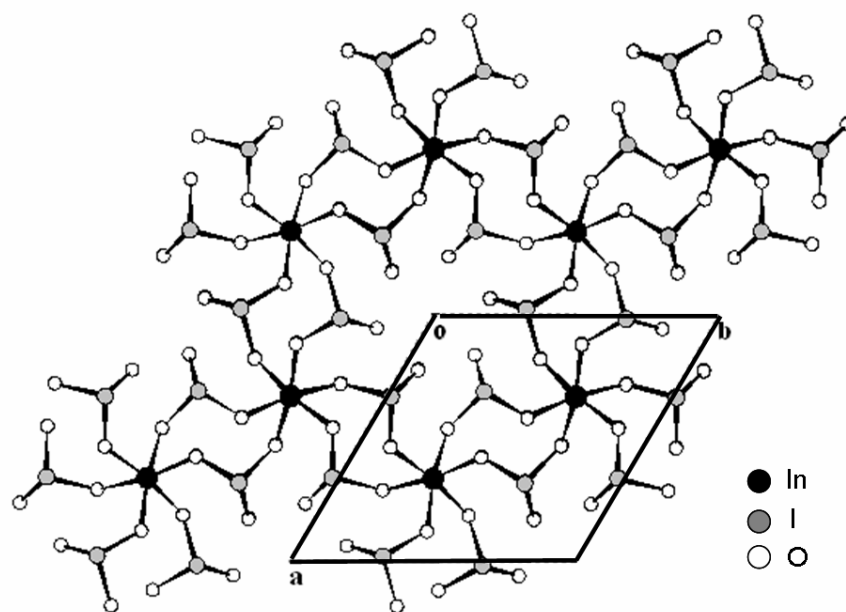


Figure III.7 : Projection dans le plan (001) de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.

La résolution du facteur de Flack [8] permet de dire que les iodates d'indium α et de gallium ont des structures inverses l'une par rapport à l'autre. Comme on peut le voir sur les figures III.8a et b, les six groupements iodate dans l'environnement du cation forme une hélice droite pour l'iodate d'indium α et une hélice gauche pour l'iodate de gallium avec la paire d'électrons libres du groupement iodate orientée dans la même direction presque alignée suivant la direction $[001]$ (figure III.8c). L'axe des doublets non liants des groupements iodate a été déterminé en calculant la position théorique d'un quatrième atome hypothétique conduisant à une géométrie tétraédrique du type AX_4 . L'écart angulaire entre l'axe des doublets non liants et l'axe polaire 6_3 est de $16,3^\circ$ pour $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et de $15,3^\circ$ pour $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$. Les entités $\{\text{M}(\text{IO}_3)_6\}$ sont achirales mais les structures cristallines sont chirales [9].

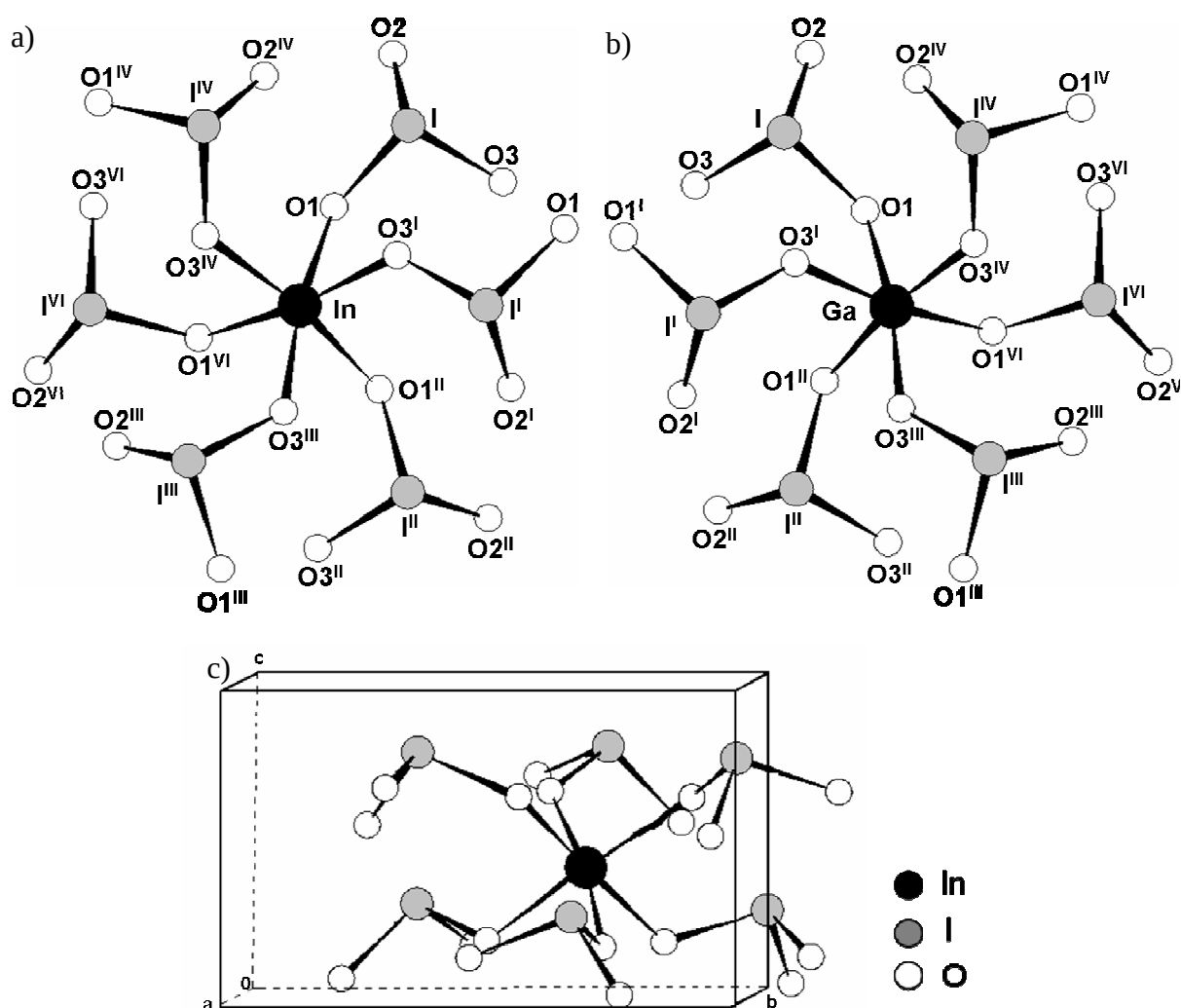


Figure III.8 : a) Environnement de l'atome d'indium dans $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$.
 b) Environnement de l'atome de gallium dans $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$.
 c) Orientation des doublets d'électron libres dans la direction $[001]$.

III.4. Etude structurale de $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont répertoriées dans le tableau III.9. La phase β de l'iodate d'indium anhydre cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}$; il s'agit donc d'une phase centrosymétrique contrairement à la phase α . Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau III.10, les facteurs de déplacements anisotropes dans le tableau III.11 et les principales distances interatomiques et les angles de liaison dans le tableau III.12.

Tableau III.9 : Données cristallographiques et affinement structural de $\beta\text{-In(IO}_3)_3$.

Formule	$\beta\text{-In(IO}_3)_3$
Masse molaire (g.mol^{-1})	639,52
Système cristallin	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}$
a (Å)	9,753(1)
c (Å)	14,174(1)
V (Å ³)	1167,61(19)
Z	6
D_x (g.cm^{-3})	5,46
μ (λ_{Ag}) (mm^{-1})	7,92
$F(000)$	1680
Domaine angulaire θ	3,3 à 21,4
Limites d'indices	$-12 \leq 12, -12 \leq 10, -18 \leq 18$
Réflexions mesurées	2257
Réflexions indépendantes	598 (553 avec $I > 2\sigma(I)$)
Dimensions du cristal (mm)	0,19×0,12×0,05
Couleur	incolore
Forme	bloc à section hexagonale
Paramètres affinés	40
R_{int}	0,0415
$R_1^{(a)}$	0,0271
$\omega R_2^{(b)}$	0,0468
Goodness of fit S	1,216
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å^{-3})	0,878/-1,102

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau III.10 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $\beta\text{-In(IO}_3)_3$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
In	0	0	0,8231(1)	0,009(1)
I	0,3713(1)	0,3374(1)	0,7526(1)	0,011(1)
O1	0,1842(4)	0,1574(4)	0,7278(2)	0,012(1)
O2	0,3919(5)	0,3068(4)	0,8761(3)	0,020(1)
O3	0,2918(4)	0,4684(4)	0,7582(2)	0,015(1)

Tableau III.11 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $\beta\text{-In(IO}_3)_3$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
In	0,008(1)	0,008(1)	0,011(1)	0	0	0,004(1)
I	0,009(1)	0,010(1)	0,014(1)	-0,003(1)	0,000(1)	0,004(1)
O1	0,010(2)	0,009(2)	0,012(2)	-0,002(1)	0,000(1)	0,002(1)
O2	0,030(2)	0,015(2)	0,018(2)	-0,002(2)	-0,012(2)	0,012(2)
O3	0,019(2)	0,013(2)	0,017(2)	-0,004(1)	-0,002(1)	0,011(2)

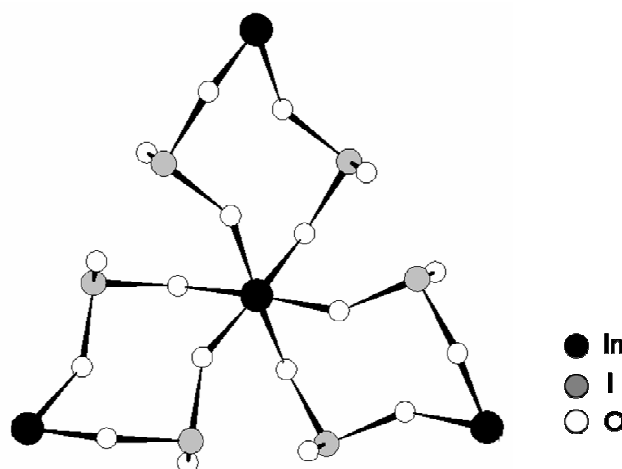
Tableau III.12 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) et angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β - $In(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
In	O1	2,156(3) x3	O1 ^{IV}	In	O1	84,9(1)
In	O3 ^I	2,141(3) x3	O1	In	O3 ^I	89,8(1)
I	O1	1,825(3)	O1	In	O3 ^{II}	174,7(1)
I	O2	1,803(4)	O1	In	O3 ^{III}	94,0(1)
I	O3	1,798(3)	O3 ^I	In	O3 ^{II}	91,2(1)
I	O2 ^V	2,567(3)	O2	I	O1	99,7(2)
I	O2 ^{III}	3,024(3)	O2	I	O3	101,4(2)
I	O1 ^{VII}	3,115(3)	O1	I	O3	96,5(2)
I	O2 ^{VI}	3,150(3)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1/3-x, 2/3-y, 5/3-z) ; ^{II} (y-2/3, y-x-1/3, 5/3-z) ; ^{III} (x-y+1/3, x-1/3, 5/3-z) ; ^{IV} (y-x, -x, z) ; ^V (y+1/3, 2/3-x+y, 5/3-z) ; ^{VI} (1/3-x+y, 2/3-x, z-1/3) ; ^{VII} (2/3-x, 1/3-y, 4/3-z).

β - $In(IO_3)_3$ cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'indium en position spéciale sur un axe 3 (site 6c) et d'un groupement iodate en position générale.

Chaque atome d'indium est coordonné à six atomes d'oxygène provenant de six groupements iodate qui forment des octaèdres très peu déformés. Les distances In-O sont de 2,141(3) Å et 2,156(3) Å, les angles cis O-In-O sont compris entre 84,9(1)° et 94,0(1)° et l'angle trans est de 174,7(1)°. Chaque atome d'indium est relié à trois autres atomes d'indium presque dans le même plan, par l'intermédiaire de doubles ponts iodate (In-O1-I-O3-In) conduisant à des distances In...In de 5,638(1) Å (figure III.9). Les doubles ponts sont déduits l'un de l'autre par un centre d'inversion détruisant la polarité de la structure.

Figure III.9 : Environnement de l'atome d'indium dans β - $In(IO_3)_3$ en projection dans le plan (001).

Chaque groupement iodate pontre deux atomes d'indium de façon bismonodente. Les atomes d'iode adoptent l'environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes I-O de longueur moyenne 1,809(4) Å. Quatre liaisons faibles I...O (2,567(3) Å à 3,150(3) Å) complètent l'environnement de l'iode (figure III.10). Il est intéressant de noter que la liaison I-O2, où l'oxygène est non coordonnant, possède une distance tout à fait comparable à celles observées dans le cas où les atomes d'oxygène sont coordonnés à un atome d'indium. Une explication possible à cela serait l'implication de l'atome O2 dans trois liaisons faibles I...O (distances égales à 2,567(3) Å, 3,024(3) Å et 3,150(3) Å).

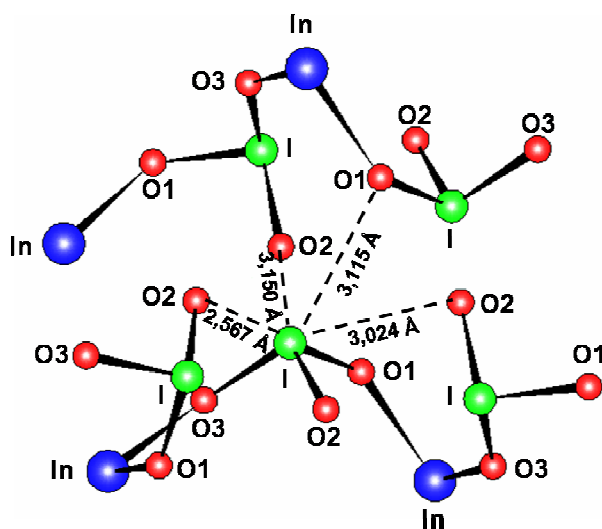


Figure III.10 : Environnement de l'atome d'iode dans β - $In(IO_3)_3$.

Bien que la projection de la structure (figure III.11) semble montrer une organisation très similaire à celle observée pour la forme α (figure III.7), la structure de la forme β est centrosymétrique et consiste en un empilement de feuillets suivant l'axe $\vec{c}$ avec une translation de $(2/3, 1/3, 1/3)$ (figure III.12) alors que la phase α a une structure tridimensionnelle. Comme observé dans la structure de α - $In(IO_3)_3$, un site octaédrique constitué par 6 atomes d'oxygène O2 non coordonnants est inoccupé. Cependant, étant donné que les couches s'empilent avec une translation de $(2/3, 1/3, 1/3)$, les lacunes ne forment pas de canaux. La distance entre feuillets est de 4,725 Å ($= c/3$). Deux types de liaisons longues I...O assurent la cohésion du réseau (figure III.12) ($d(I...O1) = 3,115(3)$ Å et $d(I...O2) = 3,150(3)$ Å).

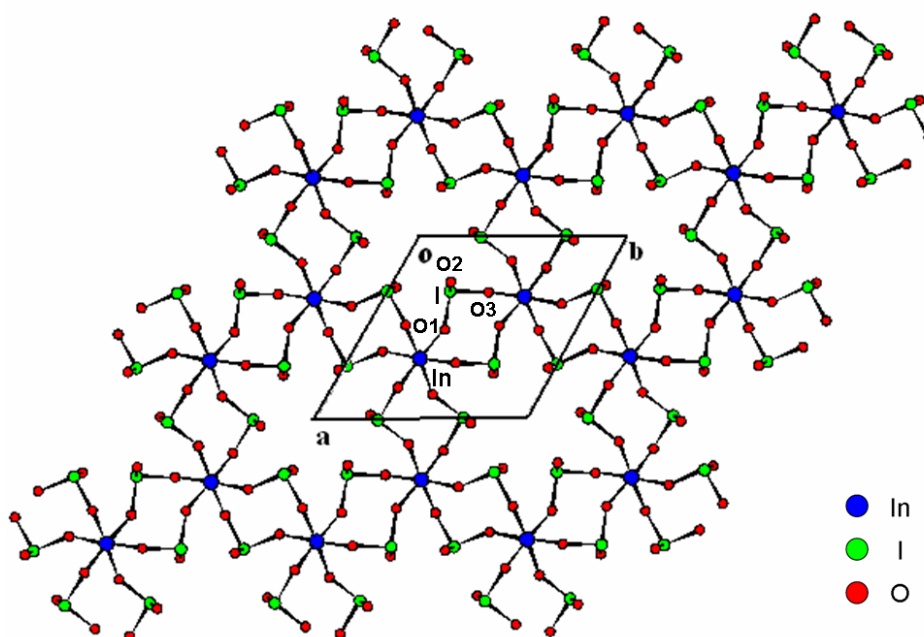


Figure III.11 : Projection de la structure de $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ sur le plan (001), couche $z = 0,5$.

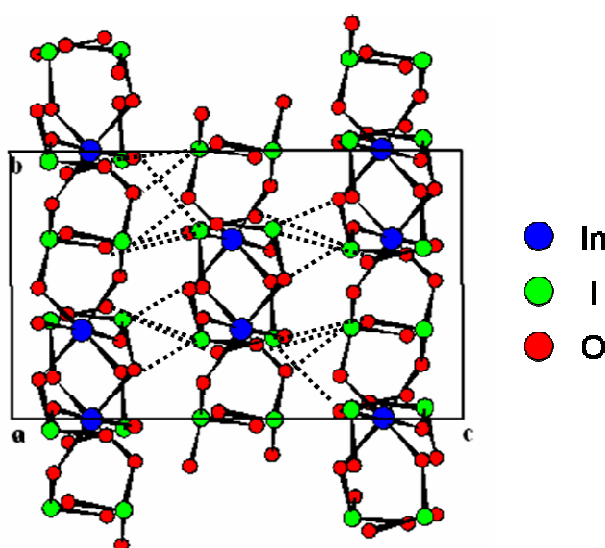


Figure III.12 : Projection de la structure de $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ sur le plan (100). Les traits en pointillés représentent les liaisons longues $\text{I}\dots\text{O}$ entre feuillets.

Cette nouvelle phase est isostructurale de $\gamma\text{-Sc}(\text{IO}_3)_3$ [6] et de Te_4O_9 [10] (tableau III.13). Afin de rendre l'analogie plus évidente, il faut considérer l'oxyde de tellure Te_4O_9 comme s'écrivant $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_3)_3$. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Te^{6+} en position spéciale (même site que l'ion indium dans $\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$), de 3 ions Te^{4+} en position générale et de 9 atomes d'oxygène. L'ion Te^{6+} est en environnement octaédrique légèrement déformé,

constitué de 6 atomes d'oxygène. Celui des ions Te^{4+} peut être décrit comme une bipyramide à base trigonale du type AX_4E où la paire d'électron libre est en position équatoriale.

Tableau III.13 : Données cristallographiques des iodates d'indium et de scandium et de l'oxyde de tellure Te_4O_9 .

composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Groupe d'espace	référence
β -In(IO ₃) ₃	9,753(1)	14,174(1)	1167,61(19)	$R\bar{3}$ (monocristal)	ce travail
γ -Sc(IO ₃) ₃	9,738(1)	13,938(1)	1144,6(2)	$R\bar{3}$ (monocristal)	[6]
Te_4O_9	9,320	14,486	1089,71	$R\bar{3}$ (poudre)	[10]

III.5. Etude de la transition de phase

Nous avons mis en évidence l'existence de polymorphisme pour l'iodate d'indium. Celui-ci cristallise sous une forme α (cinétiquement favorisée) et une phase β (thermodynamiquement stable). Sur la figure III.13, nous pouvons voir les diffractogrammes de poudre obtenus pour chacune de ces deux phases à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,93604$ Å).

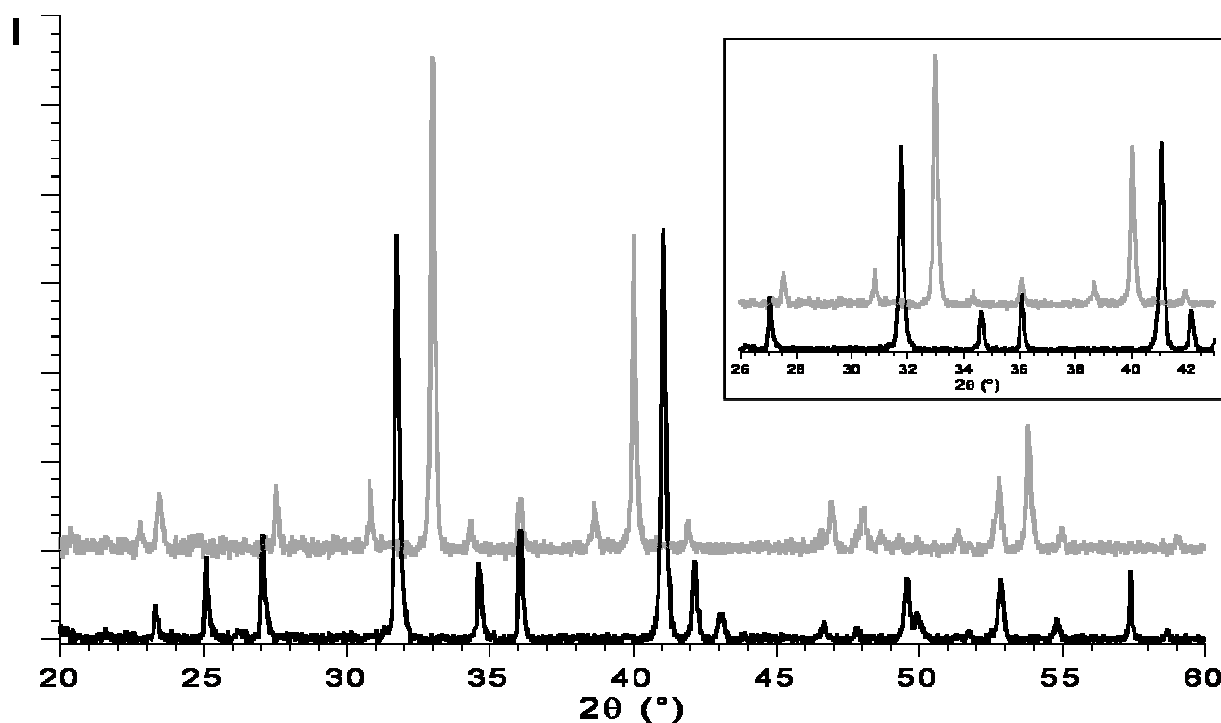


Figure III.13 : Diffractogrammes de poudre de α -In(IO₃)₃ (courbe noire) et β -In(IO₃)₃ (courbe grise) enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,93604$ Å).

Des études préliminaires en four à moufle, ont montré que la phase α de l'iodate d'indium présentait une transition de phase entre 350°C et 400°C. De manière à déterminer plus précisément cette température, une étude a été menée en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température. Le diffractomètre utilisé est un XRG 3000 travaillant à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$).

La figure III.14 montre l'évolution du diffractogramme de poudre de la phase α en fonction de la température. Nous pouvons ainsi voir que certaines raies de la phase β apparaissent à 365°C. Le passage de la phase α (non centrosymétrique, cinétiquement favorisée) à la phase β (centrosymétrique, thermodynamiquement stable) se fait donc à 365°C. Il s'agit d'une transition de phase irréversible.

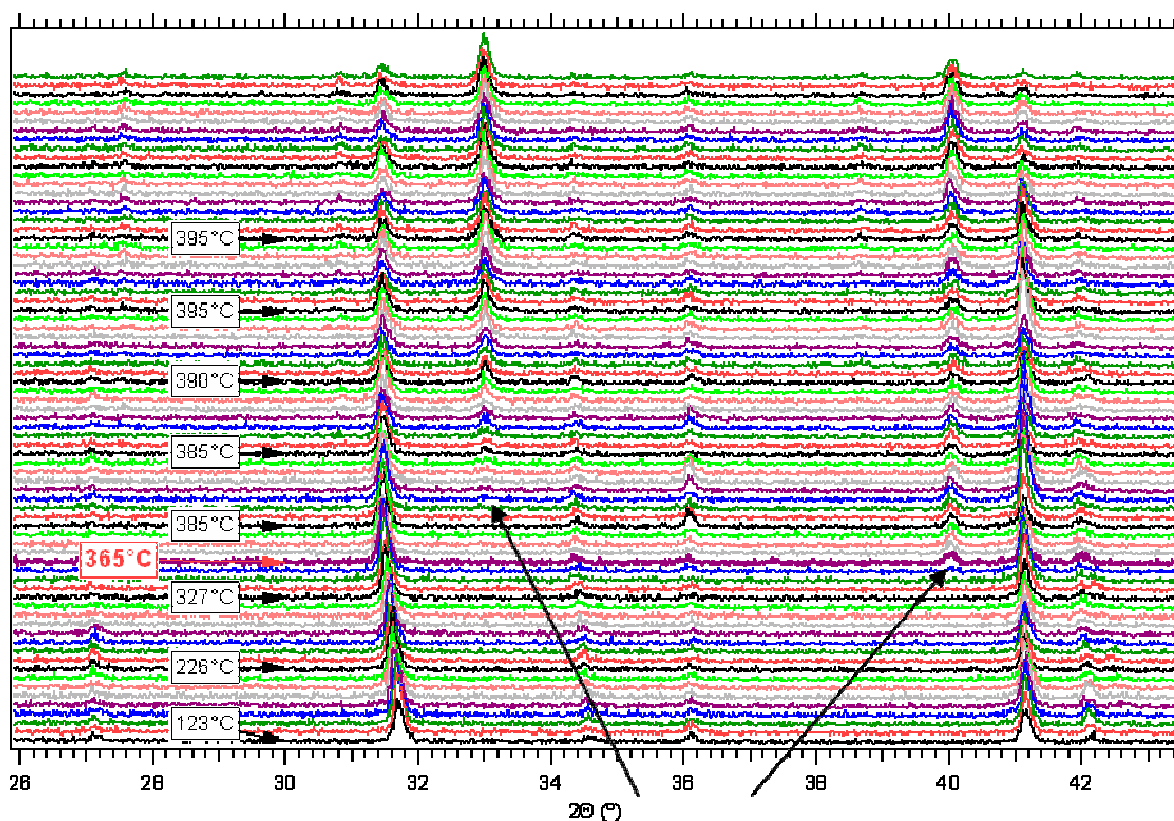


Figure III.14 : Evolution du diffractogramme de poudre de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ en fonction de la température enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du fer ($1,93604 \text{ \AA}$).

III.6. Analogies structurales entre les iodates de métaux (II), (III) et α -LiIO₃

Dans ce paragraphe, nous voulons souligner l'analogie structurale qui existe entre les différentes structures adoptées par les iodates métalliques non centrosymétriques que nous avons présentées et l'iodate de lithium.

Il y a de grandes similitudes à la fois aux niveaux des paramètres et des volumes de maille mais aussi de la symétrie et donc des groupes spatiaux (tableau III.14).

Tableau III.14 : Données cristallographiques des iodates de métaux (II) et (III) étudiés et de α -LiIO₃.

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³)/Z	groupe d'espace	référence
α -LiIO ₃	5,482	5,482	5,171	$\gamma = 120$	134,5/2	$P6_3$	[5]
Fe(IO ₃) ₃	9,225	9,225	5,224	$\gamma = 120$	385,0/2	$P6_3$	[1]
Cr(IO ₃) ₃	9,08	9,08	5,226	$\gamma = 120$	373,1/2	$P6_3$	[1]
Ga(IO ₃) ₃	9,167(1)	9,167(1)	5,265(1)	$\gamma = 120$	383,2/2	$P6_3$	ce travail
α -In(IO ₃) ₃	9,541(1)	9,541(1)	5,266(1)	$\gamma = 120$	415,1/2	$P6_3$	ce travail
Zn(IO ₃) ₂	10,946(2)	5,131(1)	10,883(1)	$\beta = 119,62(1)$	531,4/4	$P2_1$	ce travail , [11]
Mn(IO ₃) ₂	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	$\beta = 120,34(1)$	553,0/4	$P2_1$	ce travail , [11]
Mg(IO ₃) ₂	10,947(1)	5,135(1)	10,967(1)	$\beta = 120,00(1)$	533,9/4	$P2_1$	ce travail , [11]
Co(IO ₃) ₂	10,939(1)	5,086(1)	10,933(1)	$\beta = 119,93(1)$	527,1/4	$P2_1$	ce travail , [11]
β -Ni(IO ₃) ₂	10,807(1)	5,139(1)	10,812(1)	$\beta = 120,06(1)$	519,7/4	$P2_1$	ce travail , [11]
α -Cu(IO ₃) ₂	5,569(1)	5,111(1)	9,269(1)	$\beta = 95,82(2)$	262,5/2	$P2_1$	[12]
	11,288(1)	5,111(1)	10,319(1)	$\beta = 118,13(2)$	525,0/4		a

a : transformation des paramètres de maille de manière à rendre la comparaison avec les iodates de métaux (II) plus facile.

Ces similitudes ont évidemment pour origine un même type d'organisation structurale, à savoir un empilement hexagonal pseudo compact d'anions iodate pouvant être considérés plus ou moins sphériques. Les cations occupent les sites interstitiels octaédriques. Dans les structures d'iodate de métaux (III) (indium, fer, gallium), seul 1/3 des sites octaédriques sont occupées alors que, dans la structure de α -LiIO₃, tous ces sites sont occupés ce qui conduit à des files d'octaèdres liés par les faces et à une distance courte Li...Li (2,586 Å = $c/2$). Dans les structures d'iodate de métaux (II) (magnésium, manganèse, zinc, cobalt, nickel et cuivre), la moitié des sites octaédriques est occupée (figure III.15).

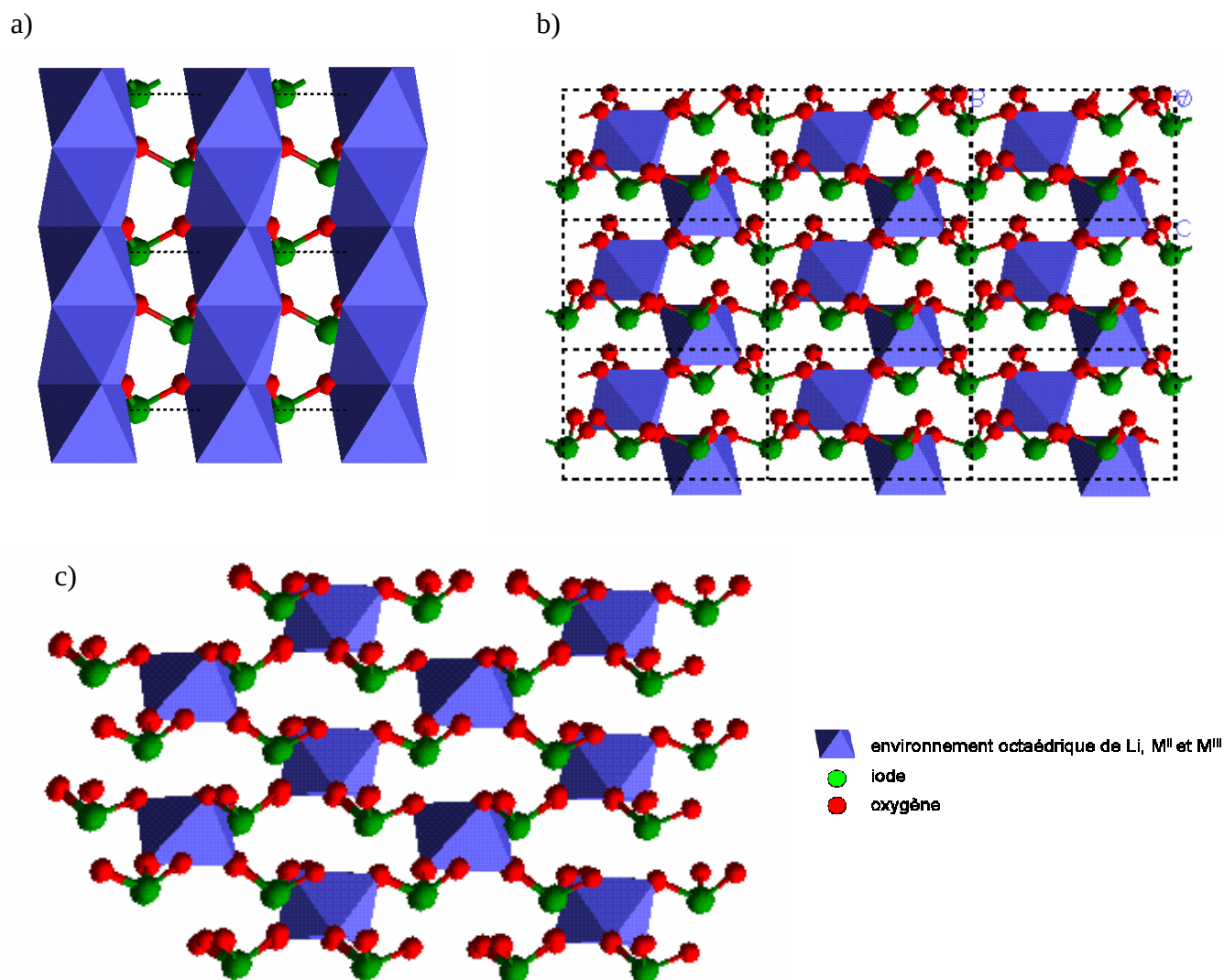


Figure III.15 : Visualisation des empilements le long des axes 6_3 et 2_1 , a) α - $LiIO_3$, b) $M(IO_3)_3$ ($M = \alpha$ -In, Ga, Fe), c) $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Co, \beta$ -Ni, Mg).

Ainsi, le taux d'occupation des sites octaédriques dans le réseau iodate de formule générale $M(IO_3)_n$ correspondant à la fraction $1/n$ est directement relié à la valence du cation. Il influence la symétrie du système cristallin, l'origine et le volume de la maille élémentaire (figure III.16, tableau III.14). La figure III.16 rassemble sur une même projection, parallèle à l'axe polaire (6_3 ou 2_1), les différentes mailles observées. Les trois mailles sont superposées à droite du dessin, de manière à mettre en évidence les différences de volume.

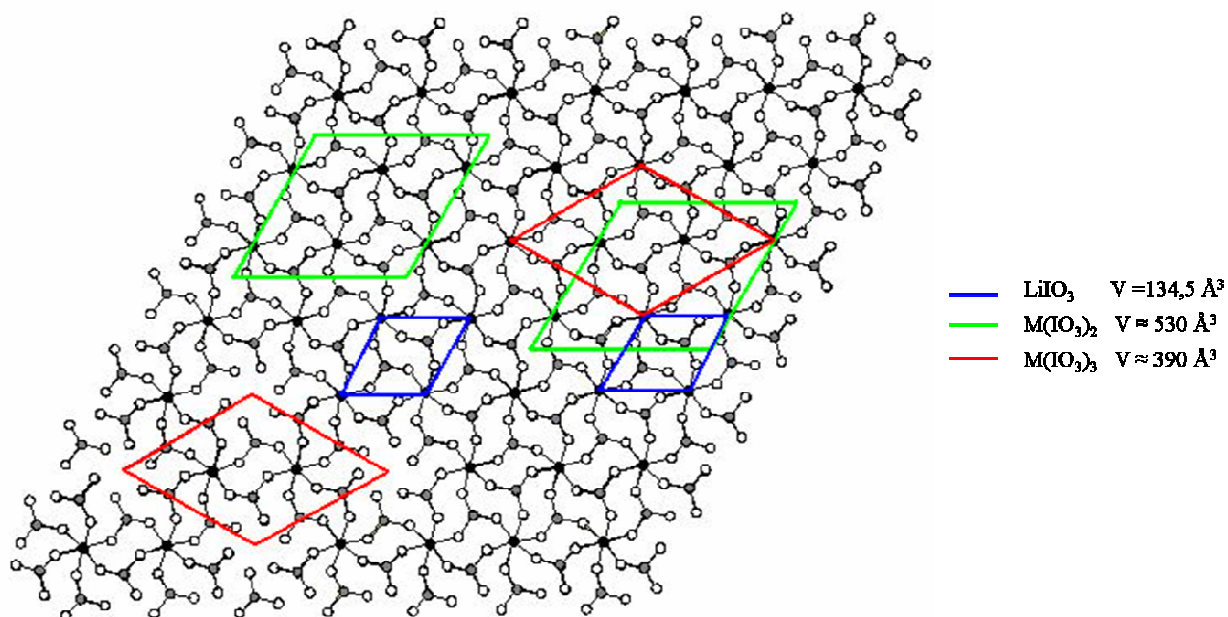


Figure III.16 : Projection perpendiculaire aux axes 6_3 et 2_1 des mailles de $\alpha\text{-LiIO}_3$, $M(\text{IO}_3)_2$ et $M(\text{IO}_3)_3$.

$\alpha\text{-LiIO}_3$ cristallise dans une maille de volume quatre fois plus petit que celui des iodates de métaux (II) et trois fois plus petit que celui des iodates de métaux (III). La charge et la taille du cation influent sur la densité cristalline et sur la distorsion du réseau anionique (tableau III.15). Le volume moyen de l'anion iodate défini comme étant égal à $(V_{\text{maille}} / \text{nombre iodate par maille})$ augmente avec le rayon du cation qui tend à éclater la structure (figure III.17).

Toutes les paires libres d'électrons des groupements iodate sont orientées dans la même direction, plus ou moins parallèle à l'axe polaire $\vec{b}$ (figure III.15). Le tableau III.15 donne l'écart angulaire entre l'axe des doublets non liants de chaque groupement iodate par rapport à l'axe polaire 6_3 ou 2_1 pour chaque structure d'iodate étudiées. La déviation angulaire est strictement égale à 0° dans $\alpha\text{-LiIO}_3$ (dû à la symétrie 3 de l'iode), elle est en moyenne de 16° pour les iodates de métaux (III) et d'environ 6° dans les iodates de métaux (II). Cette déviation angulaire peut influencer la valeur des coefficients non linéaires d_{ij} , mais il est à priori difficile de l'établir sans avoir réalisé les études optiques.

Tableau III.15 : Densité et distorsion du réseau anionique rencontrées dans les structures d'iodates.

composé	$V (\text{\AA}^3)/Z$	$r_{\text{cation}} (\text{\AA})$ [13]	$V_{\text{moyen}}^{\text{iodate}} (\text{\AA}^3)$	$d (\text{g.cm}^{-3})$	Angle entre l'axe polaire et le doublet libre de l'iode	référence
$\alpha\text{-LiIO}_3$	134,5/2	0,76	67,3	4,49	0°	[5]
$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	373,1/2	0,62	62,2	5,13		[1]
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	385,0/2	0,65	64,3	5,01	$18,15^\circ$	[1]
$\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$	383,2/2	0,62	63,1	5,15	$15,30^\circ$	ce travail
$\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$	415,1/2	0,80	69,2	5,12	$16,32^\circ$	ce travail
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	533,9/4	0,72	66,5	4,67	I1: $6,95^\circ$; I2: $7,14^\circ$; I3: $6,11^\circ$; I4: $7,44^\circ$ valeur moyenne : $6,91^\circ$	ce travail , [11]
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	553,0/4	0,83	69,1	4,87	I1: $7,79^\circ$; I2: $6,46^\circ$; I3: $5,98^\circ$; I4: $5,23^\circ$ valeur moyenne : $6,37^\circ$	ce travail , [11]
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	527,1/4	0,75	65,7	5,16	I1: $6,08^\circ$; I2: $9,20^\circ$; I3: $3,22^\circ$; I4: $3,64^\circ$ valeur moyenne : $5,54^\circ$	ce travail , [11]
$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$	262,5/2	0,73	65,6	5,24		[12]
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	531,4/4	0,74	66,3	5,20	I1: $9,97^\circ$; I2: $5,49^\circ$; I3: $3,13^\circ$; I4: $10,35^\circ$ valeur moyenne : $7,24^\circ$	ce travail , [11]

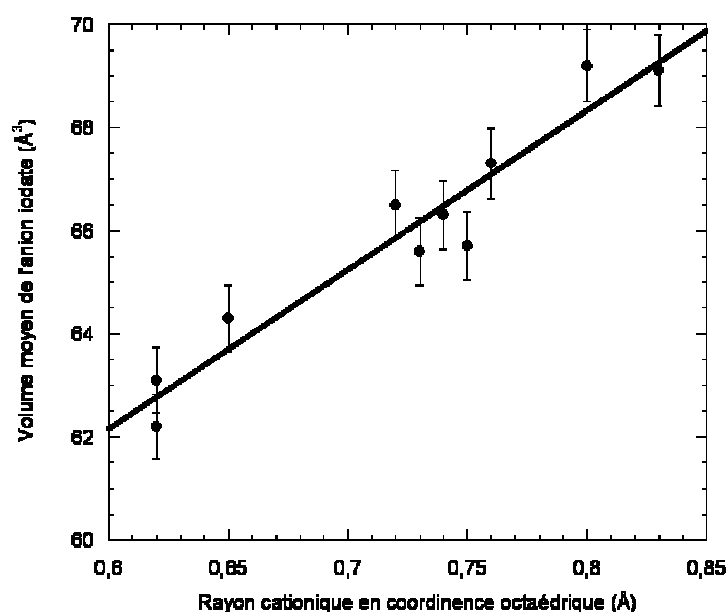


Figure III.17 : Evolution du volume moyen de l'anion iodate en fonction du rayon cationique en coordinence octaédrique.

Cet empilement hexagonal d'anions iodate peut accommoder des cations, dont le rayon ionique varie entre 0,62 Å pour Ga^{3+} et Cr^{3+} et 0,83 Å pour Mn^{2+} (configuration haut spin) [13] avec des valences diverses et des environnements octaédriques plus ou moins distordus. Il est donc possible de synthétiser des composés bimétalliques de métaux (II) (cf chapitre II) ou/et de métaux (III) de manière à obtenir des solutions solides.

III.7. Etude des composés bimétalliques du type $\text{In}_{1-x}\text{M}_x(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$)

III.7.1. Solution solide $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$

Les composés monométalliques $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ cristallisent dans le même groupe d'espace avec des arrangements structuraux identiques. Les paramètres de maille de l'iodate d'indium sont plus grands du fait de son rayon ionique ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}(\text{HS})} = 0,65 \text{ \AA}$ [13]). Il a été possible de synthétiser des composés bimétalliques de formule $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$. Les sels d'indium et de fer et l'iodate de lithium sont solubilisés dans l'acide nitrique 7M avec une concentration constante en métal de 2.10^{-3} M . Le rapport In/Fe a varié de 1 à 19. LiIO_3 est ajouté en quantité stœchiométriques, $[\text{IO}_3^-]/[\text{métal}] = 3$. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 70°C . Après plusieurs heures, l'évaporation de la solution conduit à l'obtention de petites baguettes transparentes et jaunes.

Les rapports molaires Fe/In dans la solution initiale et dans la phase cristalline notés respectivement **i** et **f** sont rassemblés dans le tableau III.16. Les valeurs de **f** et les formules chimiques sont établies à partir des analyses élémentaires, effectuées par le laboratoire Central d'Analyse du CNRS (Vernaison). Le rapport **f/i** traduit une sorte de « rendement d'insertion » des ions fer dans l'iodate bimétallique. Pour un rapport initial Fe/In égal à 1, la formule du composé bimétallique synthétisé est $\text{In}_{0,29}\text{Fe}_{0,71}(\text{IO}_3)_3$. Cette formule peut s'expliquer par la différence de solubilité des deux iodates monométalliques ; $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ est beaucoup plus soluble que $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Les ions Fe^{3+} se retrouvent par conséquent majoritaires dans les composés bimétalliques. La valeur maximale du rendement d'insertion de Fe^{3+} est 5,4. Il est donc nécessaire d'utiliser une large gamme de rapport molaire In/Fe pour préparer des iodates bimétalliques couvrant l'ensemble du domaine de composition.

Tableau III.16 : Conditions de synthèses et analyses élémentaires des composés bimétalliques. **i** et **f** sont respectivement les rapports molaires Fe/In dans la solution initiale et dans la phase cristalline finale.

LiIO ₃ dans HNO ₃ 7M T = 70°C ; [M] _{tot} = 2.10 ⁻³ M ; [IO ₃ ⁻]/[M] = 3			
i	f	f/i	$\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$
1	2,44	2,44	$\text{In}_{0,29}\text{Fe}_{0,71}(\text{IO}_3)_3$
0,2	0,79	3,95	$\text{In}_{0,56}\text{Fe}_{0,44}(\text{IO}_3)_3$
0,1	0,54	5,4	$\text{In}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}(\text{IO}_3)_3$
0,05	0,11	2,2	$\text{In}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{IO}_3)_3$

Les cristaux de $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ ont été broyés afin de réaliser un enregistrement précis de l'évolution des raies de diffraction en fonction de la composition. Les diffractogrammes de poudre de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ et de plusieurs composés bimétalliques enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000, sont présentés figure III.18. Les enregistrements ont été effectués en utilisant le silicium comme étalon interne de manière à déterminer précisément le décalage du zéro du diffractomètre. Les zooms montrent l'évolution de deux raies de diffraction en fonction de la composition du bimétallique.

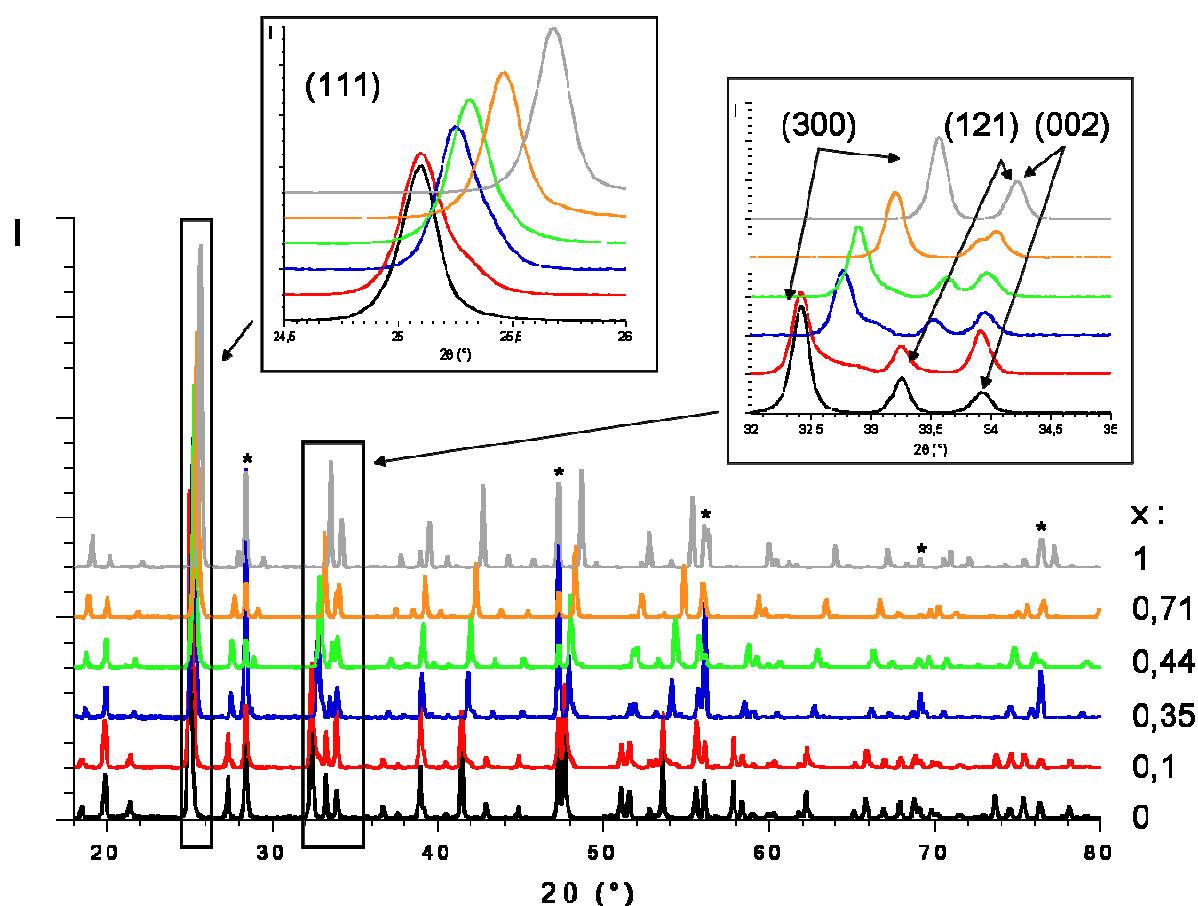


Figure III.18 : Diffractogrammes de poudre de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ (noir), $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (gris) et $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ (rouge pour $x = 0,1$, bleu pour $x = 0,35$, vert pour $x = 0,44$ et orange pour $x = 0,71$) enregistrés à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
* raies du silicium

Les positions des raies de diffraction des composés bimétalliques de formule $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ sont dépendantes de x et se situent entre les 2 valeurs limites des composés monométalliques $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Le décalage en 2θ , comme observé sur la figure III.18, montre que les iodates d'indium (phase α) et de fer forment une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition. Les paramètres de maille des composés bimétalliques

de différentes compositions ont été affinés sur poudre à l'aide du logiciel CELREF [14]. Le tableau III.17 présente ces résultats comparés à ceux des iodates monométalliques.

Tableau III.17 : Paramètres de maille de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ et des composés bimétalliques $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$ affinés sur poudre.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a/c
$\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$	9,559(1)	5,279(1)	417,7(2)	1,811
$\text{In}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}(\text{IO}_3)_3$	9,554(1)	5,277(1)	417,1(2)	1,810
$\text{In}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}(\text{IO}_3)_3$	9,455(1)	5,276(2)	408,5(2)	1,792
$\text{In}_{0,56}\text{Fe}_{0,44}(\text{IO}_3)_3$	9,422(2)	5,271(1)	405,2(2)	1,788
$\text{In}_{0,29}\text{Fe}_{0,71}(\text{IO}_3)_3$	9,335(2)	5,259(1)	396,9(2)	1,775
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	9,240(2)	5,233(1)	386,9(2)	1,766

Les figures III.19 montrent l'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre. Ils suivent une loi de Végard. Les lois de variations sont les suivantes :

$$a_{ss} = b_{ss} = -0,33x + 9,571 \quad R^2 = 0,9947$$

$$c_{ss} = -0,04x + 5,285 \quad R^2 = 0,8672$$

où $0 \leq x \leq 1$ dans la formule $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$.

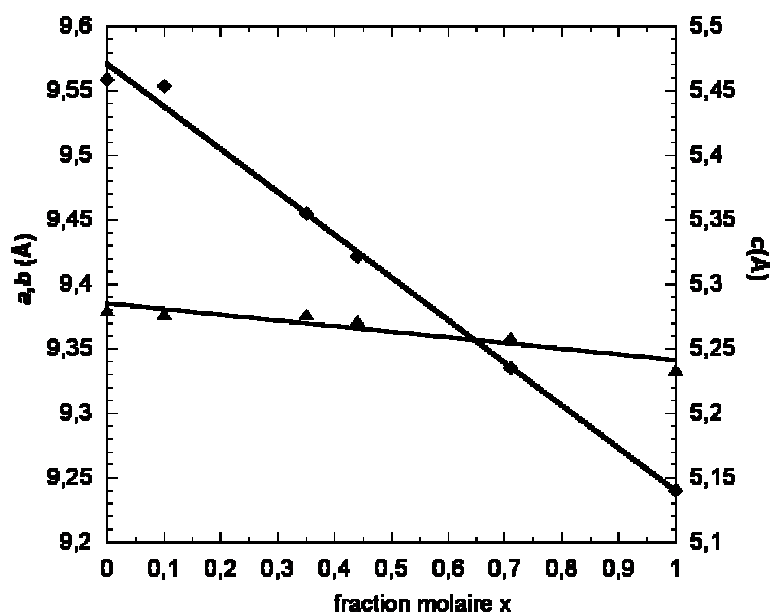


Figure III.19 : Evolution des paramètres de maille a (♦) et c (▲) dans la solution solide de formule $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$, affinés sur poudre dans le groupe d'espace $P6_3$.

Le zoom effectué sur les raies à environ 33° (figure III.18) montre l'évolution des raies (3 0 0), (1 2 1), (0 0 2) avec la composition des composés bimétalliques. Les réflexions (1 2 1) et (0 0 2) sont superposées pour l'iodate de fer ($x = 1$, $\Delta(2\theta)_{\max} = 0,028^\circ$) alors qu'elles sont distinctes pour l'iodate d'indium α ($x = 0$, $\Delta(2\theta)_{\max} = 0,677^\circ$). Ceci s'explique par le

rapport des paramètres de maille a/c . En effet, pour que les réflexions (1 2 1) et (0 0 2) soient superposées, il faut que a/c soit égal à 1,764. Or, d'après le tableau III.17, cette condition est vérifiée pour l'iodate de fer ($a/c = 1,766$). Le rapport a/c des paramètres de maille (affinés sur poudre) diminue lorsque la valeur de x augmente. Ainsi, ces réflexions sont séparées pour α - $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ composé pour lequel le rapport le plus important entre a et c est observé, ce qui induit un écart sur les positions angulaires.

III.7.2. Composés bimétalliques du type $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{IO}_3)_3$

Les synthèses des composés bimétalliques se font avec le même mode opératoire que celui utilisé pour la synthèse de la solution solide $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{IO}_3)_3$. Cependant, l'existence d'une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition n'a pu être prouvée. Pour les faibles pourcentages en Cr^{3+} insérés, les cristaux sont de bonne qualité cristalline (aiguilles gris vert ou sphérolites verts). En revanche plus la quantité d'ions Cr^{3+} insérée devient importante et plus la phase s'amorphise. Contrairement aux composés bimétalliques In/Fe qui forment une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition, la substitution des ions In^{3+} par les ions Cr^{3+} est limitée à $x = 0,2$.

Ceci peut être imputé aux conditions de synthèses. En effet, dans les conditions précédentes l'iodate de chrome (III) n'a jamais été obtenu sous forme cristalline mais toujours sous forme amorphe. Ces conditions ne sont peut être pas adaptées à l'iodate de chrome et à ses dérivés.

III.8. Etude des composés mixtes du type $\text{LiFe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mn}$)

III.8.1. Composés du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_3$

Lors des essais de préparation d'un composé bimétallique du type $\text{Fe}_x\text{Zn}_y(\text{IO}_3)_3$, il se forme en fait des trimétalliques de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_3$. La préparation consiste, comme dans le cas des différents iodates précédemment cités, en une simple évaporation à 50°C. Les différents réactifs ; sels métalliques de fer et de zinc et iodate de lithium, sont solubilisés en quantités stoechiométriques dans l'acide nitrique 7M. Le zinc est assez difficile à insérer puisque, par exemple, pour obtenir le trimétallique de formule $\text{Li}_{0,31}\text{Fe}_{0,69}\text{Zn}_{0,31}(\text{IO}_3)_3$ (formule issue des analyses élémentaires), il faut au départ 20 fois plus d'ions Zn^{2+} que d'ions Fe^{3+} . Si

ce rapport est supérieur à 20, il se forme en première cristallisation un mélange du composé trimétallique et de l'iodate de zinc. Les composés trimétalliques sont obtenus sous forme d'aiguilles jaunes inutilisables pour la diffraction des rayons X sur monocristaux sur le domaine de composition suivant : $0 < x \leq 0,31$.

La présence de protons dans ces composés est exclue par les études infrarouge qui ne révèlent aucune bande d'absorption à 3330 cm^{-1} ($3 \mu\text{m}$), 1670 cm^{-1} ($6 \mu\text{m}$) et 1050 cm^{-1} ($9,5 \mu\text{m}$) caractéristiques des liaisons O-H. Ces composés trimétalliques cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3$ (identique aux iodates de fer et de lithium, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$).

Des études sont en cours pour synthétiser des composés trimétalliques contenant un taux d'ions Zn^{2+} et Li^+ supérieur à 0,31. Ensuite dans une deuxième étape, le groupe d'espace sera déterminé de manière à voir si le groupe $P6_3$ est conservé sur l'ensemble du domaine de composition ou s'il existe une composition limite pour laquelle les composés trimétalliques cristalliseraient dans le groupe $P2_1$.

D'autres préparations ont été réalisées en utilisant le même mode opératoire que celui précédemment décrit en remplaçant l'iodate de lithium par l'iodate de sodium. Des aiguilles jaunes sont aussi obtenues. Les analyses élémentaires montrent que les ions sodium sont insérés dans la matrice d'iodate de fer et de zinc pour former un composé trimétallique de formule $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_3$. Seules quelques compositions de ces matériaux ont été synthétisées pour permettre de dire sur quel domaine existe la solution solide.

Ces expériences montrent qu'il est possible de préparer des composés trimétalliques de métaux (II) et (III) dans lesquels la charge cationique est compensée par les alcalins utilisés dans les préparations.

III.8.2. Composés du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$

Pour obtenir des composés trimétalliques du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$, les conditions de synthèse ont été les suivantes : les sels de fer (III) et de manganèse (II) (nitrate ou chlorure avec $n_{\text{Fe}}^{3+} + n_{\text{Mn}}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3}$ moles) et $4 \cdot 10^{-3}$ moles de LiIO_3 , sont solubilisés séparément dans 20 mL d'acide nitrique 7M puis les solutions ainsi obtenues sont mélangées ($V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$).

Le mélange réactionnel est évaporé à 50°C. Les trimétalliques $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,67$ (formules déterminées à partir des résultats d'analyses élémentaires), sont obtenus sous la forme d'aiguilles marron. Pour obtenir de telles stoechiométries, le rapport molaire initial Mn/Fe doit varier de 1 à 30. Au-delà de cette valeur, on obtient en première cristallisation, le mélange d'un composé trimétallique et du monométallique $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$.

Les cristaux de $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ ont été broyés afin de réaliser un enregistrement précis de l'évolution des raies de diffraction en fonction de la composition. Les diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et de plusieurs trimétalliques enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000, sont présentés figure III.20. Les zooms montrent l'évolution de deux raies de diffraction en fonction de la composition du trimétallique.

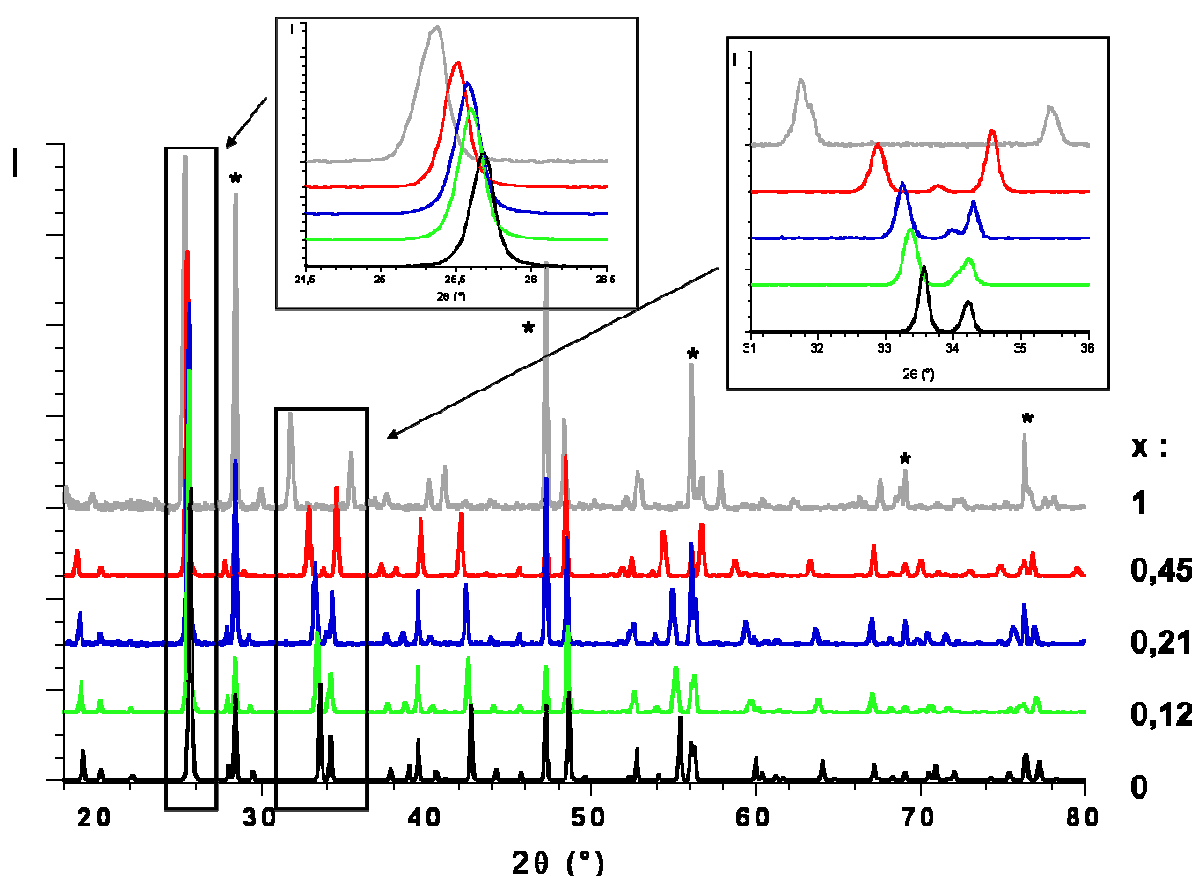


Figure III.20 : Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (noir), $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ (gris) et $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ (vert pour $x = 0,12$, bleu pour $x = 0,21$, rouge pour $x = 0,45$) enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

* raies du silicium

Les diffractogrammes des iodates de fer (III) et de manganèse (II) montrent de grandes similitudes. Ceux des trimétalliques ressemblent davantage à celui de l'iodate de fer qu'à celui de l'iodate de manganèse. Ainsi, les composés trimétalliques $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,67$ sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3$ tout comme l'iodate de fer et l'iodate de lithium. Les iodates monométalliques ne cristallisant pas dans le même groupe d'espace ($P2_1$ pour $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et $P6_3$ pour $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$), il n'est pas possible d'obtenir une solution solide sur l'ensemble du domaine de composition. Certains trimétalliques de cette série sont obtenus sous forme d'aiguilles marron de taille suffisante pour une étude structurale. Celle-ci a été effectuée de manière à déterminer si ces composés cristallisent dans la petite maille du lithium ($V = 134,5 \text{ \AA}^3$) ou dans la grande maille du fer ($V = 385,0 \text{ \AA}^3$). Le passage de la maille du fer à celle du lithium se fait par la matrice de transformation suivante :

$$\begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les taches de diffraction observées sont parfaitement indexées dans la grande maille alors que de nombreuses réflexions ne le sont pas dans la petite maille. En pointant sur ces taches, les indices de Miller h et k possèdent des valeurs non entières.

Les positions des raies de diffraction des composés trimétalliques de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ sont dépendantes de x . Les paramètres de maille de composés trimétalliques de différentes compositions ont été affinés sur poudre à l'aide du logiciel CELREF [14]. Le tableau III.18 présente ces résultats comparés à ceux des iodates monométalliques.

Tableau III.18 : Paramètres de maille de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et des composés trimétalliques $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IO}_3)_3$ affinés sur poudre.

	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$\gamma(^{\circ})$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	9,240(2)	9,240(2)	5,233(1)	120	386,9(2)
$\text{Li}_{0,12}\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}(\text{IO}_3)_3$	9,291(2)	9,291(2)	5,231(1)	120	391,1(2)
$\text{Li}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{Mn}_{0,21}(\text{IO}_3)_3$	9,323(1)	9,323(1)	5,222(1)	120	393,1(2)
$\text{Li}_{0,45}\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{0,45}(\text{IO}_3)_3$	9,419(2)	9,419(2)	5,182(1)	120	398,1(2)
$\text{Li}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}(\text{IO}_3)_3$	9,520(1)	9,520(1)	5,146(1)	120	403,9(2)
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	11,268(1)	5,050(1)	11,261(1)	120,34(1)	553,0(2)

Les résultats présentés sur la figure III.21 montrent l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition des composés trimétalliques. On peut ainsi voir que l'on obtient une solution solide sur le domaine $0 \leq x \leq 0,67$. Les paramètres de maille suivent la loi de Végard. Les lois de variation sont les suivantes :

$$a_{SS} = b_{SS} = 0,416 x + 9,238 \quad R^2 = 0,995$$

$$c_{SS} = -0,140 x + 5,246 \quad R^2 = 0,946$$

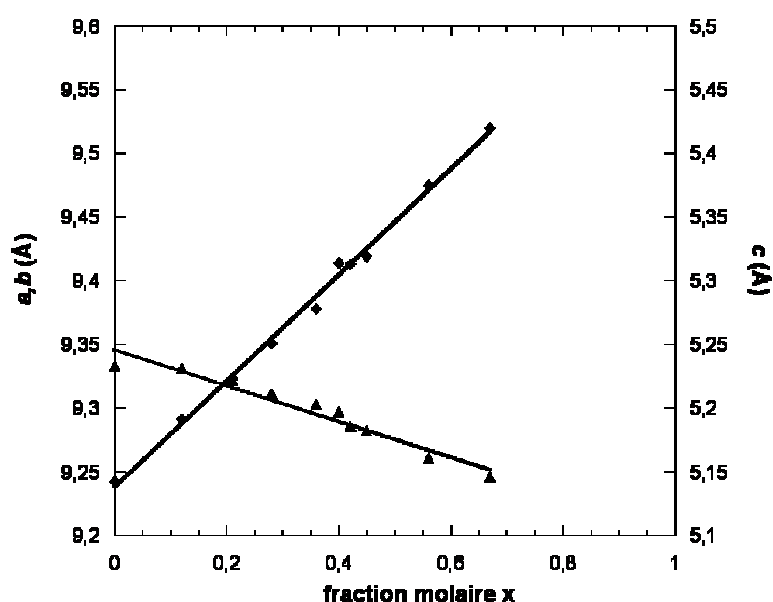


Figure III.21 : Evolution des paramètres de maille a (♦) et c (▲) dans la solution solide de formule $Li_xFe_{1-x}Mn_x(IO_3)_3$, affinés sur poudre dans le groupe d'espace $P6_3$.

III.9. Dopage de la matrice α - $In(IO_3)_3$ par des ions de terres rares

Des études de dopage par des ions de terres rares ont été réalisées sur la matrice non centrosymétrique. En effet, c'est le seul iodate obtenu qui ne soit pas maclé et qui de plus soit obtenu sous forme de baguettes incolores de taille relativement importante en comparaison des autres iodates de métaux (III). De plus, le rayon de l'ion indium (III) est celui qui se rapproche le plus de celui des lanthanides (tableau III.19).

Tableau III.19 : Rayons ioniques des lanthanides, de quelques ions de transitions de configuration $3d$ et de l'ion indium en coordinence octaédrique [13].

types d'ions	rayons ioniques en environnement octaédrique	types d'ions	rayons ioniques en environnement octaédrique
In³⁺	0,80	Eu ³⁺	0,95
Fe³⁺	0,65 (HS)	Gd ³⁺	0,94
Cr³⁺	0,62	Tb ³⁺	0,92
Ce ³⁺	1,01	Dy ³⁺	0,91
Pr ³⁺	0,99	Ho ³⁺	0,90
Nd ³⁺	0,98	Er ³⁺	0,89
Pm ³⁺	0,97	Tm ³⁺	0,88
Sm ³⁺	0,96	Yb ³⁺	0,87

La mise en évidence de l'insertion des lanthanides dans la matrice α -In(IO₃)₃ a été faite par différentes méthodes expérimentales, telles que analyses élémentaires, test de luminescence sous lampe UV, diffraction des rayons X sur poudre ou encore analyse EDAX.

Ainsi, l'insertion d'ions Eu³⁺ a été mise en évidence d'une part par un test de luminescence sous lampe UV et d'autre part grâce aux analyses élémentaires. Il est possible d'insérer jusqu'à 50% d'ions europium sans que l'effet de quenching ne soit observé. Les distances Eu...Eu sont alors d'environ 6,105(1) Å (= d(In...In)). Les phénomènes de luminescence des ions Eu³⁺ ont été observés dans la structure de EuCl₃ [15] où les distances Eu...Eu sont beaucoup plus courtes et comprises entre 4,132 Å et 4,733 Å [16]. Les cristaux obtenus sont exploitables pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Cependant, l'insertion est difficile puisque les premières cristallisations conduisent à l'obtention de α -In(IO₃)₃ pur et qu'il faut attendre presque la fin de l'évaporation de la solution pour que l'insertion se produise (rapport Eu³⁺/In³⁺ très important). Dans le mélange réactionnel initial, il faut donc solubiliser une quantité importante d'ions Eu³⁺ par rapport aux ions In³⁺ pour qu'une insertion se produise.

Les ions Er³⁺ peuvent aussi être insérés dans la matrice d'iodate d'indium. Le pourcentage maximum est 8% (analyses élémentaires). L'obtention de monocristaux exploitables pour une étude structurale est difficile ; l'insertion d'ions Er³⁺ conduisant à l'obtention de sphérolites. De plus, elle nécessite un rapport initial Er/In compris entre 1 et 5 pour réussir à insérer quelques pourcents d'ions erbium.

En ce qui concerne les ions Pr^{3+} , l'insertion est possible mais le pourcentage inséré est faible (4% d'après les analyses élémentaires) et ils n'apparaissent que dans la deuxième cristallisation.

Les ions Tb^{3+} sont difficiles à insérer. En effet pour obtenir un bimétallique avec 2% d'ions terbium (analyses élémentaires), en première cristallisation, il faut au départ mettre 4 fois plus d'ions terbium que d'ions indium.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'insérer quelques lanthanides dans la matrice $\alpha\text{-In(IO}_3)_3$ mais la substitution est difficile. Il s'agit donc de matrices peu performantes pour l'obtention de matériaux laser dans l'infrarouge.

III.10. Synthèse et étude structurale de $\text{In(IO}_3)_3 \cdot 2\text{(H}_2\text{O)}$

III.10.1. Synthèse de $\text{In(IO}_3)_3 \cdot 2\text{(H}_2\text{O)}$

Cette phase dihydratée est obtenue dans les conditions suivantes : 10^{-4} moles de nitrate d'indium pentahydraté et $2 \cdot 10^{-3}$ moles d'iodate de potassium sont solubilisées séparément dans l'acide nitrique 14M. La solution d'iodate est ensuite ajoutée goutte à goutte à celle d'indium conduisant à l'obtention d'un volume total de 40 mL. Le mélange réactionnel est mis à évaporer à température ambiante pendant 18 jours. Après ce délai, il se forme au fond du bécher, deux types de cristaux, des aiguilles et des plaquettes incolores. Les aiguilles correspondent à la phase anhydre $\alpha\text{-In(IO}_3)_3$ et les plaquettes à la phase dihydratée $\text{In(IO}_3)_3 \cdot 2\text{(H}_2\text{O)}$.

III.10.2. Etude structurale de $\text{In(IO}_3)_3 \cdot 2\text{(H}_2\text{O)}$

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont répertoriées dans le tableau III.20. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau III.21 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau III.22. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont quant à eux reportés dans les tableaux III.23 et III.24.

Tableau III.20 : Données cristallographiques et affinement structural de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Formule	$\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	675,55
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a (Å)	5,038(2)
b (Å)	12,154(2)
c (Å)	16,041(3)
V (Å ³)	982,2(4)
Z	4
D_x ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	4,57
μ (λ_{Ag}) (mm^{-1})	6,289
$F(000)$	1200
Domaine angulaire θ	3,3 à 21,4
Limites d'indices	$-6 \leq h, -15 \leq k, -20 \leq l$
Réflexions mesurées	12064
Réflexions indépendantes	2264 (2043 avec $I > 2\sigma(I)$)
Dimensions du cristal (mm)	0,36×0,22×0,14
Couleur	incolore
Forme	aiguille
Paramètres affinés	136
R_{int}	0,0487
$R_1^{(a)}$	0,0303
$\omega R_2^{(b)}$	0,0418
Paramètre de Flack	0,00(6)
Goodness of fit S	1,154
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0,735/-0,994

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $w = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau III.21 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
In	0,4703(1)	0,0396(1)	0,9265(1)	0,010(1)
I1	-0,0221(1)	-0,1065(1)	1,0419(1)	0,009(1)
I2	0,8407(1)	-0,1739(1)	0,8215(1)	0,012(1)
I3	0,6829(1)	0,3207(1)	0,8906(1)	0,011(1)
O1	0,1923(10)	0,0892(4)	0,8324(3)	0,017(1)
O2	0,6307(11)	-0,1229(5)	1,1745(3)	0,024(1)
O11	0,1660(11)	-0,0298(4)	1,1159(3)	0,016(1)
O12	0,2018(10)	-0,0915(4)	0,9536(3)	0,015(1)
O13	-0,2443(11)	0,0065(4)	1,0166(3)	0,016(1)
O21	0,6658(11)	-0,0432(4)	0,8244(3)	0,019(1)
O22	0,6035(10)	-0,2506(4)	0,7624(3)	0,018(1)
O23	0,7557(11)	-0,2216(4)	0,9245(3)	0,018(1)
O31	0,7998(11)	0,3348(4)	0,9966(3)	0,016(1)
O32	0,9716(11)	0,3534(4)	0,8326(3)	0,020(1)
O33	0,7235(9)	0,1708(4)	0,8832(3)	0,015(1)

Tableau III.22 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
In	0,009(1)	0,010(1)	0,011(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,000(1)
I1	0,009(1)	0,008(1)	0,011(1)	0,001(1)	0,000(1)	0,000(1)
I2	0,012(1)	0,012(1)	0,011(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
I3	0,012(1)	0,010(1)	0,011(1)	-0,002(1)	0,000(1)	-0,001(1)
O1	0,011(2)	0,025(3)	0,014(3)	0,009(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
O2	0,021(3)	0,032(3)	0,018(3)	0,005(2)	0,003(2)	0,002(2)
O11	0,016(3)	0,011(2)	0,021(3)	-0,003(2)	-0,010(2)	-0,001(2)
O12	0,015(2)	0,014(2)	0,015(2)	0,002(2)	0,005(2)	-0,003(2)
O13	0,015(3)	0,014(2)	0,018(3)	-0,002(2)	-0,008(2)	0,009(2)
O21	0,023(3)	0,014(2)	0,018(3)	-0,004(2)	-0,001(3)	0,003(2)
O22	0,019(3)	0,019(2)	0,016(3)	-0,005(2)	-0,005(2)	-0,007(2)
O23	0,020(3)	0,021(2)	0,012(2)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,008(2)
O31	0,025(3)	0,013(2)	0,009(2)	0,003(2)	-0,003(2)	-0,003(3)
O32	0,014(3)	0,021(3)	0,024(3)	-0,001(2)	0,007(3)	-0,004(2)
O33	0,010(2)	0,011(2)	0,024(3)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)

Tableau III.23 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
In	O13 ^I	2,078(5)	I2	O21	1,817(5)
In	O12	2,135(5)	I2	O22	1,788(5)
In	O31 ^{II}	2,142(5)	I2	O23	1,803(5)
In	O1	2,145(5)			
In	O33	2,156(5)	I2	O12 ^I	2,967(5)
In	O21	2,159(5)	I2	O32 ^V	2,667(5)
			I2	O2 ^{VI}	2,870(5)
I1	O11	1,781(5)	I3	O31	1,808(5)
I1	O12	1,821(5)	I3	O32	1,772(5)
I1	O13	1,818(5)	I3	O33	1,838(5)
I1	O23 ^{III}	2,600(5)			
I1	O2 ^{III}	2,761(5)	I3	O11 ^{VII}	2,545(5)
I1	O23 ^{IV}	2,572(5)	I3	O22 ^{VIII}	2,975(5)
			I3	O31 ^{II}	3,252(5)

Les positions équivalentes sont : ^I(x+1, y, z) ; ^{II}(x-1/2, 1/2-y, 2-z) ; ^{III}(x-1, y, z) ; ^{IV}(x-1/2, -1/2-y, 2-z) ; ^V(2-x, y-1/2, 3/2-z) ; ^{VI}(x+1/2, -1/2-y, 2-z) ; ^{VII}(x+1/2, 1/2-y, 2-z) ; ^{VIII}(1-x, y+1/2, 3/2-z).

Tableau III.24 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O13 ^I	In	O12	98,7(2)				
O13 ^I	In	O31 ^{II}	90,9(2)				
O12	In	O31 ^{II}	99,3(2)	O11	I1	O13	94,7(2)
O13 ^I	In	O1	174,5(2)	O11	I1	O12	97,9(2)
O12	In	O1	86,5(2)	O13	I1	O12	97,6(2)
O31 ^{II}	In	O1	86,7(2)				
O13 ^I	In	O33	87,6(2)	O22	I2	O23	99,2(2)
O12	In	O33	172,8(2)	O22	I2	O21	98,4(2)
O31 ^{II}	In	O33	84,0(2)	O23	I2	O21	98,2(2)
O1	In	O33	87,3(2)				
O13 ^I	In	O21	97,0(2)	O32	I3	O31	101,8(3)
O12	In	O21	95,5(2)	O32	I3	O33	95,6(2)
O31 ^{II}	In	O21	162,1(2)	O31	I3	O33	96,8(2)
O1	In	O21	84,0(2)				
O33	In	O21	80,3(2)				

Les positions équivalentes sont : ^I (x+1, y, z) ; ^{II} (x-1/2, 1/2-y, 2-z).

Le composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace non centrosymétrique $P2_12_12_1$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'indium, de trois groupements iodate et de deux molécules d'eau.

L'atome d'indium est en environnement octaédrique légèrement déformé dont cinq atomes d'oxygène proviennent de groupements iodate (2 groupes I(1)O₃, 1 groupe I(2)O₃ et 2 groupes I(3)O₃) et le sixième O1 est issu d'une molécule d'eau (figure III.22a et b). Les distances In-O s'étendent de 2,078(5) Å à 2,159(5) Å, les angles cis O-In-O vont de 80,3(2)° à 99,3(2)° et les angles trans O-In-O de 162,1(2)° à 174,5(2)°.

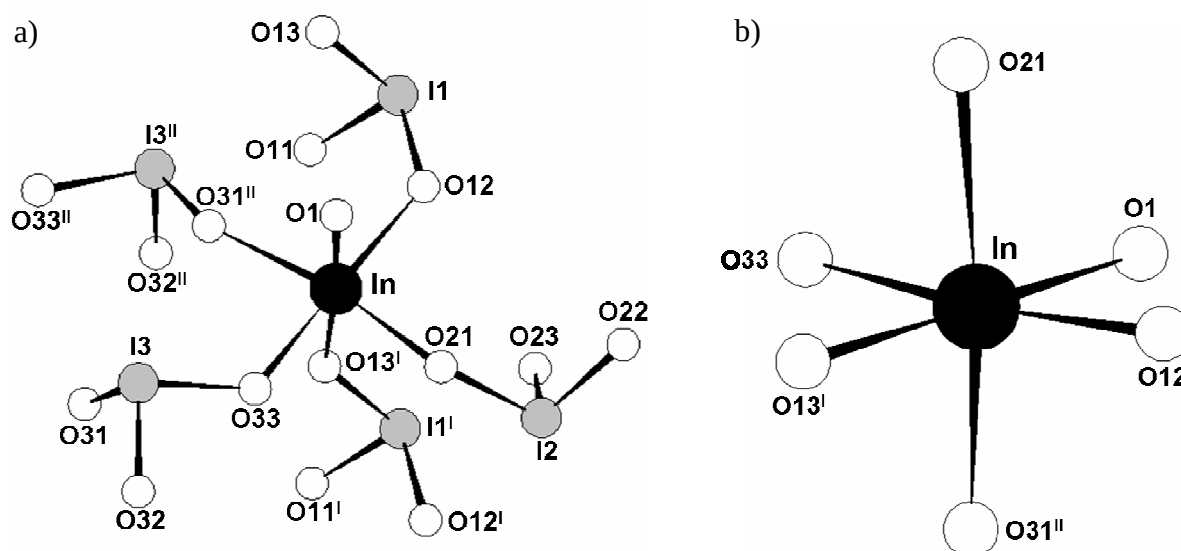


Figure III.22 : a) Environnement de l'atome d'indium, b) Octaèdre de coordination autour de l'indium.

Les atomes d'iode I1, I2 et I3 adoptent l'environnement habituel du type AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes I-O de longueurs moyennes 1,807(5) Å, 1,803(5) Å et 1,806(5) Å respectivement et trois liaisons faibles I...O allant de 2,545(5) Å à 3,252(5) Å. Les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont coordonnés aux atomes d'indium sont plus longues (distances comprises entre 1,808(5) Å et 1,838(5) Å) que celles observées pour les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont non coordonnés aux cations (distances allant de 1,772(5) Å à 1,803(5) Å).

La structure cristalline est formée de rubans parallèles à la direction [100] (figure III.23 et III.24). Dans un ruban, les atomes d'indium sont déduits par les axes 2_1 parallèles à la direction [100] conduisant à une distance In...In de 6,169(6) Å au travers des ponts iodate $I(3)O_3$ bismonodentes (In-O31-I3-O33-In). La plus courte distance entre cations In...In dans un ruban correspond au paramètre a (5,038(1) Å) via le groupement $I(1)O_3$ bismonodente (formation de ponts In-O12-I1-O13-In).

La cohésion du réseau est assurée par trois types de liaisons faibles I...O ($d(I1...O23) = 2,572(5)$ Å, $d(I2...O32) = 2,667(5)$ Å et $d(I3...O22) = 2,975(5)$ Å. Les atomes d'oxygène impliqués dans ces liaisons sont non coordonnés aux cations. Une molécule d'eau O2 de solvation est intercalée entre les rubans. L'atome d'oxygène O2 connecte deux atomes d'iode I1 et I2 avec des longueurs de liaison égales respectivement à 2,761(5) Å et 2,870(5) Å.

Les deux molécules d'eau établissent un réseau de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des groupements iodate comme le montre les distances O...O qui sont comprises entre 2,676(5) Å. et 2,968(5) Å.

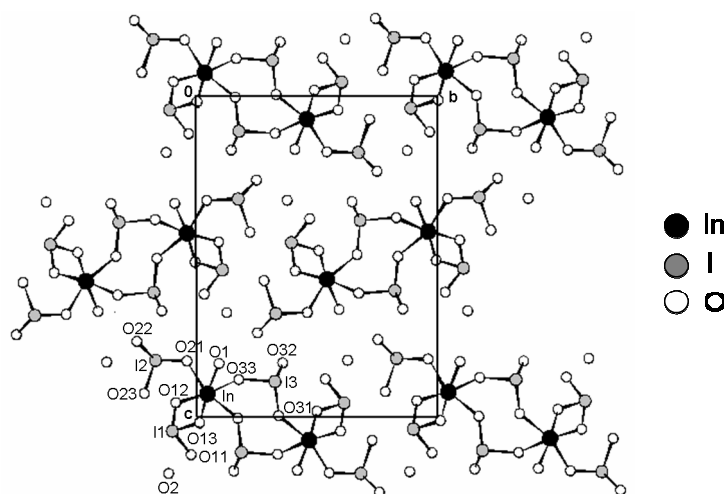


Figure III.23 : Projection sur le plan (100) de la structure de $In(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$.

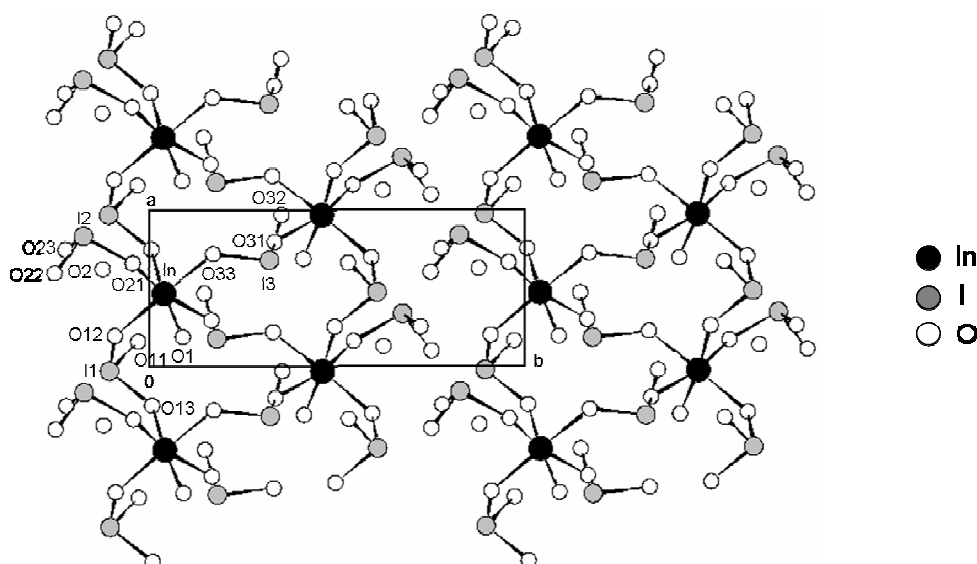


Figure III.24 : Projection de la structure de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sur le plan (001), un seul plan est représenté.

III.11. Synthèse et étude structurale de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

III.11.1. Synthèse de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

Cette phase est obtenue en mélangeant dans 70 mL d'acide nitrique 3,5M, 10^{-3} moles de nitrate d'indium pentahydraté et $2 \cdot 10^{-2}$ moles d'iodate de sodium. La solution ainsi obtenue est laissée à évaporer à température ambiante pendant 4 jours. Après ce délai, de petits cristaux en forme de baguettes incolores sont obtenus avec un rendement molaire d'environ 90%. Si le mélange réactionnel est chauffé, il se forme un bimétallique anhydre de formule $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ centrosymétrique dont l'étude est présentée dans le chapitre V.

III.11.2. Etude structurale de $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont répertoriées dans le tableau III.25. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau III.26 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau III.27. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont quant à eux reportés dans les tableaux III.28 et III.29.

Tableau III.25 : Données cristallographiques et affinement structural de $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$.

Formule	$In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	687,52
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	6,862(1)
b (Å)	7,282(2)
c (Å)	11,137(3)
α (°)	94,01(2)
β (°)	107,75(1)
γ (°)	93,59(1)
V (Å ³)	526,7(2)
Z	2
D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	4,34
μ (mm^{-1})	5,87
$F(000)$	608
Domaine angulaire θ	3,2 à 21,4
Limites d'indices	$-8 \leq 8, -9 \leq 9, -14 \leq 14$
Réflexions mesurées	14815
Réflexions indépendantes	2415 (2158 avec $I > 2\sigma(I)$)
Dimensions du cristal (mm)	0,53×0,07×0,05
Couleur	incolore
Forme	baguette
Paramètres affinés	148
R_{int}	0,0554
$R_1^{(a)}$	0,0397
$\omega R_2^{(b)}$	0,0894
Goodness of fit S	1,064
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	3,001/-1,938

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau III. 26 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
In1	0,5	0	0	0,014(1)
In2	0,5	0	0,5	0,020(1)
I1	0,8503(1)	-0,597(1)	0,3178(1)	0,015(1)
I2	0,9797(1)	0,2572(1)	-0,026(1)	0,015(1)
I3	0,6314(1)	0,4417(1)	0,1737(1)	0,016(1)
O11	0,6030(8)	-0,0674(8)	0,1962(5)	0,022(1)
O12	0,7769(8)	0,0409(7)	0,4512(5)	0,019(1)
O13	0,8340(9)	-0,2937(8)	0,3525(5)	0,025(1)
O21	0,7976(8)	0,0511(7)	-0,0211(6)	0,024(1)
O22	1,0117(10)	0,2310(8)	-0,1565(6)	0,028(1)
O23	0,7958(8)	0,4297(7)	-0,0294(6)	0,022(1)
O31	0,5138(10)	0,4170(8)	0,2956(6)	0,030(1)
O32	0,4563(8)	0,2732(7)	0,0545(5)	0,021(1)
O33	0,8463(8)	0,3068(8)	0,2263(6)	0,026(1)
O1	0,3228(9)	0,0986(10)	0,3202(6)	0,035(1)
O2	0,4138(12)	-0,2718(10)	0,4101(8)	0,044(2)
O3	0,8224(11)	0,5430(11)	0,5695(7)	0,044(2)

Tableau III.27 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
In1	0,014(1)	0,012(1)	0,014(1)	-0,002(1)	0,005(1)	0,000(1)
In2	0,018(1)	0,021(1)	0,022(1)	0,000(1)	0,006(1)	0,000(1)
I1	0,015(1)	0,014(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
I2	0,015(1)	0,011(1)	0,017(1)	-0,001(1)	0,006(1)	-0,001(1)
I3	0,021(1)	0,012(1)	0,016(1)	-0,002(1)	0,005(1)	0,000(1)
O11	0,014(2)	0,028(3)	0,019(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)
O12	0,020(2)	0,020(3)	0,017(2)	-0,006(2)	0,007(2)	-0,001(2)
O13	0,034(3)	0,017(3)	0,022(3)	0,004(2)	0,005(2)	0,001(2)
O21	0,018(2)	0,013(2)	0,042(3)	-0,004(2)	0,013(2)	-0,001(2)
O22	0,036(3)	0,028(3)	0,022(3)	0,001(2)	0,013(2)	0,008(3)
O23	0,023(3)	0,014(2)	0,030(3)	-0,002(2)	0,008(2)	0,003(2)
O31	0,043(3)	0,024(3)	0,026(3)	-0,005(2)	0,017(3)	-0,007(3)
O32	0,020(2)	0,015(2)	0,024(3)	-0,008(2)	0,004(2)	0,000(2)
O33	0,021(3)	0,017(3)	0,034(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,003(2)
O1	0,030(3)	0,039(4)	0,038(4)	0,006(3)	0,013(3)	0,003(3)
O2	0,054(4)	0,029(3)	0,058(5)	-0,016(3)	0,034(4)	-0,002(3)
O3	0,041(4)	0,053(5)	0,034(4)	0,011(3)	0,002(3)	0,000(3)

Tableau III.28 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
In1	O32	2,106(5) x2	I2	O21	1,849(5)
In1	O21	2,139(5) x2	I2	O22	1,792(6)
In1	O11	2,184(6) x2	I2	O23	1,811(5)
In2	O2	2,118(7) x2	I2	O33	2,967(6)
In2	O12	2,139(5) x2	I2	O21 ^{IV}	2,777(6)
In2	O1	2,198(7) x2	I2	O23 ^{VI}	2,610(6)
I1	O11	1,814(5)	I3	O31	1,792(6)
I1	O12	1,831(5)	I3	O32	1,823(5)
I1	O13	1,778(6)	I3	O33	1,794(5)
I1	O22 ^{IV}	2,559(6)	I3	O23	2,817(6)
I1	O33	2,921(6)	I3	O13 ^{III}	2,656(6)
I1	O12 ^V	3,013(6)	I3	O23 ^{VII}	3,120(6)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, -y, -z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (x, y+1, z) ; ^{IV} (2-x, -y, -z) ; ^V (2-x, -y, 1-z) ; ^{VI} (2-x, 1-y, -z) ; ^{VII} (1-x, 1-y, -z).

Le composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes d'indium en positions spéciales sur des centres d'inversion (site 1d et 1f), de trois groupements iodate et de trois molécules d'eau.

Tableau III.29 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O32	In1	O32 ^I	180,0(4)	O12	In2	O1 ^{II}	89,5(2)
O32	In1	O21 ^I	81,8(2)	O2	In2	O1	87,3(3)
O32	In1	O21	98,2(2)	O12	In2	O1	90,5(2)
O21 ^I	In1	O21	180,0(3)	O1 ^{II}	In2	O1	180,0(1)
O32	In1	O11	92,2(2)	O2	In2	O2 ^{II}	180,0(2)
O32 ^I	In1	O11	87,8(2)	O2	In2	O12 ^{II}	83,7(2)
O21 ^I	In1	O11	82,8(2)	O2	In2	O12	96,3(2)
O21	In1	O11	97,2(2)	O12 ^{II}	In2	O12	180,0(2)
O11	In1	O11 ^I	180,0(3)	O2	In2	O1 ^{II}	92,7(3)
O11	I1	O12	98,4(2)	O22	I2	O23	99,4(3)
O13	I1	O11	97,6(3)	O22	I2	O21	97,8(3)
O13	I1	O12	97,0(3)	O23	I2	O21	98,1(2)
				O31	I3	O33	101,1(3)
				O31	I3	O32	97,3(3)
				O33	I3	O32	99,4(2)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, -y, -z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z).

Le polyèdre de coordination des deux atomes d'indium est un octaèdre légèrement déformé (figure III.25). In1 est coordonné à des atomes d'oxygène provenant de six groupements iodate (2 I(1)O₃, 2 I(2)O₃ et 2 I(3)O₃) liés au métal de façon monodentes. In2 est quant à lui coordonné à deux atomes d'oxygène provenant de deux groupements iodate I(1)O₃ et à quatre autres atomes d'oxygène issus de quatre molécules d'eau (2 atomes O1 et 2 atomes O2). Les distances In-O s'étendent entre 2,106(5) Å et 2,184(6) Å pour In1 et entre de 2,118(7) Å et 2,198(7) Å pour In2. Les angles cis O-In-O sont compris entre 81,8(2)° à 98,2(2)° pour In1 et entre 83,7(2)° et 96,3(2)° pour In2. Les angles trans O-In-O sont strictement égaux à 180° du fait de la position cristallographique des atomes d'indium.

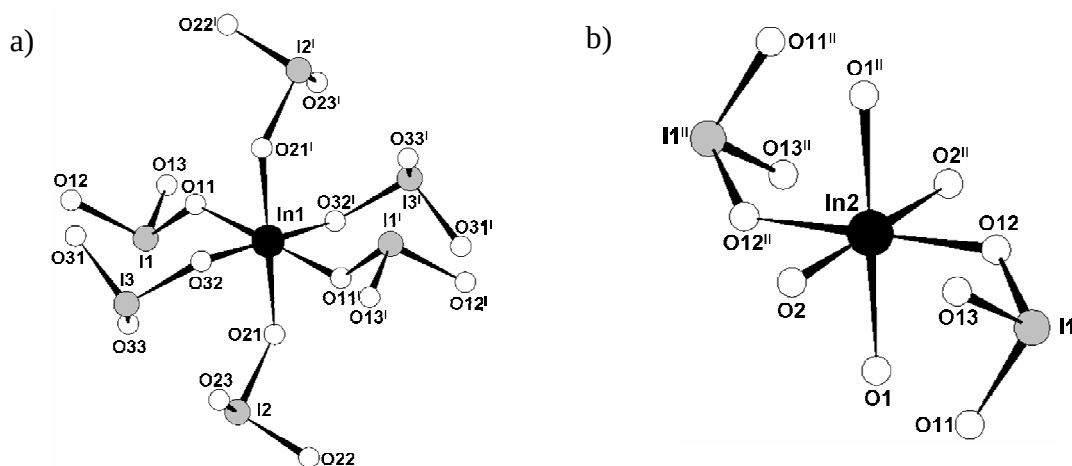


Figure III.25 : a) Environnement de l'atome d'indium In1.
b) Environnement de l'atome d'indium In2.

Les atomes d'iode I1, I2 et I3 adoptent l'environnement habituel du type AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes I-O de longueurs moyennes 1,808(6) Å, 1,817(6) Å et 1,803(6) Å respectivement et trois liaisons faibles I...O allant de 2,559(6) Å à 3,120(6) Å. Le groupement I(1)O₃ se coordonne de façon bimonodente à deux atomes d'indium In1 et In2 *via* les atomes O11 et O12. Les groupements I(2)O₃ et I(3)O₃ ne sont coordonnés qu'à un seul atome d'indium In1 de façon monodente *via* respectivement O21 et O32. Les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont coordonnés aux atomes d'indium sont plus longues (distances comprises entre 1,814(5) Å et 1,849(5) Å) que celles observées pour les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont non coordonnés aux métaux (distances allant de 1,778(5) Å à 1,811(5) Å).

La structure cristalline est formée de chaînes parallèles à la direction [001] (figure III.26). La cohésion du réseau est assurée par six types de liaisons longues I...O ($d(I1...O22) = 2,559(6)$ Å, $d(I1...O12) = 3,013(6)$ Å, $d(I2...O21) = 2,777(6)$ Å, $d(I2...O23) = 2,610(6)$ Å, $d(I3...O13) = 2,656(6)$ Å et $d(I3...O23) = 3,120(6)$ Å). Dans chaque chaîne, deux atomes d'indium In1 et In2 sont reliés par l'intermédiaire d'un groupement I(1)O₃ bimonodente au travers des atomes O11 et O12 conduisant à une distance In...In de 5,568(1) Å ($= c/2$). Les distances interchaînes In...In sont de 6,862(1) Å ($= a$) et de 7,282(1) Å ($= b$). Une molécule d'eau O3 de solvation s'intercale entre ces chaînes. Les trois molécules d'eau établissent un réseau de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des groupements iodate mais également entre elles comme le montre les distances O...O qui sont comprises entre 2,543(6) Å et 2,979(6) Å.

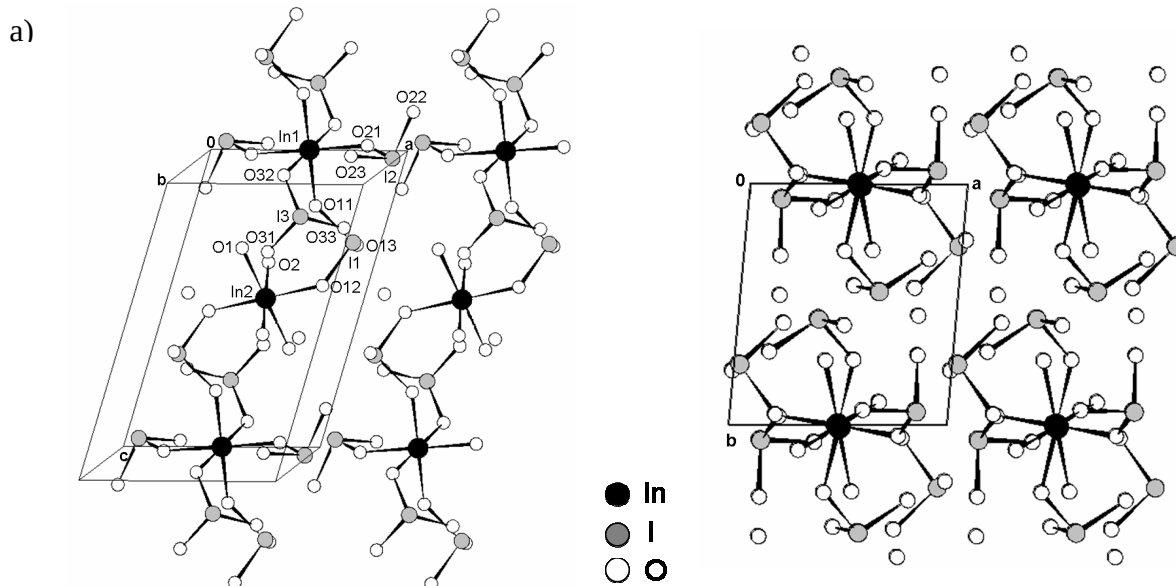


Figure III.26 : Projection de la structure $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$ sur le plan (010).
Projection de la structure $In(IO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$ sur le plan (001).

III.12. Conclusion

L'étude des iodates de métaux (III) menée dans ce chapitre montre que les groupements iodate sont de bons candidats quant à l'édifice de structures non centrosymétriques (condition indispensable pour les matériaux ONL quadratique). Les iodates de fer, gallium et indium sont stables thermiquement puisque leur décomposition ne se produit que vers 530°C. L'insertion d'éléments luminescents tels que les lanthanides Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} et Er^{3+} et les métaux de transition Fe^{3+} , Cr^{3+} dans la matrice $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ est possible. Le domaine de transparence de ces composés, leur seuil de dommage optique et leur efficacité en doublement de fréquence seront présentés dans le chapitre VI.

L'insertion d'éléments luminescents dans la matrice d'iodate d'indium non centrosymétrique n'étant pas possible pour tous les lanthanides et notamment par ceux qui peuvent avoir une émission laser dans le moyen infrarouge par exemple Yb^{3+} et Nd^{3+} , nous nous sommes intéressés aux ions yttrium. Contrairement à ceux précédemment étudiés, ces ions ont un environnement géométrique et un rayon ionique qui s'apparentent plus à ceux des lanthanides. Ces similitudes peuvent permettre une obtention plus aisée de solution solide. Le travail fait l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques :

- [1] Jansen, M.: Zur Kristallstruktur von FeJ_3O_9 . *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 1-6.
- [2] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Tokareva, A. G.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3\text{-LiIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**(4) (1980) 618-620.
- [3] Ivanov-Emin, B. N.; Rybina, V. I.; Zaitsev, B. E.; Ustyuzhenskaya, T. V.; Kaziev, G. Z.: Investigation of iodates of aluminium and the elements of the gallium subgroup. *Koordinatsionnaya Khimiya* **5**(4) (1979) 515-519.
- [4] Mathers, F. C.; Schluederberg, C. G.: Some new compounds of indium. *J. Am. Chem. Soc.* **30** (1908) 211-215.
- [5] Rosenzweig, A.; Morosin, B.: A Reinvestigation of the Crystal Structure of LiIO_3 . *Acta Cryst.* **20** (1966) 758-761.
- [6] Hector, A. L.; Henderson, S. J.; Levason, W.; Webster, M.: Hydrothermal Synthesis of Rare Earth Iodates from the Corresponding Periodates: Structures of $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 198-202.
- [7] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Poleva, G. V.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{In}(\text{IO}_3)_3\text{-LiIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**(3) (1981) 425-427.
- [8] Bernardinelli, G.; Flack, H. D.: Least-Squares Absolute-Structure Refinement. Practical Experience and Ancillary Calculations. *Acta Cryst.* **A41** (1985) 500-511.
- [9] Flack, H. D.: Chiral and Achiral Crystal Structures. *Helvetica Chimica Acta* **86** (2003) 905-921.
- [10] Lindqvist, O.; Mark, W.; Moret, J.: The Crystal Structure of Te_4O_9 . *Acta Cryst.* **B31** (1975) 1255-1259.
- [11] Phanon, D.; Bentría, B.; Jeanneau, E.; Benbental, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with M^{II} : Mg^{II} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} and Zn^{II} . *Z. Kristallogr. sous presse* (2006).
- [12] Liminga, R.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Pyroelectric $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$. Crystal structure of the transition metal iodates.III. *J. Chem. Phys.* **62**(11) (1975) 4388-4399.
- [13] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [14] Laugier, J.; Bochu, B., CELREF V3, Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. CELREF can be obtained off the web at the LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble <http://www.inpg.fr/LMGP/>) program suite site at <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. France (2003).
- [15] Stump, N. A.; Chen, G.; Haire, R. G.; Peterson, J. R.: Temperature dependence of the Eu^{3+} ion luminescence lifetime exhibited by anhydrous EuCl_3 . *Appl. Spectrosc.* **48**(9) (1994) 1174-1176.
- [16] Morosin, B.: Crystal structures of anhydrous rare-earth chlorides. *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3007-3012.

Chapitre IV

IODATES D'YTTRIUM ET DE LANTHANIDES

IV.1. Introduction.....	139
IV.2. Synthèses et caractérisations des iodates d'yttrium et de lanthanides	140
IV.2.1. Synthèse des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides.....	141
IV.2.1.1. Synthèses de α -Y(IO ₃) ₃ et α -Dy(IO ₃) ₃	141
IV.2.1.2. Synthèses de β -Y(IO ₃) ₃ et β -Ln(IO ₃) ₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).....	142
IV.2.1.3. Synthèses des phases hydratées d'iodate d'yttrium.....	143
IV.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre	143
IV.2.3. Analyse thermique de α -Y(IO ₃) ₃ et β -Y(IO ₃) ₃	146
IV.3. Etude structurale des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides	147
IV.3.1. Etude structurale de α -Y(IO ₃) ₃ et α -Dy(IO ₃) ₃	147
IV.3.2. Etude structurale des phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).....	157
IV.4. Analogie structurale entre les iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides	169
IV.5. Dopage des iodates anhydres d'yttrium par des lanthanides.....	173
IV.6. Etude structurale de Yb(IO₃)₃·2(H₂O)	175
IV.7. Conclusion	180
Références bibliographiques :	182

IV.1. Introduction

L'un des objectifs de la thèse est la synthèse de nouveaux matériaux bifonctionnels qui soient à la fois luminescents pour générer la source de lumière laser et non linéaire au second ordre afin de convertir la fréquence de l'émission initiale. Cela pourra être réalisé en introduisant des éléments luminescents comme les ions lanthanide ou certains métaux de transition dans une matrice iodate non centrosymétrique. Sur tous les composés non centrosymétriques obtenus, les iodates de métaux (II) sont écartés en raison de la présence de macles qui altèrent les qualités optiques du matériau, quant aux iodates de métaux (III), leur dopage par des ions lanthanide est limité. Cette limitation dans la nature de l'élément dopant et dans son taux d'insertion est due d'une part à l'écart des rayons ioniques mais aussi à la coordinence des ions lanthanide qui est généralement de 8 ou plus et très rarement octaédrique. Aussi, nous nous sommes intéressés à de nouvelles matrices iodate à cations trivalents. Le choix s'est porté sur le bismuth et l'yttrium dont les rayons ioniques sont plus proches de ceux des ions lanthanide et qui admettent une coordinence de 8 permettant la substitution par des ions lanthanide.

L'iodate de bismuth anhydre a été synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal au laboratoire [1]. Malheureusement, il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$.

Lors d'une première étude sur poudre faite en 1975, Abrahams *et al.* [2] propose que l'iodate d'yttrium anhydre cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace $P2_1$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 13,275 \text{ \AA}$, $b = 8,440 \text{ \AA}$, $c = 7,003 \text{ \AA}$, $\beta = 99,6^\circ$, $V = 773,64 \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$. Puis lors d'une seconde étude [3], suite à des tests de génération de deuxième harmonique, le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/a$ est proposé. Au vu de ces résultats, nous avons entrepris l'étude de l'iodate d'yttrium anhydre, de manière à clarifier la situation et déterminer sa structure.

Les structures de nombreux iodates de lanthanides anhydres ont été déterminées [3-5]. Certains de ces composés (Yb, Lu) présentent du polymorphisme ; deux phases sont signalées, l'une cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (type 1) et l'autre dans le groupe d'espace $P2_1/a$ (type 2) avec des paramètres de maille et un arrangement structural différents (tableau IV.1). Les autres iodates de lanthanides (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm) cristallisent uniquement dans le type 1. Aucun cas de polymorphisme pour ces composés n'a jusqu'à présent été mis en évidence.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques des iodates de bismuth, d'yttrium et de lanthanides.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Groupe d'espace (type)	Référence
Bi(IO ₃) ₃	8,888(1)	5,945(1)	15,245(1)	97,06(1)	799,3	$P2_1/n$ (2)	[1]
Y(IO ₃) ₃	13,275(41)	8,440(5)	7,003(9)	99,60(15)	773,6	$P2_1/a$ (1)	[3]
Ce(IO ₃) ₃	13,555(20)	8,565(9)	7,214(12)	99,68(28)	825,6	$P2_1/a$ (1)	[3]
Pr(IO ₃) ₃	13,520(8)	8,557(4)	7,198(8)	99,88(7)	820,4	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Nd(IO ₃) ₃	13,504(19)	8,534(6)	7,192(8)	100,05(12)	816,1	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Sm(IO ₃) ₃	13,404(5)	8,509(2)	7,143(2)	99,82(3)	802,8	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Eu(IO ₃) ₃	13,361(13)	8,486(4)	7,115(5)	99,88(10)	794,8	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Gd(IO ₃) ₃	13,389(6)	8,500(2)	7,106(2)	99,73(3)	797,1	$P2_1/a$ (1)	[3, 5]
Tb(IO ₃) ₃	13,356(13)	8,482(5)	7,072(6)	99,60(8)	789,9	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Dy(IO ₃) ₃	13,291(8)	8,446(4)	7,034(3)	99,68(5)	778,4	$P2_1/a$ (1)	[3]
Ho(IO ₃) ₃	13,283(6)	8,425(4)	7,010(3)	99,67(5)	773,3	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Er(IO ₃) ₃	13,262(12)	8,441(4)	7,003(5)	99,72(7)	772,7	$P2_1/a$ (1)	[3, 4]
Tm(IO ₃) ₃	13,226(12)	8,408(4)	6,964(5)	99,65(8)	763,5	$P2_1/a$ (1)	[3]
Yb(IO ₃) ₃	13,230(6)	8,390(3)	6,962(3)	99,72(3)	761,7	$P2_1/a$ (1)	[3]
	8,685(5)	6,066(2)	16,687(9)	115,0(2)	796,7	$P2_1/c$ (2)	
Lu(IO ₃) ₃	13,207(6)	8,398(3)	6,944(3)	99,82(3)	758,9	$P2_1/a$ (1)	[3]
	8,689(11)	6,057(5)	16,678(1)	114,3(2)	800,1	$P2_1/c$ (2)	

Ce tableau montre que l'iodate d'yttrium anhydre serait isostructural des autres iodates de lanthanides du type 1 (nommé α dans la suite du chapitre). L'iodate de bismuth est quant à lui isostructural de la phase de type 2 (nommé β dans la suite du chapitre) des iodates d'ytterbium et de lutétium.

Les iodates de lanthanides de type 2 ont très peu été étudiés ; ce chapitre aborde leurs études structurales et met en évidence les analogies structurales entre iodates d'yttrium et iodates de lanthanides. L'étude du système $Y(NO_3)_3/HIO_3/H_2O$ conduit à l'obtention de quatre phases différentes de l'iodate d'yttrium, deux phases anhydres décrites dans ce chapitre et deux phases dihydratées déjà connues [6, 7].

IV.2. Synthèses et caractérisations des iodates d'yttrium et de lanthanides

La recherche des conditions optimales de synthèse pour l'obtention de cristaux exploitables pour la diffraction des rayons X sur monocristal a permis de caractériser

différentes phases polymorphes des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides ainsi que des phases hydratées.

IV.2.1. Synthèse des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides

IV.2.1.1. Synthèses de α -Y(IO₃)₃ et α -Dy(IO₃)₃

α -Y(IO₃)₃ est obtenu en synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes : $2 \cdot 10^{-3}$ moles de nitrate d'yttrium et $6 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique sont solubilisées dans 10 mL d'eau. Les réactifs qui ne sont pas totalement dissous à température ambiante, sont placés tels quels dans une cuve en téflon qui est elle-même placée dans un autoclave. L'ensemble est chauffé dans une étuve à 200°C pendant 6 heures puis mis à refroidir à température ambiante. Des cristaux de taille relativement importante (en moyenne $1 \times 0,7 \times 0,5$ mm³) en forme de prismes incolores (figure IV.1) sont trouvés dans une solution devenue légèrement orange dû à la réduction des ions iodate en diiode. Le rendement molaire est de l'ordre de 90%.

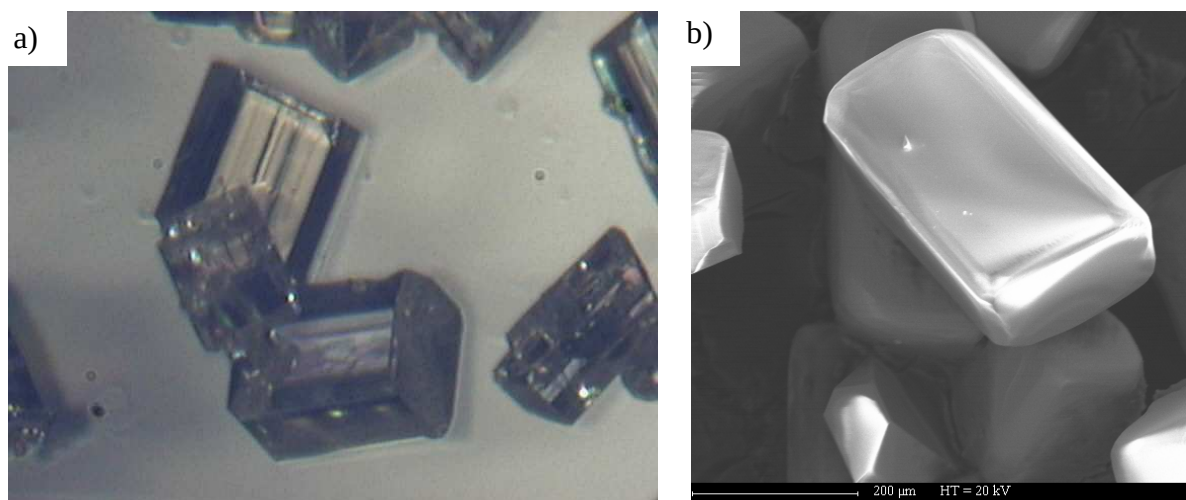


Figure IV.1 : a) Photographie sous microscope et b) cliché MEB de la phase α -Y(IO₃)₃.

α -Dy(IO₃)₃ est aussi obtenu en synthèse hydrothermale de la façon suivante : $5 \cdot 10^{-4}$ moles de sulfate de dysprosium sont solubilisées dans 10 mL d'eau puis $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique sont ajoutées. Le mélange réactionnel est alors porté à 200°C pendant environ 10 h puis il est mis à refroidir à température ambiante. Les cristaux obtenus ont la même forme que ceux de α -Y(IO₃)₃. Le rendement molaire est aussi de 90%.

IV.2.1.2. Synthèses de β -Y(IO₃)₃ et β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

β -Y(IO₃)₃ est obtenu en utilisant les mêmes réactifs et les mêmes concentrations que pour la synthèse de la phase α : $2 \cdot 10^{-3}$ moles de nitrate d'yttrium et $6 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique sont solubilisées dans 10 mL d'eau. Seul le temps de chauffage change entre les synthèses de α et β . Pour β , le mélange est porté à 200°C pendant au minimum 10 heures (au lieu de 6 heures pour la phase α) avant d'être refroidi à température ambiante. Une solution légèrement orange est alors obtenue dans laquelle se trouve des cristaux de taille assez importante (en moyenne $0,9 \times 0,6 \times 0,5$ mm³) en forme de parallélépipèdes (figure IV.2). Le rendement molaire est là aussi important, en moyenne 90%. Un long temps de chauffage à 200°C (4 jours et plus) et un abaissement lent en température (10°C/h) permettent de faire grossir les monocristaux.

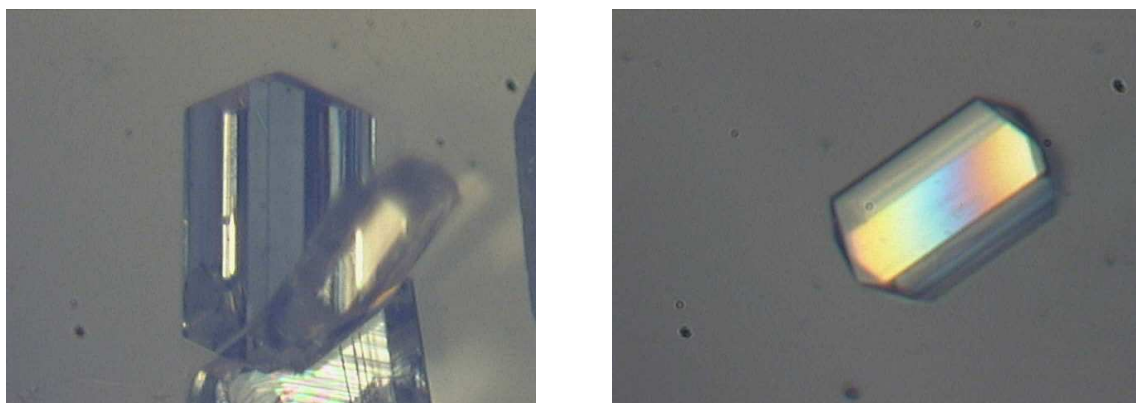


Figure IV.2 : Photographies sous microscope de la phase β -Y(IO₃)₃.

Les iodates anhydres de lanthanides ont été synthétisés de la façon suivante en synthèse hydrothermale : $5 \cdot 10^{-4}$ moles de sels de lanthanides (chlorure ou nitrate) ont été solubilisées dans 10 mL d'eau, auxquelles ont été ajoutées $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique. Le mélange réactionnel est alors porté à 200°C pendant environ 24 h puis il est refroidi à température ambiante. Les cristaux obtenus ont la même forme que ceux de β -Y(IO₃)₃. Les rendements molaires sont en moyenne de 90%.

Lorsque cette méthode de synthèse a été utilisée pour essayer d'obtenir β -Yb(IO₃)₃, une phase dihydratée a été synthétisée. La structure est présentée dans la partie IV.6 de ce chapitre.

IV.2.1.3. Synthèses des phases hydratées d'iodate d'yttrium

Si l'on travaille dans les conditions opératoires précédentes mais en chauffant à 140°C et non plus à 200°C, on obtient une phase dihydratée de l'iodate d'yttrium $Y(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$ déjà caractérisée sur monocristal [6], dans laquelle une molécule d'eau est coordonnée à l'ion yttrium et l'autre est une molécule de solvation.

Si le mélange réactionnel est chauffé entre 120°C et 130°C, on forme une autre phase dihydratée $Y(IO_3)_3 \cdot 2(H_2O)$ caractérisée sur monocristal [7], dans laquelle les deux molécules d'eau sont coordonnées à l'yttrium.

IV.2. 2. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes de poudre présentés sur les figures IV.3 et IV.4, ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8.

Le diffractogramme de poudre de la phase α - $Y(IO_3)_3$ est comparé à celui présent dans les banques de données. Cette comparaison nous permet d'affirmer qu'il s'agit de la même phase. α - $Y(IO_3)_3$ correspond donc au composé d'abord indexé dans le groupe d'espace $P2_1$ par Abrahams [2] puis par la suite dans $P2_1/a$ [3]. Ce diffractogramme de poudre est analogue à celui de α - $Dy(IO_3)_3$ (figure IV.3) mais aussi à tous les autres iodates de lanthanides de type 1 présents dans les banques de données.

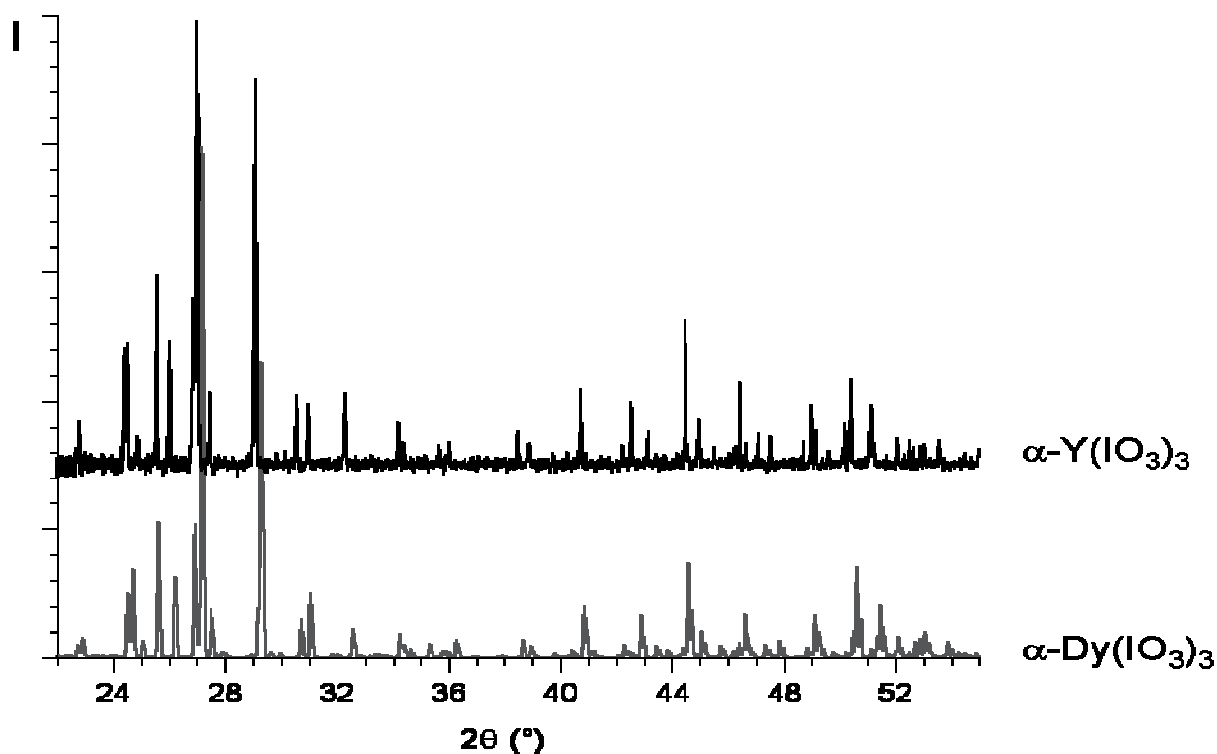


Figure IV.3 : Diffractogramme de poudre de $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et de $\alpha\text{-Dy}(\text{IO}_3)_3$ enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides (Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) présentent des diffractogrammes de poudre analogues entre eux (figure IV.4) et à ceux de $\beta\text{-Lu}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Yb}(\text{IO}_3)_3$. La figure IV.5 présente un agrandissement de ces diffractogrammes de poudre de manière à montrer l'évolution des raies de diffraction en fonction de la nature du cation.

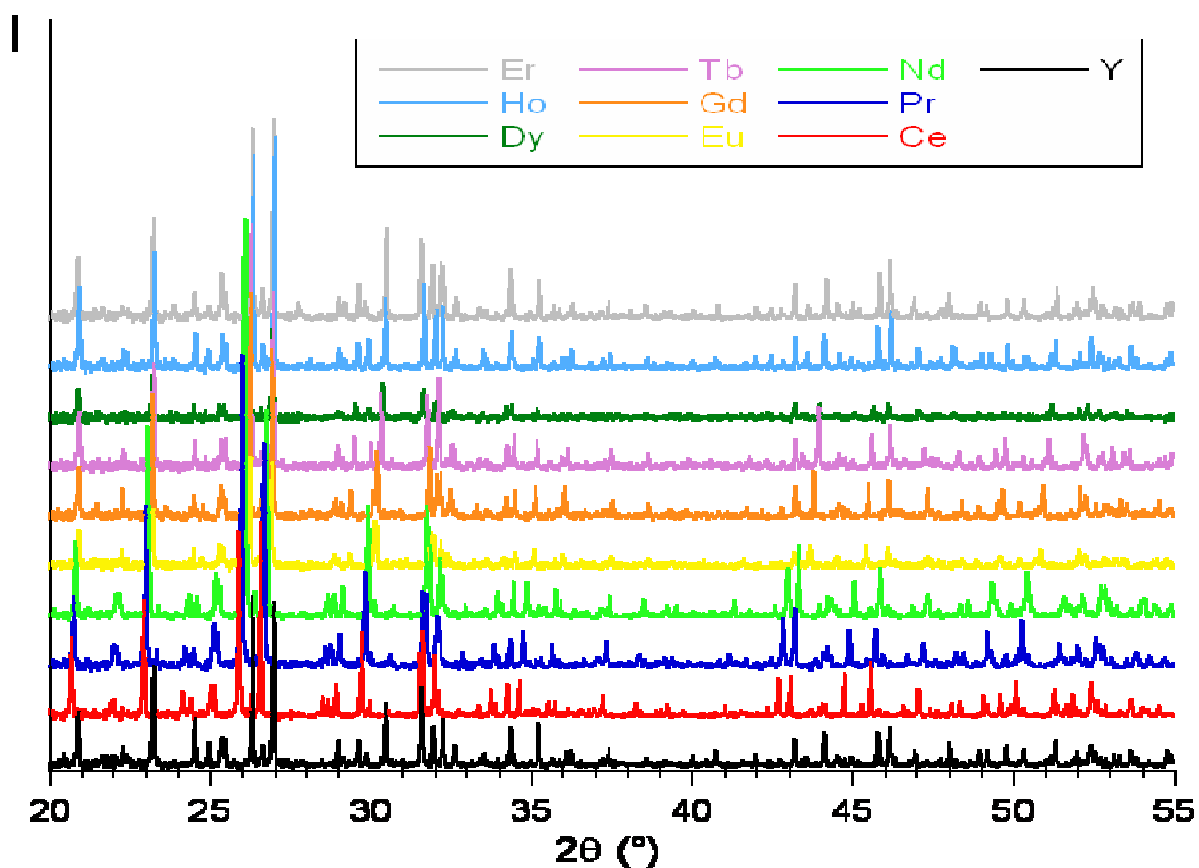


Figure IV.4 : Diffractogrammes de poudre des phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

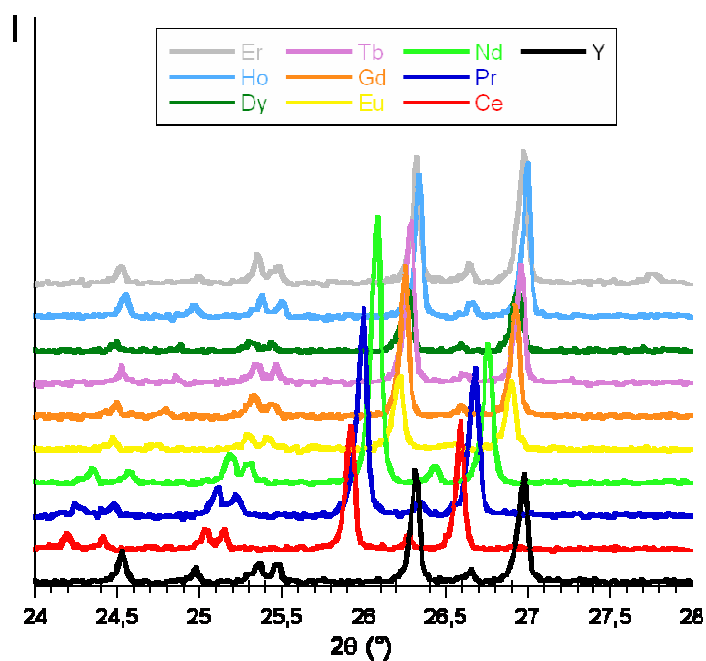


Figure IV.5 : Diffractogrammes de poudre des phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides agrandis sur un faible domaine angulaire ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

IV.2.3. Analyse thermique de α -Y(IO₃)₃ et β -Y(IO₃)₃

Les analyses thermiques ont seulement été effectuées sur les deux iodates anhydres d'yttrium. Les courbes DSC sont présentées sur la figure IV.6.

Les deux iodates présentent le même comportement thermique. Les courbes montrent un seul pic endothermique à 600°C. La composition du résidu a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre et identifiée comme étant la phase cubique de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ (fiche ICDD n°76-0151).

Des études sur ces deux phases menées en four ne montrent aucune transition de phase avant la décomposition à 600°C et aucun traitement thermique ne permet de passer de l'une à l'autre.

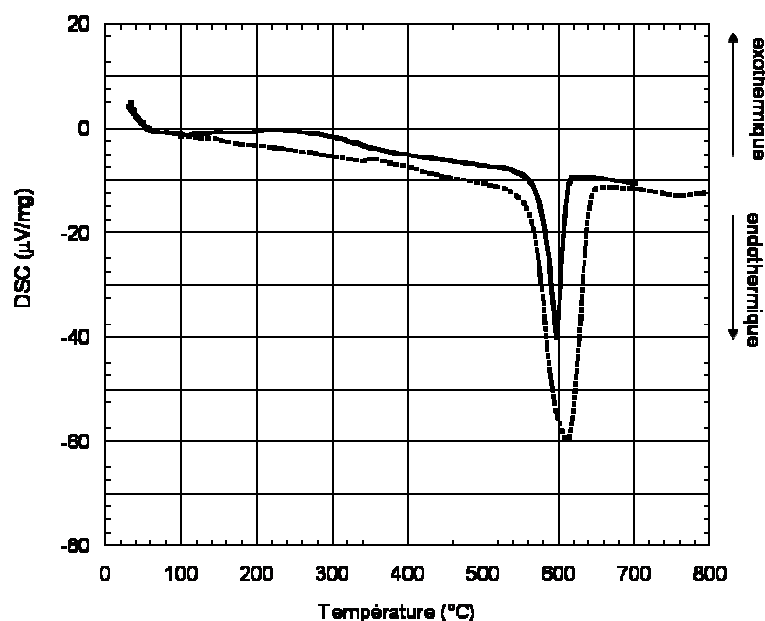


Figure IV.6 : Courbes DSC de α -Y(IO₃)₃ (trait plein) et β -Y(IO₃)₃ (trait en pointillé)

La décomposition des iodates anhydres de lanthanides (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu pour la phase α et Yb, Lu pour la phase β) a été étudiée par Nassau *et al.* en 1974 [8]. Les courbes DTA ne montrent qu'un seul pic endothermique pour chaque composé à $515 \pm 20^{\circ}\text{C}$ (début de la décomposition). Il se forme alors la phase cubique de l'oxyde de lanthanide correspondant (Ln₂O₃).

IV.3. Etude structurale des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides

IV.3.1. Etude structurale de α -Y(IO₃)₃ et α -Dy(IO₃)₃

Les conditions d'enregistrement et d'affinement des deux structures sont présentées dans le tableau IV.2. La description structurale est faite sur l'iodate d'yttrium. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau IV.3 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau IV.4 pour α -Y(IO₃)₃. Les données concernant α -Dy(IO₃)₃ sont présentées en annexe 1.

Tableau IV.2 : Données cristallographiques et affinement structural de α -Y(IO₃)₃ de α -Dy(IO₃)₃.

Formule	α -Y(IO ₃) ₃	α -Dy(IO ₃) ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	613,6	687,2
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	7,038(2)	7,050(1)
b (Å)	8,466(1)	8,429(1)
c (Å)	13,317(2)	13,319(3)
β (°)	99,65(1)	99,70(1)
V (Å ³)	782,3(2)	780,2(2)
Z	4	4
D_x (g.cm ⁻³)	5,21	5,85
μ (mm ⁻¹)	10,346	11,425
$F(000)$	1080	1188
Domaine angulaire θ	3,08 à 21,4	3,07 à 21,39
Limites d'indices	$-9 \leq 9, -10 \leq 10, -17 \leq 17$	$-8 \leq 9, -10 \leq 10, -17 \leq 17$
Réflexions mesurées	18005	11826
Réflexions indépendantes	1750	1758
Dimensions du cristal (mm)	0,28×0,25×0,20	0,24×0,19×0,14
Paramètres affinés	118	118
R_{int}	0,0404	0,0303
$R_1^{(a)}$	0,0281	0,0187
$\omega R_2^{(b)}$	0,0567	0,0321
Goodness of fit S	1,308	1,251
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å ⁻³)	1,259/-1,938	0,739/-0,99

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau IV.3 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour α -Y(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Y	0,8285(1)	0,7543 (1)	0,8546(1)	0,0070(1)
I1	0,3308(1)	0,5424(1)	0,8556(1)	0,0073(1)
I2	0,8360(1)	0,2922(1)	0,8900(1)	0,0091(1)
I3	0,7293(1)	0,5214(1)	0,6096(1)	0,0079(1)
O11	0,5292(6)	0,6727(5)	0,8611(4)	0,0211(9)
O12	0,3402(6)	0,4675(5)	0,7299(3)	0,0135(8)
O13	0,1467(5)	0,6907(5)	0,8226(3)	0,0138(8)
O21	0,8454(6)	0,4715(5)	0,8182(3)	0,0163(8)
O22	0,6358(6)	0,3319(6)	0,9542(3)	0,0223(9)
O23	1,0354(6)	0,3328(5)	0,9901(3)	0,0148(8)
O31	0,7730(6)	0,7088(5)	0,6758(3)	0,0144(8)
O32	0,9761(6)	0,4695(5)	0,6110(3)	0,0145(8)
O33	0,6769(6)	0,5804(5)	0,4787(3)	0,0146(8)

Tableau IV.4 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour α -Y(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Y	0,0064(2)	0,008(1)	0,007(1)	0,001(1)	0,001(1)	-0,000(1)
I1	0,007(1)	0,007(1)	0,007(1)	-0,00(1)	0,001(1)	-0,001(1)
I2	0,013(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,000(1)
I3	0,007(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,000(1)
O11	0,014(2)	0,015(2)	0,036(3)	-0,010(2)	0,006(2)	-0,010(2)
O12	0,018(2)	0,014(2)	0,009(2)	-0,004(1)	0,002(2)	-0,004(2)
O13	0,011(2)	0,018(2)	0,013(2)	0,004(2)	0,003(2)	0,007(2)
O21	0,029(2)	0,008(2)	0,011(2)	-0,001(1)	0,000(2)	0,002(2)
O22	0,016(2)	0,032(3)	0,022(2)	-0,005(2)	0,009(2)	-0,003(2)
O23	0,017(2)	0,019(2)	0,008(2)	0,003(2)	-0,002(1)	0,003(2)
O31	0,024(2)	0,010(2)	0,009(2)	-0,001(1)	0,004(2)	0,004(2)
O32	0,011(2)	0,015(2)	0,018(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,005(2)
O33	0,015(2)	0,022(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,000(1)	-0,003(2)

α -Y(IO₃)₃ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'yttrium et de trois groupements iodate.

Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans les tableaux IV.5 et IV.6 pour α -Y(IO₃)₃.

Tableau IV.5 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour α -Y(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Y	O11	2,233(4)	I2	O21	1,801(4)
Y	O23 ^I	2,252(4)	I2	O22	1,798(4)
Y	O32 ^{II}	2,282(4)	I2	O23	1,799(4)
Y	O12 ^{III}	2,343(4)			
Y	O31	2,379(4)	I2	O13 ^V	2,983(4)
Y	O13 ^{IV}	2,410(4)	I2	O31 ^{VI}	3,109(4)
Y	O21	2,450(4)	I2	O32 ^{VI}	3,036(4)
I1	O11	1,771(4)	I3	O31	1,816(4)
I1	O12	1,802(4)	I3	O32	1,789(4)
I1	O13	1,805(4)	I3	O33	1,792(4)
I1	O22	2,926(4)	I3	O13 ^V	3,027(4)
I1	O22 ^{VII}	2,723(4)	I3	O22	2,793(4)
I1	O31 ^V	2,930(4)	I3	O33 ^{VIII}	3,029(4)

Les positions équivalents sont : ^I (2-x, 1-y, 2-z) ; ^{II} (2-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{III} (1-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{IV} (1+x, y, z) ; ^V (1-x, y-1/2, 3/2-z) ; ^{VI} (2-x, y-1/2, 3/2-z) ; ^{VII} (1-x, 1-y, 2-z) ; ^{VIII} (1-x, 1-y, 1-z).

Tableau IV.6 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour α -Y(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Y	O23 ^I	97,0(2)				
O11	Y	O32 ^{II}	141,3(2)				
O23 ^I	Y	O32 ^{II}	85,9(2)				
O11	Y	O12 ^{III}	81,5(2)				
O23 ^I	Y	O12 ^{III}	142,8(2)	O11	I1	O12	96,1(2)
O32 ^{II}	Y	O12 ^{III}	73,8(2)	O11	I1	O13	96,1(2)
O11	Y	O31	89,5(2)	O12	I1	O13	98,9(2)
O23 ^I	Y	O31	147,1(2)				
O32 ^{II}	Y	O31	108,8(2)				
O12 ^{III}	Y	O31	70,0(2)	O21	I2	O22	101,3(2)
O11	Y	O13 ^{IV}	148,1(2)	O22	I2	O23	100,8(2)
O23 ^I	Y	O13 ^{IV}	79,9(1)	O21	I2	O23	98,0(2)
O32 ^{II}	Y	O13 ^{IV}	70,6(2)				
O12 ^{III}	Y	O13 ^{IV}	119,9(1)				
O31	Y	O13 ^{IV}	77,8(1)	O31	I3	O32	97,2(2)
O11	Y	O21	77,4(2)	O31	I3	O33	102,7(2)
O23 ^I	Y	O21	80,5(2)	O32	I3	O33	96,8(2)
O32 ^{II}	Y	O21	140,6(2)				
O12 ^{III}	Y	O21	134,1(2)				
O31	Y	O21	69,5(1)				
O13 ^{IV}	Y	O21	70,7(2)				

Les positions équivalents sont : ^I (2-x, 1-y, 2-z) ; ^{II} (2-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{III} (1-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{IV} (1+x, y, z).

L'environnement de l'atome d'yttrium est constitué de 8 atomes d'oxygène, 7 dont la distance M-O est comprise entre 2,233(4) Å à 2,450(4) Å et 1 à une distance plus longue égale à 2,533(4) Å. Aussi de manière à déterminer quelle coordinence adopte le cation, le concept de « bond valence sum » [9], qui permet de déterminer la valence d'un atome en considérant les différentes longueurs de liaison, a été utilisé. La formule employée est la suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O} = \sum \exp[(R_{M-O} - d_{M-O}) / b]$$

avec : R_{M-O} : valeur de la distance M-O standard déterminée à partir d'environnements cationiques différents présents dans la littérature

d_{M-O} : longueur de la liaison M-O

b : constante universelle égale à 0,37 Å

En considérant les 8 liaisons Y-O, la sphère de coordination du cation est un prisme trigonal bicaupé (figure 7a) et le calcul donne une valence pour Y^{3+} de 3,24. En revanche, si seules les 7 plus courtes distances sont prises en compte, la sphère de coordination est un prisme trigonal monocapé (figure 7b et c) et la valence pour Y^{3+} est alors égale à 3,0. Ainsi, d'après le calcul, il est préférable de considérer que la coordinence de l'atome d'yttrium est 7. Dans le cas des iodates anhydres de lanthanides (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er) étudiés sur monocristal, la coordinence proposée du cation est 8 [4, 5] ce qui est certainement le cas des cations les plus gros tels que Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} . En revanche pour les cations tels que Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} de rayon ionique comparable à celui de Y^{3+} , la coordinence de 7 doit être envisagée comme nous l'avons vérifié pour $Gd(IO_3)_3$ (valence égale à 3,34 en considérant 8 liaisons et valence égale à 3,07 en ne considérant que 7 liaisons) et $Tb(IO_3)_3$ (valence égale à 3,33 en considérant 8 liaisons et valence égale à 3,07 en ne considérant que 7 liaisons)*.

* Les valeurs des distances standard Ln-O utilisées dans le concept de « bond valence sum » sont calculées avec peu de structures. Aussi, la statistique est moins bonne ce qui expliquerait ces écarts à la valence 3.

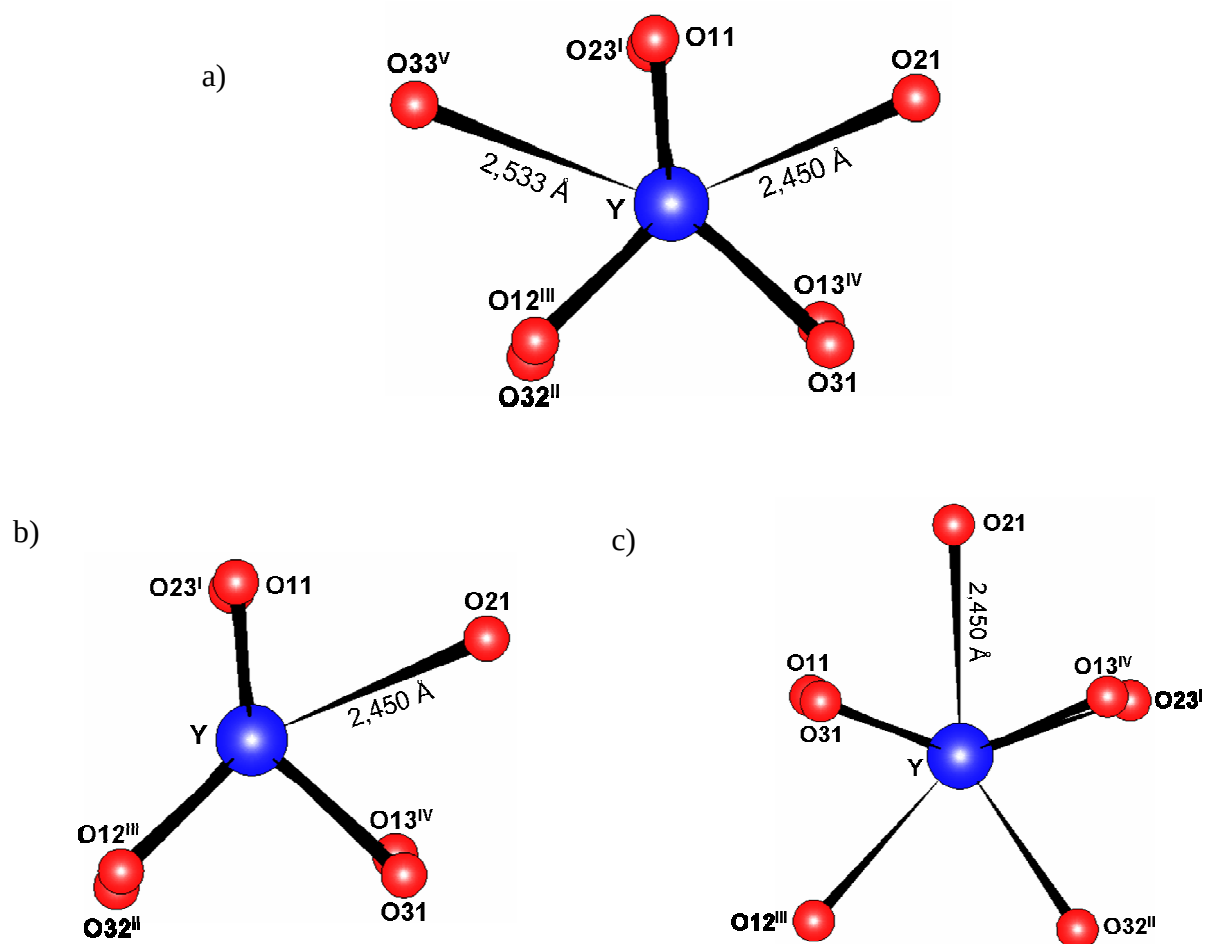
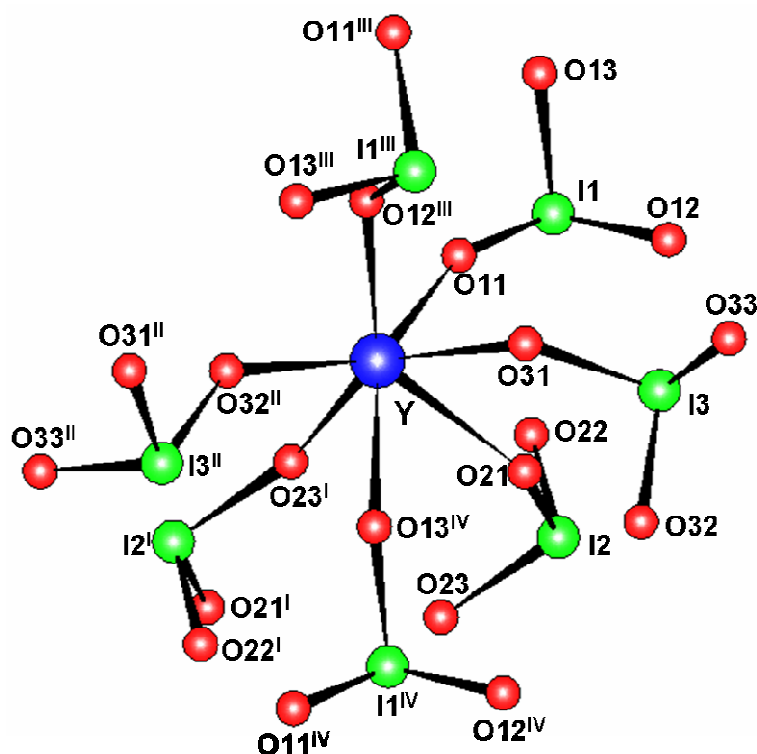


Figure IV.7 : a) Sphère de coordination de l'atome d'yttrium en coordinence 8 (prisme trigonal bicapé). b, c) Sphère de coordination de l'atome d'yttrium en coordinence 7 (prisme trigonal monocapé, vues sous différentes orientations).

L'atome d'yttrium est ainsi coordonné à 7 atomes d'oxygène provenant de 7 groupements iodate différents, 3 groupes I(1)O₃, 2 groupes I(2)O₃ et 2 groupes I(3)O₃ (figure IV.8). La valeur moyenne des distances Y-O est de 2,34 Å. C'est une valeur tout à fait comparable à celle prévisible pour une coordinence égale à 7 : 2,31 Å si on utilise la somme des rayons ioniques de ces atomes, à savoir 0,96 Å pour Y³⁺ en coordinence 7 et 1,35 Å pour O²⁻ en coordinence 2 [10]. Les angles O-Y-O varient entre 69,5(1)° et 148,1(2)°. L'angle dièdre entre les faces trigonales (O11-O12^{III}-O31) et (O13^{IV}-O23^I-O32^{II}) est de 10,96°. Le plan carré défini par les atomes (O11-O13^{IV}-O23^I-O31) a une déviation moyenne au plan de 0,025 Å. La position capée est occupée par l'atome O21 dont la distance Y-O est la plus longue (2,450(4) Å).

Figure IV.8 : Environnement pour l'atome d'yttrium dans α -Y(IO₃)₃.

Dans α -Dy(IO₃)₃, le même problème concernant la coordinence du cation a été rencontré. Les calculs de « bond-valence sum » [9] donnent une valence totale pour Dy³⁺ de 3,41 en coordinence 8 et de 3,15 en coordinence 7 *. Il est donc préférable de considérer une coordinence de 7 pour l'atome de dysprosium. La géométrie autour du cation est également un prisme trigonal monocapé.

Les distances Dy-O vont de 2,237(3) Å à 2,439(3) Å et les angles O-Dy-O varient entre 69,3(1)° et 148,3(1)°. L'angle dièdre entre les faces trigonales est de 11,08° et les atomes constituant le plan carré ont une déviation moyenne par rapport à un plan moyen de 0,027 Å. La distance Dy-O la plus longue correspond à l'atome d'oxygène en position capée.

* Les valeurs des distances standard Ln-O utilisées dans le concept de « bond valence sum » sont calculées avec peu de structures. Aussi, la statistique est moins bonne ce qui expliquerait ces écarts à la valence 3.

Les atomes d'iode I1, I2 et I3 adoptent l'environnement habituel du type AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes I-O de longueurs moyennes 1,793(4) Å, 1,799(4) Å et 1,799(4) Å respectivement et trois liaisons faibles allant de 2,723(4) Å à 3,109(4) Å (figure IV.9). Le groupe I(1)O₃ est coordonné de façon trismonodente à trois atomes d'yttrium. Quant aux groupes I(2)O₃ et I(3)O₃, ils sont seulement liés de façon bismonodente à deux atomes d'yttrium, les atomes O22 et O33 étant non coordonnés sur les métaux.

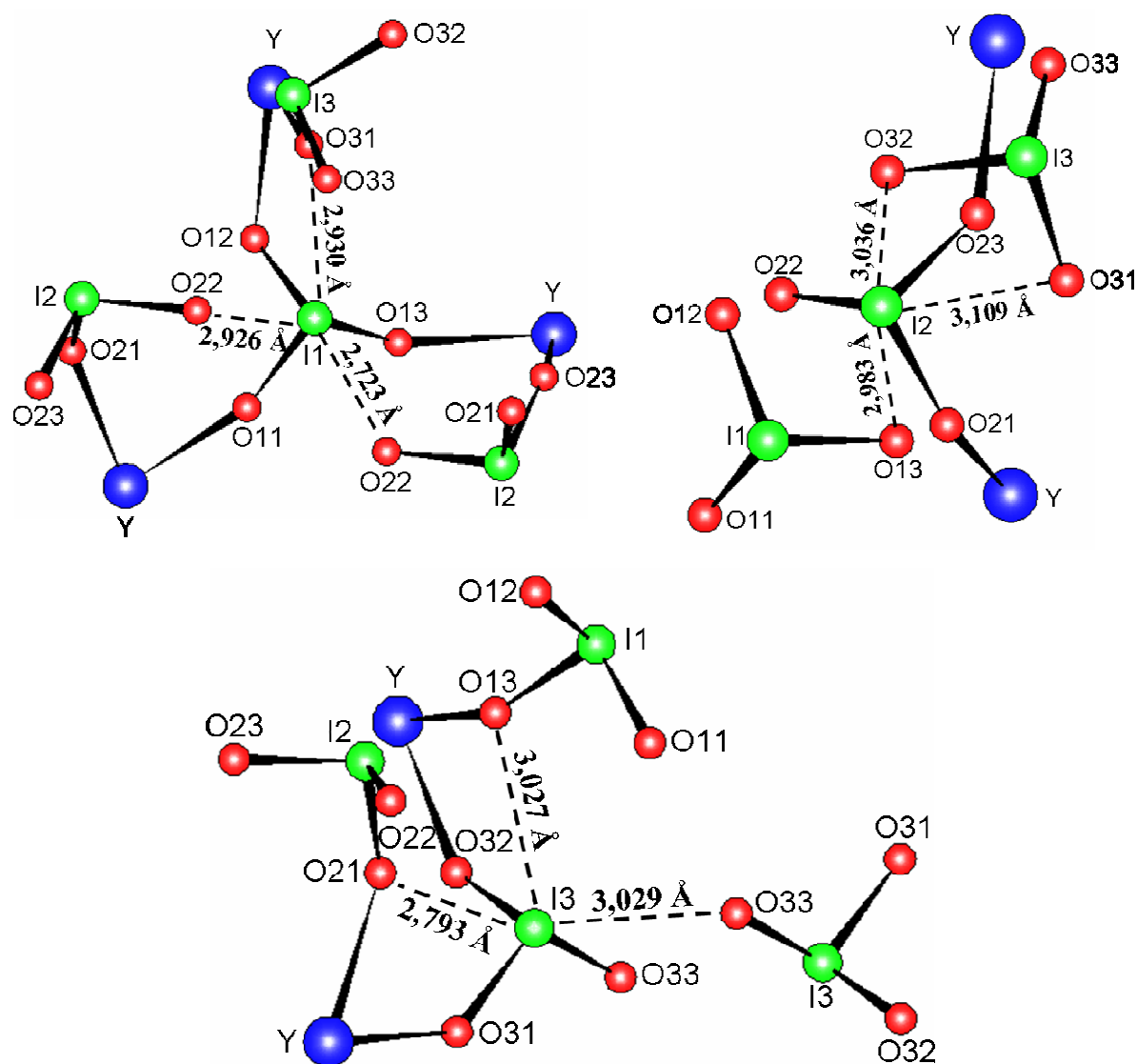


Figure IV.9 : Environnement des atomes d'iode dans α -Y(IO₃)₃.

Par conséquent, chaque atome d'yttrium est relié à sept autres atomes métalliques par l'intermédiaire de ponts iodate (figure IV.10).

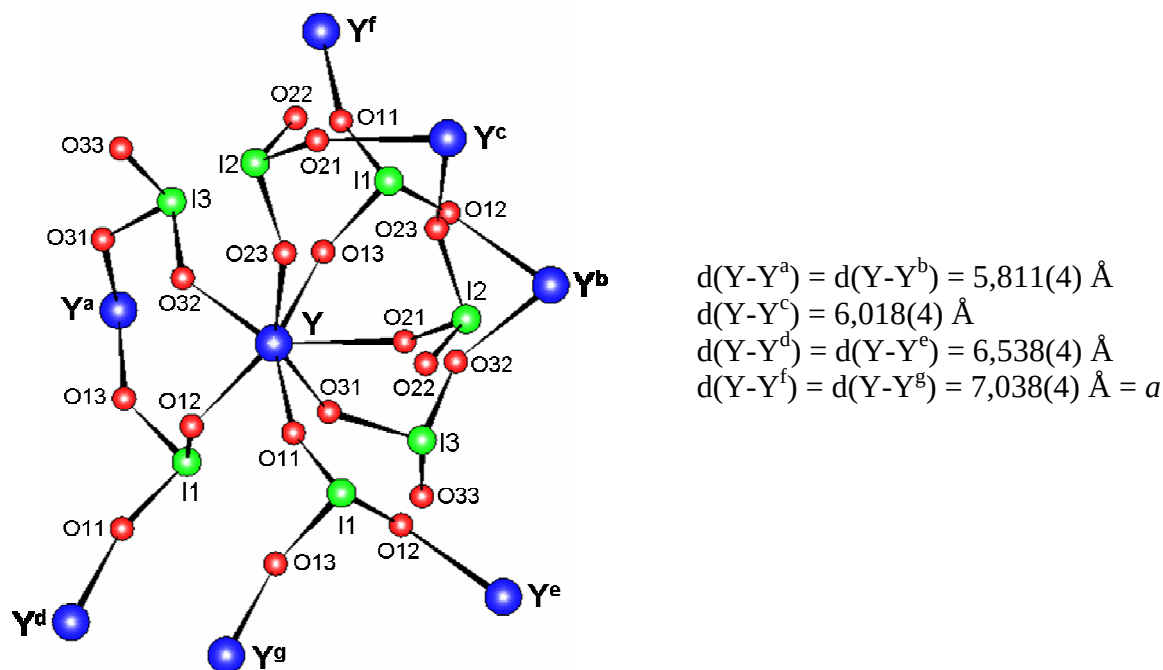
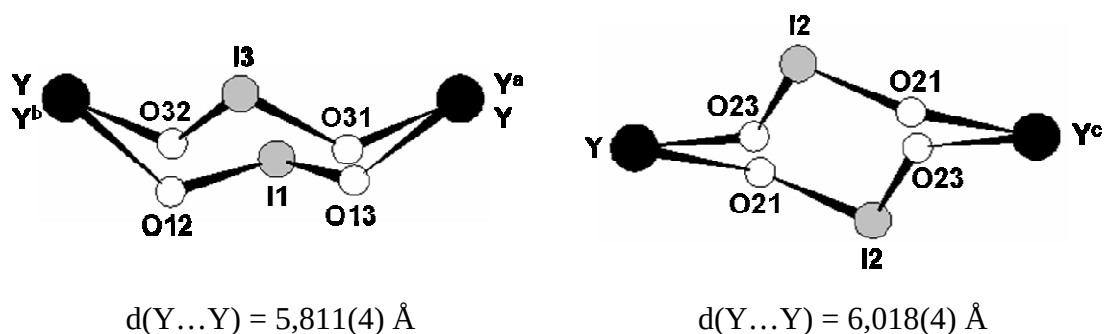


Figure IV.10 : Environnement de l'atome d'yttrium dans $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$.

Trois atomes d'yttrium sont reliés à l'yttrium central par des doubles ponts iodate conduisant à la formation de cycles à 8 chaînons et aux distances entre cations les plus courtes 5,811(4) Å et 6,018(4) Å. La conformation de ces cycles étant différentes, les distances Y...Y le sont également. Ces cycles sont représentés ci-dessous.



La connexion se fait soit par les atomes O21 et O23 de deux groupes $\text{I}(2)\text{O}_3$ déduit l'un de l'autre par un centre d'inversion ($d(Y...Y^c) = 6,018(4) \text{ \AA}$), soit par un groupe $\text{I}(1)\text{O}_3$ via O12 et O13 et un groupe $\text{I}(3)\text{O}_3$ via O31 et O32 ($d(Y...Y^a) = d(Y...Y^b) = 5,811(4) \text{ \AA}$). Dans ce dernier cas, les atomes d'yttrium Y^a et Y^b sont chacun déduit de l'atome Y par un axe 2_1 parallèle à $\vec{b}$.

Les quatre autres atomes d'yttrium voisins de l'atome métallique central sont reliés par des ponts iodate simples. Les distances entre cations sont équivalentes deux à deux. La distance $Y...Y$ la plus courte ($d(Y...Y^d) = d(Y...Y^e) = 6,538(4) \text{ \AA}$) s'établit au travers d'un groupement iodate $I(1)O_3$ coordonné de façon bismonodente par les atomes O11 et O12. Les atomes d'yttrium Y^d et Y^e sont chacun déduit de l'atome Y central par un axe 2_1 parallèle à $\vec{b}$. Enfin, la distance la plus longue est égale au paramètre a ($7,038(4) \text{ \AA}$). Les atomes Y^f et Y^g sont reliés à l'yttrium central par l'intermédiaire de groupes iodate $I(1)O_3$ coordonnés de façon bismonodente par les atomes O11 et O13.

Dans la structure de $\alpha\text{-Dy}(\text{IO}_3)_3$, les atomes de dysprosium reliés par des doubles ponts iodate ont des distances $Dy...Dy$ qui s'étendent de $5,809(4) \text{ \AA}$ à $6,001(4) \text{ \AA}$ et de $6,526(4) \text{ \AA}$ à $7,050(4) (= a) \text{ \AA}$ pour ceux reliés par des ponts iodate simples.

La phase α de l'iodate d'yttrium présente une structure tridimensionnelle. Pour décrire le plus simplement possible cet empilement, on peut considérer que les polyèdres de coordination des atomes d'yttrium forment des chaînes hélicoïdales parallèles à l'axe $\vec{b}$ (figure IV.11 et IV.12) reliées entre elles dans les deux autres directions.

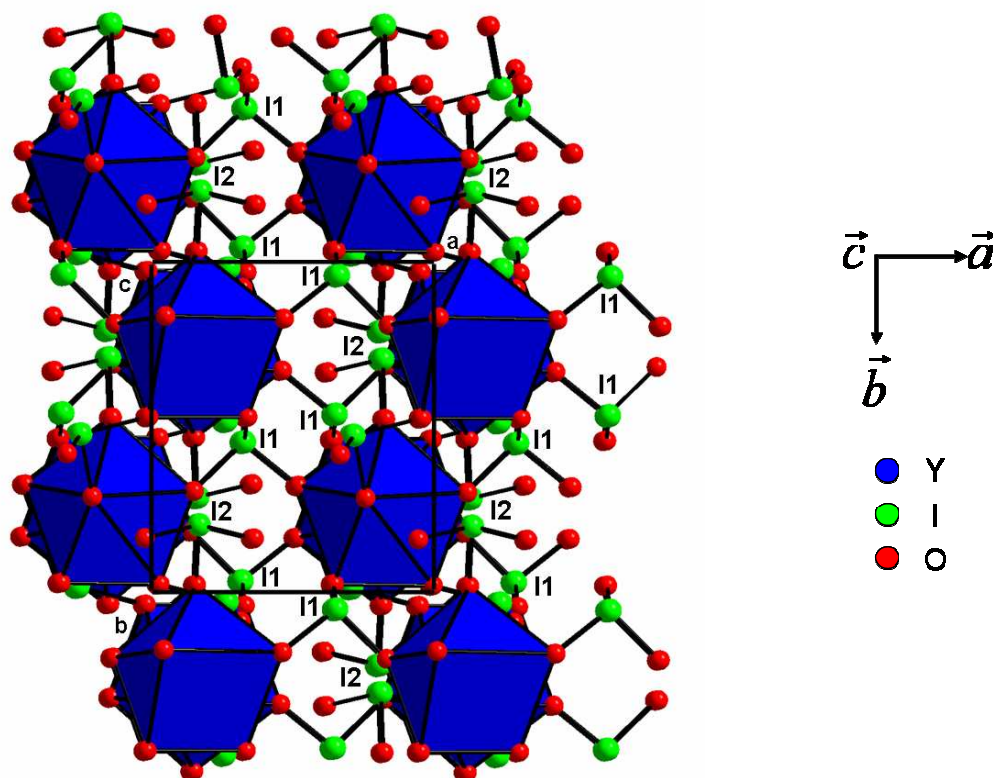


Figure IV.11 : Projection de la structure de $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ sur le plan (001) avec les polyèdres de coordination des atomes d'yttrium.

La connexion intrachaîne se fait par des groupements $I(1)O_3$ et $I(3)O_3$ via respectivement les atomes O12 et O13 et O31 et O32 ($d(Y...Y) = 5,811(4) \text{ \AA}$). Les connexions entre chaînes parallèlement à l'axe $\bar{c}$ sont assurées par les groupements iodate $I(2)O_3$ au travers des atomes O21 et O23 ($d(Y...Y) = 6,018(4) \text{ \AA}$) (figure IV.12) et parallèlement à l'axe $\bar{a}$, elles se font par les groupements $I(1)O_3$ via les atomes O11 et O12 ($d(Y...Y) = 6,538(4) \text{ \AA}$) ou O11 et O13 ($d(Y...Y) = 7,038(4) \text{ \AA} = a$) (figure IV.13).

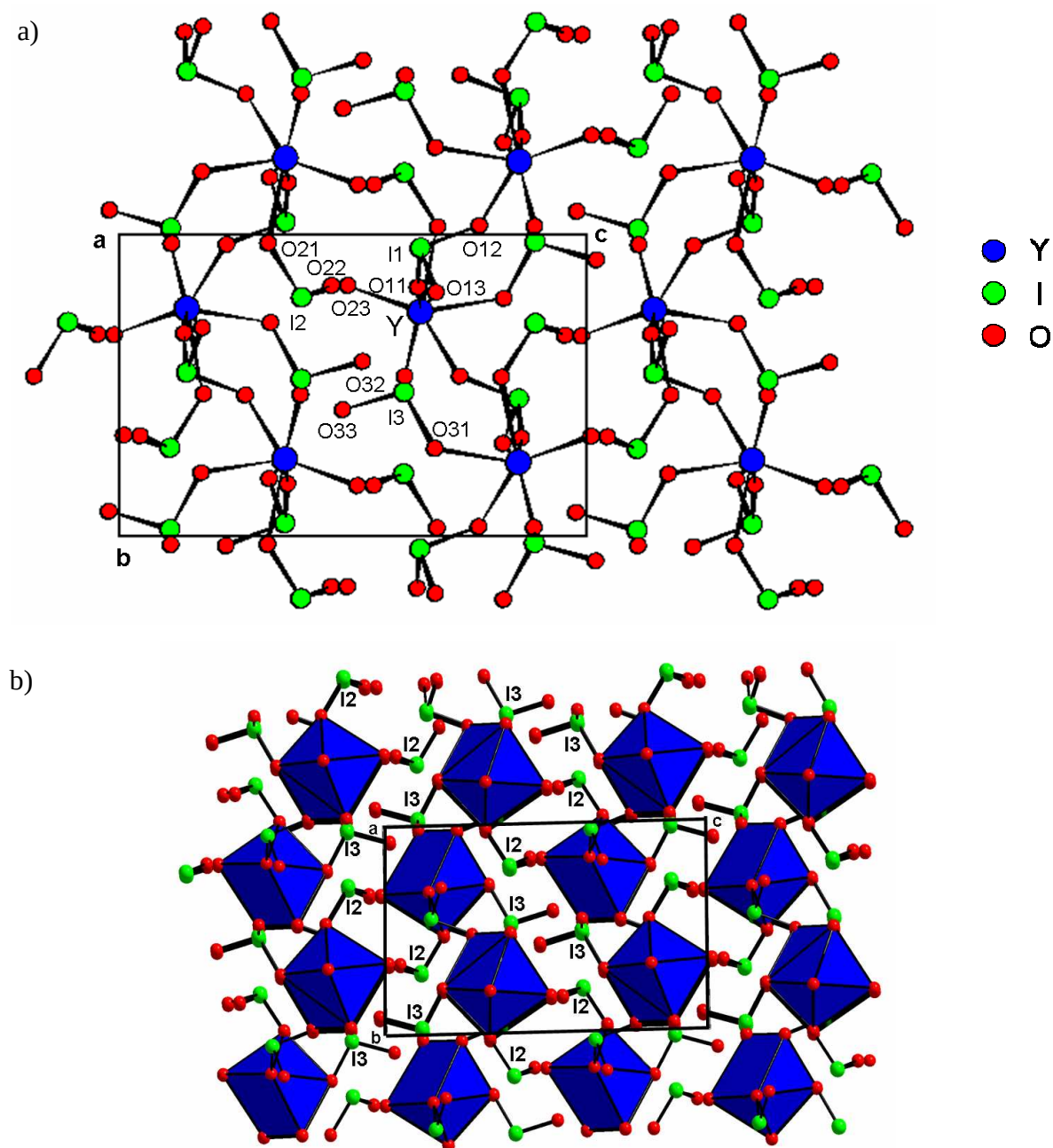


Figure IV.12 : a) Structure de $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ en projection sur le plan (100).
b) Projection des polyèdres de coordination des atomes d'yttrium sur le plan (100).

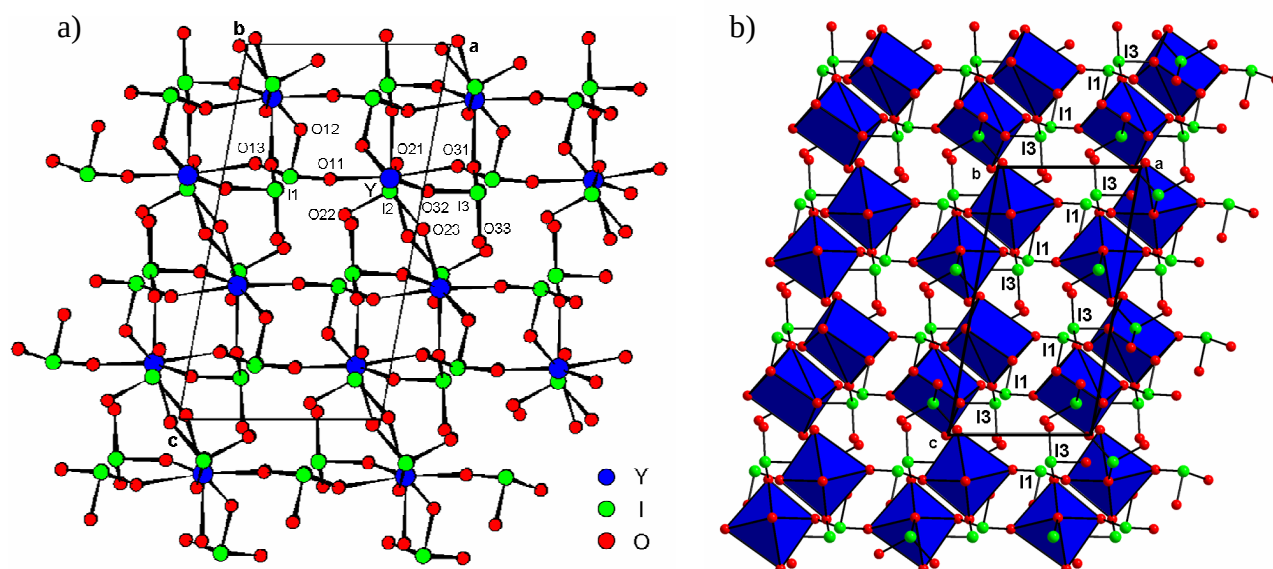


Figure IV.13 : a) Structure de α -Y(IO₃)₃ en projection sur le plan (010).
b) Projection des polyèdres de coordination des atomes d'yttrium sur le plan (010).

IV.3.2. Etude structurale des phases β des iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ces structures sont présentées dans le tableau IV.7. La description de la structure est faite sur β -Y(IO₃)₃. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau IV.8 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau IV.9 pour β -Y(IO₃)₃. Les données concernant les iodates de lanthanides β -Ln(IO₃)₃ sont présentées en annexe 1.

Tableau IV.7 : Données cristallographiques et affinement structural de β -Y(IO₃)₃ et β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).

Formule	β -Y(IO ₃) ₃	β -Ce(IO ₃) ₃	β -Pr(IO ₃) ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	613,61	664,82	665,61
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	8,685(1)	8,876(1)	8,850(1)
b (Å)	5,964(1)	5,934(1)	5,924(1)
c (Å)	14,958(1)	15,340(1)	15,325(1)
β (°)	96,99(2)	97,04(2)	96,91(2)
V (Å ³)	769,0(2)	801,9(2)	797,6(2)
Z	4	4	4
D_x (g.cm ⁻³)	5,30	5,51	5,54
μ (mm ⁻¹)	10,524	9,135	9,395
Dimensions du cristal (mm)	0,38×0,30×0,15	0,18×0,11×0,1	0,26×0,16×0,16
F(000)	1080	1156	1160
Domaine angulaire θ	3,28 à 21,4	3,27 à 21,41	3,46 à 21,42
Limite d'indices	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19
Réflexions mesurées	9406	11299	10098
Réflexions indépendantes	1747	1755	1676
R_{int}	0,0291	0,0376	0,1045
Paramètres affinés	118	118	118
$R_1^{(a)}$	0,0308	0,0265	0,0543
$\omega R_2^{(b)}$	0,0666	0,0561	0,0968
Goodness of fit S	1,322	1,16	1,013
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å ⁻³)	1,781/-2,709	1,088/-1,432	2,279/-1,84

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Formule	β -Eu(IO ₃) ₃	β -Gd(IO ₃) ₃	β -Tb(IO ₃) ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	676,66	681,95	683,62
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	8,746(1)	8,734(1)	8,738(1)
b (Å)	5,902(1)	5,900(1)	5,924(1)
c (Å)	15,183(1)	15,057(1)	15,066(1)
β (°)	96,89(2)	97,01(2)	96,85(2)
V (Å ³)	778,1(2)	770,1(2)	774,3(2)
Z	4	4	4
D_x (g.cm ⁻³)	5,78	5,88	5,86
μ (mm ⁻¹)	10,603	10,988	11,212
Dimensions du cristal (mm)	0,22×0,19×0,16	0,24×0,17×0,14	0,18×0,13×0,08
F(000)	1176	1180	1184
Domaine angulaire θ	3,29 à 21,43	3,3 à 21,39	3,52 à 21,4
Limite d'indices	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19
Réflexions mesurées	11615	11706	14257
Réflexions indépendantes	1771	1693	1691
R_{int}	0,0365	0,0411	0,0892
Paramètres affinés	118	118	118
$R_1^{(a)}$	0,0211	0,0248	0,0487
$\omega R_2^{(b)}$	0,0401	0,0425	0,0873
Goodness of fit S	1,203	1,172	1,055
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å ⁻³)	0,942/-1,223	1,058/-1,432	2,429/-2,208

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Formule	β -Dy(IO ₃) ₃	β -Ho(IO ₃) ₃	β -Er(IO ₃) ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	687,2	689,63	691,96
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	8,730(1)	8,685(1)	8,672(1)
b (Å)	5,935(1)	5,937(1)	5,959(1)
c (Å)	14,988(1)	14,981(1)	14,949(1)
β (°)	96,85(2)	96,98(2)	96,96(2)
V (Å ³)	771,0(2)	766,7(2)	766,8(2)
Z	4	4	4
D_x (g.cm ⁻³)	5,92	5,97	5,99
μ (mm ⁻¹)	11,561	11,912	12,276
Dimensions du cristal (mm)	0,16×0,16×0,13	0,2×0,2×0,1	0,32×0,12×0,1
F(000)	1188	1192	1196
Domaine angulaire θ	3,28 à 21,41	3,29 à 21,39	3,28 à 21,4
Limite d'indices	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19	-11 ≤ 11, -7 ≤ 7, -19 ≤ 19
Réflexions mesurées	11796	12654	9284
Réflexions indépendantes	1757	1748	1729
R_{int}	0,043	0,0323	0,032
Paramètres affinés	118	118	118
$R_1^{(a)}$	0,0229	0,0183	0,0326
$\omega R_2^{(b)}$	0,0368	0,0351	0,0769
Goodness of fit S	1,155	1,256	1,299
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å ⁻³)	0,886/-0,948	0,977/-1,019	2,744/-2,908

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau IV.8 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Y(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Y	0,5420(1)	0,2797(1)	0,3963(1)	0,008(1)
I1	0,1670(1)	0,3530(1)	0,5208(1)	0,007(1)
I2	0,7190(1)	0,1899(1)	0,6453(1)	0,006(1)
I3	0,8827(1)	0,0938(1)	0,3020(1)	0,007(1)
O11	0,3617(6)	0,3740(8)	0,4880(3)	0,016(1)
O12	0,2255(6)	0,5276(8)	0,6174(3)	0,012(1)
O13	0,0903(6)	0,5680(8)	0,4411(3)	0,014(1)
O21	0,6451(6)	0,1213(8)	0,5314(3)	0,015(1)
O22	0,5795(6)	0,3983(8)	0,6709(3)	0,014(1)
O23	0,6311(6)	-0,0521(8)	0,6915(3)	0,015(1)
O31	0,7257(6)	0,0080(8)	0,3648(3)	0,011(1)
O32	1,0439(6)	0,0862(8)	0,3898(3)	0,015(1)
O33	0,9137(6)	-0,1807(7)	0,2565(3)	0,010(1)

Tableau IV.9 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Y(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Y	0,007(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,003(1)
I1	0,006(1)	0,006(1)	0,008(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,001(1)
I2	0,006(1)	0,006(1)	0,007(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,000(1)
I3	0,007(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,001(1)
O11	0,013(3)	0,016(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,001(2)
O12	0,011(2)	0,012(2)	0,013(2)	-0,004(2)	0,000(2)	-0,002(2)
O13	0,012(2)	0,014(2)	0,014(2)	0,007(2)	-0,002(2)	0,000(2)
O21	0,020(3)	0,015(2)	0,008(2)	-0,003(2)	-0,004(2)	0,003(2)
O22	0,015(3)	0,014(2)	0,014(2)	0,001(2)	0,003(2)	0,009(2)
O23	0,011(3)	0,018(2)	0,017(2)	0,004(2)	0,003(2)	-0,004(2)
O31	0,008(2)	0,011(2)	0,015(2)	0,003(2)	0,008(2)	0,005(2)
O32	0,011(3)	0,018(2)	0,014(2)	-0,007(2)	-0,005(2)	0,001(2)
O33	0,013(2)	0,007(2)	0,009(2)	0,000(2)	0,003(2)	0,001(2)

Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont rapportés dans les tableaux IV.10 et IV.11.

Tableau IV.10 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Y(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Y	O11	2,274(5)	I2	O23	1,808(5)
Y	O21	2,311(5)	I2	O21	1,793(4)
Y	O23 ^{II}	2,312(5)	I2	O22	1,809(5)
Y	O12 ^I	2,354(5)	I2	O32 ^{VI}	2,737(5)
Y	O22 ^I	2,356(5)	I2	O13 ^I	2,650(5)
Y	O31	2,361(4)	I2	O23 ^{VII}	3,041(5)
Y	O33 ^{III}	2,375(4)	I3	O31	1,820(5)
I1	O12	1,804(4)	I3	O32	1,799(5)
I1	O11	1,822(5)	I3	O33	1,806(4)
I1	O13	1,821(4)	I3	O12 ^I	2,776(5)
I1	O13 ^{IV}	2,419(5)	I3	O33 ^{III}	2,941(5)
I1	O31 ^{II}	2,836(5)	I3	O22 ^{VIII}	2,755(5)
I1	O32 ^V	2,646(5)			

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Tableau IV.11 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Y(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Y	O21	78,2(2)				
O11	Y	O23 ^{II}	92,3(2)				
O21	Y	O23 ^{II}	114,4(2)				
O11	Y	O12 ^I	126,3(2)				
O21	Y	O12 ^I	91,7(2)	O12	I1	O13	99,4(2)
O23 ^{II}	Y	O12 ^I	138,0(2)	O12	I1	O11	89,7(2)
O11	Y	O22 ^I	75,6(2)	O13	I1	O11	93,1(2)
O21	Y	O22 ^I	144,3(2)				
O23 ^{II}	Y	O22 ^I	90,6(2)				
O12 ^I	Y	O22 ^I	84,8(2)	O21	I2	O23	93,6(2)
O11	Y	O31	145,2(2)	O21	I2	O22	100,7(2)
O21	Y	O31	72,2(2)	O23	I2	O22	98,2(2)
O23 ^{II}	Y	O31	83,8(2)				
O12 ^I	Y	O31	73,1(2)				
O22 ^I	Y	O31	138,8(2)	O32	I3	O33	96,5(2)
O11	Y	O33 ^{III}	139,5(2)	O32	I3	O31	100,5(2)
O21	Y	O33 ^{III}	142,3(2)	O33	I3	O31	95,5(2)
O23 ^{II}	Y	O33 ^{III}	71,5(2)				
O12 ^I	Y	O33 ^{III}	68,1(2)				
O22 ^I	Y	O33 ^{III}	68,0(2)				
O31	Y	O33 ^{III}	71,6(2)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

β -Y(IO₃)₃ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome d'yttrium et de trois groupements iodate.

L'environnement de l'atome d'yttrium est caractérisé par 7 liaisons de longueurs comprises entre 2,274(5) Å et 2,375(4) Å et 1 liaison longue à 2,758(5) Å. Aussi de manière à déterminer quelle coordinence adopte le cation, le concept de « bond valence sum » [9], a été utilisé. En considérant les 8 liaisons Y-O, cette méthode de calcul donne une valence totale pour Y³⁺ de 3,09. En revanche, si seules les 7 plus courtes distances sont prises en compte la valence totale de Y³⁺ est égale à 2,95. Le calcul donne ici des valeurs de part et d'autre de la valence 3 attendue. Cependant, la valeur de 2,95 étant plus proche de 3 et la 8^{ème} distance étant à 0,4 Å des 7 autres, nous choisissons la coordinence 7 pour Y³⁺ (voir discussion ultérieure sur les structures isotypes β -Ln(IO₃)₃). Ainsi l'ion Y³⁺ est coordonné à des atomes d'oxygène provenant de 7 groupements iodate (2 groupes I(1)O₃, 3 groupes I(2)O₃ et 2 groupes I(3)O₃) (figure IV.14).

Le polyèdre de coordination est un prisme trigonal monocapé (figure IV.14). Les faces trigonales sont respectivement définies par les atomes (O11-O22^I-O23^{II}) et (O12^I-O21-O31) et l'angle dièdre est de 10,3°. Le plan carré défini par les atomes (O12^I-O22^I-O23^{II}-O31) a une déviation moyenne au plan de 0,001 Å. Les angles O-Y-O sont compris entre 68,0(2)° et

145,2(2)°. La position capée est occupée par l'atome O33^{III} dont la distance Y-O est la plus longue 2,375(4) Å.

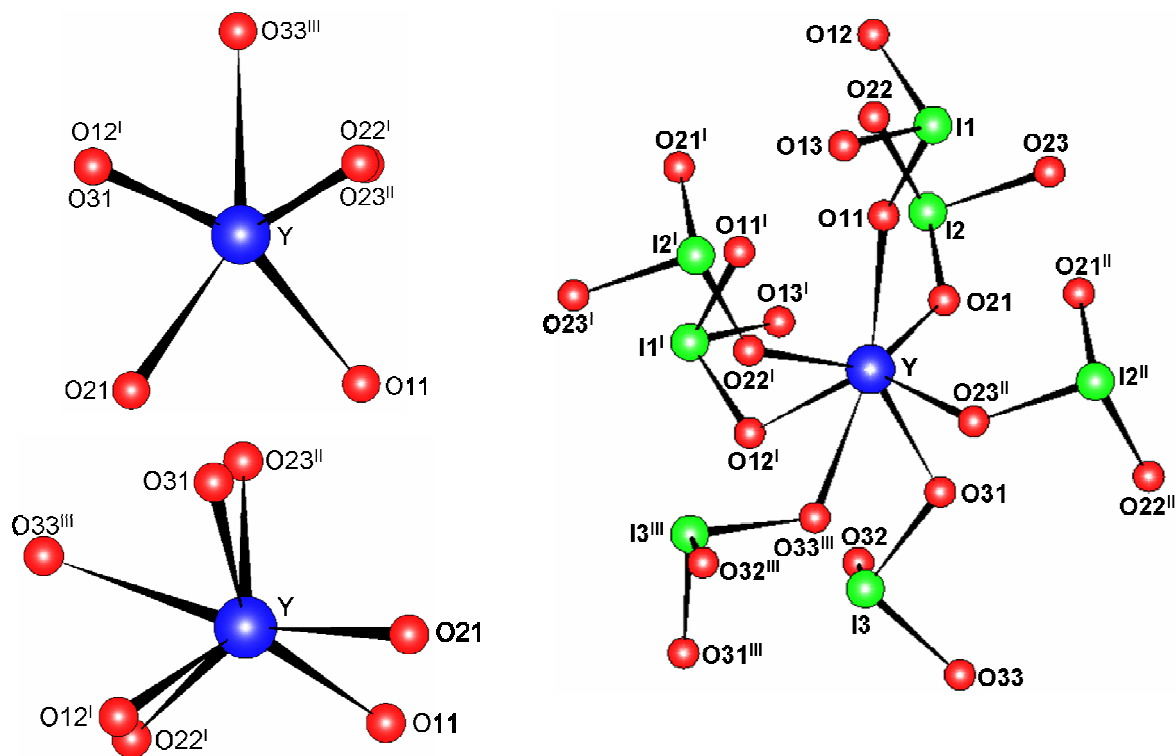


Figure IV.14 : Géométrie et environnement de l'atome d'yttrium dans la structure β -Y(IO₃)₃.

Dans les autres structures d'iodates anhydres de lanthanides du type β étudiées dans ce chapitre, l'environnement cationique est constitué de 7 liaisons comprises entre environ 2,3 Å et 2,5 Å et d'une huitième de distance moyenne 2,7 Å (tableau IV.12). Nous pouvons remarquer que plus le rayon cationique diminue (du cérium à l'erbium) plus l'écart entre les sept liaisons courtes diminue alors que celui entre les 7 plus courtes et la 8^{ème} augmente. Il est donc difficile au vu de ces résultats de choisir entre une coordinence 7 ou 8 pour ces cations sans utiliser le concept de « bond valence sum » [9]. Le tableau IV.12 répertorie les longueurs de liaisons Ln-O et le calcul de la valence du cation en coordinence 7 et 8.

Tableau IV.12 : Longueurs des liaisons Ln-O et valence de Ln en coordinence 7 et 8 dans β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) comparé à β -Y(IO₃)₃.

	longueurs limites des 7 liaisons courtes	longueurs de la 8 ^{ème} liaison longue (Ln-O11 ¹)	valence en coordinence 7 (rayon ionique*)	valence en coordinence 8 (rayon ionique*)
β -Ce(IO ₃) ₃	2,412 – 2,554 Å	2,686 Å	2,83 (1,07 Å)	3,07 (1,143 Å)
β -Pr(IO ₃) ₃	2,387 – 2,530 Å	2,688 Å	2,84 (1,06 Å)	3,07 (1,126 Å)
β -Eu(IO ₃) ₃	2,331 – 2,446 Å	2,689 Å	2,87 (1,01 Å)	3,06 (1,066 Å)
β -Gd(IO ₃) ₃	2,325 – 2,428 Å	2,678 Å	2,92 (1,00 Å)	3,12 (1,053 Å)
β -Tb(IO ₃) ₃	2,308 – 2,411 Å	2,701 Å	2,92 (0,98 Å)	3,09 (1,040 Å)
β -Dy(IO ₃) ₃	2,291 – 2,393 Å	2,727 Å	2,96 (0,97 Å)	3,11 (1,027 Å)
β-Y(IO₃)₃	2,274 – 2,375 Å	2,758 Å	2,95 (0,96 Å)	3,09 (1,019 Å)
β -Ho(IO ₃) ₃	2,278 – 2,386 Å	2,732 Å	2,99 (0,955 Å)	3,13 (1,015 Å)
β -Er(IO ₃) ₃	2,264 – 2,376 Å	2,761 Å	2,99 (0,945 Å)	3,12 (1,004 Å)

* d'après référence [10]

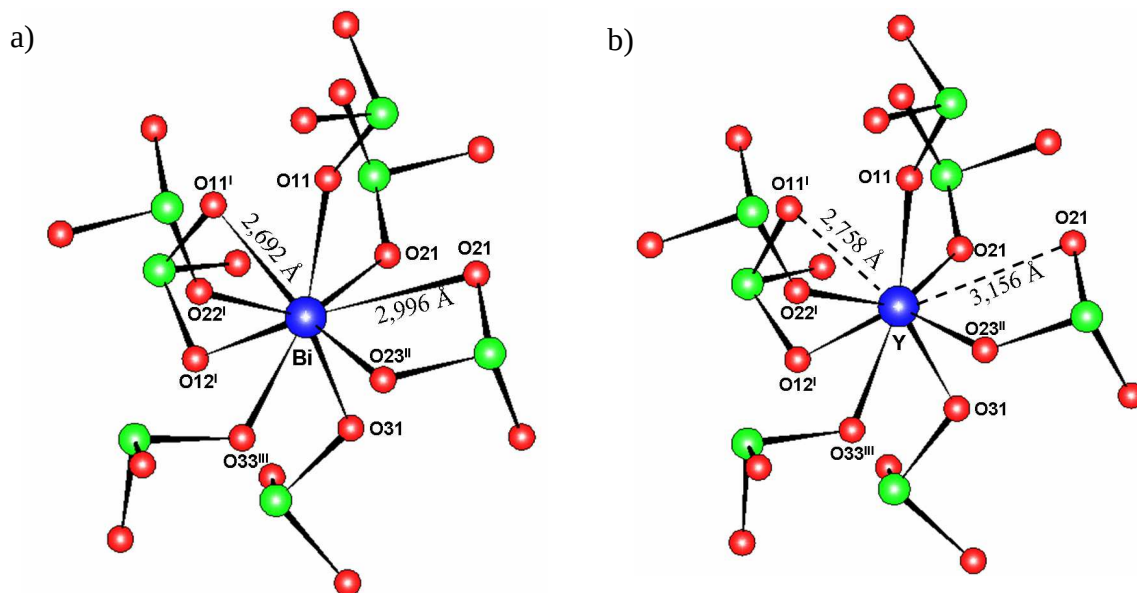
Les valences obtenues pour les ions lanthanide en coordinence 7 et 8 ne permettent pas de généraliser à une valeur unique de la coordinence. Nous remarquons aisément que plus le cation a une taille importante plus la coordinence 8 semble appropriée. En revanche plus il est petit et plus la coordinence 7 convient, le changement de coordinence se faisant entre l'euporium et le gadolinium. Ainsi, les cations Ce³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺ peuvent être décrits en coordinence 8 avec un polyèdre de coordination défini par un prisme trigonal bicapé et les cations Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ et Er³⁺ en coordinence 7 avec une sphère de coordination définie comme l'iodate d'yttrium β par un prisme trigonal monocapé.

Le tableau IV.13 rassemble les valeurs limites des liaisons Ln-O et des angles O-Ln-O. Il donne également pour chaque composé, l'angle dièdre entre les faces trigonales du prisme et la déviation moyenne du plan carré par rapport à un plan moyen pour les cations en coordinence 7.

Tableau IV.13 : Valeurs limites des distances et angles dans les phases β des iodates anhydres de lanthanides.

	valeurs limites des liaisons Ln-O	valeurs limites des angles O-Ln-O	angle dièdre entre les faces trigonales	déviations moyenne du plan carré/plan moyen
β -Ce(IO ₃) ₃ [8]	2,412(4) – 2,686(4) Å	58,8(1) – 158,2(1)°	9,0°	/
β -Pr(IO ₃) ₃ [8]	2,387(7) – 2,688(8) Å	59,1(2) – 158,3(2)°	9,1°	/
β -Eu(IO ₃) ₃ [8]	2,331(3) – 2,689(4) Å	59,8(1) – 157,6(1)°	8,9°	/
β -Gd(IO ₃) ₃ [7]	2,325(4) – 2,428(4) Å	66,3(1) – 149,0(1)°	10,8°	0,032 Å
β -Tb(IO ₃) ₃ [7]	2,308(8) – 2,411(9) Å	66,9(3) – 147,8(3)°	11,1°	0,021 Å
β -Dy(IO ₃) ₃ [7]	2,291(4) – 2,393(4) Å	67,4(1) – 147,0(1) °	10,4°	0,014 Å
β -Ho(IO ₃) ₃ [7]	2,278(3) – 2,386(4) Å	67,7(1) – 145,9(1)°	10,4°	0,008 Å
β -Er(IO ₃) ₃ [7]	2,264(7) – 2,376(7) Å	67,9(2) – 144,9(2)°	10,0°	0,008 Å

L'environnement observé pour ces cations est très proche de celui de l'atome de bismuth dans Bi(IO₃)₃ [1]. Il s'agit de composés « isotypes » avec une seule différence au niveau de la coordinence du cation. Les atomes d'yttrium et de lanthanides (Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Ho, Er) sont en coordinence 7 ou 8 alors que l'atome de bismuth est en coordinence 9 avec une distance Bi-O21 très longue égale à 2,996 Å (figure IV.15). Cette coordinence s'explique d'une part par un rayon ionique pour le bismuth * supérieur au rayon du plus gros des lanthanides (1,143 Å pour les ions Ce³⁺ en coordinence 8 [10]) et d'autre part par la présence d'un doublet d'électron libre.



* en coordinence 9 le rayon ionique des ions Bi³⁺ n'est pas disponible dans la littérature mais il doit être supérieur à 1,17 Å qui est la valeur donnée pour une coordinence 8

Les atomes d'iode I1, I2 et I3 adoptent l'environnement habituel du type AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes de longueurs moyennes 1,816(5) Å, 1,803(5) Å et 1,808(5) Å respectivement et trois liaisons faibles allant de 2,419(5) Å à 3,041(5) Å. En ne considérant que les liaisons courtes I-O, chaque atome d'oxygène de chaque groupement iodate se coordonne de façon monodente sur les atomes d'yttrium (figure IV.16). Les groupes $I(1)O_3$ et $I(3)O_3$ se coordonnent à deux atomes d'yttrium *via* respectivement les atomes O11, O12 et O31, O33. Les atomes O13 et O32 ne sont pas coordonnés sur les atomes d'yttrium mais ils participent aux liaisons longues I...O. Le groupe $I(2)O_3$ est, quant à lui, coordonné à trois atomes d'yttrium.

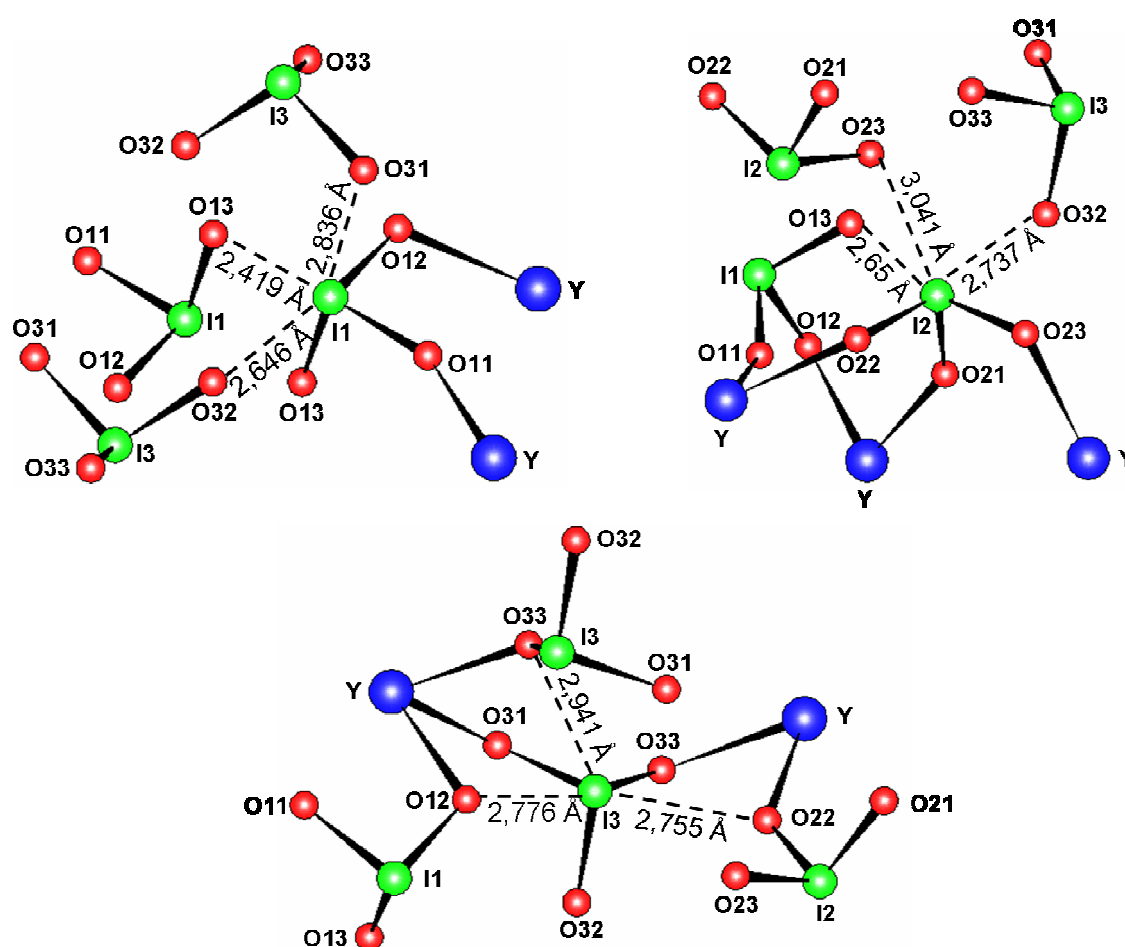
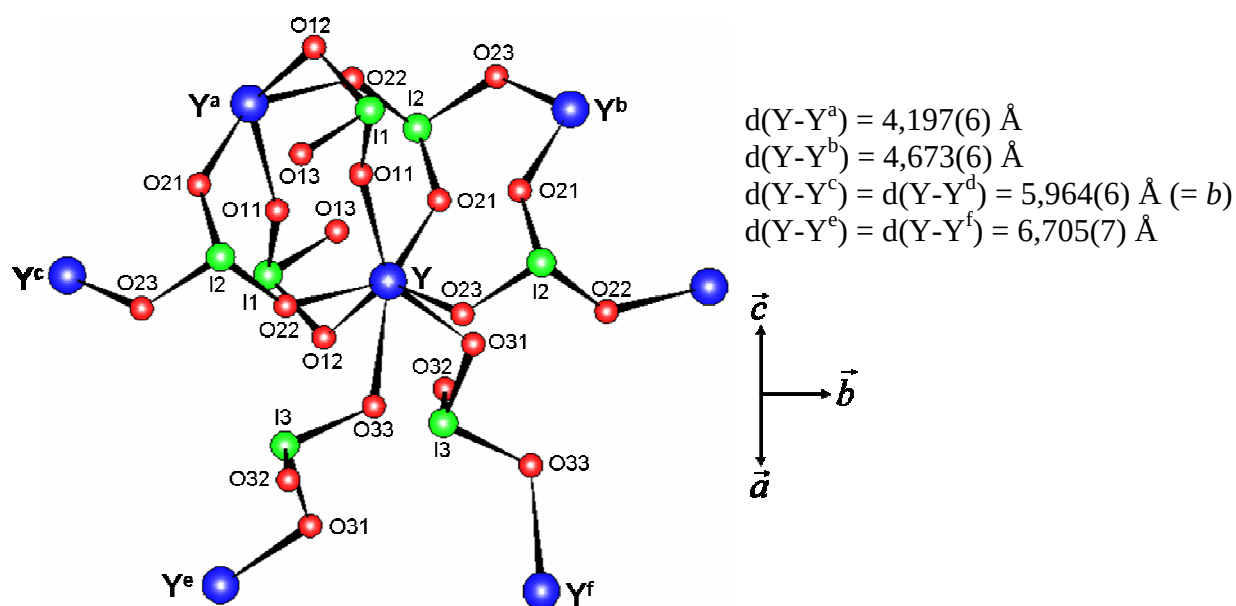


Figure IV.16 : Environnement des atomes d'iode dans $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$.

Chaque atome d'yttrium du fait du mode de coordination des groupements iodate se trouve coordonné à six autres atomes métalliques par l'intermédiaire de ponts iodate (figure IV.17).

Figure IV.17 : Environnement de l'atome d'yttrium dans β -Y(IO₃)₃.

Les distances Y...Y les plus courtes correspondent à des connections *via* des doubles ponts iodate. Ainsi, l'atome Y^a est relié à l'yttrium central Y par 2 doubles ponts iodate issus de 2 groupes I(1)O₃ et 2 I(2)O₃ conduisant à la formation de 6 cycles à 8 chaînons et à une distance entre cation de 4,197(6) Å.

Un autre atome d'yttrium Y^b, à une distance de 4,673(6) Å, est relié au premier par deux ponts iodate O21-I2-O23, conduisant à la formation d'un cycle à 8 chaînons.

Les quatre autres voisins métalliques de Y sont connectés à lui par l'intermédiaire de ponts iodate simples ce qui implique des distances Y...Y plus longues. Elles sont équivalentes deux à deux (même connexion) et égales respectivement à 5,964(6) Å et 6,705(7) Å. La différence observée entre ces deux distances est due au mode de coordination des iodates. Ainsi, Y^c et Y^d sont chacun reliés à Y par un groupement I(2)O₃ trismonodente qui participe à la formation d'un cycle à 8 chaînons rendant les distances Y...Y^c et Y...Y^d plus courtes que Y...Y^e et Y...Y^f où les deux groupements iodate impliqués I(3)O₃ sont bismonodentes (chaînes Y-O31-I3-O33-Y).

Le tableau IV.14 donne les valeurs des distances Ln...Ln observées dans chacune des structures du type β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).

Tableau IV.14 : Distances Ln...Ln dans β -Ln(IO₃)₃ (Ln = Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).

	Ln...Ln ^a	Ln...Ln ^b	Ln...Ln ^c = Ln...Ln ^d	Ln...Ln ^e = Ln...Ln ^f
β -Ce(IO ₃) ₃	4,268(6) Å	4,488(6) Å	5,934(6) Å	6,952(7) Å
β -Pr(IO ₃) ₃	4,256(6) Å	4,493(6) Å	5,924(6) Å	6,930(7) Å
β -Eu(IO ₃) ₃	4,212(6) Å	4,540(6) Å	5,902(6) Å	6,829(7) Å
β -Gd(IO ₃) ₃	4,185(6) Å	4,554(6) Å	5,900(6) Å	6,789(7) Å
β -Tb(IO ₃) ₃	4,197(6) Å	4,595(6) Å	5,924(6) Å	6,771(7) Å
β -Dy(IO ₃) ₃	4,186(6) Å	4,621(6) Å	5,935(6) Å	6,738(7) Å
β -Ho(IO ₃) ₃	4,185(6) Å	4,653(6) Å	5,937(6) Å	6,713(7) Å
β -Er(IO ₃) ₃	4,194(6) Å	4,684(6) Å	5,959(6) Å	6,689(7) Å

La structure cristalline est constituée de feuillets bidimensionnels s'étendant parallèlement au plan ($\bar{1}01$) (figure IV.18). Dans un même feuillet, les atomes d'yttrium forment des doubles files parallèles à la direction [010]. Dans chaque file, ces atomes sont reliés les uns aux autres par un pont iodate simple (Y-O22-I2-O23-Y) conduisant à une distance entre cation de 5,964(6) Å (= *b*). Dans une double file, les deux distances entre cations sont les plus courtes : la distance Y...Y de 4,197(6) Å se fait par un quadruple pont iodate au travers de deux groupements I(1)O₃ et de deux I(2)O₃ et la distance Y...Y de 4,673(6) Å provient d'un double pont iodate *via* deux groupes I(2)O₃. Finalement, ces doubles files sont connectées entre elles, par des ponts iodate plus longs (Y-O31-I3-O33-Y) pour former le feuillet. La distance Y...Y est alors de 6,705(7) Å.

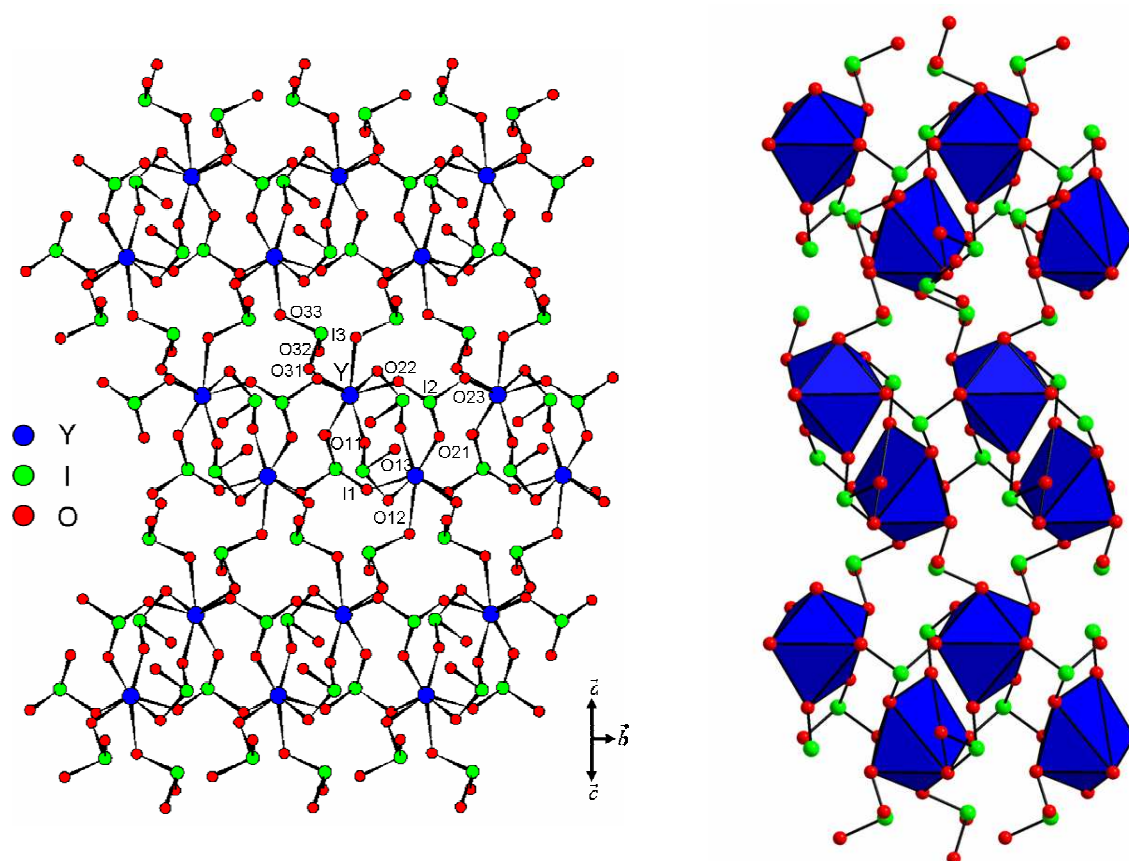


Figure IV.18 : Projection d'un feuillet suivant la direction $[-101]$.

Les feuillets s'empilent suivant la direction $[101]$ (figure IV.19). Les plus petites distances Y...Y entre feuillets sont de 6,954(7) Å, 8,186(7) Å, 8,592(7) Å, 8,685(7) Å et 8,835(7) Å. La cohésion du réseau est assurée par quatre liaisons longues I...O, dont deux sont issues du groupe I(1)O₃ (I1-O32 = 2,646(5) Å, I1-O13 = 2,419(5) Å) et les deux autres proviennent du groupe I(2)O₃ (I2-O23 = 3,041(5) Å, I2-O32 = 2,737(5) Å). Bien que la structure se présente en feuillets, leur connexion par les liaisons longues I...O assure une bonne stabilité thermique au composé (pic de décomposition à 600°C).

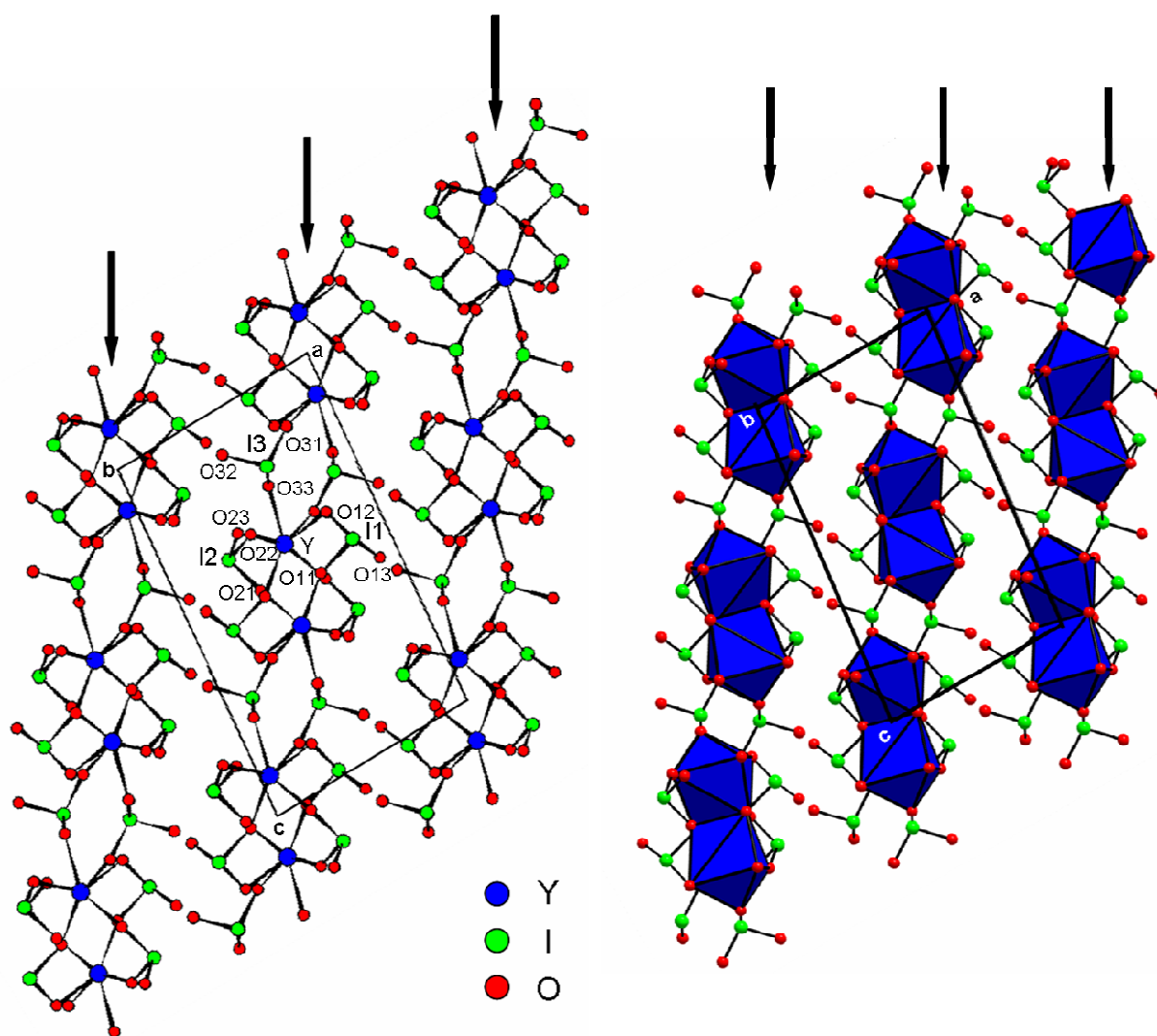


Figure IV.19 : Structure de β - $\text{Y}(\text{IO}_3)_3$ en projection sur le plan (010).

Les distances entre cations de la phase β sont en moyenne beaucoup plus courtes (4,197(6) Å, 4,673(6) Å, 5,964(6) Å et 6,705(7) Å) que celles observées dans la phase α (5,811(4) Å, 6,018(4) Å, 6,538(4) Å et 7,038(4) Å).

IV.4. Analogie structurale entre les iodates anhydres d'yttrium et de lanthanides

L'iodate d'yttrium présente du polymorphisme et cristallise sous la forme de deux phases anhydres, l'une présentant une structure tridimensionnelle (phase α) et l'autre une structure bidimensionnelle (phase β). Celles-ci sont respectivement isostructurales des iodates

anhydres de lanthanides du type 1 et 2 présentés dans la littérature. Précédemment nous avons montré que les iodates de lanthanides (Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) présentent eux aussi du polymorphisme, puisqu'ils cristallisent sous 2 phases, α (type 1) et β (type 2).

Le tableau IV.15 rassemble les données cristallographiques connues ou déterminées dans ce chapitre pour les phases α des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium. Pour rendre les comparaisons plus aisées, tous les paramètres de maille ont été transformés dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

Tableau IV.15 : Données cristallographiques des phases α des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium, groupe d'espace $P2_1/c$.

M^{3+}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	r_{cation}^* [coordinance]	Référence
Ce ³⁺	7,214(12)	8,565(9)	13,555(20)	99,68(28)	825,6	1,143 Å [8]	[3]
Pr ³⁺	7,198(8)	8,557(4)	13,520(8)	99,88(7)	820,4	1,126 Å [8]	[3, 4]
Nd ³⁺	7,192(8)	8,534(6)	13,504(19)	100,05(12)	816,1	1,109 Å [8]	[3, 4]
Sm ³⁺	7,143(2)	8,509(2)	13,404(5)	99,82(3)	802,8	1,079 Å [8]	[3, 4]
Eu ³⁺	7,115(5)	8,486(4)	13,361(13)	99,88(10)	794,8	1,066 Å [8]	[3, 4]
Gd ³⁺	7,106(2)	8,500(2)	13,389(6)	99,73(3)	797,1	1,0 Å [7]	[3, 5]
Tb ³⁺	7,072(6)	8,482(5)	13,356(13)	99,60(8)	789,9	0,98 Å [7]	[3, 4]
Dy ³⁺	7,034(3)	8,446(4)	13,291(8)	99,68(5)	778,4	0,97 Å [7]	ce travail , [3]
Y³⁺	7,003(9)	8,440(5)	13,275(41)	99,60(15)	773,6	0,96 Å [7]	ce travail , [3]
Ho ³⁺	7,010(3)	8,425(4)	13,283(6)	99,67(5)	773,3	0,955 Å [7]	[3, 4]
Er ³⁺	7,003(5)	8,441(4)	13,262(12)	99,72(7)	772,7	0,945 Å [7]	[3, 4]
Tm ³⁺	6,964(5)	8,408(4)	13,226(12)	99,65(8)	763,5	0,94 [7]	[3]
Yb ³⁺	6,962(3)	8,390(3)	13,230(6)	99,72(3)	761,7	0,925 Å [7]	[3]
Lu ³⁺	6,944(3)	8,398(3)	13,207(6)	99,82(3)	758,9	0,91 [7]	[3]

*d'après référence [10]

De manière générale, les paramètres de maille a , b et c de ces structures tridimensionnelle augmentent avec le rayon cationique et β oscille autour d'une valeur moyenne de 99,8°. La variation des paramètres est plus importante sur c (0,348 Å) que sur a (0,27 Å) et b (0,175 Å).

La figure IV.20 montre l'évolution du volume de la maille élémentaire des phases α affiné sur poudre en fonction du rayon cationique en coordinence 7 pour les ions Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ et Y³⁺ et en coordinence 8 pour les ions Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ et Eu³⁺. Il s'agit d'évolutions linéaires pour les cations en coordinence 7 et aussi pour les cations en coordinence 8.

Les lois de variation sont :

————— $y = 395,3x + 375,3$; $R^2 = 0,9806$ (coordinnence 8)

..... $y = 443,6x + 351,2$; $R^2 = 0,9318$ (coordinnence 7)

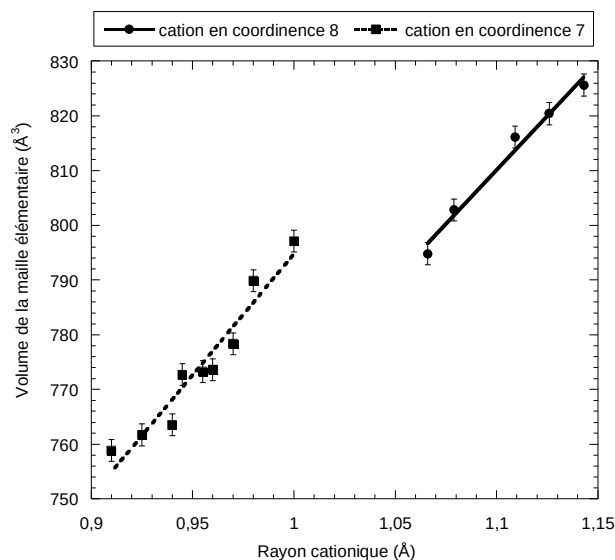


Figure IV.20 : Variation du volume de la maille élémentaire des phases α des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium affinés sur poudre en fonction du rayon cationique.

Le tableau IV.16 présente les données cristallographiques obtenues sur poudre au cours de ce travail pour les phases β des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium. Les paramètres de maille ont été affinés sur poudre à partir d'enregistrements effectués sur un diffractomètre Bruker D8 à l'aide du logiciel CELREF [11].

Tableau IV.16 : Données cristallographiques des phases β des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium affinés sur poudre dans le groupe $P2_1/n$.

M^{3+}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)	r_{cation}^* [coordinnence]	Référence
Ce ³⁺	8,9192(4)	5,9627(2)	15,4074(7)	96,99(1)	813,32(6)	1,143 Å [8]	ce travail
Pr ³⁺	8,8909(7)	5,9483(3)	15,3553(10)	96,92(1)	806,16(10)	1,126 Å [8]	ce travail
Nd ³⁺	8,8545(5)	5,9282(3)	15,2993(10)	96,95(1)	797,18(8)	1,109 Å [8]	ce travail
Eu ³⁺	8,7974(7)	5,9262(3)	15,1677(13)	96,90(1)	785,05(10)	1,066 Å [8]	ce travail
Gd ³⁺	8,7788(6)	5,9291(3)	15,1413(9)	96,96(1)	782,31(8)	1 Å [7]	ce travail
Tb ³⁺	8,7604(6)	5,9436(3)	15,0866(12)	96,93(1)	779,79(10)	0,98 Å [7]	ce travail
Dy ³⁺	8,7538(18)	5,9644(7)	15,0650(30)	96,94(2)	780,80(25)	0,97 Å [7]	ce travail
Y³⁺	8,7257(6)	5,9811(3)	15,0181(10)	96,99(1)	777,96(8)	0,96 Å [7]	ce travail
Ho ³⁺	8,7248(5)	5,9662(2)	15,0214(9)	96,98(1)	776,12(7)	0,955 Å [7]	ce travail
Er ³⁺	8,7157(9)	5,9849(4)	15,0075(14)	96,97(1)	777,06(12)	0,945 Å [7]	ce travail

*d'après référence [10]

De manière générale, les paramètres a et c suivent la même variation que les rayons ioniques. Ainsi ils diminuent plus rapidement entre les iodates de cérium et d'euporium (coordination 8 des cations) qu'entre les iodates de gadolinium et d'erbium (coordination 7 des cations). Le paramètre b diminue de l'iodate de cérium à l'iodate d'euporium puis augmente jusqu'à l'iodate d'erbium pour lequel le rayon cationique est le plus petit. Cette interruption dans l'évolution du paramètre b correspond au changement de coordination du cation. L'angle β est le seul paramètre invariant en fonction du rayon cationique puisque sa valeur oscille entre $96,9^\circ$ et $97,0^\circ$. L'évolution de ces paramètres est cohérente avec la structure cristalline. En effet, celle-ci est constituée de feuillets bidimensionnels s'empilant suivant la direction [101], il est donc normal d'observer une augmentation des paramètres de maille a et c avec le rayon cationique.

La figure IV.21 montre l'évolution du volume de la maille élémentaire des phases β affiné sur poudre en fonction du rayon cationique en coordination 7 ou 8 suivant les cas. Il s'agit d'évolutions linéaires avec une rupture de pente qui se produit pour l'iodate d'euporium. Les lois de variations des deux droites sont :

$$\begin{array}{ll} \text{en coordination 7 : } y = 71x + 710,2 ; & R^2 = 0,8556 \\ \text{en coordination 8 : } y = 337,7x + 424,4 ; & R^2 = 0,9881 \end{array}$$

Ainsi, le volume évolue très peu entre les ions erbium ($777,1(1) \text{ \AA}^3$) et les ions euporium ($785,1(1) \text{ \AA}^3$) (pente petite égale à $71 \text{ \AA}^2$) puis il augmente de façon importante entre les ions euporium et cérium ($813,3(1) \text{ \AA}^3$) (la pente est alors importante puisqu'elle vaut environ $338 \text{ \AA}^2$). Cette évolution du volume de la maille élémentaire est attribuée à deux observations ; la première est l'augmentation plus importante des paramètres a et c entre les iodates d'euporium et de cérium (coordination 8 du cation) qu'entre les iodates d'erbium et d'euporium (coordination 7 du cation) ; la deuxième est l'évolution du paramètre b qui diminue entre les iodates d'erbium et d'euporium puis augmente entre les iodates d'euporium et de cérium.

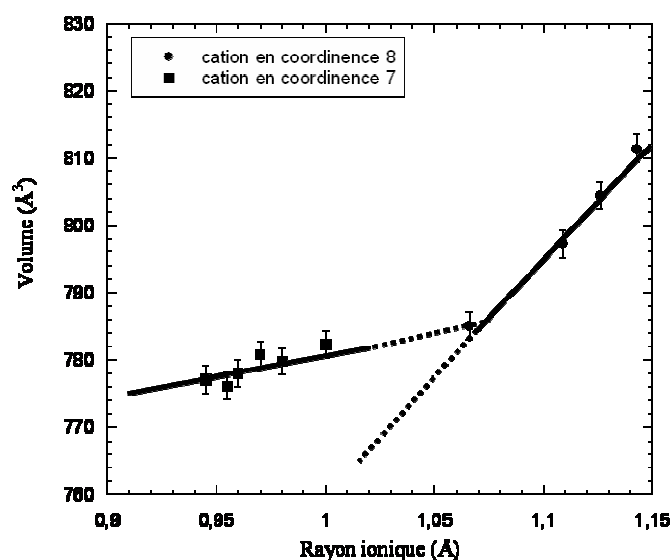


Figure IV.21 : Variation du volume de la maille élémentaire des phases β des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium affiné sur poudre en fonction du rayon cationique.

Ces résultats montrent que la variation du volume de la maille élémentaire des iodates anhydres de lanthanides et d'yttrium est plus importante pour les phases α de structures tridimensionnelles ($52,9 \text{ Å}^3$ entre les iodates de cérium et d'erbium) que pour les phases β de structures bidimensionnelles ($36,3 \text{ Å}^3$ également entre les iodates de cérium et d'erbium).

IV.5. Dopage des iodates anhydres d'yttrium par des lanthanides

Bien qu'ils s'agissent de composés centrosymétriques, toutes les caractéristiques de ces deux phases de l'iodate d'yttrium anhydres, à savoir : synthèses faciles et reproductibles avec un bon rendement (90 %mol), stabilité thermique élevée (600°C), non hygroscopicité et domaine de transparence étendu vers l'infrarouge lointain (chapitre VI), font d'eux des matrices de choix pour un cristal laser. Dans ce cas, nous perdons la bifonctionnalité du matériau mais il est intéressant de tester ces matrices pour l'insertion d'éléments qui luminescent dans le moyen infrarouge et d'étudier leurs propriétés.

Le fait que ces composés soient isotypes des iodates de lanthanides anhydres rend la substitution des ions Y^{3+} par des ions Ln^{3+} réalisables. Il devrait être possible de synthétiser des solutions solides du type $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3$ sur l'ensemble du domaine de composition. Un mélange de plusieurs de ces ions peut même être envisagé afin d'atteindre des longueurs

d'onde d'émission inaccessibles par les sources de pompage disponibles. En effet, il arrive qu'un ion dont l'émission est intéressante pour une application, n'absorbe pas à la longueur d'onde de la pompe que l'on veut utiliser. On co-dope alors avec un autre ion capable d'absorber à cette longueur d'onde et qui transfère ensuite l'énergie vers le premier. Les transferts dans ce cas sont le plus souvent non radiatifs.

Par exemple, dans un codopage erbium-ytterbium, l'ytterbium agit comme sensibilisateur de l'erbium, il permet de mieux capter l'énergie de la pompe avant de la transmettre aux ions erbium. Les tailles de ces ions étant très proches, plusieurs ions Yb^{3+} peuvent entourer un ion Er^{3+} facilitant ainsi le transfert d'énergie entre les deux dopants. L'efficacité peut atteindre 95% du fait du fort recouvrement entre le spectre d'émission de l'ytterbium ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) et le spectre d'absorption de l'erbium ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) [12]. Le codopage avec les ions ytterbium fait de la longueur d'onde pompe un paramètre moins contraignant étant donné que l'ytterbium présente une large bande d'absorption entre 800 et 1100 nm [12, 13] permettant ainsi le pompage avec différentes sources.

Aussi, des essais de dopages dans les matrices d'iodate d'yttrium anhydres ont été effectués de manière à vérifier une hypothétique luminescence.

Les synthèses des iodates d'yttrium dopés ont été effectuées en reprenant les mêmes modes opératoires que ceux utilisés pour la synthèse des iodates d'yttrium anhydres et en gardant les mêmes concentrations totales en iodates et en ions métalliques. Entre 1 et 10% d'ions yttrium ont été remplacés par différents ions lanthanide.

Les diffractogrammes de poudre effectués sur les produits obtenus ont montré qu'ils étaient monophasés. Ensuite, de manière à mettre en évidence l'insertion des ions lanthanide, plusieurs méthodes ont été employées. Nous avons tout d'abord utilisé la propriété d'émission dans le visible que possèdent certains de ces ions excités sous UV. C'est le cas pour les ions Er^{3+} (émission verte) (figure IV.22a), Tb^{3+} et Eu^{3+} (émission rouge) (figure IV.22b). Les dopants semblent bien répartis à l'intérieure de la matrice étant donné que la luminescence paraît homogène dans l'échantillon.

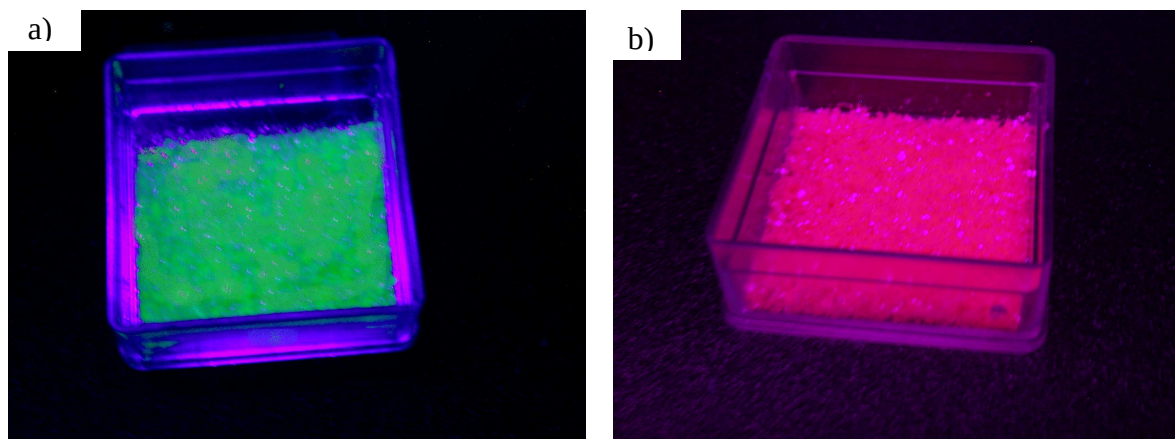


Figure IV.22 : a) Luminescence observée sous excitation UV (365 nm) sur l'iodate d'yttrium dopé à 5 %mol en Er^{3+} . b) Luminescence observée sous excitation UV (365 nm) sur l'iodate d'yttrium dopé à 5 %mol en Eu^{3+} .

Pour vérifier l'insertion des autres ions, nous avons eu recours aux analyses élémentaires. Les résultats de ces analyses montrent que le rapport initial $\text{Ln}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ en solution est conservé après la réaction dans l'iodate solide. Ce constat est très important puisqu'il permet de contrôler la quantité de dopant inséré. Toutes ces techniques ont permis de mettre en évidence l'insertion des ions Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} dans les deux matrices d'iodate d'yttrium. Cette facilité de substitution provient d'un environnement géométrique et d'un rayon ionique très proches entre les ions Y^{3+} et les ions lanthanide.

Dans le chapitre VI sur les propriétés optiques des iodates métalliques, des mesures de temps de vie de luminescence faites sur les iodates d'yttrium dopés Yb^{3+} et Nd^{3+} seront exposées.

IV.6. Etude structurale de $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont répertoriées dans le tableau IV.17. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau IV.18 et les facteurs de déplacements anisotropes dans le tableau IV.19. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont quant à eux reportés dans les tableaux IV.20 et IV.21.

Tableau IV.17: Données cristallographiques et affinement structural de Yb(IO₃)₃.2(H₂O).

Formule	Yb(IO ₃) ₃ .2(H ₂ O)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	733,77
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	7,268(1)
<i>b</i> (Å)	7,441(1)
<i>c</i> (Å)	9,319(1)
α (°)	79,54(1)
β (°)	85,18(1)
γ (°)	71,90(1)
<i>V</i> (Å ³)	470,9(1)
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> (g.cm ⁻³)	5,18
μ (mm ⁻¹)	10,564
<i>F</i> (000)	642
Domaine angulaire θ	3 à 21,4
Limites d'indices	-9 ≤ 9, -9 ≤ 9, -11 ≤ 12
Réflexions mesurées	7810
Réflexions indépendantes	2159
Dimensions du cristal (mm)	0,25×0,18×0,18
Paramètres affinés	136
<i>R</i> _{int}	0,033
<i>R</i> ₁ ^(a)	0,0313
ωR_2 ^(b)	0,0701
Goodness of fit <i>S</i>	1,226
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	1,234/-2,609

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2)/3$

Tableau IV.18 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (*U*_{eq}) pour Yb(IO₃)₃.2(H₂O).

Atome	x	y	z	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
Yb	0,2319(1)	0,6569(1)	0,1754(1)	0,0080(1)
I1	0,1662(1)	0,2538(1)	0,4808(1)	0,0096(1)
I2	0,6025(1)	0,1596(1)	0,1970(1)	0,0102(1)
I3	0,7672(1)	0,6010(1)	0,1324(1)	0,0093(1)
O11	0,0817(7)	0,4735(7)	0,3486(6)	0,0118(10)
O12	0,3348(8)	0,3199(8)	0,5737(6)	0,0159(11)
O13	0,3199(8)	0,1063(8)	0,3585(6)	0,0143(11)
O21	0,4963(8)	0,4022(8)	0,2305(7)	0,0185(12)
O22	0,7837(8)	0,2232(8)	0,0678(6)	0,0168(11)
O23	0,7515(8)	0,0703(8)	0,3507(6)	0,0169(11)
O31	0,5229(7)	0,7589(8)	0,1174(6)	0,0168(11)
O32	0,8935(7)	0,7743(8)	0,1358(6)	0,0129(10)
O33	0,8067(9)	0,5811(8)	-0,0596(6)	0,0197(12)
O1	0,2871(8)	0,6968(9)	0,4099(6)	0,0185(12)
O2	0,1399(8)	0,9778(8)	0,1748(7)	0,0198(12)

Tableau IV.19 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Yb	0,007(1)	0,009(1)	0,008(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
I1	0,008(1)	0,012(1)	0,009(1)	-0,000(1)	-0,001(1)	-0,004(2)
I2	0,012(1)	0,010(1)	0,010(1)	-0,000(1)	-0,001(1)	-0,005(2)
I3	0,010(1)	0,010(1)	0,011(1)	-0,001(1)	-0,004(2)	-0,005(2)
O11	0,012(2)	0,011(2)	0,010(2)	0,004(1)	-0,002(2)	-0,002(2)
O12	0,013(2)	0,020(3)	0,016(3)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,007(2)
O13	0,017(3)	0,014(3)	0,014(3)	-0,004(2)	0,000(2)	-0,006(2)
O21	0,010(2)	0,006(2)	0,040(4)	-0,005(2)	-0,004(2)	-0,001(2)
O22	0,018(3)	0,023(3)	0,014(3)	0,000(2)	-0,003(2)	-0,014(2)
O23	0,019(3)	0,019(3)	0,011(3)	0,003(2)	-0,005(2)	-0,004(2)
O31	0,006(2)	0,016(3)	0,026(3)	0,004(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
O32	0,008(2)	0,016(3)	0,018(3)	-0,004(2)	-0,001(2)	-0,008(2)
O33	0,038(3)	0,017(3)	0,008(3)	-0,005(2)	-0,001(2)	-0,012(3)
O1	0,020(3)	0,026(3)	0,016(3)	-0,007(2)	-0,005(2)	-0,012(2)
O2	0,020(3)	0,012(3)	0,027(3)	-0,005(2)	-0,009(2)	-0,001(2)

Tableau IV.20 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Yb	O21	2,258(5)	I2	O23	1,770(5)
Yb	O2	2,270(6)	I2	O21	1,803(5)
Yb	O22 ^{II}	2,278(6)	I2	O22	1,823(6)
Yb	O33 ^{II}	2,331(5)	I2	O32 ^V	3,105(5)
Yb	O1	2,341(5)	I2	O31 ^{II}	3,040(5)
Yb	O11	2,343(5)	I2	O13	2,532(5)
Yb	O32 ^I	2,377(5)	I3	O31	1,799(5)
Yb	O31	2,449(5)	I3	O32	1,807(5)
I1	O12	1,788(5)	I3	O33	1,814(5)
I1	O13	1,798(5)	I3	O21	2,813(5)
I1	O11	1,828(5)	I3	O22	2,944(5)
I1	O11 ^{III}	2,883(5)	I3	O12 ^{VI}	2,893(5)
I1	O1 ^{III}	3,293(5)			
I1	O23 ^{IV}	2,555(5)			

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z) ; ^{II}(1-x, 1-y, -z) ; ^{III}(-x, 1-y, 1-z) ; ^{IV}(1-x, -y, 1-z) ; ^V(x, 1-y, z).

Tableau IV.21 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O21	Yb	O2	137,8(2)	O11	Yb	O32 ^I	72,3(2)
O21	Yb	O22 ^{II}	112,7(2)	O21	Yb	O31	70,8(2)
O2	Yb	O22 ^{II}	77,8(2)	O2	Yb	O31	73,2(2)
O21	Yb	O33 ^{II}	74,7(2)	O22 ^{II}	Yb	O31	75,2(2)
O2	Yb	O33 ^{II}	144,0(2)	O33 ^{II}	Yb	O31	118,7(2)
O22 ^{II}	Yb	O33 ^{II}	73,6(2)	O1	Yb	O31	81,7(2)
O21	Yb	O1	80,0(2)	O11	Yb	O31	144,6(2)
O2	Yb	O1	73,7(2)	O32 ^I	Yb	O31	139,7(2)
O22 ^{II}	Yb	O1	147,5(2)				
O33 ^{II}	Yb	O1	138,6(2)	O12	I1	O13	102,9(2)
O21	Yb	O11	82,6(2)	O12	I1	O11	99,0(2)
O2	Yb	O11	117,5(2)	O13	I1	O11	97,9(2)
O22 ^{II}	Yb	O11	138,4(2)				
O33 ^{II}	Yb	O11	73,9(2)	O23	I2	O21	98,2(3)
O1	Yb	O11	70,7(2)	O23	I2	O22	97,3(3)
O21	Yb	O32 ^I	148,2(2)	O21	I2	O22	92,9(3)
O2	Yb	O32 ^I	72,9(2)				
O22 ^{II}	Yb	O32 ^I	76,8(2)	O31	I3	O32	99,5(2)
O33 ^{II}	Yb	O32 ^I	79,6(2)	O31	I3	O33	96,4(3)
O1	Yb	O32 ^I	108,7(2)	O32	I3	O33	98,2(3)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z) ; ^{II}(1-x, 1-y, -z).

$\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ est isostructural de $\text{Y}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [7] et $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [6] ce qui est compatible avec les rayons cationiques des ions (Yb^{3+} 0,99 Å, Y^{3+} 1,019 Å et Lu^{3+} 0,98 Å [10]). L'unité asymétrique est composée d'un atome d'ytterbium, de trois groupements iodate et de deux molécules d'eau.

L'ytterbium est coordonné à 8 atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'eau (cis l'une de l'autre) et de six groupements iodate, formant un antiprisme d'Archimède peu déformé (figure IV.23). Les déviations moyennes par rapport à un plan moyen des deux faces carrées définies respectivement par les atomes (O1-O2-O11-O32^I) et (O21-O22^{II}-O31-O33^{II}) sont égale à 0,02 Å et 0,09 Å. L'angle dièdre entre ces faces est de 2,76°. Les distances Yb-O sont comprises entre 2,258(5) Å et 2,449(5) Å et les angles O-Yb-O varient entre 70,7(2)° et 148,2(2)°.

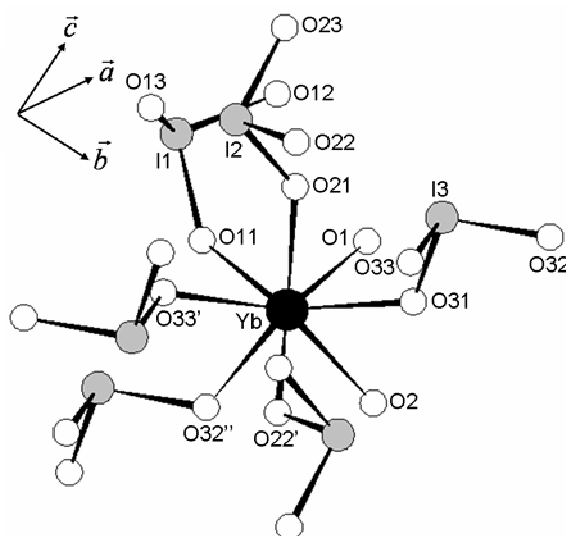


Figure IV.23 : Environnement de l'atome d'ytterbium dans $\text{Yb}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ défini par un antiprisme d'Archimède.

Les atomes d'iode I1, I2 et I3 adoptent l'environnement habituel du type AX_3E caractérisé par trois liaisons fortes I-O de longueurs moyennes 1,805(5) Å, 1,799(5) Å et 1,807(5) Å respectivement et trois liaisons faibles I...O allant de 2,532(5) Å à 3,293(5) Å. Les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont coordonnés aux atomes d'ytterbium sont plus longues (distances comprises entre 1,799(5) Å et 1,828(5) Å) que celles observées pour les longueurs de liaisons I-O dont les atomes d'oxygène sont non coordonnés aux cations (distances allant de 1,770(5) Å à 1,798(5) Å). Chaque groupement iodate montre un schéma de coordination différent sur les atomes d'ytterbium : le groupe I(1) O_3 est coordonné à un seul métal de façon monodente par l'oxygène O11, le groupe I(2) O_3 est coordonnée à deux métaux de façon bismonodente *via* O21 et O22 et le groupe I(3) O_3 se coordonne de façon trismonodente sur les métaux.

La structure cristalline est constituée de doubles chaînes se développant le long de l'axe $\bar{a}$ (figure IV.24). Dans une double chaîne, un atome d'ytterbium est relié à quatre autres métaux au travers de ponts iodate. Le plus proche voisin est connecté *via* deux groupes I(2) O_3 et deux groupes I(3) O_3 déduits par un centre d'inversion, conduisant à six cycles à 8 chaînons et à une distance Yb...Yb de 5,128(7) Å. Le deuxième voisin distant de 6,083(7) Å est relié à l'ytterbium central par un double pont iodate (O32-I3-O33) formant un cycle à 8 chaînons. Enfin, les deux derniers voisins sont reliés par une chaîne Yb-O31-I3-O32-Yb conduisant à une distance Yb...Yb de 7,268(7) Å ($= a$).

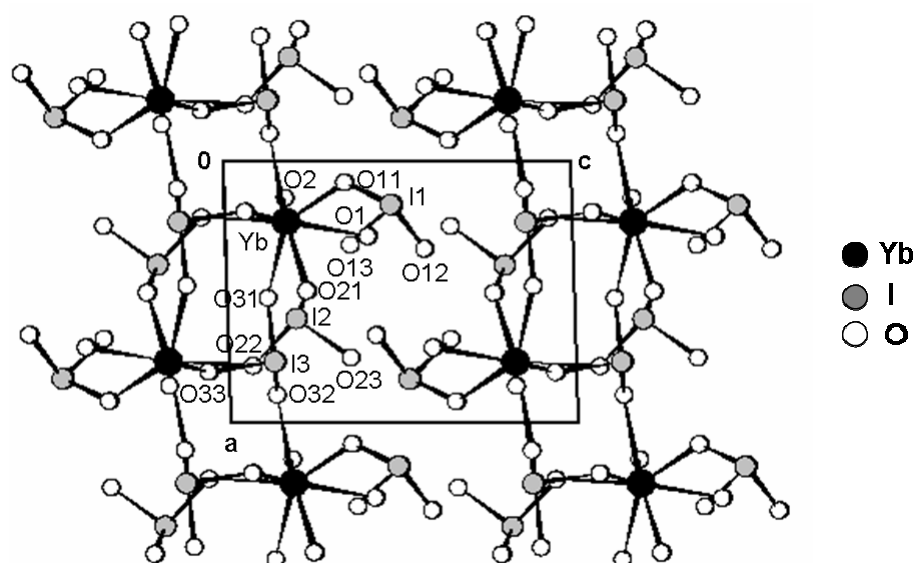


Figure IV. 24 : Projection de la structure de Yb(IO₃)₃·2(H₂O) sur le plan (010).

La cohésion du réseau est assurée par 5 types de liaisons longues I...O dont les distances varient entre 2,555(5) Å et 3,293(5) Å. Les deux molécules d'eau établissent un réseau de liaisons hydrogène avec les groupements iodates mais également entre elles au vu des distances O...O (comprises entre 2,710(5) Å et 2,957(5) Å).

IV.7. Conclusion

Malgré les coordinations très dissymétriques de l'atome d'yttrium et des groupements iodate et la présence du doublet électronique libre sur l'atome d'iode, l'iodate d'yttrium cristallise dans des groupes d'espaces centrosymétriques pour ces deux phases anhydres polymorphes. Ceci montre bien qu'il n'y a pas de règles générales dans la synthèse de structures non centrosymétriques ; malgré tout, beaucoup de structures étudiées jusqu'à présent avec l'anion iodate IO₃⁻ sont non centrosymétriques (comme vu dans les chapitres précédents). Il est cependant nécessaire de passer en revue un grand nombre de ces composés avant d'en trouver qui soient non centrosymétriques.

Afin d'augmenter la probabilité d'obtenir des matériaux non centrosymétriques, nous avons décidé de synthétiser des iodates bimétalliques comprenant un métal au degré d'oxydation +III (toujours dans un but de dopage par des ions lanthanide) et un autre cation. Plusieurs iodates bimétalliques hydratés sont présentés dans la littérature, parmi eux nous pouvons citer $\text{Li}_2\text{In}(\text{IO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14], $\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14], $\text{LiGa}_2(\text{IO}_3)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15], $\text{K}_2\text{Nd}_3(\text{IO}_3)_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16], $\text{LiYb}(\text{IO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17]. Aussi, nous nous sommes intéressés à l'étude de composés bimétalliques alcalins/métaux (III) anhydres. En effet, les phases hydratées ne sont pas intéressantes pour des applications en optique non linéaire du fait de leur faible stabilité thermique et de l'absorption des liaisons O-H à 1,5 μm limitant considérablement la fenêtre de transparence.

Références bibliographiques :

- [1] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$. *J. Chem. Cryst.* **33**(11) (2003) 867-873.
- [2] Abrahams, S. C.: Private Communication. (1975).
- [3] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition Metal Iodates. VII. Crystallographic and Nonlinear Optic Survey of the 4f-Iodates. *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 173-184.
- [4] Douglas, P.; Hector, A. L.; Levason, W.; Light, M. E.; Matthews, M. L.; Webster, M.: Hydrothermal Synthesis of Rare Earth Iodates from the Corresponding Periodates: II. Synthesis and Structures of $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) and $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 479-483.
- [5] Liminga, R.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Paramagnetic $\text{Gd}(\text{IO}_3)_3$. Crystal structure of the transition metal iodates. IV. *J. Chem. Phys.* **67**(3) (1977) 1015-1023.
- [6] Hector, A. L.; Henderson, S. J.; Levason, W.; Webster, M.: Hydrothermal Synthesis of Rare Earth Iodates from the Corresponding Periodates: Structures of $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Lu}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 198-202.
- [7] Hector, A. L.; Levason, W.; Webster, M.: Synthesis and properties of scandium, yttrium and lanthanum periodates. Crystal structures of $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{IO}_4(\text{OH})_2\}$ and $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{IO}_3)_3$. *Inorganica Chimica Acta* **298** (2000) 43-49.
- [8] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.; Cooper, A. S.: Transition Metal Iodates. V. Preparation and Characterization of the Smaller Lanthanide Iodates. *J. Solid State Chem.* **11** (1974) 314-318.
- [9] Brese, N. E.; O'Keeffe, M.: Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **B47** (1991) 192-197.
- [10] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [11] Laugier, J.; Bochu, B., CELREF V3, Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. CELREF can be obtained off the web at the LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble <http://www.inpg.fr/LMGP/>) program suite site at <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. France (2003).
- [12] Hwang, B. C.; Jiang, S.; Luo, T.; Watson, J.; Sorbello, G.; Peyghambarian, N.: Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er^{3+} - and Yb^{3+} - Er^{3+} -doped phosphate glasses. *J. Opt. Soc. Am.* **B17**(5) (2000) 833-839.
- [13] Zou, X.; Toratani, H.: Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses. *Phys. Rev.* **B52**(22) (1995) 15889-15897.
- [14] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Poleva, G. V.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{In}(\text{IO}_3)_3$ - LiIO_3 - H_2O system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**(3) (1981) 425-427.
- [15] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Tokareva, A. G.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ - LiIO_3 - H_2O system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**(4) (1980) 618-620.

- [16] Tarasova, G. N.; Vinogradov, E. E.; Kudinov, I. B.: The $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3\text{-RbIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**(10) (1981) 1520-1523.
- [17] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Isaenko, L. I.; Kidyarov, B. I.; Kuzina, V. A.; Tokareva, A. G.; Kolobkova, L. A.: The $\text{LiIO}_3\text{-Yb}(\text{IO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{IO}_3)_3\text{-In}(\text{IO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**(1) (1988) 122-123.

Chapitre V

IODATES BIMETALLIQUES DE METAUX (I) ET METAUX (III)

V.1. Introduction	189
V.2. Composés bimétalliques centrosymétriques $MIn(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$)	189
V.2.1. Synthèses des composés $MIn(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$)	189
V.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre	191
V.2.3. Analyse thermique	191
V.2.4. Détermination et description structurale de $AgIn(IO_3)_4$	192
V.3. Composés bimétalliques non centrosymétriques $AgY(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$	207
V.3.1. Synthèses des composés $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$)	207
V.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre	209
V.3.3. Analyse thermique	210
V.3.4. Etude structurale des composés $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$)	211
V.3.5. Description structurale des composés $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$) ...	212
V.4. Bilan sur les différents modes de coordination de l'anion IO_3^- rencontrés dans les structures d'iodate anhydres	229
V.5. Conclusion	234
Références bibliographiques :	236

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la substitution des ions yttrium Y^{3+} par des ions lanthanide était aisée et que le rapport Y^{3+}/Ln^{3+} de la solution est conservé lors de la formation des composés bimétalliques. Il est donc intéressant, dans le but d'obtenir un matériau laser, de pouvoir obtenir une matrice qui contienne des ions yttrium. Mais les deux phases des iodates d'yttrium anhydres étant centrosymétriques, il a fallu s'orienter vers la synthèse d'autres matrices. La littérature fait état de nombreux composés bimétalliques hydratés tels que $Li_2In(IO_3)_5 \cdot H_2O$ [1], $LiIn(IO_3)_4 \cdot H_2O$ [1], $LiGa_2(IO_3)_7 \cdot 4H_2O$ [2], $K_2Nd_3(IO_3)_{11} \cdot 2H_2O$ [3] et $LiYb(IO_3)_4 \cdot 4H_2O$ [4]. Les composés hydratés n'étant pas souhaitables pour l'optique non linéaire, nous nous sommes intéressés à la préparation de composés bimétalliques anhydres. Peu d'entre eux sont référencés, nous pouvons citer $(LiFe_{1/3})(IO_3)_2$ [5] et $LiZn(IO_3)_3$ [6]. Ce sont des composés uniquement obtenus sous forme de poudre.

Outre l'ion yttrium, nous avons travaillé également avec les ions bismuth et indium, qui eux aussi, peuvent être substitués par des ions lanthanide.

Ce chapitre aborde ainsi la synthèse de nouvelles phases bimétalliques de métaux (I) (Ag, Na) et (III) (Bi, In, Y).

V.2. Composés bimétalliques centrosymétriques $MIn(IO_3)_4$ (M = Ag, Na)

V.2.1. Synthèses des composés $MIn(IO_3)_4$ (M = Ag, Na)

$AgIn(IO_3)_4$: Ce composé est obtenu soit en synthèse hydrothermale soit par simple évaporation en solution. Les conditions optimales pour l'obtention de monocristaux exploitables pour la diffraction des rayons X sont les suivantes : 10^{-3} moles de nitrate d'indium pentahydraté ($In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), 10^{-3} moles de nitrate d'argent ($AgNO_3$) et $4 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique (HIO_3) sont solubilisées dans 10 mL d'eau. Le mélange réactionnel qui se présente sous forme d'une solution laiteuse blanche, est placé dans un autoclave puis chauffé dans une étuve pendant 3 jours à 200°C. Après ce délai, l'autoclave est sorti de

l'étuve et laissé à refroidir jusqu'à la température ambiante. La solution devenue incolore contient des cristaux incolores en formes de baguettes. Elle est filtrée et les cristaux sont rincés à l'eau distillée puis séchés dans une étuve à 80°C. Le rendement molaire est de 96%.

En solution, les conditions de synthèse sont plus délicates. Les mêmes réactifs que pour la synthèse hydrothermale sont utilisés. Ils sont solubilisés dans 80 mL d'acide nitrique 7M. Une solution incolore est alors obtenue puis mise à évaporer sur une plaque à 80°C avec un verre de montre au dessus du bécher de manière à réduire la vitesse d'évaporation. Si les réactifs sont utilisés en quantités stoechiométriques, AgIO_3 est obtenu lors de la première cristallisation. Le composé mixte souhaité n'est obtenu qu'en deuxième cristallisation. Pour empêcher la formation de l'iodate d'argent, il suffit d'utiliser un excès (deux fois plus) de nitrate d'indium par rapport au nitrate d'argent. Le mixte est ainsi obtenu en première cristallisation avec un rendement molaire de 63%.

$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$: Le nitrate d'indium pentahydraté ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et l'iodate de sodium (NaIO_3) sont séparément solubilisés dans l'acide iodique 7M (70 mL au total). La solution incolore obtenue est mise à évaporer sur une plaque chauffante entre 50°C et 70°C. Au bout de plusieurs heures, des cristaux incolores en forme de plaquette apparaissent. Ils sont filtrés, rincés à l'eau distillée et séchés dans une étuve à 80°C. Le rendement molaire est très proche de 100%. Les rapports stoechiométriques In/Na doivent être au maximum de 1/10. Au-delà de cette limite, il se forme en première cristallisation de l'iodate d'indium centrosymétrique ($\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ cf chapitre III).

Si le mélange réactionnel n'est pas mis à chauffer mais laissé à température ambiante, il se forme une phase hydratée de l'iodate d'indium $\text{In}(\text{IO}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})_2$ (cf chapitre III).

Des essais ont également été effectués en synthèse hydrothermale mais le composé $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ n'a pas été obtenu. A la place, il s'est formé la phase centrosymétrique de l'iodate d'indium ($\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$).

V.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes de poudre des deux composés dont les synthèses viennent d'être décrites, ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (figure V.1). Ils montrent une grande similitude, ce qui laisse penser que ces composés sont isostructuraux.

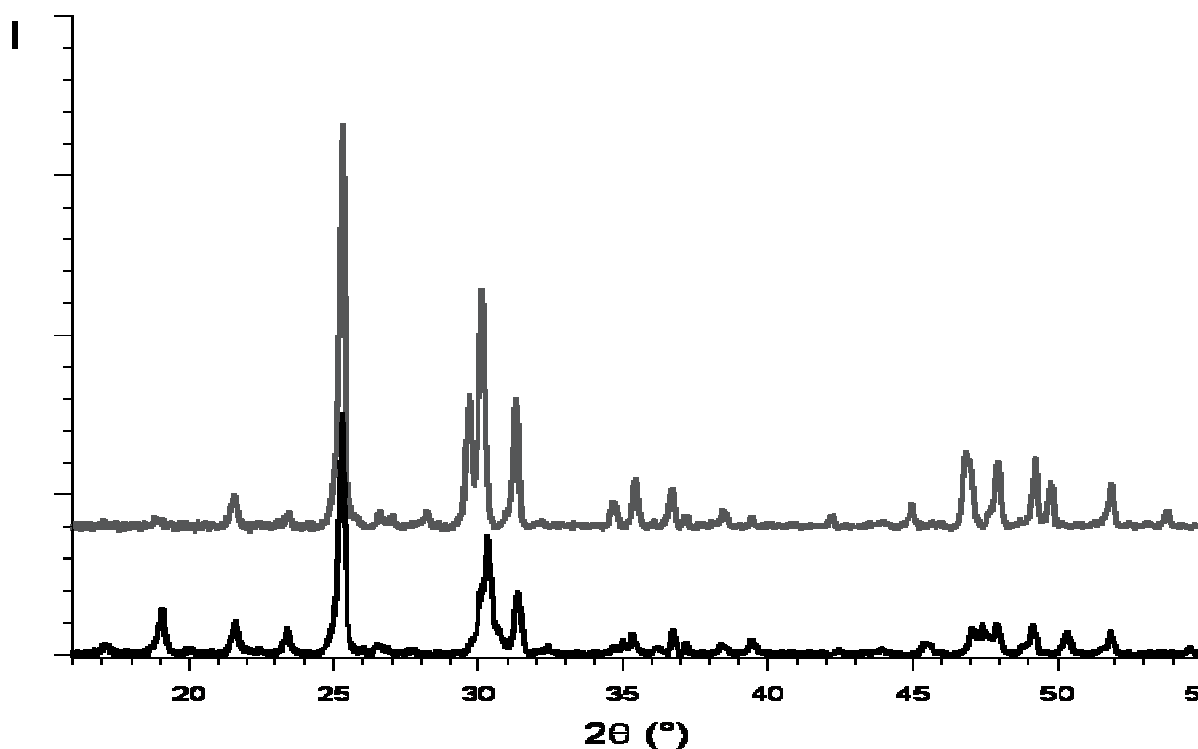


Figure V.1 : Diffractogramme de poudre de $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (en noir) et $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (en gris) enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

V.2.3. Analyse thermique

La courbe DSC du composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (figure V.2) montre un pic de décomposition assez large centré à 480°C . Celui-ci est en fait composé de 3 pics fins, centrés respectivement à 470°C , 480°C et 490°C . Ils correspondent à la décomposition totale en un mélange de 2 phases, AgI (fiche ICDD n° 01-0502) et In_2O_3 (fiche ICDD n°06-0416 phase cubique). Aucune transition de phase n'a été observée avant la première décomposition à 470°C .

$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ subit 2 décompositions successives. La première centrée à 525°C , correspond à la formation d'un mélange de deux phases d'oxyde d'indium In_2O_3 (fiche ICDD n°01-0929 et n°06-0416 phase cubique). Le deuxième pic centré à 550°C , correspond à la disparition de la phase cubique. Des études faites en four n'ont révélé aucune transition de phase avant le premier pic de décomposition à 525°C .

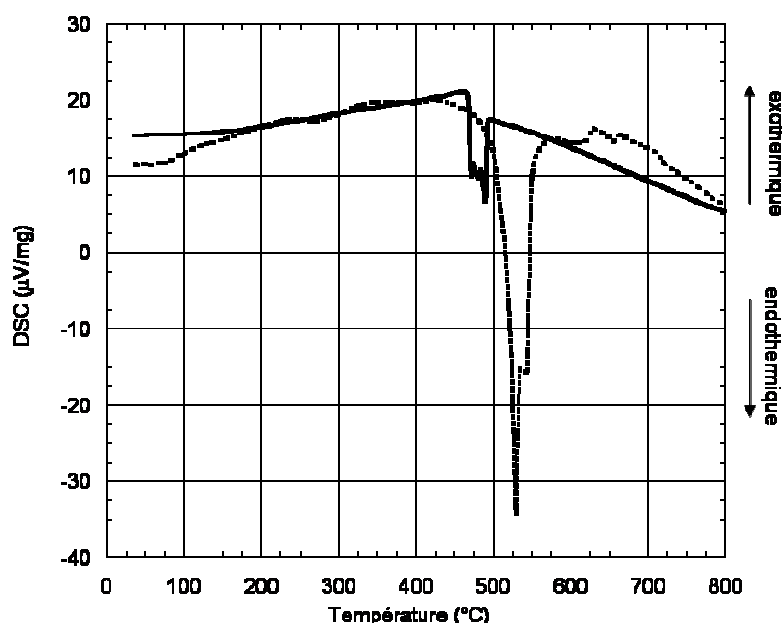


Figure V.2 : Courbe DSC des composés $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (courbe en trait plein) et $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (courbe en pointillé).

Ces composés présentent donc une bonne stabilité thermique, comparable à celles observées pour les iodates monométalliques ou bimétalliques de métaux (II) et (III).

V.2.4. Détermination et description structurale de $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$

Pour des raisons de qualité cristalline, il n'a pas été possible de déterminer la structure de $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$; seuls les paramètres de maille sur monocristal et le groupe d'espace ont été déterminés. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ sont présentées dans le tableau V.1. Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau V.2 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau V.3.

Tableau V.1 : Données cristallographiques et affinement structural de $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Formule	$\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$	$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$
Masse molaire (g.mol^{-1})	922,29	837,42
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	7,318(1)	7,234(1)
b (Å)	15,167(1)	15,211(1)
c (Å)	14,945(1)	14,957(1)
β (°)	100,99(2)	101,63(2)
V (Å ³)	1628,4(3)	1612,0(3)
Z	6	6
D_x (g.cm^{-3})	5,643	
μ (mm^{-1})	8,128	
F(000)	2424	
Domaine angulaire θ	3,01 à 21,4	
Limites d'indices	$-9 \leq 9, -19 \leq 19, -19 \leq 19$	
Réflexions mesurées	43930	
Réflexions indépendantes	3720	
Dimensions du cristal (mm)	0,31×0,27×0,20	
Paramètres affinés	247	
R_{int}	0,0526	
$R_1^{(a)}$	0,0362	
$\omega R_2^{(b)}$	0,0513	
Goodness of fit S	1,348	
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å^{-3})	1,101/-1,28	

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Tableau V.2 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
In1	0,8319(1)	0,4983(1)	0,1581(1)	0,009(1)
In2	0	0,5000	0,5000	0,009(1)
Ag1	0,3342(1)	0,4975(1)	0,1548(1)	0,022(1)
Ag2	0,5000	0,5000	0,5000	0,024(1)
I1	0,5338(1)	0,3347(1)	0,0216(1)	0,009(1)
I2	0,6340(1)	0,6619(1)	0,3003(1)	0,009(1)
I3	0,0211(1)	0,3487(1)	0,0070(1)	0,009(1)
I4	0,8045(1)	0,6576(1)	0,6442(1)	0,009(1)
I5	0,1492(1)	0,6382(1)	0,3242(1)	0,009(1)
I6	0,6849(1)	0,3628(1)	0,3354(1)	0,009(1)
O11	0,5877(5)	0,4394(3)	0,0825(3)	0,016(1)
O12	0,3706(5)	0,2946(3)	0,0882(3)	0,016(1)
O13	0,7368(6)	0,2710(3)	0,0694(3)	0,019(1)
O21	0,8119(5)	0,7292(3)	0,2662(3)	0,016(1)
O22	0,4226(5)	0,7105(3)	0,2412(3)	0,016(1)
O23	0,6380(6)	0,5730(3)	0,2175(3)	0,018(1)
O31	0,1873(5)	0,4065(3)	-0,0495(3)	0,014(1)
O32	0,0330(6)	0,4249(3)	0,1028(3)	0,017(1)
O33	-0,1902(5)	0,3842(3)	-0,0639(3)	0,016(1)
O41	0,5910(6)	0,7053(3)	0,5838(3)	0,019(1)
O42	0,8093(6)	0,5699(3)	0,5604(3)	0,019(1)
O43	0,9782(6)	0,7270(3)	0,6103(3)	0,018(1)

O51	0,0768(5)	0,5503(3)	0,2417(3)	0,018(1)
O52	0,0023(5)	0,6096(3)	0,4055(3)	0,016(1)
O53	0,3663(5)	0,5896(3)	0,3749(3)	0,017(1)
O61	0,8376(6)	0,3938(3)	0,2574(3)	0,017(1)
O62	0,7490(6)	0,4520(3)	0,4176(3)	0,019(1)
O63	0,4689(5)	0,4089(3)	0,2798(3)	0,018(1)

Tableau V.3 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
In1	0,008(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,000(1)
In2	0,009(1)	0,011(1)	0,008(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
Ag1	0,012(1)	0,027(1)	0,025(1)	0,006(1)	0,001(1)	0,002(1)
Ag2	0,014(1)	0,039(1)	0,019(1)	0,006(1)	0,002(1)	0,006(1)
I1	0,008(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,000(1)
I2	0,008(1)	0,010(1)	0,011(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
I3	0,008(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,000(1)
I4	0,009(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,001(1)
I5	0,008(1)	0,010(1)	0,009(1)	0,000(1)	0,002(1)	-0,001(1)
I6	0,008(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,000(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O11	0,010(2)	0,019(2)	0,019(2)	-0,009(2)	0,000(1)	-0,002(2)
O12	0,014(2)	0,017(2)	0,016(2)	0,005(2)	0,006(2)	-0,001(2)
O13	0,012(2)	0,018(2)	0,027(2)	0,010(2)	0,004(2)	0,005(2)
O21	0,010(2)	0,016(2)	0,023(2)	0,008(2)	0,005(2)	-0,002(2)
O22	0,013(2)	0,017(2)	0,017(2)	0,005(2)	0,001(2)	0,005(2)
O23	0,015(2)	0,017(2)	0,024(2)	-0,008(2)	0,007(2)	0,001(2)
O31	0,010(2)	0,015(2)	0,019(2)	0,006(2)	0,006(1)	0,001(2)
O32	0,017(2)	0,016(2)	0,019(2)	-0,009(2)	0,005(2)	0,001(2)
O33	0,010(2)	0,021(2)	0,018(2)	0,006(2)	0,001(1)	0,002(2)
O41	0,015(2)	0,021(2)	0,019(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,007(2)
O42	0,014(2)	0,024(2)	0,021(2)	-0,010(2)	0,007(2)	0,000(2)
O43	0,014(2)	0,019(2)	0,022(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,003(2)
O51	0,013(2)	0,020(2)	0,020(2)	-0,010(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O52	0,014(2)	0,018(2)	0,019(2)	0,007(2)	0,011(2)	0,002(2)
O53	0,009(2)	0,017(2)	0,023(2)	0,005(2)	0,002(2)	0,002(2)
O61	0,016(2)	0,021(2)	0,016(2)	0,009(2)	0,008(2)	0,004(2)
O62	0,011(2)	0,025(2)	0,020(2)	-0,012(2)	0,001(2)	-0,003(2)
O63	0,010(2)	0,022(2)	0,022(2)	0,007(2)	0,001(2)	0,002(2)

Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans les tableaux V.4 et V.5 pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Tableau V.4 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour AgIn(IO₃)₄.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
In1	O11	2,122(4)	Ag1	O63	2,359(4)
In1	O23	2,137(4)	Ag1	O33 ^{VI}	2,372(4)
In1	O31 ^{II}	2,157(4)	Ag1	O32	2,454(4)
In1	O32 ^I	2,134(4)	Ag1	O11	2,480(4)
In1	O51 ^I	2,131(4)	Ag1	O23	2,518(4)
In1	O61	2,167(4)	Ag1	O51	2,609(4)
In2	O42 ^{III}	2,089(4) x2	Ag2	O42	2,507(4) x2
In2	O52	2,184(4) x2	Ag2	O53	2,367(4) x2
In2	O62 ^{III}	2,135(4) x2	Ag2	O62	2,495(4) x2
I1	O11	1,836(4)	I4	O41	1,800(4)
I1	O12	1,800(4)	I4	O42	1,833(4)
I1	O13	1,802(4)	I4	O43	1,796(4)
I1	O31	2,778(4)	I4	O21 ^{IX}	2,497(4)
I1	O33	2,695(4)	I4	O61 ^X	2,857(4)
I1	O41 ^{VII}	2,572(4)	I4	O63 ^{IV}	2,679(4)
I2	O21	1,803(4)	I5	O51	1,824(4)
I2	O22	1,788(4)	I5	O52	1,821(4)
I2	O23	1,833(4)	I5	O53	1,784(4)
I2	O12 ^{VIII}	2,618(4)	I5	O13 ^{VIII}	2,603(4)
I2	O52 ^I	2,958(4)	I5	O21 ^{III}	2,816(4)
I2	O53	2,667(4)	I5	O22	2,773(4)
I3	O31	1,831(4)	I6	O61	1,823(4)
I3	O32	1,830(4)	I6	O62	1,826(4)
I3	O33	1,782(4)	I6	O63	1,783(4)
I3	O12	2,740(4)	I6	O22 ^{VII}	2,631(4)
I3	O13 ^{III}	2,707(4)	I6	O41 ^{IV}	2,744(4)
I3	O43 ^{VII}	2,546(4)	I6	O43 ^X	2,798(4)

Les positions équivalentes sont : ^I (x+1, y, z) ; ^{II} (1-x, 1-y, -z) ; ^{III} (x-1, y, z) ; ^{IV} (1-x, 1-y, 1-z) ; ^V (-x, 1-y, 1-z) ; ^{VI} (-x, 1-y, -z) ; ^{VII} (1-x, y-1/2, 1/2-z) ; ^{VIII} (1-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IX} (x, 3/2-y, z+1/2) ; ^X (2-x, 1-y, 1-z).

Tableau V.5 : Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	In1	O51 ^I	175,7(2)	O63	Ag1	O33 ^{VI}	163,2(2)
O11	In1	O32 ^I	98,5(2)	O63	Ag1	O32	102,1(2)
O51 ^I	In1	O32 ^I	81,7(2)	O33 ^{VI}	Ag1	O32	83,3(1)
O11	In1	O23	83,5(2)	O63	Ag1	O11	84,7(1)
O51 ^I	In1	O23	96,4(2)	O33 ^{VI}	Ag1	O11	107,9(1)
O32 ^I	In1	O23	178,0(2)	O32	Ag1	O11	113,8(1)
O11	In1	O31 ^{II}	87,4(2)	O63	Ag1	O23	76,0(1)
O51 ^I	In1	O31 ^{II}	96,9(2)	O33 ^{VI}	Ag1	O23	97,7(1)
O32 ^I	In1	O31 ^{II}	90,5(2)	O32	Ag1	O23	176,6(1)
O23	In1	O31 ^{II}	90,2(2)	O11	Ag1	O23	69,1(1)
O11	In1	O61	87,7(2)	O11	Ag1	O51	175,5(1)
O51 ^I	In1	O61	88,00(2)	O23	Ag1	O51	110,2(1)
O32 ^I	In1	O61	87,7(2)	O32	Ag1	O51	66,8(1)
O23	In1	O61	91,8(2)	O51	Ag1	O33 ^{VI}	76,7(1)
O31 ^{II}	In1	O61	174,4(2)	O51	Ag1	O63	90,7(1)
O42 ^{III}	In2	O62 ^{IV}	98,6(2)	O53	Ag2	O62	90,5(1)
O42 ^{III}	In2	O62 ^{III}	81,4(2)	O53 ^{IV}	Ag2	O62	89,5(1)
O42 ^{III}	In2	O52	88,9(2)	O53	Ag2	O42	104,5(1)
O42 ^{IV}	In2	O52	91,1(2)	O53 ^{IV}	Ag2	O42	75,5(1)
O62 ^{IV}	In2	O52	90,1(2)	O62 ^{IV}	Ag2	O42	113,2(1)
O62 ^{III}	In2	O52	89,9(2)	O62	Ag2	O42	66,8(1)

Les positions équivalentes sont : ^I (x+1, y, z) ; ^{II} (1-x, 1-y, -z) ; ^{III} (x-1, y, z) ; ^{IV} (1-x, 1-y, 1-z) ; ^V (-x, 1-y, 1-z) ; ^{VI} (-x, 1-y, -z) ; ^{VII} (1-x, y-1/2, 1/2-z) ; ^{VIII} (1-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IX} (x, 3/2-y, z+1/2) ; ^X (2-x, 1-y, 1-z).

Le composé bimétallique $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. L'unité asymétrique est constituée de 1,5 atomes d'indium (un en position générale et l'autre en position spéciale sur un centre d'inversion), de 1,5 atomes d'argent (un en position générale et l'autre sur un centre d'inversion) et de 6 groupements iodate.

Les atomes d'indium sont en coordinence octaédrique peu déformée. Les 6 atomes d'oxygène proviennent de 6 groupements iodate (figure V.3).

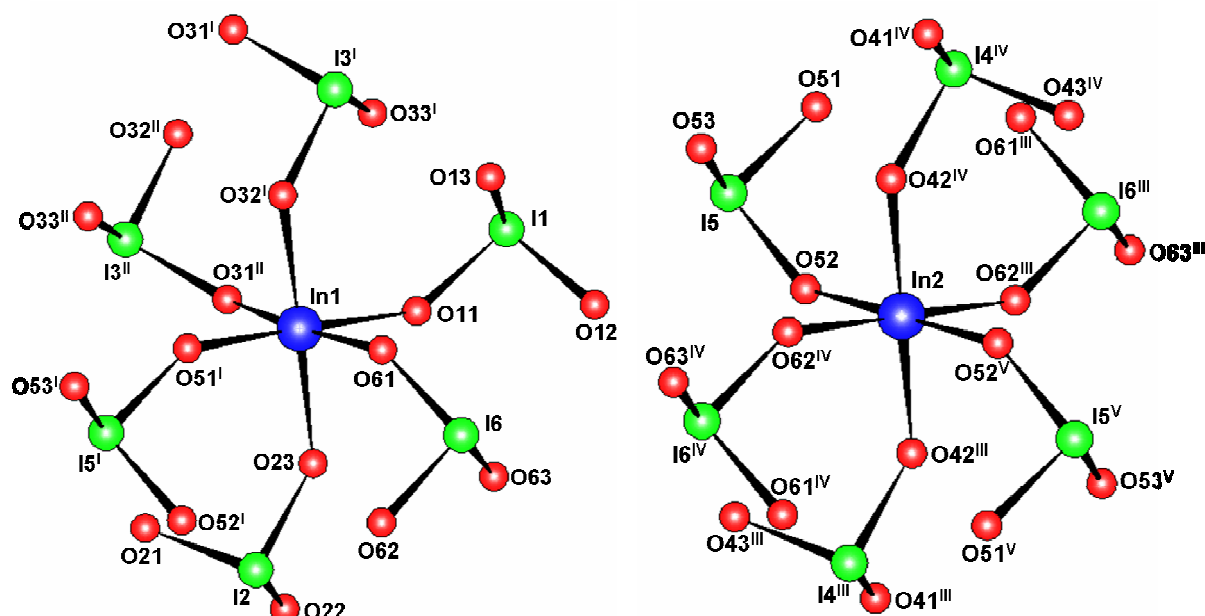


Figure V.3 : Environnement de In1 et In2 dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Pour In1, le meilleur plan équatorial est défini par les atomes ($\text{O11-O31}^{\text{II}}\text{-O51}^{\text{I}}\text{-O61}$) (figure V.3) avec une déviation moyenne au plan de 0,026 Å. La distance de l'indium à ce plan est de 0,022 Å. Les distances In1-O équatoriales sont comprises entre 2,122(4) Å et 2,167(4) Å, les distances In1-O axiales sont de 2,137(4) Å et 2,134(4) Å, les angles cis O-In1-O varient entre 81,7(2)° et 98,5(2)° et les angles trans O-In1-O vont de 174,4(2)° et 178,0(2)°.

Pour In2, les atomes ($\text{O52-O52}^{\text{V}}\text{-O62}^{\text{III}}\text{-O62}^{\text{IV}}$) (figure V.3) définissent le plan équatorial, les distances In2-O équatoriales varient entre 2,135(4) Å et 2,184(4) Å, les distances axiales sont égales à 2,089(4) Å et les angles cis O-In2-O sont compris entre 81,4(2)° et 98,6(2)°.

Les deux atomes d'argent cristallographiquement indépendants sont également en coordination octaédrique, entourés par 6 groupements iodate (figure V.4).

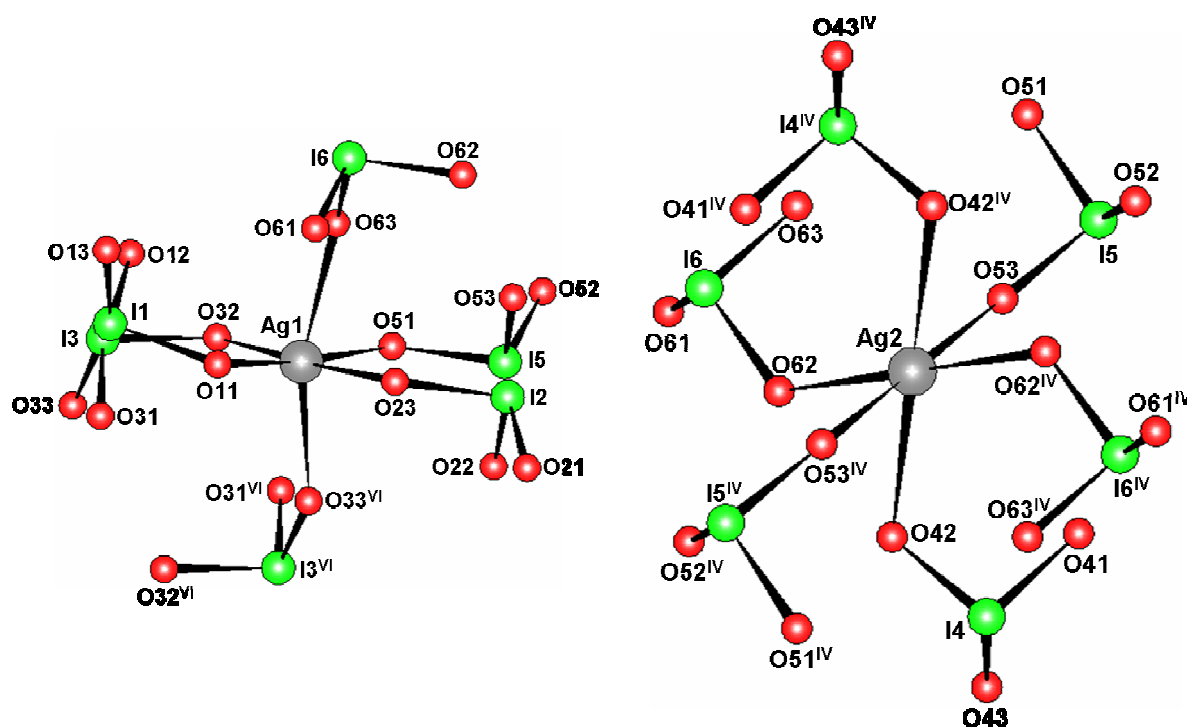


Figure V.4 : Environnement de Ag1 et Ag2 dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

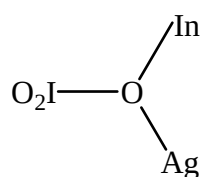
L'argent Ag1 possède un environnement octaédrique déformé. Les atomes (O11-O23-O32-O51) (figure V.4) forment le plan équatorial et la déviation moyenne au plan est de 0,031 Å. L'atome d'argent se situe à 0,068 Å de ce plan. Les distances Ag1-O équatoriales varient entre 2,454(4) Å et 2,609(4) Å, les distances Ag1-O axiales sont égales 2,359(4) Å et 2,372(4) Å, les angles cis O-Ag1-O varient entre 66,8(1)° et 113,8(1)° et les angles trans O-Ag1-O vont de 163,2(1)° à 176,6(1)°.

L'argent Ag2 en position spéciale sur un centre d'inversion est en environnement octaédrique beaucoup plus déformé que Ag1 (figure V.4). Les distances Ag2-O sont comprises entre 2,367(4) Å à 2,507(4) Å, les angles cis O-Ag2-O varient entre 66,8(1)° et 113,2(1)° et les angles trans O-Ag2-O sont égaux à 180° du fait de la position cristallographique de l'atome d'argent.

L'environnement octaédrique des atomes d'argent a déjà été rencontré notamment dans le composé AgIO_3 [7]. Aucune géométrie particulière n'apparaît autour des atomes d'argent, les distances Ag-O sont comprises entre 2,37(1) Å et 2,78(1) Å (distance moyenne 2,53 Å comparable à celle rencontrée dans $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$) et les angles O-Ag-O varient de 61,3(4)° à 148,4(4)°.

Les atomes d'iode adoptent la géométrie habituelle, à savoir AX_3E caractérisé par 3 liaisons fortes I-O (voir tableau V.4) et 3 faibles allant de 2,497(4) Å à 2,958(4) Å. Mais deux modes de coordination sont observés pour les différents groupements iodate (figures V.5 et V.6).

Les groupements $I(1)O_3$, $I(2)O_3$ et $I(4)O_3$ (figure V.5) ne sont coordonnés aux métaux que par un atome d'oxygène pontant entre un atome d'indium et un atome d'argent selon le schéma suivant :



Les deux autres atomes d'oxygène ne sont pas coordonnés mais ils participent à la formation de liaisons faibles $I...O$ assurant la cohésion du réseau.

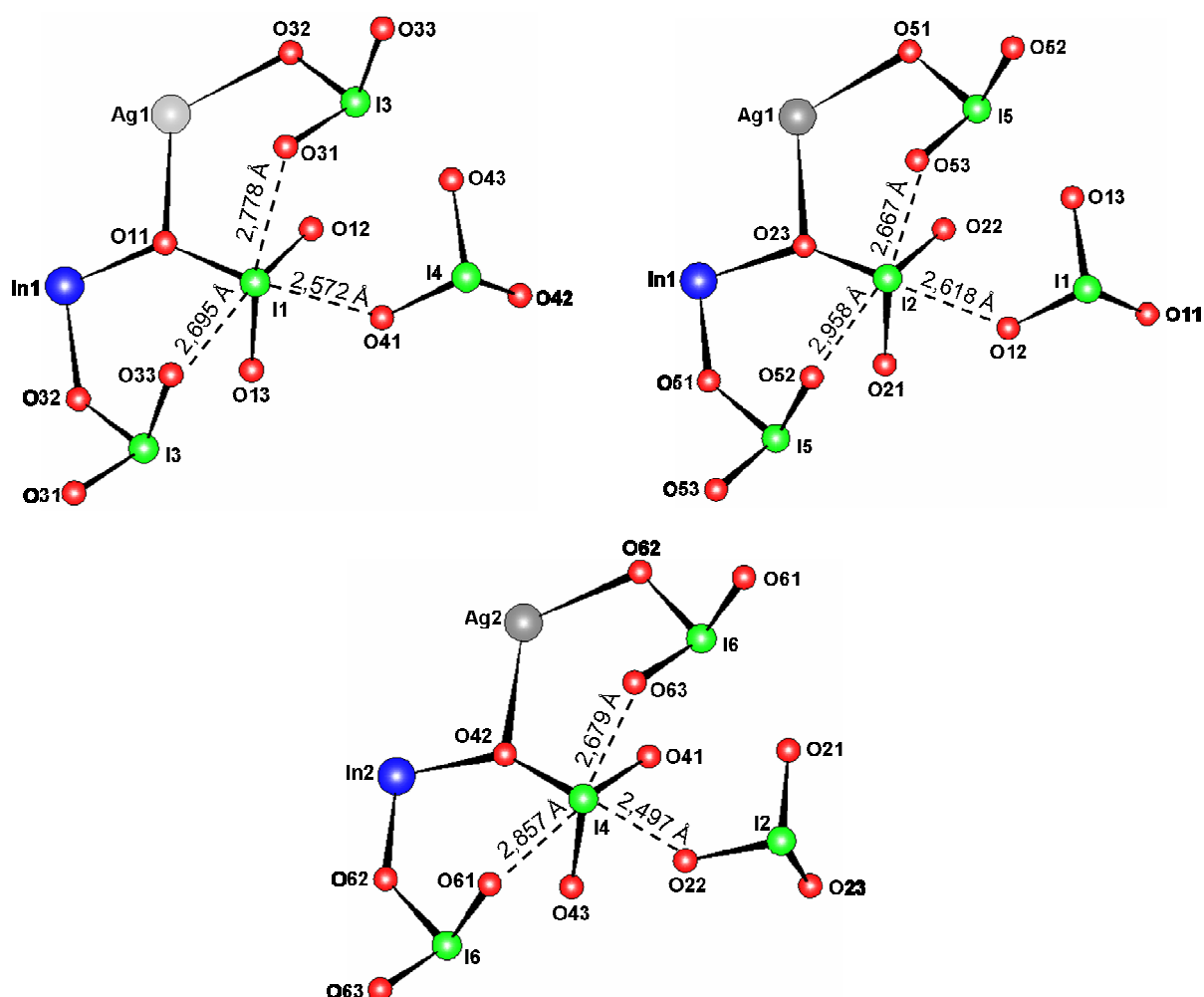


Figure V.5 : Environnement des groupements iodates $(IO_3)_1$, $(IO_3)_2$ et $(IO_3)_4$ dans le composé $AgIn(IO_3)_4$.

Les groupements I(3)O_3 , I(5)O_3 et I(6)O_3 (figure V.6) sont coordonnés aux métaux d'une part, par un atome d'oxygène pontant un atome d'indium et un atome d'argent et d'autre part de façon monodente par les deux autres atomes d'oxygène sur un atome d'argent et un atome d'indium, selon le schéma suivant :

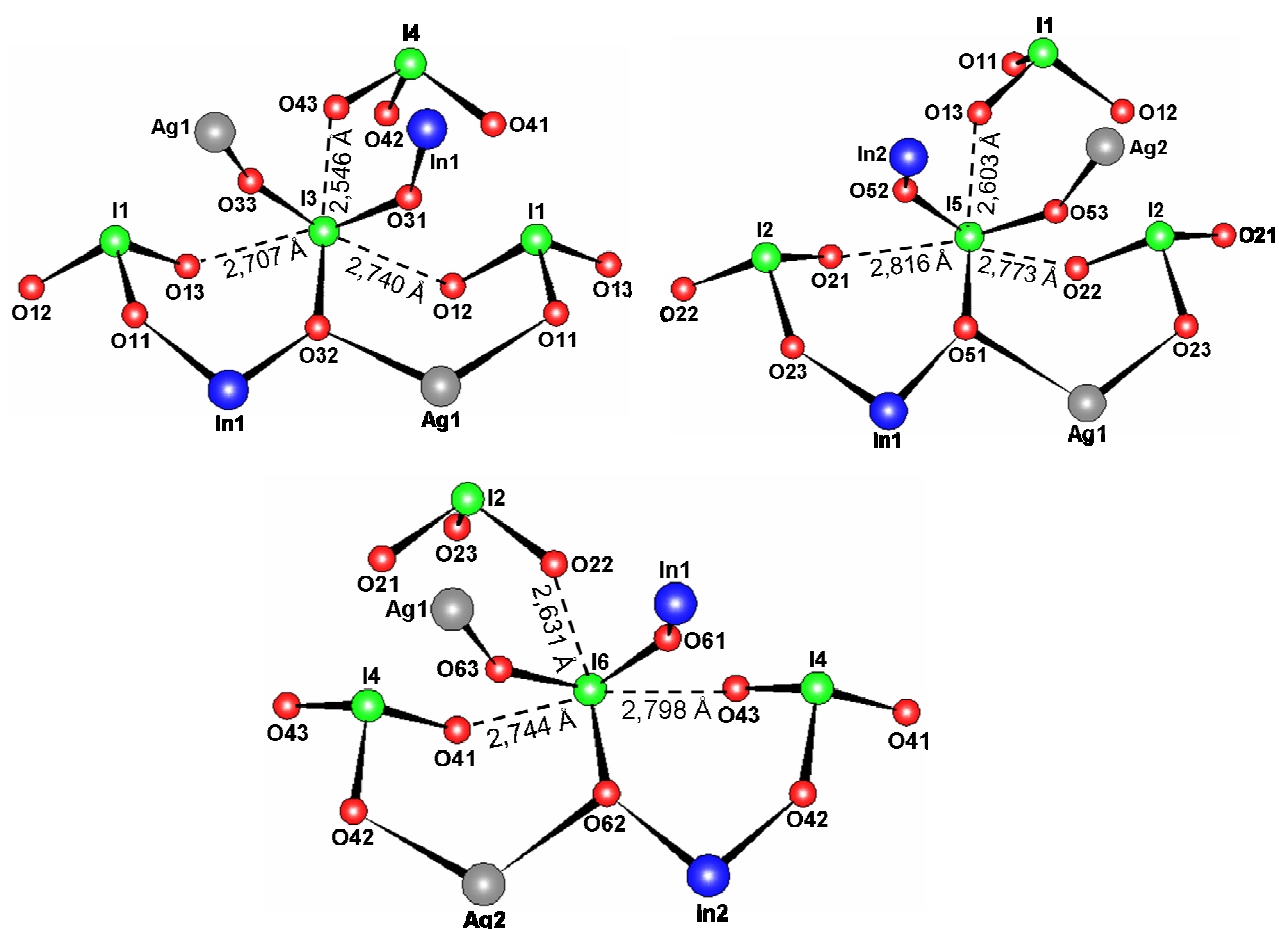
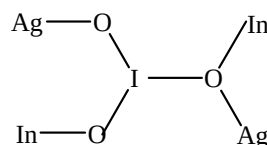


Figure V.6 : Environnement des groupements iodates $(\text{IO}_3)_3$, $(\text{IO}_3)_5$ et $(\text{IO}_3)_6$ dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$.

Tous les modes de coordination pontants décrits pour les groupements iodate impliquent un nombre de voisins métalliques différents en nombre et en nature, pour chaque atome d'argent et d'indium. Dans la suite de la description, on ne considèrera que les premiers plus proches voisins.

L'atome In1 en position générale, voit 2 atomes d'indium (un In1 et un In2) et 3 atomes d'argent (Ag1) dans son voisinage proche (figure V.7).

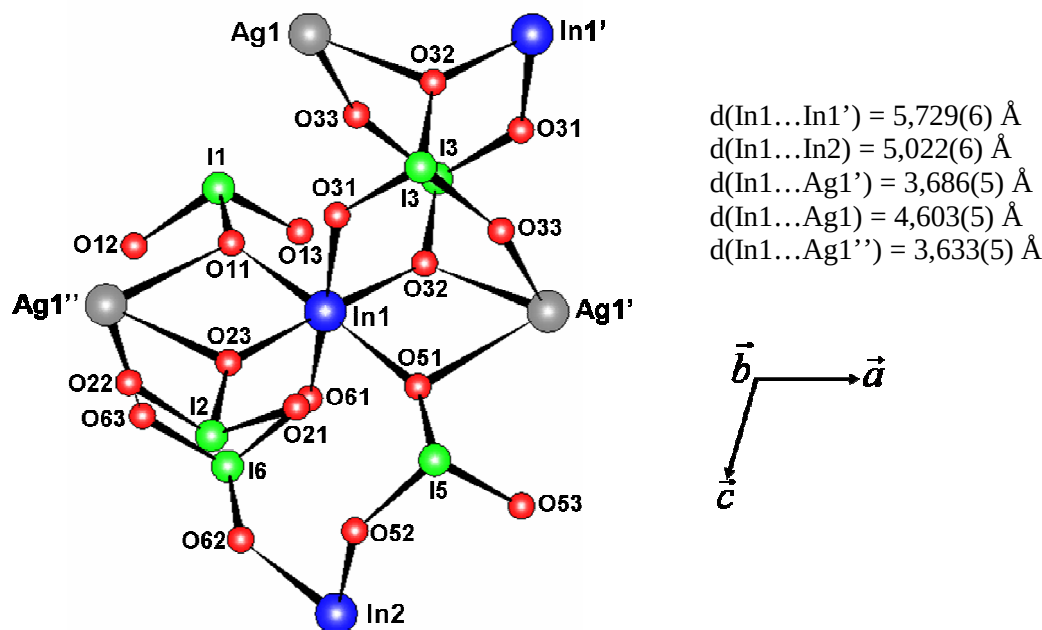
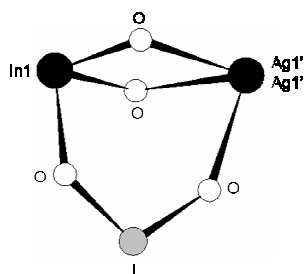


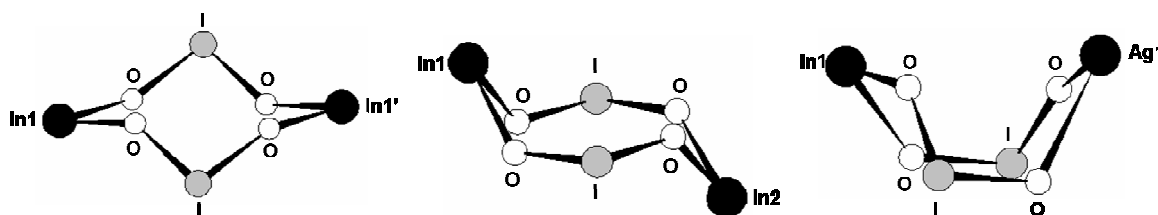
Figure V.7 : Environnement de In1 dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ en projection dans le plan (010).

Deux atomes d'argent Ag1' et Ag1'' sont chacun reliés à In1 par deux atomes d'oxygène pontants respectivement (O32-O51) et (O11-O23) (figure V.7) et par un autre groupement iodate respectivement I(3)O₃ et I(6)O₃ coordonné de façon bismonodente selon le schéma ci-dessous. Les octaèdres In(1)O₆ et Ag(1)O₆ ayant une arête commune, les distances In1...Ag1' et In1...Ag1'' sont courtes et égales respectivement à 3,686(5) Å et 3,633(5) Å.



Le troisième atome d'argent Ag1 et les 2 atomes d'indium In1' et In2 sont chacun reliés à In1 par deux groupements iodate coordonnés de façon bismonodente créant des cycles à 8 chaînons (2 groupements I(3)O₃ pour Ag1 et In1' et 1 groupement I(5)O₃ et 1 I(6)O₃ pour

In2). Les distances In1...In1', In1...In2 et In1...Ag1 sont respectivement de 5,729(6) Å, 5,022(6) Å et 4,603(5) Å. La différence observée entre ces distances provient d'une différence de conformation des cycles :



L'atome In2, situé sur un centre d'inversion, voit dans son voisinage proche 2 atomes d'indium (In1) et 2 d'argent (Ag2) (figure V.8).

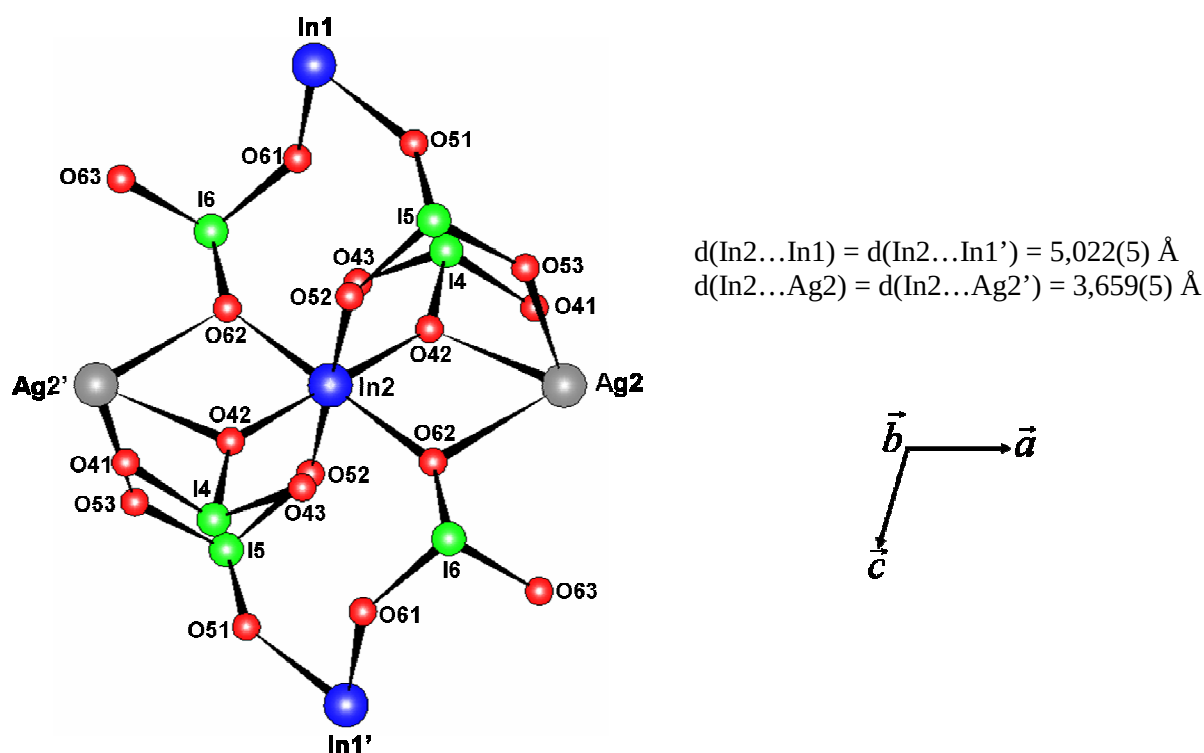
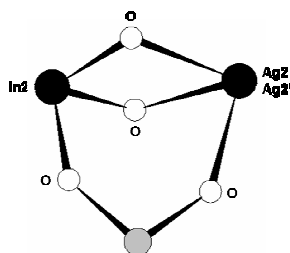


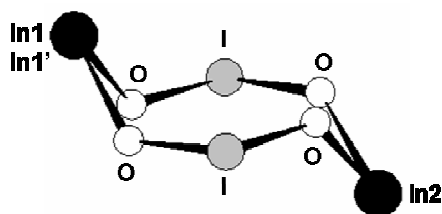
Figure V.8 : Environnement de In2 dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ en projection dans le plan (010).

Les atomes d'argent Ag2 et Ag2' distants de 3,659(5) Å, sont reliés à In2 par deux atomes d'oxygène pontants O42 et O62 (figure V.8) provenant de deux groupements iodate différents

et par un iodate $I(5)O_3$ coordonné de façon bismonodente, formant des cycles à 4 et 6 chaînons selon le schéma suivant :



Ces distances courtes sont dues au partage d'une arête par les octaèdres $In(2)O_6$ et $Ag(2)O_6$. Les deux atomes d'indium $In1$ et $In1'$ sont reliés à $In2$ par l'intermédiaire de deux groupements iodate $I(5)O_3$ et $I(6)O_3$ coordonnés de façon bismonodente créant ainsi des cycles à 8 chaînons dont la conformation est représentée ci-dessous. Les distances $In2...In1$ et $In2...In1'$ sont égales à 5,022(6) Å.



$Ag1$ possède 3 atomes d'indium ($In1$) et 2 atomes d'argent ($Ag1$ et $Ag2$) dans son voisinage proche (figure V.9).

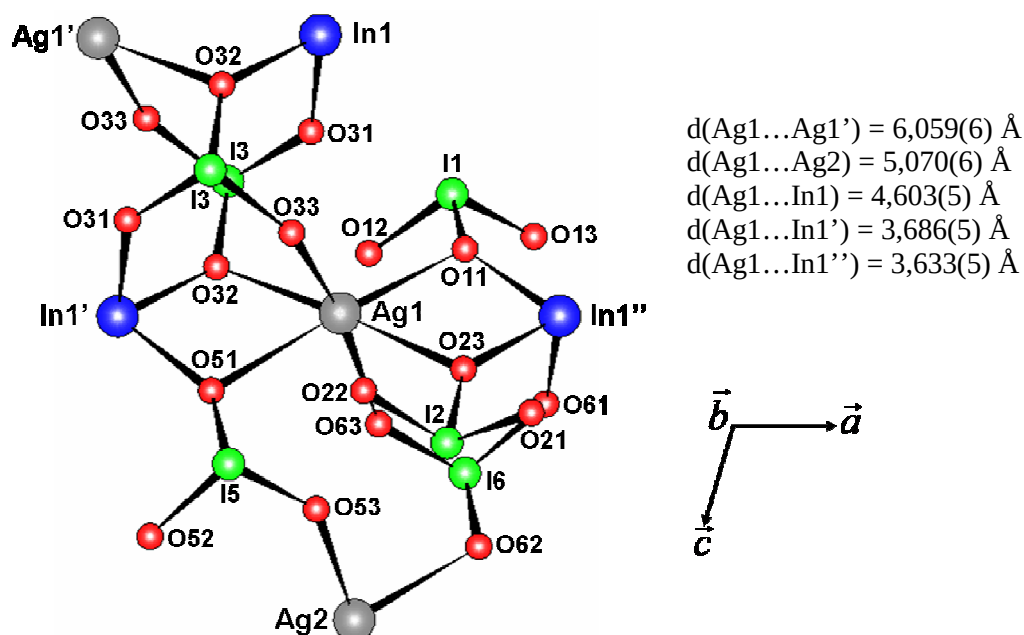
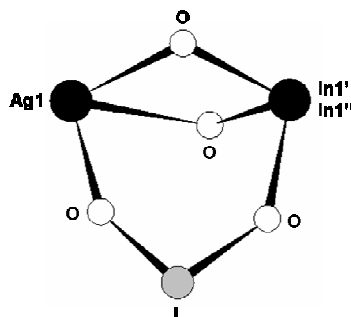
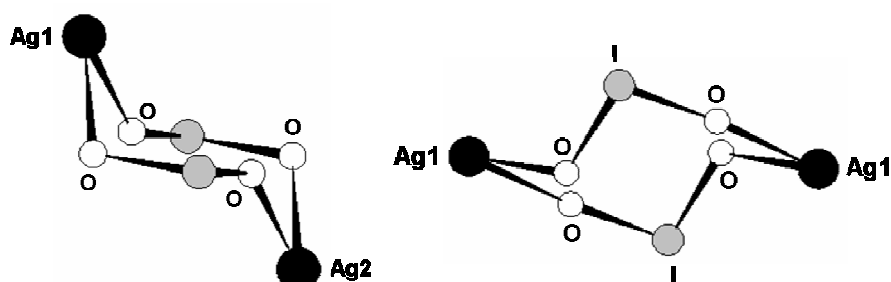


Figure V.9 : Environnement de $Ag1$ dans le composé $AgIn(IO_3)_4$ en projection dans le plan (010).

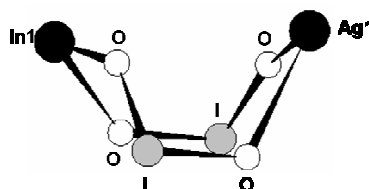
Deux atomes d'indium In1' et In1'' respectivement distants de 3,686(5) Å et de 3,633(5) Å de Ag1, sont connectés par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène pontants respectivement (O32-O51) et (O11-O23) (figure V.9) et d'un groupement iodate respectivement I(3)O₃ et I(6)O₃ coordonné de façon bismonodente selon le schéma suivant :



Les atomes d'argent Ag1' et Ag2 et le troisième atome d'indium In1 sont reliés à Ag1 par l'intermédiaire de doubles ponts iodate (2 groupements I(3)O₃ pour Ag1' et In1 et 1 groupement I(5)O₃ et 1 I(6)O₃ pour Ag2) conduisant à la formation de cycles à 8 chaînons. Les distances Ag...Ag sont supérieures à 5 Å (5,070(6) Å pour Ag1...Ag2 et 6,059(6) Å pour Ag1...Ag1'), elles correspondent à des cycles dont les conformations sont les suivantes :



En revanche, la distance Ag1...In1 est plus courte 4,603(5) Å puisque le cycle dont elle est issue, correspond à une pseudo conformation bateau.



Les modes de coordination rencontrés pour Ag1 sont identiques à ceux observés pour In1.

Ag2 situé sur un centre d'inversion, compte 2 atomes d'indium (In2) et 2 atomes d'argent (Ag1) dans son voisinage proche (figure V.10). Les distances entre cations sont donc équivalentes deux à deux.

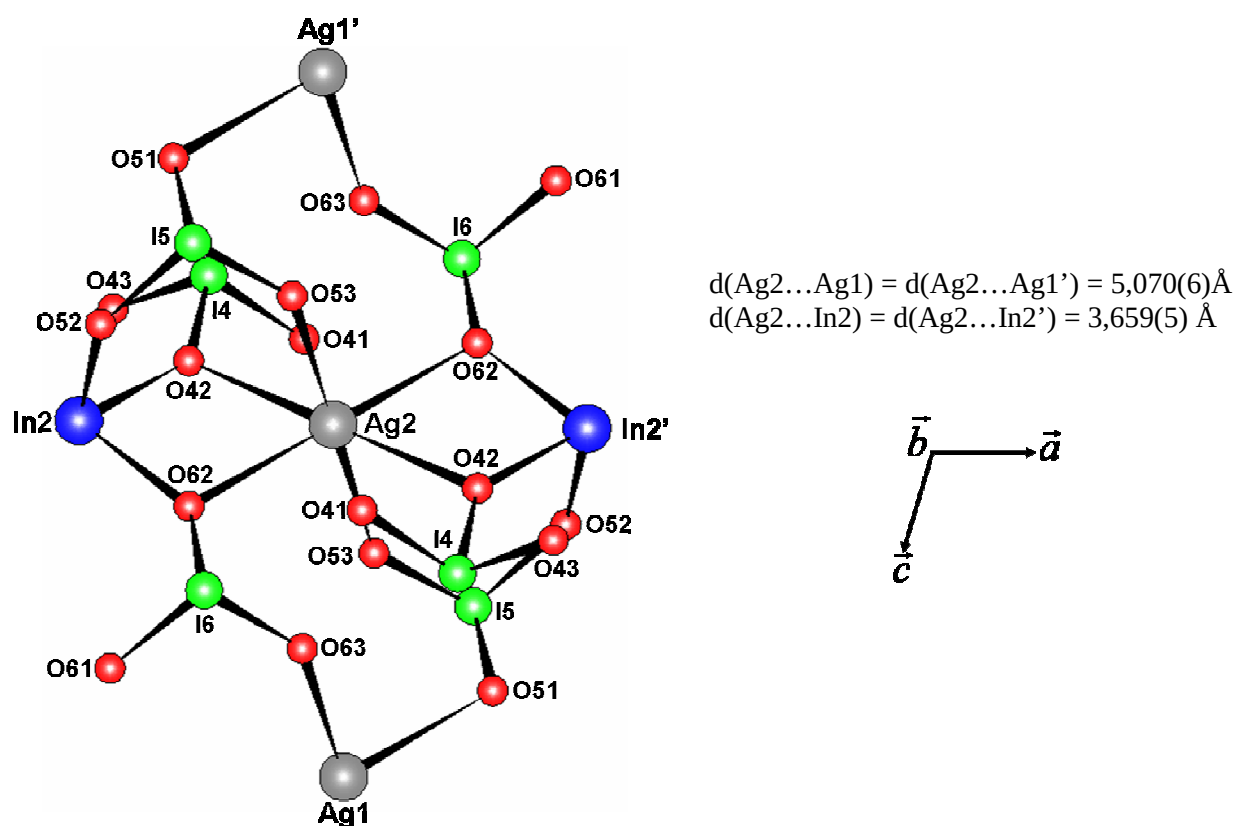
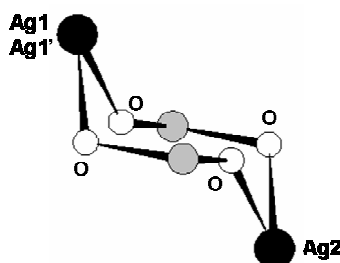


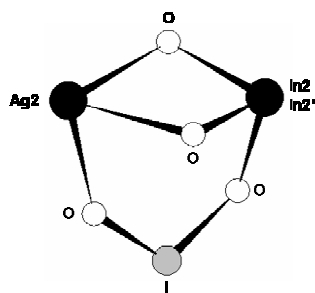
Figure V.10 : Environnement de Ag2 dans le composé $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ en projection dans le plan (010).

Les atomes d'argent sont reliés à Ag2 par deux groupements iodate $\text{I}(5)\text{O}_3$ et $\text{I}(6)\text{O}_3$ coordonnés de façon bismonodente conduisant ainsi à la formation de cycles à 8 chaînons. Les 2 distances $\text{Ag} \dots \text{Ag}$ sont égales à $5,070(6) \text{ \AA}$, ce qui correspond à un cycle dont la conformation est la suivante :



Les 2 atomes d'indium In2 et In2' sont reliés à Ag2 par 2 atomes d'oxygène pontants O42 et O62 formant un cycle à 4 chaînons et par un groupement iodate $\text{I}(5)\text{O}_3$ coordonné de façon

bismonodente (schéma de coordination ci-dessous). Les distances $\text{Ag2} \dots \text{In2}$ $\text{Ag2} \dots \text{In2}'$ sont égales à 3,659(5) Å.



Tous les modes de coordination observés pour Ag2 sont identiques à ceux rencontrés pour In2.

La structure cristalline est une structure bidimensionnelle dans laquelle les feuillets s'étendent parallèlement au plan (010) (figure V.11). Les octaèdres Ag(1)O_6 et Ag(2)O_6 ont respectivement une arête commune avec les octaèdres In(1)O_6 et In(2)O_6 (figure V.11). Les files d'octaèdre $(\text{Ag(1)O}_6\text{-In(1)O}_6)_n$ et $(\text{Ag(2)O}_6\text{-In(2)O}_6)_n$ se développent dans la direction [100]. La séquence d'enchaînement de ces files est 2 files $(\text{Ag(1)O}_6\text{-In(1)O}_6)_n$ alternées avec une file $(\text{Ag(2)O}_6\text{-In(2)O}_6)_n$. Dans une même file, les atomes métalliques possèdent les mêmes cotes y et z. Dans la direction [001] les atomes métalliques sont reliés entre eux par l'intermédiaire des cycles à 8 chaînons précédemment décrits.

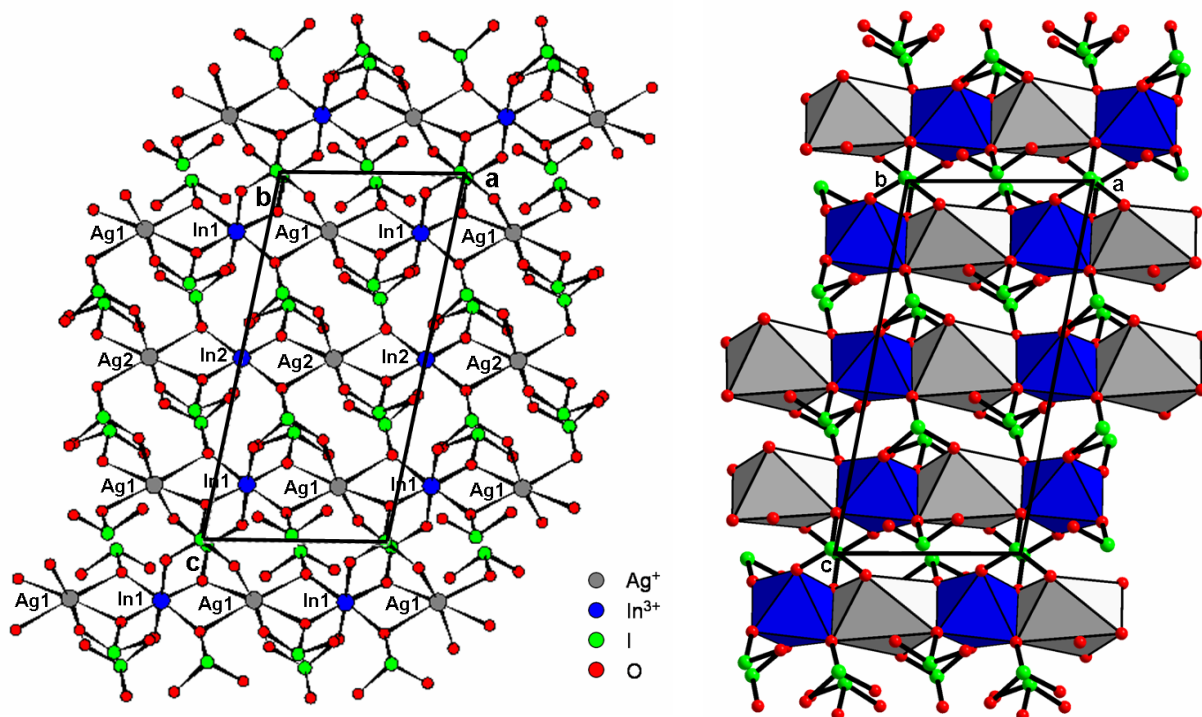


Figure V.11 : Projection d'un feuillet sur le plan (010) de la structure de $\text{AgIn(IO}_3)_4$.

Les feuillets s'empilent dans la direction [010] (figure V.12). Leur cohésion est assurée par de faibles liaisons I...O mettant en jeu les atomes d'oxygène non coordonnés sur les atomes métalliques. Ainsi, elles sont au nombre de six ; $d(I1...O41) = 2,572(4) \text{ \AA}$, $d(I2...O12) = 2,618(4) \text{ \AA}$, $d(I3...O43) = 2,546(4) \text{ \AA}$, $d(I4...O21) = 2,497(4) \text{ \AA}$, $d(I5...O13) = 2,603(4) \text{ \AA}$ et $d(I6...O22) = 2,631(4) \text{ \AA}$.

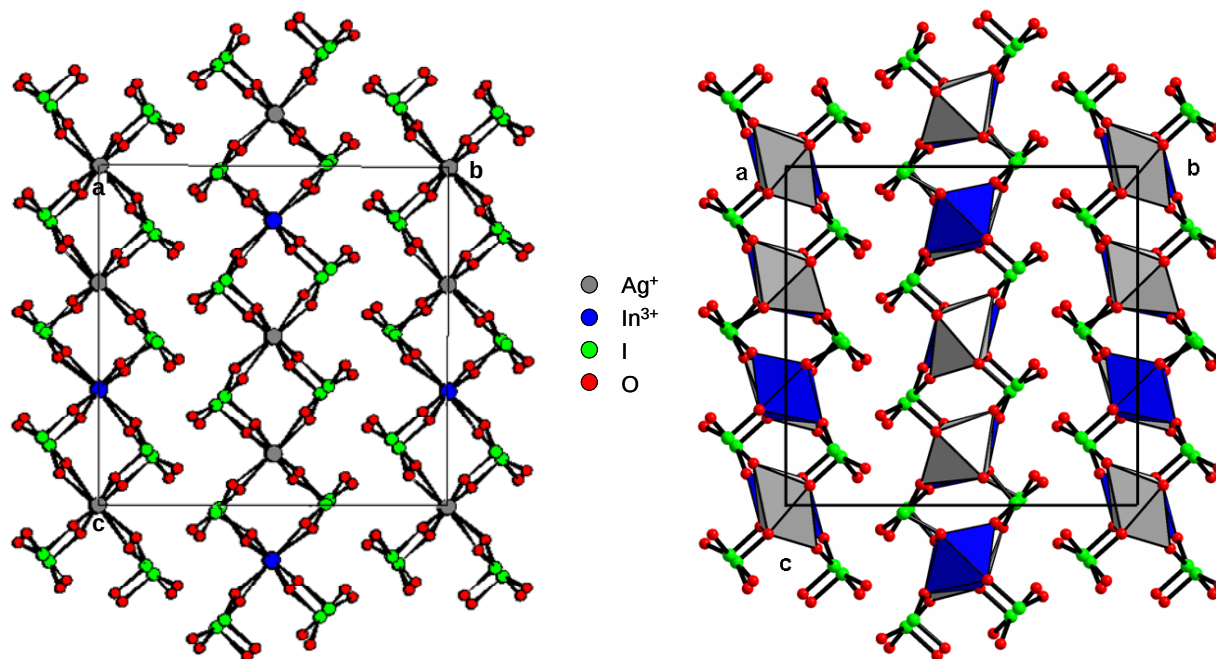


Figure V.12 : Projection dans le plan (100) de la structure de $AgIn(IO_3)_4$.

V.3. Composés bimétalliques non centrosymétriques $AgY(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$

V.3.1. Synthèses des composés $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$)

$AgY(IO_3)_4$: Les cristaux sont obtenus en synthèse hydrothermale. On prépare 10 mL d'une solution aqueuse contenant 10^{-3} moles de nitrate d'argent ($AgNO_3$), 10^{-3} moles de nitrate d'yttrium hexahydraté ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et $4 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique (HIO_3). Le mélange réactionnel est placé dans une cuve en téflon qui, elle-même, est mise dans un autoclave. L'ensemble est chauffé à $200^\circ C$ dans une étuve pendant un minimum de 24 heures. La descente en température se fait avec une vitesse de $20^\circ C/h$ jusqu'à $40^\circ C$. L'autoclave est ensuite sorti de l'étuve. Dans ces conditions, des cristaux exploitables pour la diffraction des rayons X sont obtenus. Ils sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à $80^\circ C$ dans une étuve. Le rendement molaire est élevé puisqu'il est de l'ordre de 90%.

Si le mélange réactionnel est porté à une température inférieure à 200°C ou si le temps de chauffe est inférieur à 24 heures, le composé est obtenu sous forme de poudre ou de monocristaux trop petits pour l'étude structurale.

Les réactifs doivent être utilisés dans les conditions stoechiométriques ou être en léger excès d'yttrium pour n'obtenir que le composé bimétallique souhaité.

Analyses élémentaires : $\text{AgYI}_4\text{O}_{12}$: % massiques calculés Ag 12.03, Y 9.92, I 56.63, % massiques expérimentaux Ag 12.58, Y 9.70, I (non dosé en présence d'argent).

$\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$: Ce composé bimétallique est obtenu aussi bien en synthèse hydrothermale qu'en solution. En synthèse hydrothermale, les conditions de synthèse sont identiques à celles décrites pour le composé mixte $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ en remplaçant $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cependant quelle que soit la température (comprise entre 100° et 200°C) un mélange d'iodate d'argent et du composé bimétallique souhaité est obtenu sous forme de poudres inexploitable pour une étude structurale sur monocristal.

En solution, le composé bimétallique est obtenu seul dans les conditions optimales de synthèse suivantes : 10^{-3} moles de nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 10^{-3} moles de nitrate d'argent (AgNO_3) et $4 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide iodique (HIO_3) sont solubilisées dans 100 mL d'acide nitrique (HNO_3) 7M. Le mélange réactionnel est placé sur une plaque chauffante à 100°C. Après évaporation d'une partie de la solution, des cristaux en formes de plaquettes incolores sont obtenus, filtrés puis rincés avec de l'eau distillée. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 80°C. Le rendement molaire est de l'ordre de 90%. Comme pour le composé bimétallique $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$, les réactifs doivent être utilisés en quantités stoechiométriques.

Analyses élémentaires : $\text{AgBiI}_4\text{O}_{12}$: % massiques calculés Ag 10.61, Bi 20.56, I 49.94, % massiques expérimentaux Ag 10.59, Bi 20.03, I (non dosé en présence d'argent).

$\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$: Ce composé bimétallique est obtenu en synthèse hydrothermale, en solubilisant dans 10 mL d'eau les réactifs suivants : nitrate d'yttrium hexahydraté ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et iodate de sodium (NaIO_3) avec un rapport Na/Y compris entre 1 et 20. Le mélange réactionnel est porté à 200°C pendant 24 heures, puis refroidi jusqu'à 40°C en abaissant la température de 20°C par heure. Il est nécessaire d'utiliser des rapports Na/Y supérieurs à 10 pour n'obtenir que le composé bimétallique $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ souhaité. En dessous de cette valeur, un mélange de plusieurs phases est obtenu : le composé bimétallique

$\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ et les deux phases anhydres de l'iodate d'yttrium $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ présentées dans le chapitre précédent.

Si le nitrate de sodium et l'acide iodique (solutions à $\text{pH} < 1$) sont employés à la place de l'iodate de sodium (solutions à $\text{pH} \approx 6$), seule la phase $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ est obtenue. Le paramètre déterminant semble être le pH.

Les cristaux obtenus sont filtrés, rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 80°C . Le composé bimétallique est obtenu sous forme de baguettes incolores exploitables pour la diffraction des rayons X sur monocristal, avec un rendement molaire en moyenne de 95%.

V.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes de poudre des composés précédemment cités ont été enregistrés sur un diffractomètre D5000 (figure V.13). Ceux-ci montrent une grande analogie, ce qui laisse penser à des composés isostructuraux.

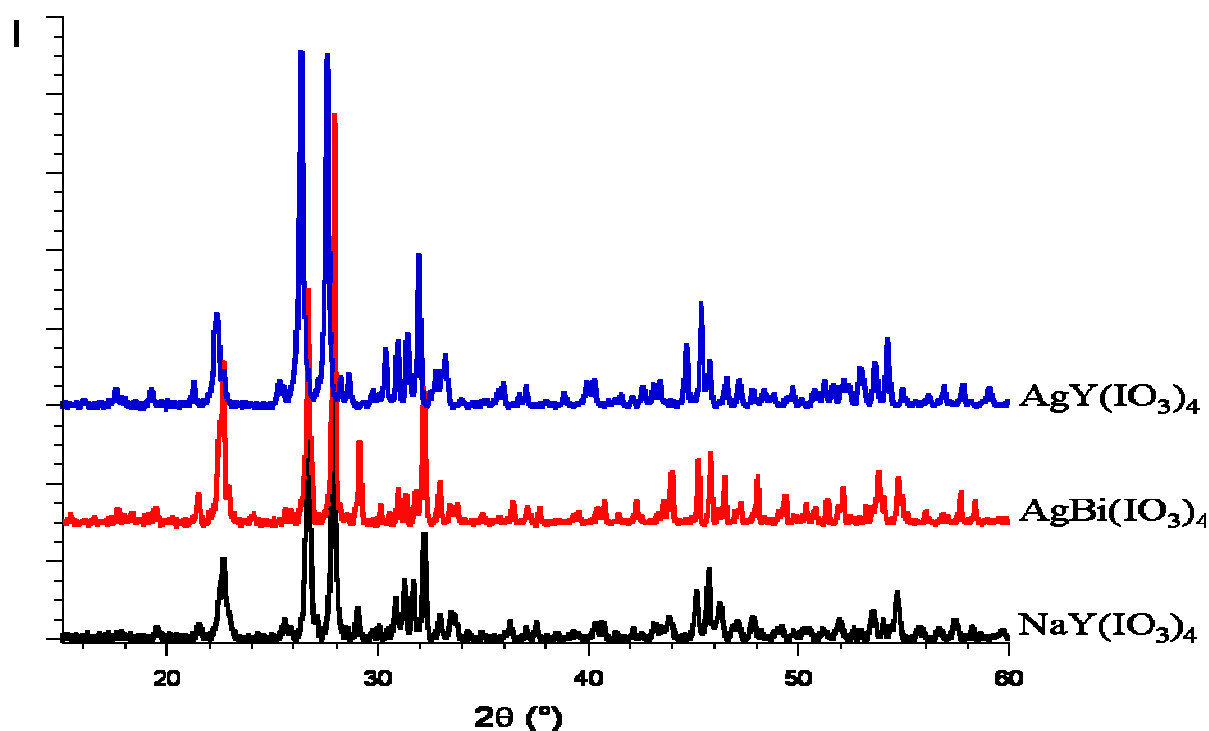


Figure V.13 : Diffractogramme de poudre de $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$, $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ enregistrés à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

V.3.3. Analyse thermique

Les courbes DSC des composés précédemment mentionnés sont montrées sur la figure V.14.

La décomposition de $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ se fait en deux temps. Un 1^{er} pic centré à 430°C correspond à la formation d'une nouvelle phase qui n'a pu être identifiée avec les diffractogrammes présents dans les banques de données et le 2^{ème} pic centré à 550°C est dû à la décomposition de cette nouvelle phase en un mélange de AgI (fiche ICDD n°01-0502) et Y_2O_3 (fiche ICDD n°76-0151 phase cubique). Des études faites en four montrent qu'aucune transition de phase n'est observée avant 430°C.

Le composé $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ se décompose également en deux temps. Le 1^{er} pic observé à 490°C, correspond à la formation d'un mélange de AgI (fiche ICDD n° 01-0502) et de $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (fiche ICDD n° 40-0548). A 540°C, le résidu a été identifié comme étant de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (fiche ICDD n° 78-1793 phase quadratique). Aucune transition de phase n'est observée avant le premier pic de décomposition.

La courbe DSC de $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ ne montre qu'un seul pic de décomposition centré à 550°C. Le résidu a été identifié, par comparaison avec les diffractogrammes de poudre présents dans les banques de données, comme étant la phase cubique de l'oxyde d'yttrium (fiche ICDD n° 76-0151). Des études faites en four ne montrent aucune transition de phase avant 550°C.

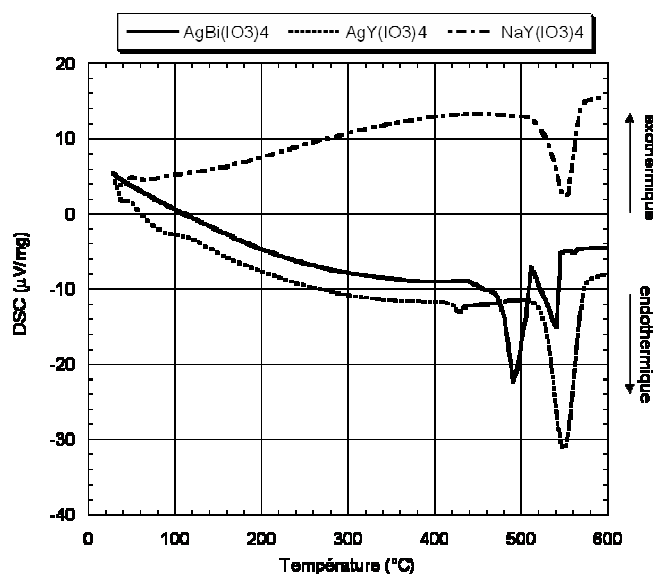


Figure V.14 : Courbe DSC des composés du type $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$; $\text{M}' = \text{Bi}, \text{Y}$).

V.3.4. Etude structurale des composés $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$; $M' = Y, Bi$)

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ces composés bimétalliques sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Données cristallographiques et affinement structural des composés bimétalliques $AgBi(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$.

Formule	$AgBi(IO_3)_4$	$AgY(IO_3)_4$	$NaY(IO_3)_4$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1016,45	896,38	811,5
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	Cc	Cc	Cc
<i>a</i> (Å)	31,606(1)	31,277(1)	31,159(1)
<i>b</i> (Å)	5,588(1)	5,547(1)	5,553(1)
<i>c</i> (Å)	12,729(1)	12,556(1)	12,537(1)
β (°)	90,79(2)	91,11(2)	91,12(2)
<i>V</i> (Å ³)	2247,9(4)	2178,0(4)	2168,8(4)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D_x</i> (g.cm ⁻³)	6,007	5,467	4,971
μ (mm ⁻¹)	15,335	9,876	9,014
<i>F</i> (000)	3504	3152	2864
Domaine angulaire θ	3,05 à 21,41	3,21 à 21,4	3,1 à 21,4
Limites d'indices	-40 ≤ 40, -7 ≤ 7, -16 ≤ 16	-40 ≤ 40, -7 ≤ 7, -16 ≤ 16	-40 ≤ 40, -7 ≤ 7, -16 ≤ 16
Réflexions mesurées	20581	24627	22414
Réflexions indépendantes	5138	4958	4968
Contribution des 2 domaines	0,543(5)/0,457(5)	0,437(10)/0,563(10)	0,465(20)/0,535(20)
Dimensions du cristal (mm)	0,3×0,14×0,14	0,28×0,16×0,08	0,13×0,12×0,04
Paramètre de Flack	0,00(6)	0,00(8)	0,0(3)
Paramètres affinés	326	326	281
<i>R_{int}</i>	0,0478	0,0523	0,079
<i>R₁</i> ^(a)	0,0299	0,0293	0,0521
ωR_2 ^(b)	0,059	0,0447	0,0717
Goodness of fit <i>S</i>	1,059	1,073	1,073
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	1,47/-1,46	1,034/-1,278	1,294/-1,403

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (\omega(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2)/3$

La résolution dans le groupe d'espace Cc effectuée avec SIR92 [8] sur $AgY(IO_3)_4$ dans un premier temps, donne facilement une solution avec deux motifs $AgY(IO_3)_4$ indépendants. Les affinements donnent des valeurs des facteurs de reliabilité très satisfaisantes, $R_1 = 0,026$ et $\omega R_2 = 0,065$ et les facteurs de déplacement sont corrects. Seules les valeurs absolues des résidus de densité électronique présentent une différence relativement importante (+1,15 e/Å³ et -2,64 e/ Å³), de plus le facteur de Flack est proche de 0,5 (0,43 exactement) intermédiaire entre les deux valeurs limites (0 pour la bonne configuration et 1 pour la configuration inverse) ce qui ne permet pas de préciser la configuration.

Nous avons donc envisagé la possibilité de l'existence d'une macle [9, 10]. L'observation attentive des cristaux à la binoculaire montre qu'en fait chaque monocristal est constitué de plusieurs domaines bien distincts. En effet, on observe des rayures sur chaque plaquette qui délimitent les différents domaines. Ces démarcations sont encore plus visibles

sous lumière polarisée puisque les domaines ne sont pas éteints ou allumés en même temps, ce qui confirme l'existence d'une macle (figure V.15).

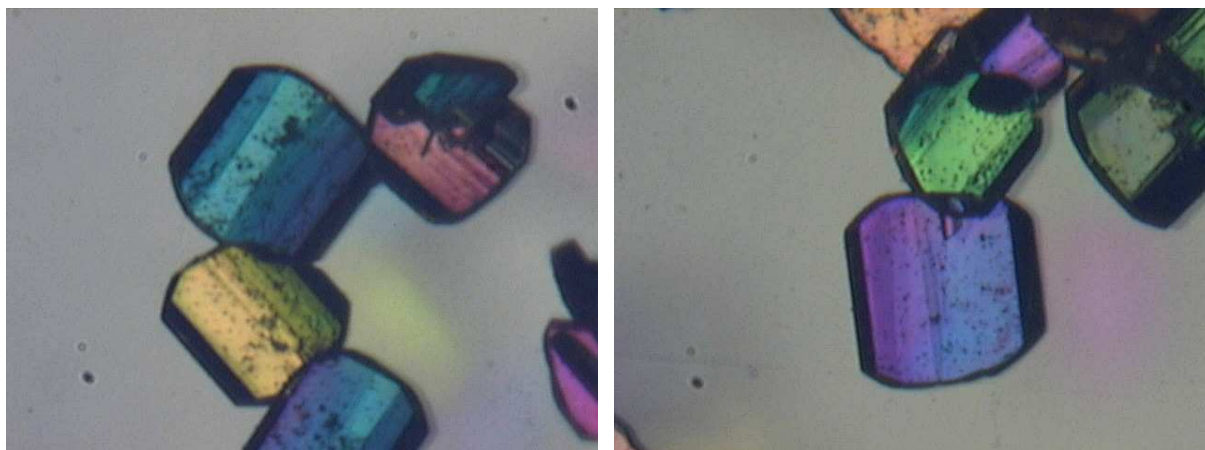


Figure V.15 : Photographies de monocristaux du composé bimétallique $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ sous lumière polarisée.

La loi de macle a ainsi été recherchée à l'aide du programme ROTAX [9]. La macle se fait par rotation de 180° autour de l'axe $\vec{b}$ et la loi de macle correspond à la matrice $\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$. L'affinement, en tenant compte de cette loi, conduit aux facteurs d'accord : $R_1 = 0,033$ et $\omega R_2 = 0,079$, les facteurs thermiques étant isotropes. Tous les atomes sont ensuite affinés en anisotrope. La contribution des deux individus formant la macle est affinée et trouvée égale à $0,44(1)/0,56(1)$. Les facteurs d'accord finaux sont : $R_1 = 0,021$ pour 4524 réflexions d'intensité supérieure à $2\sigma(I)$ et $\omega R_2 = 0,042$. Les résidus de densité les plus élevés sont : $+1,03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et $-1,28 \text{ e}/\text{\AA}^3$, valeurs très habituelles pour ces structures d'iodates. Le facteur de Flack devient alors très proche de 0 puisqu'il est égal à $0,00(8)$.

La détermination structurale des autres composés bimétalliques, à savoir $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$, a été réalisée dans les mêmes conditions que le bimétallique $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$. Tous ces composés présentent la même loi de macle.

V.3.5. Description structurale des composés $\text{MM}'(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Na}$; $\text{M}' = \text{Y, Bi}$)

La description sera faite sur le composé $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ pour lequel l'affinement a donné de meilleurs résultats. Toutes les informations sur la structure de ce composé bimétallique sont données dans les tableaux suivants : coordonnées atomiques finales et facteurs

équivalents (U_{eq}) dans le tableau V.7, facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau V.8, principales distances interatomiques et angles de liaisons dans les tableaux V.9 et V.10.

En ce qui concerne les autres composés bimétalliques $AgBi(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$, les valeurs limites des distances M-O ($M = Ag, Bi, Na, Y$) et les angles limites O-M-O sont données dans le tableau V.11 et les coordonnées atomiques, les facteurs équivalents (U_{eq}) et les facteurs thermiques anisotropes sont données en annexe 1.

Tableau V.7 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $AgY(IO_3)_4$.

Atome	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ag1	0,6334(1)	0,2091(1)	0,7900(1)	0,021(1)
Ag2	0,5598(1)	0,2669(1)	0,3758(1)	0,021(1)
Y1	0,5168(1)	0,2867(1)	0,6684(1)	0,008(1)
Y2	0,7227(1)	0,6929(1)	0,6739(1)	0,008(1)
I1	0,4405(1)	0,7572(1)	0,7598(1)	0,008(1)
I2	0,4015(1)	0,3153(1)	0,5321(1)	0,010(1)
I3	0,4972(1)	0,7997(1)	0,4625(1)	0,009(1)
I4	0,6019(1)	0,7551(1)	0,6286(1)	0,009(1)
I5	0,6621(1)	0,2975(1)	0,4712(1)	0,011(1)
I6	0,7997(1)	0,2386(1)	0,5762(1)	0,009(1)
I7	0,8388(1)	0,6766(1)	0,8054(1)	0,010(1)
I8	0,7411(1)	0,2047(1)	0,8805(1)	0,008(1)
O11	0,4866(2)	0,5641(10)	0,7874(6)	0,014(1)
O12	0,4439(2)	0,9399(10)	0,8790(5)	0,014(1)
O13	0,4661(2)	0,9617(11)	0,6695(6)	0,016(1)
O21	0,4510(2)	0,4342(10)	0,5925(6)	0,017(1)
O22	0,3648(2)	0,4756(11)	0,6146(6)	0,021(2)
O23	0,4001(2)	0,4983(11)	0,4140(6)	0,019(2)
O31	0,5317(2)	0,5946(10)	0,5374(5)	0,012(1)
O32	0,5191(2)	1,0817(10)	0,5113(5)	0,015(1)
O33	0,5287(2)	0,8201(10)	0,3446(5)	0,012(1)
O41	0,5804(2)	0,5154(10)	0,7119(5)	0,015(1)
O42	0,5727(2)	0,9989(10)	0,6906(5)	0,016(1)
O43	0,6508(2)	0,8206(9)	0,7035(5)	0,014(1)
O51	0,6678(2)	0,3984(11)	0,6073(5)	0,021(1)
O52	0,6252(2)	0,0530(10)	0,4811(5)	0,019(1)
O53	0,6223(2)	0,5111(9)	0,4265(7)	0,017(1)
O61	0,7554(2)	0,4415(11)	0,5482(6)	0,018(2)
O62	0,7958(2)	0,0689(10)	0,4529(6)	0,015(1)
O63	0,7726(2)	0,0341(11)	0,6650(6)	0,019(2)
O71	0,7885(2)	0,5585(11)	0,7507(6)	0,014(2)
O72	0,8733(2)	0,5080(12)	0,7203(7)	0,023(2)
O73	0,8415(2)	0,4972(10)	0,9255(6)	0,018(2)
O81	0,7061(2)	0,4229(11)	0,8118(5)	0,014(1)
O82	0,7186(2)	-0,0607(10)	0,8193(5)	0,014(1)
O83	0,7105(2)	0,1682(9)	1,0018(5)	0,013(1)

Tableau V.8 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour AgY(IO₃)₄.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag1	0,021(1)	0,016(1)	0,025(1)	-0,007(1)	-0,006(1)	0,002(1)
Ag2	0,019(1)	0,026(1)	0,018(1)	0,005(1)	0,002(1)	-0,006(1)
Y1	0,008(1)	0,007(1)	0,008(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,000(1)
Y2	0,008(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,001(1)
I1	0,007(1)	0,008(1)	0,010(1)	-0,001(1)	0,000(1)	0,000(1)
I2	0,008(1)	0,011(1)	0,010(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,000(1)
I3	0,008(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)
I4	0,007(1)	0,008(1)	0,011(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,000(1)
I5	0,011(1)	0,011(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
I6	0,007(1)	0,009(1)	0,011(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,000(1)
I7	0,009(1)	0,011(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,000(1)
I8	0,008(1)	0,007(1)	0,010(1)	0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)
O11	0,013(3)	0,021(3)	0,008(4)	-0,001(3)	-0,003(3)	0,009(2)
O12	0,009(3)	0,017(3)	0,017(4)	-0,009(2)	-0,001(3)	-0,001(2)
O13	0,015(3)	0,018(3)	0,015(4)	0,005(3)	0,003(3)	-0,004(2)
O21	0,014(3)	0,012(3)	0,027(4)	-0,001(3)	-0,002(3)	-0,002(3)
O22	0,013(3)	0,032(4)	0,018(5)	-0,003(3)	0,001(3)	0,009(3)
O23	0,017(4)	0,019(3)	0,022(5)	0,009(3)	-0,001(3)	-0,001(3)
O31	0,010(3)	0,010(3)	0,015(4)	0,003(2)	-0,002(3)	0,004(2)
O32	0,022(3)	0,012(3)	0,010(4)	-0,003(2)	0,005(3)	-0,003(2)
O33	0,017(3)	0,018(3)	0,003(3)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,002(2)
O41	0,013(3)	0,015(3)	0,017(4)	0,007(2)	0,001(3)	-0,001(2)
O42	0,015(3)	0,014(3)	0,019(4)	-0,007(2)	0,002(3)	0,007(2)
O43	0,009(2)	0,014(2)	0,019(3)	-0,004(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
O51	0,023(3)	0,029(3)	0,011(4)	-0,001(3)	0,006(3)	-0,004(3)
O52	0,015(3)	0,019(3)	0,022(4)	0,000(2)	-0,004(3)	-0,002(2)
O53	0,014(3)	0,018(2)	0,018(3)	0,004(3)	-0,003(2)	0,001(3)
O61	0,013(3)	0,017(3)	0,024(5)	-0,008(3)	-0,001(3)	0,004(2)
O62	0,013(3)	0,014(3)	0,017(4)	-0,004(3)	0,004(3)	0,000(2)
O63	0,019(3)	0,021(3)	0,017(4)	0,004(3)	0,002(3)	-0,005(3)
O71	0,006(3)	0,015(3)	0,023(5)	-0,004(3)	-0,004(3)	0,000(2)
O72	0,021(4)	0,032(4)	0,017(5)	-0,002(3)	0,007(3)	0,013(3)
O73	0,019(3)	0,020(3)	0,013(4)	0,002(2)	0,001(3)	0,006(3)
O81	0,013(3)	0,015(3)	0,015(4)	0,009(2)	0,002(3)	0,001(2)
O82	0,017(3)	0,009(3)	0,015(4)	-0,007(2)	0,001(3)	-0,005(2)
O83	0,014(3)	0,015(3)	0,011(4)	-0,003(2)	0,001(3)	-0,004(2)

Tableau V.9 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour AgY(IO₃)₄.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag1	O53 ^I	2,344(7)	Y1	O32 ^{II}	2,279(6)
Ag1	O43 ^{II}	2,478(5)	Y1	O33 ^I	2,315(6)
Ag1	O42 ^{II}	2,537(6)	Y1	O11	2,355(6)
Ag1	O41	2,556(6)	Y1	O42 ^{II}	2,380(6)
Ag1	O81	2,574(6)	Y1	O21	2,395(7)
Ag1	O52 ^V	2,822(6)	Y1	O13 ^{II}	2,400(6)
Ag1	O82	3,070(6)	Y1	O41	2,415(6)
Ag1	O51	2,758(6)	Y1	O31	2,423(6)
Ag2	O32 ^{II}	2,379(6)	Y2	O82 ^{IV}	2,286(6)
Ag2	O53	2,451(7)	Y2	O83 ^{III}	2,318(6)
Ag2	O41 ^{III}	2,481(6)	Y2	O81	2,355(6)
Ag2	O33 ^{II}	2,689(6)	Y2	O61	2,356(6)
Ag2	O31	2,875(6)	Y2	O71	2,377(6)
Ag2	O52	2,689(6)	Y2	O43	2,392(5)
Ag2	O42 ^{III}	2,789(6)	Y2	O63 ^{IV}	2,458(6)
Ag2	O11 ^{III}	2,694(6)	Y2	O51	2,502(6)
I1	O11	1,824(6)	I5	O51	1,804(7)
I1	O12	1,809(6)	I5	O52	1,787(6)
I1	O13	1,803(6)	I5	O53	1,800(7)
I2	O21	1,832(7)	I6	O61	1,815(6)
I2	O22	1,798(6)	I6	O62	1,814(7)
I2	O23	1,797(7)	I6	O63	1,812(6)
I3	O31	1,817(6)	I7	O71	1,825(6)
I3	O32	1,810(6)	I7	O72	1,798(6)
I3	O33	1,797(5)	I7	O73	1,806(7)
I4	O41	1,827(6)	I8	O81	1,835(6)
I4	O42	1,817(5)	I8	O82	1,798(6)
I4	O43	1,817(5)	I8	O83	1,826(6)

Les positions équivalentes sont : ^I (x, 1-y, z+1/2) ; ^{II} (x, y-1, z) ; ^{III} (x, 1-y, z-1/2) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^V (x, -y, z+1/2).

Tableau V.10 : Angles limites de liaisons (°) (incertitudes) pour AgY(IO₃)₄.

O-Y1-O	67,1(2) – 159,2(2)
O-Y2-O	66,7(2) – 157,1(2)
O-Ag1-O	55,4(2) – 161,2(2)
O-Ag2-O	56,5(2) – 171,2(2)

Tableau V.11 : Distances interatomiques (Å) (incertitudes) et angles de liaisons (°) (incertitudes) pour les composés bimétalliques NaY(IO₃)₄ et AgBi(IO₃)₄.

Na-O	2,301(16) – 3,101(16)	O-Na-O	56,4(3) – 170,6(5)
Y-O	2,279(11) – 2,561(10)	O-Y-O	66,5(3) – 159,5(4)
Ag-O	2,349(11) – 3,176(10)	O-Ag-O	55,00() – 169,96()
Bi-O	2,325(9) – 2,592(9)	O-Bi-O	65,7(3) – 159,3(3)

Le composé bimétallique AgY(IO₃)₄ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace Cc Cristallographiquement, il faut définir deux atomes d'yttrium, deux atomes d'argent et huit groupements iodate tous en position générale.

Les deux atomes d'yttrium sont coordonnés à 8 atomes d'oxygène provenant de 8 groupements iodate différents (figure V.16).

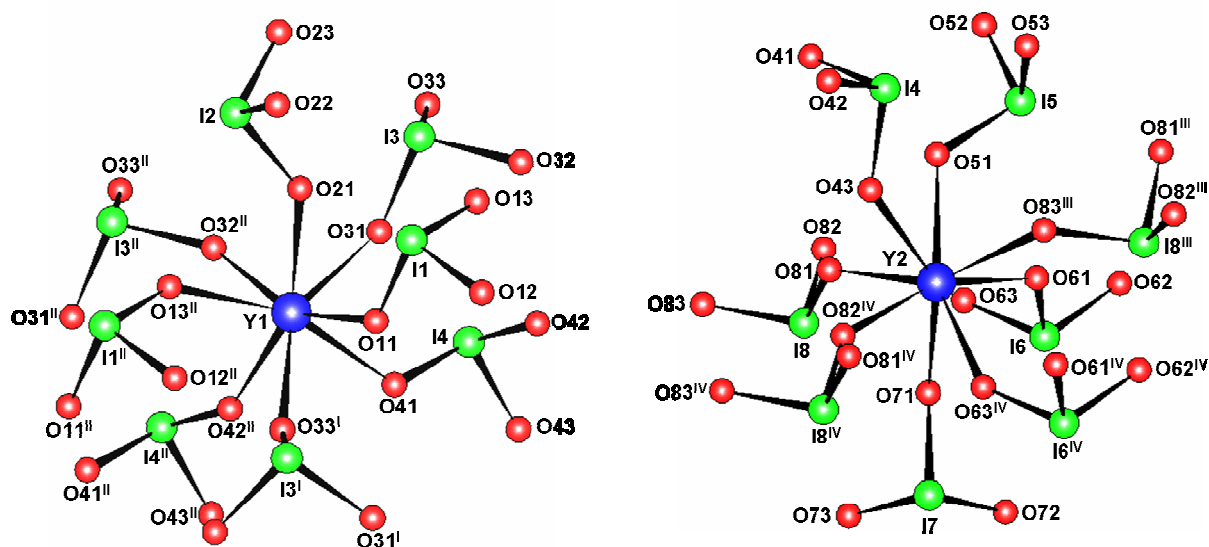


Figure V.16 : Environnement de Y1 et Y2 dans le composé AgY(IO₃)₄.

La géométrie qui décrit le mieux l'environnement autour de Y1 est un antiprisme d'Archimède déformé (figure V.17). Les atomes (O11-O13^{II}-O21-O33^I) et (O31-O32^{II}-O41-O42^{II}) constituent les deux plans carrés. Les déviations moyennes de ces plans par rapport à un plan moyen calculé sont respectivement de 0,229 Å et 0,022 Å et l'angle dièdre est de 10,21°. Les distances Y1-O sont comprises entre 2,279(6) Å et 2,423(6) Å et les angles O-Y1-O varient entre 67,1(2)° et 159,2(2)°.

La géométrie autour de Y2 peut être décrite comme un prisme trigonal bicapé (figure V.17) où les des deux atomes capants correspondent à la distance Y2-O la plus courte (2,286(6) Å) et à la plus longue (2,502(6) Å). Les atomes (O43-O63-O83^{III}) et (O61-O71-O81^{IV}) définissent les deux plans trigonaux et l'angle dièdre est de 5,51°. Les distances Y2-O sont comprises entre 2,286(6) Å et 2,502(6) Å et les angles O-Y2-O varient entre 66,7(2)° et 157,1(2)°.

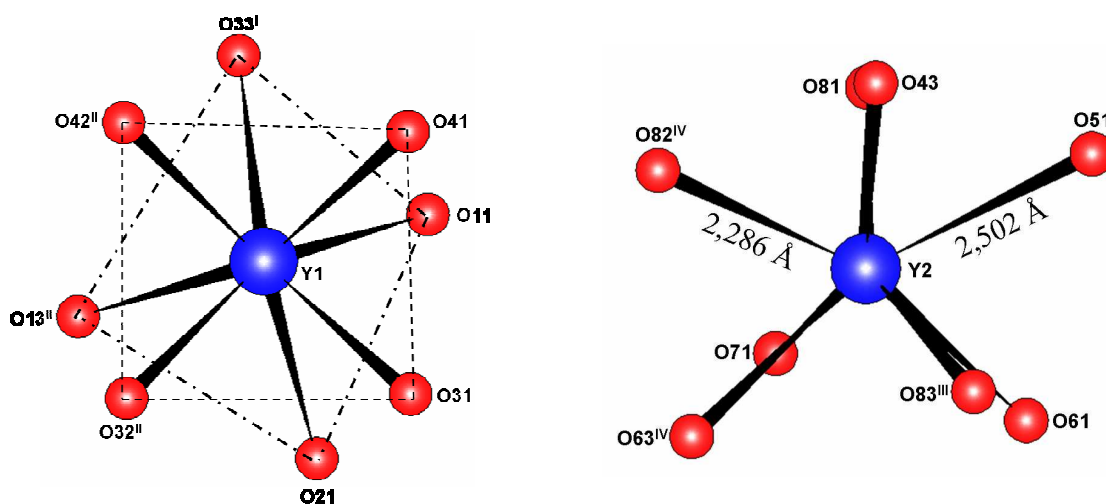


Figure V.17 : Environnement des atomes Y1 et Y2 dans $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Les ions argent sont également en coordination 8. Ag1 est coordonné à 6 groupements iodate différents, deux d'entre eux étant chélatants alors que Ag2 n'est coordonné qu'à 5 groupements iodate, trois d'entre eux étant chélatants (figure V.18).

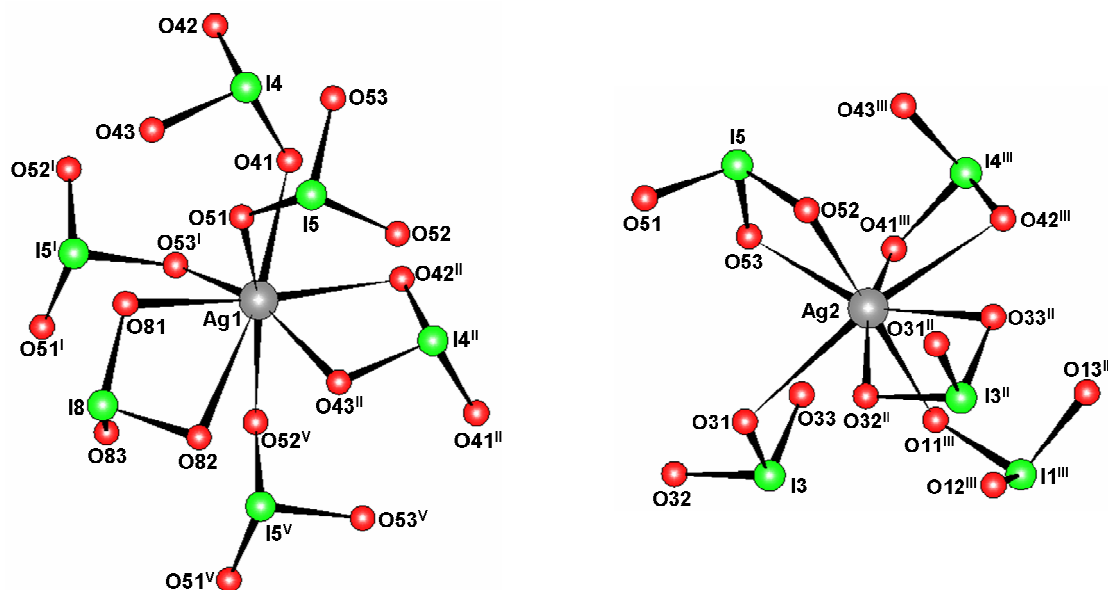


Figure V.18 : Environnement de Ag1 et Ag2 dans le composé $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Ayant exclu le dodécaèdre, l'antiprisme d'Archimède et le prisme trigonal bicapé, les meilleurs polyèdres de coordination de Ag1 et Ag2 semblent être des pseudo cubes.

Ainsi, Ag1 est coordonné à 7 atomes d'oxygène décrivant convenablement 7 des sommets du cube (figure V.19). Le 8^{ème} atome d'oxygène O43^{II} étant en dehors du cube du fait de l'environnement contraint des atomes d'oxygène de I(4)O₃. Sur la figure V.19, un huitième atome d'oxygène virtuel O43' a été ajouté de manière à visualiser le cube. Les atomes (O53^I-O81-O41-O51), (O52^V-O82-O53'-O81), (O52^V-O82-O42^{II}-O43'), (O43'-O42^{II}-O51-O41), (O43'-O82-O51-O81) et (O42^{II}-O41-O53^I-O52^V) définissent les 6 plans carrés de ce cube. Les angles entre deux côtés adjacents sont compris entre 76,40° et 96,25° (90° dans un cube parfait) et les angles entre les faces parallèles sont de 9,08° et 18,20° (0° dans un cube parfait). Les distances Ag1-O sont comprises entre 2,344(7) Å et 3,070(6) Å et les angles O-Ag1-O entre 55,4(2)° et 161,2(2)°.

L'environnement de Ag2, qui peut aussi être décrit comme un pseudo cube, compte également 7 atomes d'oxygène constituant convenablement les sommets et le huitième O33^{III} se trouve en dehors de ce polyèdre (figure V.19). Un atome d'oxygène O33' virtuel a été ajouté pour mettre en évidence le cube. Les atomes (O41^{III}-O53-O31-O11^{III}), (O53-O41^{III}-O42^{III}-O52), (O42^{III}-O52-O32^{II}-O33'), (O33'-O32^{II}-O11^{III}-O31), (O41^{III}-O11^{III}-O33'-O42^{III}) et (O53-O31-O32^{II}-O52) définissent les quatre faces du cube. Les angles entre deux faces adjacentes sont compris entre 88,95° et 90,74° et les angles entre deux faces parallèles sont de 2,12° et 2,82°. L'environnement cubique de Ag2 est beaucoup moins distordu que celui de Ag1. Les distances Ag2-O sont comprises entre 2,379(7) Å et 2,875(6) Å et les angles O-Ag2-O entre 56,5(2)° et 171,2(2)°.

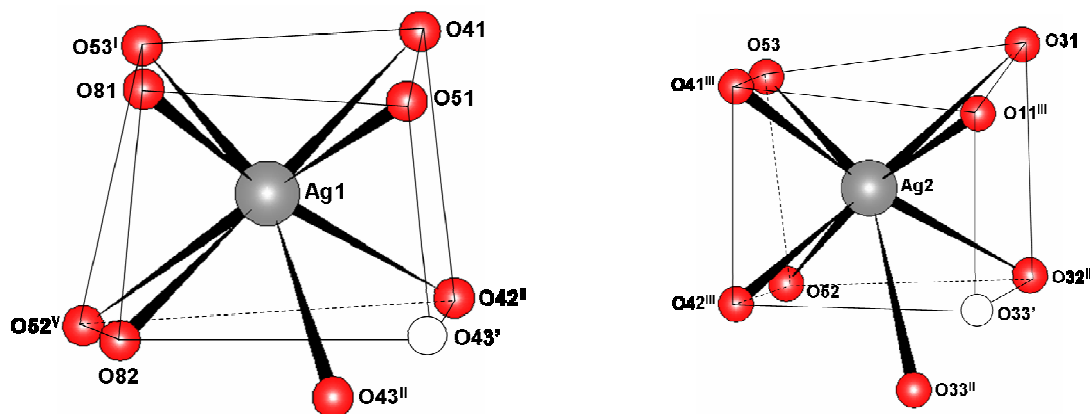


Figure V.19 : Environnement des atomes Ag1 et Ag2 dans AgY(IO₃)₄.

Les atomes d'iode adoptent la géométrie habituelle, à savoir AX_3E caractérisé par 3 fortes liaisons I-O (voir tableau V.9) et 3 faibles allant de 2,449(6) Å à 3,057(6) Å. Mais sept modes de coordination sont observés pour les différents groupements iodate (figures V.20 à V.26).

Le groupement I(1)O₃ est coordonné à un atome d'argent Ag2, à un atome d'yttrium Y1 par un atome d'oxygène O11 pontant et à un autre atome d'yttrium Y1 de façon monodente par O13 (figure V.20). Le troisième atome d'oxygène O12 ne se coordonne pas sur les métaux.

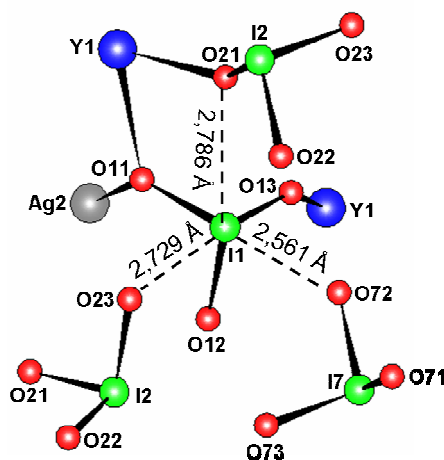


Figure V.20 : Environnement du groupement iodate I(1)O₃ dans le composé AgY(IO₃)₄.

Les groupements I(2)O₃ et I(7)O₃ ne sont coordonnés qu'à un seul atome d'yttrium (Y1 et Y2 respectivement) de façon monodente *via* respectivement O21 et O71 (figure V.21). Les deux autres atomes d'oxygène de chaque groupement iodate ne sont pas coordonnés aux métaux mais ils participent aux liaisons faibles I...O qui assurent la cohésion de la structure.

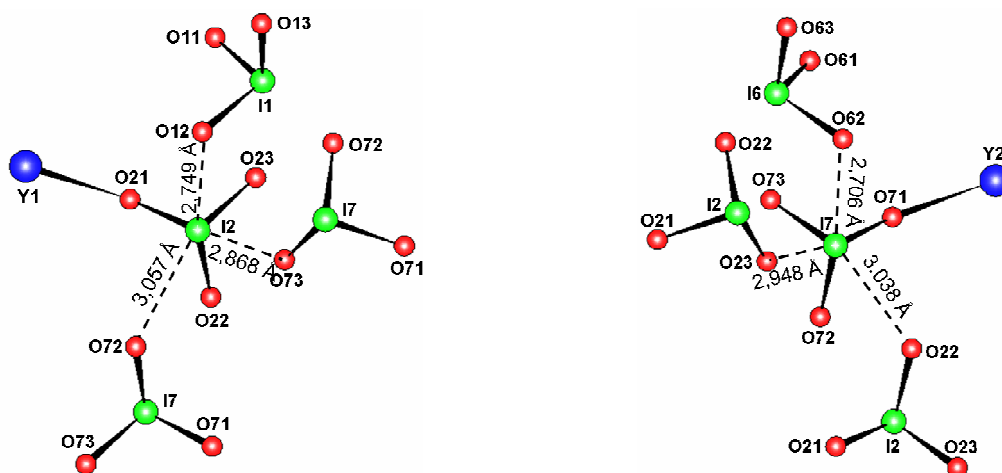


Figure V.21 : Environnement des groupements iodates I(2)O₃ et I(7)O₃ dans le composé AgY(IO₃)₄.

Le groupement $I(3)O_3$ est coordonné à 2 atomes d'argent Ag_2 et à 3 atomes d'yttrium Y_1 (figure V.22). Chaque atome d'oxygène est pontant entre un atome d'argent Ag_2 et un atome d'yttrium Y_1 . Ces modes de coordination impliquent un comportement chélatant sur l'un des atomes d'argent Ag_2 .

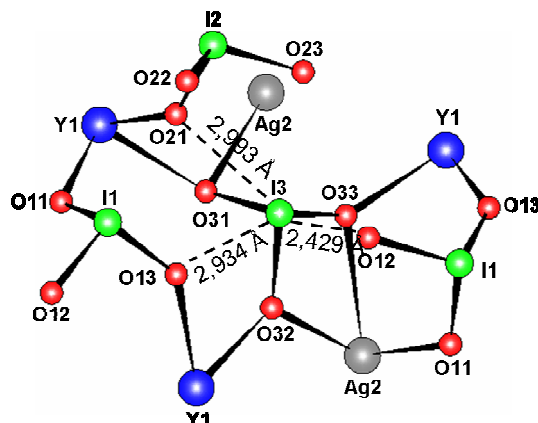


Figure V.22 : Environnement du groupement iodate $I(3)O_3$ dans le composé $AgY(IO_3)_4$.

Le groupement $I(4)O_3$ est celui qui présente l'environnement le plus complexe (figure V.23). Deux atomes d'oxygène $O41$ et $O42$ sont chacun coordonnés à un atome d'yttrium Y_1 et à deux atomes d'argent Ag_1 et Ag_2 avec un comportement chélatant de l'iodate sur Ag_2 . Le troisième atome d'oxygène $O43$ est pontant entre un atome Ag_1 et un atome Y_2 , Ag_1 étant à la fois coordonné par $O43$ et par $O42$ (comportement chélatant).

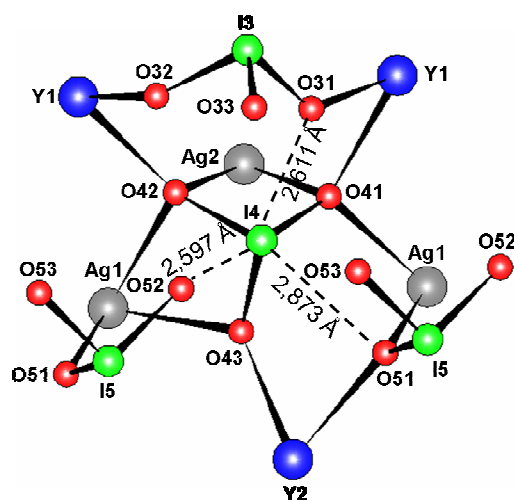


Figure V.23 : Environnement du groupement iodate $I(4)O_3$ dans le composé $AgY(IO_3)_4$.

En ce qui concerne le groupement $I(5)O_3$, un atome d'oxygène $O51$ pontre un atome Ag_1 et un atome Y_2 , les deux autres pontent 2 atomes d'argent, un Ag_1 et un Ag_2 avec un comportement chélatant sur Ag_2 (figure V.24).

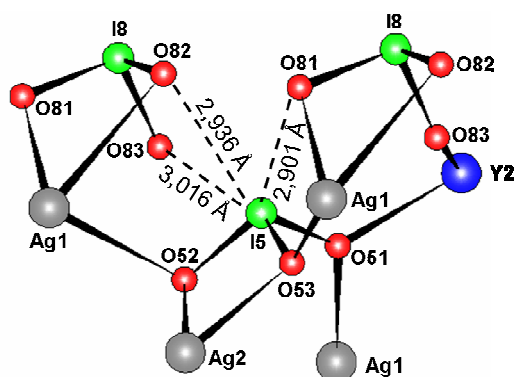


Figure V.24 : Environnement du groupement iodate I(5)O₃ dans le composé AgY(IO₃)₄.

Le groupement I(6)O₃ a un mode de coordination plus simple (figure V.25). En effet, deux de ses atomes d'oxygène O61 et O63 se coordonne de façon monodente à deux atomes d'yttrium Y2. Le troisième atome d'oxygène O62 est non coordonné aux métaux.

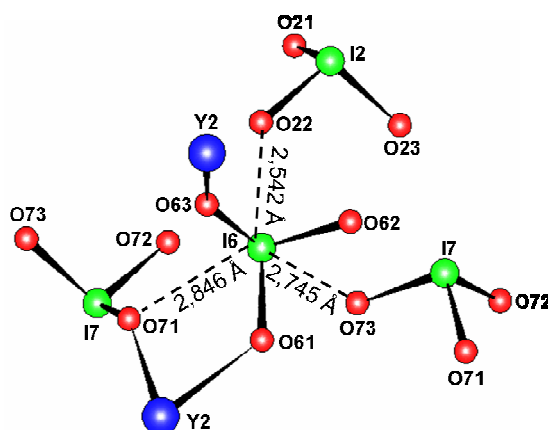


Figure V.25 : Environnement du groupement iodate I(6)O₃ dans le composé AgY(IO₃)₄.

Deux atomes d'oxygène (O81 et O82) du groupement I(8)O₃ chélatent un atome Ag1 et chacun d'entre eux coordonnent également un atome Y2 (figure V.26). Le troisième atome d'oxygène O83 se coordonne de façon monodente sur un troisième atome d'yttrium Y2.

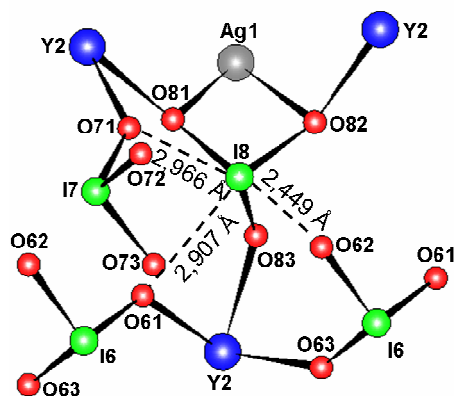


Figure V.26 : Environnement du groupement iodate I(8)O₃ dans le composé AgY(IO₃)₄.

Tous les modes de coordination précédemment décrits pour les groupements iodate impliquent pour chaque atome d'argent et d'yttrium un certain nombre de voisins métalliques. Dans la suite de la description, on ne considèrera que leurs plus proches voisins.

L'atome Y1 en position générale, voit 2 atomes d'yttrium (Y1) et 4 atomes d'argent (1 Ag1 et 3 Ag2) dans son voisinage proche (figure V.27).

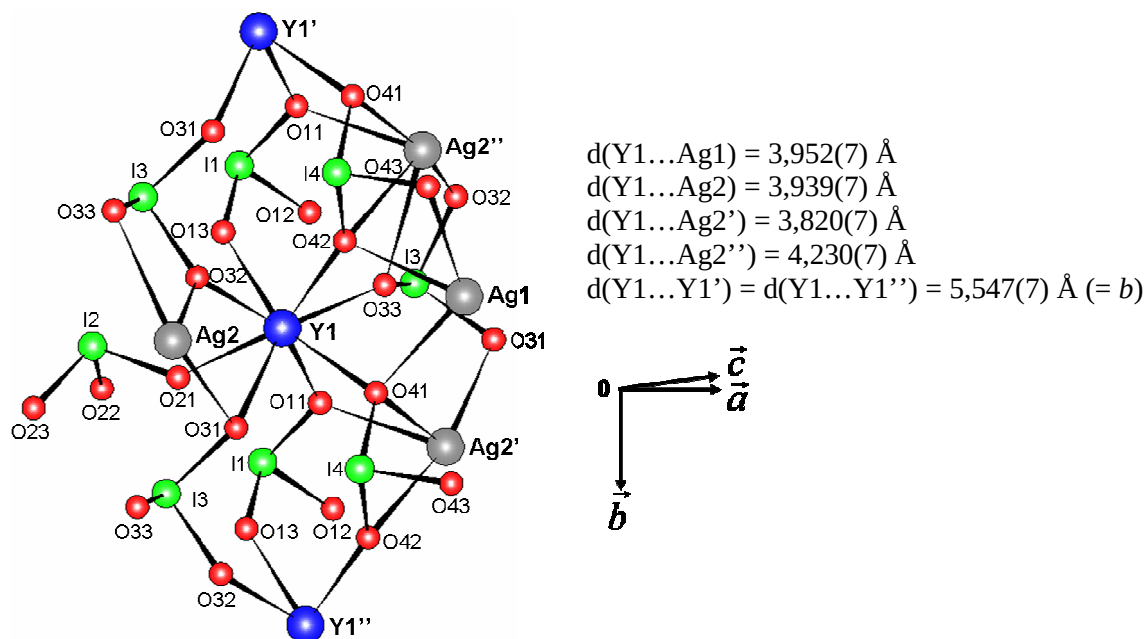


Figure V.27 : Environnement de Y1 dans le composé $AgY(IO_3)_4$.

L'atome d'yttrium Y2 voit dans son voisinage proche 2 atomes d'yttrium (Y2) et 4 atomes d'argent (3 Ag1 et 1 Ag2) (figure V.28).

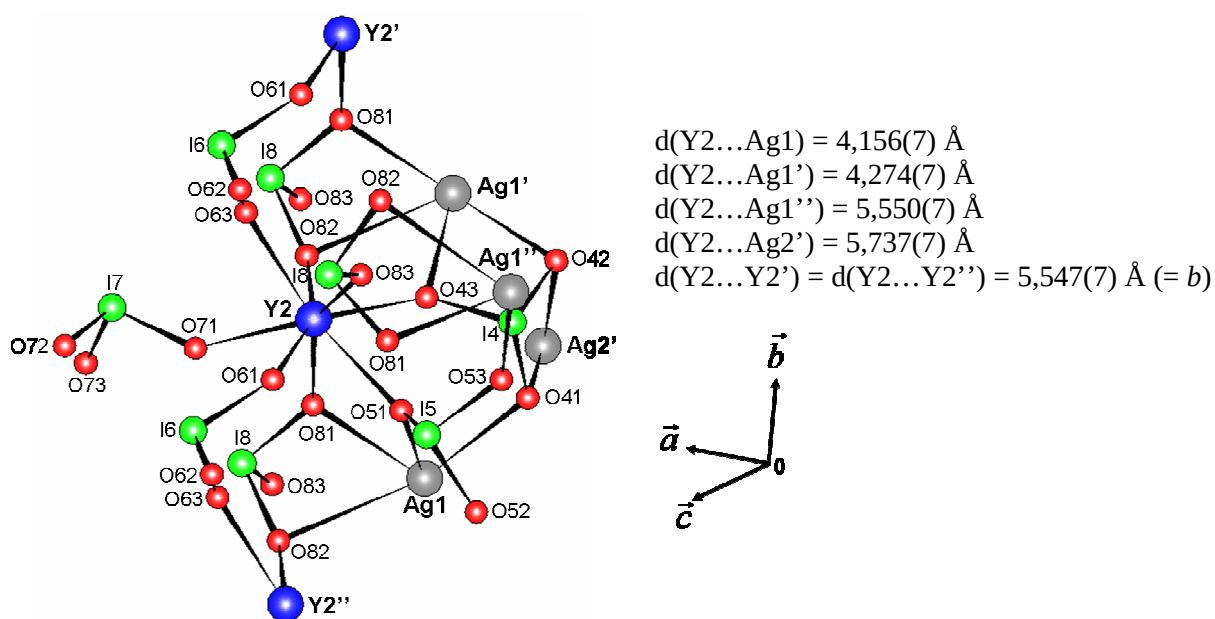


Figure V.28 : Environnement de Y2 dans le composé $AgY(IO_3)_4$.

L'atome Ag1 compte 9 voisins métalliques, parmi lesquels 4 atomes d'yttrium (1 Y1 et 3 Y2) et 5 atomes d'argent (2 Ag1 et 3 Ag2) (figure V.29).

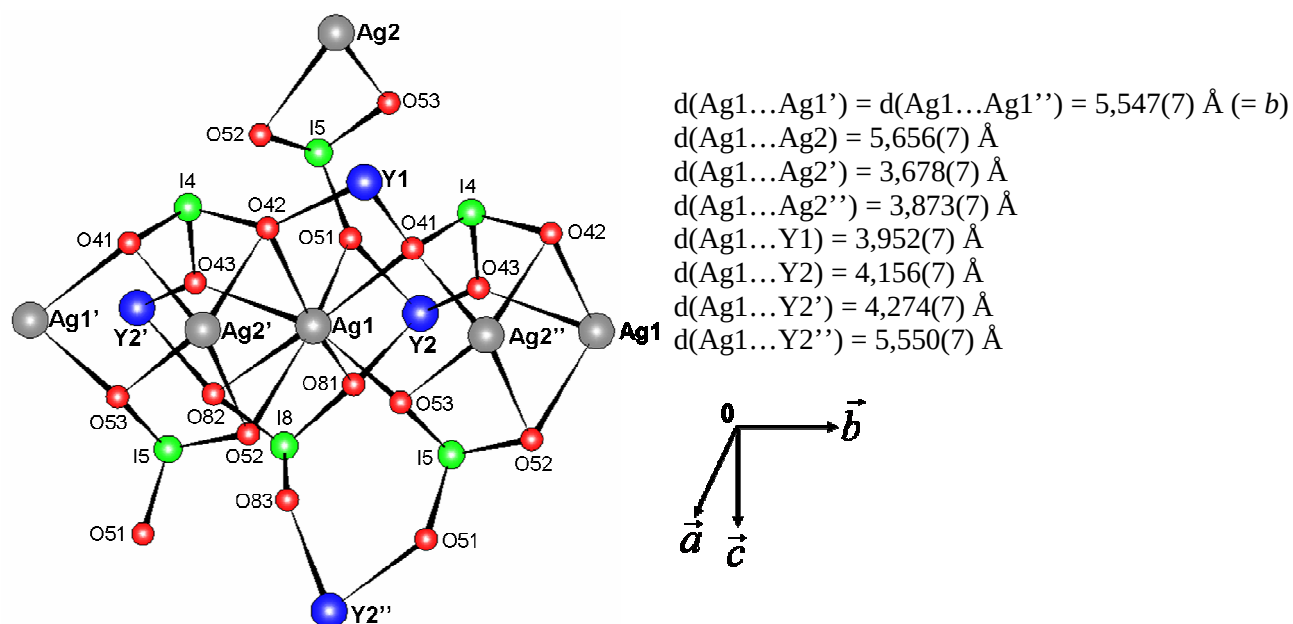


Figure V.29 : Environnement de Ag1 dans le composé $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Ag2 voit dans son voisinage proche 9 atomes métalliques, 4 atomes d'yttrium (3 Y1 et 1 Y2) et 5 atomes d'argent (3 Ag1 et 2 Ag2) (figure V.30).

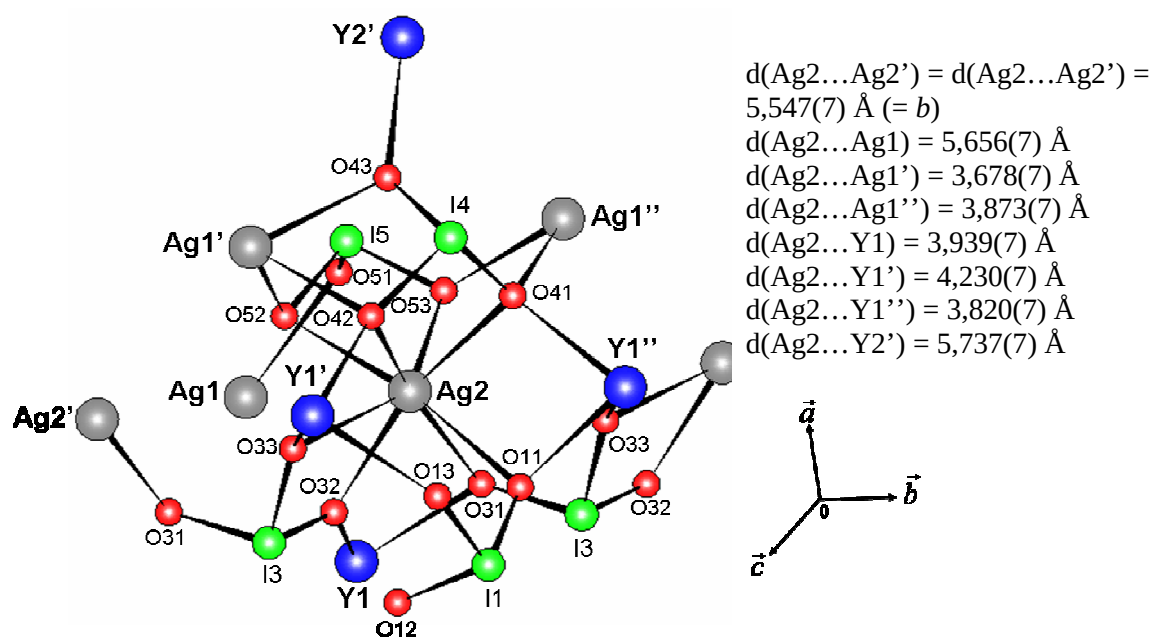
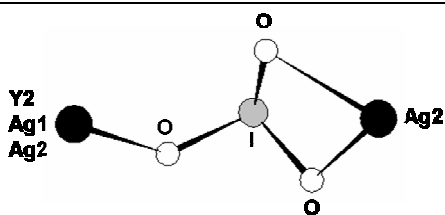
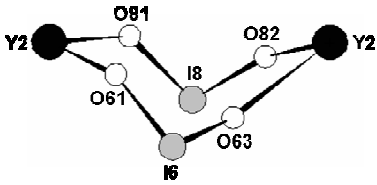
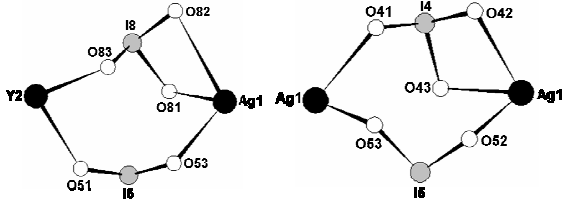
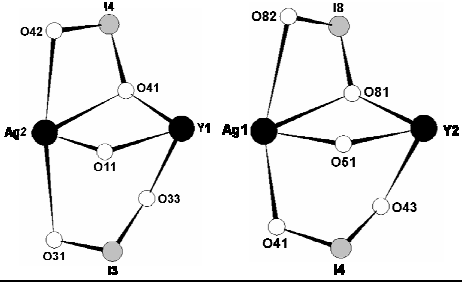
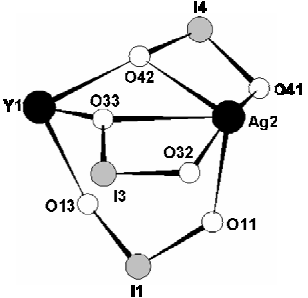
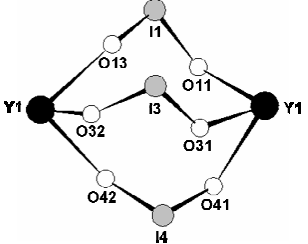


Figure V.30 : Environnement de Ag2 dans le composé $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Il existe 9 neuf modes de coordination différents qui permettent de connecter deux cations. Certains bien qu'étant identiques conduisent à des distances entre cations différentes. Ces modes présentés dans le tableau V.12, peuvent être classés en trois catégories ; ceux qui ne mettent en jeu qu'un seul groupement iodate, ceux qui font intervenir deux groupements iodate et enfin ceux impliquant trois groupements iodate.

Tableau V.12 : Modes de coordination permettant de relier deux cations dans $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Nombre de groupes iodate impliqué dans la connexion	Schéma de coordination	Distances entre cations
1		$d(\text{Ag2} \dots \text{Ag2}) = 5,547(7) \text{ \AA} = b$ $d(\text{Ag2} \dots \text{Ag1}) = 5,656(7) \text{ \AA}$ $d(\text{Ag2} \dots \text{Y2}) = 5,737(7) \text{ \AA}$
2	a	$d(\text{Ag1} \dots \text{Ag2}) = 3,678(7) \text{ \AA}$ $d(\text{Ag1} \dots \text{Y1}) = 3,952(7) \text{ \AA}$ $d(\text{Ag2} \dots \text{Y1}) = 3,939(7) \text{ \AA}$ $d(\text{Ag1} \dots \text{Y2}) = 4,274(7) \text{ \AA}$ $d(\text{Ag2} \dots \text{Ag1}) = 3,873(7) \text{ \AA}$
	b	
	c	

3	d		$d(Y2...Y2) = 5,547(7) \text{ \AA} = b$
	e		$d(Y2...Ag1) = 5,550(7) \text{ \AA}$ $d(Ag1...Ag1) = 5,547(7) \text{ \AA} = b$
	a		$d(Ag2...Y1) = 3,820(7) \text{ \AA}$ $d(Ag1...Y2) = 4,156(7) \text{ \AA}$
	b		$d(Y1...Ag2) = 4,230(7) \text{ \AA}$
	c		$d(Y1...Y1) = 5,547(7) \text{ \AA} = b$

Il n'existe qu'un seul mode de coordination mettant en jeu un seul groupement iodate. Les trois atomes d'oxygène sont dans ce cas-là impliqués dans la connexion entre cations, l'un d'entre eux est coordonné de façon monodente sur un cation et les deux autres chélatent l'autre cation. Trois distances cation-cation résultent de ce mode de coordination.

Il existe 5 modes de coordination impliquant deux groupements iodate.

Celui conduisant à la distance entre cations la plus courte (2a) est formé par un groupe qui met en jeu ces trois atomes d'oxygène dans cette connexion, l'un pontant les deux cations et les deux autres sont monodentes chacun sur l'un des cations (formant des cycles chélatant à 4 chaînons). Le deuxième groupe est pontant par un atome d'oxygène intervenant dans la chélation d'un des cations.

Un deuxième mode de coordination (2b) est formé par deux groupements iodate équivalents (se déduisant par symétrie). L'un pontant les deux cations par un atome d'oxygène et l'autre est à la fois pontant et chélatant sur l'un des cations.

Un troisième mode de coordination (2c) conduisant à des distances entre cations d'environ 4 Å résulte de la coordination de deux groupements iodate pontant par un atome d'oxygène qui intervient également dans la chélation d'un des cations.

Le quatrième mode de coordination (2d) fait intervenir deux groupements iodate chacun coordonné de façon bismonodente conduisant à la formation d'un cycle à 8 chaînons.

Enfin, le cinquième et dernier mode de coordination (2e) impliquant deux groupements iodate conduit aux deux distances entre cations les plus longues. L'un de ces groupes se coordonne de façon monodente sur l'un des cations par un atome d'oxygène, les deux autres atomes d'oxygène chélatant l'autre cation. L'autre groupe est coordonné de façon bismonodente.

Pour ce qui est des modes de coordination impliquant trois groupements iodate, ils sont au nombre de trois. Celui qui conduit aux distances entre cations les plus courtes (3a) se fait au travers d'un groupe avec un oxygène pontant, d'un autre coordonné de façon bismonodente et d'un troisième pontant par un atome d'oxygène et chélatant sur l'un des cations. Le deuxième mode de coordination (3b) implique un groupement coordonné de façon bismonodente et deux autres pontant par un atome d'oxygène et chélatant sur l'un des cations. Enfin, le troisième mode de coordination (3c) conduisant à la plus longue distance entre cations se fait au travers de trois groupements iodate coordonnés de façon bismonodente.

La structure cristalline est une structure bidimensionnelle dans laquelle les feuillets d'épaisseur légèrement inférieure à $a/2$, s'étendent parallèlement au plan (100) et s'empilent dans la direction [100] (figure V.31). La cohésion entre feuillets est assurée par six types de liaisons faibles I...O allant de 2,542(6) Å à 3,057(6) Å ($d(\text{O22-I7}) = 3,038(6)$ Å; $d(\text{O72-I2}) = 3,057(6)$ Å; $d(\text{O22-I6}) = 2,542(6)$ Å; $d(\text{O73-I2}) = 2,868(6)$ Å; $d(\text{O23-I7}) = 2,948(6)$ Å; $d(\text{O72-I1}) = 2,561(6)$ Å). Les atomes d'oxygène qui participent à ces liaisons, ne sont pas coordonnés aux atomes métalliques.

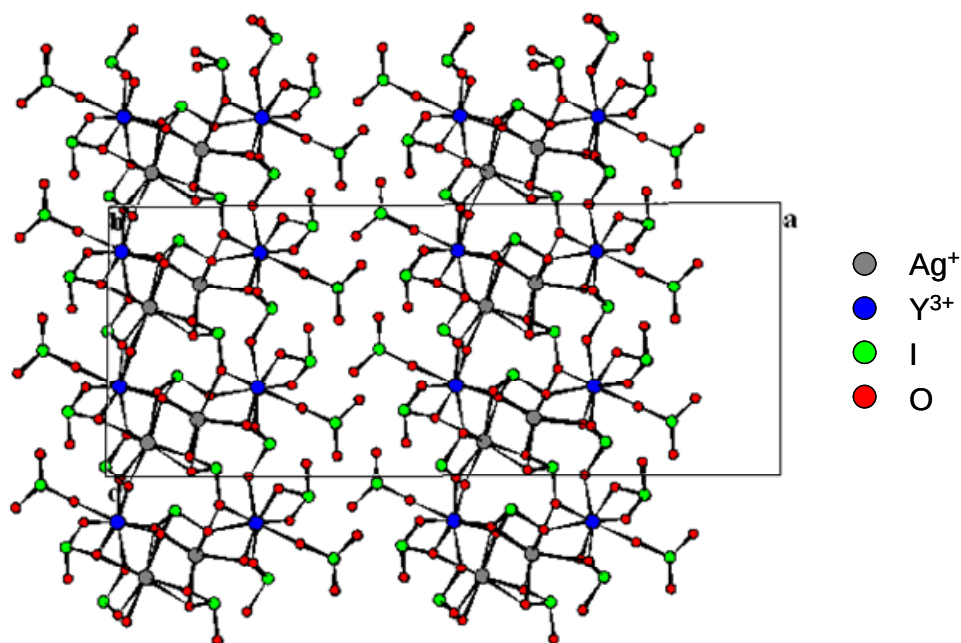


Figure V.31 : Projection dans le plan (010) de la structure de $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

Les atomes équivalents (se déduisant par symétrie) se situent dans des plans parallèles au plan (100). Dans un même feuillet et en projection sur le plan (010) (figure V.32), il y a 4 rangées d'atomes métalliques parallèle à $\vec{c}$ dont la séquence est la suivante : Y1-Ag2-Ag1-Y2. Ils existent six types de connexion entre les rangées d'atomes métalliques ; entre Y1 et Ag2, Y1 et Ag1, Y1 et Y2, Ag2 et Ag1, Ag2 et Y2, Ag1 et Y2.

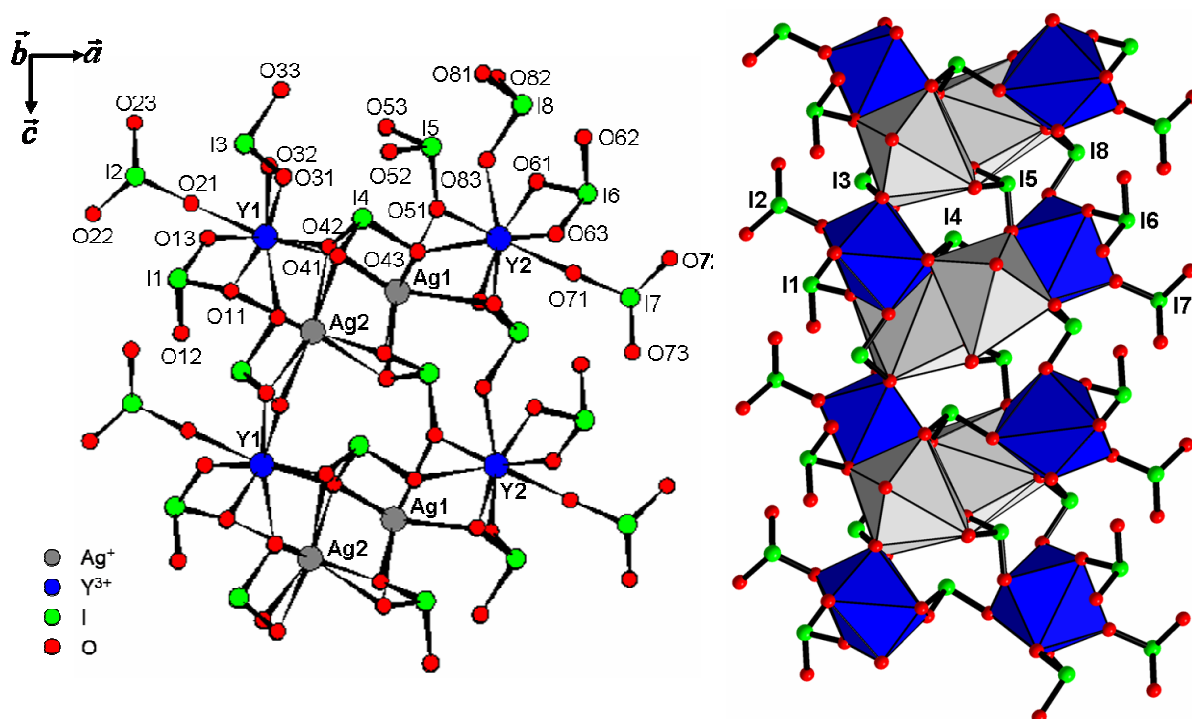


Figure V.32 : Agrandissement d'une partie d'un feuillet en projection sur le plan (010) de la structure de $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

[illegible]

Les polyèdres de coordination sont également connectés entre eux *via* des groupements iodate. Les distances cation-cation sont dans ce cas-là plus grandes. Celles comprises entre 5,550(7) Å et 5,737(7) Å correspondent à des distances Ag1...Y2, Ag1...Ag2 et Ag2...Y2 dont les connexions ont été détaillées précédemment. Il existe en plus deux distances Y1...Y2 non vues jusqu'à maintenant respectivement égales à 6,822(7) Å et 7,232(7) Å qui se font au travers d'un groupement iodate I(4)O₃ coordonné de façon bismonodente sur les atomes d'yttrium *via* respectivement les atomes O41, O43 et O42, O43.

Les connexions parallèlement à $\vec{b}$ entre deux atomes équivalents conduisent toutes à la même distance entre cations de 5,547(7) Å (= b) mais les modes de coordination ne sont pas tous équivalents (tableau V.12).

Les connexions parallèlement à $\vec{c}$ entre deux atomes équivalents (Y1, Y2 et Ag1) se font au travers de pont du type M-O-I-O-M conduisant à des distances cation-cation comprises entre 6,633(7) Å et 7,143(7) Å. Les atomes Ag2 ne sont pas reliés entre eux dans cette direction (figure V.34).

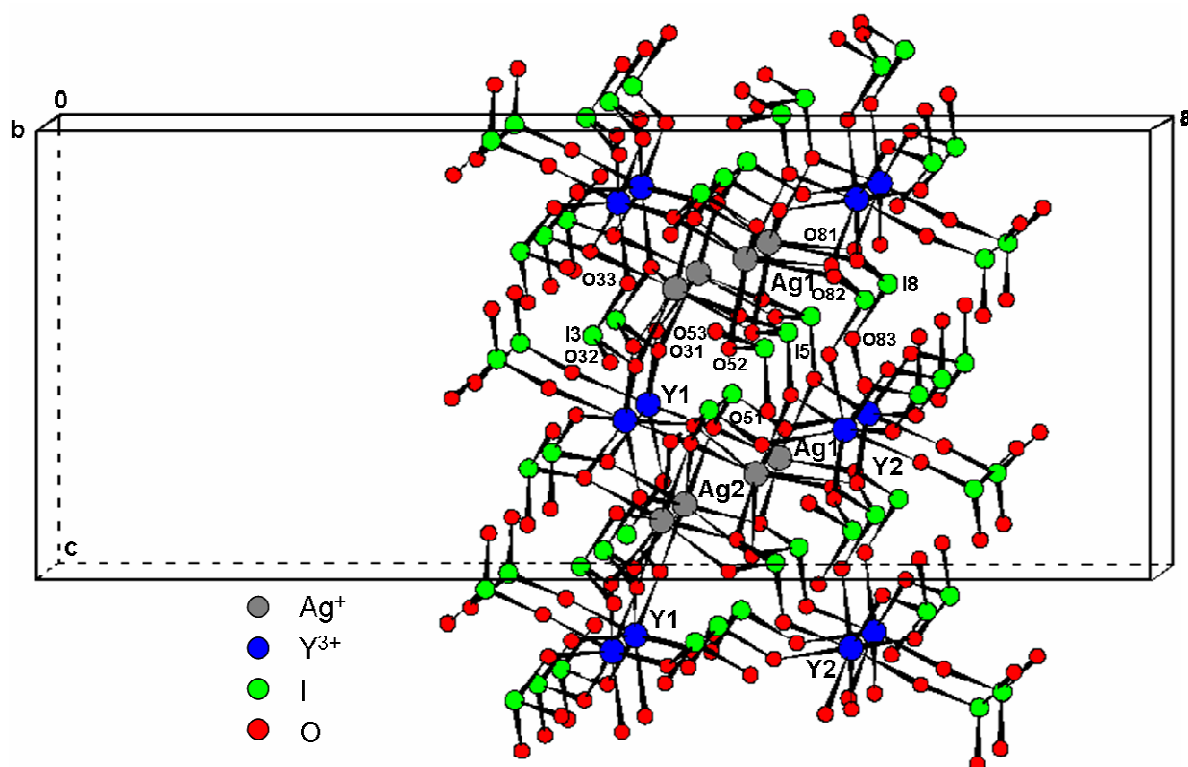


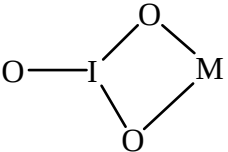
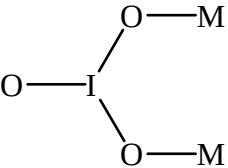
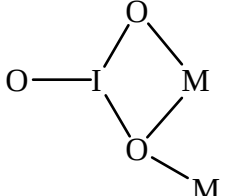
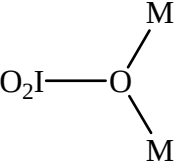
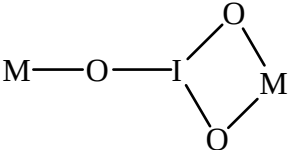
Figure V.34 : Vue dans le plan (010) légèrement décalée d'une partie de feuillet de la structure de $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$.

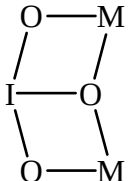
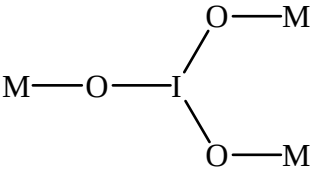
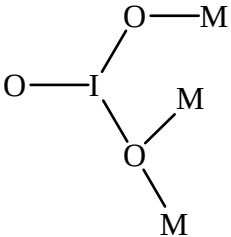
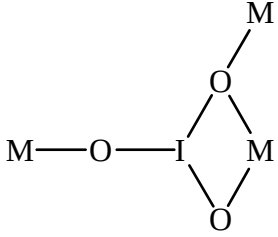
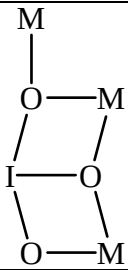
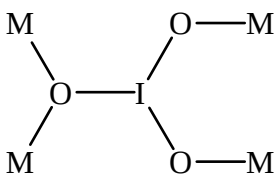
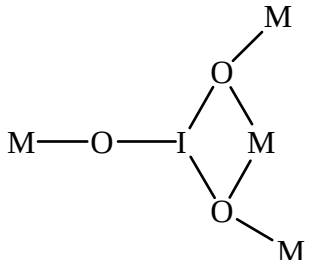
V.4. Bilan sur les différents modes de coordination de l'anion IO_3^- rencontrés dans les structures d'iodate anhydres

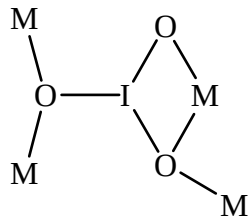
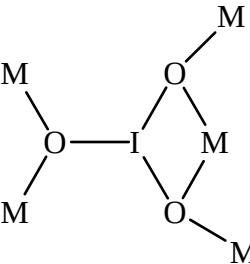
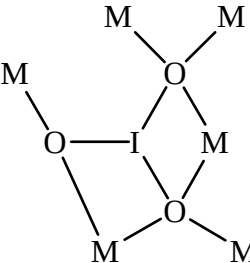
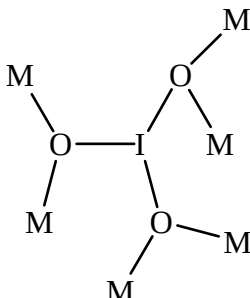
Les modes de coordination rencontrés dans les structures d'iodate présentées dans ce travail sont diverses et variés. Dans ce paragraphe, nous faisons le bilan et présentons les résultats dans le tableau V.13. Dans ce tableau se trouvent également pour comparaison certains composés étudiés au sein de l'équipe tels que $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ [11], $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$ [12], $\epsilon\text{-}$

$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ [13], et AgIO_3 [7] ou étudiées par d'autres équipes, $\alpha\text{-LiIO}_3$ [14], $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ [15].

Tableau V.13 : Modes de coordination rencontrés dans les structures d'iodates.

Iodates coordonnés à	Modes de coordination	Structures dans lesquelles ces modes de coordination sont rencontrés (coordination du cation)
1 métal	$\text{O}_2\text{I}-\text{O}-\text{M}$	- $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ (8) - $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ (8) - $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ (8)
		- AgIO_3 (6)
2 métaux		- $\varepsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$ (6 et 7) - $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \alpha\text{-In}, \beta\text{-In}, \text{Ga}$) (6) - $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ (9) - $\alpha\text{-M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Dy}$) (7) - $\beta\text{-M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) (7 ou 8) - $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ (8) - $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ (8) - $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ (8)
		- $\beta\text{-M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) (8) - $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ (9)
		- $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (6)
		- $\beta\text{-Hg}(\text{IO}_3)_2$ (8)

		- AgIO ₃ (6)
3 métaux		- M(IO ₃) ₂ (M = Zn, Mn, Mg, β-Ni, Co) (6) - α-M(IO ₃) ₃ (M = Y, Dy) (7) - β-M(IO ₃) ₃ (M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ce, Pr, Eu) (7 ou 8)
		- AgY(IO ₃) ₄ (8) - NaY(IO ₃) ₄ (8) - AgBi(IO ₃) ₄ (8)
		- ε-Cd(IO ₃) ₂ (6 et 7) - Bi(IO ₃) ₃ (9)
		- β-Hg(IO ₃) ₂ (8)
4 métaux		- AgIn(IO ₃) ₄ (6)
		- AgY(IO ₃) ₄ (8) - NaY(IO ₃) ₄ (8) - AgBi(IO ₃) ₄ (8)

		- ϵ -Cd(IO ₃) ₂ (6 et 7)
5 métaux		- AgY(IO ₃) ₄ (8) - NaY(IO ₃) ₄ (8) - AgBi(IO ₃) ₄ (8)
6 métaux		- AgY(IO ₃) ₄ (8) - NaY(IO ₃) ₄ (8) - AgBi(IO ₃) ₄ (8)
		- α -LiIO ₃ (6)

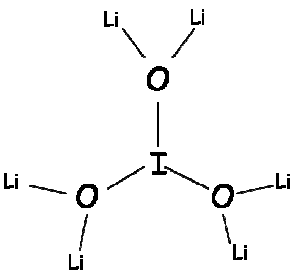
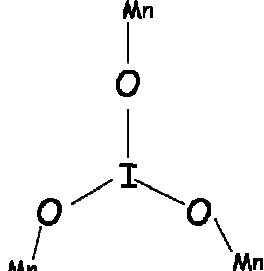
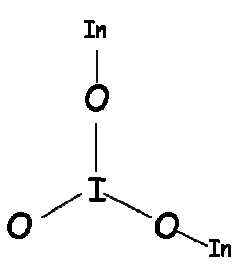
Ce tableau montre toute la complexité des modes de coordination des iodates sur les métaux. Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive mais simplement d'un bilan des structures étudiées dans cette thèse et les plus consultées au cours de ce travail.

On s'aperçoit que deux modes de coordination de l'anion iodate IO₃⁻ sur les métaux apparaissent comme les plus courants parmi toutes ces structures : le mode bismonodente pontant 2 métaux et le mode trismonodente pontant 3 métaux.

Par ailleurs, il apparaît évident que plus la coordinence d'un métal est élevée, plus le nombre de schémas de coordination du ligand sur les métaux augmente. De plus, plus le nombre de métaux lié au ligand iodate est important, plus les schémas de coordination sont compliqués.

Le nombre d'atomes métalliques lié à un même ligand iodate est fonction du nombre de coordination et de la valence du métal. Ce nombre augmente avec la coordinence du métal et diminue lorsque la valence augmente. Ceci se retrouve au travers de la règle empirique de Pauling pour les composés ioniques à anion unique établie en 1929. Ainsi, la somme des « forces de liaisons » qui lient les cations à un anion est égale à la charge de cet anion. Cette « force de liaison » est égale à la charge du cation divisée par sa coordinence.

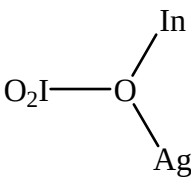
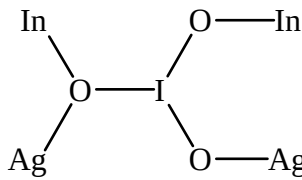
Prenons comme exemple le cas simple des structures isomorphes de l'iodate de lithium α - LiIO_3 et des iodates de métaux (II) et métaux (III) où l'anion iodate possède un mode de coordination unique dans chacun de ces composés.

Composé	$\alpha\text{-LiIO}_3$	$\text{M}(\text{IO}_3)_2$	$\text{M}(\text{IO}_3)_3$
Schéma de coordination de IO_3^- sur les métaux			
Coordinence du métal	6	6	6
Force de liaison	1/6	2/6	3/6
Coordinence de IO_3^-	6	3	2
Somme des forces	$6 \times 1/6 = 1$	$3 \times 2/6 = 1$	$2 \times 3/6 = 1$

Dans les trois cas la somme des forces de liaison correspond bien à la charge « un » de l'anion.

Dans un cas plus complexe, où le mode de coordination des groupements iodate sur les métaux n'est pas unique, il faut tenir compte du nombre de groupes cristallographiquement indépendants. Par exemple, dans la structure $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$, on compte 6 groupements iodate qui globalement sont coordonnés à 9 atomes d'indium et à 9 atomes d'argent. On observe que

deux modes de coordination différents pour ces 6 groupements iodates (cf tableau ci-dessous). Les atomes d'argent et d'indium sont chacun en coordinence octaédrique.

Composé	AgIn(IO ₃) ₄	
Schéma de coordination de IO ₃ ⁻ sur les métaux	3 × 	3 × 
Force de liaison	pour Ag : 1/6 pour In : 3/6	
Coordinence de IO ₃ ⁻	sur Ag : 9 sur In : 9	
Somme des forces	9 × 1/6 + 9 × 3/6 = 36/6 = 6	

La somme des forces de liaisons est égale à 6 ce qui correspond bien aux charges anioniques puisqu'il faut définir 6 groupements iodate indépendant pour décrire la structure.

Ce calcul a aussi été vérifié pour les autres structures présentées dans le tableau V.13.

V.5. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'il existait des composés d'iodate bimétalliques combinant de l'indium avec du sodium ou de l'argent. Il s'agit de matériaux centrosymétriques donc inutilisables en tant que matériau pour l'ONL quadratique mais qui peuvent toutefois servir de matrice laser. L'indium peut en effet être substitué par des ions de métaux de transitions (Fe³⁺, Cr³⁺) ou des ions lanthanide comme cela a été montré dans les matrices d'iodates d'indium purs (cf chapitre III).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'existence de composés bimétalliques isostructuraux AgY(IO₃)₄, AgBi(IO₃)₄ et NaY(IO₃)₄. Ils cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Malheureusement les cristaux sont maclés donc probablement inutilisables comme matériau pour l'ONL quadratique. En revanche, les ions Y³⁺ contenus dans ces composés peuvent être substitués par tous les ions lanthanide (cf chapitre IV sur les iodates d'yttrium anhydres). De plus, des essais ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que pour la synthèse des bimétalliques précédemment cités, en remplaçant le sel d'yttrium par un sel de lanthanides. Ainsi, les composés bimétalliques AgNd(IO₃)₄, AgEu(IO₃)₄ et NaNd(IO₃)₄ existent et sont isostructuraux des composés

précédemment décrits (analogie des diffractogrammes de poudre). On peut donc tout naturellement envisager de préparer comme matrices laser des iodates trimétalliques $M^I Y_{1-x} Ln_x (IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$) en contrôlant le pourcentage d'élément luminescent.

Références bibliographiques :

- [1] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Poleva, G. V.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{In}(\text{IO}_3)_3\text{-LiIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**(3) (1981) 425-427.
- [2] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Tokareva, A. G.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3\text{-LiIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**(4) (1980) 618-620.
- [3] Tarasova, G. N.; Vinogradov, E. E.; Kudinov, I. B.: The $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3\text{-RbIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**(10) (1981) 1520-1523.
- [4] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Isaenko, L. I.; Kidyarov, B. I.; Kuzina, V. A.; Tokareva, A. G.; Kolobkova, L. A.: The $\text{LiIO}_3\text{-Yb}(\text{IO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{IO}_3)_3\text{-In}(\text{IO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ systems at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**(1) (1988) 122-123.
- [5] Lan, Y. C.; Chen, X. L.; Xie, A. Y.; Jiang, P. Z.; Lin, C. L.: Synthesis, thermal and magnetic properties of new metal iodate: $(\text{LiFe}_{1/3})(\text{IO}_3)_2$. *J. Cryst. Growth* **240** (2002) 526-530.
- [6] Di-Sheng, T.; Zheng-Ming, F.; Wen-Xiu, L.: Investigation of the pseudo-binary system $\text{LiIO}_3\text{-Zn}(\text{IO}_3)_2$. *Acta Phys. Sin.* **30**(2) (1981) 234-241.
- [7] Masse, R.; Guitel, J. C.: Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent AgIO_3 . *J. Solid State Chem.* **32** (1980) 177-180.
- [8] Altomare, A.; Cascarano, M.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.: Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343-350.
- [9] Copper, R. I.; Gould, R. O.; Parsons, S.; Watkin, D. J.: The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 168-174.
- [10] Nespolo, M.; Ferraris, G.: Geminography - The science of twinning applied to the early-stage derivation of non-merohedric twin laws. *Z. Kristallogr.* **218** (2003) 178-181.
- [11] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$. *J. Chem. Cryst.* **33**(11) (2003) 871-875.
- [12] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics. Part II: $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$. *Solid State Sci.* **5**(2) (2003) 359-365.
- [13] Bentría, B.; Benbortal, D.; Hebboul, Z.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.: Polymorphism of cadmium iodate. Structure of $\epsilon\text{-Cd}(\text{IO}_3)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**(5) (2005) 894-901.
- [14] Rosenzweig, A.; Morosin, B.: A Reinvestigation of the Crystal Structure of LiIO_3 . *Acta Cryst.* **20** (1966) 758-761.
- [15] Jansen, M.: Zur Kristallstruktur von FeJ_3O_9 . *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 1-6.

Chapitre VI

**PROPRIETES OPTIQUES DES IODATES
METALLIQUES**

VI.1. Introduction.....	241
VI.2. Fenêtre de transparence des iodates métalliques	241
VI.2.1. $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co$)	242
VI.2.2. $M(IO_3)_3$ ($M = Fe, In, Ga$).....	243
VI.2.3. $\alpha\text{-}Y(IO_3)_3$ et $\beta\text{-}Y(IO_3)_3$	244
VI.2.4. Iodates centrosymétriques du type $MIn(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na$)	245
VI.2.5. Iodates non centrosymétriques du type $MM'(IO_3)_4$ ($M = Na, Ag ; M' = Y, Bi$)	246
VI.2.6. Comparaison avec $\alpha\text{-}LiIO_3$ et les matériaux commerciaux	246
VI.3. Génération de deuxième harmonique (GSH) sur poudre.....	249
VI.3.1. Les iodates $M(IO_3)_2$ ($M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co$) et $M(IO_3)_3$ ($M = Fe, In, Ga$)...	249
VI.3.2. Les iodates du type $MM'(IO_3)_4$ ($M = Ag, Na ; M' = Y, Bi$)	250
VI.4. Détermination des seuils de dommage optique sur poudre	250
VI.5. Etude de la photoluminescence de $\alpha\text{-}In(IO_3)_3:Cr^{3+}$	251
VI.6. Etude de la photoluminescence de $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$ et $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$	252
VI.6.1. Iodates d'yttrium anhydres dopés néodyme	253
VI.6.1.1. Spectres d'émission dans $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$	254
VI.6.1.2. Mesures des durées de vie dans $Y(IO_3)_3:Nd^{3+}$	255
VI.6.2. Iodates d'yttrium anhydres dopés ytterbium	257
VI.6.2.1. Spectres d'émission dans $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$	258
VI.6.2.2. Mesures des durées de vie dans $Y(IO_3)_3:Yb^{3+}$	260
VI.7. Conclusion	262
Références bibliographiques :	265

VI.1. Introduction

Dans la perspective d'obtenir des matériaux bifonctionnels à la fois doubleur et laser, il faut caractériser la matrice cristalline du point de vue stabilité, transparence, efficacité en doublage de fréquence, etc. Dans les chapitres précédents, il a été montré que les structures d'iodates présentent une bonne stabilité thermique (décomposition en moyenne autour de 500°C). Dans ce chapitre, le domaine de transparence et le seuil de dommage optique de tous les iodates étudiés seront présentés ainsi que l'efficacité en doublement de fréquence pour les matrices non centrosymétriques.

Pour ce qui est de l'effet laser, il a été montré que certaines matrices pouvaient accueillir des ions luminescents. Aussi des spectres de luminescence et des mesures de temps de vie ont été effectués et sont présentés dans ce chapitre.

VI.2. Fenêtre de transparence des iodates métalliques

Les études d'absorption ont été effectuées dans le domaine UV-visible (0,2 μm à 0,8 μm) et infrarouge (2,5 μm à 15,4 μm , 4000 cm^{-1} à 650 cm^{-1}) pour les iodates $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) et $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}$) et uniquement dans le domaine infrarouge pour tous les autres composés étudiés. Les spectres ont été enregistrés à partir d'échantillons conservés sans précautions particulières (température ambiante sous air).

Dans la région UV-visible, les bandes d'absorption sont dues aux ions de métaux de transition. Les couleurs observées des composés étudiés sont en accord avec les couleurs associées aux bandes d'énergie données par Burnham *et al.* [1].

Les bandes d'absorption observées sur les spectres IR obtenus ne peuvent être interprétés après 650 cm^{-1} (15,4 μm) du fait de la technique utilisée (ATR, cf annexe 2). A partir de 910 cm^{-1} (11 μm), elles sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- . Les quatre vibrations fondamentales de l'anion iodate pyramidal, actives aussi bien en IR qu'en Raman ont été observées dans de nombreuses structures d'iodates. Il s'agit des vibrations ν_1 (élongation symétrique O- IO_2) à 630-780 cm^{-1} (12,8-15,9 μm), ν_2 (déformation angulaire symétrique -O IO_2) à 350-400 cm^{-1} (25-28,6 μm), ν_3 (ν_{3a} élongation antisymétrique

de IO_2 , ν_{3b} élongation symétrique de IO_2) à $730\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ ($12,2\text{--}13,7\text{ }\mu\text{m}$) et ν_4 (déformation asymétrique) à 330 cm^{-1} ($30\text{ }\mu\text{m}$) [2]. Cette dernière vibration n'est jamais observée sur les spectres infrarouge (limite d'interprétation à 650 cm^{-1}) [2]. Les bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons M-O dans les structures d'iodates se situent en général entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} (exemples : Hg-O 436 cm^{-1} , Pb-O 423 cm^{-1} , Ga-O 459 cm^{-1} , Fe-O 451 cm^{-1} , In-O 459 cm^{-1}).

Un composé est considéré comme transparent lorsque sa transmittance est supérieure à 50%. Aussi, nous utiliserons cette valeur pour limite pour définir les fenêtres de transparence des composés iodates.

VI.2.1. $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ (M = Zn, Mn, Mg, Ni, Co)

Les figures VI.1a et b montrent les spectres UV-visible et infrarouge des iodates de métaux (II). Aucune bande correspondante aux vibrations des liaisons O-H de l'eau n'est observée dans ces composés. Ils ne sont donc pas hygroscopiques.

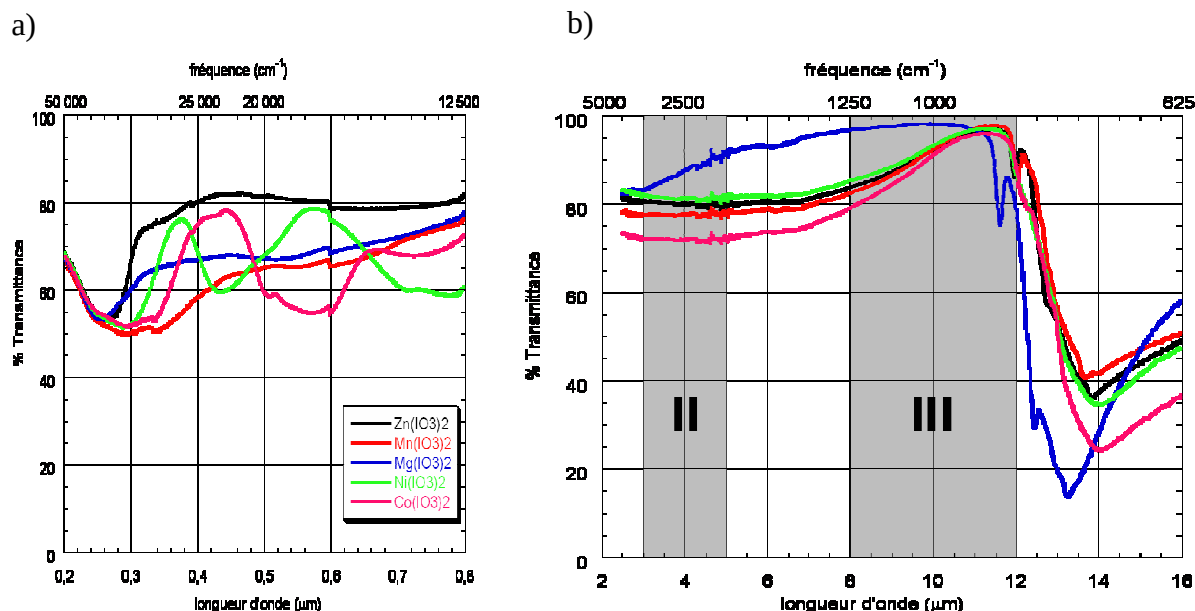


Figure VI.1 : Étude de la transmittance de $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ (M = Zn, Mn, Co, Mg, β -Ni) par spectroscopie a) UV-visible et b) infrarouge.

Pour l'UV-visible (figure VI.1a), $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ qui sont des composés incolores, ne présentent pas de bandes d'absorption dans le visible. Ils sont transparents à

partir de 25000 cm^{-1} ($0,4\text{ }\mu\text{m}$). En revanche, le spectre observé pour l'iodate de cobalt qui est violet, présente deux bandes d'absorption assez larges centrées à 33330 cm^{-1} ($0,3\text{ }\mu\text{m}$) et 17544 cm^{-1} ($0,57\text{ }\mu\text{m}$), l'iodate de manganèse rose, absorbe à 31250 cm^{-1} ($0,32\text{ }\mu\text{m}$) et l'iodate de nickel jaune a également trois bandes d'absorption assez larges centrées à 33330 cm^{-1} ($0,3\text{ }\mu\text{m}$), 22220 cm^{-1} ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) et 13330 cm^{-1} ($0,75\text{ }\mu\text{m}$).

Dans le domaine infrarouge (figure VI.1b), aucune bande d'absorption n'est observée de 4000 cm^{-1} jusqu'à 870 cm^{-1} ($2,5 - 11,5\text{ }\mu\text{m}$) pour l'iodate de magnésium et 830 cm^{-1} ($12\text{ }\mu\text{m}$) pour les autres iodates. Aussi, les bandes d'absorption comprises entre 870 cm^{-1} et 650 cm^{-1} ($11,5-15,4\text{ }\mu\text{m}$) sont à la fois dues à une superposition des vibrations ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 , $2\nu_4$ et $\nu_2+\nu_4$ [2] et à la scission de ν_3 [3]. Les spectres infrarouge de composés bimétalliques de formules $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$ montrent la même allure que ceux des monométalliques. L'iodate de magnésium est transparent jusqu'à $12,2\text{ }\mu\text{m}$ et les autres iodates jusqu'à $13\text{ }\mu\text{m}$ en considérant une transparence limite de 50%.

VI.2.2. $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ (M = Fe, In, Ga)

Les spectres UV-visible et infrarouge des iodates de métaux (III) sont présentés sur les figures VI.2a et b. Aucune bande d'absorption due aux vibrations des liaisons O-H n'est observée. Ceci montre que les iodates de métaux (III) sont non hygroscopiques.

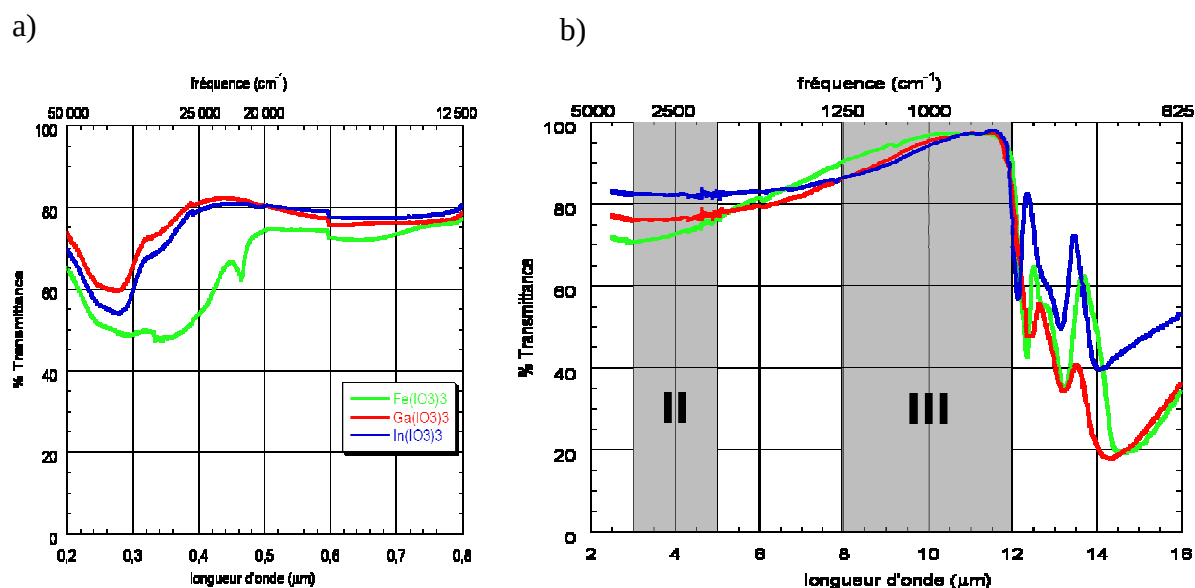


Figure VI.2 : Etude de la transmittance de $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ (M = In, Fe, Ga) par spectroscopie a) UV-visible et b) infrarouge.

Les trois iodates de métaux (III) absorbent dans l'UV (figure VI.2a). En revanche, seul l'iodate de fer de couleur jaune vert absorbe dans le visible, il présente deux bandes d'absorption ; une large centrée à 33330 cm^{-1} ($0,3\text{ }\mu\text{m}$) et une très fine à 22220 cm^{-1} ($0,45\text{ }\mu\text{m}$). Les iodates d'indium et de gallium étant incolores, ils sont transparents de 25000 cm^{-1} à 12500 cm^{-1} ($0,4\text{-}0,8\text{ }\mu\text{m}$).

Les spectres IR obtenus ont tous les trois la même allure (figure VI.2b). Ils présentent trois bandes d'absorption. La 1^{ère} bande à 813 cm^{-1} ($12,3\text{ }\mu\text{m}$) est attribuée à la superposition des vibrations $2\nu_2$ et ν_{3b} , la 2^{ème} (758 cm^{-1} soit $13,2\text{ }\mu\text{m}$) à la vibration ν_{3a} et la 3^{ème} (714 cm^{-1} soit $14\text{ }\mu\text{m}$) à la vibration ν_1 [4]. La fenêtre de transparence des iodates de fer et de gallium s'étend jusqu'à $12,5\text{ }\mu\text{m}$ et celle de l'iodate d'indium jusqu'à $13\text{ }\mu\text{m}$.

VI.2.3. $\alpha\text{-Y(IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Y(IO}_3)_3$

Aucune étude n'a été effectuée dans l'UV-visible. Cependant, les iodates d'yttrium étant incolores, aucune bande d'absorption ne devrait être observée dans le visible. Les spectres infrarouge effectués sur ces composés sont présentés sur la figure VI.3.

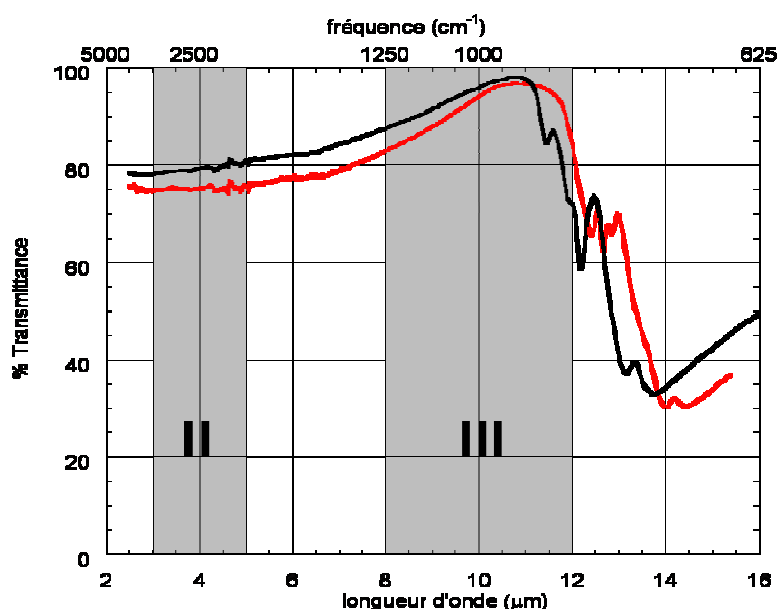


Figure VI.3 : Etude de la transmittance des iodates d'yttrium anhydres par spectroscopie infrarouge, $\alpha\text{-Y(IO}_3)_3$ (courbe noire), $\beta\text{-Y(IO}_3)_3$ (courbe rouge).

Comme on pouvait s'y attendre, les iodates d'yttrium montrent une fenêtre de transparence très large qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 781 cm^{-1} ($2,5\text{-}12,8\text{ }\mu\text{m}$) pour $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et de 4000 cm^{-1} à 746 cm^{-1} ($2,5\text{-}13,4\text{ }\mu\text{m}$) pour $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$. Les bandes d'absorption observées au-delà de 910 cm^{-1} ($11\text{ }\mu\text{m}$) et 833 cm^{-1} ($12\text{ }\mu\text{m}$), sont dues à l'ensemble des vibrations ν_1 , $2\nu_2$, ν_{3a} , ν_{3b} , $2\nu_4$ et $\nu_2+\nu_4$ des groupements iodates [3]. Il s'agit de composés non hygroscopiques puisque aucune bande correspondante aux vibrations des liaisons O-H de l'eau n'est observée.

VI.2.4. Iodates centrosymétriques du type $\text{MIn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Na}$)

Seuls les spectres infrarouge ont été effectués sur les iodates bimétalliques alcalin/indium centrosymétriques. Ces spectres révèlent une large fenêtre de transparence qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 752 cm^{-1} ($2,5\text{-}13,3\text{ }\mu\text{m}$) pour $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ et de 4000 cm^{-1} à 735 cm^{-1} ($2,5\text{-}13,6\text{ }\mu\text{m}$) pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (figure VI.4).

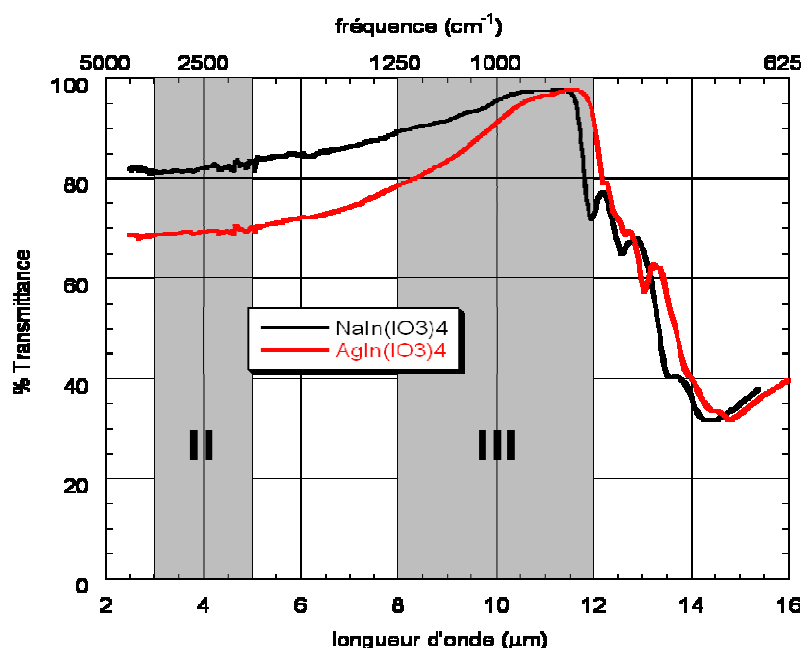


Figure VI.4 : Etude de la transmittance des mixtes centrosymétriques $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ par spectroscopie infrarouge.

Les bandes d'absorption observées sont dues à l'ensemble des vibrations ν_1 , $2\nu_2$, ν_{3a} , ν_{3b} , $2\nu_4$ et $\nu_2+\nu_4$ des groupements iodate [3]. Aucune bande correspondante aux vibrations des liaisons O-H de l'eau n'est observée dans ces composés. Ils ne sont donc pas hygroscopiques.

VI.2.5. Iodates non centrosymétriques du type $MM'(IO_3)_4$ ($M = Na, Ag$; $M' = Y, Bi$)

Pour ces composés, seuls les spectres infrarouge ont été effectués (figure VI.5). Ils révèlent un large domaine de transparence qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 800 cm^{-1} ($2,5\text{-}12,5\text{ }\mu\text{m}$) pour $NaY(IO_3)_4$, de 4000 cm^{-1} à 763 cm^{-1} ($2,5\text{-}13,1\text{ }\mu\text{m}$) pour et $AgY(IO_3)_4$ et de 4000 cm^{-1} à 690 cm^{-1} ($2,5\text{-}14,5\text{ }\mu\text{m}$) pour $AgBi(IO_3)_4$.

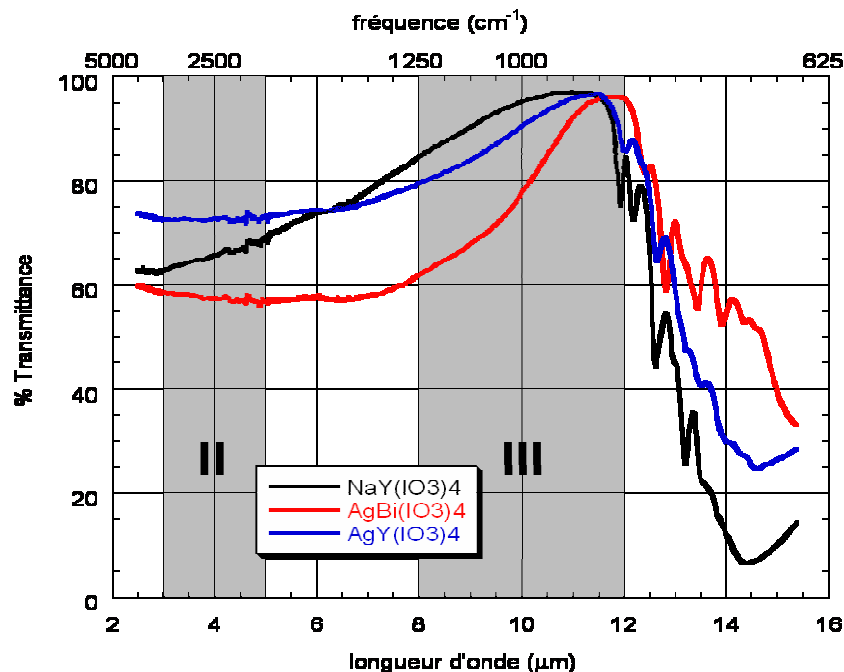


Figure VI.5 : Etude de la transmittance des mixtes non centrosymétriques $AgBi(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$ par spectroscopie infrarouge.

Les bandes d'absorption observées après 850 cm^{-1} ($11,8\text{ }\mu\text{m}$) sont dues à l'ensemble des vibrations ν_1 , $2\nu_2$, ν_{3a} , ν_{3b} , $2\nu_4$ et $\nu_2+\nu_4$ des groupements iodate [3]. Là encore ces iodates sont non hygroscopiques puisque aucune bande correspondante aux vibrations des liaisons O-H de l'eau n'est observée dans ces composés.

VI.2.6. Comparaison avec $\alpha\text{-LiIO}_3$ et les matériaux commerciaux

Pour comparer le domaine de transparence des iodates étudiés avec celui de l'iodate de lithium α qui est commercialisé, le spectre infrarouge de celui-ci a été effectué avec le même appareil, en prenant quelques précautions avant l'enregistrement puisqu'il s'agit d'un matériau hygroscopique. L'échantillon a été préalablement mis à l'étuve à 110°C pendant environ 12 heures puis refroidi à température ambiante en tirant sous vide dans un

dessiccateur. Malgré cela, le spectre IR (figure VI.6) fait apparaître les deux bandes de vibrations des liaisons O-H de l'eau à 3330 cm^{-1} ($3\text{ }\mu\text{m}$) et 1670 cm^{-1} ($6\text{ }\mu\text{m}$) qui témoignent de la grande hygroscopicité de ce matériau. Une autre bande d'absorption est observée entre 1540 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} ($6,5\text{-}8\text{ }\mu\text{m}$) qui ne peut être attribuée à la liaison Li-O. En effet, aucune bande fondamentale n'est signalée dans la littérature pour cette liaison à cette fréquence. En revanche, deux bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons I-O dans $\alpha\text{-LiIO}_3$ sont observées entre 850 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . Il s'agit des vibrations ν_1 (élongation symétrique) et $2\nu_2$ (déformation symétrique) observées respectivement à 778 cm^{-1} ($12,9\text{ }\mu\text{m}$, bande forte) et à 808 cm^{-1} ($12,3\text{ }\mu\text{m}$, bande peu intense) [3]. Ainsi, la bande à 1540 cm^{-1} ($6,5\text{ }\mu\text{m}$) correspondrait à la deuxième harmonique de la vibration à 778 cm^{-1} ($12,9\text{ }\mu\text{m}$) comme proposé par Cafferty en 1994 [5]. En outre, le spectre de transmittance révèle que $\alpha\text{-LiIO}_3$ possède une fenêtre de transparence entre $7,6\text{ }\mu\text{m}$ et $12,7\text{ }\mu\text{m}$ qui n'est pas signalée dans la littérature. Or, cette « nouvelle » fenêtre de transparence est très importante puisqu'elle correspond à la fenêtre III de l'atmosphère. Ceci ouvre donc de nouvelles perspectives d'applications de ce matériau bien connu.

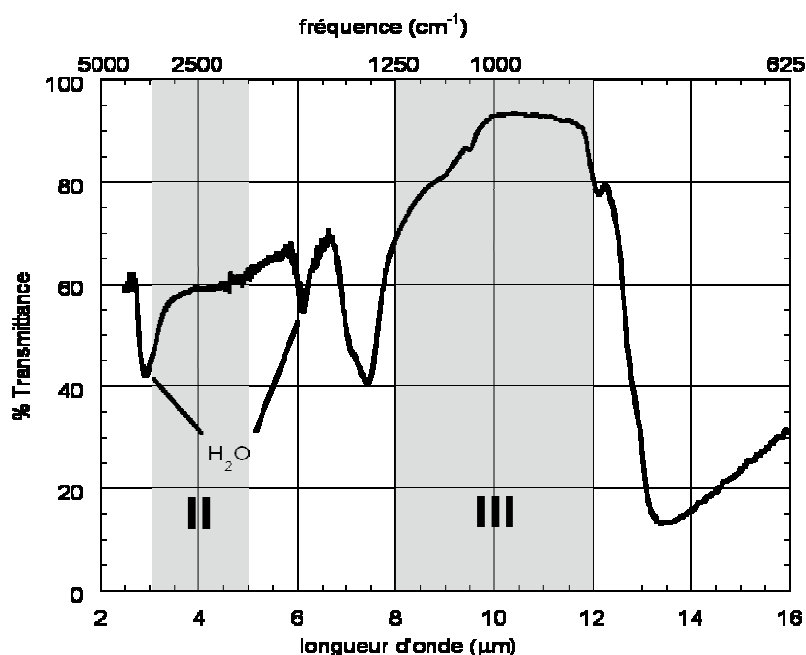


Figure VI.6. : Etude de la transmittance de $\alpha\text{-LiIO}_3$ par spectroscopie infrarouge.

Le résultat extrêmement important qui ressort de ces expériences est le fait que les différents composés étudiés présente une large bande de transparence. En effet, **si l'on se réfère à la littérature, aucun matériau oxyde n'avait à ce jour passé la barre des $6,5\text{ }\mu\text{m}$**

(1538 cm^{-1}). Seulement deux familles de matériaux, les halogénures et les chalcopyrites (figure VI.7), sont connues pour leur transparence dans l'infrarouge lointain. Les halogénures, et spécialement les plus lourds, sont de bons candidats pour utiliser la fenêtre III de l'atmosphère puisque le domaine de transparence s'étend jusqu'à $25 \mu\text{m}$ pour les bromures et $40 \mu\text{m}$ pour les iodures. Les matériaux tels que CsGeBr_3 ou Tl_4HgI_6 sont actuellement étudiés mais leurs applications sont gênées par leurs faibles stabilités thermiques et chimiques [6]. Les chalcopyrites de formules générales ABX_2 où A est un métal de la colonne 11 (Ag) ou 12 (Zn, Cd), B est un métal p (Ga, Ge) et X un métalloïde des colonnes 15 ou 16 (P, As, S, Se, Te) possèdent les coefficients électro-optiques les plus élevés mais la croissance de cristaux parfaits pour l'optique est très coûteuse et incertaine [7]. Dans cette famille, ZnGeP_2 et AgGaSe_2 , par exemple, sont commercialisés. AgGaSe_2 est transparent jusqu'à $18 \mu\text{m}$ et possède de faibles coefficients d'absorption. Cependant, des cristaux de bonne qualité optiques sont difficiles à préparer à partir d'une phase fondue à cause de l'opalescence des cristaux provenant d'une légère non stoechiométrie et de la précipitation d'une seconde phase. De plus, la très faible conductivité thermique de ce matériau induit un effet de lentille thermique sévère et en conséquence limite l'efficacité en conversion de fréquence et diminue le seuil de dommage optique [8]. ZnGeP_2 possède un coefficient non linéaire élevé (111 pm/V) et ne montre pas d'effet de lentille thermique mesurable. Mais, un pic d'absorption à trois photons à $9 \mu\text{m}$ limite son utilisation pour les lasers CO_2 [9]. **La famille des iodates serait donc une alternative de choix à ces matériaux.**

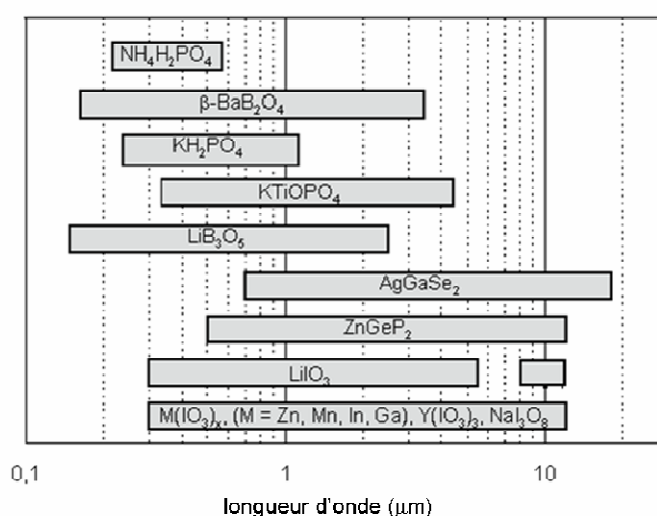


Figure VI.7 : Domaine de transparence des iodates comparé aux composés commercialisés.

VI.3. Génération de deuxième harmonique (GSH) sur poudre

Le phénomène de génération de deuxième harmonique permet de vérifier l'absence de centre d'inversion dans les cristaux synthétisés. En effet, si l'on envoie un faisceau infrarouge d'une longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ sur un monocristal non centrosymétrique, il produit un rayonnement vert d'une longueur d'onde $\lambda = 0,532 \mu\text{m}$ par doublement de fréquence. L'intensité de ce rayonnement rend compte de l'efficacité en conversion de fréquence. Avec cette méthode, il n'est pas possible de comparer nos échantillons directement avec le KDP par exemple. Différents facteurs interviennent, tels que la morphologie, la taille des grains, leur orientation,... En revanche, il est possible de comparer l'intensité lumineuse émise par des composés isostructuraux.

Nos échantillons ont été préparés de la façon suivante : sur une lame de verre nous avons collé une rondelle en nylon, puis nous l'avons rempli de nos échantillons broyés. Une deuxième plaque de verre a alors été collée par dessus. Ainsi, nous avons toujours utilisé la même quantité de produit préalablement broyé dans les mêmes conditions.

L'efficacité en doublement de fréquence de nos matériaux s'est donc faite de manière qualitative par le biais de comparaisons visuelles.

Une étude complète des propriétés optiques non linéaires ne pourra être réalisée que sur des monocristaux de tailles millimétriques voire centimétriques.

VI.3.1. Les iodates $M(\text{IO}_3)_2$ ($M = \text{Zn, Mn, Mg, Ni, Co}$) et $M(\text{IO}_3)_3$ ($M = \text{Fe, In, Ga}$)

Les seules interprétations possibles sont qualitatives. Nous avons ainsi obtenu le classement suivant :

$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 < \beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 < \text{Mn}(\text{IO}_3)_2 < \text{Fe}(\text{IO}_3)_3 < \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 < \alpha\text{-LiIO}_3 \sim \alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3 < \text{Ga}(\text{IO}_3)_3 < \text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ (signal le plus intense)

Les iodates des métaux de transition qui absorbent dans le visible montrent une intensité plus faible du signal GSH qui peut être due à l'absorption d'une partie de celui-ci. Globalement, par rapport aux iodates de métaux (II), ceux de métaux (III), ont une efficacité en doublement de fréquence plus importante. Et, comparé à l'iodate de lithium, cette efficacité est comparable voire supérieure, il est donc possible de considérer que les coefficients d_{ij} sont de

l'ordre de quelques pm/V pour ces composés d'iodates (pour $\alpha\text{-LiIO}_3$, d_{33} (1,06 μm) = -7,02 pm/V et d_{31} (1,06 μm) = -7,11 pm/V [10]).

VI.3.2. Les iodates du type $\text{MM}'(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Na}$; $\text{M}' = \text{Y, Bi}$)

La comparaison de l'intensité du signal GSH de ces composés avec $\alpha\text{-LiIO}_3$ ne peut se faire puisque ce sont des composés de structures différentes. Cependant, les iodates bimétalliques $\text{M}^{\text{I}}\text{M}'^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Na}$; $\text{M}' = \text{Y, Bi}$) étant isostructuraux, une comparaison a pu être faite entre eux. Le classement obtenu est le suivant :

$\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4 < \text{NaY}(\text{IO}_3)_4 < \text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ (signal GSH le plus intense)

VI.4. Détermination des seuils de dommage optique sur poudre

Pour déterminer les seuils de dommage optique des composés étudiés, nous avons effectué l'expérience suivante : nos échantillons (les mêmes que pour le test GSH) ont été placés sur la trajectoire d'un laser YAG dopé Nd^{3+} ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200 ms. Le rayon du faisceau laser, mesuré grâce à un papier thermique, était de 1,5 mm. Nous avons augmenté progressivement la puissance de ce laser jusqu'à observer des taches brunes à la surface des échantillons étudiés. Ainsi, nous avons pu déterminer la puissance en mJ à partir de laquelle ils s'altèrent sous le flux et également l'intensité en Gw.cm^{-2} grâce à la formule suivante :

$$I = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \times \frac{U}{(\tau \times r^2)}$$

avec U, l'énergie en J

τ , la durée de l'impulsion pompe (150 ps)

r, le rayon du faisceau laser (1,5 mm)

Ces mesures ont également été effectuées sur les structures d'iodates centrosymétriques. En effet, s'agissant de matrices transparentes assez loin dans l'infrarouge, elles peuvent être utilisées comme matrices laser. La détermination des seuils de dommage optique s'avère donc importante. Le tableau VI.1 rassemble les résultats obtenus pour tous les iodates monométalliques et bimétalliques étudiés.

Tableau VI.1 : Valeurs limites de la puissance à laquelle les composés d'iodates étudiés s'altèrent à 1,064 μm sous des impulsions de 150 ps (5 Hz). Les composés notés en gras ont des structures non centrosymétriques.

Composé	Puissance en mJ	Seuil de dommage optique (GW.cm ⁻²)
Ga(IO₃)₃	40 $\pm$ 2	6,0 $\pm$ 0,3
AgBi(IO₃)₄ AgY(IO₃)₄ NaY(IO₃)₄ α-In(IO₃)₃	28 $\pm$ 2	4,2 $\pm$ 0,3
β -Y(IO ₃) ₃ Co(IO₃)₂	24 $\pm$ 2	3,6 $\pm$ 0,3
α-LiIO₃ AgIn(IO ₃) ₄	20 $\pm$ 2	3,0 $\pm$ 0,3
Zn(IO₃)₂ Mn(IO₃)₂ Mg(IO₃)₂ β-Ni(IO₃)₂ Fe(IO₃)₃	16 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,3
β -In(IO ₃) ₃ α -Y(IO ₃) ₃	8 $\pm$ 2	1,2 $\pm$ 0,3
NaIn(IO ₃) ₄	4 $\pm$ 2	0,6 $\pm$ 0,3

La plupart des composés d'iodates étudiés présentent sur poudre une bonne résistance au flux laser comparable voire supérieure à celle de α -LiIO₃. Ces seuils de dommage optique sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur des composés commercialisés. Par exemple, celui du KDP est de 23 GW.cm⁻² à 1,06 μm sous des impulsions de 0,2 ns, celui du BBO est égal à 10 GW.cm⁻² à 1,064 μm sous des impulsions de 0,1 ns et celui du KTP est de 0,4 GW.cm⁻² à 1,064 μm sous des impulsions de 10 ns [10].

VI.5. Etude de la photoluminescence de α -In(IO₃)₃:Cr³⁺

L'effet de luminescence des ions Cr³⁺ est mis en évidence grâce à la spectroscopie Raman. Sur la figure VI.8 est présentée une étude Raman du composé α -In_{0,95}Cr_{0,05}(IO₃)₃ enregistré à température ambiante sous une excitation à 514 nm. L'encadré montre le signal Raman de ce composé. Une bande large observée entre 720 nm et 960 nm (centrée à environ 830 nm) peut être affinée par une gaussienne. Elle est la signature de l'émission des ions Cr³⁺ situés dans un site dit à champ faible et correspond à la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. Cette bande

d'émission a également été observée sur différents composés bimétalliques du type $\alpha\text{-In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{IO}_3)_3$ dont le pourcentage maximum en ions Cr^{3+} peut atteindre 20%. Les intensités d'émission ne sont pas toujours les mêmes car elles dépendent de la pénétration du laser dans l'échantillon. Il n'est donc pas possible de discuter des intensités. Pour cela, il faudrait faire du Raman confocal.

L'émission due à la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ du chrome (III) a été observée dans l'iodate de lithium [11]. La bande qui est également très large, est centrée à 880 nm à 12 K et à 947 nm à 300 K. Dans le rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), l'émission laser utilisée qui correspond à la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ se trouve à 694,3 nm [10]. Cette différence de longueur d'onde d'émission a pour origine une modification de la sphère de coordination du chrome.

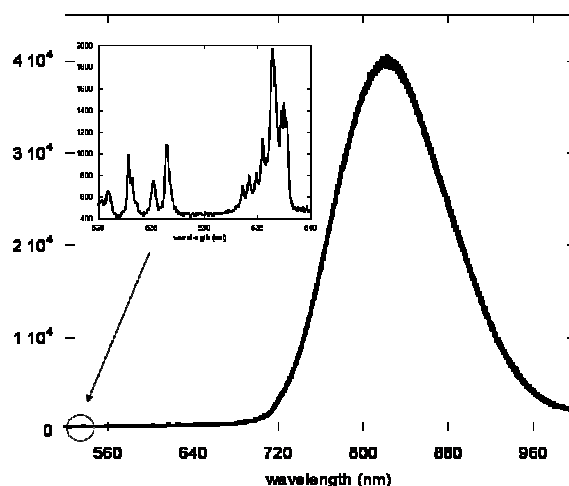


Figure VI.8 : Spectre Raman de $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$ dopé avec 5% de Cr^{3+} .

VI.6. Etude de la photoluminescence de $\text{Y}(\text{IO}_3)_3:\text{Nd}^{3+}$ et $\text{Y}(\text{IO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$

Dans le chapitre IV, nous avons vu que les matrices d'iodates d'yttrium anhydres permettaient la substitution des ions yttrium par n'importe quels lanthanides. Rappelons que le dopage permet d'envisager un effet laser dans le matériau massif. L'étude de la luminescence c'est-à-dire mesure des spectres d'émission et de durée de vie reste donc une première étape. Les matrices dopées ytterbium et néodyme ont été caractérisées sur poudre au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de Lyon avec Mr. Alain Brenier.

Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec un montage optique comprenant un laser YAG:Nd³⁺ de marque *Coherent* triplé en fréquence (355 nm) qui pompe un OPO de marque *BMIndustries* accordable entre 450 et 2000 nm. La détection de la luminescence s'effectue à l'aide d'un monochromateur de type *Jobin-Yvon HRS2* équipé d'un réseau blisé à 1 μm . Un *boxcar Stanford Research SR250* permet de moyenner le signal d'émission sur plusieurs pulses excitateurs. La détection se fait par un photomultiplicateur *Hamamatsu R1767*. Les durées de vie sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope *Lecroy 9400* avec une résistance de charge de 50 Ω pour que le temps de réponse de l'appareillage soit beaucoup plus court que la durée de vie de fluorescence.

L'intensité de luminescence observée sur poudre est une étape préliminaire qui ne permet pas de prédire complètement celle observée sur monocristal. Elle permet toutefois de déceler les phénomènes de quenching.

Pour l'ion néodyme, les temps de vie mesurés sont indépendants de la taille et de la forme du matériau (poudre ou monocristal). Ils ne dépendent que de la matrice et de la concentration en ions dopants. Aussi les résultats obtenus sont de bonnes indications quand à l'efficacité de ces dopants dans un matériau massif d'iodate d'yttrium. Pour l'ion ytterbium, la durée de vie mesurée dépend aussi de la taille de l'échantillon à cause du phénomène de piégeage radiatif. Le résultat sur poudre peut différer de celui du monocristal. La mesure de la durée de vie « intrinsèque » demande des précautions.

VI.6.1. Iodates d'yttrium anhydres dopés néodyme

Les ions néodyme sont les ions les plus souvent utilisés dans les lasers à solides. Ce succès provient du fait qu'il est possible de pomper la multitude des niveaux excités dans le visible et surtout dans le proche infrarouge avec des diodes lasers. Les ions Nd³⁺ possèdent trois longueurs d'onde principales d'émission laser, à environ 914 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 1064 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) et 1342 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). Ces émissions sont toutes obtenues à la même longueur d'onde d'excitation par exemple 750 nm ou 800 nm car elles proviennent toutes du même niveau émetteur $^4F_{3/2}$. Le laser à néodyme est un laser à 4 niveaux dont le principe est représenté sur la figure VI.9 pour l'émission laser à 1,064 μm dans le YAG:Nd³⁺.

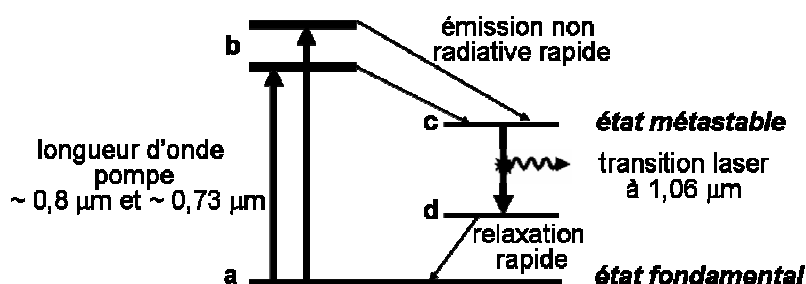


Figure VI.9 : Principe d'un laser à 4 niveaux.

Dans ce type de laser, l'inversion de population est facile car a priori le niveau d est vide et ne se remplit pas par pompage car il se désexcite très vite. Il est ainsi possible d'obtenir un laser continu.

VI.6.1.1. Spectres d'émission dans $\text{Y}(\text{IO}_3)_3\text{:Nd}^{3+}$

Les figures VI.10a et b montrent les spectres de luminescence non polarisés obtenus à température ambiante sous une excitation laser pulsée (10 pulses.s^{-1} de 10 ns) de longueur d'onde 750 nm avec une résistance de 10 k Ω . Les ions Nd^{3+} absorbent à 750 nm, 800 nm et 880 nm. Les deux matrices centrosymétriques $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (structure tridimensionnelle) et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (structure bidimensionnelle) ont été dopées avec différentes concentrations en ions néodyme. Les deux spectres a et b n'ont pas la même allure mais pour une même matrice, elle est identique et ce quelque soit la concentration en ions néodyme. Dans la matrice α , le spectre montre 5 raies fines respectivement à 1050 nm, 1060 nm, 1064 nm, 1075 nm et 1085 nm. La matrice β , fait apparaître 7 bandes fines d'émissions à 1045 nm, 1050 nm, 1060 nm, 1066 nm, 1073 nm, 1078 nm et 1086 nm. Pour ces deux matrices, aucune des bandes d'émission observées ne se superposent à celles d'absorption. Ces bandes d'émission sont attribuées à la transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Le nombre ainsi observé de raies d'émission provient d'une part du fait que le niveau $^4\text{F}_{3/2}$ est formé de 2 sous niveaux dont le plus bas émet principalement et d'autre part qu'il y a aussi dégénérescence du niveau $^4\text{I}_{11/2}$.

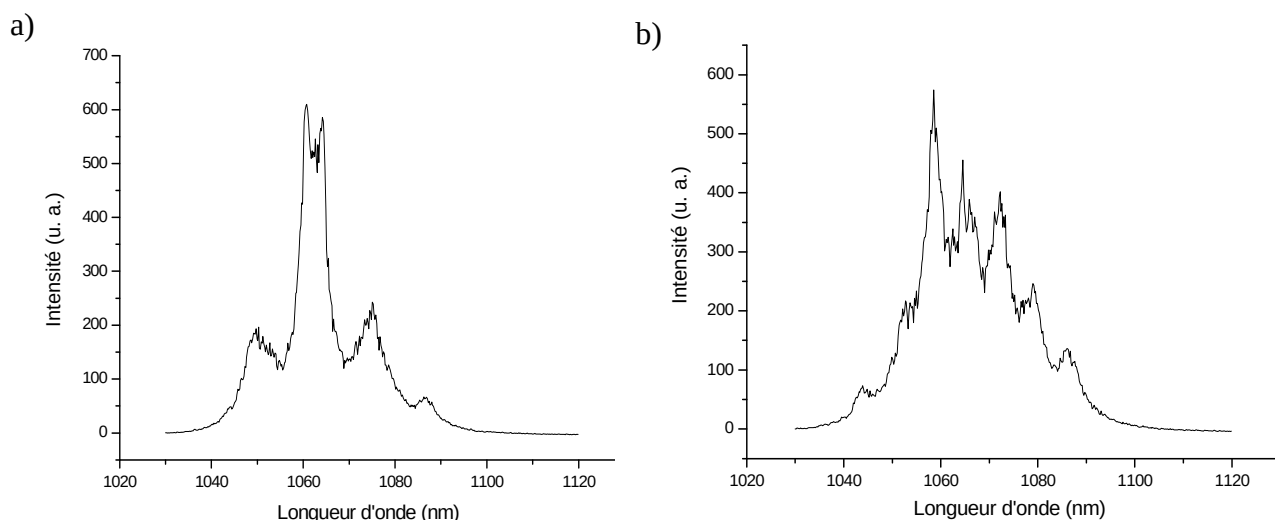


Figure VI.10 : Spectre d'émission des ions ytterbium dans a) α -Y(IO₃)₃:Nd³⁺ (1-at.%) et b) β -Y(IO₃)₃:Nd³⁺ (1-at.%)

VI.6.1.2. Mesures des durées de vie dans Y(IO₃)₃:Nd³⁺

Les mesures de durée de vie de luminescence ont été réalisées sur des échantillons dopés avec différentes concentrations en ions néodyme et la figure VI.11 montre les déclin de luminescence observés. Pour chaque concentration, la décroissance est lissée par une fonction exponentielle du type $y = y_0 + Ae^{-x/t_0}$ avec t_0 le temps de vie de luminescence des ions Nd³⁺.

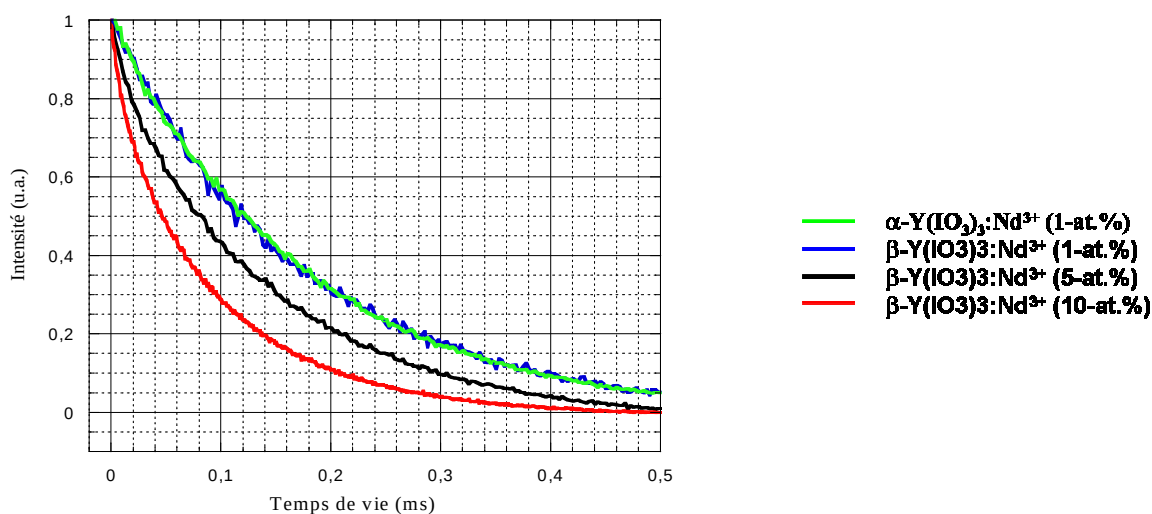


Figure VI.11 : Décroissance de l'intensité lumineuse pour des cristaux d'iodates d'yttrium dopé Nd³⁺.

Le tableau VI.2 rassemble les valeurs de t_0 obtenues pour chaque matrice en fonction de la concentration en ions néodyme insérés et la figure VI.12 montre son évolution.

Tableau VI.2 : Durée de vie de luminescence des ions Nd^{3+} dopants les matrices d'iodates d'yttrium excités à 750 nm.

matrice	$\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	$\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$		
-at.% Nd^{3+}	1	1	5	10
durée de vie (t_0)	0,172 ms	0,177 ms	0,145 ms	0,093 ms

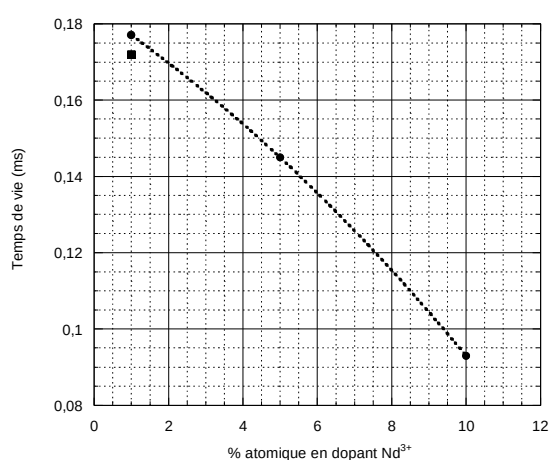


Figure VI.12 : Représentation du temps de vie de luminescence des ions Nd^{3+} en fonction de leur concentration dans les matrices $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (carré noir) et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (ronds noirs).

Ces résultats montrent qu'en augmentant la concentration en Nd^{3+} , une désexcitation non radiative a lieu et s'intensifie avec la concentration d'où la diminution du temps de vie de luminescence. Il ne faut donc pas augmenter exagérément la concentration. D'autres échantillons d'iodate d'yttrium contenant des concentrations inférieures à 1 -at.% en ions néodyme ont été préparés de manière à déterminer le pourcentage optimal à insérer pour avoir un temps de vie de luminescence le plus grand possible sans observer de phénomène de quenching. Les mesures restent à faire.

Un seul résultat (dopage à 1-at.%) permet de comparer les temps de vie mesurés dans chacune des matrices. Il ne montre pas de différence significative. Ceci peut s'expliquer par le fait que le taux d'ions Nd^{3+} inséré est tellement faible que les centres activateurs sont éloignés les uns des autres de la même manière dans les matrices α et β .

Le tableau VI.3 donne quelques exemples de temps de vie de luminescence des ions néodyme observés dans certaines matrices laser pour l'émission correspondant à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Ces résultats montrent que **les temps de vie mesurés dans les matrices d'iodate d'yttrium anhydres sont du même ordre de grandeur que dans les matrices de KGW, de YLF et de YAG.**

Tableau VI.3 : Temps de vie de luminescence observés dans certains matériaux laser dopés Nd^{3+} comparés aux iodates d'yttrium α -Y(IO₃)₃ et β -Y(IO₃)₃.

Matrice	-at.% Nd^{3+}	λ pompe	Temps de vie (ms)	λ émission	Référence
KGd(WO ₄) ₂ (KGW)	3 8	810 nm	0,1 0,09	1067 nm	[12, 13]
α-Y(IO₃)₃	1	750 nm	0,172	1050-1090 nm	ce travail
β-Y(IO₃)₃	1 5 10	750 nm	0,177 0,145 0,093	1050-1090 nm	ce travail
YLiF ₄ (YLF)	1	795 nm	0,485	1050 nm	[14]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	0,1	800 nm	0,42	1064 nm	[15]

VI.6.2. Iodates d'yttrium anhydres dopés ytterbium

Par rapport à Nd^{3+} , l'ion ytterbium présente des atouts spécifiques : une durée de vie de l'état excité très supérieure permettant le stockage de l'énergie, seulement deux niveaux d'énergie (transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) et donc pas d'absorption dans l'état excité réduisant la section efficace d'émission stimulée effective, une concentration souvent plus élevée qu'avec le dopage Nd^{3+} . L'inconvénient est que le laser à ytterbium est à quasi-3 niveaux ce qui augmente le seuil laser (figure VI.13). En effet, l'inversion de population dans ce cas-là est difficile car il faut non seulement peupler l'état c mais aussi vider l'état a. Dès que le laser démarre, le niveau a se repeuple et l'inversion de population cesse d'augmenter.

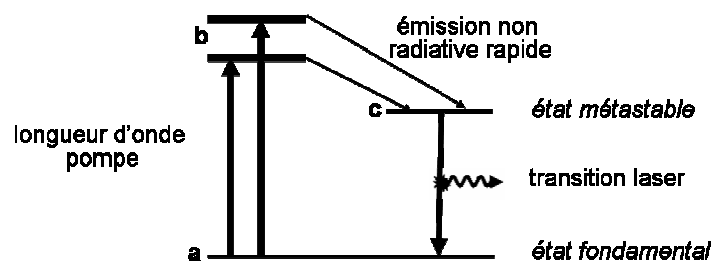


Figure VI.13 : Principe d'un laser à 3 niveaux.

L'ion Yb^{3+} a une structure électronique très simple qui minimise les effets thermiques néfastes. C'est donc un concurrent de l'ion néodyme, essentiellement dans le domaine des sources continues de puissance. Il présente une forte bande d'absorption à 980 nm. Parallèlement, l'ytterbium est bien adapté pour bâtir des sources laser accordables ou femtosecondes directement pompées par diode, car le spectre d'émission peut être très large. Il est en fait dû à la superposition de plusieurs émissions d'énergie très proches. En effet, le niveau émetteur $^2F_{5/2}$ est constitué de 3 sous niveaux Stark qui se désexcitent vers le fondamental $^2F_{7/2}$ lui-même composé de 4 sous niveaux. La figure VI.14 montre le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium.

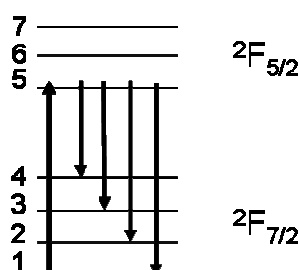


Figure VI.14 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium.

VI.6.2.1. Spectres d'émission dans $\text{Y}(\text{IO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$

Les figures VI.15a et b présentent les spectres de luminescence non polarisés obtenus à température ambiante sous une excitation laser pulsée (10 pulses/s de 10 ns) de longueur d'onde 980 nm avec une résistance de 10 k Ω . **Ces spectres d'émission ressemble beaucoup à ceux observés dans les matériaux dopés Yb^{3+} types verres [16] ou cristaux ; $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ [17], M_2O_3 (M = Y, Lu, Gd) [18].**

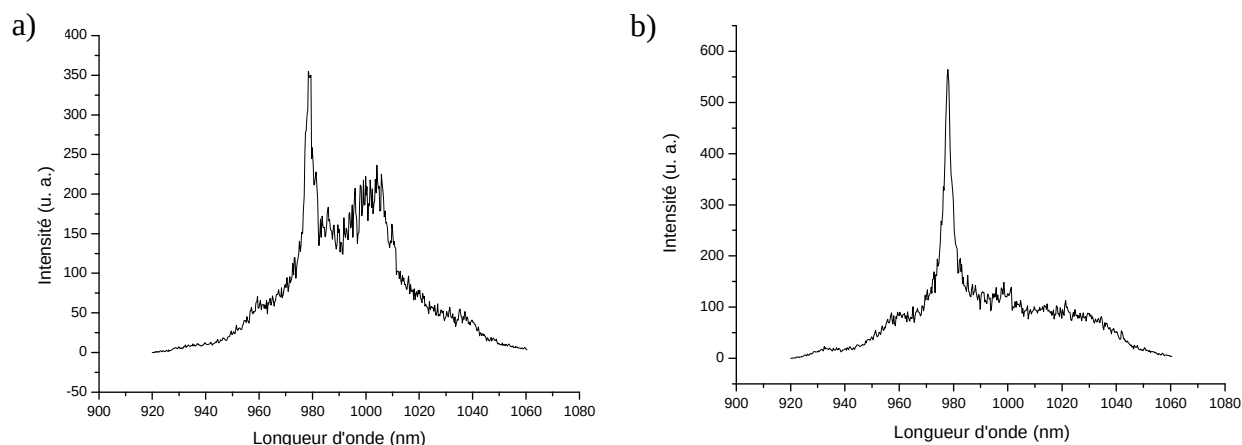


Figure VI.15 : Spectre d'émission des ions ytterbium dans a) $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3\text{:Yb}^{3+}$ (1-at.%) et b) $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3\text{:Yb}^{3+}$ (2-at.%).

Les deux matrices centrosymétriques $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ ont été dopées avec différentes concentrations en ions ytterbium. Les spectres obtenus pour chaque matrice sont indépendants de la concentration en ions ytterbium et présentent la même allure dont une raie fine centrée à 980 nm qui correspond à la fois à une émission ($5 \rightarrow 1$) et à une absorption ($1 \rightarrow 5$) des ions Yb^{3+} (figure VI.14), donc longueur d'onde inutilisable comme potentielle émission laser. En revanche, dans la matrice α , on observe une large bande d'émission (largeur de raie égale à 20 nm) entre 990 et 1010 nm. Elle correspond à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. **Dans la matrice β , cette bande d'émission est particulièrement plate et lisse entre 990 nm et 1040 nm (largeur de raie à mi hauteur environ 50 nm) ce qui est propice à la génération d'impulsion à spectre large i.e. ultracourtes et aux sources laser accordables.** Ces mesures ne permettent pas d'attribuer avec certitudes les bandes d'émission à des transitions du type ($5 \rightarrow 4$, $5 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 2$). Seuls des enregistrements à basses températures le permettraient puisqu'ils affinent les raies et réduisent leur nombre. Le tableau VI.4 rassemble pour comparaison quelques largeurs de raie observées dans des matériaux laser dopé Yb^{3+} .

Tableau VI.4 : Largeur de raie d'émission pour la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ observée dans certains matériaux laser et dans les iodates d'yttrium étudiés.

Composé	λ pompe (nm)	λ émission (nm)	Largeur de raie (nm)	Référence
P ₂ O ₅ -Nb ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -RO (R = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)	980	1020	en moyenne 80	[16]
β-Y(IO₃)₃	980	1015	50	ce travail
Yb:YCOB	900	1050	45	[19]
Yb:GdCOB	902	1032	44	[20]
α-Y(IO₃)₃	980	1000	20	ce travail
Yb:YAG	942	1031	10	[21]

VI.6.2.2. Mesures des durées de vie dans Y(IO₃)₃:Yb³⁺

Les mesures de durée de vie ont été réalisées sur des échantillons contenant des ions ytterbium en différentes concentrations. Le montage optique a été le même que pour la détermination des spectres d'émission mais avec une résistance de charge de 625 Ω qui conserve un temps de réponse de l'appareillage suffisamment court. La figure VI.16 montre les déclin de luminescence.

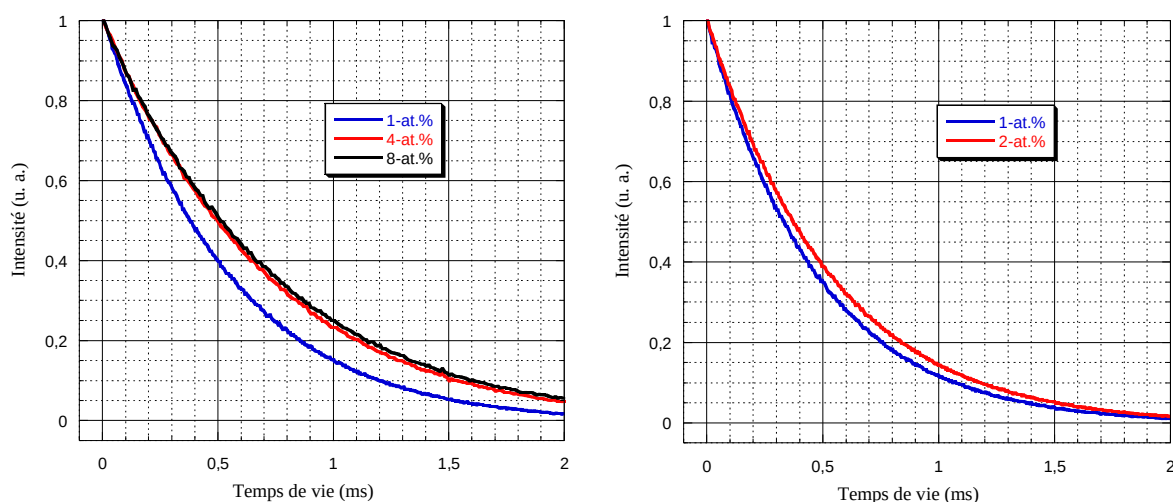


Figure VI.16 : Décroissance de l'intensité lumineuse pour des cristaux d'iodates d'yttrium dopé Yb³⁺ ; a) matrice α et b) matrice β .

Pour chaque échantillon, le déclin de luminescence peut être lissé par une fonction exponentielle du type $y = y_0 + Ae^{-x/t_0}$. Le paramètre t_0 donne le temps de vie de luminescence des ions Yb³⁺ dans les matrices d'yttrium. Le tableau VI.5 rassemble les valeurs de t_0 obtenues pour chaque matrice en fonction de la concentration en ions ytterbium insérés.

Tableau VI.5 : Durée de vie de luminescence des ions Yb^{3+} dopants les matrices d'iodates d'yttrium excités à 980 nm.

matrice	$\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$			$\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	
-at.% Yb^{3+}	1	4	8	1	2
durée de vie	0,541 ms	0,690 ms	0,722 ms	0,472 ms	0,528 ms

Les temps de vie mesurés sous une excitation à 980 nm augmentent en fonction de la concentration en ions Yb^{3+} dans les matrices d'iodates d'yttrium α et β (figure VI.17). Cette observation est due au fait qu'il y a un recouvrement partiel entre les spectres d'émission et d'absorption des ions Yb^{3+} . En conséquence, si on augmente la concentration en dopant, l'émission est réabsorbée partiellement. Donc la fluorescence met plus longtemps à s'éteindre et la durée de vie mesurée augmente.

Par comparaison des deux matrices, il apparaît que, pour une même concentration en ions Yb^{3+} , le temps de luminescence est plus important dans la matrice α . Son évolution montre une croissance rapide jusqu'à 4 -at.% qui tend ensuite vers un plateau avec un temps de vie de luminescence de 0,72 ms. Dans la matrice β (seuls deux échantillons ont été préparés), le temps de vie de luminescence augmente quand on passe d'un échantillon dopé 1 -at.% à 2 -at.% en Yb^{3+} . Le fait que les temps de vie soient supérieurs dans la phase α peut s'expliquer par les distances intermétalliques. En effet, la phase α possèdent des distances $\text{Y}\dots\text{Y}$ en moyenne beaucoup plus longues (5,811(4) Å, 6,018(4) Å, 6,538(4) Å et 7,038(4) Å) que dans la phase β (4,197(6) Å, 4,673(6) Å, 5,964(6) Å et 6,705(7) Å) (chapitre IV). D'autres échantillons d'iodate d'yttrium ont été préparés avec des concentrations en Yb^{3+} variant de 15 -at.% à 40 -at.% pour la matrice α et de 5 -at.% à 30 -at.% pour la matrice β . Les mesures de temps de vie de luminescence sur ces échantillons permettront de conclure quand à la concentration maximale en ions ytterbium que l'on puisse insérer dans ces matrices sans observer de phénomène de quenching.

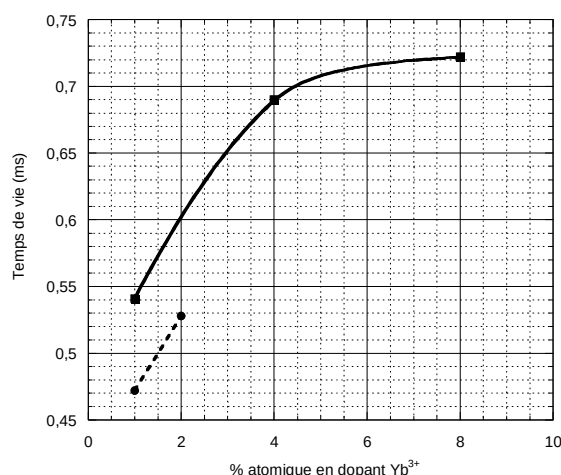


Figure VI.17 : Représentation du temps de vie de luminescence des ions Yb^{3+} en fonction de leur concentration dans les matrices $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (trait plein) et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ (trait en pointille).

Les temps de vie de luminescence correspondant à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ mesurés dans les matrices d'iodates d'yttrium, sont comparables à ceux observés dans certains matériaux laser commerciaux comme le montre le tableau VI.6.

Tableau VI.6 : Temps de vie de luminescence mesurés dans certains matériaux laser dopés Yb^{3+} comparés aux iodates d'yttrium $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$.

Matrice	-at.% Yb^{3+}	λ pompe	Temps de vie (ms)	λ émission	Référence
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW)	5	981 nm	0,6	1023 nm	[13]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (KYW)	5	981 nm	0,6	1025 nm	[13]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	1 $\rightarrow$ 15	941 nm	0,95 $\rightarrow$ 1,2	1030 nm	[22]
LuVO_4	1,6	981 nm	0,26	1041 nm	[23]
$\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	1 $\rightarrow$ 8	980 nm	0,541 $\rightarrow$ 0,722	990-1010 nm	ce travail
$\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	1 $\rightarrow$ 2	980 nm	0,472 $\rightarrow$ 0,528	990-1040 nm	ce travail

VI.7. Conclusion

Au travers de ce chapitre, nous avons mis en évidence une propriété remarquable des iodates métalliques à savoir une large fenêtre de transparence étendue jusqu'au début de l'infrarouge lointain au minimum jusqu'à 12,2 μm et au maximum jusqu'à 14,5 μm . La famille des iodates métalliques constitue ainsi une alternative de choix aux halogénures et aux chalcogénures. Il s'agit des premiers matériaux oxydes transparent aussi loin dans

l'infrarouge. De plus la cristallogenèse se ferait à basse température ($T < 80^{\circ}\text{C}$) évitant ainsi tous les problèmes de non stoechiométrie et de fissuration qui peuvent se produire lors de l'abaissement de température depuis un bain en fusion.

Les iodates de métaux (II) (zinc, manganèse, magnésium, cobalt, nickel) présentent une macle qui les rend probablement inutilisables en tant que matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. En revanche, les propriétés physiques de ces composés font d'eux de très bonnes matrices laser. Ils se décomposent entre 425°C ($\text{Co}(\text{IO}_3)_2$) et 625°C ($\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$), leur domaine de transparence s'étend jusqu'à $13\ \mu\text{m}$ à l'exception de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ ($12,2\ \mu\text{m}$), ils sont non hygroscopiques et leur seuil de dommage optique sur poudre est comparable voire supérieure à celui de $\alpha\text{-LiIO}_3$. Une estimation des d_{ij} de quelques pm/V a également été possible du fait de l'analogie structurale entre ces composés et $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Les iodates de métaux (III) non centrosymétriques (fer, gallium, indium, chrome) possèdent également de très bonnes propriétés physiques ; stabilité thermique élevée comprise entre 365°C ($\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3$) et 525°C ($\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$), non hygroscopiques, domaine de transparence étendu jusqu'à $12,5\ \mu\text{m}$ et $13\ \mu\text{m}$, forte intensité du signal GSH et seuil de dommage optique sur poudre compris entre $2,4 \pm 0,3\ \text{GW.cm}^{-2}$ ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$) et $6,0 \pm 0,3\ \text{GW.cm}^{-2}$ ($\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$). L'analogie structurale entre ces composés et $\alpha\text{-LiIO}_3$ a également permis d'évaluer donner une estimation des coefficients d_{ij} de l'ordre de quelques pm/V. Il s'agit de candidats potentiels en tant que matériaux pour l'ONL quadratique qui pourrait de plus être rendus bifonctionnels par l'insertion d'ions de métaux de transition, les lanthanides étant difficile à insérer.

Les iodates d'yttrium, bien qu'étant centrosymétriques et donc inutilisables en tant que matériaux pour l'ONL quadratique, possèdent des propriétés qui les rendent très intéressants en tant que matrices laser. Elles ne sont toutefois pas équivalentes. Elles sont globalement moins bonnes pour la phase α . Du point de vue de la synthèse, la phase α n'est pas toujours obtenue à l'état pur, elle cristallise parfois en présence de la phase β . Elle possède une structure tridimensionnelle qui la rend très stable thermiquement (décomposition à 600°C). La phase β n'est quant à elle que bidimensionnelle et pourtant elle se décompose également à 600°C du fait de la présence de liaisons longues I...O qui assurent la cohésion du réseau. Le domaine de transparence est plus large pour la phase β qui s'étend jusqu'à $13,4\ \mu\text{m}$ contre

12,8 μm pour la phase α . La dernière propriété qui rend la phase β plus intéressante comme matrice laser est sa résistance au flux laser ($3,6 \pm 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$ sur poudre pour β contre seulement $1,2 \pm 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$ pour α à 1,064 μm , impulsions de 150 ps, fréquence 5 Hz). La synthèse de solutions solides sur l'ensemble du domaine de composition du type $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3$ est possible du fait de l'isomorphisme entre les iodates d'yttrium et de lanthanides anhydres. Les études de luminescence effectuées sur ces matrices dopées avec des ions Yb^{3+} ont montré que pour des concentrations équivalentes en dopants, les déclin de luminescence étaient légèrement plus courts dans la phase β . En ce qui concerne le dopage par les ions Nd^{3+} , les deux matrices montrent un comportement analogue. Les temps de vie de luminescence mesurés sont du même ordre de grandeur que certains matériaux laser commerciaux.

Les composés isostructuraux du type $\text{MIn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}$) sont centrosymétriques et les bimétalliques isostructuraux $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$, $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ sont non centrosymétriques mais maclés. Ces deux catégories de matériaux sont inutilisables en tant que matériaux pour l'ONL quadratique ; en revanche, leurs propriétés physiques les rendent très intéressants comme matrices laser.

Ainsi, les deux phases $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ ont globalement les mêmes propriétés ; décomposition à 525°C pour $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ et 470°C pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$, domaine de transparence étendu jusqu'à 13,3 μm pour $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ et 13,6 μm pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$, ils sont de plus non hygroscopiques. En revanche, le seuil de dommage optique observé sur poudre est assez différent : seulement $0,6 \pm 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$ pour $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ et $3,0 \pm 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$ pour $\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$ (à 1,064 μm , impulsions de 150 ps, fréquence 5 Hz). Aussi, le bimétallique Ag/In semble légèrement plus intéressant que celui de Na/In.

Les autres bimétalliques ($\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$, $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$) présentent les propriétés suivantes : bonne stabilité thermique comprise entre 430°C ($\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$) et 550°C ($\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$), domaine de transparence étendu jusqu'à 12,5 μm pour $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$, 13,1 μm pour $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ et 14,5 μm pour $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$, non hygroscopiques et leur seuil de dommage optique déterminé sur poudre est équivalent et tout à fait correct ($4,2 \pm 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$, valeur obtenue à 1,064 μm , impulsions de 150 ps, fréquence 5 Hz).

Références bibliographiques :

- [1] Burnham, R. W.; Hanes, R. M.; Bartleson, C. J.: "Color". Wiley (1963).
- [2] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterization of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.
- [3] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-Oxygen Compounds. Part I. Infrared Spectra and Structure of Iodates. *J. Chem. Soc.* (1960) 2429-2432.
- [4] Ivanov-Emin, B. N.; Rybina, V. I.; Zaitsev, B. E.; Ustyuzhenskaya, T. V.; Kaziev, G. Z.: Investigation of iodates of aluminium and the elements of the gallium subgroup. *Koordinatsionnaya Khimiya* **5**(4) (1979) 515-519.
- [5] Cafferty, M. S.: Absorption of LiIO_3 in the infrared for the ordinary direction of propagation. *Infr. Phys. Technol.* **35**(6) (1994) 801-805.
- [6] Fernelius, O. N. C.; Hopkins, F. K.; Ohmer, M. C.: SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. **3793** (1999) 2-7.
- [7] Ohmer, M. C.; Pandey, R.: Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials. *MRS Bulletin* **23**(7) (1998) 16-22.
- [8] Schunemann, P. G.; Schepler, K. L.; Budni, P. A.: Nonlinear frequency conversion performance of AgGaSe_2 , ZnGeP_2 and CdGeAs_2 . *MRS Bulletin* **23**(7) (1998) 45-49.
- [9] Schunemann, P. G.; Pollak, T. M.: Ultralow gradient HGF-grown ZnGeP_2 and CdGeAs_2 and their optical properties. *MRS Bulletin* **23**(7) (1998) 23-27.
- [10] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.: Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer Series in Optical Sciences. Ed. A. E. Siegman. Vol. 64. p.71 (1991).
- [11] Mugnier, Y., Etude de la conductivité ionique, du polymorphisme et de la luminescence des cristaux d'iodate de lithium (LiIO_3) purs et dopés chrome. Application au développement de dispositifs actifs et passifs pour l'optique intégrée par utilisation de l'échange d'ions (2000) Thèse de doctorat de l'université de Savoie.
- [12] <http://www.alphas.com/products/laser-crystals/kgw.htm>.
- [13] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/kgw.htm.
- [14] <http://www.redoptronics.com/>.
- [15] Singh, S.; Bonner, W. A.; Grodkiewicz, W. H.; Grasso, M.; Van Uitert, L. G.: Nd-doped yttrium aluminum garnet with improved fluorescent lifetime of the $^4\text{F}_{3/2}$ state. *Appl. Phys. Lett.* **29**(6) (1976) 343-345.
- [16] Zou, X.; Toratani, H.: Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses. *Phys. Rev.* **B52**(22) (1995) 15889-15897.
- [17] Canibano, H.; Boulon, G.; Palatella, L.; Guyot, Y.; Brenier, A.; Voda, M.; Balda, R.; Fernandez, J.: Spectroscopic properties of new Yb^{3+} -doped $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ crystals. *Journal of Luminescence* **102-103** (2003) 318-326.

- [18] Laversenne, L.; Guyot, Y.; Goutaudier, C.; Cohen-Adad, M. T.; Boulon, G.: Optimization of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped refractory sesquioxides: cubic Y_2O_3 , Lu_2O_3 and monoclinic Gd_2O_3 . *Opt. Mat.* **16** (2001) 475-483.
- [19] Aron, A.; Aka, G.; Viana, B.; Kahn-Harari, A.; Vivien, D.; Druon, F.; Balembois, F.; Georges, P.; Brun, A.; Lenain, N.; Jacquet, M.: Spectroscopic properties and laser performances of Yb:YCOB and potential of the Yb:LaCOB material. *Opt. Mat.* **16** (2001) 181-188.
- [20] Mougel, F.; Dardenne, K.; Aka, G.; Kahn-Harari, A.; Vivien, D.: Ytterbium-doped $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$: an efficient infrared laser and self-frequency doubling crystal *J. Opt. Soc. Am.* **B16**(1) (1999) 164-172.
- [21] DeLoach, L.; Payne, S.; Chase, L.; Smith, L.; Kway, W.; Krupke, W.: Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} -doped crystals for laser applications. *IEEE J. Quantum Electron.* **29**(4) (1993) 1179-1191.
- [22] http://www.crytur.cz/main_win.php?id=news.
- [23] <http://www.photonics.com/content/spectra/2006/January/tech/80000.aspx>.

Chapitre VII

ETUDE D'UN COMPOSE ORIGINAL : NaI_3O_8

VII.1. Introduction.....	271
VII.2. Synthèse, caractérisations et analyse structurale du composé NaI_3O_8	271
VII.2.1. Découverte de NaI_3O_8	271
VII.2.2. Synthèse de NaI_3O_8	273
VII.2.3. Diffractogramme de poudre de NaI_3O_8	274
VII.2.4. Analyse thermique	275
VII.2.5. Détermination et étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal	275
<i>VII.2.5.1. Détermination structurale.....</i>	<i>275</i>
<i>VII.2.5.2. Etude structurale.....</i>	<i>277</i>
VII.2.6. Mise en solution aqueuse de NaI_3O_8	283
<i>VII.2.6.1. Caractérisation du gel amorphe</i>	<i>283</i>
<i>VII.2.6.2. Caractérisation d'une nouvelle phase cristalline</i>	<i>284</i>
VII.3. Propriétés optiques de NaI_3O_8 quadratique	286
VII.3.1. Fenêtre de transparence.....	286
VII.3.2. Génération de deuxième harmonique sur poudre.....	288
VII.3.3. Détermination du seuil de dommage optique sur poudre.....	288
VII.4. Etude de la dilatation en fonction de la température	289
VII.5. Cristallogenèse de NaI_3O_8.....	291
VII.5.1. Choix du solvant et courbe de solubilité	292
VII.5.2. Synthèses des germes pour la cristallogenèse	295
VII.5.3. Croissance des germes par abaissement de température.....	295
VII.6. Conclusion.....	297
Références bibliographiques :	300

VII.1. Introduction

Lors de l'étude sur les composés bimétalliques du type $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{IO}_3)_4$ (chapitre V), nous avons obtenu une nouvelle phase qui n'a pu être identifiée par comparaison avec les diffractogrammes de poudre présents dans les banques de données. Celle-ci se présente sous la forme de monocristaux de taille importante. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristaux révèle la présence d'un anion original de formule I_3O_8^- . Le composé de formule NaI_3O_8 fait ainsi partie d'une nouvelle famille d'iodate.

Si l'anion I_3O_8^- n'a jamais été caractérisé, l'existence des phases KI_3O_8 et RbI_3O_8 a été mentionnée en 1941 [1] sans qu'il y ait toutefois de preuves définitives sur la nature de l'anion. I_3O_8^- est alors appelé pyroiodate, puisqu'il est obtenu par chauffage à 170°C d'un mélange solide de l'iodate alcalin et de l'anhydride iodique I_2O_5 . Beaucoup de références [1-6] se rapportent au composé HI_3O_8 qui s'écrit en fait $\text{HIO}_3(\text{I}_2\text{O}_5)$, association de HIO_3 et de l'anhydride iodique par liaison hydrogène forte.

Plusieurs « polyiodates » de formules générales I_xO_y ont été caractérisés tels que l'anhydride iodique I_2O_5 [6, 7] et I_4O_{12} [8]. Il s'agit de molécules neutres, obtenues soit par déshydratation de HIO_3 ou oxydation du diiode pour I_2O_5 (I(V)) soit par condensation des anions IO_3^- et IO_6^{5-} pour I_4O_{12} (2 I(V) et 2 I(VII)). Il existe d'autres exemples de « polyiodates » anioniques où l'iode est au degré d'oxydation VII tels que $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$, $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ et $\text{I}_3\text{O}_{14}^{7-}$ [9]. Mais à notre connaissance, I_3O_8^- (I(V)) est le premier anion issu de la seule condensation des iodates IO_3^- .

VII.2. Synthèse, caractérisations et analyse structurale du composé NaI_3O_8

VII.2.1. Découverte de NaI_3O_8

Ce composé a été obtenu pour la première fois, en étudiant les iodates bimétalliques sodium/indium, synthétisés en solution dans l'acide nitrique 7M à partir de l'iodate de sodium et du nitrate d'indium avec un rapport Na/In compris entre 10 et 20. L'évaporation de la solution conduit en première cristallisation à la formation de $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (structure présentée dans le chapitre V) et en deuxième cristallisation à celle de monocristaux de morphologies différentes. L'étude structurale a donc été effectuée. La formule $\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ a été donnée lors

de la recherche du modèle. Un groupement iodate et un atome d'oxygène en positions générales, deux atomes de sodium en position spéciales (s.o.f. = 0,25) et un atome d'indium en position spéciale (s.o.f. = 0,5) ont été localisés conduisant à la formule $\text{NaInO}_2(\text{IO}_3)_2$. La structure s'affine bien, les facteurs de reliabilité tombent à 2,9 % en R_1 et à 7% en ωR_2 . Malgré ces résultats (facteurs de reliabilité faibles, résidus de densité électronique corrects), le modèle obtenu soulève des interrogations :

- seul le facteur d'agitation thermique de l'indium est un peu faible
 - la sphère de coordination octaédrique de l'indium est très inhabituelle (dans le plan équatorial les quatre distances In-O sont égales deux à deux, 1,806 Å (en position cis) et 2,910 Å et les deux distances axiales sont de 2,046 Å). Les deux liaisons courtes pourraient correspondre à des liaisons indium-oxo (In=O).
 - l'électroneutralité n'est pas respectée puisque la formule qui découle du modèle est $\text{NaInO}_2(\text{IO}_3)_2$ (il manque donc 2 charges cationiques). La possibilité d'un groupement hydroxo sur l'indium est envisagée ce qui conduirait à la formule $\text{NaIn}(\text{OH})_2(\text{IO}_3)_2$.
- Par ailleurs le calcul du rendement de la réaction par rapport à l'indium est supérieur à 100% aussi un problème de pesée a été envisagé.

Par ailleurs, un composé dont le diffractogramme de poudre était parfaitement superposable à celui du composé précédemment cité, a été obtenu en utilisant le nitrate de bismuth à la place du nitrate d'indium, avec un rapport Na/Bi égal à 10. Ce nouveau composé est obtenu en deuxième cristallisation après une première cristallisation correspondant à la formation de $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ [10].

Aussi, l'insertion des métaux (III) dans la structure cristalline, n'était plus certaine. Pour le vérifier des analyses EDAX faites avec un microscope électronique à balayage (MEB), ont été effectuées. Or, ces ions n'ont pas été mis en évidence. Nous avons alors fait la structure d'un monocristal issu du mélange réactionnel nitrate de bismuth, iodate de sodium et acide nitrique en donnant la formule $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$. Cependant, dans ce cas-là, les facteurs de reliabilité sont supérieurs à 10% et le facteur d'agitation thermique du bismuth est trop important pour que la position atomique soit occupée par un atome de cette nature. Dès lors que le bismuth ($Z = 83$) ou l'indium ($Z = 49$) ont été remplacés par un atome d'iode ($Z = 53$), les facteurs de reliabilité ont diminués ($R_1 = 1,7\%$, $\omega R_2 = 3,9\%$) et les facteurs d'agitation thermiques sont devenus tout à fait convenables. Il s'agit donc de la structure d'un même composé ne contenant que du sodium, de l'iode et de l'oxygène de formule NaI_3O_8 .

VII.2.2. Synthèse de NaI_3O_8

Pour la synthèse de cette nouvelle phase, nous avons repris les conditions de synthèses des composés bimétalliques précédemment cités, sans utiliser les sels de métaux (III). Il ne restait alors comme réactifs que l'iodate de sodium. Cette nouvelle phase est donc obtenue par simple évaporation d'une solution d'acide nitrique 7M ou plus diluée, dans laquelle de l'iodate de sodium commercial NaIO_3 a été dissout. La concentration en ions Na^+ dans la solution, peut varier de 0,1 M à 0,4 M. Les solutions ainsi obtenues sont mises à évaporer sur une plaque chauffante à une température allant de 45°C à 80°C. Des cristaux parallélépipédiques sont alors obtenus en première cristallisation. Etant solubles dans l'eau, ils sont rincés au méthanol après filtrage puis séchés à température ambiante. Le rendement molaire, qui est en moyenne de 90%, est calculé par rapport à l'iode puisque cet élément est utilisé en sous stoechiométrie.

La modification des conditions de synthèse conduit à la formation d'autres composés :

- lorsque le mélange réactionnel est mis à évaporer à une température inférieure à 45°C, on obtient un mélange de deux phases, l'une correspond bien à la phase souhaitée c'est-à-dire NaI_3O_8 et l'autre à $\text{HIO}_3(\text{I}_2\text{O}_5)$ [3]
- lorsque l'acide nitrique est remplacé par de l'eau, lors de l'évaporation, il se forme de l'iodate de sodium hydraté $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]
- lorsque l'on ajoute de l'iodate de lithium ou de l'acide iodique à l'iodate de sodium de manière à augmenter la quantité d'anions par rapport aux cations avec un rapport $\text{IO}_3^-/\text{Na}^+$ compris entre 2 et 11, il se forme dans les premières cristallisations le composé $\text{HIO}_3(\text{I}_2\text{O}_5)$ [3]. La meilleure façon d'obtenir NaI_3O_8 pur est donc de n'utiliser que l'iodate de sodium comme réactif dans l'acide nitrique concentré.

Analyses élémentaires (reçues 3 mois après la résolution de la structure !) : NaI_3O_8 ($M = 531,69 \text{ g.mol}^{-1}$) : % massiques théoriques: Na 4,32 ; I 71,60. Pourcentages expérimentaux : Na 4,22 ; I 70,70.

Il faut noter que au cours des synthèses, le délai au bout duquel les premiers cristaux apparaissent dépend fortement de la concentration en acide nitrique. Ainsi, pour une concentration de 1,75M en HNO_3 , la cristallisation se fait presque à sec. Par contre si cette concentration est de 7M ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 50/50), il faut attendre que le volume de solvant soit à

moitié évaporé avant de voir apparaître les premiers germes. Aussi, une étude à blanc a été conduite de manière à déterminer la composition du solvant à mi-évaporation. 100 mL d'acide nitrique 7M ont été mis à évaporer sur une plaque chauffante à 60°C. Lorsqu'il n'en est resté que 50 mL, le titrage par une solution de soude 1M montre que cette solution correspond à de l'acide nitrique à 65% massique.

Lors des synthèses, l'eau s'évapore donc en premier et la cristallisation de NaI_3O_8 débute dans le mélange correspondant à la composition azéotropique du système eau/acide nitrique. La cristallisation se poursuit ensuite par évaporation de l'acide nitrique concentré (confirmé par titrage d'une solution où la cristallisation était bien amorcée).

VII.2.3. Diffractogramme de poudre de NaI_3O_8

Le diffractogramme de poudre a été enregistré sur un diffractomètre Bruker D8 (λ_{Cu}) (figure VII.1). Aucune indexation de celui-ci n'a pu être faite avec les diffractogrammes de poudre présents dans les banques de données. La comparaison avec celui calculé à partir de la structure cristalline, montre que la phase obtenue est pure.

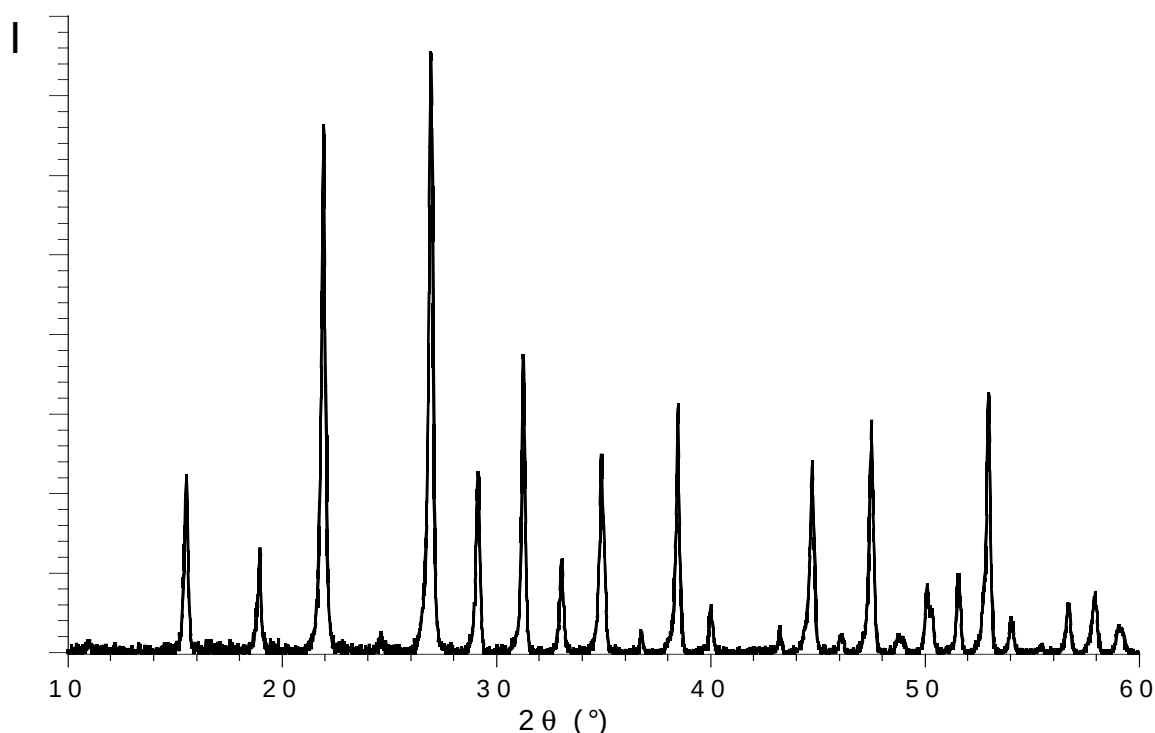


Figure VII.1 : Diffractogramme de poudre de NaI_3O_8 enregistré à la longueur d'onde du cuivre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

VII.2.4. Analyse thermique

La courbe DSC (figure VII.2) fait apparaître un premier pic à 350°C qui correspond à un mélange majoritairement composé de NaI_3O_8 et d'une nouvelle phase qui n'a pu être indexée avec les diffractogrammes de poudre présents dans les banques de données. Le deuxième pic observé à 380°C correspond à la formation de l'iodate de sodium anhydre NaIO_3 (fiche ICDD n°72-0243). Des expériences réalisées en four ont été effectuées de manière à déterminer la composition des résidus aux différentes températures. Elles ont également montré qu'aucune transition de phase n'est observée avant 350°C.

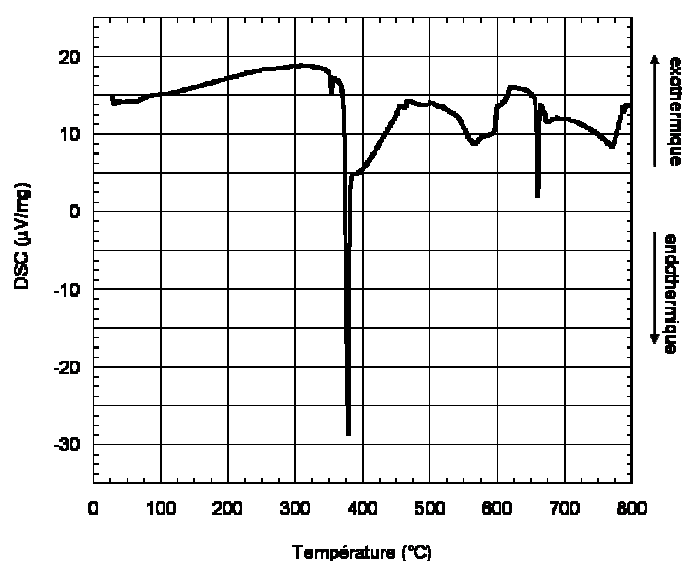


Figure VII.2 : Courbe DSC du composé NaI_3O_8 .

VII.2.5. Détermination et étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

VII.2.5.1. Détermination structurale

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de la structure sont présentées dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1 : Données cristallographiques et affinement structural de NaI₃O₈.

Formule	NaI ₃ O ₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	531,69
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	$P\bar{4}$
<i>a</i> (Å)	8,082(1)
<i>c</i> (Å)	5,741(1)
<i>V</i> (Å ³)	375,0(1)
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> (g.cm ⁻³)	4,709
μ (λ_{Ag}) (mm ⁻¹)	6,654
Dimensions du cristal (mm)	0,8×0,3×0,2
Couleur	incolore
Forme	parallélépipède
<i>F</i> (000)	468
Domaine angulaire θ	3,44 à 21,4
Limites d'indices	-10 ≤ 10, -10 ≤ 10, -7 ≤ 7
Réflexions mesurées	5444
Réflexions indépendantes	830 (821 avec $I > 2\sigma(I)$)
<i>R</i> _{int}	0,027
Nombre de paramètres affinés	55
<i>R</i> ₁ ^(a)	<i>R</i> ₁ = 0,017
ωR_2 ^(b)	ωR_2 = 0,039
Paramètre de Flack	0,05(8)
Goodness of fit <i>S</i>	1,241
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	0,743/-0,828

^(a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^(b) $\omega R_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1 / [(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2) / 3$

Les positions atomiques ainsi que les facteurs équivalents (*U*_{eq}) sont donnés dans le tableau VII.2 et les facteurs de déplacement anisotropes dans le tableau VII.3.

Tableau VII.2 : Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (*U*_{eq}) pour NaI₃O₈.

Atome	x	y	z	s.o.f.	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
Na1	0,5	0,5	0,5	0,25	0,020(1)
Na2	0	0	0,5	0,25	0,022(1)
I1	0,2505(1)	0,2682(1)	0,8856(1)	1	0,011(1)
I2	0,5	0	0,6013(1)	0,5	0,010(1)
O11	0,4044(5)	0,2332(4)	0,6359(6)	1	0,016(1)
O12	0,0668(5)	0,2305(5)	0,7215(7)	1	0,022(1)
O13	0,2704(5)	0,4854(4)	0,8427(7)	1	0,020(1)
O21	0,6685(5)	0,0567(5)	0,7919(8)	1	0,022(1)

Tableau VII.3 : Facteurs de déplacement anisotropes des atomes lourds pour NaI₃O₈.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0,021(1)	0,021(1)	0,017(2)	0	0	0
Na2	0,027(1)	0,027(1)	0,013(2)	0	0	0
I1	0,011(1)	0,011(1)	0,012(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,002(1)
I2	0,012(1)	0,010(1)	0,009(1)	0	0	0,000(1)
O11	0,023(2)	0,013(2)	0,012(2)	0,002(1)	0,007(2)	0,004(1)
O12	0,016(2)	0,026(2)	0,024(2)	- 0,005(2)	-0,004(2)	0,004(2)
O13	0,029(2)	0,010(2)	0,021(2)	0,000(1)	0,001(2)	0,003(1)
O21	0,022(2)	0,020(2)	0,023(2)	-0,010(2)	-0,008(2)	0,001(2)

VII.2.5.2. Etude structurale

Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans les tableaux VII.4 et VII.5.

Tableau VII.4 : Distances interatomiques (Å) pour NaI₃O₈.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Na1	O11	2,420(3)	I1	O13	1,780(4)
Na1	O13	2,707(4)	I1	O12	1,785(4)
			I1	O11	1,919(3)
Na2	O12	2,319(4)			
I2	O21	1,806(4)	I1	O21 ^{VII}	2,479(4)
I2	O11	2,046(3)	I1	O21 ^{VIII}	2,759(4)
I2	O12 ^{VI}	2,910(4)	I1	O13 ^{IX}	2,643(4)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, z) ; ^{II} (1-y, x, 1-z) ; ^{III} (y, 1-x, 1-z) ; ^{IV} (-y, x, 1-z) ; ^V (-x, -y, z) ; ^{VI} (y, -x, 1-z) ; ^{VII} (y, 1-x, 2-z) ; ^{VIII} (1-x, -y, z) ; ^{IX} (1-y, x, 2-z).

Tableau VII.5 : Angles de liaisons (°) pour NaI₃O₈.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11 ^I	Na1	O11	142,4(2)				
O11	Na1	O11 ^{II}	96,0(1)	O13	I1	O12	99,8(2)
O11	Na1	O13 ^I	91,3(1)	O13	I1	O11	89,1(2)
O11	Na1	O13 ^{II}	68,7(1)	O12	I1	O11	96,9(2)
O11	Na1	O13 ^{III}	146,2(1)				
O11	Na1	O13	60,5(1)	O21	I2	O21 ^{VIII}	105,4(3)
O13 ^I	Na1	O13	86,8(2)	O21	I2	O11	89,6(2)
O13 ^{II}	Na1	O13	121,9(1)	O21 ^{VIII}	I2	O11	83,7(2)
				O11	I2	O11 ^{VIII}	168,9(2)
O12	Na2	O12 ^{IV}	107,5(1)				
O12	Na2	O12 ^V	113,5(2)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, z) ; ^{II} (1-y, x, 1-z) ; ^{III} (y, 1-x, 1-z) ; ^{IV} (-y, x, 1-z) ; ^V (-x, -y, z) ; ^{VI} (y, -x, 1-z) ; ^{VII} (y, 1-x, 2-z) ; ^{VIII} (1-x, -y, z) ; ^{IX} (1-y, x, 2-z).

NaI_3O_8 cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace $P\bar{4}$. L'unité asymétrique est constituée de deux ions sodium en positions spéciales sur les axes $\bar{4}$ (sites 1b et 1d) et d'un groupement $\{\text{IO}(\text{IO}_3)\}$ où l'un des atomes d'iode est en position spéciale sur un axe 2 (site 2g) ce qui permet d'obtenir par symétrie l'anion I_3O_8^- .

L'anion I_3O_8^- (figure VII.3) est constitué de deux groupements « iodate » terminaux où l'iode I1 est en géométrie tétraédrique du type AX_3E et l'iode central I2 en géométrie bipyramide trigonale du type AX_4E . Bien que les atomes d'oxygène O12 et O13 soient coordonnés aux atomes de sodium, les distances I-O terminales sont courtes (comprises entre 1,780(4) Å et 1,785(4) Å), comparées à celles rencontrées dans les structures d'iodates précédemment étudiées (supérieures à 1,80 Å lorsque l'atome d'oxygène est coordonné). Mais elles sont similaires aux distances I-O terminales du groupement I_2O_5 (comprises entre 1,782 Å et 1,794 Å) [4]. Les distances I-O dans les ponts I-O-I sont de 1,919(3) Å et 2,046(3) Å, valeurs comparables à celles rencontrées dans le pont I-O-I de I_2O_5 (1,952 Å et 1,953 Å) [4].

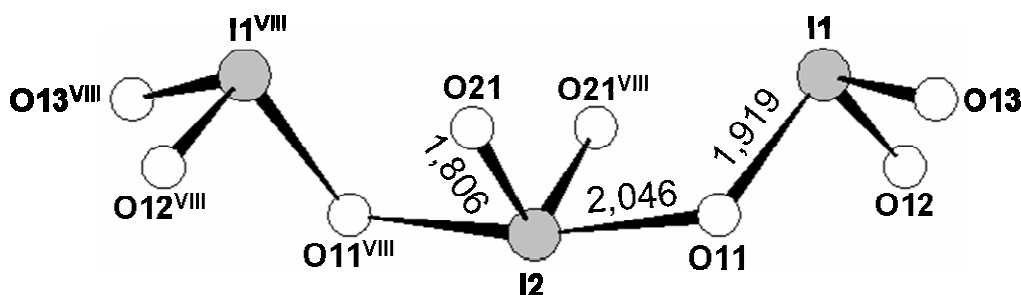
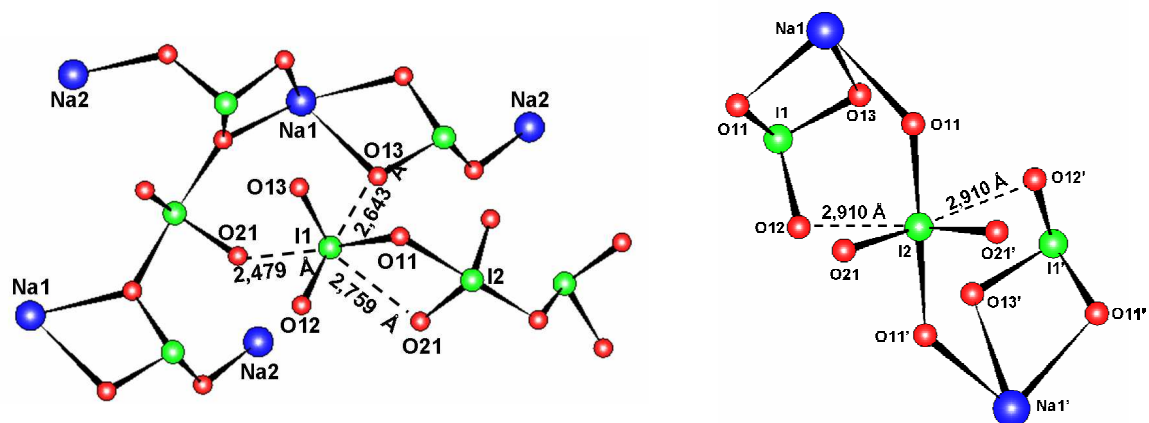
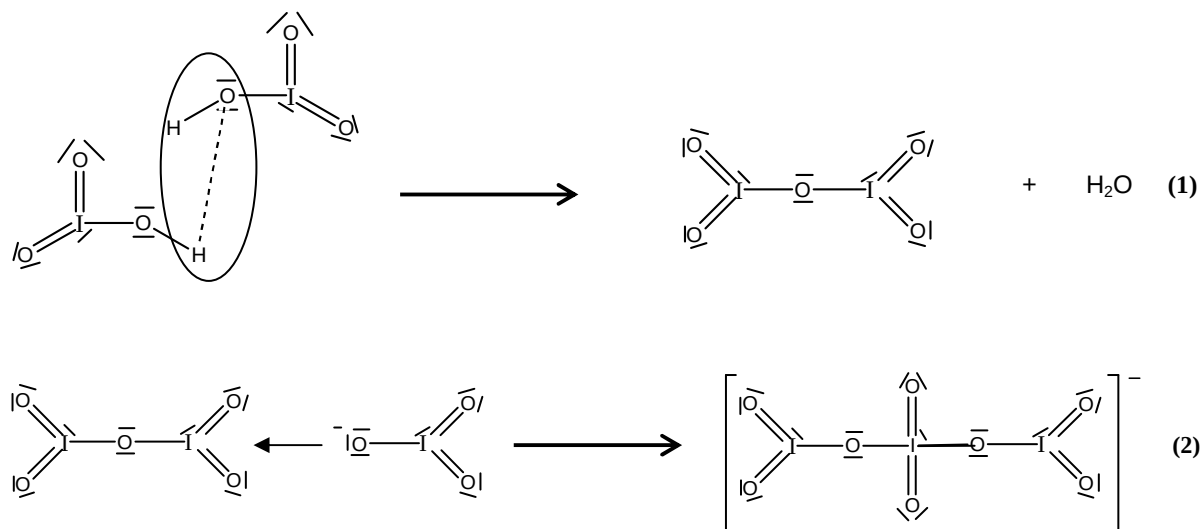


Figure VII.3 : Géométrie de l'anion I_3O_8^- suivant la direction [110].
Carte de symétrie : $^{\text{VIII}}(1-x, -y, z)$.

Trois liaisons faibles I1...O (2,479(4) Å, 2,759(4) Å, 2,643(4) Å) et deux liaisons faibles I2...O (2,910(4) Å) complètent respectivement les sphères de coordination octaédriques des atomes d'iode I1 et I2 (figure VII.4).

Figure VII.4 : Environnement des atomes d'iode I1 et I2 dans NaI_3O_8 .

Cet anion est donc issu d'une condensation de trois groupements iodate IO_3^- sans changement de valence de l'iode (V). Sa formation peut être schématisée de la façon suivante : une première condensation par déshydratation conduit à l'anhydride iodique (1) [12] qui se condense ensuite avec un anion iodate avec formation d'une liaison dative (2).



La coordination de $\text{I}_3\text{O}_8^{3-}$ sur les atomes de sodium, met en jeu six de ses oxygènes (coordination monodente) ; seuls les deux oxygènes O21 de l'iode central I2 (figure VII.5) ne sont pas coordonnés. Chaque anion coordonne quatre atomes de sodium, deux Na1 de façon chélatante par les atomes O11 et O13 et deux Na2 par l'atome O12 de façon monodente.

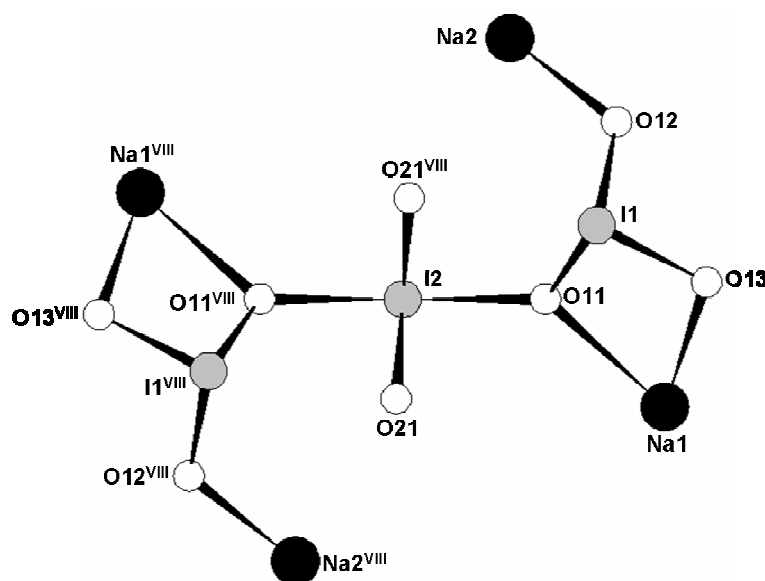


Figure VII.5 : Mode de coordination de I_3O_8^- sur les ions sodium en projection sur le plan (001).
Carte de symétrie : ^{VIII} (1-x, -y, z).

Ainsi, Na1 est en coordination 8, constituée de huit atomes d'oxygène provenant de quatre anions I_3O_8^- différents. Le polyèdre de coordination qui décrit le mieux son environnement est un prisme trigonal bicaillé déformé (figure VII.6). L'angle entre les plans triangulaires est de $22,3^\circ$. Les distances Na1-O sont de 2,420(3) Å et 2,707(4) Å et les angles O-Na1-O sont compris entre $60,5(1)^\circ$ et $146,2(1)^\circ$.

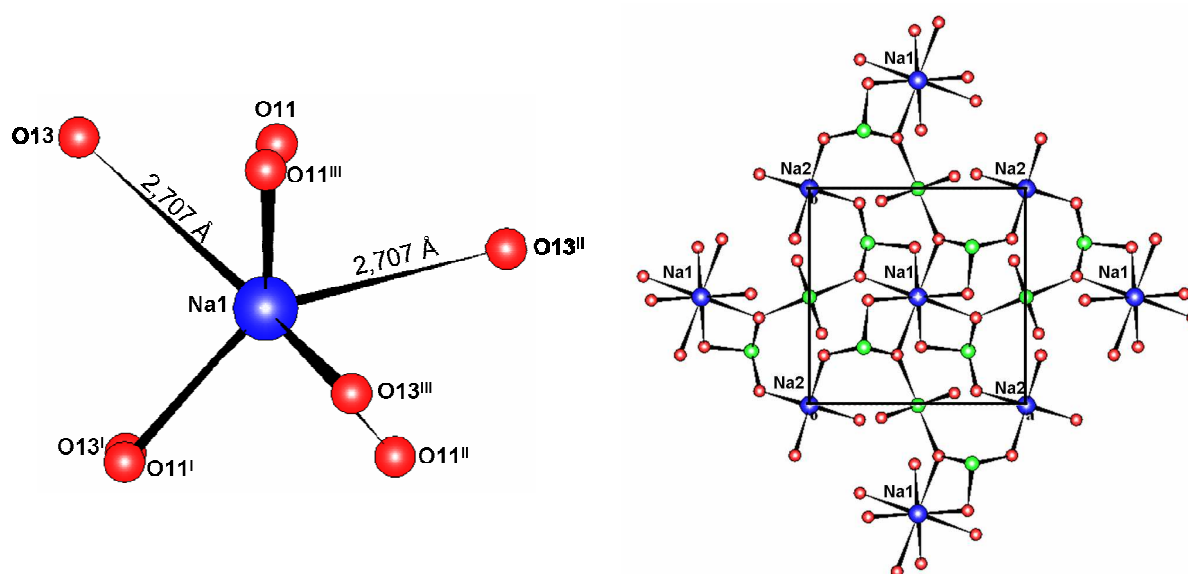


Figure VII.6 : Environnement de l'atome Na1 dans NaI_3O_8 .
Cartes de symétrie : ^I (1-x, 1-y, z) ; ^{II} (1-y, x, 1-z) ; ^{III} (y, 1-x, 1-z).

La sphère de coordination de Na2 est un tétraèdre légèrement déformé, constitué de quatre atomes O12 à une distance de 2,319(4) Å (dédit par l'axe $\bar{4}$) (figure VII.7). Les angles O-Na2-O sont de 107,5(1)° et 113,5(2)°, valeurs très proches de celles rencontrées dans un tétraèdre régulier (109,5°).

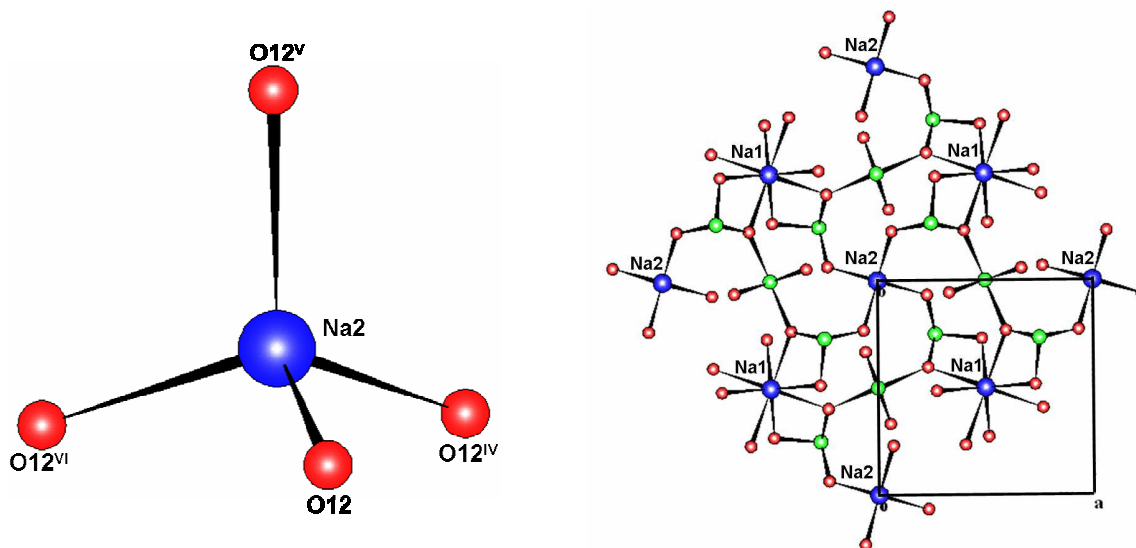
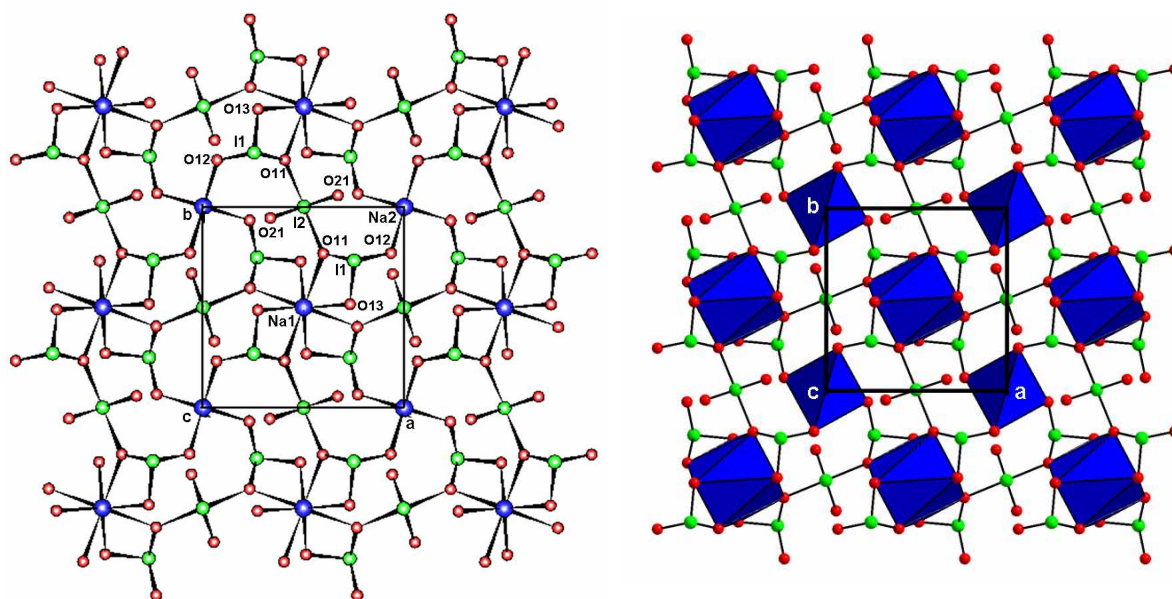


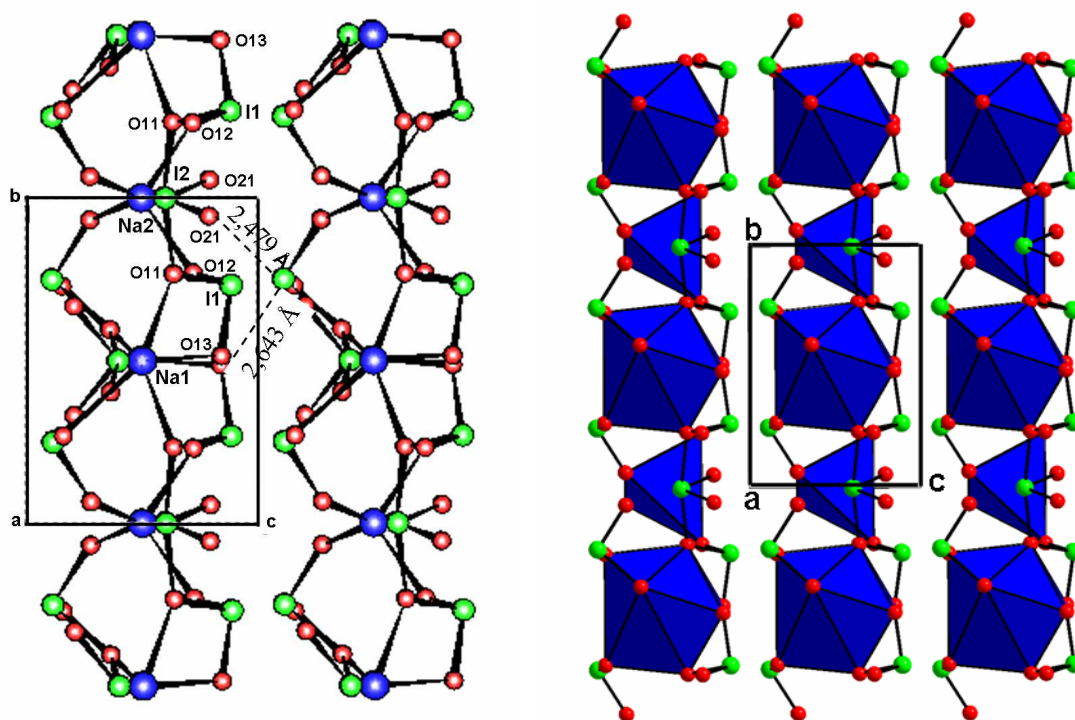
Figure VII.7 : Environnement de l'atome Na2 dans NaI_3O_8 .
Cartes de symétrie : ^{IV} (-y, x, 1-z) ; ^V (-x, -y, z) ; ^{VI} (y, -x, 1-z).

L'étude structurale révèle une organisation en feuillets qui s'étendent parallèlement au plan (001) (figure VII.8).

Dans un même feuillet, tous les atomes de sodium appartiennent à un même plan et ceux occupant des sites équivalents sont parfaitement alignés suivant les directions [100] et [010], ils sont simplement traduits des vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$, ainsi $d(\text{Na1} \dots \text{Na1}) = d(\text{Na2} \dots \text{Na2}) = 8,082(5)$ Å. Les distances Na1...Na1 et Na2...Na2 sont identiques bien que les atomes de sodium ne soient pas reliés entre eux de la même façon. Le passage entre deux atomes du type Na1 se fait par l'intermédiaire de chaînes à 4 liaisons (Na1'-O11'-I2-O11-Na1) d'un même anion I_3O_8^- tandis que la connexion entre atomes du type Na2 se fait par l'intermédiaire de ponts à 8 liaisons (Na2'-O12'-I1'-O11'-I2-O11-I1-O12-Na2) toujours d'un même anion I_3O_8^- . La connexion entre un atome Na1 à un atome Na2 se fait par un groupement iodate terminal ; deux atomes d'oxygène sont chélatés sur Na1 et le troisième se coordonne de façon monodente sur Na2. La position sur un axe $\bar{4}$ de Na1 conduit à la présence dans son voisinage proche de 4 atomes Na2 à une distance de 5,715(5) Å (demi diagonale du carré).

Figure VII.8 : Projection de la structure de NaI_3O_8 sur le plan (001).

Les feuillets s'empilent selon la direction $\vec{c}$ (figure VII.9). Le passage d'un feuillet à un autre se fait par une translation de vecteur $\vec{c}$ et la distance entre les atomes de sodium équivalents est de 5,741(5) Å. La cohésion entre feuillets est assurée par deux types de liaisons longues I...O (I1-O13, 2,643(4) Å et I1-O21, 2,479(4) Å) conduisant à un réseau tridimensionnel assurant une bonne stabilité thermique du composé jusqu'à 350°C.

Figure VII.9 : Projection de la structure de NaI_3O_8 sur le plan (100).

VII.2.6. Mise en solution aqueuse de NaI_3O_8

Lorsque NaI_3O_8 est dissout dans l'eau, il recristallise si la solution est chauffée (vitesse d'évaporation accélérée par rapport à une évaporation à température ambiante).

En revanche, lorsque ce composé est dissout en faible concentration dans l'eau et que la solution est laissée à température ambiante, il se forme un gel incolore. Plusieurs expériences ont été faites : une quantité de produit déterminée est solubilisée dans l'eau (concentration en NaI_3O_8 comprise entre 0,01 M et 0,2 M). Les solutions incolores ainsi obtenues sont mises soit dans un cristallisateur soit dans un verre de montre puis laissées à évaporer à température ambiante. Un gel incolore se forme alors et se solidifie par évaporation du solvant. Toutefois, si l'évaporation est ralentie, il apparaît une phase cristalline typiquement au centre du verre de montre (domaine le plus épais). La formation du gel sans la phase cristalline est obtenue pour des très faibles concentrations en NaI_3O_8 comprise entre 0,01 M et 0,025 M. Les dépôts sur lame de verre par « spin-coating » de ces solutions, conduisent à la formation de couches minces bien transparentes.

VII.2.6.1. Caractérisation du gel amorphe

La première étape dans l'identification du gel a été de déterminer s'il s'agissait d'un amorphe. Pour cela un diffractogramme de poudre (figure VII.10) a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 (λ_{Cu}). Son allure est typique d'un composé amorphe.

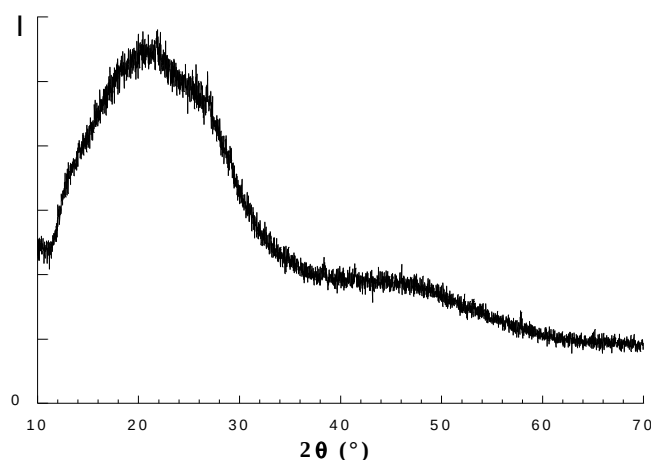


Figure VII.10 : Diffractogramme de poudre du xérogel enregistré à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

L'étude par spectroscopie infrarouge de ce gel (figure VII.11) ne montre pas de bandes d'absorption intenses jusque dans l'infrarouge lointain. Ainsi, il présente une fenêtre de transparence comprise entre 2,5 μm et 12,5 μm en considérant une transmittance supérieure à 50%.

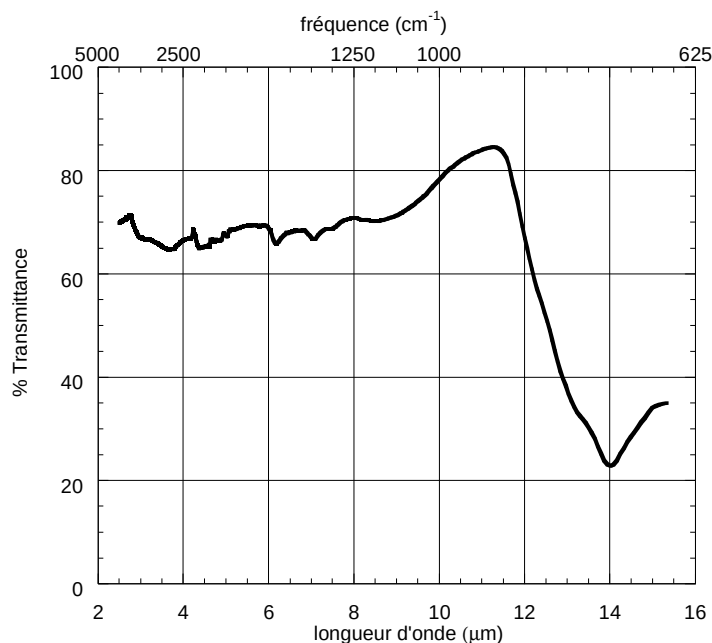


Figure VII.11 : Etude de l'absorption du xérogel séché à température ambiante par spectroscopie infrarouge.

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur cette phase amorphe. Les pourcentages massiques mesurés donnent la formule brute suivante $\text{Na}_{1,03}\text{I}_3\text{O}_{10,1}\text{H}_{2,8}$, pouvant correspondre à une phase dihydratée $\text{NaI}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

VII.2.6.2. Caractérisation d'une nouvelle phase cristalline

Plusieurs caractérisations ont été faites sur la phase cristalline afin de déterminer sa composition. Les cristaux se présentant sous la forme de sphérolites blanches, une étude structurale sur monocristal n'a pu être faite. Nous avons eu recours à la diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes de poudre de plusieurs échantillons ont été enregistrés et pour chaque cas, la phase obtenue est identique (figure VII.12) mais ne correspond pas à NaI_3O_8 ni à aucune autre phase présente dans les banques de données. Ces résultats laissent penser à la cristallisation d'une seule et même phase. Peut être s'agit-il d'une phase hydratée de NaI_3O_8 .

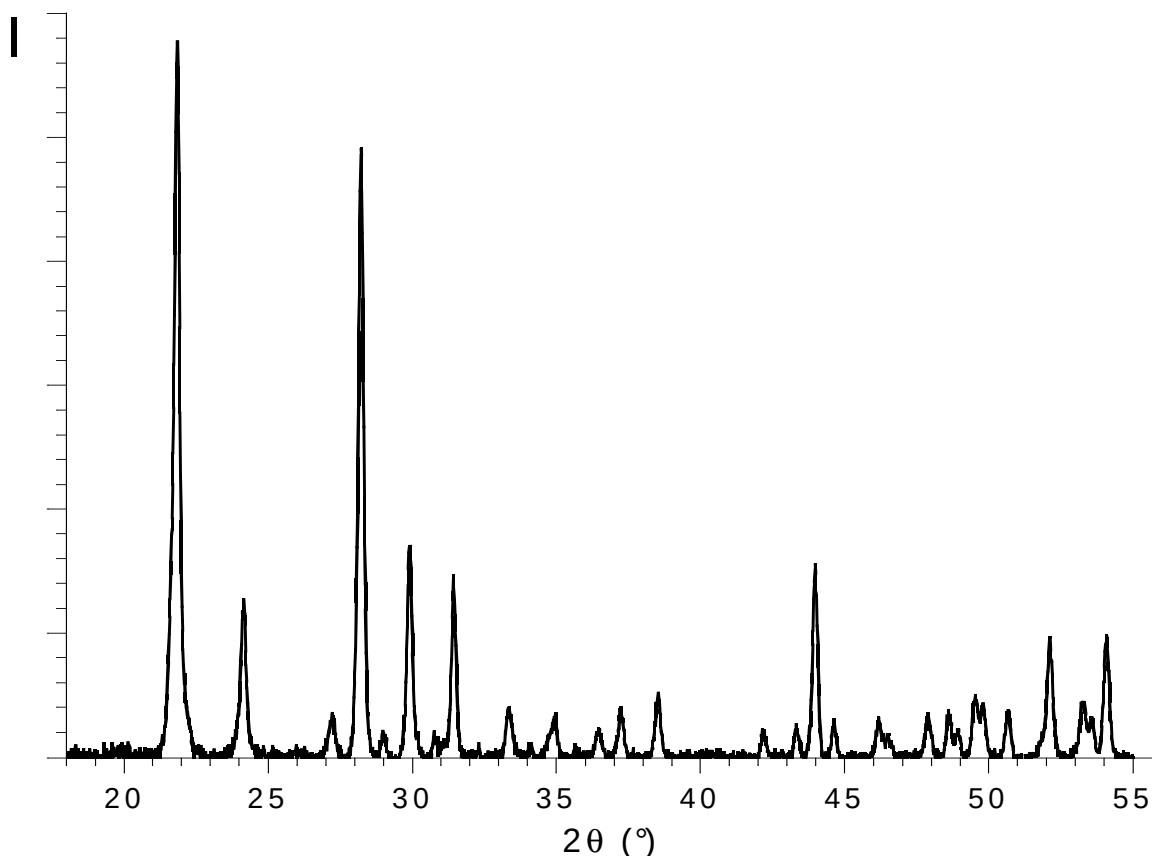


Figure VII.12 : Diffractogramme de poudre de la partie cristalline enregistré à la longueur d'onde du cuivre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Pour vérifier cette hypothèse, la phase inconnue a été placée pendant trois jours à l'étuve à 80°C et à 170°C . Les diffractogrammes de poudre ont alors été enregistrés et sont analogues à celui de NaI_3O_8 . Il s'agit donc soit d'une phase hydratée soit d'une phase polymorphe de NaI_3O_8 .

Des analyses élémentaires ont été réalisées sur cette nouvelle phase séchée à température ambiante : % massique théoriques calculés à partir de la formule NaI_3O_8 : Na 4.30, I 71.60, % massiques expérimentaux Na 4.30, I 70.74, H < 0.30 . Ces résultats montrent qu'il s'agit aux erreurs de dosages près et en négligeant la quantité d'hydrogène (eau résiduelle ou phase hygroscopique) d'une nouvelle phase polymorphe de NaI_3O_8 (thermodynamiquement métastable) qui se transforme à basse température ($< 100^\circ\text{C}$) en NaI_3O_8 quadratique.

L'étude infrarouge révèle une fenêtre de transparence pour cette nouvelle phase comprise entre $2,5\ \mu\text{m}$ et $14\ \mu\text{m}$ (figure VII.13) en considérant une transmittance supérieure à 50%.

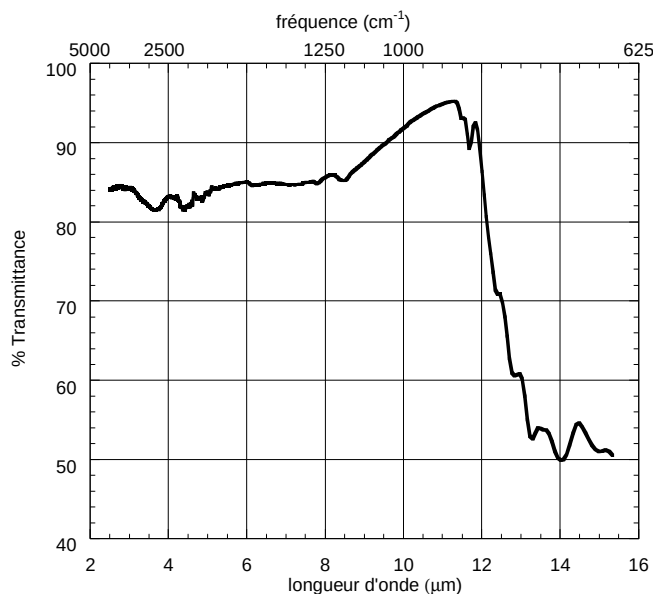


Figure VII.13 : Etude de la partie cristalline par spectroscopie infrarouge.

Des tests GSH ont également été effectués sur cette nouvelle phase cristalline et révèle un signal vert d'intensité comparable à celui observé pour NaI_3O_8 . Il s'agit donc d'une phase non centrosymétrique mais qui ne présente pas d'intérêt pour l'ONL quadratique étant donné qu'elle subit une transition de phase à basse température.

Cependant, de manière à déterminer le système cristallin et les paramètres de maille de cette nouvelle phase, une étude sur poudre pourra être menée.

VII.3. Propriétés optiques de NaI_3O_8 quadratique

VII.3.1. Fenêtre de transparence

L'étude d'absorption dans le domaine UV-visible n'a pas été effectuée pour ce composé. Celui-ci étant incolore aucune bande d'absorption ne devrait être observée dans le visible.

Le spectre infrarouge obtenu sur les monocristaux broyés (figure VII.14) montre une large fenêtre de transparence pour ce composé étendue jusqu'à $800\ \text{cm}^{-1}$ ($12,5\ \mu\text{m}$). Celle-ci

comprend le moyen infrarouge et le début de l'infrarouge lointain tout comme les composés iodates précédemment étudiés.

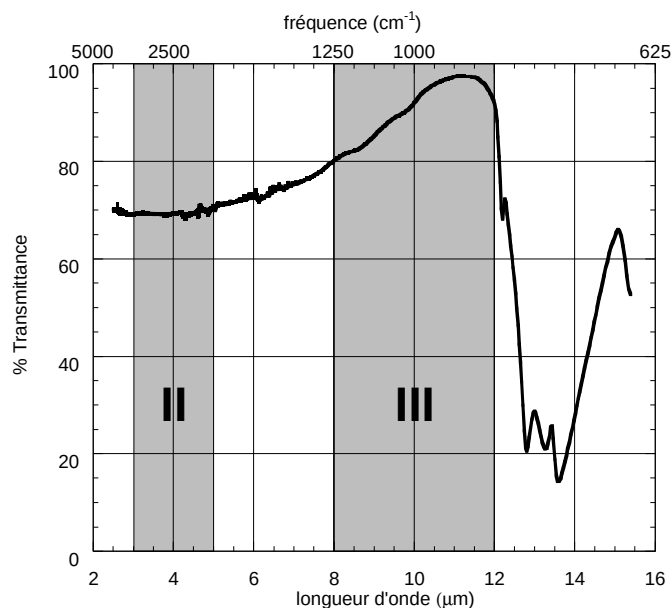


Figure VII.14 : Etude de l'absorption de NaI_3O_8 par spectroscopie infrarouge.

Toutes les bandes d'absorption comprises entre 830 cm^{-1} et 667 cm^{-1} (12-15 μm), sont dues aux vibrations des liaisons de l'anion I_3O_8^- . La liaison Na-O absorbant après 400 cm^{-1} (25 μm) dans NaIO_3 [13], elle n'est pas observée dans ces conditions. L'interprétation de ce spectre peut être faite par comparaison avec l'étude infrarouge menée sur l'anhydride iodique I_2O_5 en 1970 par Sherwood *et al.* [6]. L'attribution des bandes d'absorption est la suivante :

- 820 cm^{-1} (12,2 μm) : vibration de la liaison I=O
- 780 cm^{-1} (12,8 μm) : vibration due aux élongations symétriques du groupement IO_2
- 755 cm^{-1} et 735 cm^{-1} (13,2 μm et 13,6 μm) : vibrations dues aux élongations asymétriques du groupement IO_2 .

Dans I_2O_5 , la bande de vibration asymétrique du pont I-O-I est donnée à 600 cm^{-1} (16,7 μm) et la bande de vibration symétrique est donnée à 420 cm^{-1} (23,8 μm) et 400 cm^{-1} (25 μm), non observables dans notre cas (coupure à 650 cm^{-1}).

Ainsi NaI_3O_8 s'avère être, comme les iodates métalliques étudiés, une alternative de choix aux halogénures et aux chalcogénures.

VII.3.2. Génération de deuxième harmonique sur poudre

Le phénomène de génération de deuxième harmonique permet de vérifier l'absence de centre d'inversion dans les cristaux synthétisés. En effet, si l'on envoie un faisceau infrarouge d'une longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ sur un monocristal non centrosymétrique, il produit un rayonnement vert d'une longueur d'onde $\lambda = 0,532 \mu\text{m}$ par doublement de fréquence. L'intensité de ce rayonnement rend compte de l'efficacité en conversion de fréquence. Avec cette méthode, il n'est pas possible de comparer NaI_3O_8 avec des composés commerciaux car il s'agit seulement d'une analyse qualitative et différents facteurs interviennent, tels que la morphologie, la taille des grains, leur orientation, etc.

Notre échantillon a été préparé de la manière suivante : sur une lame de verre nous avons collé une rondelle en nylon, puis nous l'avons rempli de monocristaux broyés. Une deuxième plaque de verre a ensuite été collée par dessus. Le signal vert GSH produit par le laser infrarouge au contact de NaI_3O_8 est très intense. Bien qu'aucune comparaison directe n'ait pu être faite avec les iodates métalliques précédemment étudiés et les composés commerciaux, il semble que l'efficacité en doublement de fréquence soit importante.

Une étude complète des propriétés optiques non linéaires ne pourra être réalisée que sur des monocristaux de taille millimétrique voire centimétrique.

VII.3.3. Détermination du seuil de dommage optique sur poudre

Pour déterminer le seuil de dommage optique de NaI_3O_8 , nous avons utilisé le même procédé que pour les iodates métalliques (chapitre VI). L'échantillon préparé pour le test GSH a été placé sur la trajectoire d'un laser YAG dopé Nd^{3+} ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$), qui émettait des impulsions de 150 ps toutes les 200 ms (5 Hz). Nous avons augmenté progressivement la puissance de ce laser jusqu'à observer des taches brunes à la surface de l'échantillon. Ainsi, nous avons pu déterminer la puissance en mJ à partir de laquelle il s'altère sous le flux et également l'intensité en Gw.cm^{-2} grâce à la formule suivante :

$$I = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \times \frac{U}{(\tau \times r^2)}$$

avec U, l'énergie en J

τ , la durée de l'impulsion pompe (150 ps)

r, le rayon du faisceau laser (1,5 mm)

NaI_3O_8 s'altère pour une puissance de 28 ± 2 mJ c'est-à-dire pour une intensité de $4,2 \pm 0,3$ GW.cm⁻². Comparé aux iodates métalliques, il présente l'une des meilleures résistances au flux laser et son seuil de dommage optique est comparable à celui des matériaux commerciaux.

VII.4. Etude de la dilatation en fonction de la température

De manière à observer une éventuelle dilatation sous l'effet du rayonnement laser, plusieurs enregistrements de diffractogramme de poudre de NaI_3O_8 ont été effectués à différentes températures de manière à suivre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Pour cela nous avons utilisé un diffractomètre fonctionnant à la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du fer ($\lambda = 1,93604$ Å) sur la gamme 20°C-340°C. Lors de la montée en température, il se produit une dilatation microscopique (échantillon) mais aussi une dilatation macroscopique (système porte échantillon). Aussi de manière à tenir compte de cet effet, les affinements des paramètres de maille ont été réalisés à l'aide du logiciel Fullprof [14] et non pas CELREF [15] qui ne permet pas de prendre en compte la dilatation macroscopique.

Les paramètres de maille affinés, sont présentés dans le tableau VII.6 et les figures VII.15 et VII.16 montrent l'évolution de ces paramètres et du volume de la maille élémentaire en fonction de la température.

Tableau VII.6 : Paramètres de maille du composé NaI_3O_8 affinés sur poudre avec Fullprof [14] en fonction de la température.

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
20	8,1142(7)	5,7636(6)	379,48
100	8,1236(7)	5,7802(7)	381,45
140	8,1314(7)	5,7875(7)	382,74
160	8,1338(11)	5,7940(9)	383,32
180	8,1408(9)	5,8022(8)	384,53
200	8,1428(8)	5,8049(8)	384,90
225	8,1528(9)	5,8111(8)	386,07
250	8,1374(10)	5,8106(10)	384,76
275	8,1341(10)	5,8127(10)	384,59
300	8,1374(10)	5,8178(11)	385,24
315	8,1344(9)	5,8160(10)	384,84
330	8,1371(8)	5,8193(9)	385,31
340	8,1408(8)	5,8253(8)	386,06

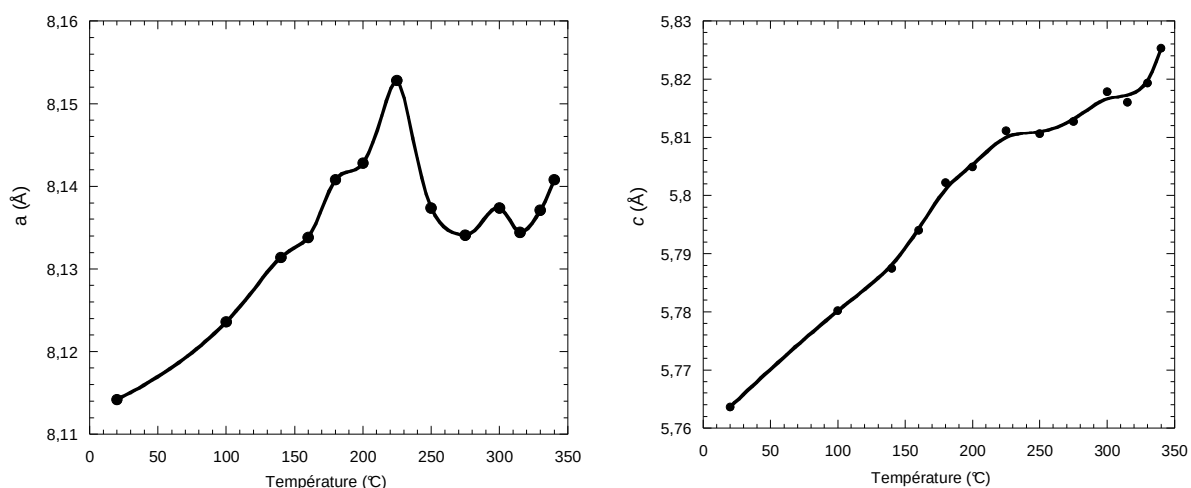


Figure VII.15 : Evolution des paramètres a et c de la maille élémentaire de NaI_3O_8 en fonction de la température.

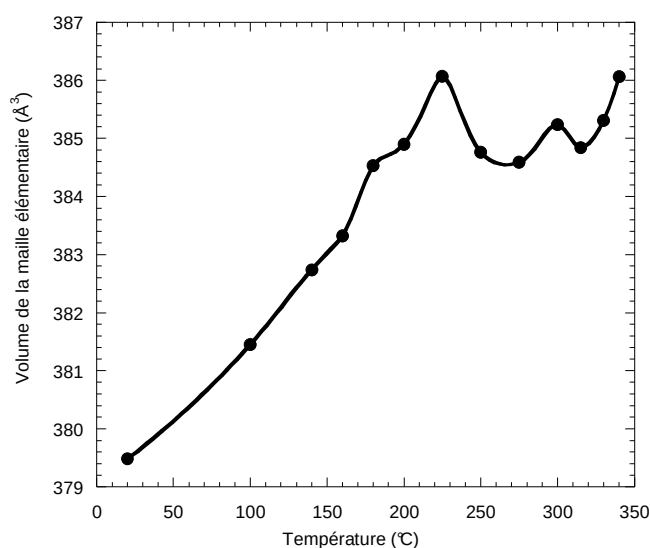


Figure VII.16 : Evolution du volume de la maille élémentaire de NaI_3O_8 en fonction de la température.

Un effet de dilatation thermique est observé sur le composé NaI_3O_8 . Le paramètre a augmente en continu jusqu'à 225°C puis diminue avant de se stabiliser autour d'une valeur moyenne de 8,1369 Å. La valeur du paramètre a obtenue à 225°C est difficile à interpréter. Cette expérience devra être refaite de manière à vérifier la reproductibilité des mesures. Le paramètre c augmente en continue de la température ambiante jusqu'à 340°C avec un court

pallier vers 225°C. Cette augmentation est plus rapide entre 25°C et 225°C qu'entre 225°C et 340°C.

Les paramètres a et c augmentent respectivement de 0,3% ($\sim 0,022 \text{ \AA}$) et 1% ($\sim 0,056 \text{ \AA}$) entre la température ambiante et 330°C. Il en résulte une variation sur le volume de la maille élémentaire de +1,5% ($\sim 5,7 \text{ \AA}^3$). Les valeurs obtenues à 340°C ne sont pas prises en compte dans ces calculs car cette température est très proche de la température de décomposition de NaI_3O_8 . Les calculs des coefficients de dilatation thermiques des paramètres a et c sont donnés par les formules suivantes :

$$\alpha_a(T) = \frac{1}{a(T)} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_T \quad \text{et} \quad \alpha_c(T) = \frac{1}{c(T)} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_T$$

Ainsi, à 330°C, $\alpha_a = 8,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 30,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la plupart des coefficients de dilation thermique mesurés pour les matériaux ONL commercialisés (tableau VII.7).

Tableau VII.7 : Coefficients de dilatation thermique observés pour certains matériaux commercialisés comparés à ceux de NaI_3O_8 .

Composés	Coefficients de dilatation thermique	Référence
KTP	$\alpha_a = 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_b = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[16]
YAG	$\alpha_a = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[16]
BBO (entre 25°C et 900°C)	$\alpha_a = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[16]
$\alpha\text{-LiIO}_3$	$\alpha_a = 2,81 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	[17]
NaI_3O_8 (entre 25°C et 330°C)	$\alpha_a = 8,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 30,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	ce travail

VII.5. Cristallogénèse de NaI_3O_8

Il s'agit d'un composé assez stable thermiquement et dont la synthèse est aisée. Il cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique et est obtenu sous forme de monocristaux parallélépipédiques de taille millimétrique par simple évaporation dans l'acide nitrique. Il est de plus transparent jusqu'au début de l'infrarouge lointain, il présente un signal GSH intense et une bonne résistance au flux laser. Ses coefficients de dilatation sont faibles.

Tous ces arguments font de ce composé un très bon candidat comme matériau pour l'ONL quadratique. Aussi, la cristallogenèse de ce composé est envisagée pour obtenir des monocristaux centimétriques qui seront taillés et polis afin de parfaitement caractériser les propriétés optiques linéaires (indices de réfraction, fenêtre de transparence sur monocristal, conductivité thermique) et non linéaires (direction d'accord de phase et coefficient d_{eff} pour déterminer l'efficacité en GSH) sur monocristal.

Parmi les techniques de cristallogenèse, certaines sont dites méthodes à croissance rapide et d'autres à croissance lente. Les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) opèrent aux températures élevées permettant ainsi d'obtenir de gros monocristaux et sont généralement caractérisées par une croissance dirigée à partir d'un bain fondu (méthode Verneuil [18], méthode Czochralski [19], méthode Bridgman-Stockbarger, méthode de fusion de zone). Les méthodes à croissance lente (quelques mm/jour) procèdent généralement à des températures plus basses et s'imposent quand la fusion du cristal n'est pas congruente. Ce sont généralement les méthodes de croissance en solution faisant appel à un solvant.

Dans le cas des iodates, seule la croissance en solution est envisageable puisque la décomposition survient avant la fusion.

Quelle que soit la méthode de croissance en solution choisie, il convient d'utiliser le solvant le plus approprié. Celui-ci doit stabiliser le soluté (pas de réaction chimique solvant-soluté, éviter toute oxydation, photodégradation, ...) et conduire à la croissance de cristaux massifs. La solubilité (S) du matériau à faire croître et son gradient de solubilité en fonction de la température (dS/dT) doivent être suffisamment élevés pour obtenir de gros monocristaux sur une gamme de température raisonnable (une dizaine de degré) afin de ne pas engendrer trop de contraintes dans le matériau. Ce solvant doit être également peu volatil afin d'éviter les variations sur les concentrations chimiques.

VII.5.1. Choix du solvant et courbe de solubilité

La méthode de cristallogenèse en solution que nous utilisons met en jeu la température comme paramètre de contrôle de la croissance. Pour cela, on utilise la dépendance de la solubilité avec la température, qui représente la concentration maximum de soluté que l'on peut dissoudre dans le solvant. La solubilité correspond à l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide (solution de croissance) et la phase solide (cristaux).

L'écart à cet équilibre est défini par :

$$\sigma = \frac{C - C_0}{C_0}$$

où C_0 est la concentration du soluté à l'équilibre (solution saturée) et C la concentration du soluté présente en solution à un instant t . Pour $\sigma > 0$, on parle de sursaturation et pour $\sigma < 0$, on parle de sous saturation.

La connaissance et la maîtrise de l'évolution de la solubilité en fonction de la température sont donc des éléments très important dans la cristallogenèse en solution.

Des premiers essais de solubilité de NaI_3O_8 ont été réalisés dans l'acide nitrique à différentes concentrations (1,8 M, 0,90 M et 0,45 M) de manière à déterminer quelles molarités en acide conduisent à des courbes de solubilité optimales en fonction de la température. Le principe est le suivant : le solvant (10 mL) est introduit dans une éprouvette fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc recouvert de parafilm de manière à éviter d'une part toute évaporation et d'autre part l'attaque du bouchon par l'acide nitrique. L'ensemble est placé dans un bain thermostaté. On y ajoute ensuite une masse précise de NaI_3O_8 finement broyé. La solution est très légèrement agitée pour éviter tout phénomène de sédimentation. L'ajout de matière se fait tant que la saturation n'est pas atteinte (contrôle visuel). Cependant, aucune courbe de solubilité complète (entre 20°C et 60°C) n'a pu être faite. En effet, au bout de quelques heures et ce quelle que soit la concentration en acide, les solutions préparées se colorent en orange avec formation de vapeur rose et de dépôt de diiode sur les parois de la verrerie. En milieu acide, les solutions d'iodate sont connues pour être oxydantes et l'iode se forme selon les réactions (1) et (2) suivantes :



Bien qu'il ne s'agisse pas d'anions iodate IO_3^- mais d'anions I_3O_8^- , on peut supposer un comportement analogue puisque de l'iode est formée. L'acide nitrique conduit donc à la décomposition du composé, il n'est donc pas utilisable comme solvant pour la cristallogenèse. Il faut de manière générale éviter les milieux acides pour la croissance des composés iodate.

Cette réduction des anions iodate en diiode ne se produit pas en milieu neutre ou légèrement basique [20]. Aussi, l'eau a été choisie comme solvant pour la cristallogenèse puisque NaI_3O_8 y est très soluble. La courbe de solubilité de ce composé dans l'eau a ainsi été

déterminée. Les premiers points ont été déterminés par des mesures faites dans une étuve. Une quantité précise de NaI_3O_8 finement broyé a été introduit dans un flacon en verre de contenance 10 mL à laquelle a été ajoutée 8 mL d'eau distillée. L'ensemble est fermé à l'aide d'un bouchon rendant le mélange étanche en température puis mis dans une étuve à une température donnée pendant une semaine. Après ce délai la solution a été filtrée et le résidu solide pesé. Cinq points ont ainsi été déterminés à 30°C, 45°C, 55°C, 66°C et 83°C. Ensuite de manière à affiner ces premiers points, un autre procédé a été employé. Il s'agit de la même technique utilisée pour l'acide nitrique. 10 mL d'eau sont introduits dans une éprouvette fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc recouvert de parafilm. L'ensemble est placé dans un bain thermostaté. On y ajoute ensuite une masse précise de NaI_3O_8 finement broyé que l'on agite légèrement. Le point de solubilité est déterminé en augmentant graduellement la température et par contrôle visuel de la quantité de sel restant à dissoudre. La figure VII.17 montre la variation de la solubilité de NaI_3O_8 dans l'eau en fonction de la température. La solubilité suit la loi de variation suivante :

$$s = 0,216 \cdot \exp(0,0195x) ; \quad R^2 = 0,999$$

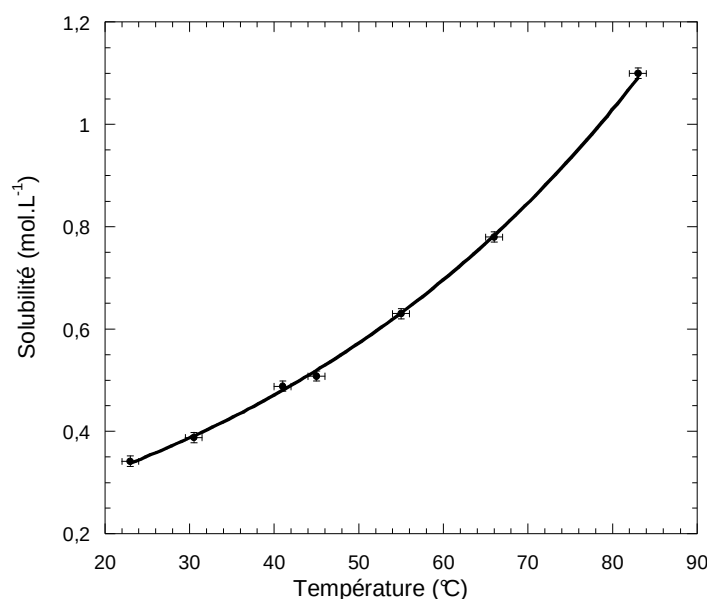


Figure VII.17 : Courbe de solubilité de NaI_3O_8 dans l'eau.

La variation de la solubilité de NaI_3O_8 dans l'eau est telle qu'elle permet d'envisager une cristallogenèse dans ce solvant par abaissement lent en température.

VII.5.2. Synthèses des germes pour la cristallogenèse

Une croissance par évaporation lente a été effectuée de manière à obtenir des monocristaux de taille millimétrique. La méthode utilisée est la suivante : une solution d'acide nitrique 7M (300 mL), contenant $8 \cdot 10^{-2}$ moles d'iodate de sodium commercial, est mise à évaporer sur une plaque chauffante à 60°C . Un verre de montre est placé au dessus de ce bécher de manière à limiter la vitesse d'évaporation. Après environ 10 jours d'évaporation, il ne reste que 150 mL de solvant dans le bécher et les premiers monocristaux apparaissent de taille millimétrique. Aussi pour éviter la prolifération de germes cristallins et permettre au dépôt de matière de se faire sur les germes déjà existants, l'évaporation est stoppée en bouchant le bécher avec du parafilm le rendant totalement hermétique. Ensuite, lorsque visuellement la croissance des germes est arrêtée, de petits trous sont faits sur le parafilm. L'évaporation reprend alors lentement, conduisant à la croissance des germes déjà présents mais aussi à l'apparition de nouveaux. La taille moyenne des cristaux ainsi obtenus est $6 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ (figure VII.18).

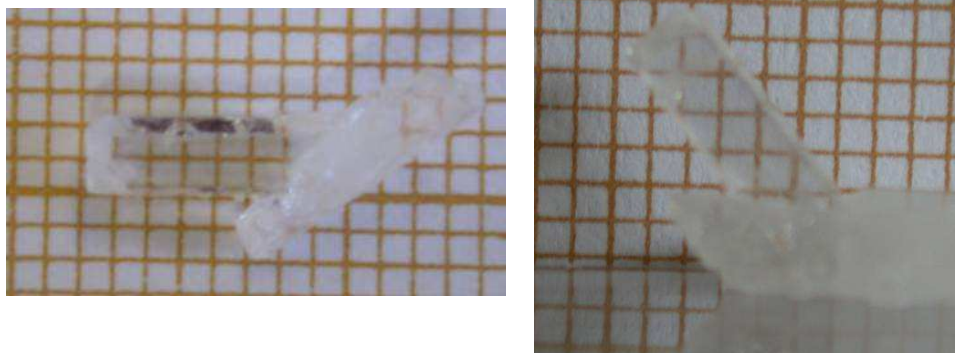


Figure VII.18 : Photographies des monocristaux de NaI_3O_8 obtenus par évaporation.

VII.5.3. Croissance des germes par abaissement de température

Nous avons utilisé la méthode classique d'Abaissement Lent en Température (ALT). Le solvant sélectionné, est saturé à une température T par une concentration C en NaI_3O_8 qui est donnée par la courbe de solubilité. La solubilité étant directe (solubilité croissante avec la température), lorsque l'on abaisse la température de T à $T - \Delta T$, la concentration correspondant au nouvel équilibre diminue selon la courbe de solubilité de C à $C - \Delta C$. La sursaturation

relative σ ainsi créée, est égal à $\Delta C/C$. Le système solution de croissance - germes cristallins va tendre vers l'équilibre par un dépôt de matière équivalent à ΔC .

Le dispositif A.L.T. est constitué d'une cuve d'une vingtaine de litres d'eau qui fournit au système une bonne inertie thermique. Cette eau est thermostatée à l'aide d'un thermoplongeur, d'une sonde de type Pt100 et d'un régulateur de type Cerbère associé à un bloc de puissance de 200 W permettant de réguler la température au $1/1000^{\text{ème}}$ de $^{\circ}\text{C}$. L'ensemble est isolé thermiquement pour éviter les fluctuations de température qui risqueraient d'altérer la croissance des germes (figure VII.19).

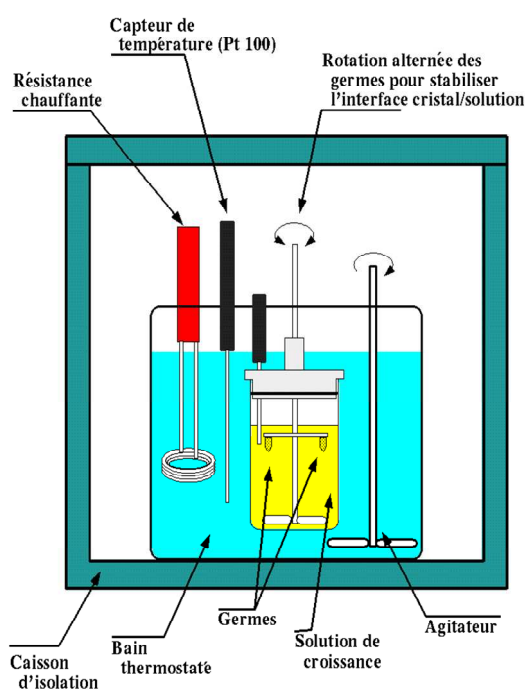


Figure VII.19 : Représentation schématique du dispositif expérimental d'abaissement lent en température.

Le réacteur de croissance est constitué d'un récipient en silice d'une capacité de 400 cm^3 environ et d'un bouchon en PTFE (Téflon) ajusté par une bride. Ce réacteur est parfaitement étanche (joint) ce qui permet de l'immerger complètement dans la cuve. Il est donc très peu sensible aux variations de températures extérieures qui sont déjà très amorties par le caisson d'isolation. Seul le haut du bouchon qui est constitué d'un matériau isolant reste émergé. La solution de croissance contenant 67 g de poudre de NaI_3O_8 finement broyées et solubilisées dans 200 mL d'eau, est chauffée à 55°C . Les germes monocristallins millimétriques, sont fixés par une colle silicone à des supports chimiquement inertes (PTFE)

(figure VII.20). La qualité du cristal final dépend du choix des germes, il est donc important de sélectionner ceux qui présentent la meilleure qualité optique (pointes bien transparentes).

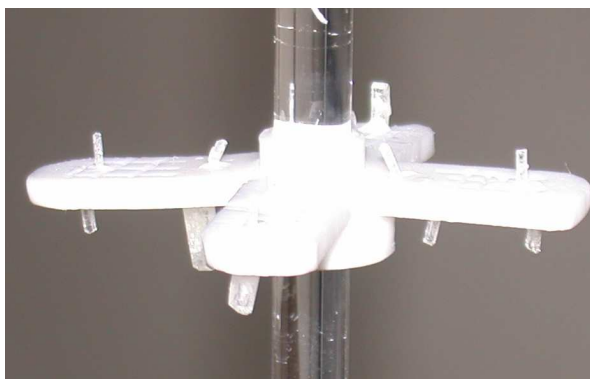


Figure VII.20 : Photographie de la tige en silice portant le support des germes.

Cette technique permet de maintenir les germes sans leur appliquer de contraintes mécaniques. Une tige en silice porte le support des germes ainsi qu'une pale d'agitation à son extrémité. La rotation de cette tige permet d'éviter la sédimentation du sel en solution et de stabiliser l'interface monocristal/solution. Cette rotation doit être alternée car la croissance d'un cristal dans un flux laminaire de solution favorise la formation de dislocations face au flux et d'inclusions de solvant à l'abri du flux [21].

Au début de la croissance, il faut dissoudre très légèrement la surface des germes pour éliminer les défauts de surface (résidus de croissance, chocs, ...) en appliquant une légère élévation de température (quelques dixièmes de $^{\circ}\text{C}$) au dessus de l'équilibre. Ensuite, on se replace à la température d'équilibre durant plusieurs heures puis on applique une très légère sursaturation ($\sigma \sim 0,01$) en abaissant légèrement la température (quelques dixièmes de $^{\circ}\text{C}$ par jour).

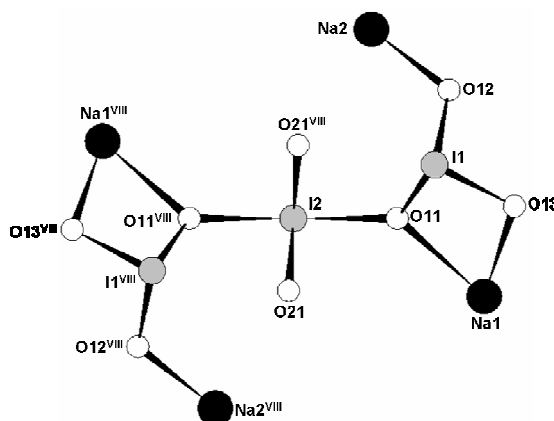
Ces essais de croissance sont actuellement en cours.

VII.6. Conclusion

Toutes les caractérisations effectuées jusqu'à présent sur le composé NaI_3O_8 , laisse supposer qu'il s'agit d'un bon matériau pour l'ONL quadratique. Il cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique ($P\bar{4}$). Sa synthèse en solution acide est facile, reproductible,

peu coûteuse et ne met en jeu que des produits non toxiques manipulables à l'air. De plus, elle conduit à l'obtention de cristaux millimétriques transparents par simple évaporation à faible température ($< 80^\circ\text{C}$) sans précautions particulières. Sa stabilité thermique est bonne (350°C) et il est non hygroscopique. Sa fenêtre de transparence est étendue jusqu'à $12,5\ \mu\text{m}$, son signal GSH est intense et son seuil de dommage optique est de $4,2 \pm 0,3\ \text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $1,064\ \mu\text{m}$ (impulsions 150 ps, fréquence 5 Hz). Ce nouveau composé possède ainsi un très fort potentiel en tant que matériau pour l'ONL quadratique et constitue une alternative de choix aux halogénures et aux chalcogénures si les accords de phase sont réalisés. Tout comme la famille des iodates, il s'agit des premiers matériaux oxydes transparents aussi loin dans l'infrarouge. Aussi une cristallogenèse est justifiée. La variation de sa solubilité dans l'eau est telle qu'elle permet d'envisager une cristallogenèse par abaissement lent en température à basse température ($< 80^\circ\text{C}$) évitant ainsi tous les problèmes de non stoechiométrie et de fissuration qui peuvent se produire lors de l'abaissement de température depuis un bain en fusion.

L'existence de ce nouvel anion I_3O_8^- permet d'envisager la synthèse de nouveaux composés. Afin d'optimiser leur recherche, la choix du ou des cations à utiliser repose sur la règle de Pauling énoncée à la fin du chapitre V. Ainsi, la somme des « forces de liaisons » qui lient les cations à un anion est égale à la charge de cet anion. Cette « force de liaison » est égale à la charge du cation divisée par sa coordinence. Comme nous l'avons vu pour NaI_3O_8 , la coordinence de l'anion est de 6 sur 8 sites de coordination possibles. Quatre liaisons Na-O correspondent à un atome de sodium en coordinence 8 et deux liaisons Na-O correspondent à un atome de sodium en coordinence tétraédrique, ainsi, $4 \times 1/8 + 2 \times 1/4 = 1$ (= charge de l'anion I_3O_8^-).



Pour un métal de valence 3 et de coordinence 6, la coordinence de l'anion devrait être de 2 ($c \times 3/6 = 1 \rightarrow c = 2$) ce qui serait peu stabilisant pour la structure. Dans le tableau suivant, nous proposons différentes compositions possibles en supposant un mode de coordination unique de l'anion sur les cations.

Formule	Charge cationique	Coordinence du cation	Forces de liaison	Coordinence de l'anion
NaI_3O_8	Na^+	4 8	1/4 1/8	6
$\text{M}(\text{I}_3\text{O}_8)_3$	M^{3+} (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , ...)	6	3/6	2 (peu probable)
MI_3O_8	M^+ (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Rb^+ , ...)	8	1/8	8
$\text{M}(\text{I}_3\text{O}_8)_2$	M^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , ...)	8	2/8	4
$\text{M}(\text{I}_3\text{O}_8)_3$	M^{3+} (Ce^{3+} , Nd^{3+} , ...)	12	3/12	4
$\text{MM}'(\text{I}_3\text{O}_8)$	M^+ (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , ...)	8	1/8	4
	M^{3+} (Y^{3+} , Ln^{3+} , Bi^{3+} , ...)	8	3/8	
$\text{MM}'(\text{I}_3\text{O}_8)_3$	M^+ (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , ...)	8	1/8	5 ou 6
	M^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , ...)	8	2/8	

Ainsi, nous pouvons remarquer qu'il est préférable d'utiliser des cations à coordinence élevée et de valence la plus faible possible.

Outre le fait qu'il s'agit d'un bon candidat comme matériau pour l'ONL quadratique, il permet l'obtention d'un gel très transparent par simple évaporation d'une solution aqueuse de NaI_3O_8 solubilisé en très faible concentration entre 0,01 M et 0,025 M. Sa grande transparence jusqu'au début de l'infrarouge lointain (12,5 μm) en fait un matériau de choix pour des applications en imagerie thermique IR, comme senseur chimique ou biologique par spectroscopie d'ondes évanescentes ou encore comme guide d'onde passif en particulier pour le laser CO_2 . Les besoins sont assez peu couverts et essentiellement par des verres de chalcogénures (surtout sélénure et tellure) très peu stables et des couches de chalcopyrites.

Une demande de brevet est actuellement en cours sur ce composé. Aussi, ses propriétés ne seront pas rappelées dans les conclusions et les perspectives de ce travail.

Références bibliographiques :

- [1] Croatto, U.; Bryk, G.: Su alcuni pirojodati alcalini. Loro esistenza e meccanismi di formazione. *Gazzetta Chimica Italiana* **71** (1941) 590-596.
- [2] Dupuis, T.; Lecomte, J.: Etude par spectroscopie infrarouge de l'acide iodique $(\text{HIO}_3)_n$ et de ses produits de déshydratation, en particulier de l'acide anhydriodique HI_3O_8 . *C. R. Acad. Sci., Paris* **252** (1961) 26-31.
- [3] Feikema, Y. D.; Vos, A.: The crystal structures of two oxy-acids of iodine. An X-ray diffraction study of anhydro-iodic acid, HI_3O_8 . *Acta Cryst.* **20** (1966) 769-777.
- [4] Fischer, A.: Redetermination of HI_3O_8 , an adduct of formula $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst.* **E61** (2005) 1278-1279.
- [5] Okuda, T.; Gotou, H.; Nishiyama, Y.; Shimauchi, A.: Nuclear quadrupole resonance frequencies of I^{127} in HI_3O_8 and I_2O_5 . *Science of light* **26**(2) (1977) 183-191.
- [6] Sherwood, P. M. A.; Turner, J. J.: Vibrational spectra of compounds in the iodine pentoxide-water system and sodium iodate. *Spectrochimica Acta* **26A** (1970) 1975-1992.
- [7] Selte, K.; Kjekshus, A.: Iodine oxides. Part III. The crystal structure of I_2O_5 . *Acta Chem. Scand.* **24**(6) (1970) 1912-1924.
- [8] Kraft, T.; Jansen, M.: Reindarstellung, kristallzüchtung und kristallstrukturbestimmung von iodtrioxid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 167-172.
- [9] Nikitina, Z. K.; Nikitina, N. I.; Shilov, G. V.: Synthesis and characterization of some rubidium orthoperiodates. *Rus. J. Inorg. Chem.* **49**(8) (2004) 1143-1147.
- [10] Bentría, B.; Benbortal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$. *J. Chem. Cryst.* **33**(11) (2003) 871-875.
- [11] Boulanger, B.; Fève, J. P.; Marnier, G.; Cabirol, X.; Vileval, P.; Bonnin, C.: Relative sign and absolute magnitude of $d(2)$ nonlinear coefficients of KTP from second-harmonic-generation measurements. *J. Opt. Soc. Am.* **B11**(5) (1994) 750-.
- [12] Baudler, M.; Becher, H. J.; Dönges, E.: Handbook of preparative inorganic chemistry. Brauer, G. Vol. 1. second edition. (1963).
- [13] Ivanov-Emin, B. N.; Rybina, V. I.; Zaitsev, B. E.; Ustyuzhenskaya, T. V.; Kaziev, G. Z.: Investigation of iodates of aluminium and the elements of the gallium subgroup. *Koordinatsionnaya Khimiya* **5**(4) (1979) 515-519.
- [14] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.: Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction *Mat. Res. Bull.* **23**(3) (1988) 447-452.
- [15] Laugier, J.; Bochu, B.: CELREF V3, cell parameters refinement program from powder diffraction diagram CELREF can be obtained off the web at the LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble <http://www.inpg.fr/LMGP/>) program suite site at <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. (2003).
- [16] <http://www.redoptronics.com/>.

- [17] Mugnier, Y., Etude de la conductivité ionique, du polymorphisme et de la luminescence des cristaux d'iodate de lithium (LiIO_3) purs et dopés chrome. Application au développement de dispositifs actifs et passifs pour l'optique intégrée par utilisation de l'échange d'ions. (2000) Thèse de doctorat de l'université de Savoie.
- [18] Verneuil, A.: *Annales de Chimie et de Physique* **8^e série III** (1904) 20-.
- [19] Czochralski, J.: Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Z. Physik Chem.* **92** (1918) 219-221.
- [20] Lokshin, E. P.: Growth and properties of α - LiIO_3 single crystals. *Kristallografiya* **43**(4) (1998) 761-766.
- [21] Gits-Leon, S.; Lefauchaux, F.; Roberts, M. C.: Effect of stirring on crystalline quality of solution grown crystals - Case of potash alum. *J. Cryst. Growth* **44**(3) (1978) 345-355.

**CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES**

Le développement sans précédent des technologies de l'information, incluant Internet et la transmission des données par fibres optiques, a suscité un énorme besoin en monocristaux pour l'optique et en matériaux transparents en dehors du domaine visible. La presque totalité des matériaux mis au point sont des oxydes et ce pour plusieurs raisons : facilité de synthèses, existence de nombreuses méthodes de cristallogenèse très bien maîtrisées, bonnes stabilités chimiques et thermiques. Le « réservoir » de composés disponibles est important et quasiment infini si l'on prend en compte les possibilités de substitution d'éléments qui permettent de moduler les propriétés chimiques et physiques.

Les matériaux utilisés pour la conversion de fréquence couvrent généralement les besoins dans le domaine du visible et du proche infrarouge. En revanche il existe très peu de matériaux pour les applications en infrarouge au-delà de 4 μm qui couvriraient les fenêtres II (3-5 μm) et III (8-12 μm) de transparence de l'atmosphère. Ces fenêtres peuvent susciter de nouvelles applications pour des matériaux transparents dans ces deux domaines et permettre une variation en continu de la longueur d'onde de la source laser. Cette variation peut être obtenue soit à partir du doublement de la fréquence (GSH) d'un laser de plus grande longueur d'onde (laser CO_2) soit à partir de mélanges de fréquences (Oscillateur Paramétrique Optique) avec un laser de plus faible longueur d'onde (laser Nd:YAG par exemple).

Les applications visées se situent notamment dans le domaine de l'environnement avec les systèmes LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et *in situ*, d'aérosols ou d'agents chimiques. Plusieurs gaz toxiques et/ou à effets de serre sont optiquement actifs (absorbants) dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm . Ils offrent ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Puisque l'atmosphère terrestre est particulièrement transparente dans cette région du spectre lumineux (fenêtre II), elle offre la possibilité d'effectuer la détection à distance de ces gaz en calant la fréquence laser sur la fréquence d'absorption du gaz. Le LIDAR trouve aussi des applications en météorologie (mesures dynamiques des températures, vents, ondes, mesures des distances et des vitesses de déplacements des impacts de foudre, mesures de composition chimique des éclairs et leur concentration, etc), astronomie (cartographie planétaire), topographie (surveillance de l'érosion), océanographie (bathymétrie et zones de pêche), écologie (mesure au sol), construction civile et aéronautique (mesure du stress des structures,

manœuvres des avions près des aéroports) et sécurité civile (mesure des excès de vitesse sur la route, sécurité portuaire).

On trouve également des applications dans le domaine militaire et plus particulièrement pour la protection des avions contre les missiles guidés par IR (contre mesure optique). Cette protection est actuellement réalisée à l'aide de leurres émettant sur une fréquence IR fixe proche de celle du moteur de l'avion. Mais la dernière génération de missiles guidés dispose de systèmes d'analyse multi fréquences. Il n'est pas envisageable de lancer des leurres à différentes fréquences fixes. Mais un système OPO balayant en permanence le domaine d'émission IR du moteur constituerait un système de protection efficace.

L'étude de composés à base d'anions iodate pour l'obtention de nouveaux matériaux pour l'ONL quadratique pour les applications dans les fenêtres II et III de transparence de l'atmosphère, nous a conduit à la synthèse et à la caractérisation de nombreuses nouvelles phases. Toutes les phases anhydres présentent trois caractéristiques communes et importantes : une grande stabilité thermique en moyenne 500°C comprise entre 365°C (transition de phase $\alpha\text{-In}(\text{IO}_3)_3 \rightarrow \beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$) et 625°C (décomposition de l'iodate de magnésium), non hygroscopicité et un très grand domaine de transparence qui s'étend vers l'infrarouge lointain en moyenne jusqu'à 13 μm en continu. Ils représentent donc un très bon compromis entre transparence et stabilité.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse constituent donc une avancée importante pour l'obtention de matériaux transparents dans les bandes II et III de l'atmosphère. Nous disposons maintenant de toute une famille de matériaux actifs (émission laser due à la présence d'éléments luminescents) et/ou passifs (doubleur de fréquence) qui potentiellement peut répondre aux exigences requises pour les applications visées.

➤ Plusieurs composés étudiés sont susceptibles d'être utilisés comme matrices laser. Le tableau suivant rassemble certaines propriétés physiques et optiques de ces composés.

Composés	Température de décomposition	Domaine de transparence	Seuil de dommage optique (GW.cm^{-2}) ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, 150 ps, 5Hz)
$\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$	430°C	2,5 – 13,1 μm	$4,2 \pm 0,3$
$\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$	550°C	2,5 – 12,5 μm	$4,2 \pm 0,3$
$\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$	490°C	2,5 – 14,5 μm	$4,2 \pm 0,3$
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	425°C	2,5 – 13 μm	$3,6 \pm 0,3$
$\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	600°C	2,5 – 13,4 μm	$3,6 \pm 0,3$
$\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$	470°C	2,5 – 13,6 μm	$3,0 \pm 0,3$
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	580°C	2,5 – 13 μm	$2,4 \pm 0,3$
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	480°C	2,5 – 13 μm	$2,4 \pm 0,3$
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	625°C	2,5 – 12,2 μm	$2,4 \pm 0,3$
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	580°C	2,5 – 13 μm	$2,4 \pm 0,3$
$\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$	600°C	2,5 – 12,8 μm	$1,2 \pm 0,3$
$\beta\text{-In}(\text{IO}_3)_3$	535°C		$1,2 \pm 0,3$
$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$	525°C	2,5 – 13,3 μm	$0,6 \pm 0,3$

Ainsi, dans cette famille de matériaux, on trouve les iodates de métaux (II) (zinc, manganèse, magnésium, cobalt, nickel). Ils sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$. Dans le chapitre II, nous avons montré que la synthèse de composés du type $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x(\text{IO}_3)_2$ était possible au travers de l'exemple de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{IO}_3)_2$. Ces matériaux présentent une macle qui les rend probablement inutilisables en tant que matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. En revanche, elle n'a pas d'incidence sur les phénomènes de luminescence. Et, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les propriétés physiques de ces composés font d'eux de très bonnes matrices laser. Aussi en substituant les métaux (II) par des ions luminescents tels que Cr^{3+} ou Ti^{3+} , la propriété laser pourrait être obtenue.

Toutefois, le principal intérêt de cette partie du travail est d'avoir mis un terme à la confusion totale qui régnait dans la littérature à propos de la structure de ces matériaux. Cette mise au point a, de plus, l'avantage de montrer l'étroite filiation structurale des iodates $\text{M}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ avec $\alpha\text{-LiIO}_3$, matériau commercial. Elle permet l'obtention de composés trimétalliques du type $\text{Li}_x\text{M}_x\text{M}'_{1-x}(\text{IO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Zn, Mn, Mg, Ni, Co}$; $\text{M}' = \text{Fe, In, Ga, Cr}$) comme cela a été montré dans le chapitre III avec les composés $\text{Li}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Li}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{IO}_3)_3$. Il est ainsi possible de synthétiser un très grand nombre de composés d'iodates par substitution d'éléments ce qui permettrait de moduler les propriétés chimiques et physiques.

Tous les iodates bimétalliques de métaux (I) et de métaux (III) sont également présents dans cette catégorie. Les composés du type $\text{MIn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Na}$) sont centrosymétriques mais la présence d'ions indium rend possible la substitution par des ions de métaux de

transition ou de lanthanides comme cela a été montré dans le chapitre III pour l'iodate d'indium anhydre.

Les autres composés bimétalliques isostructuraux ($\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$, $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ et $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$) sont non centrosymétriques mais maclés donc sans doute difficilement utilisables comme matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. En revanche, les cations qui composent ces phases peuvent être substitués par des éléments luminescents. En effet, les ions yttrium, comme nous l'avons au chapitre IV, sont aisément substitués par n'importe quels lanthanides du fait d'un environnement géométrique très proche et de rayons ioniques analogues (Y^{3+} , 1,019 Å et $\text{Ce}^{3+} \dots \text{Lu}^{3+}$, 1,143 Å ... 0,977 Å en coordinence 8 [1]). Quant aux ions bismuth malgré un rayon ionique légèrement plus grand (1,17 Å en coordinence 8 [1]) la substitution est également possible notamment par les ions Er^{3+} [2, 3], Eu^{3+} [4], Tm^{3+} [5], Nd^{3+} [3, 6, 7], Yb^{3+} [8] et Pr^{3+} [3].

Les composés les plus intéressants en tant que matrices laser sont de loin les iodates d'yttrium anhydres centrosymétriques $\alpha\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ dont les propriétés de luminescence des ions ytterbium et néodyme ont été mises en évidence dans le chapitre VI. Parmi ces deux composés la phase $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ semble un peu plus adaptée. En effet, sa synthèse est aisée, reproductible et son rendement est en moyenne de 90%, elle présente une très bonne stabilité thermique (600°C), elle est non hygroscopique, son domaine de transparence s'étend jusqu'à 13,4 μm en continu et son seuil de dommage optique fait partie des valeurs les plus élevées dans cette famille de matériaux. En outre, la substitution des ions Y^{3+} par n'importe quel lanthanide est possible et ce quelle que soit la concentration du fait de l'isomorphisme entre $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3$ et $\beta\text{-Ln}(\text{IO}_3)_3$. Des phénomènes de luminescence dans $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$ et $\beta\text{-Y}(\text{IO}_3)_3:\text{Nd}^{3+}$ ont été mis en évidence et révèlent des temps de vie de luminescence tout à fait comparables à ceux observés dans certains lasers commerciaux. Actuellement, très peu d'émissions laser sont signalées dans l'infrarouge moyen (5-10 μm). Seule une émission laser des ions Er^{3+} dans une matrice d'oxyde a été observée à environ 5 μm [9]. Cependant, aucune matrice oxyde n'étant transparente au-delà de 6 μm , aucune émission laser n'a été mise en évidence au-delà de cette limite. Cette nouvelle matrice très transparente ouvre donc la voie à d'hypothétiques émissions laser dans l'infrarouge moyen ou début du lointain. La prochaine étape sera l'étude d'un hypothétique effet laser puis, si les résultats sont concluants, la cristallogenèse pour l'obtention de cristaux laser massifs.

➤ La catégorie regroupant les matériaux bifonctionnels, à la fois laser et convertisseur de fréquence, concerne les iodates de métaux (III) (Fe, α -In, Ga, Cr). Il s'agit de composés isostructuraux non centrosymétriques et non maclés. Les propriétés physiques déterminées au cours de cette thèse sont rassemblées dans le tableau suivant.

Composés	Température de décomposition	Domaine de transparence	Seuil de dommage optique (GW.cm ⁻²) ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, 150 ps, 5Hz)
Ga(IO ₃) ₃	525°C	2,5 – 12,5 μm	6,0 $\pm$ 0,3
α -In(IO ₃) ₃	365°C	2,5 – 13 μm	4,2 $\pm$ 0,3
Fe(IO ₃) ₃	520°C	2,5 – 12,5 μm	2,4 $\pm$ 0,3
Cr(IO ₃) ₃	450°C [10]	2,5 – 12,5 μm [10]	/

Ces résultats montrent que les quatre matrices ne sont pas équivalentes. En effet, l'iodate d'indium présente une stabilité thermique faible (du fait d'une transition de phase) en comparaison des autres mais elle reste tout de même correcte. Son domaine de transparence est étendu jusqu'à 13 μm en continu comme pour les autres iodates de métaux (III) et son seuil de dommage optique sur poudre est satisfaisant et intermédiaire entre l'iodate de gallium et l'iodate de fer. L'intensité du signal GSH est importante pour les iodates de gallium, d'indium et de fer et est décroissante de l'iodate de gallium à l'iodate de fer. De manière générale, il s'agit de composés très intéressants comme matériau pour l'ONL quadratique. Aussi des essais de cristallogenèse sont effectués sur l'un de ces composés. Nous avons choisi l'iodate de fer comme exemple de cette famille car le gallium est un élément cher, l'iodate d'indium présente un phénomène de polymorphisme qui risque de compliquer la croissance et l'iodate de chrome est difficile à synthétiser. L'émission laser par insertion d'éléments luminescents pourrait être observée dans ces matrices. En effet, dans le chapitre III, la possibilité de substitution des ions In³⁺ par certains lanthanides a été mise en évidence de même que la possibilité de synthèse de solutions solides du type In_{1-x}M_x(IO₃)₃ (M = Fe³⁺, Cr³⁺). On peut même envisager un dopage par les ions Ti³⁺ dont le rayon ionique (0,67 Å [1]) est très similaire à celui des ions Fe³⁺ et Ga³⁺ (0,645 Å et 0,62 Å en coordination 6 [1]).

Le résultat important de ce travail sur les iodates métalliques est leur fenêtre de transparence qui s'étend en continu jusqu'au début de l'infrarouge lointain, en moyenne 13 μm couvrant ainsi les besoins dans les bandes II et III de transparence de l'atmosphère. Il s'agit de la première famille d'oxyde transparente aussi loin dans l'infrarouge, aucun n'avait jusqu'à présent dépasser les 6,5 μm . Deux autres familles de composés présentent un domaine

de transparence étendu vers l'infrarouge lointain ; les halogénures et les chalcogénures. Cependant, les iodates métalliques étudiés sont non hygroscopiques contrairement aux halogénures. Ils possèdent de plus une stabilité thermique supérieure à 500°C ce qui n'est pas le cas des halogénures les plus lourds (par exemple CsGeBr₃ présente une transition de phase à 243°C [11]). La cristallogenèse des iodates se fait à basses températures (< 80°C) ce qui est plus facile que celle des chalcogénures effectuée à partir d'un bain fondu (extrême difficulté de préparer des monocristaux de très bonne qualité optique donc très onéreux et utilisation freinée). Les chalcogénures présentent des seuils de dommage optique beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques MW.cm⁻²) que ceux des iodates métalliques (de l'ordre de quelques GW.cm⁻²).

Il est trop tôt pour dire si les propriétés seront à la mesure de nos attentes mais il s'agit d'une nouvelle famille alternative aux halogénures et aux chalcogénures. Aussi, un programme de cristallogenèse devra être effectué sur différents composés iodates, tels que les iodates d'yttrium dopé Ln³⁺ (matériau laser) et l'iodate de fer (matériau pour l'ONL quadratique).

Références bibliographiques :

- [1] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [2] Sosa, R.; Földvari, I.; Watterich, A.; Munoz, A.; Maillard, R. S.; Kugel, G.: Photoluminescence of Er^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystals. *J. Lumin.* **111**(1-2) (2005) 25-35.
- [3] Lezal, D.; Pedikova, J.; Kostka, P.; Bludska, J.; Poulain, M.; Zavadil, J.: Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. *J. Non-Crystalline Solids* **284**(1) (2001) 288-295.
- [4] Lakshminarasimhan, N.; Varadaraju, U. V.: Eu^{3+} luminescence -a structural probe in $\text{BiCa}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$, an apatite related phosphate. *J. Solid State Chem.* **177**(10) (2004) 3536-3544.
- [5] Heo, J.; Shin, Y. B.; Jang, J. N.: Spectroscopic analysis of Tm^{3+} - in $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glass. *Appl. Optics* **34** (1995) 4284-4289.
- [6] Kassab, L.; Tatumi, S.; Mendes, C.; Courrol, L.; Wetter, N.: Optical properties of Nd doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. *Opt. Express* **6** (2000) 104-108.
- [7] Oprea, I. I.; Hesse, H.; Betzler, K.: Infrared-to-visible up conversion luminescence in neodymium-doped bismuth-borate glass. *Phys. Status Solidi* **B242**(12) (2005) R109-R111.
- [8] Kassab, L. R. P.; Fukumoto, M. E.; Cacho, V. D. D.; Wetter, N. U.; Morimoto, N. I.: Spectroscopic properties of Yb^{3+} doped $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses for IR laser applications. *Opt. Mat.* **27** (2005) 1576-1582.
- [9] Boulon, G.: Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi. *Lettre des sciences chimiques du CNRS/L'actualité chimique* novembre 1999.
- [10] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterization of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.
- [11] Tang, L. C.; Huang, J. Y.; Chang, C. S.; Lee, M. H.; Liu, L. Q.: New infrared nonlinear optical crystal CsGeBr_3 : synthesis, structure and powder second-harmonic generation properties. *J. Phys. Condens. Matter* **17** (2005) 7275-7286.

**ANNEXE 1 :
Données cristallographiques de
structures iodates**

1. Données cristallographiques de $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	317
2. Données cristallographiques de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	319
3. Données cristallographiques de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	321
4. Données cristallographiques de $\alpha\text{-Dy}(\text{IO}_3)_3$	323
5. Données cristallographiques de $\beta\text{-Ce}(\text{IO}_3)_3$	325
6. Données cristallographiques de $\beta\text{-Pr}(\text{IO}_3)_3$	327
7. Données cristallographiques de $\beta\text{-Eu}(\text{IO}_3)_3$	329
8. Données cristallographiques de $\beta\text{-Gd}(\text{IO}_3)_3$	331
9. Données cristallographiques de $\beta\text{-Tb}(\text{IO}_3)_3$	333
10. Données cristallographiques de $\beta\text{-Dy}(\text{IO}_3)_3$	335
11. Données cristallographiques de $\beta\text{-Ho}(\text{IO}_3)_3$	337
12. Données cristallographiques de $\beta\text{-Er}(\text{IO}_3)_3$	339
13. Données cristallographiques de $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$	341
14. Données cristallographiques de $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$	343

1. Données cristallographiques de Zn(IO₃)₂

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq} et U_{iso} pour les atomes d'oxygène) pour Zn(IO₃)₂.

Atome	x	y	z	U_{eq}/U_{iso} (Å ²)
Zn1	0,505(1)	0,279(1)	0,261(1)	0,016(1)
Zn2	-0,006(1)	0,779(1)	0,238(1)	0,015(1)
I1	0,183(1)	0,695(1)	0,082(1)	0,012(1)
I2	0,315(1)	0,196(1)	0,414(1)	0,013(1)
I3	0,846(1)	0,210(1)	0,413(1)	0,011(1)
I4	0,653(1)	0,709(1)	0,084(1)	0,013(1)
O11	0,319(2)	0,508(4)	0,220(2)	0,016(5)
O12	0,158(2)	0,485(3)	-0,059(2)	0,017(5)
O13	0,038(2)	0,578(3)	0,099(2)	0,014(4)
O21	0,453(2)	0,057(4)	0,385(2)	0,014(5)
O22	0,167(2)	0,031(4)	0,272(2)	0,013(4)
O23	0,342(2)	0,013(4)	0,572(2)	0,011(5)
O31	0,688(2)	0,052(4)	0,315(2)	0,021(5)
O32	0,891(2)	0,044(4)	0,578(2)	0,017(5)
O33	0,967(2)	0,016(3)	0,381(2)	0,009(3)
O41	0,548(2)	0,472(3)	0,124(2)	0,028(5)
O42	0,824(2)	0,547(3)	0,205(2)	0,007(4)
O43	0,616(2)	0,570(3)	-0,085(2)	0,011(3)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes lourds pour Zn(IO₃)₂.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn1	0,010(3)	0,025(3)	0,011(2)	-0,002(2)	0,005(2)	0,002(2)
Zn2	0,014(3)	0,014(2)	0,015(2)	-0,001(2)	0,0070(19)	0,000(2)
I1	0,0102(13)	0,0116(10)	0,0112(11)	-0,0009(13)	0,0036(10)	0,0005(12)
I2	0,0161(13)	0,0103(9)	0,0176(11)	-0,0014(13)	0,0114(11)	0,0011(12)
I3	0,0102(14)	0,0116(10)	0,0066(10)	-0,0003(11)	0,0006(10)	-0,0022(12)
I4	0,0140(16)	0,0103(10)	0,0181(12)	-0,0004(13)	0,0108(12)	-0,0023(12)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour Zn(IO₃)₂.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Zn1	O43 ^{VI}	2,01(2)	I2	O22	1,80(2)
Zn1	O41	2,03(2)	I2	O21	1,84(2)
Zn1	O21	2,05(2)	I2	O23	1,85(2)
Zn1	O31	2,13(2)			
Zn1	O23 ^{VII}	2,13(2)	I2	O11	2,68(2)
Zn1	O11	2,19(2)	I2	O21 ^{VII}	3,02(2)
			I2	O32 ^{VII}	2,91(2)
Zn2	O13	2,09(2)			
Zn2	O42 ^I	2,08(2)	I3	O31	1,72(2)
Zn2	O12 ^{IV}	2,11(2)	I3	O33	1,82(2)
Zn2	O33 ^{II}	2,11(2)	I3	O32	1,83(2)
Zn2	O32 ^{VII}	2,13(2)			
Zn2	O22 ^{III}	2,16(2)	I3	O23 ^{VII}	2,65(2)
			I3	O42	2,77(2)
I1	O12	1,79(2)	I3	O33 ^{VIII}	2,67(2)
I1	O13	1,79(2)			
I1	O11	1,78(2)	I4	O43	1,83(2)
			I4	O42	1,86(2)
I1	O13 ^{IV}	2,97(2)	I4	O41	1,86(2)
I1	O43 ^V	2,90(2)			
I1	O22 ^{III}	2,77(2)	I4	O41 ^V	2,61(2)
			I4	O12 ^V	2,63(2)
			I4	O31 ^{III}	2,94(2)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x-1, y+1, z); ^{III}(x, y+1, z); ^{IV}(-x, y+1/2, -z); ^V(1-x, y+1/2, -z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(2-x, y+1/2, 1-z).

Valeurs des angles (°) (incertitudes) pour Zn(IO₃)₂.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O43 ^{VI}	Zn1	O41	80,9(8)	O13	Zn2	O42 ^I	95,9(8)
O43 ^{VI}	Zn1	O21	93,8(8)	O13	Zn2	O12 ^{IV}	86,2(8)
O41	Zn1	O21	174,6(8)	O42 ^I	Zn2	O12 ^{IV}	84,4(8)
O43 ^{VI}	Zn1	O31	93,2(8)	O13	Zn2	O33 ^{II}	173,0(8)
O41	Zn1	O31	86,7(8)	O42 ^I	Zn2	O33 ^{II}	90,9(8)
O21	Zn1	O31	92,5(9)	O12 ^{IV}	Zn2	O33 ^{II}	93,4(7)
O43 ^{VI}	Zn1	O23 ^{VII}	169,0(8)	O13	Zn2	O32 ^{VII}	99,6(7)
O41	Zn1	O23 ^{VII}	89,4(8)	O42 ^I	Zn2	O32 ^{VII}	84,2(8)
O21	Zn1	O23 ^{VII}	95,8(9)	O12 ^{IV}	Zn2	O32 ^{VII}	167,7(9)
O31	Zn1	O23 ^{VII}	80,9(8)	O33 ^{II}	Zn2	O32 ^{VII}	82,2(7)
O43 ^{VI}	Zn1	O11	89,4(8)	O13	Zn2	O22 ^{III}	85,2(8)
O41	Zn1	O11	97,1(8)	O42 ^I	Zn2	O22 ^{III}	178,1(9)
O21	Zn1	O11	84,0(9)	O12 ^{IV}	Zn2	O22 ^{III}	94,3(9)
O31	Zn1	O11	175,8(8)	O33 ^{II}	Zn2	O22 ^{III}	87,9(7)
O23 ^{VII}	Zn1	O11	97,1(8)	O32 ^{VII}	Zn2	O22 ^{III}	97,1(8)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x-1, y+1, z); ^{III}(x, y+1, z); ^{IV}(-x, y+1/2, -z); ^V(1-x, y+1/2, -z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(2-x, y+1/2, 1-z).

2. Données cristallographiques de Mg(IO₃)₂

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq} et U_{iso} pour les atomes de magnésium et d'oxygène) pour Mg(IO₃)₂.

Atome	x	y	z	U_{eq}/U_{iso} (Å ²)
Mg1	0,508(1)	0,426(2)	0,260(1)	0,0034(14)
Mg2	-0,008(2)	0,920(4)	0,247(1)	0,053(4)
I1	0,159(1)	0,503(1)	0,083(1)	0,0185(7)
I2	0,327(1)	0,009(1)	0,401(1)	0,0117(7)
I3	0,826(1)	0,014(1)	0,419(1)	0,0216(8)
I4	0,661(1)	0,510(1)	0,066(1)	0,0140(8)
O11	0,333(2)	0,655(3)	0,144(2)	0,000(3),
O12	0,057(3)	0,709(5)	-0,067(2)	0,020(5)
O13	0,127(4)	0,660(5)	0,214(3)	0,029(8)
O21	0,361(3)	0,199(5)	0,281(3)	0,014(5)
O22	0,176(4)	0,203(7)	0,385(4)	0,032(11)
O23	0,444(2)	0,142(5)	0,565(2)	0,010(5)
O31	0,683(2)	0,214(4)	0,407(2)	0,005(3)
O32	0,954(4)	0,166(6)	0,575(3)	0,031(8)
O33	0,853(4)	0,160(5)	0,283(3)	0,016(6)
O41	0,641(2)	0,628(4)	0,210(2)	0,015(5)
O42	0,821(4)	0,705(8)	0,108(4)	0,030(11)
O43	0,543(3)	0,696(5)	-0,079(3)	0,018(6)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes d'iode pour Mg(IO₃)₂.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I1	0,0192(15)	0,0113(10)	0,0317(15)	0,0084(16)	0,0177(13)	0,0015(15)
I2	0,0171(19)	0,0135(15)	0,0053(11)	0,0005(15)	0,0061(12)	0,0074(11)
I3	0,0225(14)	0,0129(10)	0,0396(17)	0,0095(17)	0,0233(13)	0,0137(13)
I4	0,0193(19)	0,0165(15)	0,0110(12)	0,0023(16)	0,0112(12)	0,0013(12)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour Mg(IO₃)₂.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Mg1	O23 ^{VII}	2,04(3)	I2	O23	1,75(2)
Mg1	O11	2,06(2)	I2	O21	1,81(2)
Mg1	O41	2,07(2)	I2	O22	1,86(4)
Mg1	O31	2,09(2)			
Mg1	O21	2,09(3)	I2	O13 ^{IX}	2,77(3)
Mg1	O43 ^{VI}	2,12(3)	I2	O23 ^{VIII}	3,00(3)
			I2	O31 ^{VIII}	2,64(3)
Mg2	O42 ^I	2,04(4)			
Mg2	O33 ^{II}	2,13(3)	I3	O32	1,76(3)
Mg2	O13	2,16(3)	I3	O31	1,82(2)
Mg2	O32 ^{VII}	2,17(4)	I3	O33	1,82(3)
Mg2	O12 ^{IV}	2,30(3)			
Mg2	O22 ^{III}	2,33(4)	I3	O22 ^{VIII}	2,68(3)
			I3	O41 ^{IX}	2,93(3)
I1	O12	1,79(2)	I3	O32 ^X	2,97(3)
I1	O13	1,82(3)			
I1	O11	1,85(2)	I4	O43	1,75(3)
			I4	O41	1,80(2)
I1	O12 ^V	2,73(3)	I4	O42	1,87(4)
I1	O42 ^{VI}	2,69(3)			
I1	O21	2,69(3)	I4	O11 ^{VI}	2,96(3)
			I4	O43 ^{VI}	2,81(3)
			I4	O33	2,88(3)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x-1, y+1, z); ^{III}(x, y+1, z); ^{IV}(-x, y+1/2, -z); ^V(-x, y-1/2, -z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(1-x, y-1/2, 1-z), ^{IX}(x, y-1, z), ^X(2-x, y-1/2, 1-z).

Valeurs des angles (°) (incertitudes) pour Mg(IO₃)₂.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O23 ^{VII}	Mg1	O11	89,5(9)	O42 ^I	Mg2	O33 ^{II}	88,9(17)
O23 ^{VII}	Mg1	O41	95,4(9)	O42 ^I	Mg2	O13	89,4(16)
O11	Mg1	O41	96,5(9)	O33 ^{II}	Mg2	O13	177,1(15)
O23 ^{VII}	Mg1	O31	81,6(9)	O42 ^I	Mg2	O32 ^{VII}	95,0(16)
O11	Mg1	O31	170,4(9)	O33 ^{II}	Mg2	O32 ^{VII}	94,6(15)
O41	Mg1	O31	88,0(8)	O13	Mg2	O32 ^{VII}	83,2(14)
O23 ^{VII}	Mg1	O21	92,5(11)	O42 ^I	Mg2	O12 ^{IV}	88,3(15)
O11	Mg1	O21	81,5(9)	O33 ^{II}	Mg2	O12 ^{IV}	84,5(11)
O41	Mg1	O21	171,9(10)	O13	Mg2	O12 ^{IV}	97,8(11)
O31	Mg1	O21	95,2(10)	O32 ^{VII}	Mg2	O12 ^{IV}	176,6(13)
O23 ^{VII}	Mg1	O43 ^{VI}	179,1(11)	O42 ^I	Mg2	O22 ^{III}	173,2(16)
O11	Mg1	O43 ^{VI}	90,6(9)	O33 ^{II}	Mg2	O22 ^{III}	89,4(13)
O41	Mg1	O43 ^{VI}	85,6(10)	O13	Mg2	O22 ^{III}	92,6(14)
O31	Mg1	O43 ^{VI}	98,2(9)	O32 ^{VII}	Mg2	O22 ^{III}	91,7(14)
O21	Mg1	O43 ^{VI}	86,6(11)	O12 ^{IV}	Mg2	O22 ^{III}	84,9(13)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x-1, y+1, z); ^{III}(x, y+1, z); ^{IV}(-x, y+1/2, -z); ^V(-x, y-1/2, -z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(1-x, y-1/2, 1-z), ^{IX}(x, y-1, z), ^X(2-x, y-1/2, 1-z).

3. Données cristallographiques de $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{iso}) pour $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$.

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Co1	0,496 (1)	0,545(3)	0,241(2)	0,105(5)
Co2	0,004(1)	0,021(1)	0,256(1)	0,0000(6)
I1	0,157(1)	0,606(1)	0,082(1)	0,0185(5)
I2	0,342(1)	0,103(1)	0,414(1)	0,0092(5)
I3	0,824(1)	0,108(1)	0,416(1)	0,0227(7)
I4	0,676(1)	0,612(1)	0,080(1)	0,0108(5)
O11	0,322(2)	0,759(5)	0,199(3)	0,004(6)
O12	0,109(2)	0,764(5)	-0,081(3)	0,003(6)
O13	0,027(4)	0,827(8)	0,107(4)	0,028(9)
O21	0,470(4)	0,330(8)	0,397(4)	0,022(9)
O22	0,174(3)	0,231(6)	0,292(3)	0,005(6)
O23	0,375(3)	0,261(6)	0,576(3)	0,011(8)
O31	0,678(4)	0,284(8)	0,275(5)	0,029(12)
O32	0,860(3)	0,295(7)	0,573(4)	0,010(9)
O33	0,958(5)	0,260(10)	0,395(5)	0,037(13)
O41	0,531(5)	0,784(10)	0,091(6)	0,050(14)
O42	0,832(3)	0,768(6)	0,219(3)	0,007(7)
O43	0,647(3)	0,797(7)	-0,072(3)	0,017(8)

Distances interatomiques ($\text{\AA}$) (incertitudes) pour $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Co1	O11	2,03(3)	I2	O22	1,76(3)
Co1	O23 ^{VII}	2,09(3)	I2	O23	1,81(4)
Co1	O43 ^{VI}	2,14(3)	I2	O21	1,89(4)
Co1	O21	2,16(5)			
Co1	O41	2,22(6)	I2	O11 ^{II}	2,85(4)
Co1	O31	2,26(5)	I2	O22 ^{III}	2,49(4)
			I2	O32 ^{III}	2,77(4)
Co2	O22	2,01(3)			
Co2	O13 ^{II}	2,02(4)	I3	O33	1,76(5)
Co2	O32 ^{III}	2,06(3)	I3	O31	1,81(4)
Co2	O12 ^{IV}	2,09(3)	I3	O32	1,83(4)
Co2	O42 ^V	2,14(3)			
Co2	O33 ^I	2,20(5)	I3	O23 ^{III}	2,84(4)
			I3	O42 ^{II}	2,80(4)
I1	O12	1,78(3)	I3	O33 ^{VIII}	2,86(4)
I1	O11	1,78(2)			
I1	O13	1,94(4)	I4	O43	1,79(4)
			I4	O42	1,81(3)
I1	O13 ^{IV}	2,50(3)	I4	O41	1,87(6)
I1	O43 ^{VI}	2,70(3)			
I1	O22	2,92(3)	I4	O41 ^{VI}	2,66(4)
			I4	O31	2,70(4)
			I4	O12 ^{VI}	2,94(4)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x, y-1, z); ^{III}(1-x, y-1/2, 1-z); ^{IV}(-x, y-1/2, -z); ^V(x-1, y-1, z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(2-x, y-1/2, 1-z).

Valeurs des angles (°) (incertitudes) pour Co(IO₃)₂.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Co1	O23 ^{VII}	92,5(13)	O22	Co2	O13 ^{II}	86,6(15)
O11	Co1	O43 ^{VI}	85,5(12)	O22	Co2	O32 ^{III}	86,7(13)
O23 ^{VII}	Co1	O43 ^{VI}	171,9(18)	O13 ^{II}	Co2	O32 ^{III}	98,0(15)
O11	Co1	O21	88,2(15)	O22	Co2	O12 ^{IV}	86,1(10)
O23 ^{VII}	Co1	O21	78,6(15)	O13 ^{II}	Co2	O12 ^{IV}	78,7(13)
O43 ^{VI}	Co1	O21	93,4(15)	O32 ^{III}	Co2	O12 ^{IV}	172,2(14)
O11	Co1	O41	91,6(17)	O22	Co2	O42 ^V	175,5(13)
O23 ^{VII}	Co1	O41	97,9(18)	O13 ^{II}	Co2	O42 ^V	90,5(15)
O43 ^{VI}	Co1	O41	90,1(18)	O32 ^{III}	Co2	O42 ^V	90,4(13)
O21	Co1	O41	176,5(19)	O12 ^{IV}	Co2	O42 ^V	96,7(11)
O11	Co1	O31	175,5(16)	O22	Co2	O33 ^I	94,7(16)
O23 ^{VII}	Co1	O31	91,9(15)	O13 ^{II}	Co2	O33 ^I	172,6(16)
O43 ^{VI}	Co1	O31	90,0(16)	O32 ^{III}	Co2	O33 ^I	89,4(17)
O21	Co1	O31	91,7(17)	O12 ^{IV}	Co2	O33 ^I	94,1(14)
O41	Co1	O31	89(2)	O42 ^V	Co2	O33 ^I	88,6(16)

Les positions équivalentes sont : ^I(x-1, y, z); ^{II}(x, y-1, z); ^{III}(1-x, y-1/2, 1-z); ^{IV}(-x, y-1/2, -z);
^V(x-1, y-1, z); ^{VI}(1-x, y-1/2, -z); ^{VII}(1-x, y+1/2, 1-z); ^{VIII}(2-x, y-1/2, 1-z).

4. Données cristallographiques de α -Dy(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour α -Dy(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Dy	0,8278(1)	0,7540(1)	0,8549(1)	0,00820(5)
I1	0,3305(1)	0,5418(1)	0,8560(1)	0,00887(6)
I2	0,8349(1)	0,2913(1)	0,8897(1)	0,01080(6)
I3	0,7289(1)	0,5207(1)	0,6093(1)	0,00906(6)
O11	0,5284(4)	0,6729(4)	0,8624(3)	0,0208(6)
O12	0,3408(4)	0,4674(3)	0,7307(2)	0,0153(6)
O13	0,1467(4)	0,6890(3)	0,8229(2)	0,0156(6)
O21	0,8427(5)	0,4712(3)	0,8184(2)	0,0174(6)
O22	0,6365(4)	0,3303(4)	0,9538(3)	0,0249(7)
O23	1,0337(4)	0,3323(4)	0,9891(2)	0,0169(6)
O31	0,7710(4)	0,7078(3)	0,6753(2)	0,0152(6)
O32	0,6769(4)	0,5794(3)	0,4783(2)	0,0153(6)
O33	0,9759(4)	0,4699(3)	0,6116(2)	0,0168(6)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour α -Dy(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Dy	0,00705(9)	0,00874(9)	0,00853(9)	0,00077(6)	0,00051(6)	-0,00014(6)
I1	0,00798(11)	0,00889(11)	0,00956(12)	-0,00054(9)	0,00099(8)	-0,00112(8)
I2	0,01410(12)	0,00906(12)	0,00949(12)	0,00022(9)	0,00272(9)	0,00055(8)
I3	0,00776(12)	0,01057(12)	0,00896(11)	0,00077(8)	0,00170(8)	0,00038(8)
O11	0,0111(14)	0,0195(15)	0,0323(18)	-0,0083(13)	0,0053(12)	-0,0080(11)
O12	0,0176(15)	0,0152(13)	0,0132(14)	-0,0026(11)	0,0028(11)	-0,0024(10)
O13	0,0118(14)	0,0189(14)	0,0162(15)	0,0032(11)	0,0025(11)	0,0057(10)
O21	0,0299(17)	0,0097(13)	0,0109(14)	0,0011(11)	-0,0011(12)	0,0008(11)
O22	0,0154(15)	0,0370(19)	0,0242(17)	-0,0018(14)	0,0090(12)	0,0010(12)
O23	0,0169(14)	0,0199(15)	0,0123(14)	0,0013(11)	-0,0021(11)	0,0034(11)
O31	0,0244(15)	0,0103(13)	0,0109(14)	-0,0004(11)	0,0025(11)	0,0022(10)
O32	0,0136(14)	0,0210(14)	0,0106(13)	0,0029(11)	0,0002(10)	-0,0036(11)
O33	0,0125(14)	0,0160(14)	0,0232(16)	0,0049(12)	0,0065(11)	0,0056(10)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour α -Dy(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Dy	O11	2,237(3)	I2	O22	1,788(3)
Dy	O23 ^I	2,261(3)	I2	O23	1,792(3)
Dy	O33 ^{II}	2,284(3)	I2	O21	1,795(3)
Dy	O12 ^{III}	2,343(3)	I2	O13 ^V	2,984(3)
Dy	O31	2,390(3)	I2	O33 ^{VI}	3,021(3)
Dy	O13 ^{IV}	2,421(3)	I2	O31 ^{VI}	3,126(3)
Dy	O21	2,439(3)	I3	O31	1,788(3)
I1	O11	1,771(3)	I3	O32	1,791(3)
I1	O13	1,795(3)	I3	O33	1,806(3)
I1	O12	1,796(3)	I3	O21	2,796(3)
I1	O22	2,929(3)	I3	O13 ^V	3,022(3)
I1	O22 ^V	2,917(3)	I3	O32 ^{VIII}	3,022(3)
I1	O31 ^{VII}	2,727(3)			

Les positions équivalents sont : ^I (2-x, 1-y, 2-z) ; ^{II} (2-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{III} (1-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{IV} (1+x, y, z) ; ^V (1-x, y-1/2, 3/2-z) ; ^{VI} (2-x, y-1/2, 3/2-z) ; ^{VII} (1-x, 1-y, 2-z) ; ^{VIII} (1-x, 1-y, 1-z).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour α -Dy(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Dy	O23 ^I	97,2(1)				
O11	Dy	O33 ^{II}	141,2(1)				
O23 ^I	Dy	O33 ^{II}	85,6(1)				
O11	Dy	O12 ^{III}	81,4(1)				
O23 ^I	Dy	O12 ^{III}	143,0(1)				
O33 ^{II}	Dy	O12 ^{III}	74,0(1)	O11	I1	O13	96,3(1)
O11	Dy	O31	89,7(1)	O11	I1	O12	96,2(1)
O23 ^I	Dy	O31	147,2(1)	O13	I1	O12	98,8(1)
O33 ^{II}	Dy	O31	108,6(1)				
O12 ^{III}	Dy	O31	69,7(1)				
O11	Dy	O13 ^{IV}	148,3(1)	O22	I2	O23	100,9(2)
O23 ^I	Dy	O13 ^{IV}	79,6(1)	O22	I2	O21	101,2(2)
O33 ^{II}	Dy	O13 ^{IV}	70,4(1)	O23	I2	O21	98,0(1)
O12 ^{III}	Dy	O13 ^{IV}	119,9(1)				
O31	Dy	O13 ^{IV}	77,9(1)				
O11	Dy	O21	77,5(1)	O33	I3	O32	97,0(1)
O23 ^I	Dy	O21	81,0(1)	O33	I3	O31	96,9(1)
O33 ^{II}	Dy	O21	140,6(1)	O32	I3	O31	102,8(1)
O12 ^{III}	Dy	O21	133,5(1)				
O31	Dy	O21	69,3(1)				
O13 ^{IV}	Dy	O21	70,8(1)				

Les positions équivalents sont : ^I (2-x, 1-y, 2-z) ; ^{II} (2-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{III} (1-x, 1/2+y, 3/2-z) ; ^{IV} (1+x, y, z).

5. Données cristallographiques de β -Ce(IO₃)₃

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Ce(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Ce	0,5390(1)	0,2637(1)	0,4003(1)	0,00718(9)
I1	0,1642(1)	0,3629(1)	0,5228(1)	0,00744(10)
I2	0,7207(1)	0,1885(1)	0,6509(1)	0,00726(10)
I3	0,8863(1)	0,0906(1)	0,3019(1)	0,00814(10)
O11	0,3565(5)	0,3987(7)	0,4923(3)	0,0152(9)
O12	0,2155(5)	0,5295(7)	0,6202(3)	0,0124(8)
O13	0,0893(5)	0,5859(7)	0,4476(3)	0,0157(9)
O21	0,6360(5)	0,0885(7)	0,5438(3)	0,0131(9)
O22	0,5785(5)	0,3942(8)	0,6701(3)	0,0155(9)
O23	0,6442(5)	-0,0464(7)	0,7072(3)	0,0146(9)
O31	0,7398(5)	-0,0010(7)	0,3676(3)	0,0135(9)
O32	1,0499(5)	0,0931(8)	0,3834(3)	0,0174(10)
O33	0,9137(5)	-0,1822(7)	0,2554(3)	0,0101(8)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Ce(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ce	0,00616(16)	0,00833(16)	0,00763(16)	0,00034(11)	0,00321(12)	0,00153(11)
I1	0,00575(17)	0,00705(17)	0,00987(18)	-0,0001(1)	0,0023(1)	-0,0008(1)
I2	0,00626(18)	0,00724(17)	0,00852(18)	0,0003(1)	0,00184(14)	-0,0002(1)
I3	0,00765(18)	0,00814(18)	0,00914(19)	0,00042(13)	0,00311(14)	0,00162(12)
O11	0,010(2)	0,014(2)	0,023(2)	-0,0053(18)	0,0076(19)	0,0000(16)
O12	0,010(2)	0,013(2)	0,015(2)	-0,0064(17)	0,0028(17)	-0,0024(16)
O13	0,012(2)	0,015(2)	0,020(2)	0,0079(17)	0,0025(19)	-0,0016(17)
O21	0,017(2)	0,012(2)	0,008(2)	-0,0010(16)	-0,0045(17)	-0,0008(16)
O22	0,017(2)	0,017(2)	0,014(2)	0,0024(17)	0,0051(19)	0,0113(17)
O23	0,016(2)	0,013(2)	0,015(2)	0,0068(17)	0,0030(18)	-0,0034(16)
O31	0,013(2)	0,013(2)	0,017(2)	0,0041(17)	0,0088(18)	0,0040(16)
O32	0,015(2)	0,019(2)	0,016(2)	-0,0052(18)	-0,0042(19)	0,0022(17)
O33	0,009(2)	0,0099(19)	0,012(2)	-0,0011(16)	0,0074(17)	0,0005(15)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Ce(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ce	O11	2,412(4)	I2	O22	1,806(4)
Ce	O22 ^I	2,469(4)	I2	O23	1,814(4)
Ce	O31	2,473(4)	I2	O21	1,820(4)
Ce	O21	2,490(4)			
Ce	O33 ^{III}	2,496(4)	I2	O32 ^{VI}	2,735(4)
Ce	O23 ^{II}	2,524(5)	I2	O13 ^I	2,747(4)
Ce	O12 ^I	2,554(4)	I2	O23 ^{VII}	2,831(4)
Ce	O11 ^I	2,686(4)			
			I3	O32	1,796(5)
I1	O12	1,803(4)	I3	O33	1,798(4)
I1	O13	1,826(4)	I3	O31	1,822(4)
I1	O11	1,837(4)			
			I3	O12 ^I	2,755(4)
I1	O13 ^{IV}	2,369(4)	I3	O33 ^{III}	3,018(4)
I1	O31 ^{II}	2,795(4)	I3	O22 ^{VIII}	2,802(4)
I1	O32 ^V	2,762(4)			

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Ce(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Ce	O22 ^I	72,8 (2)	O33 ^{III}	Ce	O23 ^{II}	67,1(1)
O11	Ce	O31	151,9(2)	O11	Ce	O12 ^I	123,8(1)
O22 ^I	Ce	O31	135,2(1)	O22 ^I	Ce	O12 ^I	82,7(2)
O11	Ce	O21	78,8(1)	O31	Ce	O12 ^I	68,5(1)
O22 ^I	Ce	O21	144,2(1)	O21	Ce	O12 ^I	95,8(2)
O31	Ce	O21	74,6(1)	O33 ^{III}	Ce	O12 ^I	64,8(1)
O11	Ce	O33 ^{III}	136,1(1)	O23 ^{II}	Ce	O12 ^I	131,0(1)
O22 ^I	Ce	O33 ^{III}	65,6(1)	O11	Ce	O11 ^I	66,4(2)
O31	Ce	O33 ^{III}	71,2(1)	O22 ^I	Ce	O11 ^I	75,6(2)
O21	Ce	O33 ^{III}	145,0(1)	O31	Ce	O11 ^I	113,3(2)
O11	Ce	O23 ^{II}	97,3(1)	O21	Ce	O11 ^I	73,3(1)
O22 ^I	Ce	O23 ^{II}	86,0(1)	O33 ^{III}	Ce	O11 ^I	113,9(1)
O31	Ce	O23 ^{II}	88,0(1)	O23 ^{II}	Ce	O11 ^I	158,2(1)
O21	Ce	O23 ^{II}	119,3(1)	O12 ^I	Ce	O11 ^I	58,8(1)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

6. Données cristallographiques de β -Pr(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Pr(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Pr	0,5392(1)	0,2648(1)	0,4002(1)	0,01513(17)
I1	0,1645(1)	0,3619(1)	0,5226(1)	0,01578(18)
I2	0,7204(1)	0,1883(1)	0,6506(1)	0,01528(19)
I3	0,8854(1)	0,0909(1)	0,3018(1)	0,01622(19)
O11	0,3573(9)	0,3985(11)	0,4911(5)	0,0216(16)
O12	0,2167(8)	0,5298(11)	0,6199(5)	0,0171(14)
O13	0,0889(9)	0,5838(12)	0,4457(5)	0,0238(17)
O21	0,6353(8)	0,0895(11)	0,5436(4)	0,0174(15)
O22	0,5777(8)	0,3956(12)	0,6708(5)	0,0206(15)
O23	0,6424(9)	-0,0482(12)	0,7063(6)	0,0276(18)
O31	0,7371(9)	0,0008(12)	0,3669(5)	0,0236(16)
O32	1,0497(9)	0,0917(14)	0,3833(6)	0,0279(19)
O33	0,9132(9)	-0,1843(11)	0,2553(5)	0,0209(16)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Pr(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr	0,0145(3)	0,0157(3)	0,0155(3)	0,00056(19)	0,0032(2)	0,0015(2)
I1	0,0147(3)	0,0138(3)	0,0186(3)	0,0001(2)	0,0013(3)	-0,0008(2)
I2	0,0147(3)	0,0143(3)	0,0169(4)	0,0001(2)	0,0019(3)	-0,0002(2)
I3	0,0161(3)	0,0149(3)	0,0177(4)	0,0006(2)	0,0024(3)	0,0013(2)
O11	0,017(4)	0,018(3)	0,034(4)	-0,003(3)	0,017(3)	-0,001(3)
O12	0,019(4)	0,017(3)	0,016(4)	-0,009(3)	0,003(3)	-0,004(3)
O13	0,023(4)	0,018(3)	0,029(4)	0,014(3)	-0,001(3)	0,002(3)
O21	0,026(4)	0,023(3)	0,004(3)	0,003(2)	0,002(3)	-0,003(3)
O22	0,018(4)	0,025(3)	0,021(4)	0,001(3)	0,009(3)	0,012(3)
O23	0,020(4)	0,016(3)	0,045(5)	0,006(3)	-0,005(4)	-0,004(3)
O31	0,022(4)	0,023(4)	0,027(4)	0,002(3)	0,006(3)	0,002(3)
O32	0,017(4)	0,029(4)	0,034(5)	-0,011(3)	-0,013(4)	0,008(3)
O33	0,025(4)	0,015(3)	0,024(4)	0,001(3)	0,011(3)	0,000(3)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Pr(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Pr	O11	2,387(7)	I2	O22	1,814(7)
Pr	O31	2,447(8)	I2	O21	1,817(7)
Pr	O22 ^I	2,456(7)	I2	O23	1,820(8)
Pr	O21	2,486(6)			
Pr	O33 ^{III}	2,488(8)	I2	O32 ^{VI}	2,723(8)
Pr	O23 ^{II}	2,503(8)	I2	O13 ^I	2,729(8)
Pr	O12 ^I	2,530(7)	I2	O23 ^{VII}	2,843(8)
Pr	O11 ^I	2,688(8)			
			I3	O32	1,799(7)
I1	O12	1,807(6)	I3	O33	1,808(7)
I1	O13	1,837(7)	I3	O31	1,822(8)
I1	O11	1,842(7)			
			I3	O12 ^I	2,751(8)
I1	O13 ^{IV}	2,373(8)	I3	O33 ^{III}	2,995(8)
I1	O31 ^{II}	2,809(8)	I3	O22 ^{VIII}	2,784(8)
I1	O32 ^V	2,762(8)			

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Pr(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Pr	O31	152,1(3)	O33 ^{III}	Pr	O23 ^{II}	66,8(3)
O11	Pr	O22 ^I	73,1(3)	O11	Pr	O12 ^I	123,9(2)
O31	Pr	O22 ^I	134,8(2)	O31	Pr	O12 ^I	68,8(2)
O11	Pr	O21	78,8(3)	O22 ^I	Pr	O12 ^I	82,7(2)
O31	Pr	O21	74,9(2)	O21	Pr	O12 ^I	95,9(2)
O22 ^I	Pr	O21	144,6(2)	O33 ^{III}	Pr	O12 ^I	65,1(2)
O11	Pr	O33 ^{III}	136,3(3)	O23 ^{II}	Pr	O12 ^I	131,1(2)
O31	Pr	O33 ^{III}	70,7(2)	O11	Pr	O11 ^I	66,1(3)
O22 ^I	Pr	O33 ^{III}	65,6(2)	O31	Pr	O11 ^I	113,9(2)
O21	Pr	O33 ^{III}	144,9(2)	O22 ^I	Pr	O11 ^I	76,1(2)
O11	Pr	O23 ^{II}	97,2(3)	O21	Pr	O11 ^I	73,0(2)
O31	Pr	O23 ^{II}	87,5(3)	O33 ^{III}	Pr	O11 ^I	114,8(2)
O22 ^I	Pr	O23 ^{II}	85,9(2)	O23 ^{II}	Pr	O11 ^I	158,3(2)
O21	Pr	O23 ^{II}	119,1(2)	O12 ^I	Pr	O11 ^I	59,1(2)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

7. Données cristallographiques de β -Eu(IO₃)₃

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Eu(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Eu	0,5404(1)	0,2706(1)	0,3991(1)	0,00855(7)
I1	0,1656(1)	0,3580(1)	0,5219(1)	0,00779(7)
I2	0,7196(1)	0,1882(1)	0,6486(1)	0,00761(7)
I3	0,8832(1)	0,0919(1)	0,3017(1)	0,00826(7)
O11	0,3600(4)	0,3904(6)	0,4903(2)	0,0152(7)
O12	0,2200(4)	0,5308(6)	0,6194(2)	0,0132(7)
O13	0,0902(4)	0,5796(6)	0,4448(2)	0,0153(7)
O21	0,6375(4)	0,0986(6)	0,5389(2)	0,0152(7)
O22	0,5764(4)	0,3965(6)	0,6710(2)	0,0155(7)
O23	0,6387(4)	-0,0533(6)	0,7005(2)	0,0160(7)
O31	0,7316(4)	0,0016(6)	0,3662(2)	0,0136(7)
O32	1,0470(4)	0,0895(6)	0,3862(2)	0,0174(7)
O33	0,9127(4)	-0,1849(6)	0,2555(2)	0,0118(7)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Eu(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Eu	0,00759(11)	0,01016(12)	0,00800(11)	0,00036(8)	0,00130(8)	0,00256(8)
I1	0,00664(14)	0,00732(13)	0,00931(14)	-0,0001(1)	0,00051(10)	-0,0005(1)
I2	0,00666(14)	0,00758(13)	0,00842(14)	0,00014(10)	0,00019(10)	-0,0002(1)
I3	0,00738(14)	0,00863(13)	0,00879(14)	0,00028(10)	0,00106(10)	0,00130(11)
O11	0,0087(15)	0,0158(16)	0,0220(18)	-0,0006(14)	0,0052(13)	-0,0007(14)
O12	0,0113(16)	0,0133(16)	0,0141(16)	-0,0042(13)	-0,0012(12)	-0,0020(13)
O13	0,0102(16)	0,0152(17)	0,0198(18)	0,0084(13)	-0,0013(13)	0,0010(14)
O21	0,0168(17)	0,0156(16)	0,0114(16)	-0,0027(13)	-0,0051(13)	0,0019(14)
O22	0,0155(17)	0,0139(16)	0,0172(17)	0,0022(13)	0,0025(14)	0,0081(14)
O23	0,0168(17)	0,0158(17)	0,0153(17)	0,0037(13)	0,0015(14)	-0,0064(14)
O31	0,0130(16)	0,0136(16)	0,0157(16)	0,0045(13)	0,0079(13)	0,0024(14)
O32	0,0155(17)	0,0161(17)	0,0188(18)	-0,0043(14)	-0,0053(14)	0,0048(15)
O33	0,0138(16)	0,0098(15)	0,0120(15)	-0,0013(12)	0,0025(13)	0,0007(13)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Eu(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Eu	O11	2,331(3)	I2	O21	1,811(3)
Eu	O31	2,402(3)	I2	O23	1,813(3)
Eu	O22 ^I	2,403(3)	I2	O22	1,816(3)
Eu	O23 ^{II}	2,411(3)			
Eu	O21	2,414(3)	I2	O32 ^{VI}	2,719(4)
Eu	O33 ^{III}	2,445(3)	I2	O13 ^I	2,687(4)
Eu	O12 ^I	2,446(4)	I2	O23 ^{VII}	2,904(4)
Eu	O11 ^I	2,689(4)			
			I3	O32	1,805(3)
I1	O12	1,814(3)	I3	O33	1,809(3)
I1	O13	1,825(3)	I3	O31	1,821(3)
I1	O11	1,831(3)			
			I3	O12 ^I	2,733(4)
I1	O13 ^{IV}	2,381(4)	I3	O33 ^{III}	2,941(4)
I1	O31 ^{II}	2,799(4)	I3	O22 ^{VIII}	2,756(4)
I1	O32 ^V	2,705(4)			

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Eu(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Eu	O31	149,5(1)	O21	Eu	O33 ^{III}	143,9(1)
O11	Eu	O22 ^I	74,5(1)	O11	Eu	O12 ^I	125,0(1)
O31	Eu	O22 ^I	135,9(1)	O31	Eu	O12 ^I	70,5(1)
O11	Eu	O23 ^{II}	95,7(1)	O22 ^I	Eu	O12 ^I	83,2(1)
O31	Eu	O23 ^{II}	86,2(1)	O23 ^{II}	Eu	O12 ^I	133,1(1)
O22 ^I	Eu	O23 ^{II}	87,0(1)	O21	Eu	O12 ^I	95,0(1)
O11	Eu	O21	78,3(1)	O33 ^{III}	Eu	O12 ^I	66,0(1)
O31	Eu	O21	74,0(1)	O11	Eu	O11 ^I	66,1(1)
O22 ^I	Eu	O21	145,0(1)	O31	Eu	O11 ^I	116,1(1)
O23 ^{II}	Eu	O21	117,5(1)	O22 ^I	Eu	O11 ^I	75,9(1)
O11	Eu	O33 ^{III}	137,9(1)	O23 ^{II}	Eu	O11 ^I	157,6(1)
O31	Eu	O33 ^{III}	70,7(1)	O21	Eu	O11 ^I	73,2(1)
O22 ^I	Eu	O33 ^{III}	66,4(1)	O33 ^{III}	Eu	O11 ^I	116,1(1)
O23 ^{II}	Eu	O33 ^{III}	68,1(1)	O12 ^I	Eu	O11 ^I	59,8(1)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

8. Données cristallographiques de β -Gd(IO₃)₃

Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Gd(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Gd	0,5408(1)	0,2731(1)	0,3987(1)	0,00970(7)
I1	0,1659(1)	0,3571(1)	0,5217(1)	0,00901(8)
I2	0,7195(1)	0,1880(1)	0,6480(1)	0,00868(8)
I3	0,8829(1)	0,0924(1)	0,3018(1)	0,00931(8)
O11	0,3593(5)	0,3900(7)	0,4899(3)	0,0163(8)
O12	0,2217(5)	0,5297(6)	0,6191(3)	0,0139(8)
O13	0,0896(5)	0,5779(7)	0,4439(3)	0,0159(8)
O21	0,6394(5)	0,1030(7)	0,5373(3)	0,0157(8)
O22	0,5771(5)	0,3965(7)	0,6709(3)	0,0158(8)
O23	0,6374(5)	-0,0540(7)	0,6986(3)	0,0159(8)
O31	0,7307(5)	0,0016(7)	0,3660(3)	0,0162(8)
O32	1,0462(5)	0,0887(7)	0,3868(3)	0,0182(9)
O33	0,9127(5)	-0,1839(6)	0,2561(2)	0,0120(7)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Gd(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Gd	0,0093(1)	0,0117(1)	0,00808(12)	0,0003(1)	0,0011(1)	0,0028(1)
I1	0,0089(2)	0,0089(2)	0,0091(2)	-0,0002(1)	0,0005(1)	-0,0006(1)
I2	0,0083(2)	0,0092(2)	0,0083(2)	0,0002(1)	0,0003(1)	-0,0002(1)
I3	0,0092(2)	0,0099(2)	0,0088(2)	0,0003(1)	0,001(1)	0,0015(1)
O11	0,011(2)	0,020(2)	0,020(2)	-0,0005(16)	0,0070(16)	0,0004(15)
O12	0,017(2)	0,014(2)	0,0117(18)	-0,0051(14)	0,0019(15)	-0,0030(15)
O13	0,011(2)	0,016(2)	0,019(2)	0,0059(15)	0,0000(15)	-0,0003(15)
O21	0,019(2)	0,016(2)	0,0105(19)	-0,0025(14)	-0,0043(15)	0,0011(15)
O22	0,013(2)	0,018(2)	0,016(2)	0,0005(15)	0,0008(15)	0,0093(15)
O23	0,018(2)	0,011(2)	0,018(2)	0,0063(14)	0,0023(16)	-0,0038(14)
O31	0,018(2)	0,016(2)	0,0163(19)	0,0030(15)	0,0085(16)	0,0045(16)
O32	0,016(2)	0,020(2)	0,015(2)	-0,0068(16)	-0,0095(16)	0,0052(16)
O33	0,017(2)	0,0104(18)	0,0087(17)	-0,0024(13)	0,0043(15)	-0,0009(14)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Gd(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Gd	O11	2,325(4)	I2	O21	1,798(4)
Gd	O21	2,381(4)	I2	O23	1,807(4)
Gd	O23 ^{II}	2,384(4)	I2	O22	1,813(4)
Gd	O22 ^I	2,386(4)			
Gd	O31	2,400(4)	I2	O32 ^{VI}	2,718(4)
Gd	O12 ^I	2,421(4)	I2	O13 ^I	2,677(4)
Gd	O33 ^{III}	2,428(4)	I2	O23 ^{VII}	2,918(4)
I1	O12	1,803(4)	I3	O32	1,796(4)
I1	O11	1,821(4)	I3	O33	1,800(4)
I1	O13	1,823(4)	I3	O31	1,817(4)
I1	O13 ^{IV}	2,383(4)	I3	O12 ^I	2,737(4)
I1	O31 ^{II}	2,789(4)	I3	O33 ^{III}	2,936(4)
I1	O32 ^V	2,685(4)	I3	O22 ^{VIII}	2,754(4)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Gd(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Gd	O21	78,9(1)	O21	Gd	O12 ^I	94,4(1)
O11	Gd	O23 ^{II}	94,7(1)	O23 ^{II}	Gd	O12 ^I	134,2(1)
O21	Gd	O23 ^{II}	116,7(1)	O22 ^I	Gd	O12 ^I	83,6(1)
O11	Gd	O22 ^I	74,2(1)	O31	Gd	O12 ^I	71,1(1)
O21	Gd	O22 ^I	145,1(1)	O11	Gd	O33 ^{III}	137,9(1)
O23 ^{II}	Gd	O22 ^I	87,6(1)	O21	Gd	O33 ^{III}	143,2(1)
O11	Gd	O31	149,0(1)	O23 ^{II}	Gd	O33 ^{III}	68,9(1)
O21	Gd	O31	73,4(1)	O22 ^I	Gd	O33 ^{III}	66,9(1)
O23 ^{II}	Gd	O31	85,9(1)	O31	Gd	O33 ^{III}	70,9(1)
O22 ^I	Gd	O31	136,7(1)	O12 ^I	Gd	O33 ^{III}	66,3(1)
O11	Gd	O12 ^I	125,3(1)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

9. Données cristallographiques de β -Tb(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Tb(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Tb	0,5412(1)	0,2750(1)	0,3979(1)	0,01152(15)
I1	0,1662(1)	0,3555(1)	0,5214(1)	0,01039(17)
I2	0,7192(1)	0,1885(1)	0,6473(1)	0,01016(17)
I3	0,8827(1)	0,0929(1)	0,3017(1)	0,01053(17)
O11	0,3617(10)	0,3847(15)	0,4900(6)	0,0204(18)
O12	0,2239(10)	0,5289(14)	0,6186(6)	0,0153(16)
O13	0,0908(10)	0,5736(14)	0,4441(6)	0,0179(17)
O21	0,6403(11)	0,1087(15)	0,5350(6)	0,0201(18)
O22	0,5793(10)	0,3980(15)	0,6715(6)	0,0170(17)
O23	0,6359(9)	-0,0563(13)	0,6974(5)	0,0141(16)
O31	0,7280(9)	0,0022(14)	0,3645(5)	0,0122(16)
O32	1,0462(11)	0,0858(15)	0,3881(6)	0,0196(18)
O33	0,9129(9)	-0,1836(13)	0,2559(5)	0,0123(16)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Tb(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tb	0,0072(3)	0,0175(3)	0,0090(2)	0,00041(19)	-0,0022(2)	0,0028(2)
I1	0,0066(3)	0,0138(3)	0,0099(3)	0,0000(2)	-0,0027(3)	-0,0003(3)
I2	0,0067(3)	0,0136(3)	0,0093(3)	0,0002(2)	-0,0024(3)	0,0001(2)
I3	0,0069(3)	0,0147(3)	0,0092(3)	0,0004(3)	-0,0027(3)	0,0013(3)
O11	0,013(4)	0,025(4)	0,024(5)	-0,004(4)	0,002(4)	0,000(3)
O12	0,006(4)	0,024(4)	0,014(4)	-0,005(3)	-0,005(3)	0,000(3)
O13	0,010(4)	0,022(4)	0,021(4)	0,006(3)	0,000(3)	0,001(3)
O21	0,022(5)	0,024(5)	0,012(4)	-0,007(3)	-0,007(4)	0,005(4)
O22	0,012(4)	0,024(4)	0,016(4)	0,001(3)	0,003(3)	0,007(3)
O23	0,009(4)	0,016(4)	0,016(4)	0,004(3)	-0,003(3)	-0,007(3)
O31	0,006(4)	0,022(4)	0,009(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,006(3)
O32	0,020(5)	0,022(4)	0,014(4)	-0,009(3)	-0,010(4)	0,002(4)
O33	0,006(4)	0,017(4)	0,012(4)	0,006(3)	-0,007(3)	-0,002(3)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Tb(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Tb	O11	2,308(8)	I2	O22	1,809(8)
Tb	O21	2,358(9)	I2	O21	1,812(9)
Tb	O23 ^{II}	2,368(8)	I2	O23	1,826(8)
Tb	O22 ^I	2,386(8)			
Tb	O31	2,393(7)	I2	O32 ^{VI}	2,718(8)
Tb	O12 ^I	2,397(8)	I2	O13 ^I	2,680(8)
Tb	O33 ^{III}	2,411(8)	I2	O23 ^{VII}	2,943(8)
I1	O13	1,810(9)	I3	O33	1,809(8)
I1	O12	1,811(8)	I3	O32	1,814(9)
I1	O11	1,834(9)	I3	O31	1,821(7)
I1	O13 ^{IV}	2,402(8)	I3	O12 ^I	2,756 (8)
I1	O31 ^{II}	2,815(8)	I3	O33 ^{III}	2,940(8)
I1	O32 ^V	2,680(8)	I3	O22 ^{VIII}	2,758(8)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Tb(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Tb	O21	78,3(3)	O11	Tb	O23 ^{II}	94,4(3)
O11	Tb	O33 ^{III}	138,8(3)	O21	Tb	O23 ^{II}	116,6(3)
O21	Tb	O33 ^{III}	143,0(3)	O11	Tb	O22 ^I	74,8(3)
O23 ^{II}	Tb	O33 ^{III}	69,2(3)	O21	Tb	O22 ^I	145,1(3)
O22 ^I	Tb	O33 ^{III}	67,1(3)	O23 ^{II}	Tb	O22 ^I	87,5(3)
O31	Tb	O33 ^{III}	70,8(3)	O11	Tb	O12 ^I	125,3(3)
O12 ^I	Tb	O33 ^{III}	66,9(3)	O21	Tb	O12 ^I	93,7(3)
O11	Tb	O31	147,8(3)	O23 ^{II}	Tb	O12 ^I	135,1(3)
O21	Tb	O31	73,3(3)	O22 ^I	Tb	O12 ^I	84,2(3)
O23 ^{II}	Tb	O31	85,2(3)	O31	Tb	O12 ^I	72,0(3)
O22 ^I	Tb	O31	137,1(3)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

10. Données cristallographiques de β -Dy(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Dy(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Dy	0,5415(1)	0,2772(1)	0,3973(1)	0,00919(7)
I1	0,1666(1)	0,3543(1)	0,5211(1)	0,00781(8)
I2	0,7191(1)	0,1890(1)	0,6465(1)	0,00789(8)
I3	0,8826(1)	0,0936(1)	0,3019(1)	0,00815(8)
O11	0,3608(4)	0,3804(6)	0,4885(3)	0,0165(8)
O12	0,2240(4)	0,5300(6)	0,6181(2)	0,0124(7)
O13	0,0900(4)	0,5707(6)	0,4421(2)	0,0149(8)
O21	0,6431(5)	0,1125(6)	0,5336(2)	0,0164(8)
O22	0,5786(4)	0,3975(6)	0,6712(2)	0,0147(8)
O23	0,6338(5)	-0,0544(6)	0,6948(2)	0,0156(8)
O31	0,7272(4)	0,0073(6)	0,3651(2)	0,0123(7)
O32	1,0447(5)	0,0870(6)	0,3881(2)	0,0177(8)
O33	0,9135(4)	-0,1818(6)	0,2562(2)	0,0109(7)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Dy(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Dy	0,0084(1)	0,0115(1)	0,0078(1)	0,0006(1)	0,0015(1)	0,0029(1)
I1	0,0075(2)	0,0072(2)	0,0086(1)	-0,0001(1)	0,0004(1)	-0,0007(1)
I2	0,0075(2)	0,0080(1)	0,0081(1)	0,0001(1)	0,0007(1)	-0,0001(1)
I3	0,0082(2)	0,0082(2)	0,0081(1)	0,0001(1)	0,0011(1)	0,0011(1)
O11	0,0108(19)	0,0178(19)	0,022(2)	-0,0007(16)	0,0074(16)	0,0009(16)
O12	0,0107(19)	0,0143(18)	0,0122(17)	-0,0061(14)	0,0014(14)	-0,0039(15)
O13	0,012(2)	0,0150(18)	0,0175(19)	0,0084(15)	-0,0002(15)	0,0003(15)
O21	0,021(2)	0,0157(19)	0,0111(18)	-0,0016(15)	-0,0056(15)	0,0044(16)
O22	0,013(2)	0,0170(18)	0,0144(18)	0,0003(15)	0,0048(15)	0,0099(16)
O23	0,018(2)	0,0125(18)	0,0161(19)	0,0036(15)	0,0004(16)	-0,0045(15)
O31	0,0100(19)	0,0153(18)	0,0133(17)	0,0015(15)	0,0087(14)	0,0037(15)
O32	0,017(2)	0,019(2)	0,0155(19)	-0,0071(16)	-0,0069(16)	0,0035(17)
O33	0,0116(19)	0,0091(16)	0,0123(17)	-0,0013(13)	0,0023(14)	0,0007(14)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Dy(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Dy	O11	2,291(4)	I2	O21	1,800(3)
Dy	O21	2,341(4)	I2	O22	1,812(4)
Dy	O23 ^{II}	2,344(4)	I2	O23	1,815(4)
Dy	O31	2,369(4)			
Dy	O22 ^I	2,372(4)	I2	O13 ^I	2,665(4)
Dy	O12 ^I	2,381(4)	I2	O32 ^{VI}	2,731(4)
Dy	O33 ^{III}	2,393(4)	I2	O23 ^{VII}	2,983(4)
I1	O12	1,811(3)	I3	O32	1,800(4)
I1	O13	1,820(3)	I3	O33	1,804(3)
I1	O11	1,826(4)	I3	O31	1,818(4)
I1	O13 ^{IV}	2,411(4)	I3	O12 ^I	2,750(4)
I1	O32 ^V	2,668(4)	I3	O22 ^{VIII}	2,751(1)
I1	O31 ^{II}	2,828(4)	I3	O33 ^{III}	2,946(4)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Dy(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Dy	O21	78,9(1)	O21	Dy	O12 ^I	92,6(1)
O11	Dy	O23 ^{II}	93,1(1)	O23 ^{II}	Dy	O12 ^I	136,3(1)
O21	Dy	O23 ^{II}	115,6(1)	O31	Dy	O12 ^I	71,8(1)
O11	Dy	O31	147,0(1)	O22 ^I	Dy	O12 ^I	84,7(1)
O21	Dy	O31	72,4(1)	O11	Dy	O33 ^{III}	138,6(1)
O23 ^{II}	Dy	O31	85,0(1)	O21	Dy	O33 ^{III}	142,5(1)
O11	Dy	O22 ^I	75,0(1)	O23 ^{II}	Dy	O33 ^{III}	70,2(1)
O21	Dy	O22 ^I	145,0(1)	O31	Dy	O33 ^{III}	71,2(1)
O23 ^{II}	Dy	O22 ^I	88,9(1)	O22 ^I	Dy	O33 ^{III}	67,4(1)
O31	Dy	O22 ^I	137,7(1)	O12 ^I	Dy	O33 ^{III}	67,4(1)
O11	Dy	O12 ^I	126,2(1)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

11. Données cristallographiques de β -Ho(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Ho(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Ho	0,5419(1)	0,2793(1)	0,3967(1)	0,00933(6)
I1	0,1669(1)	0,3534(1)	0,5210(1)	0,00804(7)
I2	0,7190(1)	0,1889(1)	0,6457(1)	0,00790(7)
I3	0,8825(1)	0,0940(1)	0,3019(1)	0,00841(7)
O11	0,3618(4)	0,3776(6)	0,4883(2)	0,0171(7)
O12	0,2253(4)	0,5292(6)	0,6180(2)	0,0130(6)
O13	0,0895(4)	0,5689(6)	0,4416(2)	0,0152(7)
O21	0,6442(4)	0,1179(6)	0,5319(2)	0,0166(7)
O22	0,5787(4)	0,3978(6)	0,6707(2)	0,0144(7)
O23	0,6328(4)	-0,0542(6)	0,6929(2)	0,0155(7)
O31	0,7263(4)	0,0065(6)	0,3648(2)	0,0135(7)
O32	1,0451(4)	0,0862(6)	0,3892(2)	0,0175(7)
O33	0,9135(4)	-0,1810(5)	0,2565(2)	0,0114(6)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Ho(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ho	0,0079(1)	0,0122(1)	0,0081(1)	0,0009(1)	0,0018(1)	0,0027(1)
I1	0,0072(1)	0,0081(1)	0,0088(1)	-0,0002(1)	0,0009(1)	-0,0008(1)
I2	0,0070(1)	0,0084(1)	0,0083(1)	0,0001(1)	0,0011(1)	-0,0000(1)
I3	0,0079(1)	0,0091(1)	0,0084(1)	0,0001(1)	0,0013(1)	0,0011(1)
O11	0,011(2)	0,021(2)	0,021(2)	0,001(1)	0,008(1)	0,002(1)
O12	0,012(2)	0,014(2)	0,014(2)	-0,005(1)	0,002(1)	-0,004(1)
O13	0,010(2)	0,015(2)	0,021(2)	0,008(1)	-0,000(1)	0,001(1)
O21	0,022(2)	0,017(2)	0,010(2)	-0,003(1)	-0,004(1)	0,003(2)
O22	0,015(2)	0,015(2)	0,014(2)	0,001(1)	0,004(1)	0,008(1)
O23	0,016(2)	0,014(2)	0,017(2)	0,004(1)	0,002(1)	-0,004(1)
O31	0,013(2)	0,015(2)	0,014(2)	0,004(1)	0,007(1)	0,005(1)
O32	0,015(2)	0,019(2)	0,017(2)	-0,007(1)	-0,005(1)	0,003(1)
O33	0,015(2)	0,009(1)	0,010(2)	-0,001(1)	0,005(1)	0,001(1)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Ho(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ho	O11	2,278(3)	I2	O21	1,799(3)
Ho	O21	2,318(3)	I2	O23	1,809(3)
Ho	O23 ^{II}	2,323(3)	I2	O22	1,809(3)
Ho	O22 ^I	2,352(3)			
Ho	O12 ^I	2,354(3)	I2	O32 ^{VI}	2,720(3)
Ho	O31	2,367(3)	I2	O13 ^I	2,659(3)
Ho	O33 ^{III}	2,386(3)	I2	O23 ^{VII}	3,012(3)
I1	O12	1,811(3)	I3	O33	1,801(3)
I1	O13	1,819(3)	I3	O32	1,805(3)
I1	O11	1,824(3)	I3	O31	1,819(3)
I1	O13 ^{IV}	2,406(3)	I3	O12 ^I	2,756(3)
I1	O31 ^{II}	2,823(3)	I3	O33 ^{III}	2,935(3)
I1	O32 ^V	2,651(3)	I3	O22 ^{VIII}	2,754(3)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Ho(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Ho	O21	78,4(1)	O21	Ho	O31	72,3(1)
O11	Ho	O23 ^{II}	92,7(1)	O23 ^{II}	Ho	O31	84,3(1)
O21	Ho	O23 ^{II}	114,9(1)	O22 ^I	Ho	O31	138,4(1)
O11	Ho	O22 ^I	75,4(1)	O12 ^I	Ho	O31	72,6(1)
O21	Ho	O22 ^I	144,6(1)	O11	Ho	O33 ^{III}	139,3(1)
O23 ^{II}	Ho	O22 ^I	89,7(1)	O21	Ho	O33 ^{III}	142,4(1)
O11	Ho	O12 ^I	126,4(1)	O23 ^{II}	Ho	O33 ^{III}	70,9(1)
O21	Ho	O12 ^I	92,3(1)	O22 ^I	Ho	O33 ^{III}	67,8(1)
O23 ^{II}	Ho	O12 ^I	137,1(1)	O12 ^I	Ho	O33 ^{III}	67,7(1)
O22 ^I	Ho	O12 ^I	84,8(1)	O31	Ho	O33 ^{III}	71,4(1)
O11	Ho	O31	145,9(1)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

12. Données cristallographiques de β -Er(IO₃)₃Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour β -Er(IO₃)₃.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Er	0,5421(1)	0,2806(1)	0,3960(1)	0,00741(12)
I1	0,1673(1)	0,3523(1)	0,5207(1)	0,00588(13)
I2	0,7187(1)	0,1898(1)	0,6449(1)	0,00614(14)
I3	0,8825(1)	0,0942(1)	0,3019(1)	0,00636(14)
O11	0,3625(8)	0,3726(11)	0,4878(5)	0,0153(13)
O12	0,2264(7)	0,5285(11)	0,6172(4)	0,0120(12)
O13	0,0904(7)	0,5666(11)	0,4405(4)	0,0130(12)
O21	0,6461(8)	0,1229(11)	0,5306(4)	0,0138(13)
O22	0,5782(7)	0,3979(11)	0,6710(4)	0,0131(12)
O23	0,6316(7)	-0,0550(11)	0,6905(4)	0,0136(13)
O31	0,7247(7)	0,0075(10)	0,3638(4)	0,0111(11)
O32	1,0456(8)	0,0873(11)	0,3901(4)	0,0158(13)
O33	0,9137(7)	-0,1801(10)	0,2570(4)	0,0093(11)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes pour β -Er(IO₃)₃.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Er	0,00670(19)	0,0091(2)	0,00647(18)	0,00122(12)	0,00108(13)	0,00236(13)
I1	0,0060(2)	0,0049(2)	0,0064(2)	-0,0002(2)	-0,0003(2)	-0,0009(2)
I2	0,0061(3)	0,0056(2)	0,0065(2)	0,00005(17)	0,00004(18)	-0,0002(2)
I3	0,0065(3)	0,0059(2)	0,0066(2)	0,00010(17)	0,00041(18)	0,00111(17)
O11	0,011(3)	0,018(3)	0,018(3)	0,001(3)	0,005(2)	0,003(3)
O12	0,011(3)	0,014(3)	0,011(3)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,003(2)
O13	0,009(3)	0,013(3)	0,017(3)	0,006(2)	0,001(2)	-0,003(2)
O21	0,018(3)	0,015(3)	0,007(3)	-0,001(2)	-0,005(2)	0,000(3)
O22	0,010(3)	0,013(3)	0,017(3)	0,002(2)	0,005(2)	0,007(2)
O23	0,013(3)	0,013(3)	0,015(3)	0,005(2)	0,000(2)	-0,005(2)
O31	0,011(3)	0,011(3)	0,013(3)	0,004(2)	0,004(2)	0,004(2)
O32	0,017(3)	0,016(3)	0,013(3)	-0,007(2)	-0,007(2)	0,003(3)
O33	0,012(3)	0,007(3)	0,009(3)	0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour β -Er(IO₃)₃.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Er	O11	2,264(7)	I2	O21	1,792(6)
Er	O23 ^{II}	2,297(6)	I2	O23	1,813(6)
Er	O21	2,304(6)	I2	O22	1,814(6)
Er	O12 ^I	2,336(6)			
Er	O22 ^I	2,347(6)	I2	O32 ^{VI}	2,727(7)
Er	O31	2,360(6)	I2	O13 ^I	2,644(7)
Er	O33 ^{III}	2,376(6)	I2	O23 ^{VII}	3,046(7)
I1	O12	1,808(6)	I3	O33	1,800(6)
I1	O13	1,822(6)	I3	O32	1,813(6)
I1	O11	1,823(7)	I3	O31	1,817(6)
I1	O13 ^{IV}	2,424(7)	I3	O12 ^I	2,772(7)
I1	O31 ^{II}	2,840(7)	I3	O33 ^{III}	2,938(7)
I1	O32 ^V	2,631(7)	I3	O22 ^{VIII}	2,742(7)

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z) ; ^{IV} (-x, 1-y, 1-z) ; ^V (x-1, y, z) ; ^{VI} (2-x, -y, 1-z) ; ^{VII} (3/2-x, y+1/2, 3/2-z) ; ^{VIII} (x+1/2, 1/2-y, z-1/2).

Angles de liaisons (°) (incertitudes) pour β -Er(IO₃)₃.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	Er	O23 ^{II}	91,8(2)	O23 ^{II}	Er	O31	83,8(2)
O11	Er	O21	78,1(2)	O21	Er	O31	72,3(2)
O23	Er	O21 ^{II}	114,4(2)	O12 ^I	Er	O31	73,4(2)
O11	Er	O12 ^I	126,5(2)	O22 ^I	Er	O31	138,6(2)
O23 ^{II}	Er	O12 ^I	138,5(2)	O11	Er	O33 ^{III}	139,7(2)
O21	Er	O12 ^I	91,3(2)	O23 ^{II}	Er	O33 ^{III}	71,8(2)
O11	Er	O22 ^I	76,0(2)	O21	Er	O33 ^{III}	142,1(2)
O23 ^{II}	Er	O22 ^I	90,6(2)	O12 ^I	Er	O33 ^{III}	68,3(2)
O21	Er	O22 ^I	144,3(2)	O22 ^I	Er	O33 ^{III}	67,9(2)
O12 ^I	Er	O22 ^I	84,8(2)	O31	Er	O33 ^{III}	71,4(2)
O11	Er	O31	144,9(2)				

Les positions équivalentes sont : ^I (1-x, 1-y, 1-z) ; ^{II} (1-x, -y, 1-z) ; ^{III} (3/2-x, y+1/2, 1/2-z).

13. Données cristallographiques de $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$.Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$.

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ag1	0,6371(1)	0,2101(1)	0,7848(1)	0,0265(2)
Ag2	0,5636(1)	0,2664(1)	0,3702(1)	0,0255(2)
Bi1	0,5197(1)	0,2827(1)	0,6643(1)	0,01218(9)
Bi2	0,7274(1)	0,6868(1)	0,6655(1)	0,01555(9)
I1	0,4439(1)	0,7585(1)	0,7574(1)	0,01033(14)
I2	0,4049(1)	0,3149(1)	0,5267(1)	0,01208(15)
I3	0,5017(1)	0,7981(1)	0,4560(1)	0,01087(14)
I4	0,6065(1)	0,7548(1)	0,6246(1)	0,01186(13)
I5	0,6650(1)	0,2978(1)	0,4635(1)	0,01651(14)
I6	0,8045(1)	0,2361(1)	0,5674(1)	0,01167(14)
I7	0,8435(1)	0,6783(1)	0,7974(1)	0,01214(15)
I8	0,7455(1)	0,2018(1)	0,8713(1)	0,01277(16)
O11	0,4888(3)	0,5660(15)	0,7887(8)	0,021(2)
O12	0,4478(3)	0,9547(14)	0,8701(7)	0,0201(19)
O13	0,4697(3)	0,9490(15)	0,6629(7)	0,0195(19)
O21	0,4528(3)	0,4402(15)	0,5859(8)	0,0224(19)
O22	0,3679(3)	0,4757(17)	0,6061(8)	0,029(2)
O23	0,4043(3)	0,4907(14)	0,4095(8)	0,022(2)
O31	0,5370(3)	0,6049(15)	0,5307(7)	0,0172(17)
O32	0,5220(3)	1,0834(13)	0,5041(7)	0,0179(18)
O33	0,5341(3)	0,8229(14)	0,3409(7)	0,0178(18)
O41	0,5844(3)	0,5222(14)	0,7092(7)	0,0181(17)
O42	0,5775(2)	0,9998(15)	0,6839(7)	0,0217(17)
O43	0,6544(2)	0,8222(13)	0,7003(6)	0,0193(16)
O51	0,6690(3)	0,3969(15)	0,5985(7)	0,027(2)
O52	0,6289(3)	0,0514(14)	0,4715(7)	0,0247(19)
O53	0,6254(4)	0,5109(12)	0,4192(10)	0,0258(17)
O61	0,7601(3)	0,4348(16)	0,5395(8)	0,025(2)
O62	0,8003(3)	0,0618(14)	0,4507(8)	0,022(2)
O63	0,7787(3)	0,0436(14)	0,6606(8)	0,024(2)
O71	0,7947(3)	0,5544(14)	0,7416(8)	0,020(2)
O72	0,8794(3)	0,5169(17)	0,7149(7)	0,025(2)
O73	0,8464(3)	0,5053(15)	0,9167(8)	0,0205(19)
O81	0,7102(3)	0,4100(13)	0,8011(8)	0,0207(19)
O82	0,7240(3)	-0,0679(14)	0,8167(8)	0,024(2)
O83	0,7138(3)	0,1769(14)	0,9888(7)	0,0206(19)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes lourds pour AgBi(IO₃)₄.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag1	0,0270(5)	0,0210(4)	0,0313(6)	-0,0074(4)	-0,0074(4)	0,0021(3)
Ag2	0,0235(5)	0,0296(4)	0,0236(6)	0,0072(4)	0,0021(4)	-0,0078(4)
Bi1	0,01323(18)	0,01304(16)	0,0103(2)	0,00001(15)	0,00034(14)	0,00060(14)
Bi2	0,01554(19)	0,01819(18)	0,0129(2)	0,00123(16)	0,00019(15)	0,00444(14)
I1	0,0092(3)	0,0086(3)	0,0132(4)	-0,0016(3)	0,0006(2)	-0,0002(3)
I2	0,0102(3)	0,0139(3)	0,0121(4)	-0,0006(3)	-0,0008(3)	-0,0001(3)
I3	0,0105(3)	0,0109(3)	0,0112(4)	0,0018(3)	-0,0013(3)	-0,0009(2)
I4	0,0107(3)	0,0099(3)	0,0150(3)	-0,0028(2)	0,0027(2)	-0,0007(2)
I5	0,0165(3)	0,0163(3)	0,0168(4)	-0,0027(3)	0,0039(3)	-0,0010(3)
I6	0,0102(3)	0,0115(3)	0,0133(4)	-0,0015(3)	0,0008(2)	0,0001(3)
I7	0,0104(3)	0,0146(3)	0,0115(4)	-0,0006(3)	-0,0001(3)	0,0000(2)
I8	0,0124(3)	0,0110(3)	0,0149(4)	0,0024(3)	0,0000(3)	-0,0007(2)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour AgBi(IO₃)₄.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag1	O53 ^I	2,349(11)	Bi1	O32 ^{II}	2,325(9)
Ag1	O43 ^{II}	2,483(7)	Bi1	O33 ^I	2,362(9)
Ag1	O42 ^{II}	2,552(8)	Bi1	O42 ^{II}	2,425(8)
Ag1	O81	2,570(9)	Bi1	O13 ^{II}	2,446(8)
Ag1	O41	2,588(9)	Bi1	O11	2,453(9)
Ag1	O51	2,791(9)	Bi1	O21	2,487(9)
Ag1	O52 ^V	2,805(9)	Bi1	O41	2,503(8)
Ag1	O82	3,176(9)	Bi1	O31	2,541(8)
Ag2	O32 ^{II}	2,397(8)	Bi2	O82 ^{IV}	2,367(9)
Ag2	O53	2,457(10)	Bi2	O61	2,382(8)
Ag2	O41 ^{III}	2,463(9)	Bi2	O81	2,386(9)
Ag2	O33 ^{II}	2,672(9)	Bi2	O83 ^{III}	2,407(9)
Ag2	O31	2,917(9)	Bi2	O71	2,440(8)
Ag2	O11 ^{III}	2,734(9)	Bi2	O43	2,473(7)
Ag2	O42 ^{III}	2,838(9)	Bi2	O63 ^{IV}	2,572(8)
Ag2	O52	2,700(9)	Bi2	O51	2,592(9)
I1	O13	1,808(8)	I5	O52	1,790(7)
I1	O12	1,809(8)	I5	O51	1,808(9)
I1	O11	1,821(8)	I5	O53	1,811(10)
I2	O23	1,786(9)	I6	O62	1,780(9)
I2	O22	1,795(9)	I6	O63	1,805(9)
I2	O21	1,823(9)	I6	O61	1,820(8)
I3	O33	1,802(8)	I7	O72	1,800(9)
I3	O31	1,812(8)	I7	O73	1,801(9)
I3	O32	1,821(8)	I7	O71	1,827(8)
I4	O42	1,817(8)	I8	O82	1,790(8)
I4	O43	1,823(8)	I8	O83	1,817(9)
I4	O41	1,832(7)	I8	O81	1,836(9)

Les positions équivalentes sont : ^I (x, 1-y, z+1/2) ; ^{II} (x, y-1, z) ; ^{III} (x, 1-y, z-1/2) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^V (x, -y, z+1/2).

14. Données cristallographiques de NaY(IO₃)₄.Coordonnées atomiques finales et facteurs équivalents (U_{eq}) pour NaY (IO₃)₄.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Na1	0,6350(2)	0,2215(11)	0,7896(6)	0,0235(14)
Na2	0,5595(2)	0,2733(13)	0,3814(5)	0,0235(14)
Y1	0,5186(1)	0,2862(2)	0,6749(1)	0,0084(3)
Y2	0,7236(1)	0,6920(2)	0,6810(1)	0,0082(3)
I1	0,4424(1)	0,7570(2)	0,7666(1)	0,00854(19)
I2	0,4031(1)	0,3149(2)	0,5397(1)	0,0105(2)
I3	0,4990(1)	0,8024(2)	0,4702(1)	0,0085(2)
I4	0,6032(1)	0,7569(1)	0,6363(1)	0,00889(16)
I5	0,6618(1)	0,3006(2)	0,4763(1)	0,01150(18)
I6	0,8007(1)	0,2368(2)	0,5836(1)	0,00895(19)
I7	0,8401(1)	0,6748(2)	0,8127(1)	0,0102(2)
I8	0,7418(1)	0,2043(2)	0,8872(1)	0,0091(2)
O11	0,4896(3)	0,5723(19)	0,7956(10)	0,013(2)
O12	0,4451(4)	0,940(2)	0,8853(10)	0,018(3)
O13	0,4676(4)	0,961(2)	0,6752(11)	0,020(3)
O21	0,4514(4)	0,4379(19)	0,6024(11)	0,014(2)
O22	0,3658(4)	0,474(2)	0,6215(12)	0,026(3)
O23	0,4017(4)	0,4967(19)	0,4231(10)	0,014(2)
O31	0,5341(4)	0,5920(19)	0,5441(10)	0,017(3)
O32	0,5219(3)	1,0796(18)	0,5183(9)	0,009(2)
O33	0,5293(3)	0,821(2)	0,3505(9)	0,018(3)
O41	0,5818(3)	0,5159(17)	0,7192(8)	0,010(2)
O42	0,5744(3)	0,9951(17)	0,6996(9)	0,018(2)
O43	0,6525(3)	0,8214(16)	0,7092(8)	0,0140(19)
O51	0,6667(3)	0,3907(19)	0,6158(9)	0,019(2)
O52	0,6242(3)	0,0554(18)	0,4825(9)	0,020(2)
O53	0,6231(5)	0,5194(15)	0,4293(14)	0,020(2)
O61	0,7562(4)	0,437(2)	0,5567(10)	0,020(3)
O62	0,7969(4)	0,0637(19)	0,4596(10)	0,012(2)
O63	0,7739(4)	0,030(2)	0,6727(10)	0,018(3)
O71	0,7893(4)	0,563(2)	0,7583(10)	0,016(3)
O72	0,8747(4)	0,5064(19)	0,7294(10)	0,015(2)
O73	0,8428(4)	0,496(2)	0,9334(10)	0,022(3)
O81	0,7070(3)	0,4168(19)	0,8185(10)	0,012(2)
O82	0,7193(4)	-0,065(2)	0,8282(10)	0,014(3)
O83	0,7109(3)	0,1724(18)	1,0077(9)	0,012(2)

Facteurs de déplacement anisotropes des atomes lourds pour NaY(IO₃)₄.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0,021(3)	0,018(3)	0,031(4)	-0,007(3)	-0,007(3)	0,000(2)
Na2	0,016(3)	0,038(4)	0,016(3)	0,009(3)	-0,001(3)	0,003(3)
Y1	0,0085(6)	0,0084(6)	0,0083(7)	0,0001(5)	0,0010(5)	-0,0011(5)
Y2	0,0071(6)	0,0098(6)	0,0078(7)	-0,0002(5)	0,0002(5)	0,0020(5)
I1	0,0074(4)	0,0084(4)	0,0098(5)	-0,0013(4)	0,0009(3)	0,0011(4)
I2	0,0087(5)	0,0122(5)	0,0106(5)	-0,0001(4)	0,0003(4)	-0,0002(4)
I3	0,0087(4)	0,0086(5)	0,0082(5)	0,0008(4)	-0,0007(4)	-0,0009(4)
I4	0,0076(3)	0,0084(4)	0,0107(4)	-0,0014(3)	0,0010(3)	-0,0001(3)
I5	0,0112(4)	0,0116(4)	0,0118(4)	-0,0006(4)	0,0029(3)	0,0001(4)
I6	0,0076(4)	0,0092(4)	0,0101(5)	-0,0003(4)	0,0012(3)	-0,0006(4)
I7	0,0082(4)	0,0118(5)	0,0106(5)	-0,0009(4)	-0,0006(4)	-0,0005(4)
I8	0,0081(5)	0,0085(5)	0,0108(5)	0,0019(4)	0,0008(4)	-0,0010(4)

Distances interatomiques (Å) (incertitudes) pour NaY(IO₃)₄.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Na1	O53 ^I	2,301(16)	Y1	O32 ^{II}	2,279(11)
Na1	O41	2,477(11)	Y1	O33 ^I	2,299(12)
Na1	O43 ^{II}	2,505(11)	Y1	O11	2,384(11)
Na1	O81	2,512(12)	Y1	O42 ^{II}	2,391(10)
Na1	O42 ^{II}	2,517(12)	Y1	O41	2,404(9)
Na1	O51	2,587(13)	Y1	O13 ^{II}	2,405(12)
Na1	O52 ^V	2,890(13)	Y1	O31	2,416(11)
Na1	O82	3,101(13)	Y1	O21	2,418(12)
Na2	O32 ^{II}	2,356(12)	Y2	O82 ^{IV}	2,292(12)
Na2	O41 ^{III}	2,458(12)	Y2	O83 ^{III}	2,326(11)
Na2	O53	2,470(15)	Y2	O61	2,350(11)
Na2	O11 ^{III}	2,560(12)	Y2	O71	2,357(12)
Na2	O52	2,651(12)	Y2	O43	2,363(8)
Na2	O33 ^{II}	2,706(13)	Y2	O81	2,369(11)
Na2	O42 ^{III}	2,770(13)	Y2	O63 ^{IV}	2,447(12)
Na2	O31	2,826(14)	Y2	O51	2,561(10)
I1	O13	1,802(12)	I5	O52	1,799(10)
I1	O12	1,803(12)	I5	O53	1,803(13)
I1	O11	1,824(11)	I5	O51	1,823(11)
I2	O23	1,777(12)	I6	O61	1,805(11)
I2	O22	1,797(13)	I6	O63	1,818(11)
I2	O21	1,817(11)	I6	O62	1,829(12)
I3	O33	1,792(11)	I7	O72	1,781(11)
I3	O32	1,797(10)	I7	O73	1,811(12)
I3	O31	1,839(11)	I7	O71	1,822(12)
I4	O42	1,793(9)	I8	O82	1,806(11)
I4	O43	1,807(9)	I8	O81	1,811(11)
I4	O41	1,829(9)	I8	O83	1,816(10)

Les positions équivalentes sont : ^I (x, 1-y, z+1/2) ; ^{II} (x, y-1, z) ; ^{III} (x, 1-y, z-1/2) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^V (x, -y, z+1/2).

ANNEXE 2 :
Techniques expérimentales

1. Diffraction des rayons X sur monocristal	313
2. Diffraction des rayons X sur poudre	314
3. Analyse thermique par DSC (differential scanning calorimetry)	314
4. Microscope électronique à balayage (MEB)	315
5. Spectroscopies IR et UV-visible	316
Références bibliographiques :	319

1. Diffraction des rayons X sur monocristal

Le choix du cristal à étudié est guidé par des critères de taille et aussi d'uniformité. En effet, celui-ci doit être suffisamment gros et de bonne qualité, c'est-à-dire sans défauts (craquelures, rugosités, macles dans la mesure du possible). La sélection selon la taille est motivée par la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction d'intensité suffisamment forte tout en minimisant les effets d'absorption.

L'enregistrement des données est réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Nonius équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD. Le rayonnement X émis par un tube à anticathode d'argent est rendu monochromatique pour la radiation $K\alpha$ ($\lambda_{Ag/K\alpha} = 0.56087 \text{ \AA}$) par une lame de graphite orientée selon le plan (220). Pour chaque composé étudié, un monocristal a été isolé et collé sur une tige en verre afin d'être installé sur le goniomètre et d'effectuer l'enregistrement des données cristallographiques.

L'étude des extinctions systématiques des réflexions permet de remonter aux différents groupes d'espace possibles. La détermination et l'affinement des structures ont été réalisés en utilisant la chaîne de programme WINGX [1]. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Les corrections d'absorption, indispensables compte tenu des forts coefficients d'absorption, ont été faites à l'aide des programmes SORTAV [2] et SADABS [3]. Toutes les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SIR92 [4]. Le logiciel attribue les positions atomiques ainsi que le nom des atomes en fonction de la densité électronique calculée. Cependant, il est parfois nécessaire de renommer les atomes dont le nom a mal été attribué (atomes de densités électroniques voisines).

La structure est construite à partir des Fourier différences et les affinements successifs sont effectués par la méthode des moindres carrés basée sur les F^2 en utilisant le logiciel Shelxl au travers de la chaîne de programme WinGX [1]. Affiner la structure, c'est comparer les facteurs de structure calculés (F_c) avec ceux observés (F_o). L'affinement de la structure est suivi par les facteurs de reliabilité R_1 et ωR_2 qui doivent être les plus petits possibles. Ces facteurs sont définis de la façon suivante :

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad \omega R_2 = \left[\frac{\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (\omega(F_o^2)^2)} \right]^{1/2} \text{ avec } \omega = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ et } P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2)/3$$

Dans un premier temps, les atomes sont définis en isotrope : ils sont assimilés à des sphères vibrant autour d'une position moyenne. Ensuite, ils sont affinés de façon anisotrope. L'agitation thermique est décrite de façon elliptique.

2. Diffraction des rayons X sur poudre

Pour les enregistrements standard de diffractogrammes de poudre, un diffractomètre Siemens D5000 ($\text{CuK}\alpha_1$) en configuration $\theta/2\theta$ avec un détecteur à localisation, a été utilisé. Les enregistrements ont été effectués sur un certain domaine angulaire avec un pas de $0,016^\circ$ et une vitesse de 10 s par pas. Le silicium ($a = 5,4301 \text{ \AA}$) a été utilisé comme standard afin de déterminer le décalage du zéro et ainsi connaître la position exacte des raies de diffraction. Les paramètres de mailles ont ensuite été affinés à l'aide du logiciel CELREF [5] en omettant les raies dues au silicium.

Pour une meilleure résolution des diffractogrammes de poudre mais également pour s'affranchir d'un décalage possible en θ , certains enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre Bruker D8 en configuration $\theta/2\theta$, avec un détecteur ponctuel et un porte échantillon tournant. Il est équipé d'un monochromateur primaire Ge (111) focalisant pouvant être déplacé sur une queue d'aronde et permettant de fonctionner en mode réflexion ou en mode transmission, en conservant une résolution optimale. Il est de plus équipé d'un détecteur à sélection d'énergie (Moxtec-SEPH) permettant d'éliminer la fluorescence et de limiter le bruit de fond. La longueur d'onde utilisée est la $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été soigneusement broyés dans un mortier en agate avant tout enregistrement.

3. Analyse thermique par DSC (differential scanning calorimetry)

L'analyse thermique a été réalisée par DSC sur un appareil NETZSCH ATD-DSC 404S. Deux creusets en alumine, l'un contenant l'échantillon à analyser sous forme de poudre et l'autre vide servant de référence, sont placés sur un support. L'ensemble est mis dans un four régulé en température et sous atmosphère d'argon. Les deux creusets subissent le même cycle de température et l'énergie nécessaire pour que les températures des creusets soient les

mêmes est mesurée. Elle est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou émise par l'échantillon.

En appliquant une rampe de température (5°/min), on peut ainsi déterminer avec précision la stabilité thermique d'un composé en mesurant une température de transformation (changement de phase dans le cas d'un composé polymorphe), de recristallisation ou de décomposition.

4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons fortement accélérés pour balayer point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons énergétiques, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Ces derniers transmettent alors le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

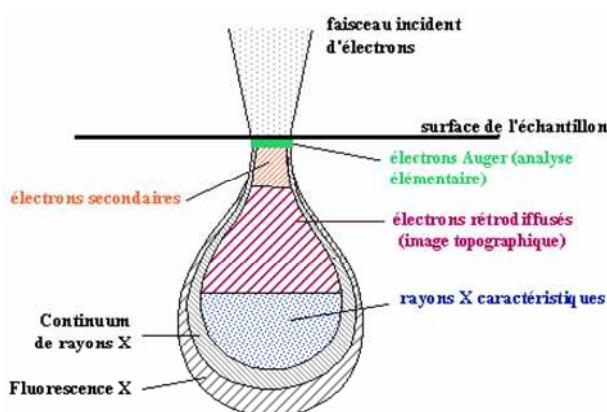


Figure 1 : Poire de diffusion.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique des éléments. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour faire des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Cependant, si le flux d'électrons reçu par l'échantillon est trop important pour que les électrons soient évacués, il se produit un phénomène de charge induisant des déplacements d'images.

L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone.

Au cours de ce travail, le MEB a été utilisé pour déterminer quels éléments étaient présents dans nos échantillons (dont les numéros atomiques sont strictement supérieurs à 8) avec une estimation approchée du pourcentage molaire. Les analyses sont effectuées soit sur des poudres soit sur des monocristaux.

Il nous a également permis d'effectuer des photographies de manière à mettre en évidence la morphologie des monocristaux et leurs dimensions.

5. Spectroscopies IR et UV-visible

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectromètre Nicolet Magna 550 (figure 2) dans le domaine $4\,000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}15,4\text{ }\mu\text{m}$) au Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité (L.E.D.S.S.). Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain).



Figure 2 : Spectromètre Nicolet Magna 550.

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc à priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même

fréquence ν autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

Pour que l'oscillateur mécanique soit excité et entre en vibration, il doit y avoir une interaction avec l'onde électromagnétique conduisant à un transfert d'énergie. Ceci se produit quand la vibration fait varier le moment dipolaire de la molécule et donc l'interaction entre le dipôle et le champ électrique de l'onde. L'énergie de vibration étant quantifiée, la transition se produira lorsque l'on aura $h\nu = \Delta E$, différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau de vibration excité. La conséquence est que seules les vibrations faisant varier le moment dipolaire $\bar{p}$, sont actives en IR et que l'énergie absorbée est d'autant plus grande que cette variation est grande. Les absorptions IR les plus fortes sont donc souvent dues à des groupes très polaires tels que C=O, N-O, O-H.

En phase solide, les spectres IR se présentent sous forme d'une suite de bandes d'absorption, avec une allure en partie semblable à celle des spectres UV/visible. Ceci est dû au fait qu'aux transitions de vibration se superposent des transitions de rotation. L'énergie mise en jeu dans les rotations est beaucoup plus faible et la durée de vie des états de rotation très brève compte tenu des chocs se produisant dans la phase condensée. A une brève durée de vie est associée une énergie mal définie d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg. L'incertitude sur la valeur de l'énergie devient alors du même ordre de grandeur que l'écart entre niveaux de rotation. On observe donc une bande, plus ou moins large, centrée sur la fréquence caractéristique de vibration.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en utilisant la technique de l'A.T.R. (attenuated total reflection). Le principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact un cristal de diamant. Il est donc directement placé à la surface du cristal, aucun additif n'est nécessaire, c'est une méthode directe. Cette technique permet donc d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés, il n'y a pas d'ambiguïté possible. Il n'est donc plus nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à l'hygroscopicité du KBr.

Avant d'enregistrer le spectre infrarouge de l'échantillon, il faut purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote de manière à éliminer les gaz atmosphériques. Ensuite, il

convient de faire un enregistrement à blanc (détection d'eau et autres gaz résiduels) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon.

Le faisceau IR traverse en réflexion dans le cristal de diamant. Une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon (figure 3). C'est cette onde qui est responsable du spectre infrarouge observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm . Cela rend donc cette technique particulièrement intéressante puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. L'A.T.R. fournit donc une information de surface. La limite d'interprétation des bandes d'absorption se situe à 650 cm^{-1} (15,4 μm), valeur à laquelle le diamant absorbe.

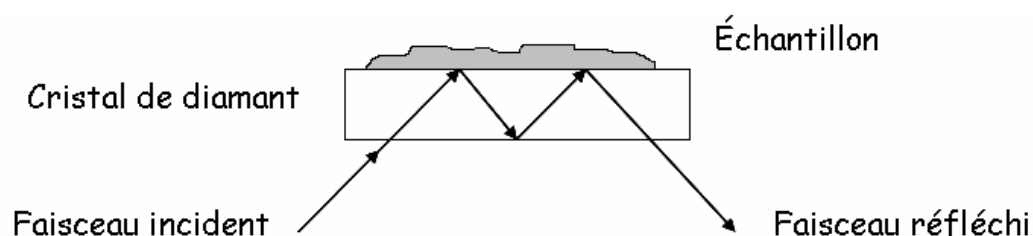


Figure 3 : Schéma de principe de l'A.T.R..

Remarques : Il faut signaler que les mesures des bandes d'absorption et donc de transparence sont sensibles à la taille et à la morphologie des cristaux étudiés puisqu'elles sont basées sur des rayons diffusés.

En ce qui concerne les spectres UV-visible, ils ont été effectués sur un spectromètre Perkin-Elmer, dans la gamme $50\,000\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$ (0.2-0.8 μm) en mode réflexion. Des pastilles de produits purs à étudier ont été faites à l'aide d'une presse et une pastille de BaSO_4 (the reflectance reference) a servi de référence.

Références bibliographiques :

- [1] Farrugia, L. J.: WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837-838.
- [2] Blessing, R. H.: An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Cryst.* **A51** (1995) 33-38.
- [3] Sheldrick, G. M.: SADABS v2.10, Program for empirical absorption correction of area detector data. *University of Göttingen. Germany* (2003).
- [4] Altomare, A.; Cascarano, M.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.: Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343-350.
- [5] Laugier, J.; Bochu, B., CELREF V3, Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. CELREF can be obtained off the web at the LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble <http://www.inpg.fr/LMGP/>) program suite site at <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. France (2003).

Résumé : La plupart des matériaux pour l'ONL quadratique actuellement commercialisés sont utilisés pour des applications dans le domaine de l'UV au proche infrarouge. Cependant, l'atmosphère présente deux autres fenêtres de transparence dans l'infrarouge : fenêtre II entre 3 et 5 μm et fenêtre III entre 8 et 12 μm . Les matériaux susceptibles de couvrir les besoins pour les applications entre 4 μm et 12 μm sont peu nombreux. Les composés d'iodates anhydres étudiés dans ce travail de formule générale $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ ou $\text{MM}'(\text{IO}_3)_4$ sont synthétisés soit par lente évaporation dans l'acide nitrique concentré soit en synthèse hydrothermale. Les études structurales menées par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, mettent en évidence une analogie entre les composés $\text{M}(\text{IO}_3)_2$, $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ et $\alpha\text{-LiIO}_3$ qui permet l'obtention de solutions solides. Les composés étudiés présentent trois caractéristiques communes importantes : grande stabilité thermique en moyenne 500°C, non hygroscopicité et très grande fenêtre de transparence qui s'étend en continue de l'UV, pour les composés incolores, vers l'infrarouge lointain en moyenne jusqu'à 13 μm . De plus, ils présentent un seuil de dommage optique sur poudre de l'ordre de quelques GW.cm^{-2} et l'efficacité en doublement de fréquence est comparable voire supérieure à celle observée pour $\alpha\text{-LiIO}_3$. Par ailleurs, l'insertion d'éléments luminescents a pu être réalisée dans certaines de ces matrices. Nous disposons maintenant de toute une famille de matériaux potentiellement actifs (émission laser due à la présence d'éléments luminescents pour les lasers à longueurs d'ondes fixes ou accordables) et/ou passifs (doubleur de fréquence) qui pourraient répondre aux exigences requises pour les applications visées.

Mots clés : optique non linéaire quadratique/ iodates métalliques/ structures/ diffraction X sur poudre et monocristal/ transparence/ GSH/ luminescence

Abstract: Nowadays, most of quadratic NLO commercial materials are used for applications in the field of UV to the near infrared. However, the atmosphere presents two others windows of transparency in the infrared: window II between 3 and 5 μm and window III between 8 and 12 μm . The materials which can be used for applications between 4 μm and 12 μm are very few. Anhydrous iodate compounds studied in this work of general formula $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ or $\text{MM}'(\text{IO}_3)_4$ were synthesised either by slow evaporation in concentrated nitric acid or in hydrothermal synthesis. Structural analyses carried out by X-ray diffraction on powder and on single crystal, underline an analogy between $\text{M}(\text{IO}_3)_2$, $\text{M}(\text{IO}_3)_3$ and $\alpha\text{-LiIO}_3$ compounds which allows us to synthesise solid solutions. The compounds studied present three important common characteristics: great thermal stability on average 500°C, non hygroscopicity and a very large window of transparency which extends continuously from UV, for colourless compounds, towards the far infrared on average up to 13 μm . They also have an optical damage threshold equal to some GW.cm^{-2} on powder and an intensity of second harmonic generation signal similar or even higher than the one observed for $\alpha\text{-LiIO}_3$. Moreover, the insertion of luminescent elements could be done in several iodate matrices. We now have a whole family of potentially active materials (laser emission caused by luminescent elements for lasers with wavelengths fixed or tunable) and/or passive materials (frequency doubling) which could respond to the requirements for concerned applications.

Keywords: quadratic nonlinear optic/ metallic iodates/ structures/ X-ray diffraction on powder and single crystal/ transparency/ SHG/ luminescence